

平成 29 年 6 月 28 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25286090

研究課題名(和文)共鳴軟X線コヒーレント回折法が拓く新しいドメイン構造物性研究

研究課題名(英文)Materials structure science by resonant soft X-ray coherent diffraction

研究代表者

中尾 裕則 (NAKAO, Hironori)

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・准教授

研究者番号：70321536

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：強相関電子系の巨大応答現象の起源としての電子状態の秩序構造の観測や、背後に存在すると期待されている相分離・2相共存といったドメインの観測を目指し、次期放射光光源で発展が期待されるコヒーレントX線を利用した共鳴軟X線コヒーレント回折法の手法開発を進めた。まず軟X線領域であれば既存の放射光光源であるPFにおいても、コヒーレントX線の利用が可能であることを実験的に検証した。並行して、共鳴軟X線回折法による電子状態研究の可能性を探った。またコヒーレントX線の利用方法を検討し、試料部でコヒーレントX線を切り出す共鳴軟X線コヒーレント回折法を確立するとともに、実像イメージングできることを実証した。

研究成果の概要(英文)：Phase separation phenomena have always been reported on remarkable physical properties, i.e. colossal magnetoresistance effect and high  $T_c$  superconductivity. However, the role of the phase separation in the physical property is not clear so far, since the observation technique is limited. Hence we have developed resonant coherent x-ray diffraction method in soft x-ray region. First we evaluated the coherence of the soft x-ray in Photon Factory, and the electronic states have been studied by the resonant soft x-ray scattering. Finally, we have succeeded in performing resonant coherent x-ray diffraction imaging in Photon Factory.

研究分野：構造物性

キーワード：コヒーレント回折 共鳴X線散乱 ドメイン 外場応答 構造物性

### 1. 研究開始当初の背景

巨大磁気抵抗効果、高温超伝導といった顕著な物性では、相分離・二相共存と呼ばれるドメインの存在が常に報告されている。しかしながら、物性と対応付けたドメイン観測は簡単ではなく、ドメイン状態と物性との関係は未解明の問題となっている。一方、近年盛んに、次世代の放射光源計画の議論が行われている。次期光源は、超低エミッタンス光源と呼ばれ、既存の放射光施設と比較して、何桁もの輝度の向上が図られるだけでなく、新たに「フルコヒーレントな光」が利用可能となる夢の光源である。しかしながら現在のところ、光源性能の制約のため、コヒーレント光の利用研究はあまり進んでいなかったのが現状である。ここで注目したのが、既存の放射光施設である Photon Factory (PF) であっても、軟 X 線領域であれば、コヒーレント X 線の利用が可能と言われてきた点である。もし軟 X 線領域であっても、コヒーレント X 線を利用することが可能となれば、共鳴軟 X 線コヒーレント X 線回折イメージングが、系によっては可能になると考えた。

### 2. 研究の目的

既存の放射光源である PF において、コヒーレント X 線が利用可能であることを実証するとともに、共鳴軟 X 線散乱を用いた電子状態とその空間秩序構造に着目した研究を深化させる。その上で、軟 X 線領域でのコヒーレント X 線を用いたイメージングの可能性を探る。最終的に、共鳴軟 X 線コヒーレント X 線回折イメージングの可能性を提示するとともに、ドメイン状態が絡む新奇物性の微視的解明や、その結果としてドメイン状態に着目したドメイン構造物性と呼ばれるような研究分野が立ち上がることを目指す。

### 3. 研究の方法

軟 X 線領域でのコヒーレント X 線の取り出しは、既存の放射光源で原理的に可能であると言われてきたが、PF での利用研究報告はほとんどない。そこで本研究課題では、PF でコヒーレント X 線が利用可能であることを実証するとともに、どのようなコヒーレント X 線の取り出し方が実験に適しているのかを検証する。共鳴軟 X 線コヒーレント回折イメージングに関しては、幾つかのイメージング法を試すことで、最適なイメージングの方法の確立を目指す。

### 4. 研究成果

(1) PF で軟 X 線領域でのコヒーレント X 線が利用できることを  $10 \mu\text{m} \phi$  のピンホールで放射光を切り出すことで確認した。図 1 に示すように、ピンホールから抜けてきた光は、コヒーレント X 線であることを反映して、フラウンフォーファー回折パターンとなっていることがわかる。また、強度の強い部分と弱い部分の明暗がはっきりしており、コヒー

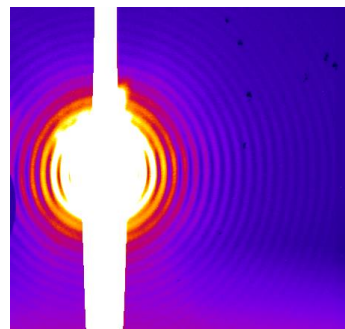


図 1 CCD で測定したピンホールからの回折パターン

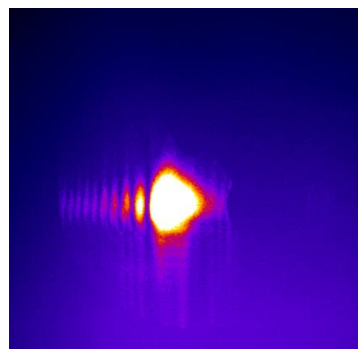


図 2 4 象限スリットを用いたコヒーレント光切り出し例

レントスがかなり良いこともこの図からわかる。4 象限スリットを用いたコヒーレント X 線の切り出しを試みた。矩形開口ではあるが、スリットの歯と歯の間隔が、矩形開口サイズより大きく、その影響を大きく受け、上下左右非対称なフラウンフォーファー回折パターンとなっている(図 2)。このように PF において、試料上流側でコヒーレント X 線を切り出し、回折実験が可能であることを示すことができた。続いて、どのようなコヒーレント X 線回折実験が、物性と対応付けたドメイン観測となるかの検討をした。上述のような、試料の上流側でコヒーレント X 線を切り出した実験では、試料の温度変化に伴い入射 X 線と試料の位置関係が変わってしまい、系統だった実験結果を得ることが困難であった。そこで、試料部でコヒーレント X 線を切り出す方法を採用した。この方法では、試料部が温度変化とともに動いても、その位置でコヒーレント X 線を切り出すことができ、比較可能なデータを取得することが可能となった。

(2) 共鳴軟 X 線散乱を用いた電子状態とその空間秩序構造に着目した研究を進めたが、その中で大きな成果は、グレーディングインシデンス共鳴軟 X 線散乱による  $\text{LaCoO}_3$  薄膜の表面電子状態の観測である。

バルク結晶の  $\text{LaCoO}_3$  は、Co の基底状態が低スピン状態で非磁性体である。ところが基板上にエピタキシャル成長させることで、強磁性が発現する。この強磁性発現の微視的な解明を目指し、共鳴 X 線散乱を行ったところ、

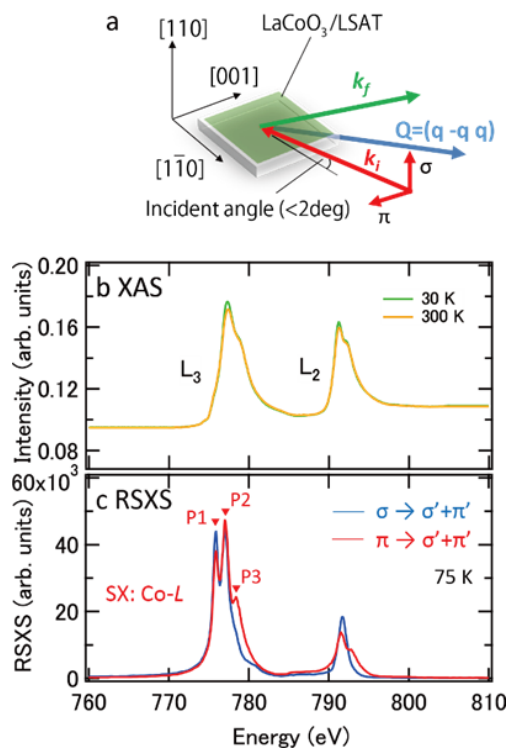


図 3 (a) 実験配置 (b) XAS (c)  $Q=(1/4, -1/4, 1/4)$ での共鳴軟 X 線散乱のエネルギースペクトル

特異な Co スピン状態と軌道の秩序が存在することを明らかにした。一方、磁気構造は未知であり、Co L 吸収端での共鳴軟 X 線散乱実験を試みた。実験に用いた薄膜試料は、LSAT 基板の 110 面上の LaCoO<sub>3</sub> 薄膜で、試料の面内方向にスピン状態と軌道の秩序の変調ベクトルを持ったものである。そのため、グレーディングインシデンス配置 (図 3(a)) での実験を行った。Co L 吸収端近傍での共鳴軟 X 線散乱を探索したところ、 $Q=(1/4, -1/4, 1/4)$  のスピン状態と軌道秩序と同じ周期を持つ信号のみが観測された (図 3(c))。次にピーク P1, P3 に注目して、温度依存性を測定した。145K での強度の増大と 70K での強度の増大が存在することが分かり、それぞれ、スピン状態と軌道の秩序と磁気秩序を反映しているものと期待される。つまり磁気構造は  $Q=(1/4, -1/4, 1/4)$  を持つことが分かり、スピン状態と軌道の秩序から期待されたフェリ磁性体であることを結果は支持した。さらに温度依存性に注目して頂きたい、Co K 吸収端でのスピン状態と軌道の秩序を反映した信号は、120K で消失している (図 4(a))。つまり、共鳴軟 X 線散乱で観測された転移温度は、約 25K も高い。今回の共鳴軟 X 線散乱では、グレーディングインシデンス配置で実験を行っており、表面 1nm の領域のみが観測されていることとなる。つまり 120K から 145K の間では、表面 1nm 程度の領域のみスピン状態と軌道の秩序が存在する特異な状況 (図 4(c)) が実現

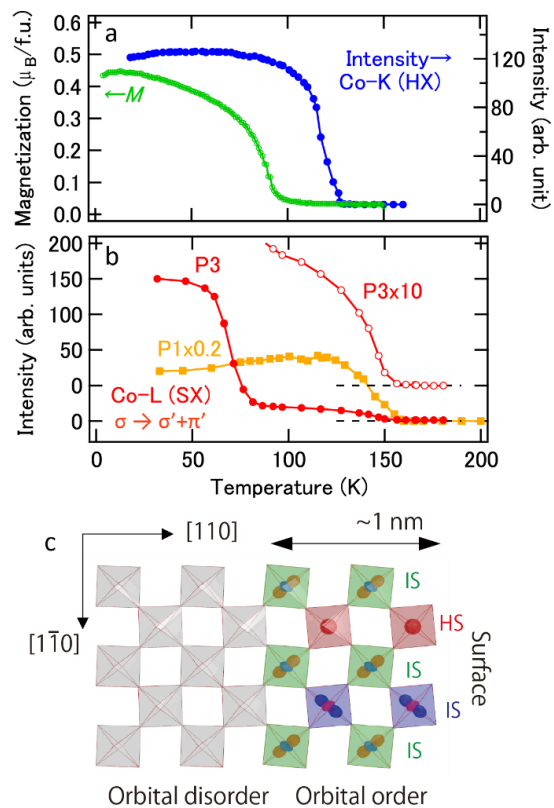


図 4 (a) 磁化と Co K 吸収端での共鳴 X 線散乱強度の温度依存性 (b) Co L 吸収端のピーク P1, P3 の強度の温度依存性 (c) 表面電子秩序状態の模式図

している。このように本結果は、LaCoO<sub>3</sub> 薄膜の強磁性発現の微視的解明になっているだけでなく、特異な表面電子秩序状態を明らかにしたものである (雑誌論文⑤)。

(3) 共鳴軟 X 線コヒーレント X 線回折イメージングを目指すとともに、X 線ホログラフィの可能性を検証した結果を次に示す。上述のように試料部でコヒーレント X 線を切り出す方法での実験を実施した。合わせて、X 線ホログラフィによるイメージングの可能性も検証した。そのため、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  と  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  のピンホールを基板に加工した (図 5(左))。

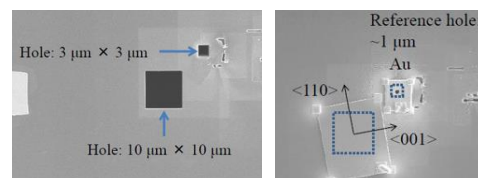


図 5 (左) ピンホールが開けられた基板 (右) 試料と金のピンホールが設置された状態

続いて、透過配置での軟 X 線散乱強度が最大になる試料厚み 数百 nm に、試料を FIB で加工し、 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  のピンホール上に固定した。また X 線ホログラフィ用に、 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  のピンホール上に、 $1 \mu\text{m}$  φ の穴を開けた金の薄片を設置した。(ただし、雑誌論文④の実験に用いた試料の写真ではなく、詳細なパラ

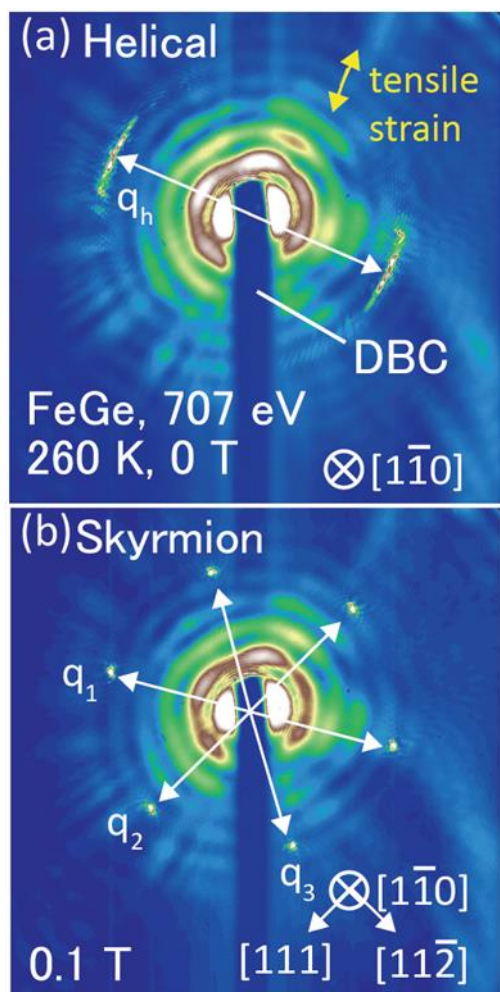


図6 (a) ヘリカル磁性相 (b) スキルミオン相の共鳴軟 X線コヒーレント回折パターン

メータは違う。)実験に用いた試料はFeGeで、磁場印加により磁気スキルミオンと呼ばれるスピンの渦のように回転しながら配列している構造体出現する系である。スキルミオンは、トポロジカルに安定で、電流でスキルミオンを駆動させることもでき、スピントロニクスデバイスとしての応用も期待されている。そのため、外場に対するスキルミオン格子、ドメインの応答を調べることが重要となっている。そこで、共鳴軟X線コヒーレント回折イメージングの研究対象とした。最初にFeのL吸収端での共鳴軟X線散乱を測定した。ゼロ磁場でのヘリカル磁性の測定結果を図6(a)に示す。まず、中心部のダイレクトビームキャッチャ(DBC)周りの同心円状のリングは、X線ホログラフィのために入れた $1\mu\text{m}\phi$ のピンホールからのフラウンホーファー回折である。左斜め上と右斜め下に矢印で示したのがヘリカル磁気構造を反映した磁気散乱である。磁場を印加していくと6個の磁気散乱となり、スキルミオン格子を反映したものと考えられた(図6(b))。この共鳴磁気散乱強度は極めて強く、1枚の測定を1秒以下で行うことが可能であった。結果、磁場の上げ下げに伴う特異な非平衡状態の観

測に成功した(雑誌論文④)。続いてX線ホログラフィを検討する。中心部から広がる $1\mu\text{m}\phi$ のピンホールからのフラウンホーファー回折と磁気散乱(それぞれの磁気散乱をよく見ると微細な構造があり、ドメイン状態を反映していると期待される)の干渉具合を調べると、干渉が極めて小さい。実際、ホログラフィのイメージも何を見ているのかわからない状況となり、解析を断念した。続いて、当初の目標であるコヒーレントX線回折イメージングを試みた。位相回復アルゴリズムを用いることで、実像を得ることに成功した(図7)。スキルミオン格子の六角形のパターンが再現できている。ただし、ドメインを反映したピーク強度がメインの強度に対してかなり弱く、測定している試料の中ではほぼ一様にスキルミオン格子が出来ていることを単に示した結果となっている。

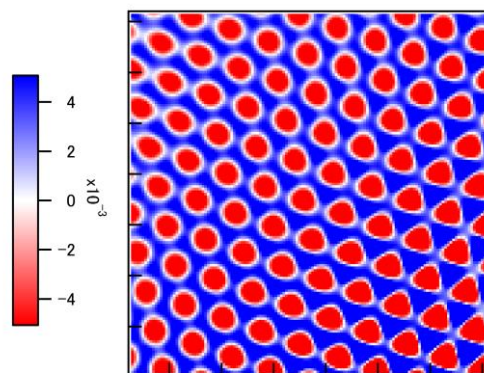


図7 スキルミオン相のコヒーレントX線回折像から位相回復法で求めた実像イメージ

本研究により、PFでの共鳴軟X線コヒーレント回折イメージングの手法として実現可能であることが実証された。現在は、コヒーレント回折イメージングの位相回復アルゴリズムの精度向上のための可能性を探る研究や、イメージングの実証として、放射光ならではの元素選択的なイメージングを目指した研究を進めている。これらの取り組みの中から、ドメイン状態が絡む新奇物性の微視的解明や、その結果としてドメイン状態に着目したドメイン構造物性と呼ばれるような研究分野が立ち上がっていくことを期待している。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- ① Directional electric-field induced transformation from skyrmion lattice to distinct helices in multiferroic  $\text{Cu}_2\text{OSeO}_3$ , Y. Okamura, Y. Yamasaki, D. Morikawa, T. Honda, V. Ukleev, H. NAKAO, Y. Murakami, K. Shibata, F. Kagawa, S. Seki, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **95**, 184411:1-6 (2017) 査読有.

DOI: 10.1103/PhysRevB.95.184411

- ② "Observation of all-in type tetrahedral displacements in nonmagnetic pyrochlore niobates", S. Torigoe, Y. Ishimoto, Y. Aoishi, H. Murakawa, D. Matsumura, K. Yoshii, Y. Yoneda, Y. Nishihata, K. Kodama, K. Tomiyasu, K. Ikeda, H. Nakao, Y. Nogami, N. Ikeda, T. Otomo, and N. Hanasaki, Phys. Rev. B **93**, 085109:1-5 (2016) 査読有.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.93.085109
- ③ "Surface Ordering of Orbitals at a Higher Temperature in LaCoO<sub>3</sub> Thin Film", Y. Yamasaki, J. Fujioka, H. Nakao, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, T. Arima, and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **85**, 023704:1-4 (2016) 査読有.  
DOI: 10.7566/JPSJ.85.023704
- ④ "Dynamical process of skyrmion-helical magnetic transformation of the chiral-lattice magnet FeGe probed by small-angle resonant soft x-ray scattering", Y. Yamasaki, D. Morikawa, T. Honda, H. Nakao, Y. Murakami, N. Kanazawa, M. Kawasaki, T. Arima, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **92**, 220421(R):1-5 (2015) 査読有.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.220421
- ⑤ "Magnetic and electronic states in (LaMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SrMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> superlattice exhibiting a desularge negative magnetoresistance", H. Nakao, T. Sudayama, M. Kubota, J. Okamoto, Y. Yamasaki, Y. Murakami, H. Yamada, A. Sawa, and K. Iwasa, Phys. Rev. B **92**, 245104:1-8 (2015) 査読有.  
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.245104
- ⑥ "Development of an in-vacuum diffractometer for resonant soft X-ray scattering", H. Nakao, Y. Yamasaki, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Takahashi, K. Kobayashi, R. Kumai and Y. Murakami, J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012015:1-4 (2014) 査読有.  
DOI:10.1088/1742-6596/502/1/012015
- ⑦ Antiferromagnetic Order of the Co<sup>2+</sup> High-Spin State with a Large Orbital Angular Momentum in La<sub>1.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>4</sub>, Jun Okamoto, Hironori Nakao, Yuichi Yamasaki, Hiroki Wadati, Arata Tanaka, Masato Kubota, Kazumasa Horigane,

Youichi Murakami, and Kazuyoshi Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 044705:1-6 (2014) 査読有.  
DOI:10.7566/JPSJ.83.044705

[学会発表] (計4件)

- ① Electronic ordering states in strongly correlated electron systems studied by resonant X-ray scattering, H. Nakao, Oral, invited, (International Symposium of Quantum Beam Science, Univ. Ibaraki(茨城県・水戸市), Japan, Nov. 18-20, 2016)
- ② 共鳴X線散乱による構造物性研究, 中尾裕則, 招待(日本表面科学会第35回表面科学学術講演会, 2015年12月1日-3日, つくば国際会議場(茨城県・つくば市))
- ③ Electronic Ordering States in Strongly Correlated Electron Systems Studied by Resonant Soft X-ray Scattering, H. Nakao, Oral, invited (The 12th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, 2015年7月6日-10日, New York (USA))
- ④ Electronic ordering states in strongly correlated electron systems studied by utilizing the synchrotron radiation, H. Nakao, Oral, invited (The 12th Asia Pacific Physics Conference, 2013年7月14日-19日, Makuhari Messe (千葉県・千葉市))

[図書] (計2件)

- ① Hironori Nakao, Springer, Resonant X-Ray Scattering in Correlated Systems, 2017, 47-84
- ② "共鳴軟X線回折法の新展開", 山崎裕一, 中尾裕則, 放射光 30(1), 3-12 (2017).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中尾 裕則 (NAKAO, Hironori)  
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授  
研究者番号: 70321536