

「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」

平成 16 年度採択研究代表者

並河 一道

(東京学芸大学教育学部 教授)

「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」

1. 研究実施の概要

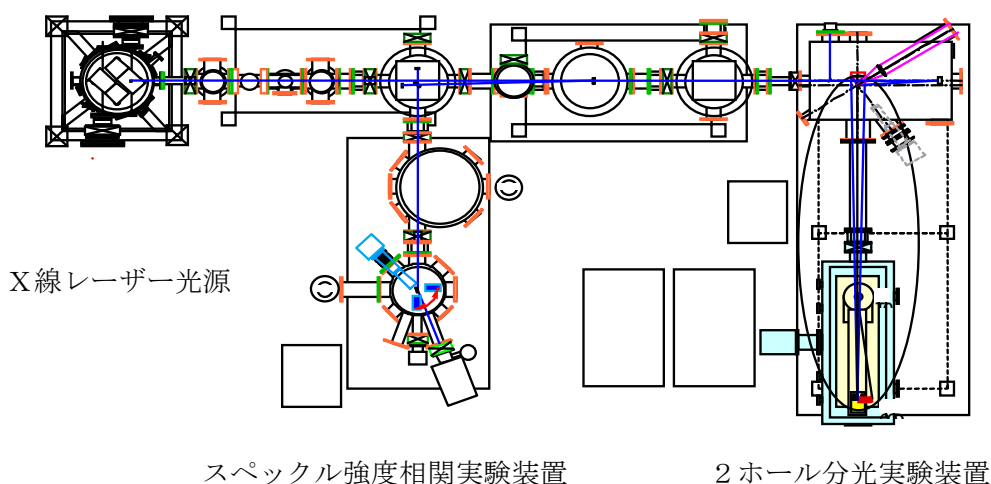
この研究の目的は、プラズマ軟 X 線レーザーの高いコヒーレンス特性を生かして始めて実現できる新しい分光手法の開発である。これらは、誘電体の相転移点付近に出没する分極クラスターなどのナノ構造の動的挙動を調べるスペックル強度時間相関分光法、および銅酸化物高温超伝導体などの強相関電子系における電子相関や交換相互作用などに関する知見を調べる原子内殻 2 ホール生成分光法の構築である。これまで、これらの手法で得られる物性に関する知見の理論的分析を行い、これにもとづき、スペックル強度相関実験装置および 2 ホール分光実験装置の設計・製作を行い、日本原子力研究開発機構関西光科学研究所に設置した。また、この分析にもとづきリラクス特性を持つ誘電体試料および銅酸化物高温超伝導体試料の準備・作成を行ってきた。また一方、軟 X 線レーザーの実験で得られる知見の総合的意義を明らかにして行く目的で、放射光を用いた誘電体の時間相関分光実験および強相関電子系の線 2 色性分光実験を進めてきた。これらの装置を用いて実験を行い、スペックル強度時間相関分光法については成功の見通しが得られたので、今後銅酸化物高温超伝導体などにもこの手法の展開を図りたい。原子内殻 2 ホール生成分光法については現在実験を進めているので、結果を見て、フランス LOA と共同で計画している原子内殻 2 ホール生成検証実験も視野にいて、理論および試料作成サブグループとともに新しい分光手法の確立を図りたい。

2. 研究実施内容

(1) 軟 X 線レーザー G

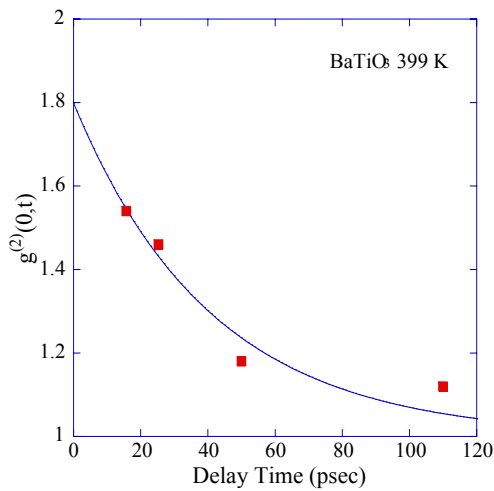
平成 16 年度から平成 17 年度にかけて軟 X 線レーザーを用いたスペックル強度相関実験装置および 2 ホール生成分光実験装置を開発し、関西光科学研究所（日本原子力研究開発機構）に設置した（第 1 図）。本年度は予備実験をおこないつつ改良を加えこれらの装置を立ち上げ、試行実験を行った。スペックル強度相関実験装置は遅延パルス発生装置とスペックル観察装置から成り、遅延パルスの発生はビームスプリッターを用いて入射ビームを 2 つに分けて光学距離の違いを設けて 0 ピコ秒から 250 ピコ程度の時間差で実現してお

り、強度の時間相関はストリークカメラを用いて10ピコ秒程度の分解能で観察できるようになっている。2ホール生成分光実験装置は、2ホール蛍光集光装置と分光分析装置から成り立っている。軟X線レーザーを試料に集光して発生した2ホール蛍光を広帯域反射楕円鏡で集め、透過型回折格子を通してエネルギー分散を行い CCD 上に集光し記録するようになっている。回折格子と CCD の距離が変更されるようになっており、最大距離をとった場合には0.3eV程度のエネルギー分解能を期待できる。

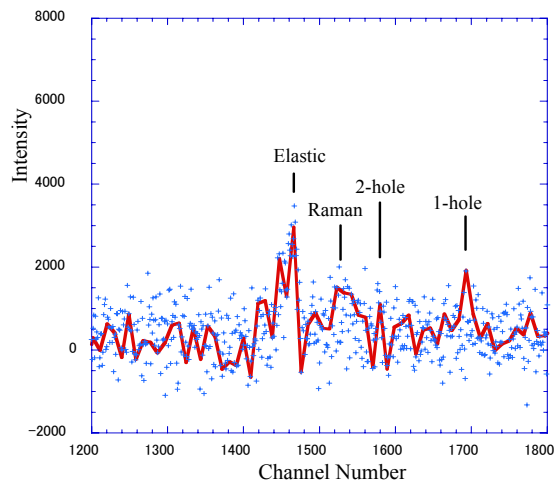


第1図 軟X線レーザー実験装置の配置

スペckル強度相関分光法の試行実験はほぼ成功し、 BaTiO_3 の相転移点付近の常誘電相に短い時間だけ現れる分極クラスターの緩和現象を捉えることが出来た。相転移温度直下から高温側10度の範囲で、相関時間200psecまでの強度相関を測定し、相関の減衰の様子を調べた。この結果、分極クラスターは熱的相関を示し、相関は数10psecで緩和することがわかった(第2図)。一方、2ホール生成分光実験装置を立ち上げ、楕円鏡の調整を含む光学系のアライメント方式を確立した。2ホール生成分光法の試行実験を進め、20ショットのデータを積算し、1次の回折光のスペクトルを調べた(第3図)。図の+印が実測データを表し、曲線は回帰曲線によるフィティングを表す。図の|線は、それぞれ表示されたスペクトルの期待される位置を示している。X線レーザーの輝度が十分でないので、elasticピークを除きまだ確定的なことは言えないが、これらのデータから2ホール生成分光実験の見通しが得られた。



第 2 図 鏡面反射強度の時間相関



第 3 図 1 次の回折強度スペクトル

(2) 理論G

理論グループの役割は、軟 X 線レーザーを用いたスペックル強度相関分光法と原子内殻 2 ホール生成分光法で得られる知見の理論的分析である。スペックル強度相関分光法については、スペックル強度の時間相関が詳細にとらえられるようになる場合に備えて、ペロブスカイト型酸化物の相転移点近傍における時間的・空間的ゆらぎの問題を研究してきた。変位型相転移では、現象論的な相転移の理論を作り変え逐次相転移の相図を導き、常誘電相から強誘電相への転移点直上で見つかった特異なスペックル現象を解明する研究を行ってきた。また、秩序・無秩序型相転移では、微視的理論を開発してリラクサー特性の出現する相図上の領域を導いた。両者を総合することによりペロブスカイト型酸化物の混晶で出現するリラクサー特性やモルフォトロピック濃度境界の判定条件を解明した。

一方、原子内殻 2 ホール生成分光法については、3 d 遷移金属の 3 p 軌道間のクーロン斥力を考慮して内殻 2 ホール生成状態におけるエネルギー準位の評価を行い、原子内殻 2 ホール生成分光法から得られ情報を考察して実験の方向性を示した。また、内殻 2 ホールの存在下における 3 d 伝導電子の動的挙動を評価するため、多電子用経路積分法による非マルコフ型の量子モンテカルロ法を開発し、正確詳細な理論的計算を行っている。

(3) 試料G

試料作成グループの役割は、良質な測定試料を作成し、X 線レーザーG や放射光 G の実験に提供することである。本年度の目標の一つ目は、強相関電子系材料である銅酸化物高温超伝導体とバナジウム酸化物の単結晶の育成である。本プロジェクトで導入したフローティングゾーン (FZ) 装置を用いてビスマス系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ および SrVO_3 の単結晶を育成した。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ については、FZ 法で単結晶を育成することによって金属的な温度依存性を示す試料を作成することが可能になった。X 線レーザーグループがフランスの LOA で行う原子内殻 2 ホール生成実験に用いる SrVO_3 については、今の

ところ、結晶性の制御まで至っておらず、今後の課題である。本年度の目標の2つ目は、鉛酸化物ペロブスカイトのリラクサー試料 PZN-PT91/09 単結晶試料の育成である。融液ブリッジマン法でリラクサー特性を示す PZN-PT91/09 単結晶試料の育成を行い、育成された結晶の部位による Ti 濃度の変化と誘電率の関係を調べた。育成した試料の切片の表面を化学エッチングした試料の表面を走査電顕で調べたところ、ドメイン構造と思われる縞模様を観察した。目視される数百ミクロンのドメイン構造の中に数百ナノメートルサイズのドメイン構造があり、さらにその中に数十ナノメートルサイズのドメイン構造があり、さらにまたその中に数ナノメートルサイズのドメイン構造が入れ子ようになっていることが分かった。

(4) 放射光G

放射光実験 G の役割は、軟 X 線レーザーG の実験と相補的・補完的な実験をおこない、軟 X 線レーザーG が進めている実験で得られる知見の総合的意義を明らかにして行くことである。この目的のため、放射光グループは誘電体の時間相関分光実験および強相関電子系の線 2 色性分光実験を進めてきた。PZN-PT を試料として、放射光をもちいて、スペックルの観察を行い、数十ナノメートルサイズのドメイン構造によるスペックルを観察し、これのフーリエ変換像を再生できた。感度と分解能の向上を図るため KB ミラーを用いてスペックル観察装置の改良をすすめている。また、スペックル像の強度相関の実験を進めて数マイクロ秒の時間相関が測れるようになった。装置の安定性の向上のため電場揺動による試験を行い、ピエゾ共振による強度増大を観察した。一方、強相関電子系のマンガン化合物、 LaMnO_3 の線 2 色性スペクトルの測定を進め軌道分布の異方性に関する知見を得てきた。線 2 色性スペクトルは結晶の歪みに敏感で、ヤーンテラー歪みによる LaMnO_3 の電子状態の変化を反映することが分かった。また、粒子サイズで Ti の位置が変位する BaTiO_3 ナノ粒子を試料に発光分光の実験を行い、発光分光が変位に敏感であることがわかった。これらの結果は、X 線レーザーの実験結果の解釈に有効に利用できる。

(5) 全体総括

これまで前後 5 回のグループミーティングを行ない、これらの研究成果を発表し、各サブグループの役割分担と全体計画との関係を明白にしつつサブグループ間の協力関係を構築してきた。

3. 研究実施体制

(1)「並河(学芸大)研究」グループ

①研究分担グループ長:並河 一道(東京学芸大学教育学部 教授)

②研究項目

・研究総括

(2)「並河(光量子)研究」グループ

①研究分担グループ長: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 第一種客員研究員)

②研究項目

- ・軟 X 線瞬間スペック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研究分担グループ長: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ユニット ユニット長)

②研究項目

- ・ X線スペックル時間相関分光装置の立ち上げ、SPring-8 の原子力機構専用ビームライン BL22XU にマイクロビームX線スペックル時間相関計測システムを立ち上げリラクサー誘電体のドメイン揺らぎの時間相関観測

(4)「圓山研究」グループ

①研究分担グループ長:圓山 裕(広島大学大学院理学研究科 教授)

②研究項目

- ・ 誘電体の相転移における局所構造変化と電子状態の研究
- ・ 局所歪みと固体中の低エネルギー励起との相関

(5)「那須研究」グループ

①研究分担グループ長: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)

②研究項目

- ・ 遷移金属 3d 電子間クーロン相関に関する経路積分理論の確立
- ・ BaTiO₃の強誘電相転移点直上でのナノ・ドメイン動力学

(6)「松下(栄)研究」グループ

①研究分担グループ長:松下 栄子(岐阜大学工学部 教授)

②研究項目

- ・ BaTiO₃の相転移点近傍におけるスペックルの解析
- ・ リラクサー特性の出現条件の解明

(7)「渡辺研究」グループ

①研究分担グループ長:渡辺 恒夫(東京理科大学基礎工学部 教授)

②研究項目

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導体単結晶の育成
- $(\text{Sr},\text{Ca})\text{VO}_3$ 単結晶の育成
- $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$ および $(\text{La},\text{Ba})_2\text{CuO}_s$ 単結晶の育成

(8)「松下(三)研究」グループ

①研究分担グループ長:松下 三芳(JFE ミネラル(株) 部長)

②研究項目

- PZN-PT、PMN-PT などの試料作成と物性の測定

4. 研究成果の発表等

(1)論文発表(原著論文)

- 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.”, to be published in Trans. MRS-J Vol.32 2007 No.1~4.
- Z. Guo, R. Tai, H. Xu, C. Gao, H. Luo, G. Pan, C. Hu, D. Lin, R. Fan, 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” Journal of Applied Physics 101, 053505 (2007).
- Z. Guo, R. 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 $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.28\text{PbTiO}_3$ Relaxor Ferroelectrics by means of Synchrotron Radiation X-ray Diffraction” CP879, Synchrotron Radiation Instrumentation: Ninth International Conference (2007) 1849-1852.
- Y. Yoneda, K. Suzuya, S. Kohara and J. Mizuki, “Local Structure of Relaxor $\text{Pb}(\text{In}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Ferroelectrics.” J. Apply. Phys. 100, 093521 (2006).
- Y. Yoneda, Y. Okajima, H. Takeda, T. Shiosaki and J. Mizuki, “X-ray topography on Piezoelectric $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ Single Crystal.”, Trans. of Materials Research Soc. of Japan 31, 7 (2006).
- Jianguang Han, Kai Ji, Zhiyuan Zhu and Keiichiro 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).
- Kenji Yonemitsu and K.Nasu, ”Theory of photo-induced phase transitions”, J.Phys. Soc. Jpn. 75(2006) 011008(1-8).
- K.Nasu, “Theories for photoinduced structural phase transitions”, (Yukawa Hall, Kyoto Univ., Japan), 85 (2006)764-821.

- Y. Qiu, K. Nasu, and C. Q. Wu, “Relaxation of ferroelectric domains in photoexcited three-dimensional SrTiO_3 ”, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 064103.
- E. Matsushita and S. Uno, “Role of LO Phonon in Perovskite-Type Superconductors”, *Low Temperature Physics*, AIP, vol. CP850, pp. 547–548 (2006).
- E. Matsushita and S. Segawa, “A Model of Quantum Paraelectric–Ferroelectric Transition”, *Ferroelectrics*, vol. 347, pp. 1–6 (2007).
- Matsushita and H. Senki, “Application of Proton Diffusion Analysis in Perovskite-Type Oxides”, *Ferroelectrics* (2007) in press.
- E. Matsushita and N. Nakamura, “Analysis of X-ray Diffraction Pattern in Quasi-Periodic Lattice”, *Ferroelectrics* (2007) in press.
- E. Matsushita and S. Segawa, “Note on Oxygen Isotope Effect and Ferroelectric Transition in Quantum Paraelectrics”, *Ferroelectrics* (2007) in press.
- E. Matsushita and K. Ozawa, “Aspect on Relaxor Behavior and Phase Boundaries in Ferroelectric Mixed Crystals”, *Phase Transition* (2007) to be published.