

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい  
計測・分析基盤技術」  
研究課題「高いコヒーレンスをもつ軟X線レーザー  
を利用した新固体分光法の構築」

## 研究終了報告書

研究期間 平成16年10月～平成22年3月

研究代表者：並河 一道  
東京学芸大学教育学部、教授

## § 1 研究実施の概要

この研究の目的は、プラズマ軟X線レーザーの高いコヒーレンス特性を生かして初めて実現できる新しいタイプの固体分光法の構築である。これは、誘電体の相転移点付近に出没する分極クラスターなどナノ構造の動的挙動を調べるスペckル強度時間相関分光法、および銅酸化物高温超伝導体などの強相関電子系における電子相関や交換相互作用などに関する情報を得る原子内殻2ホール生成分光法である。この目的実現のため、軟 X 線レーザー実験グループ、放射光実験グループ、試料作成グループ、理論グループからなる研究チームを組織し、研究代表者が中心となってこれらグループ間の連携を図った。

スペckル強度時間相関分光法については、これまで、軟 X 線レーザーグループは、マイケルソン型の遅延生成器で2連パルスを生成して、試料に照射し、ストリークカメラでこれらのコヒーレント散乱強度の分離をおこなう方式の、スペckル強度時間相関分光装置の設計・製作を行い日本原子力研究開発機構(関西光科学研究所)に設置し、この装置を用いてBaTiO<sub>3</sub>を試料に相転移の前駆現象として現れる分極クラスターの分極の緩和時間の測定を行った。この結果、相転移点近傍における分極クラスターの分極の動的挙動が明らかになり、10psec程度の分極の緩和時間が相転移温度の数度高温側で100psec程度に増大し、臨界緩和を示すことが見出された[Phys.Rev.Lett.,**103**,197401(2009)]。理論那須グループはこの実験を理論的に考察し、シミュレーションを行った。軟 X 線レーザーグループは、さらに、この手法を試料作製松下(三)グループが育成したリラクサーPMN-27%PTに適用し、PMN-27%PTでは、BaTiO<sub>3</sub>とは異なり、相転移温度で緩和時間が最大となることを見出した。この手法は、K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>などの電荷密度波、金属Crなどのスピン密度波、銅酸化物高温超伝導体の電荷ストライプなどにも広く適用できる。これらの研究では、励起の空間周波数特性が重要になるので、スペckル強度相関の広範な散乱ベクトル依存性が測定できるように、ストリークカメラの代わりにCCDを用いる時間分解記録法を試行し、この方法の有効性を確認した。これらの実験の成功によって、**ナノサイズで励起された分極のピコ秒の緩和特性が測定できる新しい緩和分光手法が確立された**。この手法は自由電子X線レーザーや高調波X線などの単発光源によるスペckル強度相関測定にも適用できる。一方、放射光グループでは、軟X線レーザーの実験で得られる時空相関の意味を明らかにする目的で、軟X線レーザーグループとは異なる時空スケールにおいて相補的な実験を行った。これらは、誘電体のゆらぎに関するスローダイナミクスの研究と局所的な構造変化に関するX線分光学的な研究である。放射光水木グループは、試料作製松下(三)グループが育成したリラクサーPZN-9%PTを試料として、X線スペckルの空間相関を測り、常誘電相に出現する分極ナノ領域(PNR)の温度依存性を調べ、誘電率と散漫散乱の精密観測を併用して、PNR間の相互作用によって生ずるPNRの集団的振舞いを見出した。さらに、散漫散乱強度の熱ゆらぎと強度相関を測定し、相転移点で熱ゆらぎが増大し、緩和時間が長くなり、最長10数秒に達するPNRの集団のスローダイナミクスを見出した。また、放射光圓山グループは、BaTiO<sub>3</sub>について、TiのK吸収端のX線発光分光を行い、キュリー温度前後の電荷移動励起の消長を調べた。その結果、分極発現機構に関し、強誘電性の発現に繋がる原子変位が相転移温度前後に存在しているという、X線回折から得られる長距離構造とは異なる局所構造に関する情報が得られた。この情報は、分極クラスターに関し、スペckル分光法で捉えられている知見と相補的な知見を与えている。これらの研究成果を、理論松下(栄)グループの誘電体の相転移に関する統一的視点と結び付けて、総合的に議論することは今後に残された課題である。

原子内殻2ホール生成分光法については、これまで、試料作製渡辺グループは銅酸化物高温超伝導体試料の作製を行ない、理論那須グループは、3d遷移金属内殻に生成した2p2ホールエネルギー準位の分析を行い3d伝導電子の状態を計算した。これに対し、軟X線レーザーグループは、スペckル強度相関実験装置の設計・製作を行い、米国ALSで集光ミラーの反射率スペクトルの測定試験を行って、日本原子力研究開発機構(関西光科学研究所)にこれを設置した。

## § 2. 研究計画に対する成果

### (1) 当初の研究構想

この研究はプラズマ軟 X 線レーザーのユニークな特性を最大限有効利用し、新しい固体分光法の開発を行うものである。軟 X 線レーザーのパルス幅が数ピコ秒で、単一のパルスで十分な信号対雑音比が得られるだけの光子数を含んでいることによって、数十ピコ秒程度までの物質の高速なゆらぎを数ピコ秒の時間分解能で調べることができる。この研究では、高い空間コヒーレンスと短いパルス幅をもつプラズマ X 線レーザーを用いた時間相関測定装置を開発し、極めて短い時間スケールのゆらぎの現象に適用できる X 線スペckル時間相関分光法の手法を確立することと、高いボース縮退度をもつプラズマ X 線レーザーを用いた原子内殻2電子励起蛍光 X 線分光装置を開発し、強相関電子系物質の物性の解明に適用できる原子内殻2ホール生成分光法を確立することを目指した。研究代表者が軟 X 線レーザーグループの中心となって、スペckル強度相関実験装置および2ホール分光実験装置を開発し、日本原子力研究開発機構の関西光科学研究所に設置し、これらの装置を用いて新しい固体分光法の実現を図ることとした。研究目的達成のため、軟 X 線レーザーグループ、放射光グループ、試料作成グループおよび理論グループからなる研究組織を構成し、チームミーティングを適宜開催し各グループ間の連携を図ることとした。放射光グループは、放射光を用いた誘電体の実験によって軟 X 線レーザーグループの研究に対し相補的・補完的役割を果たすこととした。試料作製グループは軟 X 線レーザーグループおよび放射光グループの要請に応じて試料を作製し提供することとした。理論グループはこれらの新しい分光手法が物性の未知な側面の解明や物質の新しい機能の開発に資するよう分析の方向性を示し、研究代表者とともにこれらを確立された分光手法としてまとめることとした。

### (2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

放射光 X 線を用いた水木グループのスペckル時間相関測定は従来の光子相関分光法によるものであり、軟 X 線レーザーグループの開発した2連パルスを用いた分極の励起一吸収によるスペckルの時間相関測定とは異なる原理によるものである。これによって、リラクサー-PZN-9%PT における数 10 $\mu$ sec スケールの緩和現象が観察できると期待されていたが、放射光水木グループでは、まだ、この時間分解能の X 線光子相関分光法を達成していない。しかしながら、リラクサー-PZN-9%PT のスペckル像の空間相関の観察から PNR の集団的存在が明らかになったので、放射光水木グループではその動的挙動を動的 X 線散乱法と X 線光子相関分光法によって確認することとした。その結果、当初想定されていたものとは異なる時空スケールの緩和現象が新たに相転移点付近に現れることが分かった。これは相転移に際して物質の多様性が様々な時空スケールに顕現されることを示す一例である。

## § 3 研究実施体制

(○：研究代表者または主たる共同研究者)

### (1) 並河(学芸大)研究グループ

#### ① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	並河 一道	東京学芸大学教育学部	教授	H16.10～
	植松 晴子	同上	准教授	H16.10～
	R. Z. Tai	中国科学院上海応用物理研究所	教授	H16.10～
	寺本 美知子	東京学芸大学教育学部	プロジェクトアシスタント	H17.05～

②研究項目

・研究総括

(2)並河(光量子)研究グループ

①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	並河 一道	(独)日本原子力研究開発機構/関西光科学研究所/光量子ビーム利用研究ユニット	客員研究員	H16.10～
	岸本 牧	同上	研究副主幹	H16.10～
	田中 桃子	同上	研究員	H16.10～

②研究項目

・ X 線瞬間スペckル時間相関計測装置および原子内殻2ホール生成分光装置の開発

(3)水木研究グループ

①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	水木 純一郎	(独)日本原子力研究開発機構/量子ビーム応用研究部門/放射光科学研究所研究ユニット	副部門長	H16.10～
	大和田 謙二	同上	研究員	H16.10～
	西畑 保雄	同上	研究主幹	H16.10～
	米田 安宏	同上	研究副主幹	H16.10～

②研究項目

・放射光 X 線スペckルの時間相関分光実験

(4)圓山研究グループ

①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	圓山 裕	広島大学大学院理学研究科	教授	H16.10～
	石松 直樹	同上	助教	H16.10～
	中島 伸夫	同上	准教授	H17.04～

②研究項目

・内殻1ホール励起による誘電体および銅酸化物高温超伝導体のX線2色性分光実験

(5)那須研究グループ

①研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	那須 奎一郎	高エネルギー加速器研究機構/物質構造科学研究所	教授	H16.10～
	富田 憲一	山形大学理学部	准教授	H16.10～
	大西 宏昌	高エネルギー加速器研究機構/物質構造科学研究所	研究員	H18.04～
	西岡 圭太	同上	研究員	H19.04～
	吉 凱	同上	研究員	H19.04～
	余 継峰	同上	研究員	H19.10～
	小西 優祐	同上	研究員	H20.04～

②研究項目

- ・強相関係物質の内殻2ホール分光法に関わる分析

(6) 松下(栄)研究グループ

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	松下 栄子	岐阜大学工学部	教授	H16.10～

②研究項目

- ・X線瞬間スペックル時間相関分光法の誘電体および高温超伝導体の相転移に関わる特性の分析

(7) 渡辺研究グループ

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	渡辺 恒夫	東京理科大学基礎工学部	教授	H16.10～
	常盤 和靖	同上	准教授	H16.10～

②研究項目

- ・銅酸化物高温超伝導体の育成と物性の研究

(8) 松下(三)研究グループ

① 研究参加者

	氏名	所属	役職	参加時期
○	松下 三芳	JFE ミネラル(株)	部長	H16.10～

②研究項目

- ・誘電体リラクサー試料の育成と物性の研究

## § 4 研究実施内容及び成果

### 4.1 高コヒーレント軟X線分光法（東京学芸大学 並河研究グループ）

#### (1)研究実施内容及び成果

原子力機構の実験グループを指導して「スペックル強度相関実験装置」および「2ホール生成分光実験装置」の開発を行なった。理論研究グループおよび放射光の実験グループと協力して、理論および実験の両面から軟X線レーザー実験グループの実験の方向性を検討し、これらの実験装置を用いた分析の手法が分光法として確立されたものとなるようにした。さらに、試料作製グループと協力してこれらの実験に用いる試料の育成と評価をおこなった。また、チームミーティングを主催して、これら各グループ間の連携を促進し研究の調整をおこなった。

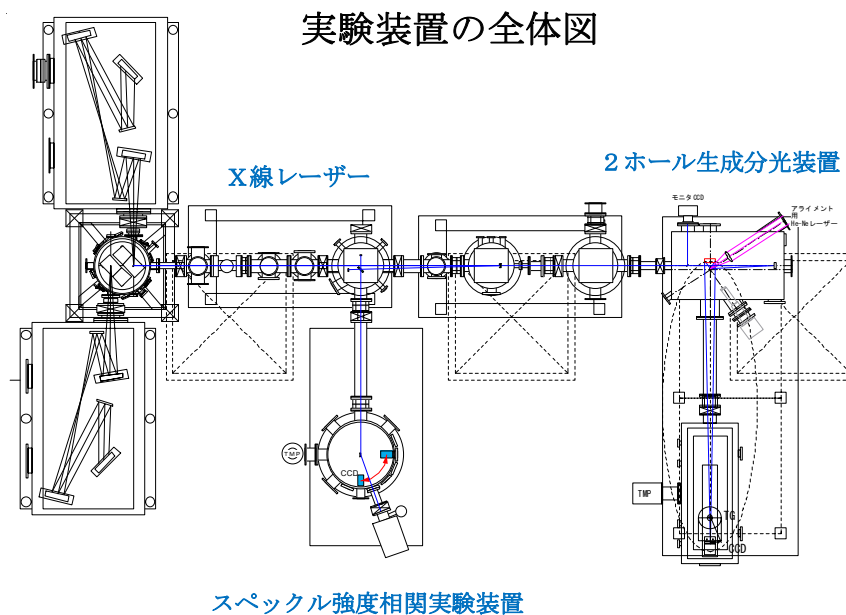
#### (2)研究成果の今後期待される効果

この研究によって、自由電子 X 線レーザーや高調波 X 線などの単発光源によるスペックル強度相関実験にも適用できる、ナノサイズの空間分解能とピコ秒の時間分解能をもつ新しい緩和分光法が確立された。この手法は、 $K_{0.3}MoO_3$ などの電荷密度波、金属Crなどのスピン密度波、銅酸化物高温超伝導体の電荷ストライプなどの相転移の研究に広く展開できる。

### 4.2 高コヒーレント軟X線分光法の実験的研究（日本原子力研究開発機構 並河研究グループ）

#### (1)研究実施内容及び成果

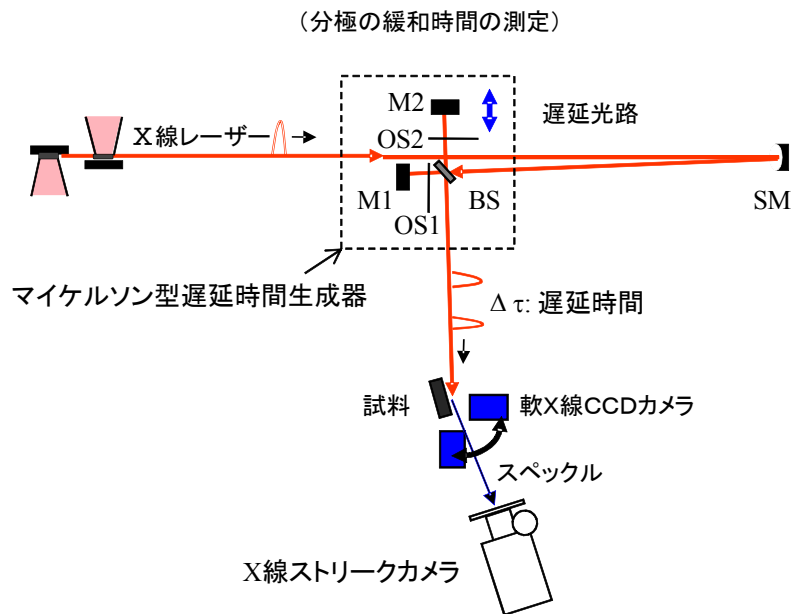
軟 X 線レーザーグループでは、「スペックル強度相関実験装置」および「2ホール生成分光実験装置」を開発し、第 1 図に示すように関西光科学研究所のダブルターゲット軟X線レーザービームラインに設置した。



第1図 軟 X 線レーザー実験装置の配置

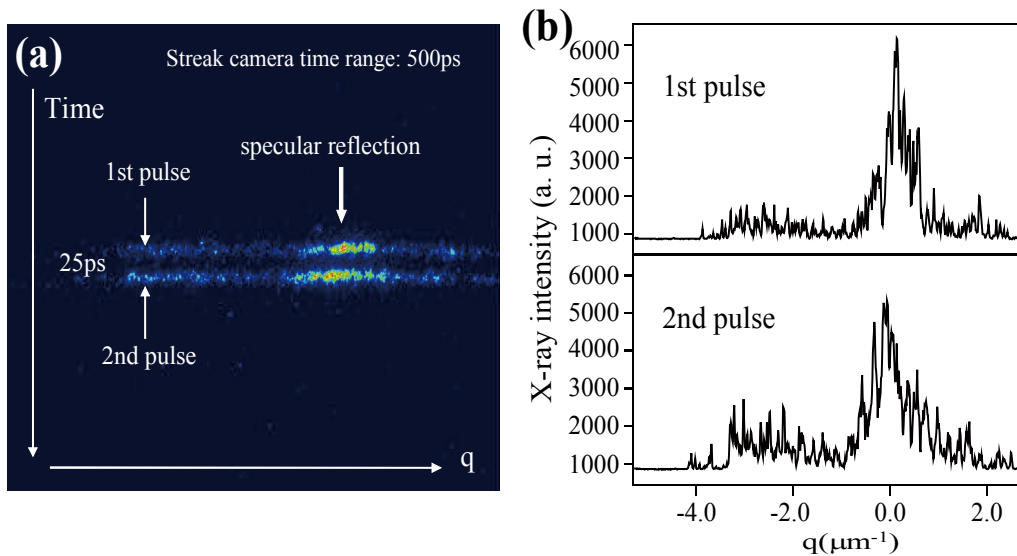
スペックル強度相関実験装置は遅延パルス生成部とスペックル観察部からなり、スペックル観察部にはX線ストリークカメラが取り付けられている。2ホール生成分光実験装置は2ホール生成部と発光X線分光部とからなり、発光X線分光部には透過型回折格子が取り付けられている。これらの実験装置はタンデムで常時ビームラインに接続され、必要に応じて、使用する実験装置を切り替えられるようになっている。

スペックル強度相関実験装置の構成を第2図に示す。ダブルターゲットから放射されるX線ビームをX線集光用凹面ミラー(SM)で受け発光源の像を試料上に集光する1:1の像転送光学系を採用した。光源のサイズは直径 $50\mu\text{m}$ 、発散角 $0.5\text{mrad}$ 程度である。集光光学系の途中にビームスプリッター(BS)を入れ、集光ビームをビームスプリッターで2つに分け、マイケルソン型の光学系を用いて2つのビームの間に遅延時間を生成し試料に照射する。試料にはフラックス法で作成した $\text{BaTiO}_3$ 単結晶を用いた。この試料のキュリー温度 $T_c$ は $122^\circ\text{C}$ である。この装置を用いて、遅延時間を持った2連パルスによる、 $\text{BaTiO}_3$ の分極クラスターの複屈折に起因するスペックル散乱強度の時間相関関数を求めた。



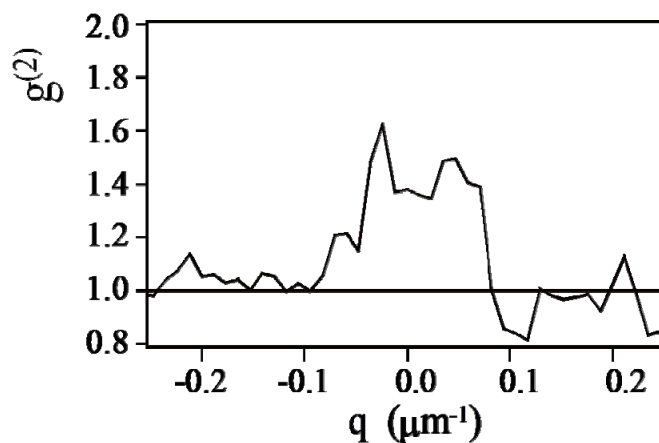
第2図 スペックル強度相関実験装置

2連パルスによるスペックル像は第3図に示すようにストリークカメラで時間分解して記録した。第3図(a)のストリーク像の縦方向は時間軸で、2本のストリーク像の間隔は遅延時間に相当する。横方向は鏡面反射を中心とした散乱角を表し、ストリーク像の明るさが散乱角に対する散乱強度を表す。第3図(b)はスペックル像の $q$ 方向の強度プロファイルを示している。



第3図 ストリーク像

遅延時間を持つ2連パルスによるスペックル散乱強度  $I(t)$  および  $I(t+\tau)$  の時間相関関数は  $g^{(2)} = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle / \langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle$  と定義され、ここで、 $\langle \cdot \rangle_t$  は測定時刻  $t$  についての統計平均を表す。鏡面反射の周りの散乱ベクトル  $q$  に対する強度の時間相関  $g^{(2)}(q, t)$  は、2本のストリーク像の同じ  $q$  に対応する強度の積の測定時刻  $t$  についての統計平均として第4図のように求められる。

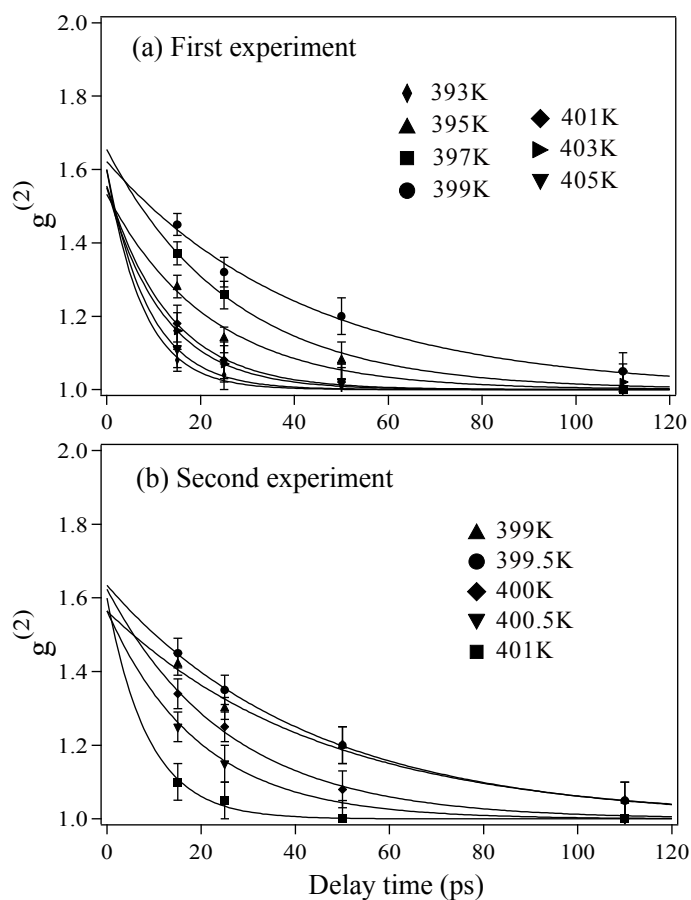


第4図 スペックル強度の時間相関

鏡面反射強度の時間相関は、最初のパルスで分極が励起された後、励起された分極が熱的に緩和し、2番目のパルスで残った分極が吸収された時点で分極がどの程度残っていたかを表すものであり、 $g^{(2)} = 1 + \beta \exp(-2\tau / \tau_0)$  と表される。ここで、 $\tau_0$  は平衡状態から励起された分極がフォノンによる量子緩和を受けて緩和していく際の緩和時間を表し、 $\beta$  は入射軟 X 線のコヒーレンスに関する定数で、可視度の2乗で与えられる。分極の緩和時間は遅延時間の関数として表した  $g^{(2)}(0, \tau)$  を、第5図のように、上に示した指数関数でフィッティ

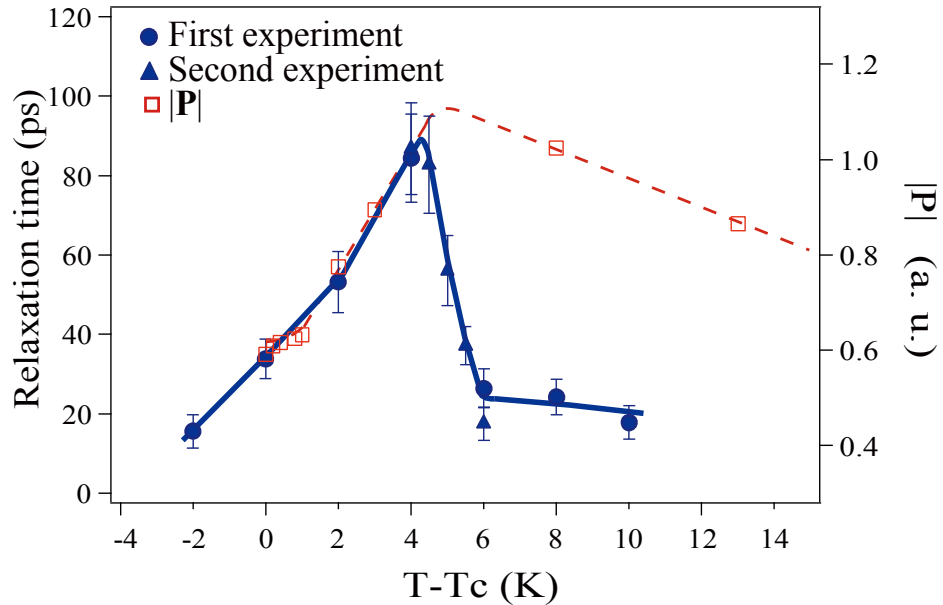


ングして求められる。



第5図 遅延時間による強度相関減衰

第6図はフィッティングで求めた緩和時間の温度依存性を表す。この結果は、BaTiO<sub>3</sub> の常誘電相に現れる分極クラスターが緩和時間数 10 ピコ秒で熱的にゆらいでいることを初めて実験で示したもので、このような微小な分極クラスターの極めて早いゆらぎの直接観察法が実現できた意義は極めて大きい。さらに、第6図の結果は、BaTiO<sub>3</sub> の熱力学的強誘電相転移を、ナノサイズの空間スケールとピコ秒の時間スケールで見た場合、マクロな転移温度 T<sub>c</sub> の高温側には相転移の前駆現象として分極クラスターが現れ、分極クラスター内の分極のゆらぎには、T<sub>c</sub> の 5K 高温側で、臨界緩和の現象が出現し、緩和時間は最大でおよそ 90psec になることを明らかにしたものである。このような分極のゆらぎの緩和特性がマクロな相転移の機構とどう関係しているかは今後解明すべき課題である。



第6図 緩和時間と分極の温度依存性

この強度相関分光法が BaTiO<sub>3</sub> 以外の物質についても適用できることを示す目的で、試料作製担当の松下三芳グループで育成したリラクサーPMN-27%PT を試料にして、4-8 の第23図-2に示すような光学研磨をおこない、上と同様な実験をおこなった。BaTiO<sub>3</sub> の場合と同様な指数関数によるフィッティングをおこない、緩和時間を求めた。この際、PNR (BaTiO<sub>3</sub> の場合の分極クラスターに相当するもの) の中に励起された分極の緩和は BaTiO<sub>3</sub> の場合に比べて急速で、測定した遅延時間の範囲では  $g^{(2)}$  の値が小さいので、遅延時間  $\tau=0$  における強度相関の値として、 $\beta=0.6$  を仮定して、フィッティングを行い、緩和時間を求めている。その結果、相転移温度付近における緩和時間の温度依存性が明らかになった。緩和時間は  $T_c$  において最大となり、BaTiO<sub>3</sub> の場合のように臨界緩和が  $T_c$  の数度高温側に現れるのとは異なる緩和特性をもつことが分かった。この相異はマクロの相転移の機構の違いを反映しているものと考えられ、物性については現在検討中で論文を準備している。

これらの実験の成功によって、2連パルスでそれぞれ励起状態の生成と吸収を行い、その間の緩和過程をスペckル強度の時間相関で調べるという、ピコ秒の時間分解能をもつ新しい緩和分光法が確立された。ここで採用した、時間相関の測定方法の特徴は1つのパルスをビームスプリッターで2つに分けたことによって、入射ビームのパルスごとの強度のゆらぎが測定データに入っていないことである。放射光で時間相関器を使う方法ではビームの相関を抑えることが不可欠で、これが難問であることは水木グループの報告からも明らかである。また、強度相関の値が 1.6 もあることは軟X線レーザーの干渉性の高さによるもので、放射光では強度相関の値は 1.03 程度であることと比べて際立った対比を見せている(因みに、完全干渉性のビームでは強度相関の値は2.0、完全非干渉性のビームでは1.0になる)。

原子内殻2ホール生成分光法については、2ホール分光実験装置の設計・製作を行い、米国 ALS で集光ミラーの反射率スペクトルの校正を行なった後、これを装置に組み込んで日本原子力研究開発機構(関西光科学研究所)に装置を設置した。

## (2)研究成果の今後期待される効果

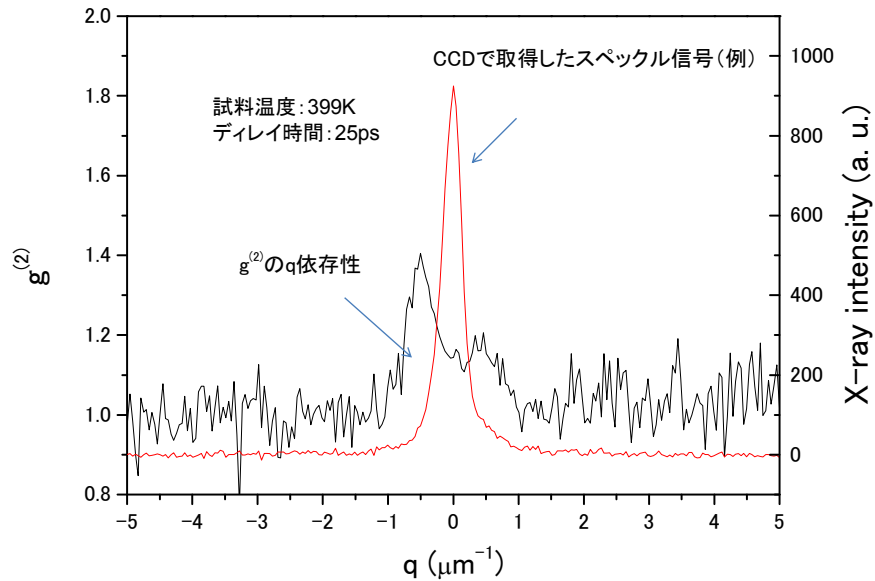
ここで開発された分光手法は、ナノ・スケールで励起された分極の緩和特性をコヒーレン

ト軟 X 線散乱強度の時間相関によって調べるという新しい緩和分光法である。この手法は、BaTiO<sub>3</sub> やリラクサー PMN-PT の例から分かるように、相転移の前駆現象として臨界温度付近で初めて現れ、安定状態には現れない、物質に潜在する多様性を探る強力な手法として将来広く用いられることが期待される。また、この研究で開発された手法は、自由電子 X 線レーザーや、高調波 X 線などの基本的に単発光源となる光源を用いて強度相関の実験を遂行する場合には不可避免的に採用しなくてはならない測定方式であり、かつ、K<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub> などの電荷密度波、金属 Cr などのスピン密度波、銅酸化物高温超伝導体の電荷ストライプなどの相転移の研究に広く展開することのできる汎用性を持っているので、今後、この研究で開発された手法がこれらのパルス幅の短い光源に広く適用され、物質科学の新しい展開に寄与することが期待される。

この際、特定の空間周波数成分の緩和特性に関する知見を得ることは極めて重要となる。ストリークカメラによる時間分解測定は巧妙な手法ではあるが、2連パルスによって分極の励起と吸収の間の相関を測定して緩和時間を求める手法をさらに展開するためには、以下のようないくつかの限界があることも事実である。これらは、ストリークカメラの時間分解能はピコ秒が限度であること、一度に測定できる散乱角はストリークカメラの入射スリット幅の狭い範囲に限られること、ストリークカメラは感度が低いこと、ストリークカメラのダイナミックレンジが狭いため測定出来る強度の範囲がかぎられることなどである。これらの困難は、2連パルスの時間差の測定はストリーカメラより早い時間分解能が得られる自己相関法などを用いて別途行い、散乱強度の計測は真空封止型の CCD カメラを用いることで解決できる。この方式の可能性を探るため、2連パルスによるスペックル像を CCD 上で左右にずらして1つの画面に2次元の強度分布として記録し、オフラインで、特定の散乱ベクトル  $q$  をもつ散乱強度の間の強度相関を求める手法を試みた。

第7図は、CCD で取得したスペックル信号、および遅延時間 25psec のとき CCD で記録した2連パルスのスペックル像について求めた時間相関を表し、鏡面反射の位置を中心にして前後  $1.5\mu\text{m}^{-1}$  程度の範囲で強度相関の値が大きくなっていて、これより左右に離れると強度相関の値は1の回りにばらつく。ストリークカメラで記録した場合の強度相関が有意の値を示す範囲は、鏡面反射の位置を中心にして前後  $0.1\mu\text{m}^{-1}$  程度しかないので、CCD で記録した場合には、ストリークカメラで記録した場合のおよそ15倍も広い  $q$  の範囲までの空間相関が測れることが分かった。

スペックルチャンバーの立ち上げ試験として Bi 系の銅酸化物高温超伝導体のスペックルを観察した際、鏡面反射の付近に 1.4 ミクロン程度の周期構造を見出したが、どのような構造によるものであるかは現在のところよく分かっていない。銅酸化物高温超伝導体の動的電荷ストライプは偽ギャップ領域におけるクーパーペアーの形成との関係で関心がもたれている問題であり、中性子の非弾性磁気散乱によって間接的に調べられてきたが、今後、CCD による強度相関測定法を適用して、直接動的電荷ストライプの  $q$  依存性を調べて行きたい。



第7図 スペックル強度の時間相関

#### 4.3 放射光のスペックル時間相関分光法による誘電体の研究(原子力機構 水木グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

###### <実施内容>

可視光領域では実用化されている光子相関分光法をX線領域に拡張し、可視光では得られない 10-1000nm 領域のドメインのゆらぎ、特にスローダイナミクスの観測を目指す。対象はリラクサー強誘電体とし、巨大誘電応答、周波数分散と nm サイズの強誘電ドメイン (Polar Nano Region: PNR)との関係を明らかにする。今回の研究対象は現存する強誘電体の中では最高の圧電特性、誘電特性を示す(1-x) Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> 混晶系とした。リラクサーPZN-9%PT は試料作製松下(三)グループの育成したものである。PZN/PT系で一番問題となるPbTiO<sub>3</sub>濃度ゆらぎは0.02%/mm以下であり、他の追従を許さない非常に高品位の結晶であった。

###### <実施成果>

コヒーレントX線を試料に照射し、ドメイン由来のスペックル回折パターンを観測するために超高分解能X線顕微鏡を導入した。相関関数になおした場合の分解能は約 50nmであった。スペックル観測実験を行うにあたっては温度安定性、制震性などに気を配り非常に静かな実験環境を構築した。特に温度変化による試料位置の変動はスペックル観測実験には致命的であるため、これらを抑えるために光学観察用のコンパクト冷凍ステージを特にX線回折用に改造して利用した。これにより、X線回折の温度変化実験において、ステージドリフト 150 nm 以下、振動 20 nm 以下、温度変動 40 mK 以下を 10-500 K の範囲で達成した。

これらの開発の結果、リラクサーPZN-9%PT において 10-1000 nm レベルのドメインからの空間相関関数の温度変化を得る事に成功した。スペックルの起源は PNR 形成に伴う大きな原子変位である。個々の PNR はランダムに配向している({111}とも{110}とも言われてい

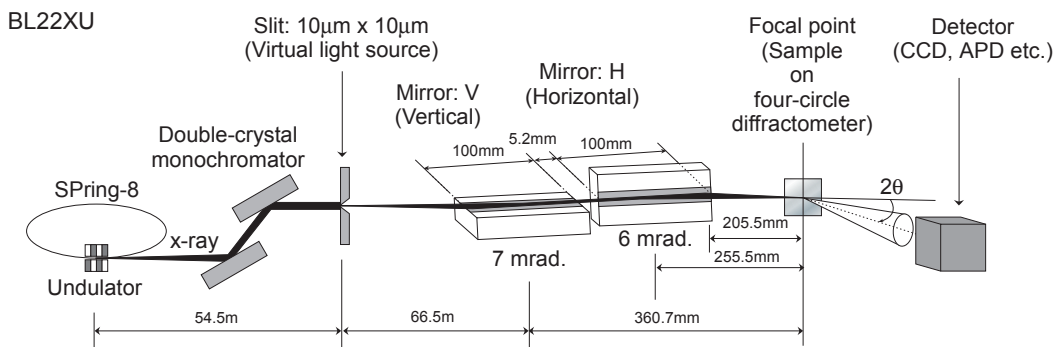
る)ので、原子変位方向もランダムであり、その結果、顕著なスペックルパターンが発生する。

PZN-9%PT の場合、温度低下と共にスペックルパターンは変化し、 $T_c = 455$  K 以下の強誘電相では劇的に変化した。通常、強誘電ドメインが発生すればスペックルパターンがシンプルになるはずであるが PZN-9%PT の場合は複雑なままであった。この事は、 $T_c$  以下の強誘電相が単純なシングルドメイン構造ではなく、より微細な構造より形成されている事を示している。そこで、空間相関関数を求めよく見てみると、次の二つの事象が観測された。一つは、200 nm くらいの構造が全温度領域に存在すること、もう一つは、 $T_c$  に向かって成長する成分があること、である。この成長する成分を今後は短距離相関の結果たる PNR と区別するために、inter-PNR と呼ぶ事にする。Inter-PNR は 480 K では 200 nm くらいであるが、470 K では 800 nm、455 K 以下では 1  $\mu$ m 以上であった。この事は、200nm にまで成長した PNR が  $T_c$  に向かって互いに相互作用して強誘電ドメインを形成している事を示している。ただし 200 nm の構造は残ったままである。 $T_c$  以下でも 200 nm の構造が残っている事は、455 K 以下でスペックルパターンが複雑であった事とも対応している。

われわれは同時に、誘電率、散漫散乱の同時精密観測も行った。特に散漫散乱の精密観測はスペックル光学系が出来上がった事により可能になった。この結果、 $T_c$  近傍における、低周波 (1Hz-1MHz) 誘電分散の起源を議論できるようになった。すなわち散漫散乱は PNR 内部の動的ゆらぎによる  $E=0$  周りの準弾性成分 (緩和モード、イオン分極) が主たる起源であり、その散乱強度の温度依存性は PNR 内部のユニットセル由来の動的誘電率 ( $\epsilon_{\infty}$ ) に比例する。このダイナミクスの時間スケールは他の光学測定 (ブリルアン散乱などの) 結果から GHz 以上と言われており、結局、散漫散乱は GHz 以上の誘電率と同等である。一方、誘電率計測から散漫散乱成分 (=GHz 以上の誘電率) を差し引いた MHz 以下の低周波誘電率成分は、PNR 以上のクラスが起源である。おそらく、PNR の数もしくは体積のゆらぎが主であろう。

そこで、先ほどのスペックル観測結果と低周波誘電率を比較すると、低周波誘電率の増大が顕著になり始めるあたりから、inter-PNR が成長し始めている。この事は、PNR 間の相互作用が効き始める事によって低周波誘電率が大きくなったことを示している。

一方、 $T_c = 455$  K 近傍のスペックルパターンはぼやけており、臨界点近傍において顕著な熱ゆらぎの存在を示唆している。そこで我々は、熱ゆらぎ観測のため強度ゆらぎ分光法 (第8図) を導入した。

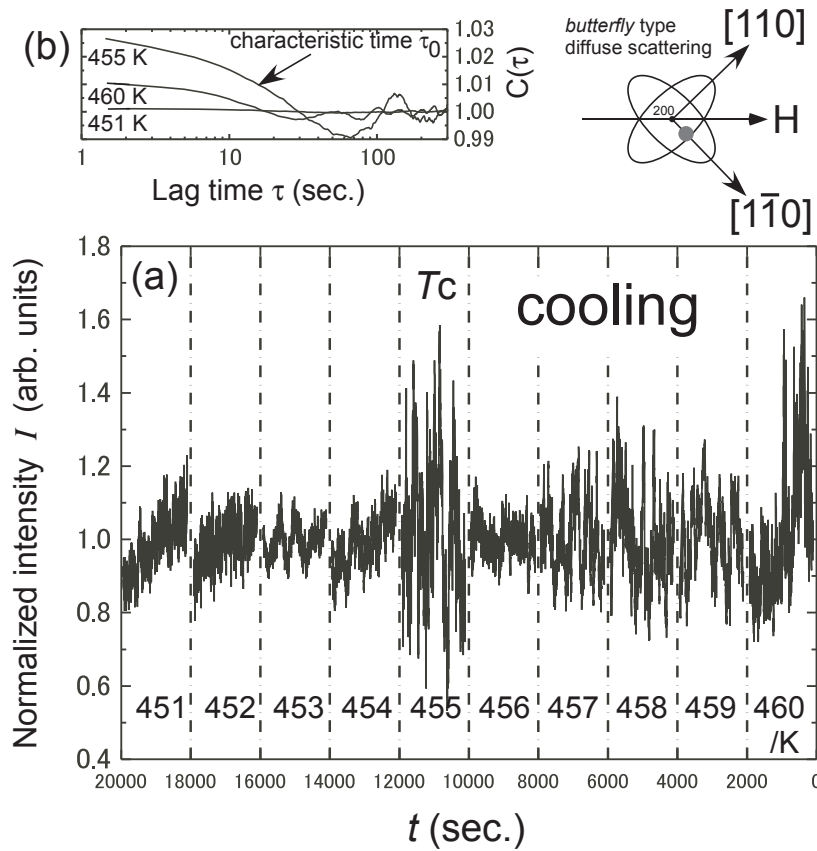


第8図 KB ミラーを用いた X 線強度ゆらぎの測定装置

集光ミラーにより PNR と同程度の 100 nm 程度にまで X 線を集光し、散漫散乱強度の熱

ゆらぎの検出を試みた。第9図 (a)は実時間変化、第9図(b)は相関関数である。その結果、 $T_c$ 近傍で強度ゆらぎが最大で、時間も最長となるスローダイナミクス成分(10 s のオーダー)を検出した。この光学系で観測しているものは、直径 100-200 nm、奥行き 1-2  $\mu\text{m}$  程度のゲージ体積中にある散漫散乱を与える物の総体積(PNR の数と体積)の時間変化である。

PZN-9%PT の場合、スペックルパターンのはやけ、さらに、強度ゆらぎ分光の結果から、 $T_c$  近傍において PNR 群の総体積の時間変動が顕著である事が明らかになった。現在われわれは、この強度ゆらぎの原因は低周波誘電率を与えるものと直接対応していると考えている。つまり、PNR の数もしくは体積のゆらぎが低周波誘電率を与えており、そのゆらぎは  $T_c$  近傍で顕著である。低周波誘電率は観測周波数を下げると次第に増加しているが、その上限はおそらく 10 s に対応する 0.1 Hz 程度ではないかと考えている。



第9図 (a) 散漫散乱強度の時間変化、(b) 自己相関関数

<成果の位置付け、類似研究との比較>

スペックル観測と時間相関解析の手法を得た事により、従来の固体物性研究では手の届かなかつた nm 領域の構造と時間発展の情報を得る事ができるようになった。これまでに、強度ゆらぎ分光法を固体物性に応用した研究例は世界で数例にとどまる。さらに、今回われわれは、スペックル計測、誘電率計測を含めた複合的超精密実験を行う事により、物性(誘電分散)と nm スケールの構造情報を一対一に対応させて議論を行う事ができた。われわれの知る限り、このようなアプローチは世界で初めてではないだろうか。

(2)研究成果の今後期待される効果

今回、われわれがCREST事業を遂行する中で獲得した実験手法が、物質に内在するマルチスケール(時空間階層性)と物性の関わりを議論する上で有効である事が示せた。今後は、スケール間の相関情報などを視野に入れて実験を行うことで、空間的階層性を考慮したリラクサーモデルの構築をめざせるであろう。その結果、リラクサーの基礎研究にブレイクスルーをもたらすと期待している。

リラクサーは格子がその物性発現の舞台になっているので比較的構造情報として検出しやすいが、他の興味ある物質、巨大磁気抵抗マンガン酸化物や高温超伝導体など、電荷が物性発現の担い手になっている物質での実験は現状では困難である。また、リラクサーといえども kHz-MHz の高周波側での実験は困難であった。今後、第四世代放射光源の発達と共にその対象物質や時間領域を広げて行くことができるようになるであろう。

#### 4. 4 線2色性による誘電体の電子状態の研究 (広島大学 圓山グループ)

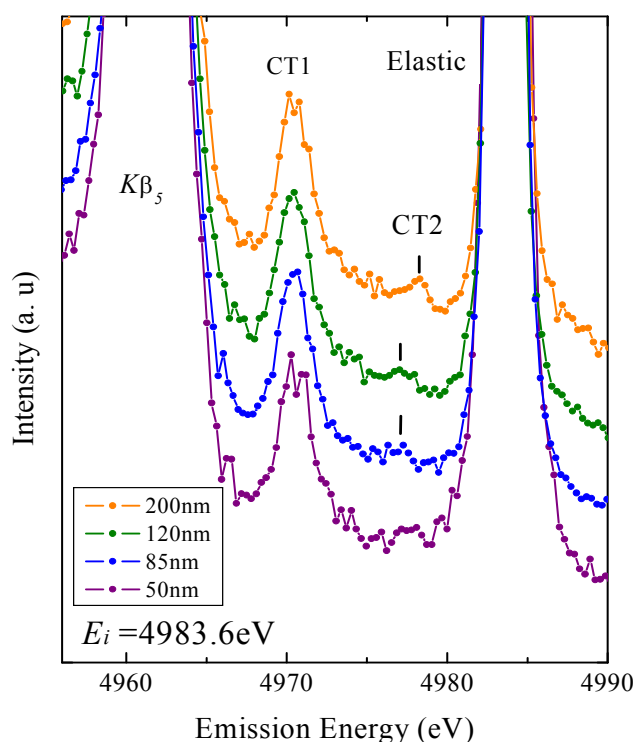
##### (1) 研究実施内容及び成果

X線吸収分光法(XAS)及びX線発光分光法(XES)を用いて誘電体の局所的な歪みを調べる方法を開発し、相転移に伴う局所構造や電子状態の変化について研究した。これらの X 線分光学的視点から、スペックル分光実験によって得られた誘電分極クラスターの空間相関及び時間相関の知見に相補的な理解を深めることを目標とした。

<誘電分極状態の低エネルギー励起の観測>

逐次構造相転移と高い誘電率を示す強誘電体  $\text{BaTiO}_3$  も、ナノサイズ粒子では粒径の減少に伴って強誘電性を失うと考えられていたが、強誘電性を失う直前の粒径 (70nm) で誘電率の異常な増大の出現が報告されている。本研究課題では、XES 分光法を用いて  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子における電荷移動励起(CT)の粒子サイズ依存性を検証し、 $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子(粒径 20~200nm、戸田工業(株))における強誘電性発現の条件を探究した。その結果、第10図に示すように、Ti  $K_{\beta}$  発光スペクトルに2本のラマンピークが観測され、O  $2p$  軌道から Ti  $3d$  軌道への CT 励起に因るものと同定された。これは、正方晶の単位格子内に存在する複数の非等価な Ti-O 結合に由来すること、粒径の減少とともに正方晶から立方晶に近い構造へと対称性が向上するのに従って、ラマンピークも1本になることが実験的に示された。Ti  $K_{\beta}$  発光の CT 励起は tetragonality ( $c/a$  比) に対応することが示唆される。一方、 $c/a$  比と Ti の変位では粒径依存性に相異が見られ、この相異が最大となる粒径(70~80nm)で誘電率の増大が起こると結論づけられる。

さらに、 $\text{BaTiO}_3$  のバルク試料について、Ti  $K$ -吸収端 XES 測定をキュリー温度 ( $T_c=120^\circ\text{C}$ )前後の温度範囲で行ない、CT 励起の消長を調べた。XRD による結晶構造解析では、 $T_c$ での構造相転移は一次転移的な振る舞いを示すのに対して、XES で観測された CT 励起による非弾性散乱ピークの強度変化は二次転移的であった。X線分光法ではユニットセル内の吸収原子近傍の局所構造(~0.5 nm)と電子状態がスペクトル形状に反映される。これを考慮すると、強誘電性の発現に繋がる原子変位が  $T_c$ 前後で存在していることが示唆される。この結果は、XRD から得られた長距離構造(~10 nm)とは異なる短距離での分極発現機構に関する情報であり、スペックル分光法で捉えられている分極クラスター空間相関の知見と相補的な知見を与えている。



第10図 BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の Ti K<sub>β</sub>-XES、粒径依存性が CT2 に見られる

(2) 研究成果の今後期待される効果

強誘電体の分極発現機構に関する原子レベルでの研究では、元素選択的な XAS 及び XES 測定が有効である。本課題ではこれに加えて、外場印加の下での X 線分光測定を確立した。これは、従来の XRD による長距離構造の議論を補う短距離での構造変化と電子状態に関する情報を提供するだけでなく、スペックル分光法で捉えられる分極クラスターの空間相関の相補的な理解に有効である。特に、外場印加の下での XES は、固体内の低エネルギー励起に関する新しい研究手法として有用であり、マルチフェロイックな物質の研究にも利用が広がると考えられる。マイクロとマクロの両視点からの考察と議論を深めることができるので、スピントロニクスの実現に向けた物質探索や発現機構の解明に資する点が多い。分極の発現を「状態の偏り」と見なすと、局所歪みと低エネルギー励起との相関に着目するべき点が多く、本研究の成果が、誘電分極クラスターの空間相関及び時間相関の知見に対し相補的な知見を与え、誘電体の表に現れていない多様性に関するわれわれの理解を深めることが期待できる。

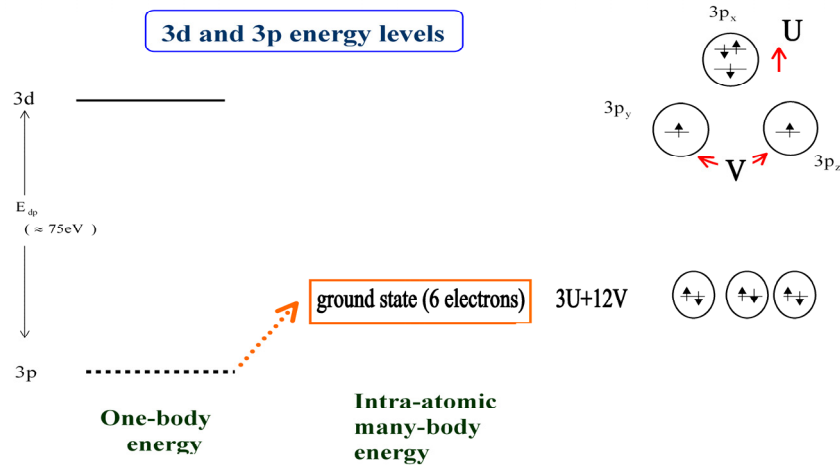
4.5 原子内殻2ホール生成分光法の分析(高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 那須グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

<遷移金属原子に完全に局在した3p2正孔系のエネルギー準位について>

第11図に基づき標記の問題を考察した。

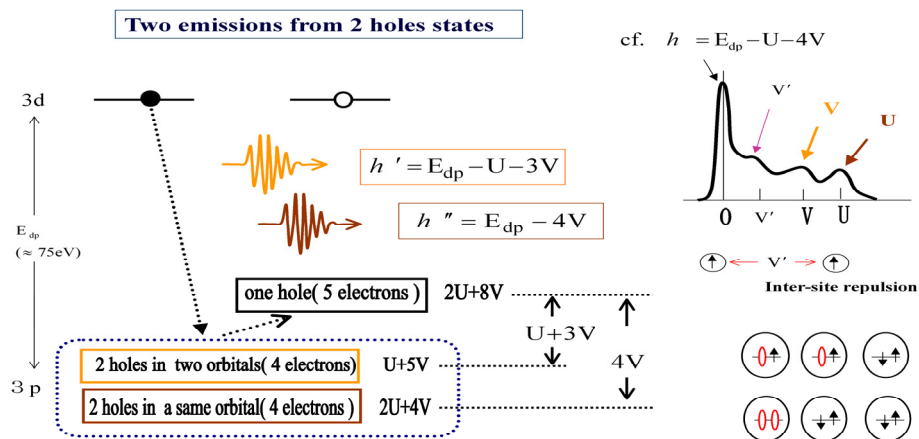




第 1 1 図

第11図に示されているように、電子間クーロン斥力を $U$  (eV)、軌道間のそれを $V$ とすると、電子が6個詰まった基底状態は、1原子当りのエネルギーが、 $(3U + 12V)$ となる。

これと同じ議論で、1個の正孔がある場合、同一原子の同じ軌道に2個正孔がある場合、同一原子内別軌道にある場合、隣接原子同士にある場合(斥力は $V'$ )のエネルギーが、それぞれ求められ、その差から、第12図に示すような3個の発光が、1正孔からの発光の高エネルギー側に、付加的に現われると結論される

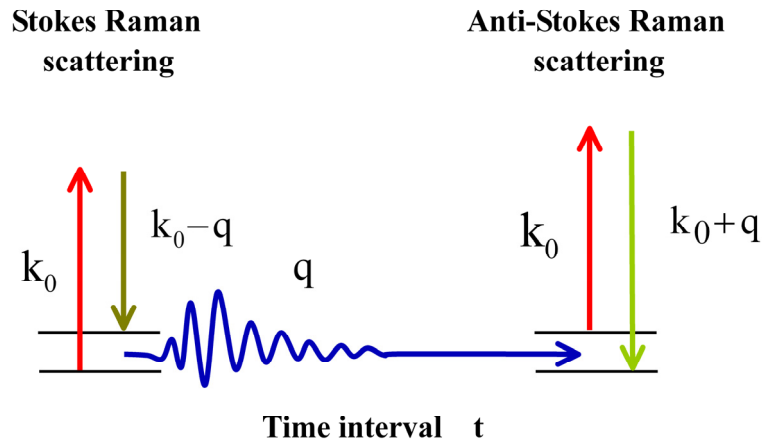


第12図

### < 3-D ペロブスカイト型金属酸化物誘電体における強誘電ナノ・ドメインの光生成・発展・消失の理論 >

相転移とゆらぎの問題は永遠の課題である。特に、3次元系での一次相転移に関し、転移温度( $T_c$ )以下では巨視的に現れる構造秩序が、転移点直上( $T \geq T_c$ )では、実時間・実空間で如何に現れては消えて行くのかを直接解明したい、という興味は極めて自然なも

のである。今回、われわれは、BaBiO<sub>3</sub>を対象に、第13図に示すような、約 90eV、波長 13.9nm、波数 $k_0$ の極高コヒーレンス高強度の軟 X 線レーザーで、7ピコ秒( $\Delta$ )の間パルス励起して、波数  $q$  の強誘電モードをストークス・ラマン過程として発生させ、100 ピコ程度の遅延時間  $t$  をおいて照射した同形の次のパルスでアンチストークス・ラマン過程として吸収し、相関を観測することで、結果として、ナノ・スケールで発生した強誘電モード波束の消失・散逸時間をピコ秒単位の精度で決定する実験について解析を行った。強誘電モードとしては、容易軸方向だけに限定したクラムハンゼル模型を用い、4次非調和性はもとより、更に6次非調和性もいれて、一次相転移を確実に記述できるようにする。この拡張クラムハンゼル模型での各種グリーン関数は、 $12 \times 12 \times 12$  サイトの程度の周期的クラスターを用い、量子モンテ・カルロ法で、あらかじめ近似なしで求めておく。このモード( $T_{1u}$ )と X 線とは2次のラマン散乱型の結合をすることで、全系の密度行列の | ケット > と < ブラ | の

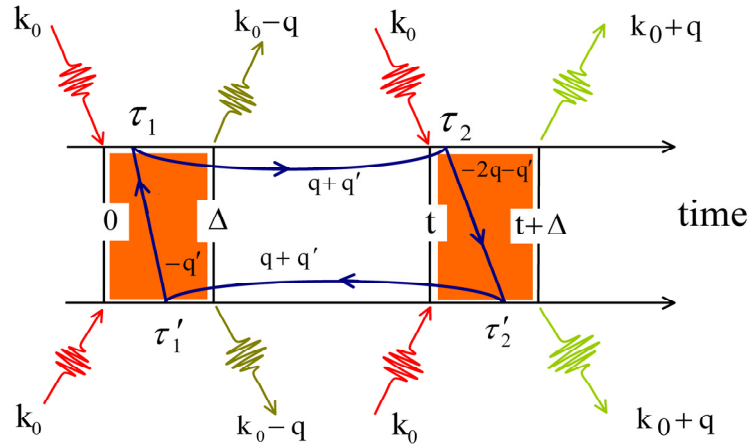


第13図 分極緩和の観察原理

時間発展を書けば、4光子過程なので第14図のようになり、最低次では誘電モードの4体グリーン関数(4本の青線)が、2つの軟 X 線レーザー・パルス間の時間相関となって、測定される事が解る。

現在の装置では、強誘電モードのラマン散乱過程に於ける立ち上がり(生成、フェムト秒)現象、コヒーレント振動(発展、サブピコ秒)現象は観測できないが、軟 X 線レーザー光源の発展により次第に、これらも可能になってくると思われる。更に言えば、この種の実時間・実空間動力学測定は、非線形構造ゆらぎのみならず、強相関係での電荷ゆらぎ、スピンゆらぎ(一重項マグノン)、等に対しても応用可能であり、今後種々の拡張・発展が期待される。

Diagram 1, Lowest order, Stokes and anti-Stokes Raman scattering



第14図

(2)研究成果の今後期待される効果

この種の実時間・実空間動力学測定は、非線形構造ゆらぎのみならず、強相関係での電荷ゆらぎ、スピンゆらぎ（一重項マグノン）、等に対しても応用可能であり、相転移の素過程を解明する上で、今後種々の拡張・発展が期待される。

4. 6 高コヒーレント軟X線分光法による誘電体相転移の分析法(岐阜大学 松下栄子グループ)

(1)研究実施内容及び成果

軟 X 線レーザーおよび放射光を用いたスペックル分光実験の装置開発のために、その実験手段を活用する対象課題となる「強相関係物質の相転移」に関する理論研究を行なった。転移点近傍における時間的、空間的ゆらぎの数値解析結果を提供するのが目的で、微視的理論を展開した。

空間相関と時間相関の両方をとらえた分光法で計測するのに、対象となる強相関係物質は、強誘電体、量子常誘電体から高温超伝導体に至るまで及んでいるが、ペロフスカイト型酸化物の系統に焦点を絞った。メカニズムの解明が成功していない一連の物質や、従来の説が疑問視された物質群の問題点を探り、種々の相転移現象を分析する理論を構築することを実践した。これは、空間相関をしらべることに加えて、時間相関も捉えることにより、総合的に、相転移近傍における特有の量子ゆらぎを直接しらべることになり、動的特性を明確にすることから新たな物性の可能性を探ったものである。

具体的な課題としたのは、次の5項目である。

1. BaTiO<sub>3</sub>の逐次相転移(C-T-O-R)に関して、従来の現象論を払拭する理論の開発
2. PbTiO<sub>3</sub>とBaTiO<sub>3</sub>の相転移を比較し、実用上有利な特性へのPb元素の役割解明
3. リラクサーの現象解明と非鉛系リラクサー物質の探索
4. 量子常誘電体SrTiO<sub>3</sub>における強誘電性発現の理論的解明
5. 高温超伝導体(La系、Y系、Bi系)における光学フォノンの役割の理論的解明

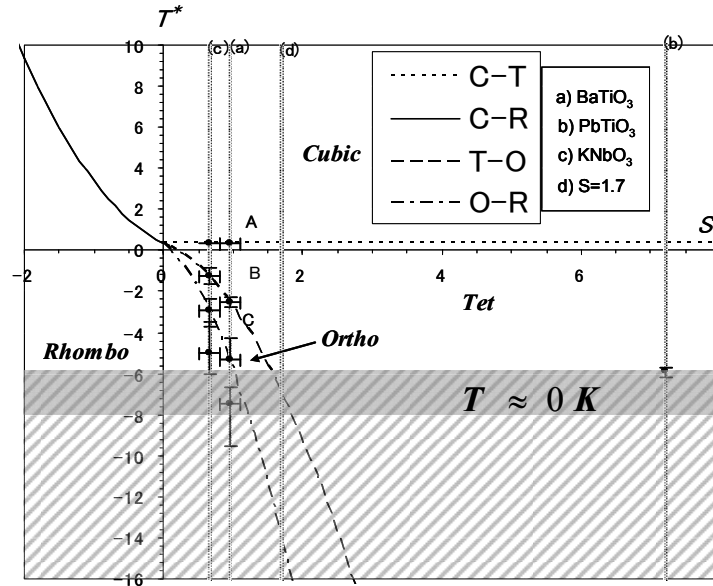
以上について、他研究グループの個々の装置開発状況や、出始めた実験データと照合しながら、理論解析を進めた。[関連するグループは、1:並河G、2:松下(三)G、3:水木G、4:圓山G、那須G、5:渡辺Gである。]

これらの研究により、応用上注目される、強誘電体混晶のリラクサー特性や、酸化物高

温超伝導体及び奇妙な超伝導体について、発現・制御・探索できる技術について、理論側から提供できる結果を出した。

最終的に、成果は大きく2つのグループに分けて、述べることができる。

<リラクサー関連の実験データに対応する理論的研究(上記 1-3 の項目)>

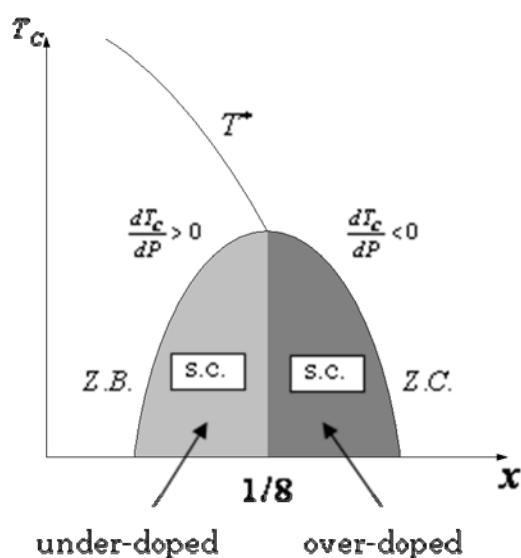


第15図 換算温度  $T^*$  と分極の4次の異方性  $S$  の相図

特異な強誘電体混晶に見られる小型で大容量のコンデンサーや、圧電素子の開発に有用なリラクサー特性を解明するものである。X線散漫散乱の理論を立てて、リラクサー特性の出現条件をしらべた。ペロフスカイト型酸化物を対象物質群とする変位型相転移について、従来の現象論を打破して、さまざまな物質を統一的に説明する第1図に示すような相図を導いた。第15図で、 $\text{BaTiO}_3$ のように逐次相転移をする物質の存在域 ( $0 \leq S \leq 1.7$ ) が、混晶におけるリラクサー特性の出現領域と一致する。一方、もう一つの秩序・無秩序型相転移について微視的理論を開発し、リラクサー特性の出現する条件を導くことができたので、両者を総合することにより、リラクサーの定義付けやモルフォトロピック濃度相境界の解明、ガラスとの相違点を突き止めることに成功し、論文を発表した。

<高温超伝導、及びフラーレン超伝導における、相転移点近傍での特異性の解明(上記の項目 4-5)>

ペロフスカイト構造の変形酸化物において出現する高温超伝導体について、軽い酸素(O)原子のつくる光学フォノン(LO)の役割を取り入れ、実空間表示で導いた超伝導理論式を展開した。第16図に示すように、さまざまな超伝導転移点をもつ物質群ごとに特有のパラメーターを見出し、転移点  $T_c$  の酸素同位体効果を統一的に説明し、擬ギャップの正体や、1/8 異常の問題を解釈することに成功した。第16図には、超伝導機構の異なる領域が分類され、1/8 問題が明解に説明されている。この結果は、“低温物理国際会議”(LT25, オランダ 2008.8) で発表し、招待講演でフェルミ面の電子状態を導いた理論に対して、電



第16図 銅酸化物高温超伝導体 La 系 ( $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ) における  $T_c$ - $x$  相図

子論以外の側面を解いたフォノン版の理論として重要視された。両者を総合すると、機構はほぼ解明される見通しである。

また、フラーレン超伝導に関しては、2008 年に実験上の新たな発見があったのを受け、酸化物の理論をさらにフラーレン専用に拡張した独自理論を展開し、早速解析に乗り出した。圧力下の  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  において、FCC 構造より A15 型の方が安定で  $T_c$  が高くなる条件を導き、新たな実験データの説明に成功した。これは、“超伝導物質と機構に関する国際会議” (M2S-IX, 東京 2009.9) で発表し、招待講演となった実験家を迎え撃つ理論として注目された。その折、同実験家グループによるバンド計算結果と比較して疑問が出されたが、さらに2週間後の日本物理学会(熊本 2009.9)において検討結果を報告し、当グループの理論の正当性を証明し、合意することができた。早速、次の論文発表を予定している。

なお、項目4は、1-3と5をつなぐテーマであるが、量子ゆらぎの効いた常誘電—強誘電性転移について、ソフトフォノンモデルを拡張した分子場近似の限界に挑戦したもので、 $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  同位体効果や圧力効果の説明に成功した。この問題は、強誘電性発現と超伝導性発現の岐路に立つ判別条件を示すもので、2010年5月に学会発表を予定している。

## (2)研究成果の今後期待される効果

他のグループから信憑性のある実験データが揃った時点で、理論結果と照合することにより、今後どのような物質をねらえばよいのか、開発した装置に適合する現象はどれかなど、ディスカッションを深めて、これから先に特許にまで持って行くことは可能である。

- ・並河 G とは、 $\text{BaTiO}_3$  の1次転移点直上での異常の解明、
- ・松下(三)G とは、リラクサー特性を有するもっと有利な物質の探索、
- ・水木 G とは、Pb を含まないリラクサーの探索方法、およびフラーレン超伝導の  $T_c$  と FCC-A15 構造変化の制御、
- ・渡辺 G とは、1/8 異常を証明する高温超伝導酸化物の作製、など

この後、詰めた共同研究を継続することにより、特許の取得は充分可能と見込まれる。扱う物質群は多岐にまたがるが、それぞれの分野でカギを握る未解決項目をターゲットにしており、当 CREST チームで開発した装置を用いて実験を遂行することにより、解決できる可能性は高い。

#### 4. 7 多層型銅酸化物高温超伝導体試料の育成と物性研究(東京理科大学 渡辺グループ)

##### (1)研究実施内容及び成果

(La,Sr)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>(La-214 系)および Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub>(Bi-2212)銅酸化物超伝導体の単結晶試料と(Sr,Ca)VO<sub>3</sub> 単結晶の育成をフローティングゾーン法により行った。La-214 系試料の作製は、電荷-スピンのストライプの形成による秩序状態を軟 X 線のスペックルで観測することが可能かどうかを調査することを目的とした。Bi-2212 では銅酸化物超伝導体のアンダードープ領域で超伝導転移温度よりも高い温度でみられる擬ギャップ状態を観測することを目的とした。また、(Sr,Ca)VO<sub>3</sub>は Sr<sup>2+</sup>を Ca<sup>2+</sup>に置換することによってキャリア濃度を変化させずバンド幅をコントロールすることができる強相関電子系の典型的な材料として光電子分光で電子状態の研究がよくおこなわれており、2光子吸収測定によって電子構造を評価することを目的として試料作製を行った。

La-214 試料は La サイトに Sr を置換することによってキャリア濃度を変化させることができる。本研究ではストライプ秩序の形成による超伝導性の抑制が観測されるキャリア濃度 1/8 付近の試料作製を行った。出発原料の組成比およびフラックスの組成を制御して、La-214 の Sr 濃度をコントロールしキャリア濃度 1/8 付近の単結晶試料の育成に成功している。Bi-2212 超伝導体は、Bi サイトへの Sr の置換が生じやすく作製法によって系が取りうる T<sub>c</sub> の最高値は大きく異なることが知られている。Bi-2212 超伝導体の単結晶試料育成はできる限り化学量論比に近く T<sub>c</sub> の高い、乱れの影響が少ない試料作製を目指して行った。T<sub>c</sub>=95K 程度と、Bi-2212 超伝導体としては比較的高い超伝導転移温度を有する単結晶試料の作製にも成功している。(Sr,Ca)VO<sub>3</sub> についても、エンドメンバーである SrVO<sub>3</sub> および CaVO<sub>3</sub> 単結晶試料の育成には成功している。何れの試料もバナジウムが+5 価の状態をとらないようにするため Ar、もしくは Ar+H<sub>2</sub> 雰囲気中で試料育成を行った。試料作製後は酸素中のアニール処理を行うことによって高い電気伝導性を有する試料の作製が可能となっている。

##### (2)研究成果の今後期待される効果

La-214 系のストライプ秩序の形成に関しては、静的な磁気秩序は、中性子非弾性散乱や  $\mu$  SR 測定等で観測されているが、スピンと電荷の秩序状態が時間的にゆらいでいる場合には観測が難しく、必ずしも統一的な実験結果が示されているわけではない。軟 X 線による時間相関測定が行えれば、電荷-スピンの秩序状態が、銅酸化物超伝導体の超伝導性の発現と関連があるのかどうかなどの情報が得られるものと期待される。

擬ギャップの問題は、T<sub>c</sub> 以上の高温領域で既に超伝導の前駆現象が起こっているという考え方と超伝導現象とは全く関連性のない励起を見ているとの考え方がある。軟 X 線分光法を利用して、アンダードープ側にコントロールした Bi-2212 単結晶の測定を行うことによって、擬ギャップ状態と T<sub>c</sub> 以下の超伝導秩序状態がどのように関係しているのかに対して新たな知見が得られるものと期待できる。

#### 4. 8 誘電体リラクサー試料の育成と物性研究(JFE ミネラル 松下三芳)

##### (1)研究実施内容及び成果

本研究の実証段階での試料となる微細なドメイン構造を有するリラクサー (Pb(A,B)O<sub>3</sub>) + チタン酸鉛 (PbTiO<sub>3</sub>) 固溶体単結晶の育成と関連する特性データの把握。

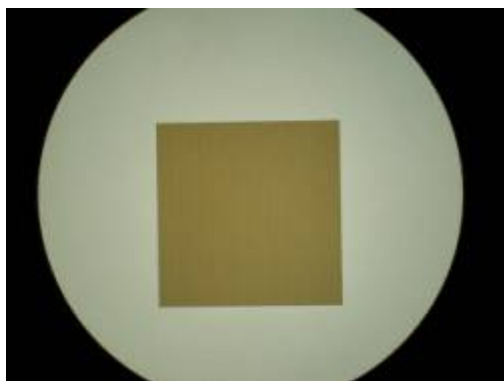
##### < 測定用試料の準備 >

溶液ブリッジマン法育成による亜鉛ニオブ酸鉛 (Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>) + チタン酸鉛 (PbTiO<sub>3</sub>) 固溶体 (PZN<sub>x</sub>-PT<sub>(1-x)</sub>) : X=0.07-0.09 及びマグネシウムニオブ酸鉛 (Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>) + チタン酸鉛 (PbTiO<sub>3</sub>) 固溶体 (PMN<sub>y</sub>-PT<sub>(1-y)</sub>) : Y=0.26-0.38 (Y ≤ 0.34: 菱面晶 (又は擬立方晶)、Y ≥ 0.34: 正方晶) 試料の育成及び特性の評価を行った。特性評価後、分極状態を

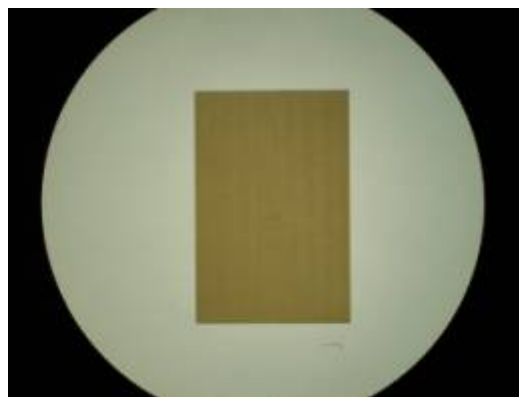
いったん除去し、試料とした。以下に提供した試料の形状などを示す。

＜PZN-PT 試料（ラッピング研磨試料）＞

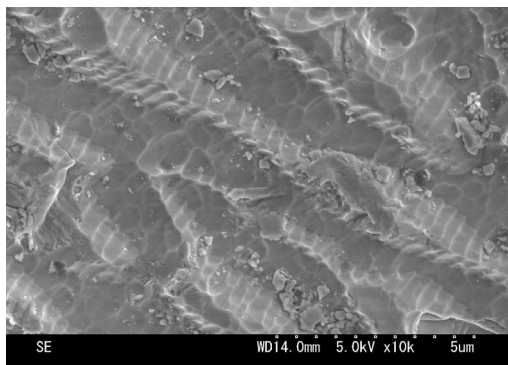
PZN-PT 単結晶角ウエーハは、上記、溶液ブリッジマン法育成された単結晶インゴットから切り出した{100}面を広面として持つ試料である。結晶モルフォロジーとしては、第17図のような、目視にて確認できる縞模様(巨視的ドメイン構造に対応するものと考えられる)を持つもの(例:KT31-1-1 写真;右)と持たないもの(例 KV20-3-1;写真左)を準備した。縞模様は、育成時に既に生成していると考えられる。縞の暗部と明部では、ケミカルエッチングで加工破砕層を除去した場合の表面状態が第18図の表面の SEM 写真のように異なる。



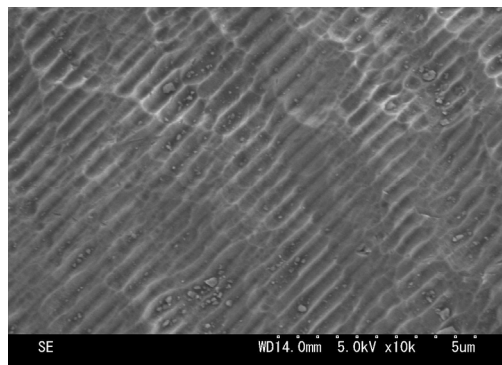
第 1 7 図 PZN-PT KV20-3-20-1



PZN-PT KT31-1-1



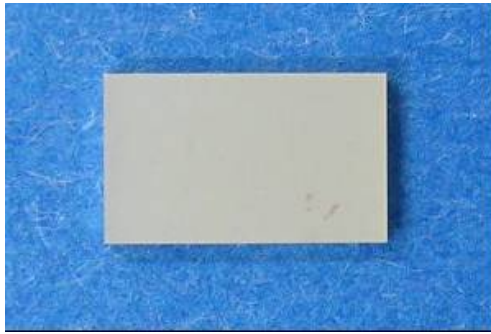
第 1 8 図 PZN-PT (暗部)



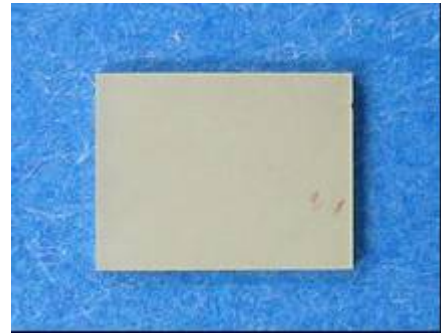
PZN-PT (明部)

＜PMN-PT 試料＞

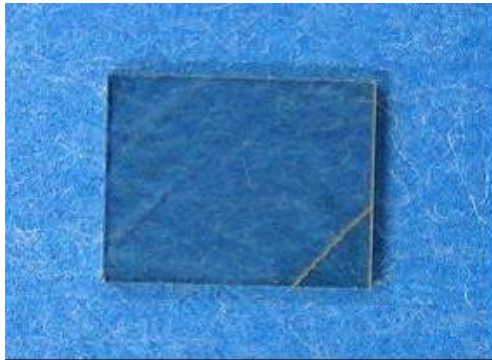
PMN-PT 試料としては、以下に述べる長尺化育成結晶を含めた楕円ウエーハから切り出した測定用角ウエーハ及び、初期組成を PT リッチ側として単結晶育成を行う事により得られた Tetragonal(正方晶)構造角ウエーハを提供した。ウエーハ表面粗度の影響を調査するため、ラッピング研磨試料(研磨剤:WA#2000 相当、表面粗度(Ra): 0.15~0.20  $\mu$ m)と光学研磨試料(表面粗度(Ra):0.3~0.7 nm)の2種類を準備した。第19図にラッピングウエーハ形状を示す、第20図-1, 2 に光学研磨ウエーハ形状及び表面粗度測定データを示す。



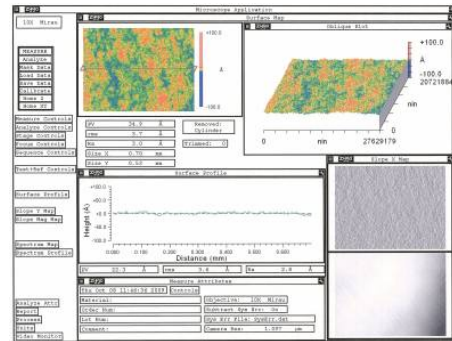
第19図 Rhombohedral (菱面晶)  
ウェーハ (ラッピング)



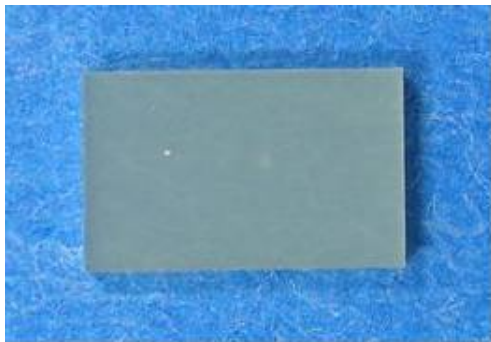
Tetragonal (正方晶)  
ウェーハ (ラッピング)



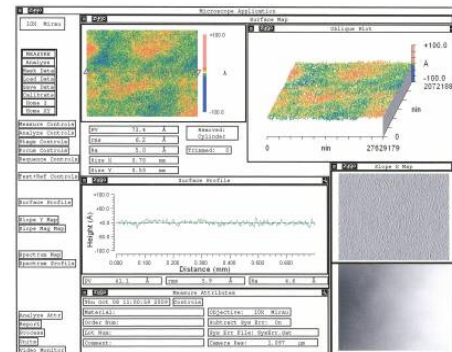
第20図-1 Tetragonal (正方晶) 試料



光学研磨面と表面粗度測定結果



第20図-2 Rhombohedral (菱面晶) 試料



光学研磨面と表面粗度測定結果

これらの測定用試料製作に当たって、JFEミネラル(株)でのPMN-PT単結晶開発計画からの寄与があったので、以下に記載する。JFEミネラル(株)では、PZN-PT及びPMN-PT単結晶の開発を行っているが、PMN-PTにおいては、PZN-PT単結晶の場合と異なり、種結晶を用いた融液ブリッジマン法育成が可能であるため、組成偏析制御と長尺化を目標に以下の研究を行った。

<偏析に伴う単結晶成長方向のPT組成変動抑制のための長尺化育成>



育成時のPMN-PT原料充填量を増加すること、るつぼ長手方向の温度勾配を適正化することで、原料融液の対流による攪拌を促進することができること、また、融液量が多い方が、凝固時の融液中のPT濃度の変化が小さくなることから、従来育成条件で結晶成長界面でのPTの平衡偏析係数( $k$ )が $\leq 1$ である事により発生する結晶成長方向での成長単位長さ当たりのPT濃度変化を実質的に低減することができると考えられる。すなわち、実効偏析係数( $k_{\text{eff}}$ )を $\approx 1$ とすることが可能ではないかと考えられる。

この方針に基づき、育成を行った結果、第21図の、原料充填量:約3,300gの場合、結晶成長方向のPT濃度変化( $\Delta PT$ ) $\approx 0.15 \sim 0.2$  mol%/mmであったのに比べ、原料充填量:約4,850gにおいては、PT濃度変化( $\Delta PT$ ) $\approx 0.08 \sim 0.10$  mol%/mmにできた。

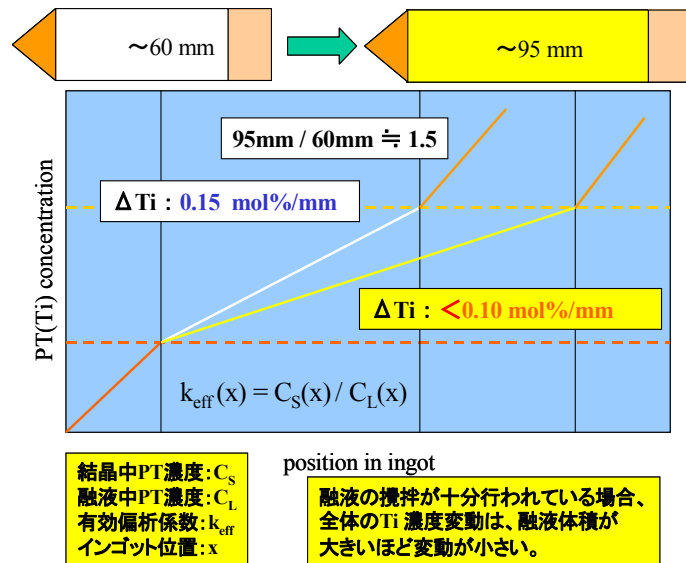
この方針を更に進める事により、原料充填量:約7,000gにおいて、PT濃度変化( $\Delta PT$ ) $\approx 0.05 \sim 0.07$  mol%/mmにできることを確認した。PT濃度はインゴット各位置から切り出したウエーハのキュリー温度( $T_c$ )を測定し、第22の相図の $T_c$ 線とPT組成との相関を線形近似する事により算出した。

これらのPMN-PT単結晶インゴットから切り出した{100}ウエーハなどの誘電・圧電特性評価を行い、特性的に充填量に依存する変化のないことを確認した。また、切り出したウエーハ面内でのキュリー温度( $T_c$ )の差も同様に小さいことが確認され

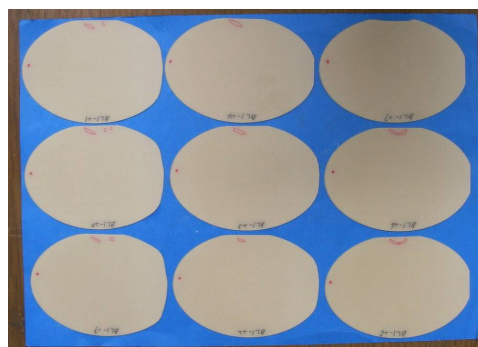
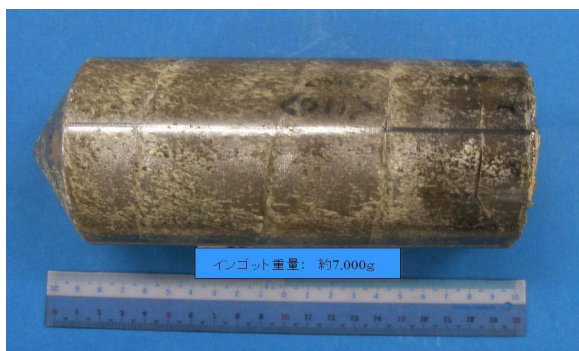
たため、上記結晶成長条件での固液界面形状は、凹凸の少ない面となっている事が推定される。これらの単結晶育成技術を確認する事により、第23図のような組成均一な圧電単結晶(PMN-PT)が得られるようになった。



第21図 3,300g及び4,850g PMN-PT 単結晶インゴット



第22図 長尺育成単結晶と従来単結晶での $\Delta PT$  (mol% / mm) 比較



第 2 3 図 7, 000 g 長尺化育成単結晶

{100} 楕円ウエーハ (113×80)

## § 5 成果発表等

(1) 原著論文発表 (国内 (和文) 誌 0 件、国際 (欧文) 誌 62 件)

1. Shigemoto, A. Sekiyama, S. Imada, A. Yamasaki, S. Kasai, T. Muro, Y. Saitoh, H. Eisaki, N. Tomita, K. Nasu and S. Suga, Angle resolved photoemission study of quasi one-dimensional SrCuO<sub>2</sub> by soft X-ray excitation, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **144 –147** (2005), 349-350.
2. K. Ji and K. Nasu, Path-integral theory for spectral evolution of angle resolved photoemission from Gaussian to two-headed Lorentzian due to electron–phonon couplings, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **144 –147** (2005), 1233-1236.
3. N. Tomita, M. Yamazaki and K. Nasu, Theoretical aspects of photoemission spectroscopy on strongly correlated electron systems, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **144 –147** (2005), 1237-1240.
4. Y. Yan, Z. An, C. Wu and K. Nasu, Formation dynamics of bipolaron in a metal/polymer/metal structure, *Eur. Phys. J. B* **48**, (2005), 501-508.
5. Y. Qiu and K. Nasu, Photo-generation of charged ferro-electric domains in quantum dielectric SrTiO<sub>3</sub>, *J. Luminescence* **112** (2005) 271-274.
6. Y. Qiu and K. Nasu, Photo-induced dielectric enhancement and electronic conductivity in SrTiO<sub>3</sub>, *Proceedings of IQEC/CLEO-PR2005*, 497-498.
7. Y. Qiu and K. Nasu, Theory of super-para-electric large polaron for gigantic photo-enhancements of dielectric constant and electronic conductivity in SrTiO<sub>3</sub>, *Jouranal of Physics, Conference Series 21* (2005) 1-6.
8. K. Ishida and K. Nasu, Dynamics of photo-excited states in weakly coupled cells with two-level systems, *Jouranal of Physics, Conference Series 21* (2005) 118-123.
9. Y. Qiu, C. Q. Wu and K. Nasu, Dual electron phonon coupling model for gigantic photo-enhancements of dielectric constant and electronic conductivity in SrTiO<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 224105 (1-7).
10. Z. Guo, R. Z. Tai, H. Xu, C. Gao, H. Luo, G. Pan, C. Hu, D. Lin, R. Fan, R. Li and K. Namikawa, Experimental Study of Polarization Clusters in 0.72Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.28PbTiO<sub>3</sub> Relaxor Ferroelectrics, *Proceedings of the 7th*

- International Conference of Synchrotron Instrumentation, CP879, 1849-1852, (2006).
11. J. Han, K. Ji, Z. Zhu and K. Nasu, Spectral evolution of angle resolved photoemission due to Holstein type electron-phonon scattering within the adiabatic approximation, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 125111 (1-5).
  12. K. Yonemitsu and K. Nasu, Theory of photo-induced phase transitions, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 011008 (1-8).
  13. K. Nasu, Theories for photoinduced structural phase transitions, *Bussei- Kenkyu* (Yukawa Hall, Kyoto Univ., Japan), **85** (2006)764-821
  14. E. Matsushita and S. Uno, Role of LO Phonon in Perovskite-Type Superconductors, *Low Temperature Physics*, AIP, CP850 (2006) 547-548.
  15. Z. Guo, R. Z. Tai, H. Xu, C. Gao, H. Luo, G. Pan, C. Hu, D. Lin, R. Pan, R. Li, R. Yan, X. Zhang, and K. Namikawa, Study of the microscopic structures in  $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.28\text{PbTiO}_3$  relaxor ferroelectrics by means of x-ray diffraction, *J. Appl. Phys.*, **101**, 053505, (2007).
  16. Z. Guo, R. Z. Tai, H. Xu, C. Gao, G. Pan, H. Luo, C. Hu, and K. Namikawa, X-ray probe of the polar nanoregions in the relaxor ferroelectric  $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.28\text{PbTiO}_3$ , *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 081904, (2007).
  17. K. Ohwada, K. Namikawa, J. Mizuki, S. Simomura, H. Nakao, K. Itoh, M. Matsushita Y. Yoneda, Y. Murakami and K. Hirota, Coherent X-ray Diffraction for Domain Observation, *Trans. MRS-J*, **32**, 7-10, (2007)
  18. J. Chaboy, N. Nakajima and Y. Tezuka, Ab initio x-ray absorption near-edge structure study of Ti K-edge in rutile, *J. Phys., Condens. Matter* **19** (2007) 266206/1-9.
  19. N. Tomita and K. Nasu, Electron correlation effects on Lehmann spectra of one-body Green functions for insulating states caused by the Coulomb repulsion, *Phys. Rev. B* **75**, (2007) 115132 (1-8).
  20. H. Zheng and K. Nasu, Nonquasiparticle behavior in momentum-dependent spectral functions of the many-electron Frohlich model, *Phys. Rev. B* **76**, (2007), 104301 (1-8).
  21. H. Zheng and K. Nasu, Nonquasiparticle behavior in momentum-dependent spectral functions of the many-electron Frohlich model, *Virtual Journal of Applications of Superconductivity (APS)*, September 15 (2007) Volume **13**, Issue 6.
  22. Y. Qiu, K. Nasu, and C. Q. Wu, Relaxation of ferro-electric domains in photo-excited three-dimensional  $\text{SrTiO}_3$ , *Phys. Rev. B* **75** (2007) 064103 (1-4).
  23. Y. Qiu, K. Nasu, and C. Q. Wu, Relaxation of ferro-electric domains in photo-excited three-dimensional  $\text{SrTiO}_3$ , *Virtual Journal of Ultra-fast Science (APS)*, March (2007) Volume **6**, Issue 3.
  24. K. Ishida and K. Nasu, Coherent dynamics of photo-induced nucleation processes, *Phys. Rev. B* **76**, (2007), 014302 (1-7).
  25. K. Ishida and K. Nasu, Coherent dynamics of photo-induced nucleation processes, *Virtual Journal of Nano-scale Science & Technology (APS)*, July 30 (2007) Volume **16**, Issue 5.

- 26 Y. Qiu, K. Nasu and C. Q. Wu, Sextic anharmonicity and ferroelectric domains in photoexcited SrTiO<sub>3</sub> at low temperatures, *New Journal of Physics (IOP)* **9** (2007) 320 (1-8).
27. E. Matsushita and S. Segawa, A Model of Quantum Paraelectric-Ferroelectric Transition, *Ferroelectrics*, **347** (2007) 207-212.
28. E. Matsushita and S. Segawa, Note on Oxygen Isotope Effect and Ferroelectric Transition in Quantum Paraelectrics, *Proceedings of IEEE/ISAF2007*, (2007) 125[1-4].
- 29 E. Matsushita and H. Senki, Application of Proton Diffusion Analysis in Perovskite-Type Oxides, *Proceedings of IEEE/ISAF2007*, (2007) 139[1-4].
30. E. Matsushita and N. Nakamura, Analysis of X-Ray Diffraction Pattern in Quasi-Periodic Lattice, *Proceedings of IEEE/ISAF2007*, (2007) 141[1-4].
31. E. Matsushita and K. Ozawa, An aspect on relaxor behaviors and phase boundaries in ferroelectric mixed crystals, *Phase Transitions*, **80**, (2007), 887-899.
32. J. Kai, K. Namikawa, Z. Hang, and K. Nasu, Dynamics of ferroelectric nano cluster in BaTiO<sub>3</sub> observed as a real time correlation between two soft x-ray laser pulses, *Journal of nonlinear optical physics and materials*, **17**, 395-403, (2008).
33. K. Ji and K. Nasu, Isotopic shift in angle-resolved photoemission spectra of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> due to quadratic electron- phonon coupling, *Physics Letters A* **372**, (2008), 524-528.
34. J. Yu, K. Ji, C. Q. Wu and K. Nasu, Coexistence of localization and itineracy of electrons in boron-doped diamond, *Phys Rev. B* **77**, (2008), 045207 (1-5).
- 35 K Ji and K. Nasu, Theoretical study on isotopic shift in angle-resolved photoemission spectra of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, *J. Phys.: Conf. Ser.* **100** (2008) 052100 (1-4pp).
36. J Yu, K Ji and K Nasu, Novel theoretical approach in photoemission spectroscopy: application to isotope effect and boron-doped diamond, *Journal of Physics: Conference Series* **108** (2008) 012017 (1-6).
37. K. Ji, K. Nasu, K. Namikawa and H. Zheng, Dynamics of ferro-electric nano cluster in BaTiO<sub>3</sub> observed as a real time correlation between two soft x-ray laser pulses, *Journal of nonlinear optical physics and materials*, **17**, (2008) 395 - 403.
38. K. Yonemitsu and K. Nasu, Theory of photo-induced phase transitions in itinerant electron systems, *Physics Report ( Elsevier )*, **465**, Issue 1 (2008) 1-60.
39. K. Ishida and K. Nasu, Multi-fractal analysis of photo-induced cooperative phenomena, *J.Phys. CM*, **20**, (2008), 025212 (1-5).
40. K. Ishida and K. Nasu, Nonlinearity in the dynamics of photoinduced nucleation process, *Phys. Rev. Lettres*, **100**, (2008), 116403 (1-4).
41. K. Ishida and K. Nasu, Quantum pattern formation dynamics of photoinduced nucleation, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 214303 (1-10 ).
42. M. Deguchi, N. Nakajima, K. Kawakami, N. Ishimatsu, H. Maruyama, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, S. Nozawa, K. Ishiji, and T. Iwazumi, Luminescence mechanism of (Pr, Al)-doped

SrTiO<sub>3</sub> fine particles investigated by x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B* **78**, (2008) ,073103/1-4.

43. K. Namikawa, R. Z. Tai, M. Matsushita, K. Ohwada, and M. Kishimoto, High Sensitive Characterization of Microdomain Structure in PZN-PT(91/09) by Means of Coherent Soft X-Ray Laser Speckle, Proceedings of the 11th International Conference on X-Ray Lasers, SPRINGER PROCEEDINGS IN PHYSICS 130, 373-380, (2009).

44. K. Namikawa, M. Kishimoto, K. Nasu, E. Matsushita, R. Z. Tai, K. Sukegawa, H. Yamatani, N. Hasegawa, M. Nishikino, M. Tanaka, and K. Nagashima, Direct Observation of the Critical Relaxation of Polarization Clusters in BaTiO<sub>3</sub> Using a Pulsed X-ray Laser Technique, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 197401, (2009).

45. N. Nakajima, M. Deguchi, N. Ishimatsu, H. Maruyama, K. Ishiji, and T. Iwazumi, A UV-induced one-dimensional motion of titanium ions in perovskite titanates, *J. Phys., Conf. Seri.* 190 (2009) 012083/1-5.

46. L. Radosinski, K. Nasu, J. Kanazaki, K. Tanimura, A. Radosz and T. Luty, Nano-scale sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> conversion by visible lights irradiation and photoinduced phase transitions, Chapter 14 of “ Molecular electronic and related materials- Control and probe with light”, ed by Naito Toshio, (August 2009, Trans-world Research Network Publisher, Kerala, India).

47. J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi and K. Nasu, Formation of sp<sup>3</sup>-bonded carbon nanostructures by femtosecond laser excitation of graphite, *Phys. Rev. Letters* **102** (2009) 087402 (1-4).

48. H. Ohnishi and K. Nasu, Photo-induced domain type collective structural changes with inter-layer  $\sigma$  -bonds in the visible region of graphite, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 054111 (1-6).

49. H. Ohnishi and K. Nasu, Photo-induced domain-type collective structural changes with interlayer  $\pi$  -bonds in the visible region of graphite, *Virtual Journal of Nano-scale Science & Technology (APS)* March 9 (2009) Volume **19**, Issue 10.

50. H. Ohnishi and K. Nasu, Density functional study of a photo-induced phase in graphite, *Journal of Physics: Conference Series* 148 (2009) 012059 (1-3).

51. K. Nasu, Early history and theoretical problems of photo-induced structural phase transitions, *Journal of Physics: Conference Series* 148 (2009) 012064(1-3).

52. K. Ishida and K. Nasu, Theoretical study on the coherent nonlinear dynamics of photo-induced structural change, *Journal of Physics: Conference Series* 148 (2009) 012057(1-3).

53. H. Ohnishi and K. Nasu, Generation and growth of sp<sup>3</sup>-bonded domains by visible photon irradiation of graphite, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 014112.

54. K. Ishida and K. Nasu, Numerical simulation on the dynamics of photo-induced cooperative phenomena in molecular crystals, *Computer Physics Communications (Elsevier)* **180** (2009) 1489-1494.

55. K. Ishida and K. Nasu, Site-dependent lattice dynamics of photo-induced structural change, *Phys. Rev. B* **80**, 140301(R) 1-4, (2009).

56. J. Kai, K. Namikawa, Z. Hang and K. Nasu, Quantum Monte Carlo study on speckle variation due to photo relaxation of ferroelectric clusters in paraelectric barium titanate,

Phys. Rev. B **79**, 144304, 1-8, (2009).

57. K. Ji, K. Namikawa, H. Zheng and K. Nasu, Quantum Monte Carlo study on speckle variation due to photo-relaxation of ferroelectric clusters in para-electric barium titanate, Virtual Journal of Ultra-fast Science (APS), May (2009) Volume **8**, Issue 5.

58. E. Matsushita and K. Hirayama, Role of LO Phonon on Pseudo-Gap Phase in High-Tc Cuprate Superconductors, Journal of Physics: Conference Series 150 (2009) 052158[1-8].

59. K. Ohwada, K. Namikawa, S. Simomura, H. Nakao, H. Mimura, K. Yamauchi, M. Matsushita, and J. Mizuki, X-ray intensity fluctuation spectroscopy using nanofocused hard x-rays, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, (2010) 020216.

60. Maki Kishimoto, Kazumichi Namikawa, Kouta Sukegawa, Hiroshi Yamatani, Noboru Hasegawa, Momoko Tanaka, and Ren Zhong Tai, Intensity Correlation Measurement System by Picosecond Single Shot Soft X-ray Laser, Rev. Sci. Instrum., **81**, 013905 (2010).

61. H. Nakao, K. Ohwada, S. Shimomura, Y. Murakami, A. Ochiai, K. Namikawa, J. Mizuki, H. Mimura and K. Yamauchi, X-ray photon correlation spectroscopy study in valence fluctuation compound Eu<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, to be published in AIP Conference Proceedings

62. E. Matsushita and S. Kusaba, Tc-Enhancement and FCC-A15 Structure Change in C60-Based Superconductors, Physica C (2010) in press.

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

① 石田邦夫、那須奎一郎、光誘起構造変化と核形成メカニズム、固体物理(アグネ技術センター、2008年、東京) **43** 巻、No.7、419頁-428頁。

② 大西宏昌、谷村克己、那須奎一郎、ダイヤモンドと可視光誘起グラファイトーダイヤモンド相転移初期過程の理論、固体物理(アグネ技術センター、2009年、東京) Vol.44、No.4、257-265。

(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 2 件、国際会議 28 件)

1. K. Namikawa, Application of the High Coherency of X-Ray Laser to Solid State Physics, The 18th Annual Meeting of the IEEE Lasers & Electro-Optics Society, (Sydney, Australia), October 2005.

2. K. Namikawa, On the Double Hole X-Ray Emission Spectroscopy, The 5th NAREGI International Nano-Science Symposium, (Tsukuba, Japan), November 2005.

3. K. Nasu, Photogeneration of charged and conductive ferroelectric domains in quantum dielectric SrTiO<sub>3</sub>, Second International Conference on "Photoinduced Phase Transitions", University Rennes 1 (Rennes, France), May 24 -28, 2005.

4. K. Nasu, Photogeneration of conductive and ferroelectric nano domains in SrTiO<sub>3</sub>, 1st NAREGI International Nanoscience Conference, Nara New City Hall (Nara, Japan), June 14 -17, 2005.

5. K. Nasu, Photo-induced dielectric enhancement and electronic conductivity in SrTiO<sub>3</sub>, International Quantum Electronics Conference, Nippon Toshi-Center (Tokyo, Japan), July 11-15, 2005.

6. K. Nasu, Photoinduced phase transitions, Invited lecture in summer school for young solid state physicists, Hotel Taikou Mykou-Kougen (Niigata, Japan), August 8 - 10, 2005.

7. K. Nasu, Theories and simulation methods for soft x-ray solid state spectroscopy, Opening talk of the 5th NAREGI International Nano-science Symposium, Tsukuba (Japan), November 7-9, 2005.
8. K. Namikawa, New solid state spectroscopy by use of high coherency of plasma X-ray laser, First LASERIX workshop, (Orsay, France), February 2006).
9. K. Nasu, Minimum model for visible light induced graphite-diamond phase transition, Gordon research conference on "Ultra-fast cooperative phenomena", Santa Barbara (CA, USA), February 5-10, 2006.
10. K. Nasu, Super-para-electric large polaron, Symposium talk in the Japanese Physical Society Spring meeting, Ehime University (Matsuyama, Japan), March 27-30, 2006.
11. K. Nasu, Path-integral theory for photoemission, International Workshop on "X-Ray Scatterings and Electronic Structures", Spring-8 (Himeji, Japan), June 5-7, 2006.
12. K. Nasu, Minimum model for visible light induced graphite-diamond phase transition, Organized talk in the Japanese Physical Society Autumn meeting, Chiba University (Chiba, Japan), September 23-26, 2006.
13. K. Nasu, Early stage of graphite-diamond structural phase transition induced by charge transfer excitations in the visible region, Invited talk at international conference on, "Perspectives and challenges of photo-induced phase transitions", Wroclaw University of Technology (Wroclaw, Poland), June 22-24, 2007.
14. K. Nasu, Non-Markovian path-integral theory to avoid the negative sign problem in quantum many-electron systems, Invited talk of international seminar in Institute of Physics, Chinese Academy of Science (Beijing, China), October 26, 2007.
15. K. Nasu, Early stage of graphite-diamond structural phase transition induced by charge transfer excitations in the visible region, Invited talk in China-Japan Bi-National Symposium on "Organic Conductors, Photoconductors and Related Phenomena", Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science (Beijing, China), October 27-29, 2007.
16. K. Nasu, Novel theoretical approach in photoemission spectroscopy: application to isotope effect and boron-doped diamond, International Symposium on Lattice Effects in Cuprous High Temperature Superconductors, AIST (Tsukuba, Japan), Oct. 31 - Nov. 3, 2007.
17. K. Nasu, Early stage of graphite-diamond structural phase transition induced by charge transfer excitations in the visible region, The 21COE international symposium on the linear response theory in commemoration of its 50th anniversary, Koshiba hall, Tokyo university (Tokyo, Japan), November 5-7, 2007.
18. K. Nasu, Early stage of graphite-diamond structural phase transition induced by charge transfer excitations in the visible region, The Fudan International Conference on Quantum Manipulation, Fudan University (Shanghai, China), December 6 -9, 2007.
19. K. Namakwa, Snap shot observation of polarization clusters in BaTiO<sub>3</sub> by means of x-ray laser speckle, The 6th international conference on synchrotron radiation in materials science, (Campinas, Brazil), July 2008.
20. K. Nasu, Dynamics of ferroelectric nano domain in BaTiO<sub>3</sub> observed as a real time

correlation between two soft x-ray laser pulses, The OSA topical conference on nanophotonics'08, New Century Hotel, Nanjing (Jiangsu, China), May 26 -29, 2008.

21. K. Nasu, Nano-scale  $sp^2$ -  $sp^3$  collective conversion induced by a few visible lights irradiation for graphite crystal, The 8-th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Kyoto University (Kyoto, Japan), June 22-27, 2008.

22. K. Nasu, Semiconductor-metal transition and electron-phonon coupling in boron-doped diamond, International Workshop on Superconductivity in Diamond and Related Materials, National Institute for Materials Science (Tsukuba, Japan), July 7 -9, 2008.

23. K. Nasu, Early stage of graphite-diamond structural phase transition induced by charge transfer excitations in the visible region, The COE international symposium on noble aspects of phase transitions with long range interactions, Koshiba hall, Tokyo university (Tokyo, Japan), October 28-30, 2008.

24. K. Nasu, Early history and contemporary theoretical concepts of photo-induced structural phase transitions, Invited tutorial talk in the third international conference on photo-induced phase transitions, Osaka city university (Osaka, Japan), November 11-15, 2008.

25. K. Namakwa, Observation of Ferroelectric Nanostructure by X-ray Laser Speckle Technique, The 22nd Annual Meeting of the IEEE Lasers & Electro-Optics Society, (Belek-Antalya, Turkey), October, 2009.

26. K. Nasu, Quasi-particle dynamics and electron-phonon coupling in graphine, 2nd UVSOR Workshop on Low- Energy Photoemission of Solids using Synchrotron Radiation, IMS (Okazaki, Japan), October 3-4, 2009.

27. K. Nasu, Theoretical concepts and perspectives on photo-induced phase transitions, 3rd International Advanced School, “ Molecular Switching and Functional Materials”, University Rennes 1 (Rennes, France), October 26-28, 2009.

28. K. Nasu, Theoretical study on the lattice dynamics of photo-induced nucleation, 5th International Symposium on “Molecular Materials, Electronics, Photonics and Spintronics”, University Rennes 1 (Rennes, France), October 28-31, 2009.

29. 大和田謙二(原子力機構)、X線光子相関分光法による物性研究の原状と今後の展開、ERLサイエンスワークショップ、KEK(つくば)、2009年7月10日

30. 大和田謙二(原子力機構)、コヒーレントX線を利用したリラクサーの時空間階層構造へのアプローチ、第16回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー、岡山大学(岡山)、2009年12月12日

② 口頭発表 (国内会議 17 件、国際会議 9 件)

1. E. Matsushita, Ion conducting mechanism extended from proton diffusion in perovskite-type oxides, 12th International Conference on Solid State Proton Conductors, Uppsala, Sweden, Aug. 17, 2004.

2. E. Matsushita, Theoretical Approach on the Role of LO Phonon in Perovskite-Oxides Type Superconductors, The 24th International Conference on Low Temperature Physics, Florida, U.S.A. Aug. 16, 2005.



3. E. Matsushita, Modeling and Application of Perovskite-like Oxide Based Conduction, The 18th International Symposium on Integrated Ferroelectrics, Honolulu, U.S.A., April 24, 2006.
4. E. Matsushita, A Model of Quantum Paraelectric-Ferroelectric Transition, The 8th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, Tsukuba, May 18, 2006.
5. N.Nakajima, M.Oki, N.Ishimatsu, H.Maruyama, Y.Tezuka(A), K.Ishiji(B), and T.Iwazumi(B), Grad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ., (A)Grad. Sch. of Sci. and Tech., Hirosaki Univ., (B)KEK-PF, Particle-size Dependence of X-ray Raman Scattering of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles, International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2007), Awaji Yumebutai (Hyogo), May 7-11, 2007.
6. E. Matsushita, Application of Proton Diffusion Analysis in Perovskite-Type Oxides, The 16th International Symposium on the Application of Ferroelectrics, Nara, May 29, 2007.
7. E. Matsushita, Analysis of X-Ray Diffraction Pattern in Quasi-Periodic Lattice, The 16th International Symposium on the Application of Ferroelectrics, Nara, May 29, 2007.
8. E. Matsushita, Role of LO Phonon on Pseudo-Gap Phase in High-Tc Cuprate Superconductors, The 25th International Conference on Low Temperature Physics, Amsterdam, Netherlands, Aug. 7, 2008.
9. N. Nakajima, M. Deguchi, N. Ishimatsu, H. Maruyama, K. Ishiji, and T. Iwazumi, A UV-induced uniaxial motion of body-centered titanium ions in perovskite titanates, The 14th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS14), Camerino (Italy), July 26-31, 2009.
10. 成耆英(広大院理)、圓山裕(広大院理)、石松直樹(広大院理)、大崎宏紀(広大院理)、沖 恵 (広大院理)、河上和寿(広大理)、河村直己(SPring-8)、城健男(広大院先端)、村上洋一(東北大院理)、LaMnO<sub>3</sub> の Mn K-吸収端における X 線線二色性の観測、第 19 回日本放射光学会年会および合同シンポジウム、名古屋大、2006 年 1 月 7~9 日
11. 沖恵(広大院理)、中島伸夫(広大院理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、手塚泰久(弘前大)、佐々木俊之(弘前大)、藤田康男(弘前大)、岩本貴徳(弘前大)、石地耕太郎(KEK-PF)、岩住俊明(KEK-PF)、岩木貫((財)化学技術戦略推進機構)、戸田俊行(戸田工業(株))、発光分光による BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の電子状態の粒径依存性、日本物理学会 2006 年秋季大会、千葉大学(千葉市)、2006 年 9 月 23 日~26 日
12. 石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、中島伸夫(広大院理)、成耆英(広大院理)、河村直己(JASRI/SPring-8)、城健男(広大院先端)、村上洋一(東北大院理)、LaMnO<sub>3</sub> の Mn K 吸収端における線二色性測定 II、日本物理学会 2006 年秋季大会、千葉大学(千葉市)、2006 年 9 月 23 日~26 日
13. 沖恵(広大院理)、中島伸夫(広大院理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、手塚泰久(弘前大)、佐々木俊之(弘前大)、藤田康男(弘前大)、岩本貴徳(弘前大)、石地耕太郎(KEK-PF)、岩住俊明(KEK-PF)、岩木貫((財)化学技術戦略推進機構)、黒川晴己(戸田工業(株))、発光分光による BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の電子状態の粒径依存性、第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、広島国際会議場(広島市)、2007 年 1 月 12 日~14 日
14. 出口将貴(広大理)、河上和寿(広大院理)、中島伸夫(広大院理)、石松直樹(広大院

理)、

圓山裕(広大院理)、石地耕太郎(KEK-PF)、岩住俊明(KEK-PF)、本田晋吾(戸田工業(株))、(Pr,Al)置換型 SrTiO<sub>3</sub> 微粒 Ti K-吸収端スペクトルの研究、第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、広島国際会議場(広島市)、2007 年 1 月 12 日～14 日

15. 出口将貴(広大理)、河上和寿(広大院理)、中島伸夫(広大院理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、石地耕太郎(KEK-PF)、岩住俊明(KEK-PF)、本田晋吾(戸田工業(株))、(Pr,Al)置換型 SrTiO<sub>3</sub> 微粒子の Ti K-端吸収スペクトル、日本物理学会 2007 年春季大会、鹿児島大学(鹿児島市)、2007 年 3 月 18 日～21 日

16. (広大院理)、出口将貴(広大院理)、河上和寿(広大院理)、進藤裕子(広大理)、甲斐広樹(広大理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、岩本貴徳(弘前大)、手塚泰久(弘前大)、岩住俊明(KEK-PF)、発光分光によるペロブスカイト型チタン酸化物微粒子の温中島伸夫度依存性、日本物理学会第 62 回年次大会、北海道大学、2007 年 9 月 21～24 日

17. 中島伸夫(広大院理)、ペロブスカイト型チタン酸化物ナノ粒子の発光分光、SPring-8 磁性分光研究会、SPring-8(西播磨)、2007 年 10 月 27 日

18. 出口将貴(広大院理)、河上和寿(広大院理)、進藤裕子(広大理)、中島伸夫(広大院理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、石地耕太郎(KEK-PF)、岩住俊明(KEK-PF)、(Pr, Al)置換型 SrTiO<sub>3</sub> 微粒子 Ti K 端吸収スペクトル II、日本物理学会第 63 回年次大会、近畿大学(東大阪市)、2008 年 3 月 22～26 日

19. 中島伸夫(広大院理)、発光分光によるチタン酸ペロブスカイトの局所構造の研究、第 15 回中国・四国・北九州地区 誘電体セミナー、広島大学(東広島)、2008 年 12 月 13 日

20. 中島伸夫(広大院理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、手塚泰久(弘前大)、岩住俊明(KEK-PF)、共鳴非弾性 X 線散乱によるペロブスカイト型チタン酸化物の局所構造、第 22 回日本放射光学会年会、東京大学本郷キャンパス、2009 年 1 月 9 日～12 日

21. 出口将貴(広大院理)、中島伸夫(広大院理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、石地耕太郎(KEK-PF)、岩住俊明(KEK-PF)、(Pr, Al)置換型 SrTiO<sub>3</sub> 微粒子の光励起発光の研究、第 22 回日本放射光学会年会、東京大学本郷キャンパス、2009 年 1 月 9 日～12 日

22. 中島伸夫(広島大学)、外場印加下におけるチタン酸ペロブスカイトの局所構造の研究、物性研究所短期研究会「高輝度 VSX 光源が切り拓く先端分光と物性研究への展開」、東京大学(東京)、2009 年 7 月 23-24 日

23. 中島伸夫(広島大学)、出口将貴(広島大学)、圓山裕(広島大学)、ペロブスカイト型チタン酸化物における紫外線誘起 Ti 一次元振動、第 16 回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー、岡山大学(岡山)、2009 年 12 月 12 日

24. 磯濱陽一(広島大学)、渡辺剛基(広島大学)、中島伸夫(広島大学)、圓山裕(広島大学)、共鳴X線発光分光による BaTiO<sub>3</sub> の正方晶-立方晶転移の研究、第 16 回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー、岡山大学(岡山)、2009 年 12 月 12 日

25. 大和田謙二(原子力機構)、PZN-9%PT の相転移について、日本物理学会(熊本)、2009年9月27日

26. 松下 栄子(岐阜大工)、リラクサー特性出現条件の理論的考察、第23回強誘電体応用会議(FMA-23)、京都、2006年5月25日

③ ポスター発表 (国内会議12件、国際会議4件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

1. M.Oki, N.Nakajima, H.Maruyama, Y.Tezuka, K.Ishiji and T.Iwazumi, Particle-size dependence of X-ray Raman scattering of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles, The 66-th Okazaki Conference (IWSXR), International Workshop on Soft X-ray Raman Spectroscopy and Related Phenomena, Okazaki, August 17-19, 2006.

2. M.Deguchi, K.Kawakami, N.Nakajima, N.Ishimatsu, H.Maruyama, K.Ishiji(A), T.Iwazumi(A), Grad. Sch. of Sci., Hiroshima Univ., (A)KEK-PF, An X-ray spectroscopic study of red-phosphor (Pr, Al)-doped SrTiO<sub>3</sub> fine particles, International Conference on Inelastic X-ray Scattering (IXS2007), Awaji Yumebutai (Hyogo), May 7-11, 2007.

3. E. Matsushita, Note on Oxygen Isotope Effect and Ferroelectric Transition in Quantum Paraelectrics, The 16th International Symposium on the Application of Ferroelectrics, Nara, May 29, 2007.

4. E. Matsushita, Tc-Enhancement and FCC-A15 Structure Change in C60-Based Superconductors, The 9th International Conference on Materials and Mechanisms in Superconductivity, Tokyo, Sep. 8, 2009.

5. 成耆英(広大院理)、圓山裕(広大院理)、石松直樹(広大院理)、大崎宏紀(広大院理)、沖恵(広大院理)、河上和寿(広大理)、河村直己(JASRI/SPring-8)、城健男(広大院先端)、村上洋一(東北大院理)、LaMnO<sub>3</sub> の Mn K-吸収端における X 線線二色性の観測、第19回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、名古屋大学(名古屋市)、2006年1月7日～9日

6. 河上和寿(広大院理)、出口将貴(広大理)、沖 恵(広大院理)、中島伸夫(広大院理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、石地耕太郎(KEK-PF)、岩住俊明(KEK-PF)、村上洋一(東北大院理)、LaMnO<sub>3</sub> の Mn K-edge XAS の pre-edge 構造の研究、第20回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、広島国際会議場(広島市)、2007年1月12日～14日

7. 中島伸夫(広大院理)、沖 恵(広大院理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、手塚泰久(弘前大)、石地耕太郎(KEK-PF)、岩住俊明(KEK-PF)、発光分光による BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の電子状態の研究、第24回 PF シンポジウム、KEK(つくば市)、2007年3月14日～15日

8. 河上和寿(広大院理)、出口将貴(広大院理)、中島伸夫(広大院理)、石松直樹(広大院理)、圓山裕(広大院理)、石地耕太郎(KEK-PF)、岩住俊明(KEK-PF)、LaMnO<sub>3</sub> の Mn K-吸収端 XAS の pre-edge 構造、日本物理学会第62回年次大会、北海道大学、2007年9月21～24日

9. 中島伸夫(広大院理)、飛田尚寿(広大院理)、出口将貴(広大院理)、柏木裕介(広大理)、圓山裕(広大院理)、手塚泰久(弘前大院理工)、軟 X 線発光分光による d0 およ

び d1 電子系の結晶場励起、日本物理学会 2008 年秋季大会、岩手大学 (盛岡市)、2008 年 9 月 20 日～23 日

10. 柏木裕介 (広大理)、中島伸夫 (広大院理)、石松直樹 (広大院理)、圓山裕 (広大院理)、手塚泰久 (弘前大院理工)、圧電単結晶 PMN-PT の内殻吸収・発光分光法による局所構造の研究、第 15 回中国・四国・北九州地区 誘電体セミナー、広島大学 (広島)、2008 年 12 月 13 日

11. 柏木裕介 (広大理)、中島伸夫 (広大院理)、石松直樹 (広大院理)、圓山裕 (広大院理)、手塚泰久 (弘前大院理工)、圧電単結晶 PMN-PT の内殻吸収・発光分光法による局所構造の研究、第 26 回 PF シンポジウム、つくば、2009 年 3 月 24, 25 日

12. 渡辺剛基 (広島大学)、磯濱陽一 (広島大学)、中島伸夫 (広島大学)、圓山裕 (広島大学)、共鳴 X 線発光分光による PMN-PT 単結晶の電子状態の研究：電場印加効果と温度依存性、第 16 回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー、岡山大学 (岡山)、2009 年 12 月 12 日

13. 磯濱陽一 (広大院理)、渡辺剛基 (広大理)、中島伸夫 (広大院理)、圓山裕 (広大院理)、共鳴 X 線発光分光による BaTiO<sub>3</sub> の正方晶-立方晶転移の研究、第 16 回中国・四国・北九州地区誘電体セミナー、岡山大学 (岡山)、2009 年 12 月 12 日

14. 磯濱陽一 (広大院理)、渡辺剛基 (広大理)、中島伸夫 (広大院理)、圓山裕 (広大院理)、森本理 (広大放射光)、手塚泰久 (弘前大院理工)、昇温下の電場印加 X 線発光分光によるチタン酸ペロブスカイトの局所構造の研究、日本放射光学会、イーグレ姫路、2010 年 1 月 6-9 日

15. 磯濱陽一 (広大院理)、中島伸夫 (広大院理)、渡辺剛基 (広大理)、圓山裕 (広大院理)、手塚泰久 (弘前大院理工)、森本理 (広大放射光)、共鳴 X 線発光分光による BaTiO<sub>3</sub> の正方晶-立方晶相転移、日本物理学会第 65 回年次大会、岡山大学 (岡山)、2010 年 3 月 20～23 日

16. 渡辺剛基 (広大理)、磯濱陽一 (広大院理)、中島伸夫 (広大院理)、圓山裕 (広大院理)、手塚泰久 (弘前大院理工)、共鳴 X 線発光分光による PMN-PT 単結晶の電子状態、日本物理学会第 65 回年次大会、岡山大学 (岡山)、2010 年 3 月 20～23 日

#### (4)受賞・報道等

##### ①受賞

特になし

##### ②マスコミ(新聞・TV等)報道

平成 21 年 11 月 4 日、化学工業日報 5 面「誘電体の熱揺らぎ、直接観察に成功」  
平成 21 年 11 月 4 日、日経産業新聞 11 面「誘電体の電気特性変化、ピコ秒単位で観察」  
平成 21 年 11 月 5 日、日本経済新聞(地方版)15 面「超高速メモリーの開発に道」  
の見出しで Physical Review Letters に発表の論文について報道された。

##### ③その他

特になし

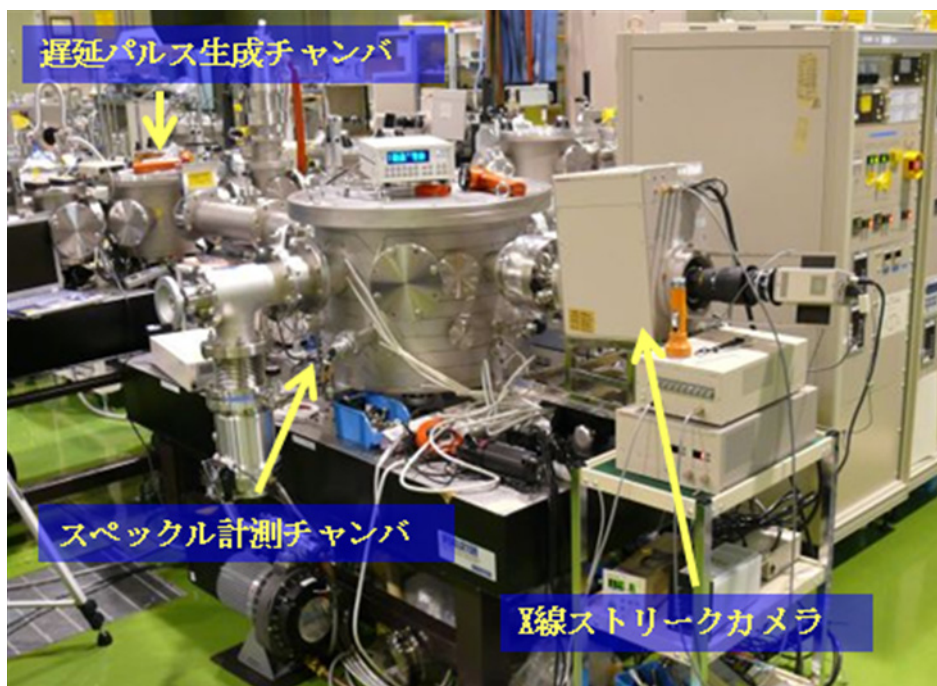
## § 6 研究期間中の主な活動（ワークショップ・シンポジウム等）

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H16/10/13-14	第1回チームミーティング*	関西光科学研究所(木津)	9	平成16年度研究打合せ
H16/12/20-21	第2回チームミーティング*	関西光科学研究所(木津)	13	平成16年度進捗状況報告会
H17/4/25-26	第3回チームミーティング*	関西光科学研究所(木津)	10	平成17年度研究打合せ
H17/9/15-16	第4回チームミーティング*	関西光科学研究所(木津)	7	平成17年度進捗状況報告会
H18/2/22-23	第5回チームミーティング*	関西光科学研究所(播磨)	11	平成17年度研究成果報告会
H18/9/11	軟 X 線レーザーの実験に伴う銅酸化物高温超伝導体のストライプ*に関する懇談会	関西光科学研究所(木津)	9	平成18年度研究打合せ
H18/10/25-26	第6回チームミーティング*	広島大学	12	平成18年度進捗状況報告会
H19/5/1-2	第7回チームミーティング*	東京学芸大学	12	H16年度採択課題・中間評価会に関する打合せ
H19/12/11-12	第8回チームミーティング*	東京学芸大学	10	平成19年度進捗状況報告会
H20/5/9-10	第9回チームミーティング*	東京学芸大学	11	H16年度採択課題・進捗報告会に関する打合せ
H20/10/31-11/1	第10回チームミーティング*	岐阜市文化産業交流センター	11	平成20年度進捗状況報告会
H22/1/13-14	第11回チームミーティング*	東京学芸大学	11	H16年度採択課題・事後評価会に関する打合せ

## § 7 結び

研究構想の段階で高いコヒーレンスを持つ軟 X 線レーザーを利用した新しい分光手法としてスペckル強度時間相関分光法と原子内殻2ホール生成分光法を達成目標として取り上げた。しかし、原子内殻2ホール生成分光法については、実験装置を製作し試行実験も行ったが、軟 X 線レーザーの増力が当初期待していた程には進まず、まだ2ホール生成の検証は成功していない。しかしながら、スペckル強度時間相関分光法については、BaTiO<sub>3</sub> について実験に成功し、PRL に論文を掲載することができた。また、実験装置の論文はRSIに掲載された。PRLの論文は、自由電子 X 線レーザーや高調波 X 線などの単発光源に適用できる、これまでにない新しい分光法の原理

を示しこれを実証し、同時に、 $\text{BaTiO}_3$  の相転移に対してこれまで手の届かなかった領域の新しい知見を初めて提起したものである。中間評価に際し、 $\text{BaTiO}_3$  以外の物質でこの手法の有効性を確認するよう求められたので、リラクサーPMN27%-PT について実験を行い、 $\text{BaTiO}_3$  とはまた異なる分極の緩和特性が得られ、この手法の有効性が確かめられた(論文を準備している)。さらに、この手法は物質の励起過程の研究にも展開可能で、これまで観察手法がないためまったく手のつけられていない未踏領域を拓くことができる。



スペックル強度相関実験装置