

「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情報を得る原子内殻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、関西光科学研究所（日本原子力研究開発機構）に設置した。平成19年度には、 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、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。今後、銅酸化物高温超伝導体などにもこの手法を適用し展開を図りたい。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、フランス LOA と共同で準備している原子内殻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。

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、平成16年度から平成17年度にかけて、関西光科学研究所に軟X線ストリークカメラを用いた時間相関分光装置を設置し、平成18年度には、遅延パルス生成部分に改良を加えた実験装置を完成した。平成19年度にはこの装置を用いて、 BaTiO_3 の分極クラスターによるスペックル強度の時間相関測定実験を実施した。この実験の成功によって、2連パルスで励起状態の生成と吸収を行いその間の緩和過程を強度の時間相関で調べるという、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。その結果、常誘電相と強誘電相が T_c で截然と置き変わる BaTiO_3 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、熱力学的な転移温度 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40ピコ秒程度になることが明らかになった。平成19年度の追加予算で装置を改造し、2連パルスのスペックル像を CCD を2分割して記録し、有限の散乱ベクトルを持つ強度の時間相関を求め、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ができるように準備を進めている。この手法は量子常誘電体の分極クラスター、強誘電体リラクサー PZN-PT の分極ナノドメイン、銅酸化物高温超伝導体のストライプなどの動的振舞いの研究に展開することができる。

一方、原子内殻2ホール分光については、平成18年度に軟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。ダブルターゲット方式の軟X線レーザーの強度不足のため内殻2ホール生成の最終確認を行うまでに至らなかったが、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 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、平成18年度末までには、光源が十分調整されるならば、内殻2ホール分光の結果の得られる段階に達していた。軟X線レーザーの強度が期待されていたほど強くないので、とりあえず、内殻2ホール生成の確認を目標として、アライメント方式に改良を加え、平成20年4月現在、 NiO を試料として内殻2ホール生成の試行実験を行っている。また、平成20年度秋期には、フランス LOA で、量子常誘電体 SrTiO_3 を試料に、LOA のX線レーザー（波長 32.8nm, コヒーレントフォトン $\sim 10^{11}$ 個）を利用して2ホール生成の試行実験を行う予定である。平成20年度後期には、これらの実験の成果を踏まえて光学系の改良を行い信号の S/N 比と分解能の向上を図り、銅酸化物高温超伝導体を試料として、解析に耐えるスペクトルを得ることを目標として実験を行いたい。

(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_3 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数度の議論を行い、「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⁽¹⁻³⁾。量子モンテ・カルロ法のプログラムを開発して本格的実験の成果を取り入れた数値計算を実行した⁽⁴⁻¹⁰⁾。また、誘電体の構造相転移の一般論を展開して、逐次相転移とモルフォトロピック相境界との関連をまとめた相図を作成した^(11,12)。 BaTiO_3 と PbTiO_3 の相転移の違いを理論的に解釈した結果、X線レーザーの実験データと照合し、数値解析に入れる段階に達している。2ホール分光については、これまで、実験から期待できる情報について分析を進め、実験の方向性を示してきたが、軟X線レーザー実験グループの実験結果が得られていないため実験に即した計算はまだ実行していない。内殻2ホールの存在下における3d伝導電子の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、必要に応じて、数値計算ができるようにした。平成20年度には、軟X線レーザー実験グループの実験結果を踏まえて、強相関電子系について2ホール分光理論を構築し、銅酸化物高温超伝導体に関する新たな知見を得ることを期待している。

(3) 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 $\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{8.2}\text{F}_{1.8}$ および $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ を作成し、それぞれ、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。また、放射光実験グループへ強誘電体リラクサーPZN-PTを作成し提供してきた。平成19年度には、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ブ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手がけた。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た。平成20年度の実験についても、渡辺研究グループは軟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し、松下(三)研究グループも、試料組成の範囲に関し若干の制約があるが、必要な仕様の強誘電体リラクサー試料を作成して提供できる態勢

にある。

(4) 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線2色性分光実験を進めてきた。水木研究グループでは、ペロブスカイト B サイトの秩序度を変えることにより反強誘電から強誘電まで変化する $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ においてX線非弾性散乱を行った⁽¹⁾。鉛ペロブスカイトリラクサーにおいては強誘電不安定性と反強誘電不安定性の共存が本質で、B-site randomnessによってどのゾーンでより不安定化するかが決まっていることが分かった。また、それらの不安定性はAサイト Pb イオンの Off-Centerness に起因することが分かった。圓山研究グループでは、X線線2色性(XLD)によって Mn K-吸収端の Jahn-Teller 歪みと 3d 軌道秩序の起源を議論した。第一原理計算によるバンド計算から、K-吸収端 XLD は 4p-伝導バンドの異方性を反映し、局所歪みを反映することが分かった。また、Mn K-吸収端 XAS のアジマス角依存性と K_{α} -共鳴発光分光の励起光エネルギー依存性から、K-吸収端 XAS の pre-edge 構造に関する E1 及び E2 遷移の寄与を実験的に検証した。また、 BaTiO_3 ナノ粒子における Ti の変位と電荷移動(CT)励起との相関を検証した。X線回折と CT 励起の粒径依存性から構造変化、Ti の変位、誘電特性の関係を研究した。関連物質の(Pr, Al)置換型 SrTiO_3 微粒子について、発光現象と Ti の変位に関する分光学的検証を行った。総括班に属する Tai らは、放射光を用いて誘電体リラクサーPMN-PT のスペックルを調べ、リラクサーにおける分極ナノ構造の挙動を議論した^(2,3)。

(5) 全体の総括

これまで前後8回のチーム・ミーティングを行い、各研究グループの研究状況を発表し、各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、グループ間の協力関係を構築してきた。平成19年度には、軟X線レーザー実験グループの強度相関分光法が成功し、解析に耐える実験結果が得られたので、理論グループと測定法の基礎および BaTiO_3 の相転移に関する議論を具体的にを行うことができ、ようやく研究チームを構成している成果が得られた。これは、今後、実験が進展したときのグループ間の協力関係のあり方の規範と見ることができる。

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)

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、ユニット長)

研究分担グループ長:圓山 裕(広島大学大学院、教授)

研究分担グループ長:松下 栄子(岐阜大学、教授)

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

(1) 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

(2) ペロブスカイト型酸化物の相転移に関する理論的研究

(3) 銅酸化物高温超電導体結晶の作成

(4) X線スペckル強度時間相関分光実験

(5) 局所歪みと電子状態に関する線2色性分光の有効性の検証

(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

(1) 軟X線瞬間スペckル強度時間相関実験

(2) 原子内殻2ホール生成分光実験

(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)「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

・リラクサー試料の作成

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

理論グループ

- (1) Y. Qiu, K. Nasu, and C. Q. Wu, "Relaxation of ferro-electric domains in photo-excited three-dimensional SrTiO_3 ", Phys. Rev. B 75 (2007) 064103.
- (2) K. Ishida and K. Nasu, "Coherent dynamics of photo-induced nucleation processes", Phys. Rev. B 76 (2007) 014302 (1-7).
- (3) 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.
- (4) Y. Qiu, K. Nasu and C. Q. Wu, "Sextic anharmonicity and ferroelectric domains in photoexcited SrTiO_3 at low temperatures", New Journal of Physics (IOP) 9 (2007)320(1-8).
- (5) 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).
- (6) 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).
- (7) 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, Volume 13, Issue 6 (2007).
- (8) K. Ishida and K. Nasu, "Multi-fractal analysis of photo-induced cooperative phenomena", J.Phys. CM, 20(2008)025212(1-5).
- (9) K. Ji and K. Nasu, "Isotopic shift in angle-resolved photoemission spectra of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ due to quadratic electron- phonon coupling", Physics Letters A 372(2008) 524-528.
- (10) 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).
- (11) E. Matsushita and K. Ozawa, "An Aspect on Relaxor Behaviors and Phase Boundaries in Ferroelectric Mixed Crystals"; Phase Transitions, Vol. 80, pp. 887-899 (2007).
- (12) E. Matsushita and S. Segawa, "A Model of Quantum Paraelectric-Ferroelectric Transition"; Ferroelectrics, Vol. 347, pp. 1-6 (2007).

放射光実験グループ

- (1) K. Ohwawa, K. Hirota, H. Terauchi, T. Fukuda, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, J. Mizuki, H. Ohwa and N. Yasuda, "Intrinsic ferroelectric instability in $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ revealed by changing B-site randomness: Inelastic x-ray scattering study", *Phys. Rev. B* 77, 094136/1-8 (2008).
- (2) 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, K. Namikawa, "Study of the microscopic structures in $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.28PbTiO_3 relaxor ferroelectrics by means of x-ray diffraction" *J. Appl. Phys.*, 101, 053505 (2007).
- (3) Z. Guo, R. Z. Tai, H. Xu, C. Gao, G. Pan, H. Luo, C. Hu, K. Namikawa, "X-ray probe of the polar nanoregions in the relaxor ferroelectric $0.72\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.28PbTiO_3 " *Appl. Phys. Lett.*, 91, 081904 (2007).