

蛍光 X 線ホログラフィーによるガドリニウムガーネット結晶中  
ガドリニウムイオン周囲の格子ゆらぎの可視化  
Visualization of lattice fluctuation around gadolinium ions in gadolinium garnet  
crystals by x-ray fluorescence holography

北浦 守<sup>1,\*</sup>, 小山 千慧<sup>1</sup>, 戎 佳宏<sup>2</sup>, 波田 拓馬<sup>3</sup>, 八方 直久<sup>3</sup>, 木村 耕治<sup>4</sup>,  
林 好一<sup>4</sup>, 細川 伸也<sup>5</sup>, 山路 晃広<sup>6</sup>, 黒澤 俊介<sup>1,7</sup>, 鎌田 圭<sup>7</sup>, 大西 彰正<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 山形大学, 〒990-8560 山形市小白川 1-4-12

<sup>2</sup> 広島工業大学, 〒731-5193 広島市佐伯区三宅 2-1-1

<sup>3</sup> 広島市立大学, 〒731-3194 広島市安佐南区大塚東 3-4-1

<sup>4</sup> 名古屋工業大学, 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

<sup>5</sup> 熊本大学, 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1

<sup>6</sup> 東北大学 IMR, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

<sup>7</sup> 東北大学 NICHe, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-10

Mamoru Kitaura<sup>1,\*</sup>, Chisato Oyama<sup>1</sup>, Yoshihiro Ebisu<sup>2</sup>, Takuma Hata<sup>3</sup>, Naohisa Happo<sup>3</sup>,  
Koji Kimura<sup>4</sup>, Koichi Hayashi<sup>4</sup>, Shinya Hosokawa<sup>5</sup>, Akihiro Yamaji<sup>6</sup>, Shunsuke Kurosawa<sup>1,7</sup>,  
Kei Kamada<sup>7</sup>, and Akimasa Ohnishi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yamagata University, 1-4-12 Kojirakawa, Yamagata, 990-8560, Japan

<sup>2</sup>Hiroshima Institute of Technology, 2-1-1 Miyake, Saeki-ku, Hiroshima, 731-5193, Japan

<sup>3</sup>Hiroshima City University, 3-4-1 Otsukahigashi, Asaminami-ku, Hiroshima, 731-3194, Japan

<sup>4</sup>Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466-8555, Japan

<sup>5</sup>Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto, 860-8555, Japan

<sup>6</sup>IMR, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, 980-8577, Japan

<sup>7</sup>NICHe, Tohoku University, 6-6-10 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, 980-8579, Japan

## 1 はじめに

希土類イオンの 4f-4f 遷移は配位子場の影響を受けにくいと言われ, その光学スペクトルは極めて狭い線幅の吸収線によって特徴づけられる。ガドリニウムイオンを含む酸化物ではこうした吸収線が紫外域に現れ, 代表的な光学結晶である  $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG)や  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ (GAGG) などガドリニウムガーネット結晶でも観測できる[1]。GGG 結晶と GAGG 結晶の 4f-4f 遷移による吸収スペクトルを図 1 に示す。この図をよく見ると, GAGG 結晶で観測される吸収線が GGG 結晶のそれと比べて幅広いように見える。配位子の影響を受けにくいとはいえ, 混晶化に伴う静的な格子ゆらぎがスペクトル線幅の増大を引き起こすと考えられる。

一般に格子ゆらぎを定量的に評価する方法として広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)の測定が用いられる。この方法では光電子の散乱を利用するため, 平均自由行程による制限を受け, 注目するイオン近傍の局所的な格子構造しか捉えることができない。これに

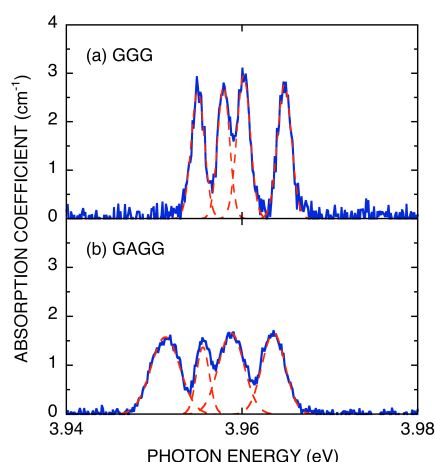


図 1: 室温で測定した GGG(a)と GAGG(b)の Gd 4f-4f 遷移による吸収スペクトル。

対して蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)の測定では X 線の散乱を利用するため, EXAFS の測定のような

制限は緩和され、より広い範囲を捉えることができる[2]。本研究では、GGG 結晶と GAGG 結晶中のガドリニウムイオン周囲の格子揺らぎを可視化して定量的に評価するために XFH の測定を室温で行った。比較のために EXAFS の測定もまた室温で行った。

## 2 実験

XFH の実験はフォトンファクトリーの BL6C ビームラインで行った。実験に用いた GGG 結晶は市販の単結晶であり、GAGG 結晶はチョクラルスキー法で育成した単結晶であった。7.5keV から 10.5keV の範囲の単色 X 線を結晶の(001)面に入射させ、ガドリニウムの蛍光 X 線をモニタして 13 種類のホログラムを得た。これらを解析し格子像を再生した。ガドリニウムの  $L_{III}$  端での EXAFS の実験は九州シンクロトロン BL15 ビームラインで行った。結晶の一部を粉砕して窒化硼素粉末で希釈しペレット化したものを試料として用いた。測定は透過法でおこなった。得られた結果から EXAFS 振動を抽出して格子揺らぎの解析を行った。

## 3 結果および考察

図 1 に GGG(a)と GAGG(b)の  $z=0\text{\AA}$  における再生格子像イメージを示す。ゴーストと再生像を区別するために X 線回折(XRD)の測定から決定されたカチオンの格子位置を赤丸で示した。GGG の結果を見ると格子位置に再生像を確認できる。酸素イオンの再生像を確認することはできない。これは酸素イオンの原子番号がカチオンの原子番号よりも小さいためである。これ以降、酸素イオンにはふれないことにする。GAGG の結果を GGG の結果と比べると再生格子像が全体的に弱い。ガリウムイオンとアルミニウムイオンの置換によって散乱 X 線の強度は減少するので再生格子像が弱められると予想される。それを考慮しても GAGG の再生像強度は低い。GAGG では混晶化のために静的な格子揺らぎがより大きくなると考えられる。

GGG と GAGG の EXAFS 解析の結果を表 1 に示す。ガーネット結晶には 3 種類のカチオン位置が存在する。EXAFS の解析から決定できたのは 4 配位の Ga/Al サイトと 6 配位の Ga/Al サイトの格子揺らぎである。GGG と GAGG で二つのサイトの格子揺らぎを比べても顕著な違いは見られない。これは一見すると XFH の結果と矛盾するに思える。EXAFS では動径方向の格子揺らぎを捉えるに対し、蛍光 X 線ホログラフィーでは動径方向に加えて角度方向の格子揺らぎもまた捉えることができる[3]。このことから、GAGG では角度方向により大きな格子揺らぎを伴うと考えられる。原子間の結合は強固であり格子定数が増える場合でも一定に保たれることが多く、角度方向への格子緩和が重要な意味を持つ[4]。本当にこのシナリを正しいかどうか、角度方向の格

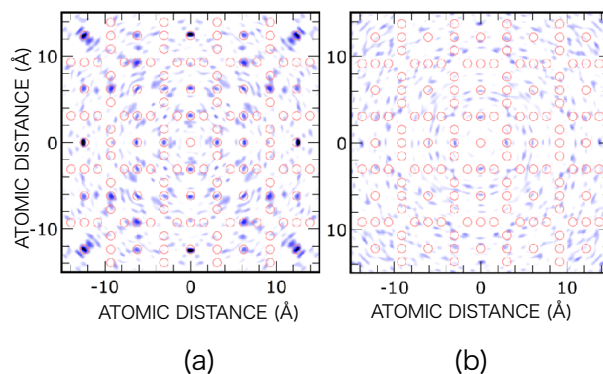


図 2:GGG 結晶(a)と GAGG 結晶(b)の  $z=0\text{\AA}$  面に対する実験再生格子像イメージ。赤丸は X 線回折によって決定されたカチオンの格子位置を示す。

表 1: EXAFS の解析から決定した GGG と GAGG におけるガドリニウムイオン周囲の格子揺らぎ。

	GGG	GAGG
Gd-Ga/Al(4 配位)	0.068 $\text{\AA}$	0.056 $\text{\AA}$
Gd-Ga/Al(6 配位)	0.067 $\text{\AA}$	0.076 $\text{\AA}$

子揺らぎの大きさを実際に決定して検証しなければならない。

## 4 まとめ

GGG 結晶と GAGG 結晶においてガドリニウムイオン周囲の格子構造を蛍光 X 線ホログラフィーと EXAFS の手法により調べた。GAGG 結晶では混晶化により格子揺らぎがより大きくなった。この格子揺らぎは角度方向に生ずると考えられる。

## 謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助金(No.26420673)、静岡大学電子工学研究所共同研究プロジェクトおよび東北大学金属材料研究部共同研究の下で行われました。また、(財)双葉電子記念財団自然科学研究助成によるご支援を受けました。関係各位には御礼申し上げます。

## 参考文献

- [1] M. Kitaura et al.: Opt. Mater. **41**, 45 (2015).
- [2] K. Hayashi et al.: J. Phys.: Condens. Matt. **24**, 093201 (2012).
- [3] S. Hosokawa et al.: Phys. Rev. B **87**, 094104 (2013).
- [4] J. C. Mikkelsen Jr. and B. Boyce: Phys. Rev. B **28**, 7130 (1983).

\* kitaura@sci.kj.yamagata-u.ac.jp