

7. 共同研究

JSTマテリアルサイエンス分野 極端条件下における物性変化及び構造変化の機能解析と その利用技術研究

マテリアルサイエンス分野では、「極端条件下における物性変化及び構造変化の機能解析とその利用技術研究」の課題名で共同研究を実施してきた。この課題はさらに、(1)「遷移金属等における強相関電子系の電子状態の解析」、(2)「超高压下での構造相転移、磁性、原子価状態等の機構解析」、(3)「内殻電子励起に基づく物質構造変化の機構解析の研究」の、3サブ・テーマに分れ、それぞれのグループで共同研究を推進し、2002年12月で5年間のプロジェクトを完了した。

5年間にわたる本共同研究プロジェクトは多くの研究成果と放射光関係若手研究者を輩出してきた。発表論文数(解説記事含め)は3サブ・テーマ合計で112本、国際学会発表26件以上(うち招待講演6件)、国内学会発表51件以上、である。また、本研究に携わったポスドクは9名で、今は国内外の研究機関で研究をさらに進めている(うち海外の研究機関で在籍している者は3名)。

以下に、5年間の研究活動と2002年度の研究成果例を示す。

1. 遷移金属等における強相関電子系の電子状態の解析

1-1 5年間の研究活動

コンプトン散乱実験は、偏光した高強度高エネルギーX線が利用できるというSPring-8の特徴を活かした実験手法のひとつである。同実験では、電子運動量密度分布を定量的に測定することができる。また、円偏光X線と磁場を用いた磁気コンプトン散乱ではスピン分極した電子の運動量密度分布が得られる。したがって、これらの運動量密度分布を解析することにより、以下の情報が得られる。

- (1) フェルミ面形状、サイズ、幾何学的配置
- (2) 電子が占有する軌道状態
- (3) 電子スピン磁気モーメントの大きさと向き
- (4) バンド理論計算に用いられる近似の妥当性
- (5) 電子相関効果、など。

本サブ・テーマでは、遷移金属等における強相関電子系のフェルミ面形状や電子占有軌道状態などを研究するための高分解能コンプトン散乱法の利用技術開発を行い、高分解能コンプトン散乱法と磁気コンプトン散乱法により同物質系の電子状態および磁性の解析を行ってきた。

本研究で新たに開発した高分解能コンプトン散乱スペクトロメータはウラン化合物まで測定可能な世界最高の装置である。装置本体は、Cauchois型光学系を採用し、Si 620

3連湾曲結晶アナライザーとX線位置検出器からなる。新開発高分解能スペクトロメータと磁気コンプトン散乱スペクトロメータを用いて、主として以下の研究を行ってきた。

- (1) Sr_2RuO_4 のフェルミ面形状に関する研究
- (2) 準結晶合金の安定化機構に関する研究
- (3) ホイスラー合金の磁性発現機構に関する研究
- (4) CMRおよびGMR物質の磁性に関する研究
- (5) Ce化合物の磁性に関する研究、など。

また、本サブ・テーマでは、FLAPWバンド理論計算およびコンプトン・プロファイル計算プログラムをBL08Wビームラインに導入し、実験と併用しながら物性を議論できる環境整備を行ってきた。

1-2 研究成果例： Sr_2RuO_4 のフェルミ面形状に関する研究

Sr_2RuO_4 の(001)面内で5方位のコンプトン・プロファイルを測定し、直接フーリエ法とLCW法により2次元電子占有数密度分布を求めた。その結果、図1に示すように、 Γ 点を中心に高電子密度の領域がひろがり、X点には

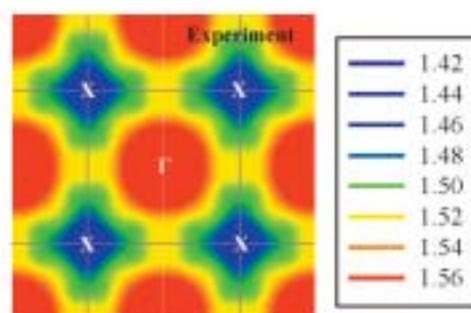


図1 (001)面上に射影した Sr_2RuO_4 の電子占有数密度

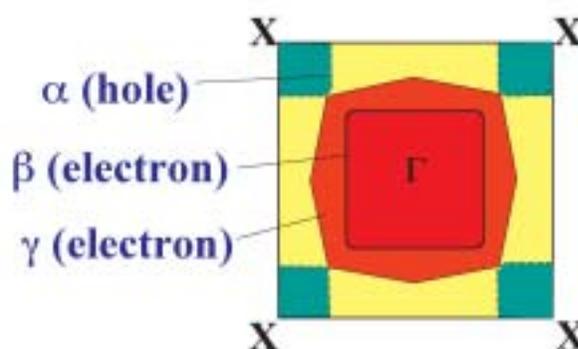


図2 バンド計算から予測した Sr_2RuO_4 のフェルミ面

低電子密度領域があることが実験的に明らかになった。この実験結果は、 Γ 点に電子面が存在し、X点にホール面があることを示している。図2には局所密度近似バンド理論計算が予測するフェルミ面構造 (Γ 点に2つの電子面、X点に1つのホール面) も示してあるが、これは実験結果と一致している。

2. 超高压下での構造相転移、磁性、原子価状態等の変化の機構解析

2-1 5年間の研究活動

本サブ・テーマはダイヤモンド・アンビル・セル(DAC)を超高压デバイスとして用い、物質の超高压下での性質、圧力誘起構造相転移や圧力による磁性、原子価状態など電子状態の変化を調べることを目的としてきた。DACは小さなデバイスであるにもかかわらず、100GPa以上もの超高压を発生させることができる。しかしながら、挿入される試料量が極微量なため、長時間測定を余儀なくされ、また実験上の制約も多い。そこで、本サブ・テーマでは、SPring-8の高輝度放射光を利用した効率的な超高压デバイスを開発し、高压下粉末X線回折実験、メスbauer分光、核共鳴散乱などから典型鉄酸化物やペロフスカイト型酸化物など高压下物性の研究を行ってきた。以下に項目としてまとめる。

- (1) ヘマタイトの超高压下メスbauer分光と高压相の粉末X線回折
- (2) LaFeO_3 の超高压下メスbauer分光と粉末X線回折
- (3) CaFeO_3 の圧力・温度・磁気状態図と粉末X線回折
- (4) $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$ の圧力・温度・磁気状態図と粉末X線回折
- (5) マグネタイトの圧力誘起構造相転移
- (6) CaFeO_3 の超高压下核共鳴非弾性散乱測定の試み
- (7) ヘテロダイン検出法による ^{151}Eu 超高压下核共鳴散乱
- (8) FeBO_3 及び Fe_2O_3 核共鳴ブラッグ散乱線を用いたメスbauer分光実験。

2-2 研究成果例： Fe_2O_3 核共鳴ブラッグ散乱線を用いたメスbauer分光実験

BL09XUアンジュレータ放射光を57-Feで作製された核共鳴素子 Fe_2O_3 単結晶に入射し、この単結晶で得られる(777)核共鳴ブラッグ散乱を用いて超単色化したneV幅の放射光を吸収体であるPd-2%Feに照射し、Pd-2%Feを駆動させてそのドブラー速度の関数としてメスbauer・スペクトルを測定した。図3に示すように、スペクトル形状は Fe_2O_3 単結晶(777)核ブラッグ線のロッキングカーブの角度位置によって変化することが判明した。図中の記号は、ロッキングカーブの角度位置を示している。すなわち、A : just on Bragg, AAB : BとAの間Aより、ABB : BとAの間Bより、B : half height、C : tail である。

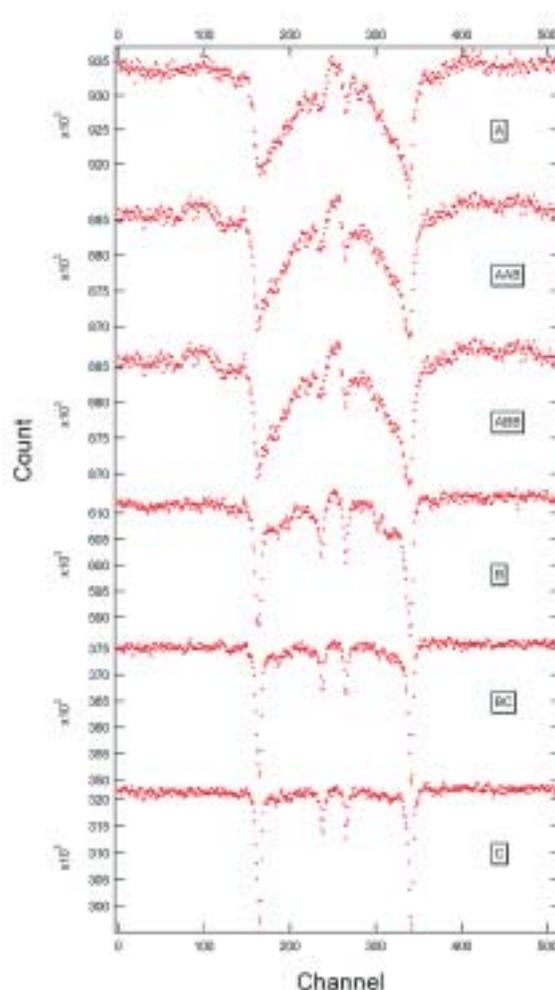


図3 Fe_2O_3 のメスbauer・スペクトル

3. 内殻電子励起に基づく物質構造変化の機構解析

3-1 5年間の研究活動

原子スケールでの加工、低温プロセス、また高効率の選択的反応など、従来の熱平衡状態における通常の結晶成長やプロセス技術などでは作製が困難なナノ構造、また従来の方法では達し得ない特性を持つデバイスの実現を目的として、放射光照射により起こる固体内の内殻電子励起による原子移動を用いる新しいプロセス法を探索してきた。これらの制御方法を探索するために、量子シミュレーションと放射光内殻励起実験を併用して、原子移動の基礎過程、固相成長、電子励起高速拡散、不純物固溶、ドーパントの高密度化などの機構の解明を目指す研究を行ってきた。以下に、5年間に行った項目を記す。

- (1) 内殻電子励起によるアモルファスシリコンの大面積結晶化促進反応の研究(高効率太陽電池材料への応用)
- (2) 内殻電子励起によるワイドギャップ半導体の価電子制御法の研究(内核励起同時ドーピング法)
- (3) MBE、MOCVD、UHV-CVD法などによる半導体スピントロニクス材料の非平衡半導体結晶成長法と内殻電

子励起による大きな物質構造変化の探索

(4) 内殻電子励起によるグラファイトからダイヤモンドの創製法

3-2 研究成果例：内殻電子励起によるグラファイトからダイヤモンドの創製

常温・常圧の条件下でグラファイトからダイヤモンドを作製する方法を探るために、放射光内殻励起によるダイヤモンドの創製法をデザインし開発した。第一原理計算の結果、常温・常圧下ではダイヤモンドよりもグラファイトが安定である。次に、内殻電子を放射光、多価イオン、レーザーなどで励起した内殻励起状態（寿命は10フェムト秒程度）では、まだグラファイトの方が安定であるが、オージェ崩壊過程の終状態では価電子帯に2個のホールが束縛された状態となり（寿命は数ピコ秒程度）、この状態ではダイヤモンドの方がグラファイトよりも安定になることが第一原理計算から明らかになった。図4に計算結果を示してあるが、ホール濃度（ n_h ）が増加するにしたがって、ダイヤモンドの方が安定化していくことがわかる。

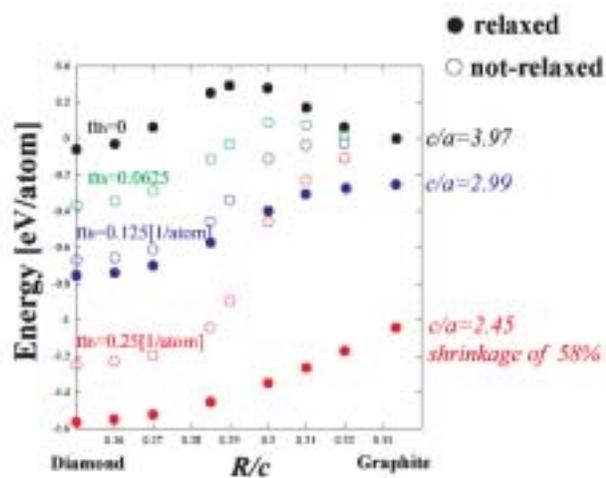


図4 グラファイト→ダイヤモンドの内殻電子励起状態
内殻電子励起によるグラファイトからダイヤモンド
創製の第一原理計算結果

利用研究促進部門
構造物性 グループ・非弾性散乱チーム
櫻井 吉晴