

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K20997

研究課題名(和文) 時間分解共鳴X線散乱による遷移金属カルコゲナイドの光誘起相転移ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Photo-induced dynamics of transition-metal chalcogenide revealed by the time-resolved resonant scattering

研究代表者

田久保 耕 (Takubo, Kou)

東京大学・物性研究所・特任研究員

研究者番号：30738365

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：共鳴軟X線散乱を用いて遷移金属カルコゲナイドの示す相転移と超伝導に関する電子構造研究を行った。Ir_{1-x}Pt_xTe₂の研究では低温での電荷秩序の周期が5倍、8倍及び6倍と様々に変化することを見出した。またAFe₂Se₃の研究では、CsFe₂Se₃においては磁気秩序による散乱のみが観察されるが、超伝導に近いBaFe₂S₃においては、磁気秩序と軌道秩序が共存するが、散乱信号はエネルギーと偏光の両面で分離できることを明らかにした。さらにSPring-8 BL-07LSUにおいて、国内初の時間分解共鳴軟X線散乱/X線磁気二色性測定装置システムが完成し、CsFe₂Se₃等の光誘起相転移の測定に成功した。

研究成果の概要(英文)：We studied the electronic structure of transition-metal chalcogenides exhibiting structural and superconducting transitions by means of resonant soft x-ray scattering (RSXS). In the study of Ir_{1-x}Pt_xTe₂, charge-density-wavelike superstructures with wave vectors of $Q = (1/5, 0, -1/5)$, $(1/8, 0, -1/8)$, and $(1/6, 0, -1/6)$ are observed on the same sample at the lowest temperature, the patterns of which are controlled by the cooling speeds. In the study of AFe₂X₃, a 'separation' (polarization, energy) of the magnetic and orbital orderings at same $Q=(1/2, 1/2, 0)$ in CsFe₂Se₃ and BaFe₂S₃ are observed on the RSXS spectra. We constructed a time-resolved RSXS and x-ray magneto circular dichroism system at SPring-8 BL-07LSU and observed a photo-induced phase-transition in CsFe₂Se₃ on the time-resolved RSXS.

研究分野：遷移金属化合物, 電子構造

キーワード：共鳴軟X線散乱 電子構造 光誘起相転移

1. 研究開始当初の背景

近年、イリジウム酸化物におけるスピン軌道相互作用の強いモット絶縁体の発見や、鉄系超伝導体の発見を契機として、新奇な 5d 電子系遷移金属化合物やカルコゲナイド化合物が数多く合成され、その電子状態の研究に興味を持たれるようになってきた。本研究では TTe_2 ($T=Ir, Pt, Au$) と $BaFe_2(S, Se)_3$ という 2 種類の遷移金属カルコゲナイドの示す相転移と超伝導に着目する。

(1) TTe_2 のうち $IrTe_2$ は $T \sim 280K$ で構造相転移を示す層状化合物である。低温相では 3 種類の Ir 原子と 5 種類の Te 原子がストライプ状に秩序化する[文献 1,2]。加えて、この相転移は Ir サイトの平均価数の変化を伴うことも示唆された[文献 3]。遷移金属の平均価数が " 温度変化 " を示す現象は非常に珍しい。さらに Ir 原子間の結合が Pt や Pd などの元素置換により切断されると超伝導が発現することから、格子と電子系の自由度の結合に注目が集まっている。銅酸化物や鉄ヒ素系高温超伝導体に見られるように、電子秩序相の近傍で非従来型超伝導が発現する可能性があり興味深い。

(2) 一方、 $BaFe_2(S, Se)_3$ は Fe サイトが梯子型の結晶構造を持ち、圧力下で超伝導を示す物質である。Fe サイトの磁性は $T \sim 120K$ 以下でブロック型の複雑な秩序を示し、スピン系の秩序と圧力下の超伝導との関連性が非常に注目されている[文献 4]。

2. 研究の目的

本研究は、 $Ir_{1-x}Pt_xTe_2$ 及び $BaFe_2(S, Se)_3$ などの遷移金属化合物における電子系・スピン系秩序と格子変形が絡み合った未知の相転移現象を、放射光光源を利用した共鳴 X 線散乱 (RXS) 及び X 線円偏光磁気二色性 (XMCD) という手法によって、解明していくことが目的である。特に時間分解型の測定を行い、ダイナミクスの観点から構造相転移と電子状態 (電荷・軌道・スピン) の関係を時間軸で分離して明らかにする。

SPring-8 等の放射光施設を利用して遷移金属カルコゲナイド $Ir_{1-x}Pt_xTe_2$ 及び $BaFe_2(S, Se)_3$ の共鳴軟 X 線散乱測定を行う。さらに秩序相に対してフェムト秒レーザー照射した実験を行うと光誘起相転移が引き起こされるが、その相転移ダイナミクスの初期過程をポンププローブ法を用いてピコ秒領域の分解能で時間分解する。相転移現象を、光誘起相転移のダイナミクスの観点から理解することを目標とする。

3. 研究の方法

(1) SPring-8 BL-07LSU において、時間分解 RSXS 及び XMCD 測定装置およびその測定システムを完成させた。同装置は時間分解型の両手法を測定できる日本初の装置である (図 1)。図のチャンバーの上半分において、時間分解

共鳴軟 X 線散乱 (RSXS・回折) 測定を行うことが可能であり、下半分において時間分解 XMCD 測定が行うことが可能である。定常状態の軟 X 線 XMCD 測定は、通常は全電子収量法 (TEY) を用いて行われる。しかし、光誘起ダイナミクスの測定においてはレーザー照射に伴う光電流の問題のため、TEY を用いることが難しい。そのため、これまでの時間分解 XMCD 測定は主として透過法を用いて行われてきた。しかし、軟 X 線が透過するほど薄い基板上に試料を作成することは困難である。そこで今回、我々は検出器として micro channel plate (MCP) を使用する新たな工夫により、部分電子収量法 (PEY) 及び蛍光法による時間分解 XMCD 測定を可能とした。MCP は検出面に + 電場を印可すると試料から放出される光電子を検出し、- 電場を印可すると電子を跳ね返し光子 (蛍光) を検出することができる素子である。直線導入器及び 2 回転器上に MCP を設置しており、試料と検出器の位置関係を調整できる。

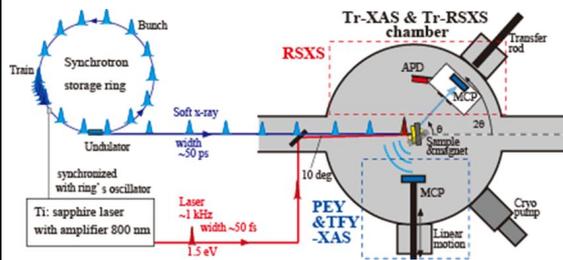


図 1. 時間分解 RSXS 及び XMCD 測定装置

BL-07LSU のレーザーステーションから実験チャンバーに放射光と同期したパルス幅 50 fs のチタンサファイアレーザー (波長: 800 nm、エネルギー: 1.55 eV) をポンプ光として導入し、ポンププローブ法による時間分解測定を行った。一方で、SPring-8 の F-mode 及び H-mode における単一バンチ幅は約 50 ps であるため、時間分解能は 50 ps 程度である。ポンプ光と放射光の遅延時間は電氣的に調整した。遅延回路からの信号をトリガとして、ポンプされた信号をオシロスコープを用いて切り出した。

測定対象としては、強磁性を示す合金である FePt 薄膜に着目した。FePt 薄膜は、室温で強磁性を示し、面直方向に磁化が向きやすい垂直磁化膜であるため、応用面でも期待されている。この物質にレーザーを照射することで磁化を消す消磁のダイナミクスの観測を目指した。測定に用いた FePt 薄膜は、MgO(100) 基板上に作製された単結晶で膜厚は 50 ナノメートル程度である。

(2) $Ir_{1-x}Pt_xTe_2$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05$) の単結晶試料はフラックス法を用いて作成した。PhotonFactory BL-4C, SPring-8 BL-22XU および Canadian Light Source REIXS において $Ir L_3, Te L_1$, および $Te M_5$ 吸収端を用いた RXS 測定を行った。さらに SPring-8 BL-11XU において $Ir L_3$ 端の共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS)

測定を行った。

(3) $\text{BaFe}_2(\text{S,Se})_3$ の単結晶試料は熔融成長法を用いて作成した。Canadian Light Source REIXS beamline において、 $\text{Fe L}_{2,3}$ 吸収端を用いた RSXS 測定及び、X 線吸収分光(XAS)測定を行った。さらに時間分解 RSXS 測定を SPring-8 BL-07LSU で行った。

4. 研究成果

(1) 磁性材料 FePt 薄膜の時間分解円偏光磁気二色性測定を行い、超高速の光誘起相転移ダイナミクスの観測に成功した(図 2)。レーザー照射後、50ps 以内に 90%以上の XMCD が消失し、その後、熱拡散などにより数百 ps の緩和時間で元の状態に緩和していく様子が観察される。消磁の時間スケールは約 50ps に見えるが、これは放射光の時間幅であり実際にはもっと短いと考えられる。本測定は歪みの少ない PEY を用いて行った。 Fe L_2 端、 L_3 端で同様のダイナミクスが観測され、時間分解 XMCD 測定における PEY の有用性が明らかとなった。

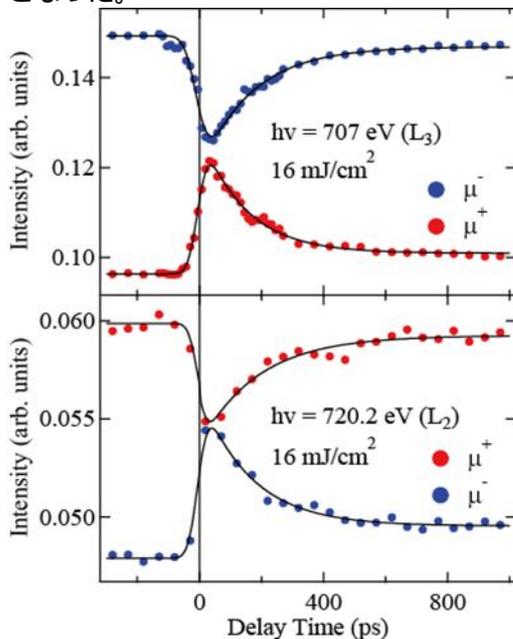


図 2. FePt 薄膜の時間分解-XMCD 時間発展 (上図 Fe L_3 端、下図 L_2 端)

XMCD 変化の光励起強度依存性には閾値的な振る舞いも観測されたが、これは光で誘起した相転移に特徴的なものである。合金の強磁性は一般に 2 次転移であり、光誘起であっても消磁のメカニズムに閾値は関係しないと考える人もいるかもしれないが、最近の Ni 金属の消磁の時間分解 X 線反射率測定においても、光照射直後に表面の急激な構造変化が報告されている。粒状 FePt や Co/Pt 超格子などで、円偏光レーザーによる磁化反転が報告されているが[5]、今後、例えばその XMCD スペクトルのダイナミクスの測定を行えば、

光による角運動量の変化(逆ファラデー効果とも言われる)をダイナミクス上で直接明らかにできるなど画期的な成果が期待できる。

(2) $\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Te}_2$ の相転移機構を明らかにするために、RXS 測定を行った。図 3 に IrTe_2 ($x=0.0$) の $(h,0,4+h)$ 方向の X 線回折(Q-scan)を示す。 $T < 280\text{K}$ 以下で $Q=(1/5,0,-1/5)$ で表される 5 倍周期の超格子が出現し、 $T < 180\text{K}$ 以下で $Q=(1/8,0,-1/8)$ の超格子が出現することが確認された。しかし、同時に、低温相には複雑なドメイン構造が存在し、試料を冷却する速度に依存性して、低温での電荷秩序の周期が 5 倍、8 倍及び 6 倍と様々に変化することを見出した。

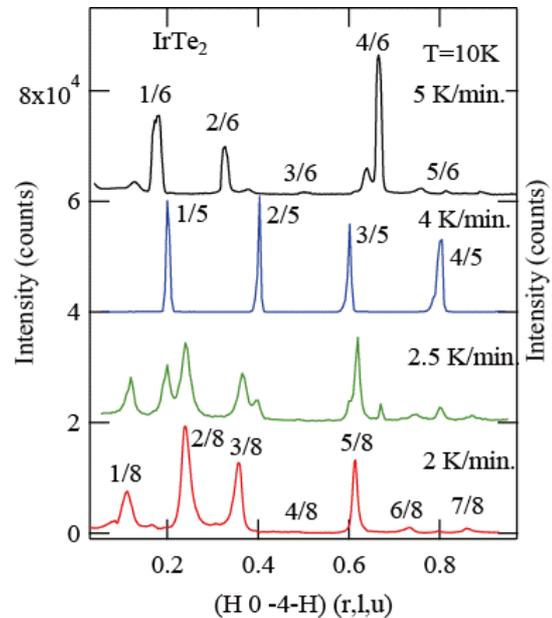


図 3. IrTe_2 ($x=0.0$) の X 線回折(Q-scan)

図 4 に IrTe_2 の $(h,0,3+h)$ 回折上の Ir L_3 端 RXS スペクトル及び X 線吸収スペクトル(XAS)を示す。RXS は吸収端で強度が減少している。またその Q 依存性は非常に小さい。この振る舞いは一般に Ir^{3+} と Ir^{4+} による電荷の変調ではなく、構造相転移に伴う格子歪みのみが起こっているモデルで説明される。

さらに Ir L_3 端の RIXS 測定も行ったが、そちらでも低温相で Q 依存性がほとんど観測されなかった。これらの結果から、 IrTe_2 の Ir サイトには空間的な電荷の変調がわずかにしか存在していないことが示唆される。一方で、 $\text{Te M}_{4,5}$ 吸収端及び L_1 吸収端の RXS スペクトルの形状は明確な Q 依存性を持ち、 Te サイトに電荷変調が起こったモデルでよく再現される。これらの対照的な振る舞いから、低温相の変調は、主として Ir 5d 軌道側ではなく、 Te 5p 軌道側に存在していることが示唆される。

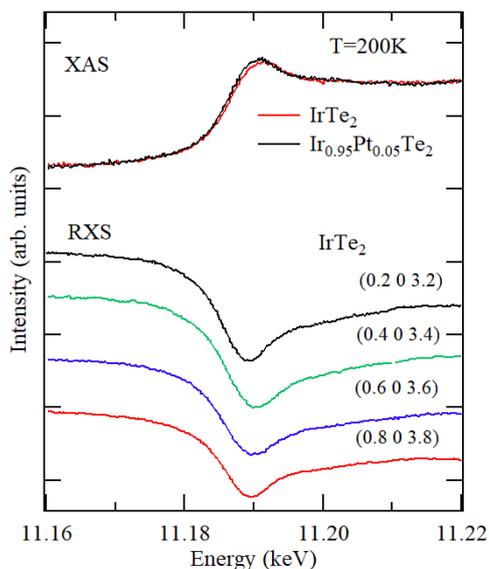


図4. IrTe₂ (x=0.0)のX線回折(Q-scan)

図5にIr_{1-x}Pt_xTe₂のX線回折を示す。x=0.04と比較して非常に強度は弱い、T=140K以下でx=0.0等と同様の5倍周期の超格子回折が観察され、また格子に対し不整合化していることがわかった。計4個の試料について測定を行ったが、いずれの試料においても超格子が観察された。x=0.05は電気抵抗や磁化率の温度依存性にはT=140Kで、ほとんど異常が見られず、マクロには構造相転移が消失し、超伝導が観察される組成である。超伝導相とQ=(1/5, 0, -1/5)の構造相転移が共存していることが確認された。

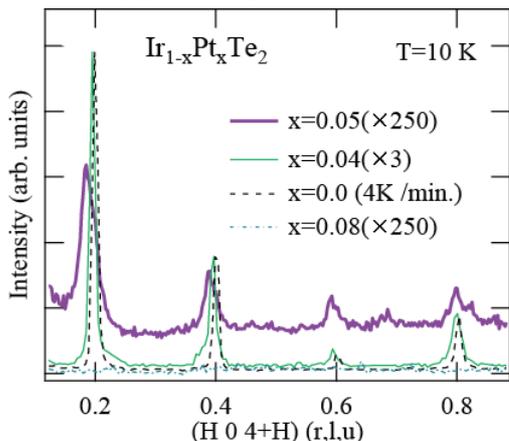


図5. Ir_{1-x}Pt_xTe₂のX線回折

(3) 鉄カルコゲナイド AFe₂X₃ (A=Cs, Ba, X=S, Se)の磁気秩序と軌道秩序の関連性を調べるために、Fe L吸収端のXASおよびRSXS測定を行った。図6にAFe₂X₃のXASスペクトルおよびその梯子に垂直・平行な偏光についての線二色性(XLD)を示す。へき開面は梯子側面に平行な面である。BaFe₂X₃とCsFe₂Se₃は明らかに異なるXLDを示し、T>T_Nの高温から異なる軌道秩序(ゆらぎ)の存在が示唆される。BaFe₂S₃にはx²-y²軌道(z:梯子

方向)に空孔が空いた軌道秩序が示唆される。一方、CsFe₂Se₃には、3z²-r²軌道にも空孔が空いた秩序が示唆される。

図7にRSXSスペクトルを示す。超伝導体から遠いCsFe₂Se₃においては低温で磁気秩序によるRSXSが観察されるが、超伝導に近いBaFe₂S₃においては磁気秩序とともに軌道秩序と関連するRSXSが観察された。BaFe₂S₃において磁気秩序と軌道秩序は共存するが、その散乱信号はエネルギーと偏光の両面で分離できること、およびそれらが異なる温度依存性を示すことが明らかになった。

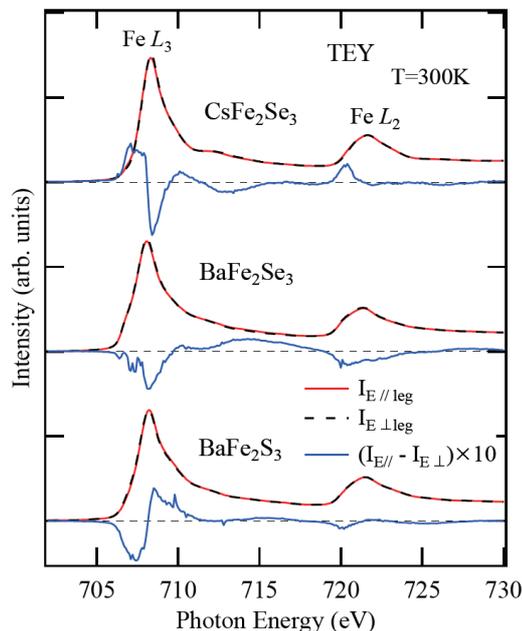


図6. AFe₂X₃のXAS及びそのXLDスペクトル

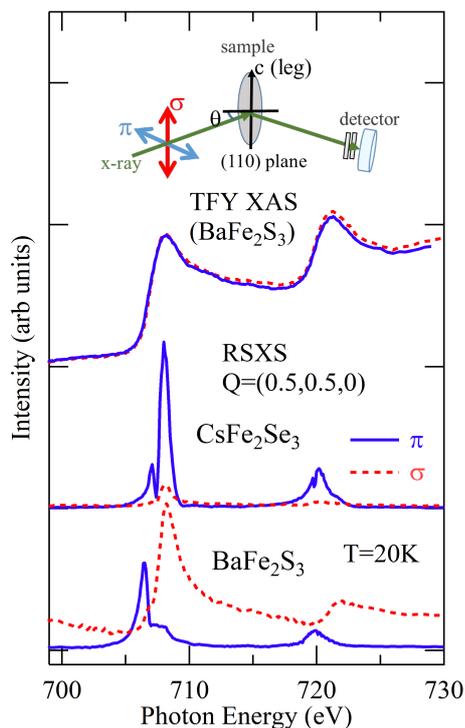


図7. AFe₂X₃のFe L_{2,3}吸収端RSXSスペクトル

さらに時間分解 RSXS 測定により CsFe₂Se₃ の超高速の光誘起相転移ダイナミクスの観測に成功した。フェムト秒レーザー照射後 50 ピコ秒以内に Fe サイトで光誘起の消磁(相転移)が生じる様子を観測した。また、ダイナミクスは強い励起光強度依存性を示し、比較的弱い励起強度(1mJ/cm² 以下)の場合は、100 ピコ秒程度の緩和時間で磁化が回復していくが、強い照射強度の場合(3mJ/cm² 程度)は、緩和に数 ns 以上の時間がかかることが明らかとなった。

[引用文献]

- [1] S. Pyon *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **81**, 053701 (2012).
[2] G. L. Pascut *et al.*, Phys. Rev. Lett. **112**, 086402 (2014).
[3] K.T. Ko *et al.*, Nature Comm. **6**, 7342 (2015).
[4] H. Takahashi *et al.*, Nature Materials **14**, 1008-1012 (2015).
[5] C.-H. Lambert *et al.*, Science **345**, 1337 (2014).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Takubo Kou, Yamamoto Kohei, Hirata Yasuyuki, Wadati Hiroki, Mizokawa Takashi, Sutarto Ronny, He Feizhou, Ishii Kenji, Yamasaki Yuichi, Nakao Hironori, Murakami Yoichi, Matsuo Genta, Ishii Hiroyuki, Kobayashi Masakazu, Kudo Kazutaka, and Nohara Minoru, Commensurate versus incommensurate charge ordering near the superconducting dome in Ir_{1-x}Pt_xTe₂ revealed by resonant x-ray scattering, Physical Review B, 査読有、97 巻、2018、205142-1-9
DOI:10.1103/PhysRevB.97.205142

Takubo Kou, Yamamoto Kohei, Hirata Yasuyuki, Yokoyama Yuichi, Kubota Yuya, Yamamoto Shingo, Yamamoto Susumu, Matsuda Iwao, Shin Shik, Seki Takeshi, Takanashi Koki, Wadati Hiroki, Capturing ultrafast magnetic dynamics by time-resolved soft x-ray magnetic circular dichroism, Applied Physics Letters, 査読有、110 巻、2017、162401-1-5
DOI: 10.1063/1.4981769

Takubo Kou, Yokoyama Yuichi, Wadati Hiroki, Iwasaki Shun, Mizokawa Takashi, Boyko Teak, Sutarto Ronny, He Feizhou, Hashizume Kazuki, Imaizumi Satoshi, Aoyama Takuya, Imai Yoshinori, Ohgushi Kenya, Orbital order and fluctuations in the two-leg ladder materials BaFe₂X₃ (X=S and

Se) and CsFe₂Se₃, Physical Review B, 査読有、96 巻、2017、115157-1-7
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.115157

[学会発表](計 5 件)

田久保耕, 山本航平, 横山優一, 平田靖透, 和達大樹, 岩崎駿, 溝川貴司, Teak Boyko, Ronny Sutarto, Feizhou He, 今泉聖司, 青山拓也, 橋詰和樹, 今井良宗, 大串研也, 梯子型超伝導体 AFe₂X₃ (A=Ba, Cs, X=S, Se) の共鳴軟 X 線散乱、日本物理学会第 73 回年次大会、2018 年

田久保耕, 山本航平, 横山優一, 平田靖透, 和達大樹, 岩崎駿, 溝川貴司, Teak Boyko, Ronny Sutarto, Feizhou He, 今泉聖司, 青山拓也, 橋詰和樹, 今井良宗, 大串研也, 梯子型超伝導体 BaFe₂S₃ の共鳴軟 X 線散乱、第 31 回日本放射光学会年会、2018 年

田久保耕, 横山優一, 和達大樹, 岩崎駿, 溝川貴司, Teak Boyko, Ronny Sutarto, Feizhou He, 今泉聖司, 青山拓也, 橋詰和樹, 今井良宗, 大串研也, AFe₂X₃ (A=Ba, Cs, X=S, Se) の電子構造 II、日本物理学会秋季大会、2017 年

田久保耕, 横山優一, 和達大樹, 溝川貴司, Teak Boyko, Ronny Sutarto, Feizhou He, 青山拓也, 橋詰和樹, 大串研也, AFe₂X₃ (A=Ba, Cs, X=S, Se) の電子構造、日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年

田久保耕, 山本航平, 和達大樹, 溝川貴司, Ronny Sutarto, Feizhou He, 石井賢司, 山崎裕一, 中尾裕則, 村上洋一, 卞舜生, 工藤一貴, 松尾元太, 石井博文, 小林正和, 野原実, Ir_{1-x}Pt_xTe₂ の共鳴 X 線散乱 II、日本物理学会 2016 年秋季大会、2016 年

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田久保 耕 (TAKUBO, Kou)
東京大学・物性研究所・特任研究員
研究者番号: 30738365

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者 ()

研究者番号：

(4)研究協力者 ()