

X線光子相関(強度ゆらぎ)分光による物性研究の現状と今後の展開

ドメインの時空間相関の解明による超感受率の理解

日本原子力研究開発機構
量子ビーム応用研究部門
大和田謙二

2009/7/17

ERLサイエンスワークショップ

共同研究者、謝辞(敬称略)

- 並河一道 東京学芸大学、CREST
- 水木純一郎 日本原子力研究開発機構、CREST
- 下村晋 慶応大学理工学部
- 中尾裕則、村上洋一 KEK-PF
- 松下三芳 JFEミネラル株式会社、CREST

- 廣田和馬 大阪大学理学部
- 伊藤和輝 スプリングエイトサービス、理化学研究所
- 三村秀和、山内和人 大阪大学工学部
- 岡田浩巳、増永竜彦、津村尚史 株式会社ジェイテック
- 石川哲也 理化学研究所
- 大橋治彦、湯本博勝 JASRI
- 藤井保彦 日本原子力研究開発機構
- (故)白根元 (米)ブルックヘヴン国立研究所

- ◆ CREST「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」
(H17-21)並河グループ
- ◆ 特定領域「フラストレーションが創る新しい物性」(H19-23)廣田班

アウトライン

1. はじめに

- コヒーレンス利用 (スペックル、集光)
- ドメイン(高次構造、ヘテロ構造)の重要性
- 強度ゆらぎ分光について

2. 実験の現状(リラクサー強誘電体)

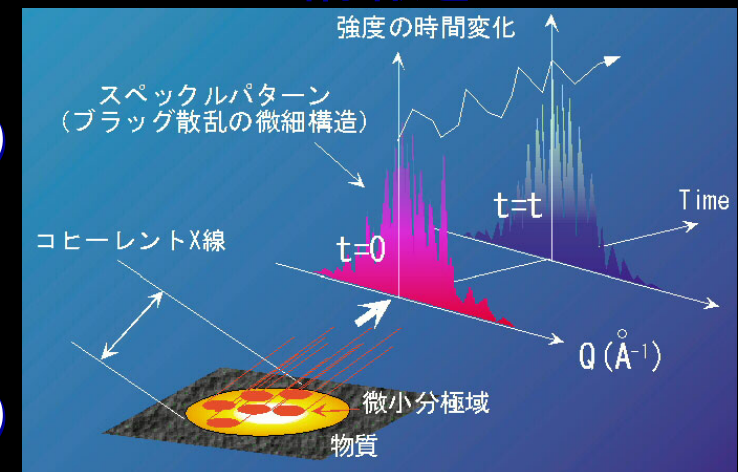
- 装置について
- スペックル観察
 - $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$
 - $91\%\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-9\%\text{PbTiO}_3$ (perovskite PZN-9%PT)
- 強度ゆらぎ分光: 1
 - PZN-9%PT
- 強度ゆらぎ分光: 2
 - PZN-9%PT

3. まとめと課題

- 次世代光源に期待して

コヒーレンスの利用

- **スペックルは邪魔者？**
 - ✓ 試料起因のスペックルは空間不均一性（多ドメイン状態など）に関する情報を与えてくれる。
 - スペックル観察（空間相関）
 - ✓ スペックルの時間発展は構造ダイナミックスの情報を与えてくれる。
 - 強度ゆらぎ分光: 1（時間相関）
- **<100 nmレベルの集光を可能とする。**
 - 強度ゆらぎ分光: 2（時間相関）



ドメイン(高次構造、ヘテロ構造)の重要性

ドメインが関わっていると考えられている超感受率

物質群	リラクサー 量子常誘電体	巨大磁気抵抗物質 マルチフェロイック物質	電荷移動型誘電体	高温超電導物質 銅酸化物	強弾性体 合金系
相転移	強誘電相転移	電荷秩序・スピン秩序 強誘電秩序	電荷秩序と強誘電 相転移	電子相分離	マルテンサイト変態
高次構造と大きさ	PNR nm	強磁性ドメイン nm	small-polaron nm	静的・動的ストライプ、超伝 導・非超伝導相分離 nm	双晶構造 μm
物性	巨大圧電効果 巨大誘電率	巨大磁気抵抗効果 巨大電気磁気効果など	巨大誘電率	超伝導 異常金属	形状記憶効果 時効効果
応用分野	コンデンサ 圧電素子	スピントロニクス	次世代コンデンサー		形状記憶合金

ドメインの効果一例として

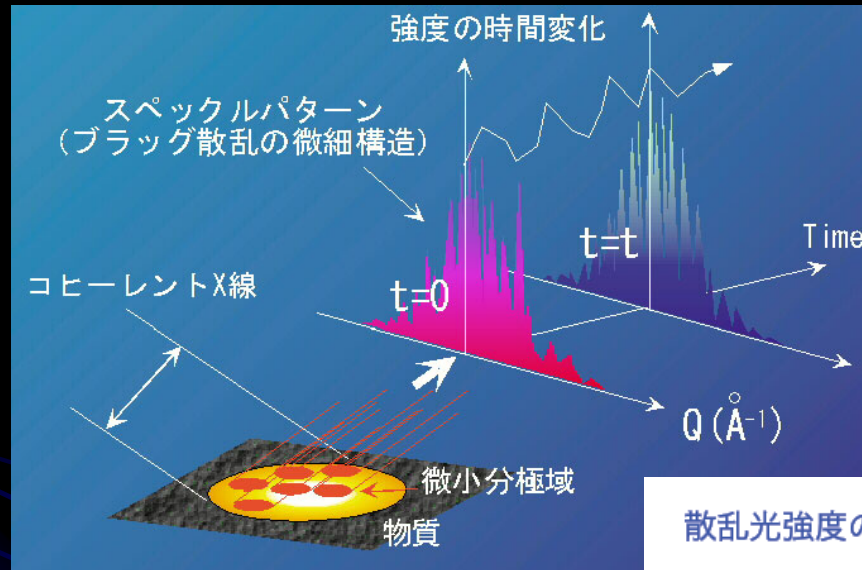
室温

物質名	圧電定数 10 ⁻¹² (m/V)	電気機械結合定 数(%)	比誘電率	ドメインサイズ
BaTiO ₃ (BT)	85.6	30	160	
菱面体晶BT	~400	~85	-	> 数μm
単斜晶BT	~500	~79	-	> 数μm
grain oriented BT ceramics	~800	-	-	800 nm

S. Wada *et al.*, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. **33** (2008) 57.他

強度ゆらぎ分光: 1

ドメイン起源のスペックルの時間発展を追う



X線光子相関分光

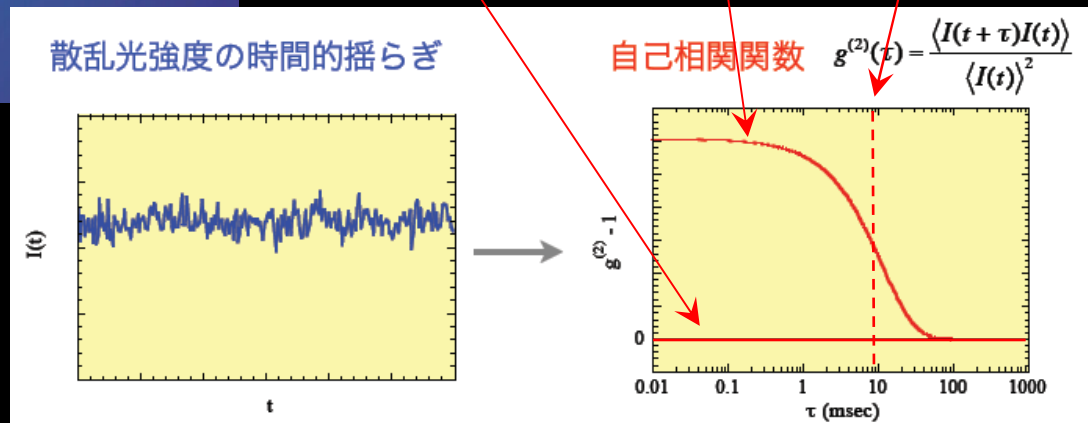
dynamic

$$g_2(\tau) - 1 > 0$$

static

$$g_2(\tau) - 1 = 0$$

characteristic time τ_0

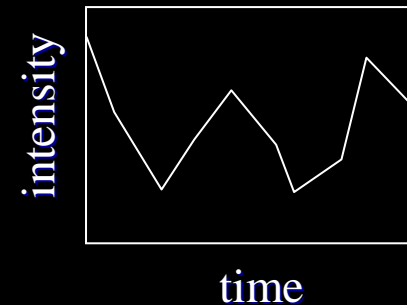
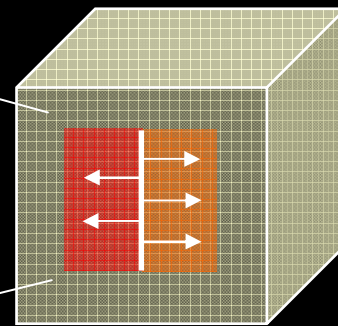


強度ゆらぎ分光: 2

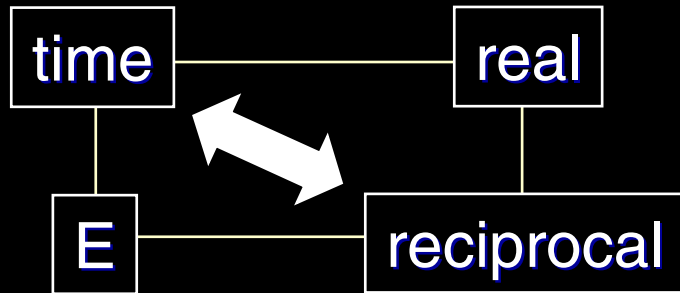
照射領域における
ドメインの数、大きさの変動、
ウォール(壁)の動きなどをとらえる。

系全体(大きいビーム)で見たら平均的にしか見えない。

focused X-ray
~ 100 nm



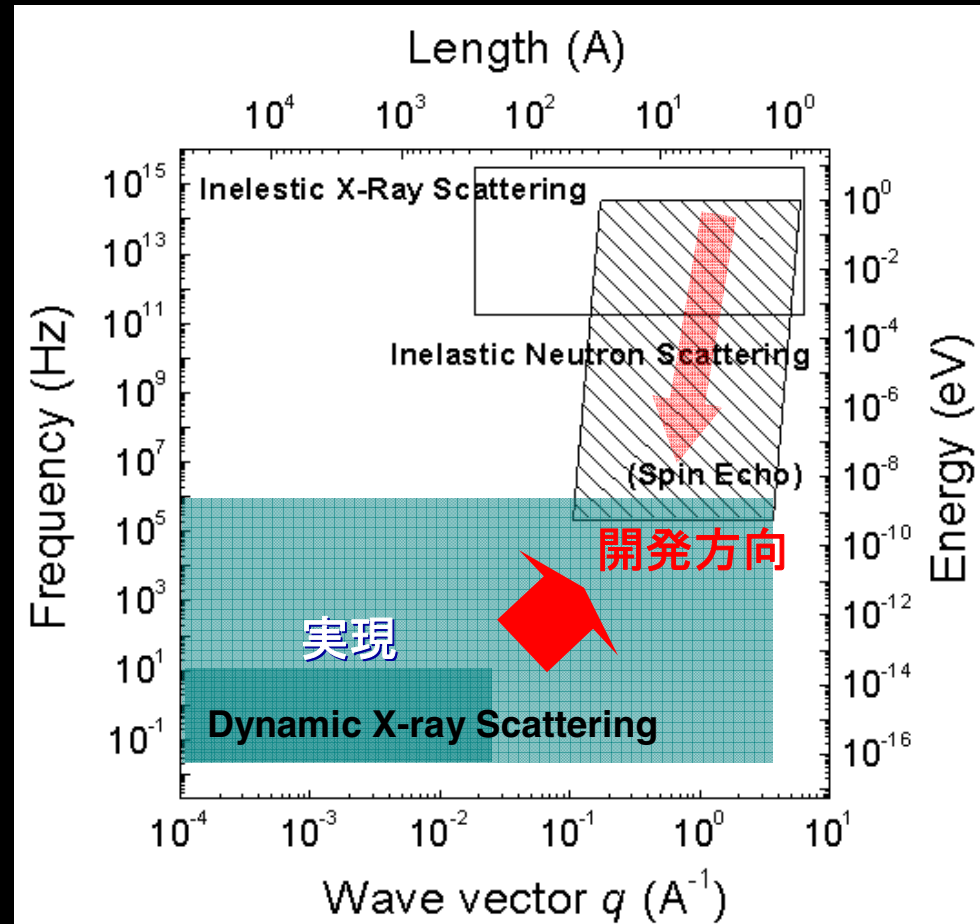
強度ゆらぎ分光: q-E空間における位置付け



Neutron Spin Echoと行き会うために



time > 1 μ sec.
size < 100 nm



アウトライン

1. はじめに

- コヒーレンス利用 (スペックル、集光)
- ドメイン(高次構造、ヘテロ構造)の重要性
- 強度ゆらぎ分光について

2. 実験の現状(リラクサー強誘電体)

- 光学系・装置について
- スペックル観察
 - $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$
 - $91\%\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}9\%\text{PbTiO}_3$ (perovskite PZN-9%PT)
- 強度ゆらぎ分光: 1
 - PZN-9%PT
- 強度ゆらぎ分光: 2
 - PZN-9%PT

3. まとめと課題

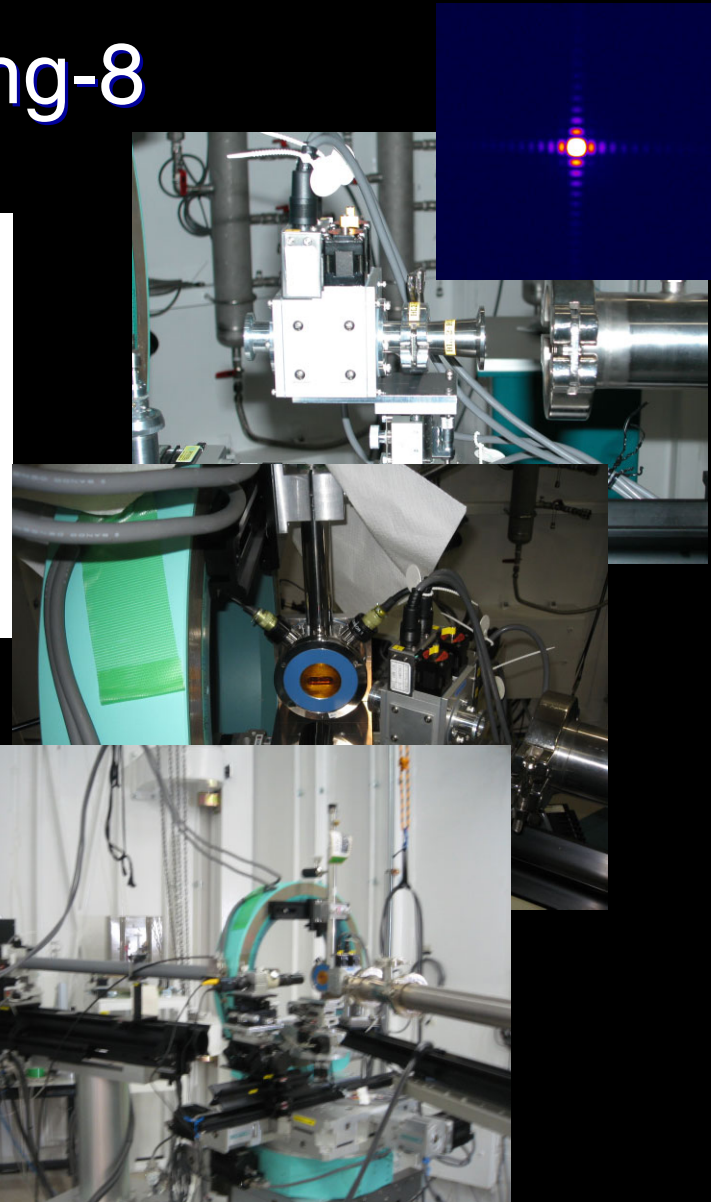
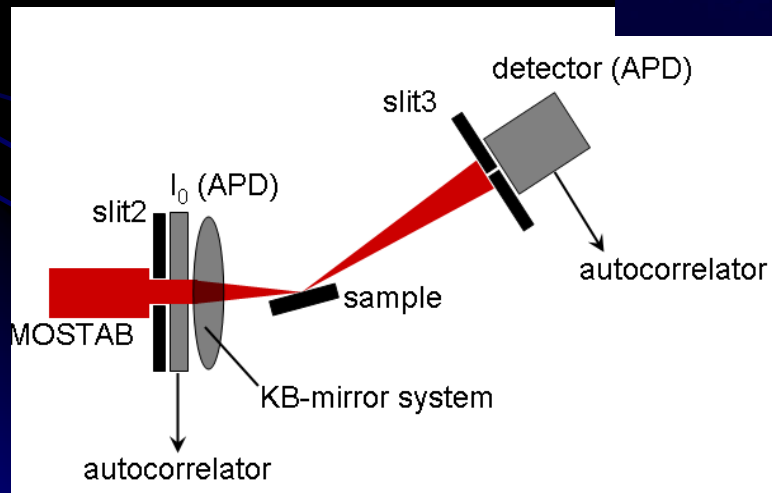
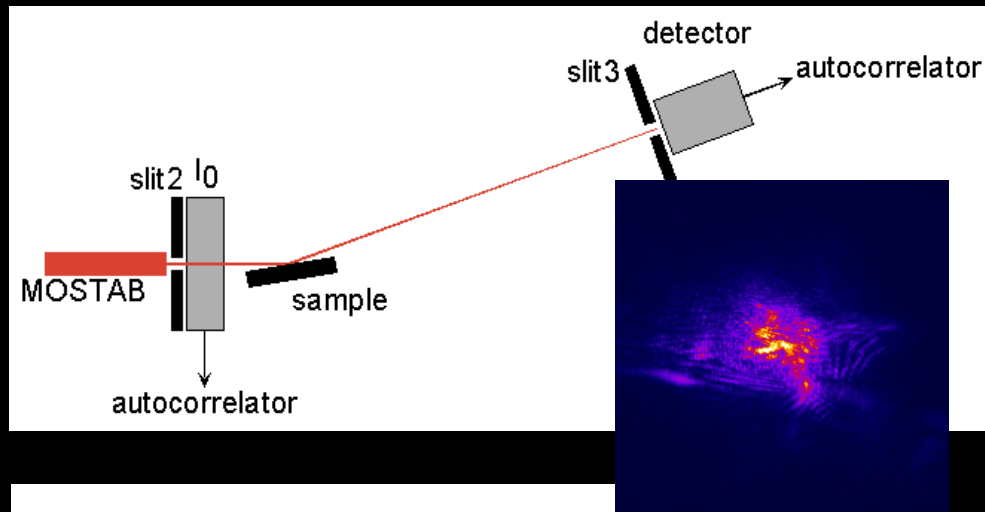
- 次世代光源に期待して

実験の現状 光学系、装置

2009/7/17

ERLサイエンスワークショップ

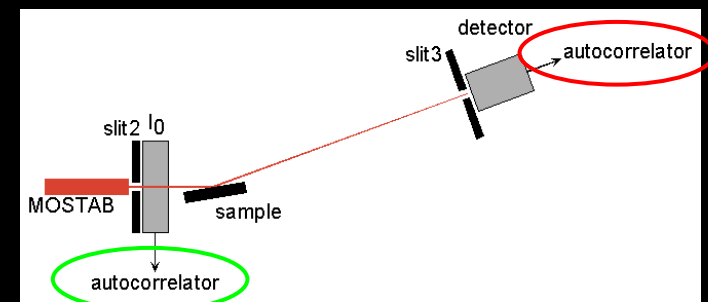
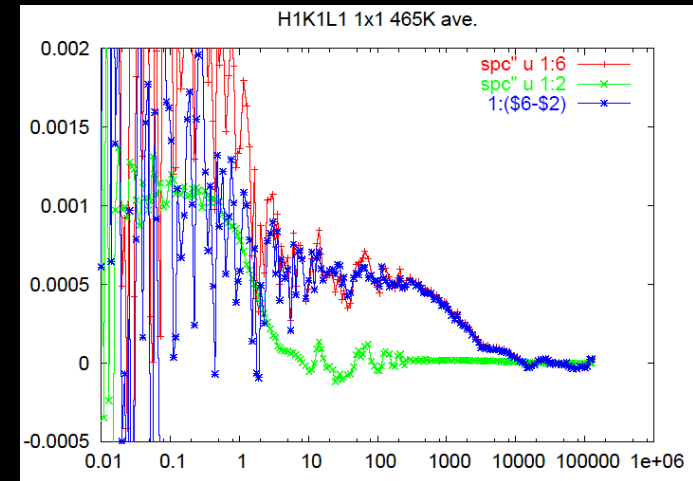
光学系 @ BL22XU@SPring-8



装置1: 相関器

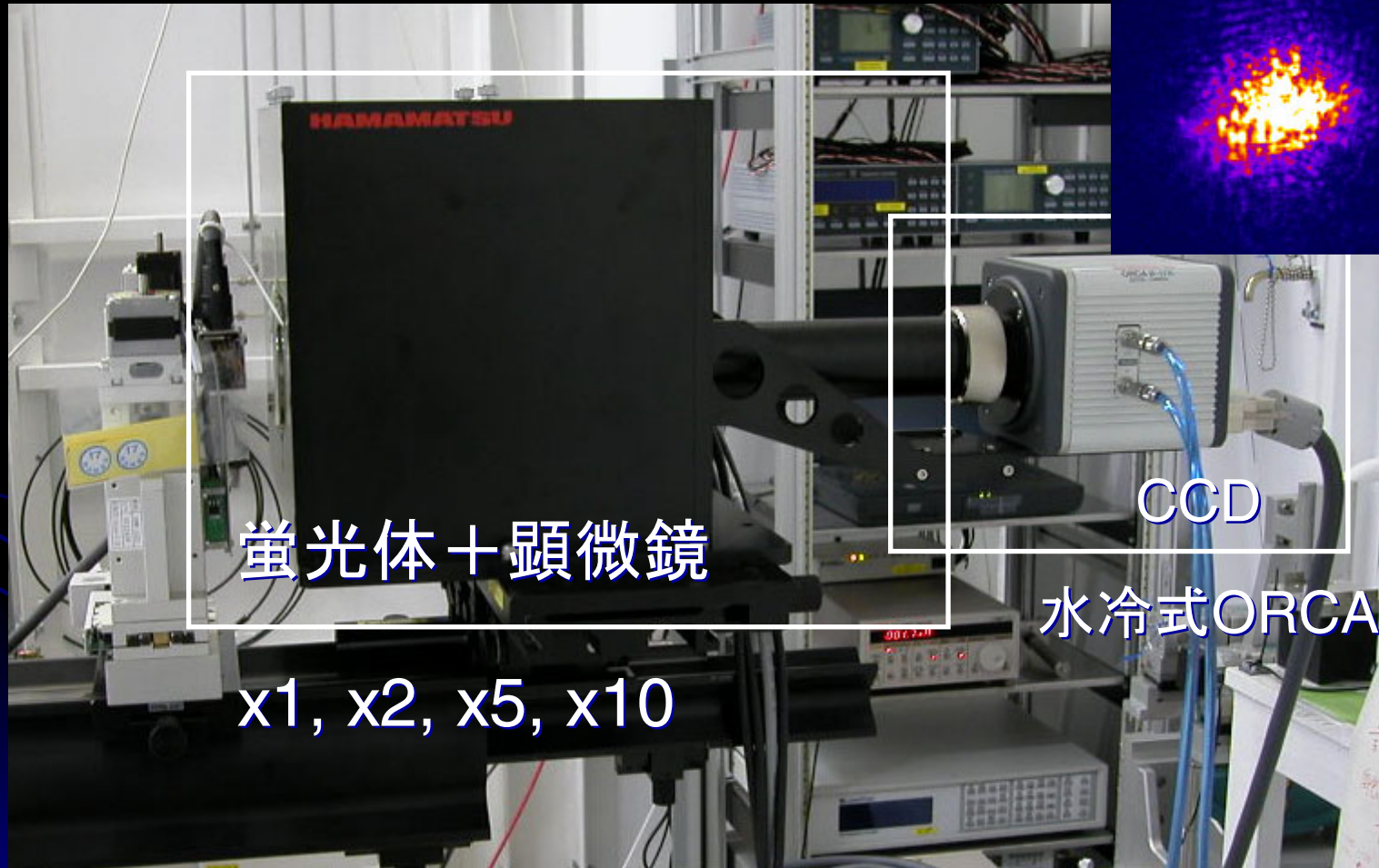
- ALV-6010/160

autocorrelator



- 2CH対応 (Dual correlation)
- I_0 とシグナルの相関

装置2: CCD型X線検出器



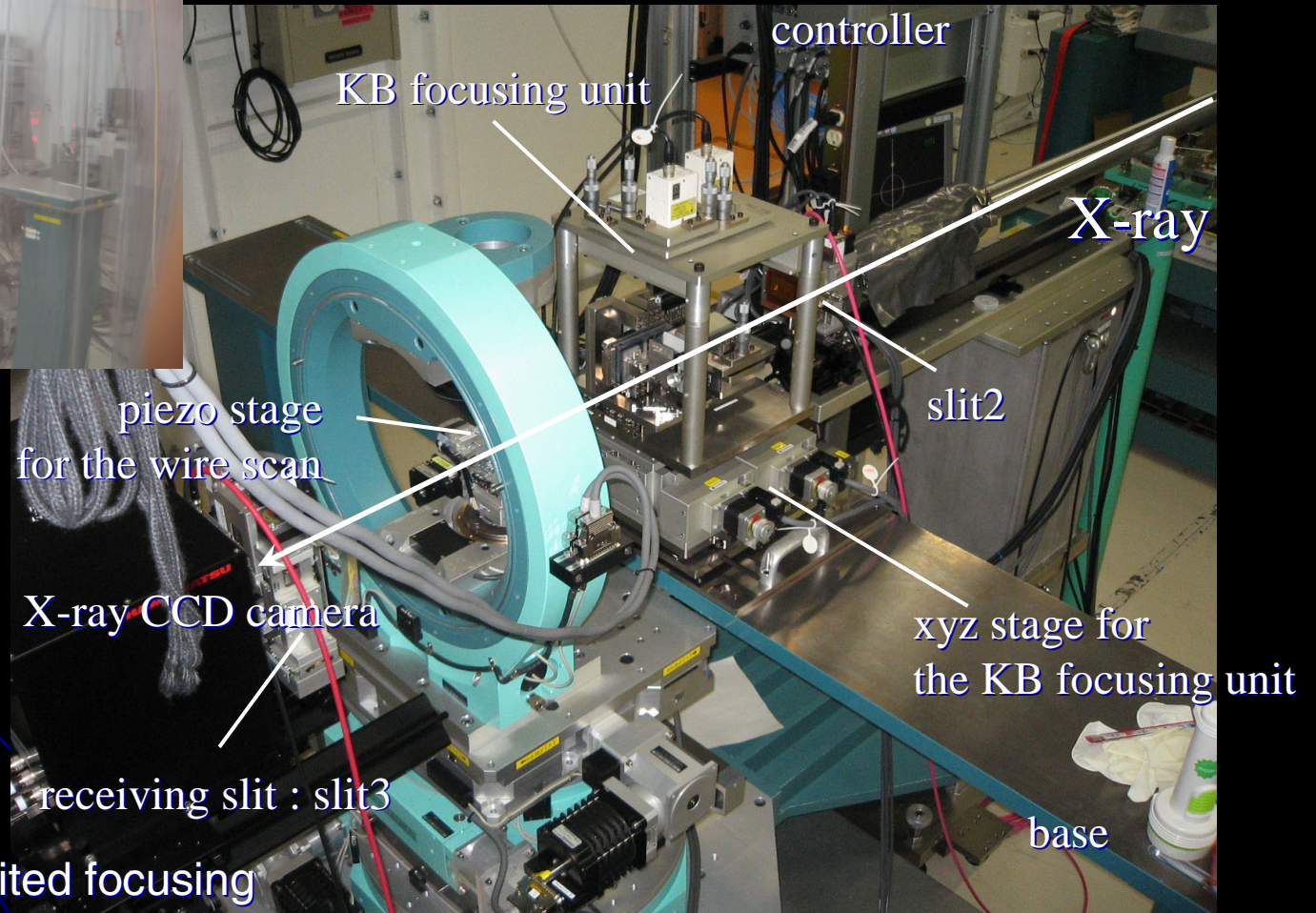
蛍光体 + 顕微鏡

x1, x2, x5, x10

CCD

水冷式ORCA-HR

装置3：集光ミラー



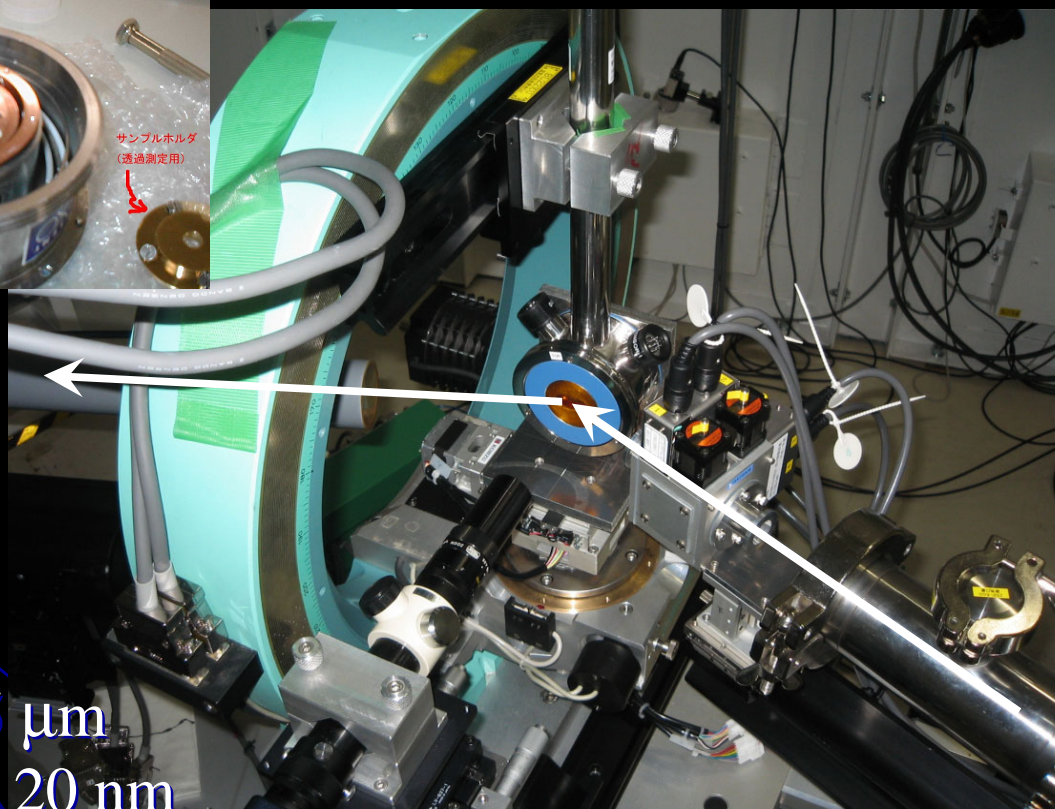
温度変化を抑える工夫 (< 0.05K)

diffraction limited focusing
70 x 70 nm²

2009/7/17

ERLサイエンスワークショップ

装置4: 冷凍機 (10~500K)



drift $< \pm 0.15 \mu\text{m}$
vibration $< \pm 20 \text{ nm}$
stability $< \pm 0.04 \text{ K}$

窓材: カプトン

OXFORD Instruments Microstat HiResII

2009/7/17

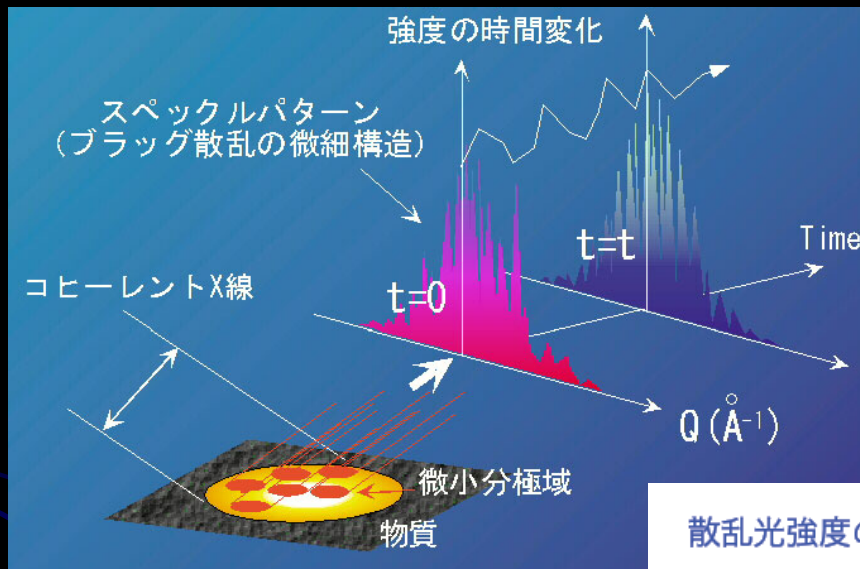
ERLサイエンスワークショップ

実験の現状 スペックル観察

1. $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (**SBN**)
2. $91\%\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $9\%\text{PbTiO}_3$
(perovskite **PZN-9%PT**)

実験の現状 強度ゆらぎ分光: 1

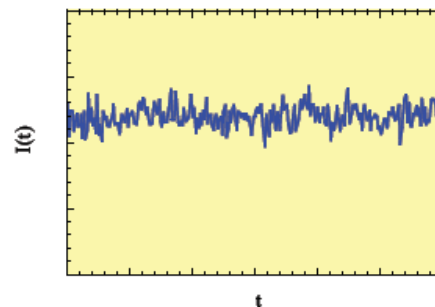
ドメイン起源のスペックルの時間発展を追う



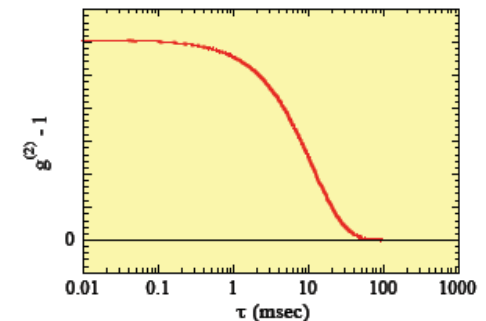
91% $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -9% PbTiO_3
(perovskite PZN-9%PT)

立方晶(リラクサー) —
正方晶(強誘電体)相転移点近傍
 $T_c = 455 \text{ K}$

散乱光強度の時間的揺らぎ



自己相関関数 $g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t+\tau)I(t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$

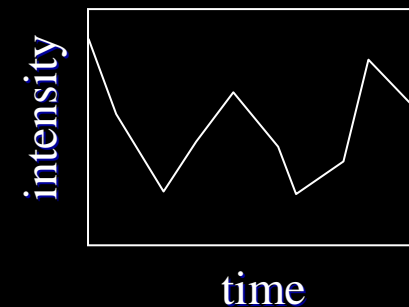
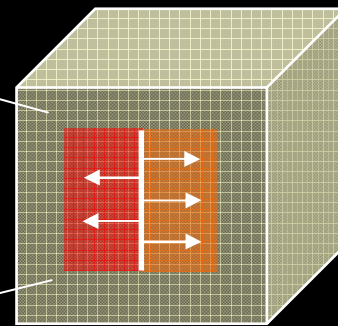


実験の現状 強度ゆらぎ分光: 2

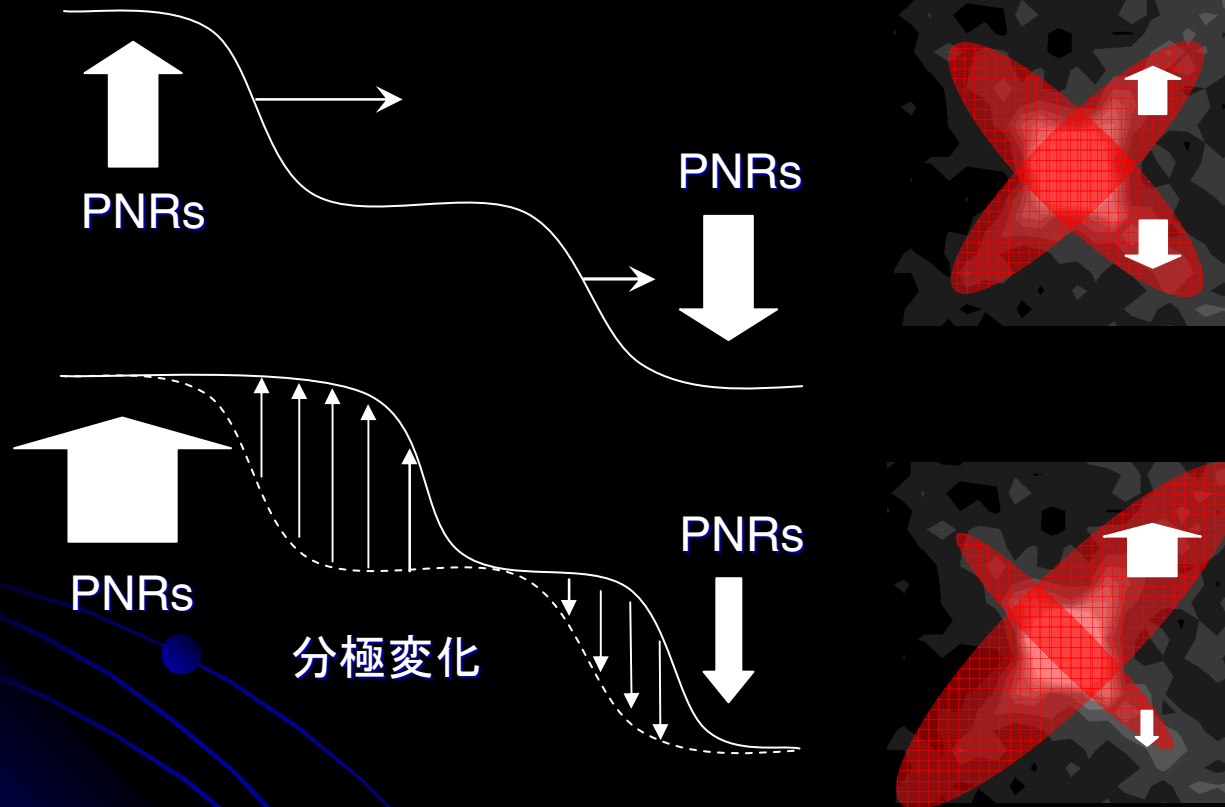
照射領域における
ドメインの数、大きさの変動、
ウォール(壁)の動きなどをとらえる。

系全体(大きいビーム)で見たら平均的にしか見えない。

focused X-ray
~ 100 nm



ドメインウォールの動き



PNRの界面(壁、ウォール)の分極フリップは早い(meVのオーダー)。

- TO フォノンエネルギー
~ 6 meV
(P. M. Gehring 他)
- Polarization flipping
~ 10^{-12} - 10^{-13} sec.
(S. Tsukada et al.,
Phys. Rev B 78 (2008)
144106.)

1. 系全体(大きいビーム)で見たら平均的にしか見えないが、局所的(ナノビーム)に見たことでドメイン数(or サイズ)の熱的ゆらぎを捉えた。
2. 壁際で起こる分極変化に要するエネルギーは低いので高い誘電率を与える。

アウトライン

1. はじめに

- コヒーレンス利用 (スペックル、集光)
- ドメイン(高次構造、ヘテロ構造)の重要性
- 強度ゆらぎ分光について

2. 実験の現状(リラクサー強誘電体)

- 装置について
- スペックル観察 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$
 - $91\%\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-9\%\text{PbTiO}_3$ (perovskite PZN-9%PT)
- 強度ゆらぎ分光: 1
 - PZN-9%PT
- 強度ゆらぎ分光: 2
 - PZN-9%PT

3. まとめと課題

- 次世代光源に期待して

まとめと課題

目的:ドメインの時空間相関の解明による超感受率の理解。

＜空間相関＞ ドメインからのスペックル散乱は、温度変化も含めて観測可能(10–500K)。ただし、ブラッグ(強い散乱)を相手に出来る系のみ。

- 超格子反射からの空間相関を取りたい。
- より高Qを取る事により実空間分解能を上げたい。

＜時間相関＞ T_c 近傍ではドメインゆらぎ由来の強度揺らぎが大きくなり、現状の計測系でも低Q領域で検出できる可能性がある。

- 超格子反射からの時間相関を取りたい。
- より高Qを取る事によりQ依存性を見たい(光子相関)。

コヒーレント光の強度が欲しい。2~3桁上がれば世界が変わる。

第二世代では難しかった非弾性散乱が第三世代では実用可能になった様に。

次世代光源に期待して

- コヒーレンス利用 (and パルス利用) は物質科学における放射光利用最後のフロンティア
- 可視レーザーで実現されている実験 ($\sim \mu\text{m}$) をX線領域 ($\sim \text{nm}$) へ拡大。
 - 分子集団から固体内部の電子集団へ。PNR、ストライプなどnmサイズの高次構造。
 - 多重極限環境下その場観察
 - **相関実験**
 - ✓ **静かな光源** (ポインティング安定性、ランダムな強度変動、等間隔バンチ運転)
 - ✓ **静かな試料環境** (実験室内温度、低周波振動、地震、自動車、工事など)
 - ✓ 参照波を利用した**ヘテロダイン分光** (光の取り回し) \Rightarrow 感度の向上、 $g_1(\tau)$

参照光の利用

VOLUME 91, NUMBER 7

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending
15 AUGUST 2003

Observation of Heterodyne Mixing in Surface X-Ray Photon Correlation Spectroscopy Experiments

C. Gutt,^{1,*} T. Ghaderi,¹ V. Chamard,¹ A. Madsen,² T. Seydel,³ M. Tolan,¹ M. Sprung,¹ G. Grübel,² and S. K. Sinha⁴

¹Experimentelle Physik I, Universität Dortmund, Dortmund, Germany

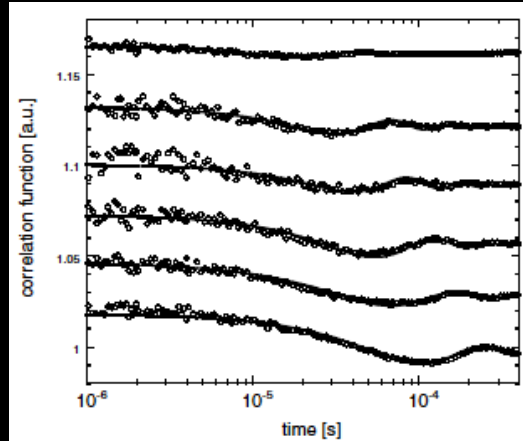
²European Synchrotron Radiation Facility, B.P. 220 F-38043 Grenoble, France

³Institut Laue-Langevin, B.P. 156, F-38042 Grenoble, France

⁴Department of Physics, University of California-San Diego, La Jolla, California 92093, USA

(Received 4 February 2003; published 15 August 2003)

We report measurements of propagating capillary waves on a liquid water surface at $T = 5^\circ\text{C}$ with x-ray photon correlation spectroscopy. The experiment has been performed under grazing incidence conditions with an incoming x-ray beam below the critical angle of total external reflection. In the q region investigated the measured intensity-intensity autocorrelation functions of the liquid water surface were found to be heterodyne signals, i.e., a combination of first- and second-order correlation functions $g_1(\tau)$ and $g_2(\tau)$.



$$\langle I(q, t)I(q, t + \tau) \rangle_t \sim 2I_s I_r \text{Re}[g_1(q, \tau)] + I_s^2 g_2(q, \tau),$$

揺らぎの増幅、且つ、 g_1

High frequency capillary waves: A light scattering spectrometer

C. J. Hughes and J. C. Earnshaw
The Department of Pure and Applied Physics, The Queen's University of Belfast, Belfast BT7 1NN,
Northern Ireland

(Received 7 June 1993; accepted for publication 8 July 1993)

Modifications to a light scattering apparatus to permit study of liquid surface fluctuations of significantly higher wave number than hitherto are described. Various problems associated with the modified system are discussed. Typical results are presented for capillary wave propagation on the surface of two different fluids, demonstrating the satisfactory functioning of the spectrometer despite these problems.

Rev. Sci. Instrum. 64 (10), Oct 1993

