

4. 研究成果の概要

平成 17 年度（2005 年度）に私立大学等研究設備整備費などの補助金によって「蛍光 X 線ホログラフィー測定装置」を導入した。平成 26 年度（2014 年度）まで、10 年間の研究期間のうち、7 年間は細川伸也（現熊本大）が代表を務め、残りの 3 年間は尾崎徹が引き継いだ。その測定装置を使ってさまざまな組成と形状をした結晶の蛍光 X 線ホログラフィーを行い、結晶中の蛍光 X 線発生原子のまわりの 3 次元的な局所構造を明らかにした。また、それらを基にして結晶の局所構造が物性の発現機構に与える影響を明らかにした。この研究活動をとおして、蛍光 X 線ホログラフィーの物質科学研究における有効性が確立されつつある。

蛍光 X 線ホログラフィー測定装置は、本学の博士前期課程電気電子専攻において複数名の大学院生が特別研究を行うためにも使われた。そのうち戎佳宏は平成 27 年度（2014 年度）から本学の博士後期課程知的機能科学専攻へ進学して、蛍光 X 線ホログラフィーを中心とした物質・材料特別研究を継続している。蛍光 X 線ホログラフィー測定装置のうちゴニオメーターは平成 26 年度末にオーバーホールをして、今後も高精度で測定できることが保障されている。

蛍光 X 線ホログラフィー（XFH, X-Ray Fluorescence Holography）の特長は、蛍光発生原子のまわりの 3 次元的な結晶構造を広範囲にわたって直接的に得ることができることである。これは、X 線吸収微細構造法（XAFS, X-Ray Absorption Fine Structure）によって動径方向の 1 次元的な情報が狭い範囲で得られることとは質的に異なる。また、通常の X 線結晶構造解析では実験データに最もよく合う平均構造のモデルを探すのについて、XFH では実験データから結晶構造を表す原子像を直接的に得ることができる。このような XFH の特長を活かして数多くの物質の局所構造を明らかにしてきた。それらを積み重ねた結果、つぎの事実が明らかになりつつある。

- (1) XFH によって得られる原子像の強度は静的または動的な構造ゆらぎに敏感である。
- (2) ドーパントのまわりの原子の位置は動径方向よりも角度方向へずれやすい。
- (3) 位置のずれやすい原子とずれにくい原子がある。

このような特徴を持つ局所構造を基にして、DVD 材料が結晶とアモルファスの間の相転移を可逆的に行うこと、Mn をわずかにドーパした薄膜が強磁性を示すこと、リラクサーが高誘電率を持つことなどの原因が明らかにされた。今後は、混晶の構造相転移機構に迫る研究成果が期待される。

最後に、10 年間の研究期間のうち、最近の 5 年間に発表した論文・総説を物質別に分類してまとめる。研究内容の詳細についてはそれぞれの論文をご覧ください。

（以下の[1]～[18]は、次ページ以降にまとめた論文・総説の番号と一致する。）

(1)物質

- ・半導体： $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ [1], $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Sb}$ [12], GeTe 薄膜 [16].
- ・希薄磁性半導体： $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ [3, 8, 10, 11, 13, 15], $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [4, 10].

- DVD 材料： $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [4].
- 形状記憶合金： $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{44}\text{Fe}_4$ [4, 9].
- 熱電変換材料： TlInSe_2 [5, 7].
- 強磁性体薄膜： $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ [6].
- トポロジカル絶縁体： $\text{Bi}_2\text{TeMn}_{0.1}$ [14].
- リラクサー誘電体： $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [17].
- 構造相転移物質： $\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{TiO}_3$ [18] (戒の論文).

(2) 実験解析手法

- 解析手法：ノーマル成分の除去法 [2].

(3) 総説・解説 [4, 9, 10, 11, 12, 13].

本研究設備等に関する論文及び特許等

- [1] N. Happo, M. Fujiwara, K. Tanaka, S. Hosokawa and K. Hayashi, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **181** (2010) 154–158.
"Lattice Distortions in γ -ray Detector Material $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ Probed by Zn $K\alpha$ X-ray Fluorescence Holography"
- [2] N. Happo, K. Hayashi and S. Hosokawa, Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 116601-1-8.
"Data Analysis of X-ray Fluorescence Holography by Subtracting Normal Component from Inverse Hologram"
- [3] N. Happo, Y. Takehara, M. Fujiwara, K. Tanaka, S. Senba, S. Hosokawa, K. Hayashi, W. Hu, M. Suzuki and H. Asada, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **9** (2011) 247-250.
"Local Structure around Ge Atoms in IV-VI Ferromagnetic Semiconductor $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ by X-ray Fluorescence Holography"
- [4] S. Hosokawa, T. Ozaki, N. Happo and K. Hayashi, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **9** (2011) 265-272.
"Applications of X-ray Fluorescence Holography to Materials Sciences"
- [5] K. Mimura, S. Hosokawa, N. Happo, W. Hu, K. Hayashi, K. Wakita, H. Ishii, M. Yoshimura, J. Jeyakanthan and N. Mamedov, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **9** (2011) 273-276.
"Three Dimensional Atomic Image of TlInSe_2 by X-ray Fluorescence Holography "
- [6] K. Hayash, N. Uchitomi, J. T. Asubar, N. Happo, W. Hu, S. Hosokawa and M. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 01BF05-1-2.
"Three Dimensional Local Structure Analysis of $\text{ZnSnAs}_2:\text{Mn}$ by X-ray Fluorescence Holography"
- [7] S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, K. Mimura, K. Wakita, W. Hu, H. Ishii, M. Yoshimura, J. Jeyakanthan and N. Mamedov, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 05FC06-1-2.
"Three-Dimensional Atomic Images of TlInSe_2 Thermoelectric Material Obtained by X-ray Fluorescence Holography"

- [8] N. Happo, Y. Takehara, M. Fujiwara, K. Tanaka, S. Senba, S. Hosokawa, K. Hayashi, W. Hu, M. Suzuki and H. Asada, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 05FC11-1-2.
"Local Structure around Mn Atoms in IV–VI Ferromagnetic Semiconductor $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ Investigated by X-ray Fluorescence Holography"
- [9] K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, W. Hu and T. Matsushita, J. Phys. C **24** (2012) 09320-1-15.
"X-ray Fluorescence Holography"
- [10] S. Hosokawa, N. Happo and K. Hayashi, 表面科学 **34** (2013) 592-597.
"蛍光 X 線ホログラフィー：回折実験による構造解析の矛盾とその解決"
- [11] K. Hayashi, N. Happo and S. Hosokawa, 放射光 **26** (2013) 195-205.
"蛍光 X 線ホログラフィーによる局所構造ひずみの評価"
- [12] S. Hosokawa, N. Happo, T. Ozaki, H. Ikemoto, T. Shishido, and K. Hayashi, Phys. Rev. B **87** (2013) 094104-1-8.
"Extent and Feature of Lattice Distortions around Ga Impurity Atoms in InSb Single Crystal"
- [13] K. Hayashi, N. Happo and S. Hosokawa, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **195** (2014) 337-346.
"Applications of X-ray Fluorescence Holography to Determine Local Lattice Distortions"
- [14] S. Hosokawa, N. Happo, K. Hayashi, A. Ohnishi, M. Kitaura and M. Sasaki, J. Phys. Conference Series **502** (2014) 012024-1-4.
"An X-ray Fluorescence Holographic Study on a $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Mn}_{0.1}$ Topological Insulator"
- [15] N. Happo, K. Hayashi, S. Senba, H. Sato, M. Suzuki and S. Hosokawa, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 113601-1-4.
"Distorted and Undistorted Atomic Sites in a Ferromagnetic Semiconductor $\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ Film Determined by X-ray Fluorescence Holography"
- [16] S. Hosokawa, N. Happo, S. Senba, T. Ozaki, T. Matsushita, A. Koura, F. Shimojo and K. Hayashii, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2014) 124602-1-8.
"Local Clusters in a Distorted Rocksalt GeTe Crystal Found by X-ray Fluorescence Holography"
- [17] W. Hu, K. Hayashi, K. Ohwada, J. Chen, N. Happo, S. Hosokawa, M. Takahashi, A. A. Bokov and Z. G. Ye, Phys. Rev. B **89** (2014) 140103-1-5.
"Acute and Obtuse Rhombohedrons in the Local Structures of Relaxor Ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ "
- [18] Y. Ebisu, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa and T. Ozaki, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. **40** (2015) in press.
"Local Structure Analysis of Lanthanum-Doped Strontium Titanate by Means of X-Ray Fluorescence Holography"