

「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実現できる新しい固体分光手法の開発を目的としている。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等、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等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が得られる原子内殻2ホール生成分光法の構築である。これまで、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の設計・製作を行い、関西光科学研究所（日本原子力研究開発機構）に設置した。スペckル強度時間相関分光法では、 $\text{BaTiO}_3$  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い、相転移点近傍における分極クラスターの動的挙動の解明に成功した。この実験の成功によって、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。今年度は、この手法を量子常誘電体の分極クラスター、TTF-TCNQの電荷密度波、銅酸化物高温超伝導体のストライプ構造などに適用していく準備として、スペckル強度相関が多数のqベクトルで同時に測定できるように、CCDを用いた測定法を試行した。また、原子内殻2ホール生成分光法については、現在、原子力機構でプラズマ軟X線レーザーの高繰り返し化と強度増大が進んでいるので、フランス LOA で予定している原子内殻2ホール生成検証実験の結果も見て、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。また、軟X線レーザーの実験で得られる知見の位置づけ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発光分光実験を進めた。

## 2. 研究実施内容(文中にある参照番号は4.(1)に対応する)

### [1] 軟X線レーザーグループ

軟X線レーザー実験グループ（光量子並河研究グループ）では、軟X線ストリークカメラを用いた時間相関分光装置を開発し、原子力機構関西研究所に設置した。この装置を用いて、 $\text{BaTiO}_3$  の分極クラスターによるスペckル強度の時間相関測定実験に成功にした。

こ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ック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。その結果、 $\text{BaTiO}_3$ の熱力学的強誘電相転移を励起される分極の空間広がりである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  $T_c$  の前後には連続的に相転移の前駆現象が現れ、 $T_c$  の5度高温側で、臨界緩和が出現し、緩和時間は極大で80ピコ秒程度になることが明らかになった。この手法は量子常誘電体の分極クラスター、TTF-TCNQの電荷密度波、銅酸化物高温超伝導体のストライプなどの動的振る舞いの研究に展開することができる。この目的で、特定の空間周波数成分について分極クラスターの緩和分光測定ができるよう、図のように装置を改造した。この装置では、2連パルスのそれぞれのパルスによるスペックル像をCCD上で左右にずらして1つの画面に記録することができ、これらの画像からいろいろな散乱ベクトル $q$ について強度の時間相関が求められる。試行実験を行った結果、この方式で緩和時間の温度依存性が再現され、この方式がうまく機能することが分かった。

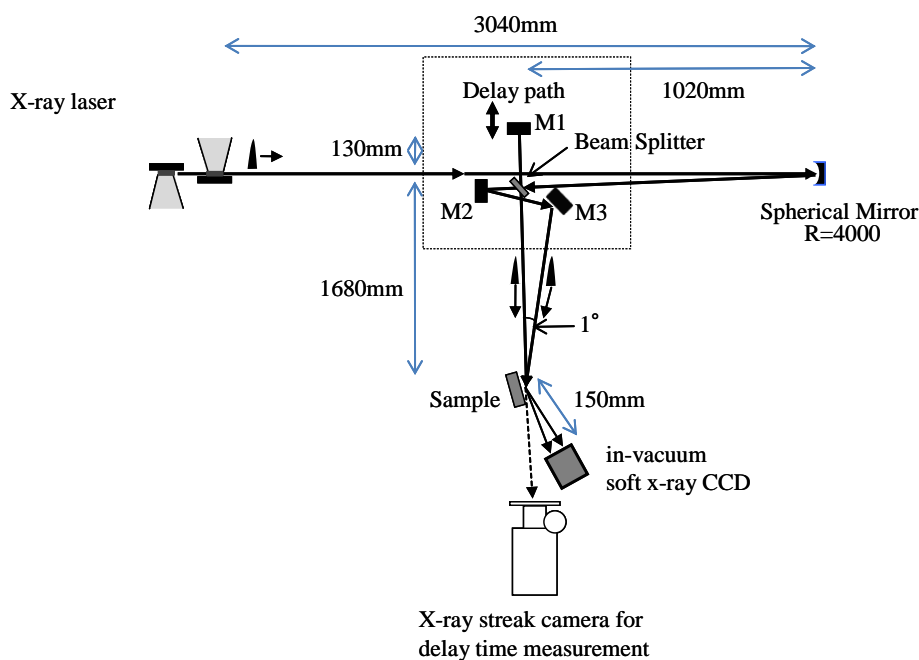


図 CCD を用いたスペックル強度時間相関測定

一方、原子内殻2ホール分光については、軟X線集光用のスーパーワイドバンド楕円鏡、透過型回折格子および真空用軟X線 CCD カメラを用いた内殻2ホール生成分光装置を製作し、関西光科学研究所に設置した。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ を試料として行った実験で、散乱スペクトルを観察した限り、装置はうまく機能することが確かめられたが、ダブルターゲット方式の軟X線レーザーの強度が不足しているため内殻2ホール生成の最終確認を行うまでには達していない。しかしながら、現在、原子力機構ではプラズマ軟X線レーザーの新

しい方式の強度増大が準備されているので、高繰り返しプラズマ軟X線レーザーを利用してS/N比の向上を図り原子内殻2ホール生成の見通しをたて、フランスLOAで予定している原子内殻2ホール生成検証実験の結果も見て、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〕理論グループ

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。BaTiO<sub>3</sub>の相転移点付近における分極クラスターの緩和については、軟X線レーザー実験グループの実験の結果を踏まえて研究代表者との間で議論を行い、「3次元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」を展開した<sup>(2,3,4)</sup>。コヒーレンストX線波数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を於いて照射された同形のパルスでアンチストークス・ラマン過程として波数qの強誘電モードを吸収して、これらの散乱X線の強度の相関を観測する事で、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できることを示した<sup>(11)</sup>。量子モンテ・カルロ法のプログラムを開発して、これらの散乱過程に現れる強誘電モードのグリーン関数を計算した<sup>(14)</sup>。同じ方法は、電荷密度波状態における非線形電荷揺らぎ、等に対しても応用可能であり、発展が期待される。また、強相関係物質の相転移点近傍で現われる、時間的・空間的ゆらぎに関する解析理論を進展させた。酸化物高温超伝導体(ex. (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>)において、軽いO(酸素)の振動が作る光学フォノン(LO)の役割を取り入れた、実空間表示の超伝導理論式を導出し、La系、Y系、Bi系の群ごとに異なるT<sub>c</sub>の同位体効果を統一的に説明した。さらに、強誘電性相転移の光学フォノン(TO)と対比しながら、光学フォノンが格子歪と結合してできた擬粒子、バイポーラロンのボーズ凝縮による超伝導メカニズムを提唱し、低温物理国際会議(オランダ)で発表した。この理論により、銅酸化物高温超伝導体の超伝導は電子相関の強い超伝導であることや、擬gapの正体、1/8異常も同時に説明できた<sup>(12)</sup>。

## 〔3〕放射光実験グループ

放射光実験グループの役割は、軟X線レーザーグループの実験と相補的・補完的な実験をおこない、軟X線レーザー実験グループ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、放射光実験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分光実験を進めてきた。水木研究グループでは、散乱X線強度がドメインのゆらぎに対して敏感になるよう、KBミラーを用い7mradのアクセプタンスを実現し、集光径はワーキングディスタンスを200mm確保した上で回折限界集光70x70nm<sup>2</sup>を達成し、リラクサー強誘電体の立方晶-正方晶転移点近傍の強度ゆらぎ観測を試みた。その結果、転移点より上では大きな強度ゆらぎが観測され、転移点以下の正方晶ではそのゆらぎは大幅に減少している事が確認された。誘電率とX線回折を同時に計測し強誘電ナノドメインの振る舞いを詳細に調べた結果、誘電率の主な起源が散漫散乱を与えるPNRである事がわかった。PNRの集合した100nmクラスの強誘電ドメインの空間配列(空間自己相関)の情報を与えるスペックルパターンの二次元フーリエ像は降温によ

って劇的に変化し、X線の空間コヒーレンス長程度にまでドメインが成長し、Tcをまたぐとドメイン構造が消失する事が分かった。また、Tc近傍の構造ゆらぎは非常に大きく、この臨界ゆらぎはわずかな摂動で大きく応答する巨大応答の起源と考えられる。

圓山研究グループでは、UV照射に因る発光現象について、(Pr, Al)置換型 SrTiO<sub>3</sub>微粒子と SrTiO<sub>3</sub>量子常誘電体の Ti K-edge の XAS 測定<sup>9)</sup>と X線構造解析を行った。また、UV励起光を分光した場合の XAS スペクトル構造の変化を観測した。その結果、励起光の照射-非照射による差分スペクトル強度と励起光波長との相関が確認された。UV照射に因る構造変化を詳細に調べるために、試料に UV を照射-非照射の状態で行った粉末X線回折実験を SPring-8 BL02B2 で行った。その結果、電荷の異方的分布を可視化することによって Ti の一軸振動が明らかになった。

#### [4] 試料作成グループ

試料作成グループの役割は、良質な測定試料を作成し、軟X線レーザー実験グループや放射光グループの実験に提供することである。試料作成グループは、既にそれぞれの試料作成技術を確立しており、現在作成できる範囲の試料については実験グループにいつでも試料を提供できる体制にある。これまで、試料作成グループは、銅酸化物高温超伝導体 Ba<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8.2</sub>F<sub>1.8</sub> および La<sub>1.875</sub>Ba<sub>0.125</sub>CuO<sub>4</sub> を作成し、軟X線時間相関分光装置の立ち上げの際のスペックル観察用、および内殻2ホール生成分光装置の立ち上げの際のX線ラマン散乱観察用として軟X線レーザー実験グループへ提供してきた。試料作成グループは、また、強誘電体リラクサーPZN-PT を作成し、放射光実験グループへ提供してきた。渡辺研究グループは、動的電荷ストライプのスペックル実験用試料としてアンダードープ領域の銅酸化物高温超伝導体単結晶の育成と、フランス LOA における2ホール生成実験用試料としてバナジウム酸化物の単結晶の育成とを行った。軟X線レーザー実験グループおよび放射光実験グループの測定装置および測定手法の開発の進展に応じて銅酸化物高温超伝導体試料を提供できる態勢にある。松下(三)研究グループは、PMN-PT の PT 組成変動低減による組成均一圧電単結晶育成などを実施し、軟X線レーザー実験グループおよび放射光実験グループへ時間相関分光用試料として強誘電体リラクサー試料を提供できる態勢にある。

### 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、教授)
  - : 水木 純一郎((独)日本原子力研究開発機構、副部門長)
  - : 圓山 裕(広島大学大学院、教授)
  - : 松下 栄子(岐阜大学、教授)
  - : 渡辺 恒夫(東京理科大学、教授)
  - : 松下 三芳(JFE ミネラル(株)、部長)

#### ② 研究項目:

- (a) X線レーザー実験の指導、チーム・ミーティングの主催、海外の軟X線レーザー実験施設との研究協力。
- (b) ペロブスカイト型酸化物の相転移に関する理論的研究。
- (c) 銅酸化物高温超電導体結晶の作成、PZN-PT、PMN-PT 試料の作成。
- (d) X線スペckル強度時間相関分光実験。
- (e) 誘電体および高温超伝導体を試料としたX線線2色性分光およびX線発光分光の実験。

(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、第一種客員研究員)
- ② 研究項目:
  - (a) 軟X線スペckル強度相関分光法の実験的研究
  - (b) 原子内殻2ホール生成分光法の実験的研究

(3) 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、教授)
- ② 研究項目:
  - 軟X線レーザー実験グループの実験結果の解釈と理論的計算

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. K. Yonemitsu and K. Nasu, Theory of photoinduced phase transitions in itinerant electron systems, Physics Report ( Elsevier ), 465, Issue 1 (2008) Pages 1-60.
2. K. Ishida and K. Nasu, Multi-fractal analysis of photo-induced cooperative phenomena, J.Phys. CM 20 (2008) 025212 (1-5).
3. K. Ishida and K. Nasu, Nonlinearity in the dynamics of photoinduced nucleation process, Phys. Rev.Lettres, 100 (2008) 116403 (1-4).
4. K. Ishida and K. Nasu, Quantum pattern formation dynamics of photoinduced nucleation, Phys. Rev. B 77 (2008) 214303 ( 1 -10 ).
5. 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.
6. J. Yu, K. Ji, C. qin Wu and K. Nasu, Coexistence of localization and itineracy of electrons in boron-doped diamond, Phys Rev B 77 (2008) 045207(1-5).
7. K Ji and K.Nasu et al, 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).

8. 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).
9. 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.
10. K. Ohwada, K. Hirota, H. Terauchi, T. Fukuda, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, J. Mizuki, H. Ohwa and N. Yasuda, Intrinsic ferroelectric instability in Pb(In<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> revealed by changing B-site randomness: Inelastic x-ray scattering study, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 094136.
11. 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 (2008), 395-403.
12. E. Matsushita and K. Hirayama, Role of LO Phonon on Pseudo-Gap Phase in High-Tc Cuprate Superconductors, *J. of Physics CS* 150 (2009) 052158 (1-8).
13. 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 photo induced phase transitions, *Molecular electronic and related materials- Control and probe with light*, ed by N. Toshio, (July, 2008, Trans-world Research Network Publisher, Kerala, India), in press.
14. 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*, (18 December, 2008), in press.

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数：0 件（CREST 研究期間累積件数：0 件）