

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18K03534

研究課題名（和文）時間分解共鳴軟X線散乱によるフォノンとゆらぎのダイナミクスの研究

研究課題名（英文）Dynamics of Phonon and fluctuation probed by time-resolved resonant x-ray scattering

研究代表者

田久保 耕 (Takubo, Kou)

東京工業大学・理学院・特任助教

研究者番号：30738365

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：時間分解共鳴軟X線散乱を用いて遷移金属酸化物Ba₃CuSb₂O₉のスピンの軌道のゆらぎのダイナミクスを研究した。0 1s吸収端のX線吸収を用いて、低温で量子スピン軌道液体状態が実現する六方晶のBa₃CuSb₂O₉において酸素ホールを起源とするピーク構造を観測した。さらに、Cu L₃吸収端を用いた時間分解型の共鳴軟X線散乱測定を用いて、その光誘起ダイナミクス上に6GHz程度と比較的周期の長いコヒーレント振動を観測した。このコヒーレント振動は、酸素ホールを含まない斜方晶試料では観測されず、試料内の酸素ホールの有無、すなわち量子スピン軌道液体状態と密接に結びついていることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

一般の遷移金属化合物の単一サイトの光学フォノンモードはフェムト秒のオーダーであるため、今までのピコ秒領域の時間分解型のX線散乱などの測定では、コヒーレント振動がほとんど観測されることがなかった。量子スピン軌道液体状態が低温で実現するBa₃CuSb₂O₉は複数のCuサイトの自由度が競合する系であり、放射光X線を用いた時間分解型の共鳴軟X線散乱のダイナミクス測定という最先端の手法を用いて、その軌道-スピン揺らぎの状態と密接に関連する数10ps領域のコヒーレントフォノンを観測することに初めて成功した。

研究成果の概要（英文）：We have studied an orbital fluctuation dynamics of transition-metal oxide Ba₃CuSb₂O₉ by means of time-resolved resonant soft x-ray scattering. A pre-edge structure originating from oxygen holes is observed at the pre-edge region of the 0 1s edge of the x-ray absorption for the hexagonal Ba₃CuSb₂O₉, which realizes the quantum spin and orbital liquid state. Furthermore, a coherent oscillation with a relatively long period around 6 GHz is observed on the photoinduced dynamics of the soft x-ray resonant scattering at the Cu L₃ edge, while this coherent oscillation is not realized on the orthorhombic sample that contain a static Jahn-Teller distortion in the Cu sites. These results indicate the presence of oxygen holes in the sample closely relates the quantum spin-orbital entanglement liquid state and can be controlled optical excitation.

研究分野：固体物理

キーワード：光誘起ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

近年、将来的な次世代の超高速の電子・磁気デバイス(スイッチ・メモリー等)への応用の可能性から、遷移金属化合物の示す光誘起現象(相転移)とそれに伴う電子構造変化のダイナミクスの研究に注目が集まっている。この複雑な量子現象を理解するためには、量子現象の担い手である電子の状態と構造を直接的に観測することが不可欠である。

物質にレーザーを照射するとまずフェムト秒オーダーで電子系が励起され、次に数ピコ秒から数100ピコ秒で緩和とともに格子やスピン系にエネルギーが伝わることで光誘起相転移(構造・磁性)が起きる。このようなフェムト秒からマイクロ秒スケールの超高速の非平衡過程においては”光誘起超伝導”等、定常状態では起こりえない新奇現象の出現の可能性が示唆され精力的に研究が進められている。このような超高速ダイナミクスの研究は数十年前から可視レーザー光源を用いて行われてきたが、近年、パルス化(バンチ化)された放射光及びX線自由電子レーザー光源の発展により、X線分光・構造解析の分野でもマイクロ秒からフェムト秒の時間分解能で時間分解測定が行われるようになってきた。このような背景のもと、SPring-8のBL-07LSUにおいて申請者は国内初の時間分解型共鳴軟X線散乱測定装置を立ち上げた[1]。

[1] K. Takubo *et al.*, Appl. Phys. Lett. 110, 162401 (2017).

2. 研究の目的

本研究では電子構造のダイナミクスの研究として、遷移金属化合物 $Ba_3CuSb_2O_9$ の研究を行った。遷移金属の持つスピン・軌道・電荷の自由度のうち、構造のフラストレーションの効果等により、スピン自由度が最低温まで凍結しない量子スピン液体の実現は、凝縮系物理における到達点の一つである。六方晶の $Ba_3CuSb_2O_9$ は、さらにそのCuサイトが $Cu^{2+}(d^9)$ であるにも関わらず最低温(<20mK)まで静的なヤーンテラー歪み(軌道整列)を示さないため、スピン自由度に加えて軌道自由度も凍結しない”スピン軌道液体”の可能性が示唆されて注目される物質である[2]。これまで、定常状態のX線回折、ESR等の測定が行われ、(110)面内の複数のCuサイトのスピン・軌道の自由度が競合していること、(2)軌道揺らぎが低温では100ピコ秒程度(もしくはそれ以上)の時間スケールで凍結していること[3]、等が示唆されてきた。本研究では、超短パルスレーザー照射により $Ba_3CuSb_2O_9$ の構造を変化させ、その格子の超高速励起-緩和のダイナミクスを時間分解X線回折により観察する。特に放射光X線とレーザーを駆使したピコ秒領域の時間分解X線回折により、Cuサイトの格子のダイナミクスを調べ、スピン軌道液体 $Ba_3CuSb_2O_9$ の持つ軌道揺らぎのダイナミクスを実時間上で直接的に観測する。

[2] S. Nakatsuji *et al.*, Science **336**, 559 (2012).

[3] Y. Han *et al.* Phys. Rev. B **92**, 180410 (2015).

3. 研究の方法

測定はSPring-8 BL07LSUの時間分解能50psの時間分解型共鳴軟X線散乱測定(Tr-RSXS)装置を用いて行った。

4. 研究成果

図2に六方晶および斜方晶 $Ba_3CuSb_2O_9$ の(a) O 1s 吸収端と(b) Cu 2p 吸収端のX線吸収スペクトル(XAS)を示す。六方晶の試料のO K吸収端のスペクトルには528 eV付近のpre-edgeに酸素ホールの効果を反映すると考えられる明確なピーク構造が観測されるが、斜方晶のスペクトルにはこの構造が全く観測されない。このことから、この酸素ホールと量子軌道-スピン液体状態の発現に明確な関連があることが確認・示唆された。

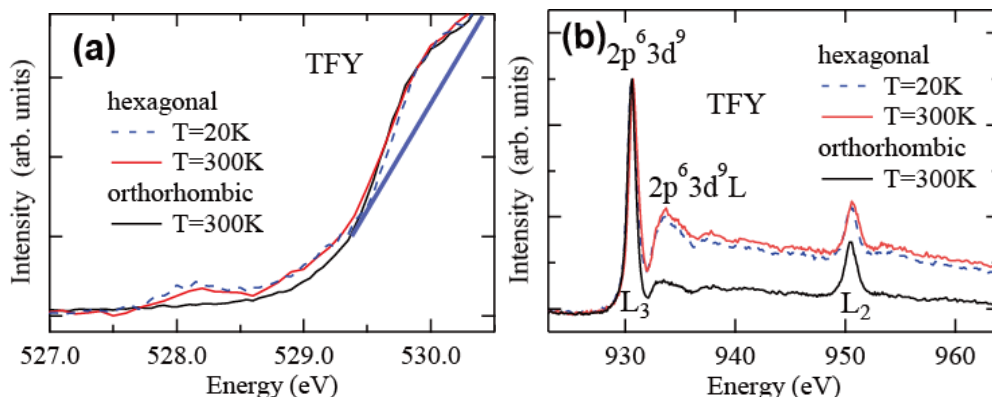


図1. $Ba_3CuSb_2O_9$ の(a) O 1s 吸収端と(b) Cu 2p 吸収端の X 線吸収スペクトル

さらに、 $Q=(002)$ の回折を用いて Tr-RSXS 測定を行った。(a)にその強度の時間発展を示す。Cu L_3 吸収端に相当する 930.2eV で測定した六方晶の $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ の時間発展上には 165 ps 程度 (~6GHz)と周期の比較的長いコヒーレント振動が観測される。この時間スケールは ESR 測定などで観測されていたスピン-軌道の揺らぎの時間スケールとよく対応する。一方、スピン-軌道揺らぎが凍結した斜方晶試料のダイナミクスや Cu 2p 吸収端よりエネルギーが低い 923 eV 測定したダイナミクス上には明確な周期のコヒーレント振動が観測されなかった。

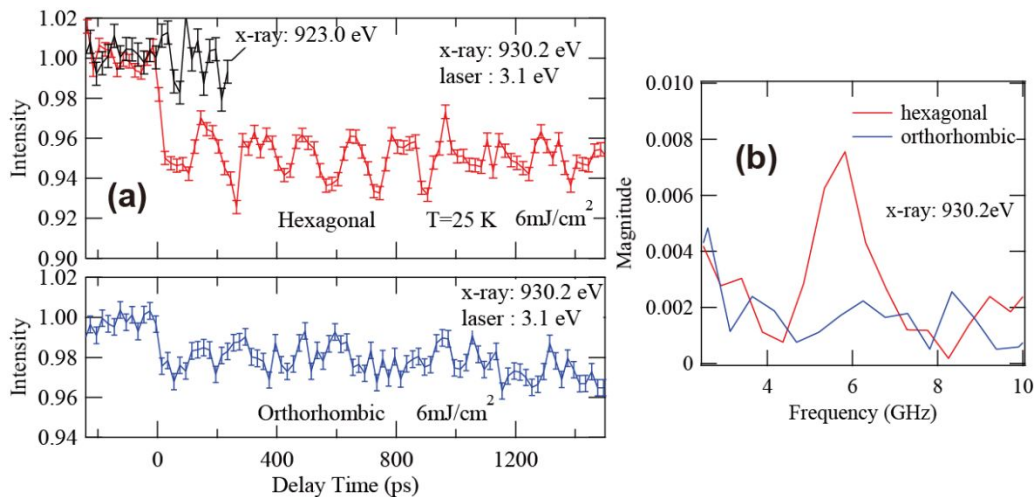


図 2. $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$ の Tr-RSXS 強度の時間発展およびそのフーリエ変換

$Q=(002)$ は結晶構造の回折であるが、RSXS は構造に加えて Cu $3d$ 軌道の状態を反映することが、温度変化の傾向からも確かめられている。このコヒーレント振動は複数の Cu サイトを動き回る酸素ホールによるスピン-軌道の揺らぎが光によって励起された状態を可視化したものと想定される(図 3)。

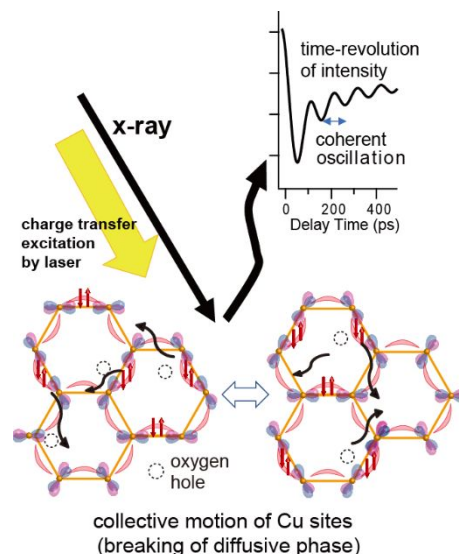


図 3. 光励起により Cu サイトを動く酸素ホールの模式図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takubo Kou, Man Huiyuan, Nakatsuji Satoru, Yamamoto Kohei, Zhang Yujun, Hirata Yasuyuki, Wadati Hiroki, Yasui Akira, Mizokawa Takashi, Khomskii Daniel I.	4. 巻 5
2. 論文標題 Spin-orbital liquid in Ba ₃ CuSb ₂ O ₉ stabilized by oxygen holes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.5.075002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Takubo Kou, Mizokawa Takashi, Man Huiyuan, Yamamoto Kohei, Zhang Yujun, Hirata Yasuyuki, Wadati Hiroki, Khomskii Daniel I., Nakatsuji Satoru	4. 巻 104
2. 論文標題 6-GHz lattice response in a quantum spin-orbital liquid probed by time-resolved resonant x-ray scattering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.104.205110	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Murota Kota, Pachoud Elise, Atfield J. Paul, Glaum Robert, Sutarto Ronny, Takubo Kou, Khomskii Daniel I., Mizokawa Takashi	4. 巻 101
2. 論文標題 Vanadium 3d charge and orbital states in V ₂ O ₄ probed by x-ray absorption spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.101.245106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sakamoto Shoya, Kaminaga Kenichi, Oka Daichi, Yukawa Ryu, Horio Masafumi, Yokoyama Yuichi, Yamamoto Kohei, Takubo Kou, Nonaka Yosuke, Koshiishi Keisuke, Kobayashi Masaki, Tanaka Arata, Yasui Akira, Ikenaga Eiji, Wadati Hiroki, Kumigashira Hiroshi, Fukumura Tomoteru, Fujimori Atsushi	4. 巻 4
2. 論文標題 Hard and soft x-ray photoemission spectroscopy study of the new Kondo system SmO thin film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.095001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Zhang, L. Y. Zheng, L. Wu, M. Suzuki, Q. Zhang, Y. Hirata, K. Yamagami, K. Takubo, K. Ikeda, K. Yamamoto, A. Yasui, N. Kawamura, C. Lin, K. Koshiishi, X. Lin, S. L. Liu, J. Zhang, Y. Hotta, X. R. Wang, A. Fujimori, Y. Lin, C. Nan, L. Shen, H. Wadati	4. 巻 2
2. 論文標題 Interfacial-hybridization-modified Ir ferromagnetism and electronic structure in LaMnO ₃ /SrIrO ₃ superlattices	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.2.033496	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Takubo K., Yamamoto K., Hirata Y., Wadati H., Mizokawa T., Sutarto R., He F., Ishii K., Yamasaki Y., Nakao H., Murakami Y., Matsuo G., Ishii H., Kobayashi M., Kudo K., Nohara M.	4. 巻 97
2. 論文標題 Commensurate versus incommensurate charge ordering near the superconducting dome in Ir _{1-x} PtxTe ₂ revealed by resonant x-ray scattering	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.97.205142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 田久保耕, Jin Sichen, Samiran Banu, 金子水咲, 石川忠彦, 沖本洋一, 腰原伸也, 矢嶋涉, 羽田真毅, 林靖彦
2. 発表標題 数十フェムト秒電子線回折装置の開発: シリコン薄膜の光誘起ダイナミクス
3. 学会等名 2021日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田久保耕, Samiran Banu, 金子水咲, 矢嶋涉, 羽田真毅, 林靖彦, 桑原真人, 石川忠彦, 沖本洋一, 腰原伸也
2. 発表標題 テーブルトップフェムト秒電子線回折装置の開発
3. 学会等名 2021日本第77回年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田久保耕, Jin Sichen, 羽田真毅, 東正樹, 林靖彦, 桑原真人, 宮坂等, 石原純夫, 石川忠彦, 沖本洋一, 腰原伸也
2. 発表標題 光誘起構造ダイナミクス測定のためのテーブルトップフェムト秒時間分解電子線回折装置の開発
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jin Sichen, 田久保耕, S. Banu, 金子水咲, 石川忠彦, 沖本洋一, 腰原伸也, 羽田真毅, 林靖彦
2. 発表標題 新同期方式によるフェムト秒電子線回折装置の開発
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Takubo, K. Yamamoto, Y. Yokoyama, K. Yamagami, Y. Zhang, Y. Hirata, H. Wadati
2. 発表標題 Photo-induced dynamics of transition-metal compounds probed by time-resolved resonant soft x-ray scattering and x-ray magnetic circular dichroism
3. 学会等名 Gordon Research Conference: Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田久保耕, 山本航平, 横山優一, Y Zhang, 山神光平, 平田靖透, 関剛斎, 高梨弘毅, H Man, 中辻知, 和達大樹
2. 発表標題 時間分解X線磁気円偏光2色性及び共鳴軟X線散乱による超高速磁気ダイナミクス観測
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田久保耕, 山本航平, 平田靖透, 和達大樹, Huiyuan Man, 中辻知
2. 発表標題 時間分解共鳴軟 X 線散乱によるスピン軌道液体Ba ₃ CuSb ₂ O ₉ の光誘起ダイナミクス測定II
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田久保耕, 山本航平, 平田靖透, 和達大樹, Huiyuan Man, 中辻知
2. 発表標題 時間分解共鳴軟 X 線散乱によるスピン軌道液体Ba ₃ CuSb ₂ O ₉ の光誘起ダイナミクス測定
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Takubo, K. Yamamoto, Y. Hirata, H. Wadati, Huiyuan Man, S. Nakatsuji
2. 発表標題 Photoinduced dynamics of spin-orbital liquid Ba ₃ CuSb ₂ O ₉ probed by time-resolved resonant soft x-ray scattering
3. 学会等名 International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田久保耕, 山本航平, 平田靖透, 和達大樹, Huiyuan Man, 中辻知
2. 発表標題 時間分解共鳴軟 X 線散乱によるスピン軌道液体Ba ₃ CuSb ₂ O ₉ の光誘起ダイナミクス測定
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------