

「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、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。これらはプラズマ 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手法である。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クサー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、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いる。今後は、スペックル強度時間相関分光実験および原子内殻 2 ホール生成分光実験を関西光科学研究所で行ない、チームミーティング等により各サブグループの協力を得て、新しい分光法手法を確立していく予定である。

2. 研究実施内容

(1) X線レーザーG

平成 16 年度から平成 17 年度にかけて 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。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最短 10 ピコ秒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。スペックル観察装置の動作試験として銅酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ を用いて常伝導状態と超伝導状態のスペックルの観察を行なった。また、遅延パルス発生装置の動作試験としてストリークカメラを用いて遅延パルスの発生試験を行った。2 ホール生成分光実験装置

は、試料として NiO および $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{8.2}\text{F}_{1.8}$ を用いて行った 2 ホール生成分光の予備実験の結果にもとづき設計・製作したもので、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。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 の距離が変えら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。実験装置はほぼ完成したので、理論サブグループおよび試料作成グループとの連携のもと、装置の試験を兼ねて、X 線の非弾性散乱を観察して強相関の本質にかかわる電子状態のゆらぎの性質を調べる実験を準備している。

(2) 理論 G

X 線レーザーを用いたスペックル分光実験で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に関する諸問題を研究してきた。具体的には、 BaTiO_3 の逐次相転移の理論を作り変え、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、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つつある。一方、量子常誘電体と呼ばれている SrTiO_3 や KTaO_3 等の 3 次元ペロブスカイト結晶を対象として光誘起常誘電性相転移の研究を行い、その本質が、電子を内包し、不断に遥動しながら伝導する強誘電性ドメインとして理解できることを明らかにした。また、内殻ホールの存在下における 3 d 伝導電子の動的挙動について多電子用経路積分法を用いて正確詳細に理論的計算を行っている。

(3) 試料 G

融液ブリッジマン法および溶液ブリッジマン法でリラクサー特性を示す PZN-PT および PMN-PT 単結晶の育成を行い、誘電特性を調べた。PZN-PT については目視されるドメイン構造の中に数百 nm サイズのマイクロなドメイン構造を観察した。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。高圧合成法 (6Gp, 1500°C) で多層型超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 、頂点フッ素多層型超伝導体 $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{8.2}\text{F}_{1.8}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ の作成を行った。多層型超伝導体 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と頂点フッ素超伝導体 $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{8.2}\text{F}_{1.8}$ については・SR で局所磁性を調べた結果、超伝導と反強磁性の共存が見られた。

(4) 放射光 G

PZN-PT を試料として、放射光をもちいて、数百 nm サイズのドメイン間の干渉によるスペックル像について温度変化を調べ、ドメインのゆらぎ、サイズの変化、消失にともなう変化として理解できる現象を観察した。この現象の時間相関の測定を試み、ドメインのゆらぎの温度変化を示す兆候を見出した。強相関電子系のマンガ化合物、 KMnF_3 、 LaMnO_3 などの線 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。 LaMnO_3 については蛍光 X 線発光分光測定を予定している。

(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

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）
- ② 研究項目：研究総括

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 ホール生分光装置の開発

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：放射光スペックル時間相関計測法の確立

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、教授）
- ② 研究項目：放射光による線二色性の予備実験

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：強相関係物質の内殻 2 ホール分光法に関わる分析

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、教授）
- ② 研究項目：誘電体の相転移の機構に関する軟 X 線瞬間スペックル時間相関分光法の分析

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、教授）
- ② 研究項目：多層型銅酸化物高温超伝導体の試料作成と物性の測定

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. 主な研究成果の発表

(1) 論文（原著論文）発表

- Qiu Yu and K. Nasu, “Theory of super-para-electric large polaron for gigantic photo-enhancements of dielectric constant and electronic conductivity in SrTiO_3 ”, Journal of Physics, Conference Series **21** (2005)1-6
- K. Tokiwa, H. Okumoto, S. Kono, S. Iga, K. Takemura, T. Watanabe, A. Iyo and Y. Tanaka, “Crystal Growth of Multi-Layered $\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{10}(\text{O},\text{F})_2$ (F-0245)” Superconductor Under High Pressure International Journal of Modern Physics B 19 No. 1-3 (2005) 263-266
- K. Ohwada et al., “Spatial Distribution of the B-site Inhomogeneity in an as-grown $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Single Crystal Studied by a Complementary Use of X-ray and Neutron Scatterings.”, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 024606 (2006)