

令和元年6月7日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14347

研究課題名(和文) 時間分解X線回折による電子多自由度系遷移金属酸化物の動的機能性発現機構の解明

研究課題名(英文) Photoinduced phase transition mechanism in strongly correlated transition metal oxide system revealed by time-resolved x-ray diffraction

研究代表者

深谷 亮 (Fukaya, Ryo)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任助教

研究者番号：30735072

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)：本研究では、ピコ秒放射光X線パルスとフェムト秒X線自由電子レーザーパルスを相補利用した時間分解X線回折法により、強相関電子系物質における過渡的な結晶構造や電子の秩序状態変化に付随した光誘起相転移過程を、フェムト秒からナノ秒にわたる時間スケールでの直接観測を実施した。フェムト秒ピコ秒領域で生じる構造と電子秩序状態との協同的な相互作用が、ナノ秒領域で発現する巨視的な電子・構造相転移へと発展する過程において重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で実施した時間分解X線回折法は、従来の非平衡物質科学分野で不足していた構造や電子秩序状態変化の直接的な情報を、フェムト秒～ナノ秒領域にわたり実時間計測を可能にする極めてユニークな手法であり、先端的なX線パルス光源を利用して実施した本研究の学術的意義は極めて大きい。本研究を通して明らかとなった、強相関電子系が織りなす電子の内部自由度と格子との相関が、応用に向けた制御方法や新奇な光機能性を有する物質の探索及び創成に明確な指針を与えることになると期待される。

研究成果の概要(英文)：Photoinduced phase transition dynamics with transient change of lattice and electronic-ordered state in strongly correlated transition metal oxide system has been observed by time-resolved x-ray diffraction using picosecond synchrotron x-ray pulse and femtosecond x-ray free electron laser pulse. The experimental results have revealed that the cooperative interaction between lattice and electronic order in femtosecond-to-picosecond region play an important role to lead the macroscopic electronic and structural phase transitions in nanosecond region.

研究分野：光誘起相転移

キーワード：光誘起相転移 強相関電子系 時間分解X線回折 超高速光科学 コバルト酸化物 光物性 物性実験 磁性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質への超短光パルス照射で能動的に相転移を引き起こし、物質が潜在的に持ち合わせている未知の「動的機能性」を引き出しそうとする研究(いわゆる光誘起相転移)は、基礎物理学的知見から重要であるだけでなく、それを利用した高速光相スイッチングや高効率光エネルギー変換への応用が有望視されている。強相関電子系は、その研究における主要な舞台となっている。これまで数多くの動的機能性を有した物質が発見されている一方、そのメカニズムや制御方法等は依然として未知の部分が多く、本質的な理解は得られていない。その要因の一つとして、局所的な電子状態変化に関する情報は豊富にある一方、巨視的な動的機能性発現に直結する構造や電子の秩序状態に関する直接的な情報が不足している点があげられる。

従来の光誘起相転移の探索的・基礎的研究では、フェムト秒パルスレーザーを用いた赤外-紫外域のポンププローブ分光で観測される電子ダイナミクスを中心に議論が行われており、近年はそのプローブ範囲がテラヘルツ領域にまで拡大している。これらの分光学的手法は、相転移のトリガーとなる局所的な電子状態の初期変化や、光誘起絶縁体-金属転移などの「電子の動き」に起因した物性変化の情報を明確に与える。しかし、それに付随して生じる構造や電子秩序状態の変化は直接捉えることができないのが弱点である。一方、パルス X 線をプローブ光として用いた時間分解 X 線回折法は、X 線構造解析による原子レベルでの構造の可視化能力に優れているため、過渡的な格子や電子(スピン・軌道)秩序状態の変化そのものを直接観測することが可能であり、分光学的手法とは相補的である。近年の放射光測定技術の発展や X 線自由電子レーザー(XFEL)の出現により、ピコ秒やフェムト秒スケールで生じる過渡的な構造や電子秩序状態の変化を実時間計測することが可能となり、申請者を含めて国内外の研究グループによる先端的な利用研究が急速に進展している。

2. 研究の目的

本研究では、強相関電子系の特性を網羅した典型物質であるペロブスカイト型コバルト酸化物 LaCoO_3 に着目し、光照射後に生じる過渡的な構造や電子の秩序状態変化に付随した動的機能性発現過程を、フェムト秒・ピコ秒時間分解 X 線回折法を用いて実時間計測することを目的とする。そこで得られた情報と、分光学的手法で得られている電子ダイナミクスの情報とを相補的に組み合わせることで、包括的に光誘起相転移現象のメカニズムを解明する。

LaCoO_3 は、スピン状態が変化する現象(スピנקロスオーバー転移)を示す代表例である。近年、薄膜化による格子歪を利用したスピン・軌道整列に伴う強磁性の発現[J. Fujioka et al., *Phys. Rev. Lett.* **111**, 027206 (2013)]や、外場による低スピン状態と高スピン状態とが量子力学的に混成した新しい電子状態(励起子絶縁体)の出現が理論的に予言[J. Nasu et al., *Phys. Rev. B* **93**, 205136 (2016)]されるなど、潜在的に動的機能性を有する可能性を大いに秘めている。

低温で強磁性を示す LaCoO_3 薄膜におけるフェムト秒時間分解中赤外-可視分光測定では、光照射後に生じる電子状態変化と相関して、構造やスピン・軌道秩序状態も協同的に変化していると推測される結果が得られている。本研究では、これらのフェムト秒からナノ秒の時間スケールで生じる構造や電子秩序状態の変化を、ピコ秒の X 線パルス幅を有する放射光やフェムト秒の X 線パルス幅を有する XFEL を相補利用した時間分解 X 線回折法により詳細に実時間計測する。

3. 研究の方法

本研究では、構造変化に敏感なブラッグ反射回折点および軌道秩序状態変化に敏感な超格子反射回折点の光誘起ダイナミクス計測を実施する。測定試料は $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_0.5\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT)基板上の(110)結晶方向に成長させた LaCoO_3 薄膜(60 nm)を用い、相転移のトリガーとなる電子状態変化を誘起するために、コバルト-酸素間の電荷移動バンドを光励起する。(6, 2, 0)のブラッグ反射は、軌道秩序転移温度(126 K)以下で回折点が二つに分裂する[図 2(a)]。これは、軌道整列に伴い格子歪が誘起され、(1, 1, 0)と(1, -1, 0)軸とのなす角度が変化することに起因する。そのためこの回折点から、光励起状態と熱平衡状態との構造の違いを明確に判断することが可能である。また超格子反射回折点は、コバルト K 吸収端ブリエッジ近傍の 7.7keV の X 線エネルギーでプローブすることにより、強磁性発現に直結するコバルト d 軌道の e_g 電子のダイナミクスをサイト選択的に直接観測する。これらブラッグ反射と超格子反射回折点の過渡変化を詳細に追跡することにより、電子自由度と格子とが連動した動的相関ダイナミクスを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 放射光 X 線パルスを利用したピコ秒時間分解 X 線回折

① ピコ秒時間分解 X 線回折測定システムの高度化

放射光 X 線パルス(パルス幅: ~100 ps)を利用したピコ秒時間分解 X 線回折測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設 PF-AR の NW14A ビームラインにて実施した。 LaCoO_3 薄膜の軌道秩序由来の超格子反射回折強度は非常に微弱であり、従来の X 線 CCD 検出器では観測が困難であるため、X 線光子計数型二次元検出器(PILATUS 100K, DECTRIS 社製)を導入した。この検出器は、単一 X 線光子を計測可能な機能を備えており、かつ読み取りノイズがな

いため微弱な信号の観測に適している。さらに、電気ゲートにより任意の繰返し周波数で選択的に X 線パルスを計測することも可能である。また、微弱な信号に対して検出効率を大幅に向上させるため、放射光の X 線パルス発振周波数 794 kHz と同一周波数まで同期して繰返し発振可能な、繰返し可変フェムト秒ファイバーレーザー (Tangerine 30W, Amplitude systems 社製) を導入した。パルス検出可能な X 線光子計数型二次元検出器と組み合わせることで、測定効率は従来の 1 kHz 繰返しレーザーと比較して、最大でおよそ 1000 倍程度向上した。これら高度化した測定システム (図 1) を利用して実験を実施した。

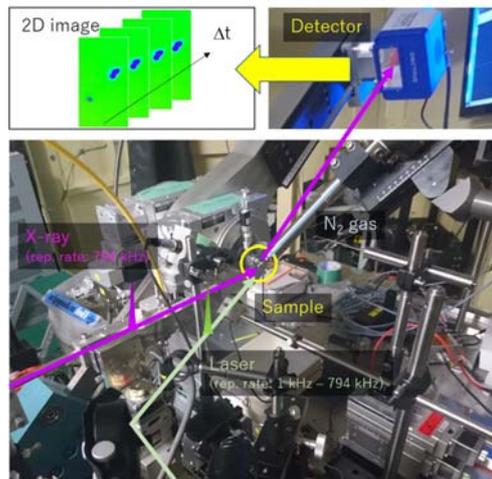


図 1. 新規に構築した高繰返しピコ秒時間分解 X 線回折測定システム

② 軌道秩序・格子のピコ秒—ナノ秒ダイナミクス

図 2(b)に、80 K における光照射後の(6,2,0)ブラッグ反射回折点のピークプロファイルから、光照射前のピークプロファイルを差し引いた差分ピークプロファイルを示す。光照射後、差分ピークプロファイルの形状が時間経過とともに変化する応答を観測した。軌道整列に伴い分裂した各ピークにおけるピークシフト量の時間発展を図(c), (d)に示す。低角側のピークは高角に、高角側のピークは低角にシフトする応答は、軌道秩序状態の形成に伴い分裂したピークが解消する変化に対応している。一方、光励起直後に着目すると、図(b)の 0.15 ns におけるスペクトル形状の変化と 5 ns における変化は、各ピークの変化量の相対比が異なる。さらに各ピークの時間発展(図(c))においても、低角側のピークは光励起後緩やかに変化している一方、高角側のピークは光励起後瞬時に変化している。そこで、以下に示す二つの時間発展成分を有する指数関数 $\Delta q(t) = q_1 \exp(-t/\tau_1) + q_2 \exp(-t/\tau_2)$ でフィッティング解析を行った。

フィッティング解析により各成分に分離した時間発展の結果を図(c)中に示す。およそ 0.5 ns 程度で緩和する時間発展成分 (紫点線) は、両ピーク共に低角側にシフトする応答を示した。この応答は、ピークの分裂が解消する応答とは異なり、格子定数が増大する応答に対応する。また 40 ns 程度で緩和する時間発展成分(緑点線)は、ピーク分裂の解消に対応した応答を示した。これらの結果から、光照射後 0.5 ns 以内では電子状態変化に起因して格子定数が増大し、その後、軌道秩序状態に伴い生じた格子歪が解消していることが明らかとなった。

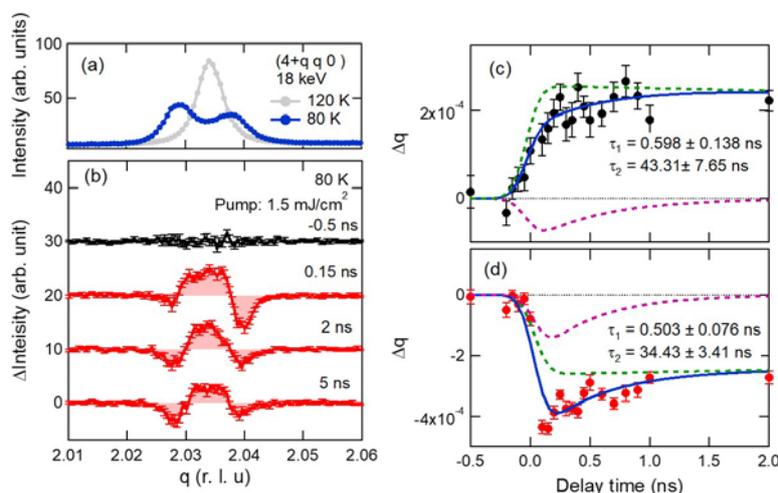


図 2 (a) 80 K および 120 K における(6,2,0)反射回折点のピークプロファイル。(b) 80 K における光照射後の差分ピークプロファイル。(c) $q=2.029$ および(d) $q=2.039$ におけるピークシフト量の時間発展。

図 3(a)に光照射前後の Co 3d 軌道の秩序状態に起因した(5/4, -1/4, 1/4)超格子反射回折点のピークプロファイルを示す。光照射後、超格子反射強度が減少しており、軌道秩序状態の融解を強く示唆している。図 3(b)に示す超格子反射強度の時間発展では、光照射後、時間分解能 100 ps よりも遅い時定数で緩やかに反射強度が減少する応答が観測された。得られた時間発展の結果を、指数関数 $I(t) = I_0 \{1 - \exp(-t/\tau_0)\} + \text{const.}$ と仮定してフィッティング解析を行うことにより、およそ 0.5 ns 程度かけて反射強度が減少する応答が含まれていることが明らかとなった。この応答は、ブラッグ反射で観測された格子定数増大の時定数と一致していることから、光励起後、軌道秩序状態の融解と連動して格子定数が増大し、その後巨視的な構造相転移へと発展している

ことが明らかとなった。

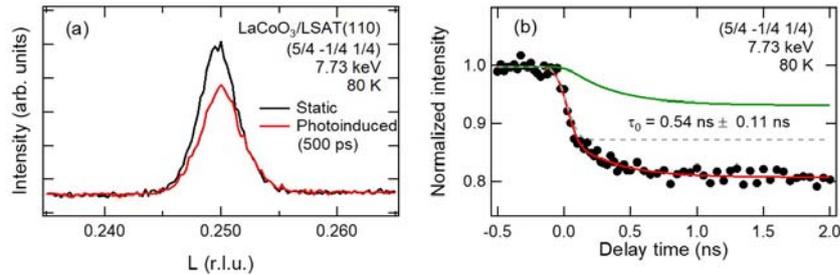


図 3 (a) 光照射前後における(5/4, -1/4, 1/4)超格子反射回折点のピークプロファイル。(b) 超格子反射強度の時間発展。

(2) X線自由電子レーザーパルスを利用したフェムト秒時間分解 X線回折

放射光で得られたピコ秒—ナノ秒領域の実験結果を基に、理化学研究所の XFEL 施設 SACLA にて、フェムト秒 XFEL パルス (パルス幅: <10 fs) を利用した時間分解 X線回折実験を実施した。

軌道秩序由来の(5/4, -1/4, -1/4)超格子反射回折点において、光照射後 30 fs 以内に超格子反射強度の減少が観測され、およそ 1 ps 後にさらに強度が減少する二段階の応答を示した。これは軌道秩序状態が、光励起状態において二段階のプロセスを経て融解していることを示唆している [図 4(b)]。一方、結晶構造に敏感に応答する(1,1,0)ブラッグ反射回折点においても、超格子反射回折点と同様に時間とともに二段階のピークシフトに対応する応答が観測されたが、超格子反射回折点の強度変化のタイミングとは異なり、遅れて変化が開始する応答を示した [図 4(a)]。これらの結果から、フェムト秒からピコ秒領域において局所的な軌道秩序状態の変化が引き金となって格子定数が増大し、その後巨視的な軌道秩序融解・構造相転移へと発展する過程の直接観測に成功した。

以上、放射光と XFEL を相補利用した LaCoO₃ 薄膜時間分解 X線回折で得られた実験結果から、フェムト秒からピコ秒領域で生じる電子秩序と格子との協動的な相互作用が、ナノ秒領域で発弁する巨視的な電子・構造相転移へと発展する過程において重要な役割を果たしていることが明らかとなった。本研究によって明かされた、フェムト秒からナノ秒の時間領域における電子の内部自由度と格子との協動的な相関とその巨視的な発展機構が、強相関電子系が示す動的機能性の応用に向けた制御方法や、新奇な動的機能性を有する物質の探索及び創成の明確な指針となることを期待する。

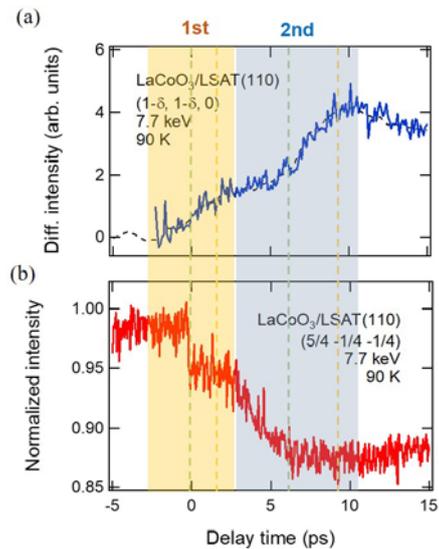


図 4. (a) $q=(1-\delta, 1-\delta, 0)$ におけるブラッグ反射回折点の強度変化の時間発展、(b) (5/4, -1/4, 1/4)超格子反射回折点におけるピーク強度変化の時間発展。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 9 件)

- ① 深谷亮、時間分解 X線回折で観る LaCoO₃ 薄膜の電子秩序—構造相関、第二回コバルト研究会、2019 年
- ② 深谷亮、時間分解 X線回折で観る強相関電子系遷移金属酸化物の電子—格子相関ダイナミクス、第 17 回 Spring-8 ユーザー共同体 顕微ナノ材料科学研究会、第 14 回日本表面真空学会 放射光表面科学研究会、第 3 回日本表面真空学会 プローブ顕微鏡研究部会 合同シンポジウム、2019 年
- ③ 深谷亮、山崎裕一、中尾裕則、野澤俊介、田端千紘、Sunghye Lee、佐藤篤志、Romain Letrun、片山哲夫、大和田成起、富樫格、矢橋牧名、藤岡淳、足立伸一、フェムト秒時間分解 X線回折による LaCoO₃ 薄膜の電子—格子相関ダイナミクスの直接観測、日本物理学会第 74 回年次大会、2019 年

- ④ Ryo Fukaya, Time-resolved X-ray diffraction study of perovskite cobalt oxides for detecting transient spin-orbital-lattice interaction, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2018 (LSC2018), 2018 年
- ⑤ 深谷亮、山崎裕一、田端千紘、山本航平、横山優一、平田靖透、Niko Pontius, Christian Schüßler-Langeheine, 中尾裕則、野澤俊介、足立純一、一柳光平、福本恵紀、藤岡淳、和達大樹、十倉好紀、足立伸一、時間分解共鳴軟 X 線散乱による LaCoO₃ 薄膜の光誘起構造・軌道秩序ダイナミクスの観測、日本物理学会第 73 回年次大会、2018 年
- ⑥ 深谷亮、時間分解 X 線計測による過渡的な構造・電子状態の直接観測、岡山大学ナノ材料シンポジウム「ナノ材料の合成・計測・新機能開拓」、2018 年
- ⑦ 深谷亮、ペロブスカイト型コバルト酸化物の光誘起スピン-軌道-構造ダイナミクス、第 27 回日本 MRS 年次大会シンポジウム「スピントロニクス現象研究の新展開」、2017 年
- ⑧ 深谷亮、時間分解 X 線回折による光誘起相転移ダイナミクスの観測、日本放射光学会第 9 回若手研究会「最先端のパルス光で観る超高速科学」、2017 年
- ⑨ R. Fukaya, Y. Yamasaki, H. Nakao, S. Nozawa, K. Ichiyanagi, J. Fujioka, Y. Tokura, S. Adachi, Photoinduced structural dynamics in LaCoO₃ thin film studied by time-resolved x-ray diffraction, 6th International Conference on Photoinduced Phase Transitions (PIPT6)、2017 年