

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03680

研究課題名(和文) 光角運動量移行その場観察による無機固体物質不斉制御研究

研究課題名(英文) Optical control of asymmetry in inorganic solids with angular-momentum transfer

研究代表者

大隅 寛幸 (OHSUMI, Hiroyuki)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員

研究者番号：90360825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、放射光X線を用いた結晶カイラリティの観察技術を高度化し、軌道角運動量を持つラゲール・ガウスビームを照射した際に、不斉な無機固体物質に生じる変化を詳細に調べた。三年間の研究期間を通して、不斉結晶が実現する全てのソクケ群に適用可能な観察技術を実現し、B20型不斉物質 Fe_{1-x}CoxSi に変化を誘起するラゲール・ガウスビームの照射条件を明らかにし、光角運動量移行により誘起された変化の可視化に成功するなど、重要な成果を収めることができた。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is to investigate irradiation effects of Laguerre-Gauss beams on chiral inorganic solids using a synchrotron radiation X-ray scanning microscope. The observation technique of chirality domain structures has been improved to cover all the Sohncke groups. Laser beam irradiation conditions for melting and solidification have been specified for the B20-type chiral compound Fe_{1-x}CoxSi. In addition, we have succeeded in visualizing asymmetric changes induced by optical angular-momentum transfer.

研究分野：物質構造科学

キーワード：不斉制御 結晶成長 X線回折 走査型顕微鏡 ラゲール・ガウスビーム カイラリティドメイン

1. 研究開始当初の背景

電荷とスピンの絡み合いに起因する新奇電子物性が、スピンエレクトロニクスをはじめとする多くの研究分野で関心を集めている。不斉な結晶構造を持つ物質では、結晶電場の空間反転対称性の破れが、スピン軌道相互作用を通して電子の波動関数をパリティ混成させるため、新奇物性の発現が期待される。しかしながら、結晶カイラリティの均質性を評価することが困難なために、不斉な無機固体物質の純良単結晶育成のための標準的スキームは確立していない。

大型放射光施設 SPring-8 では、空間反転対称性を欠く円偏光 X 線を生成・利用して、互いに鏡像関係にある結晶構造を識別する、新しい計測技術の開発が進行していた。一部の不斉結晶では、マイクロビームを用いたカイラリティドメインの走査型顕微観察も実現していた。一方、レーザー技術の発展により、軌道角運動量を持つラゲル・ガウス (LG) ビームを生成・照射することにより、円偏光に加えて別種の捻りを物質に作用させることが可能になりつつあった。

本研究は、放射光 X 線を用いた結晶カイラリティの観察技術を活用して、光学活性の逆効果として光から不斉物質に移行する角運動量の影響を詳細に調べ、無機固体物質の不斉制御技術の開発につなげる試みである。

2. 研究の目的

本研究の目的は、放射光 X 線を用いた結晶カイラリティのドメイン挙動その場観察技術確立し、無機固体物質の不斉制御の実現につなげることである。具体的には、全てのソッケ群に適用可能な計測技術への高度化、それによる B20 型スキルミオン物質のカイラリティドメイン観察の実現、円偏光および LG ビーム照射による結晶カイラリティ変化の可視化、不斉物質 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ および CsCuCl_3 の純良単結晶の育成を目指した。

3. 研究の方法

上記の研究目的を達成するために、X 線移相子のフィードバック制御システムを構築し、左右円偏光 X 線に対する回折強度の違いを高精度に計測する技術の開発を行った。この手法を B20 型物質 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ に適用して、左右円偏光 X 線に対する 111 許容反射強度のコントラストによる、結晶カイラリティのドメイン構造観察に取り組んだ。初年度に設備備品として導入した Q スイッチ固体レーザー (Quantum light Instruments・Quantus-Q1B) を用いて、円偏光および LG ビームを自在に照射する装置を構築した。この装置を用いて、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ では LG 照射による溶融再凝固操作を、 CsCuCl_3 では構造相転移温度近傍での LG ビーム照射を実施し、それらによる結晶カイラリティへの影響を調べた。カイラリティドメイン観察により得られた知見を研究分担者に展開し、不斉物質 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ と CsCuCl_3

の結晶カイラリティの単一化、大型単結晶の育成に取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 結晶カイラリティ観察技術の確立

構成元素の吸収端近傍では、物質の X 線感受率が等方的でなくなり、回折強度は X 線の偏光状態に依存するようになる：

$$I = I_0 + I_{45} \cdot P_{45} + I_C \cdot P_C + I_L \cdot P_L$$

ここで、 I_0, I_{45}, I_C, I_L は非偏光、斜め 45 度直線偏光、円偏光、水平垂直直線偏光に対する回折強度であり、 P_{45}, P_C, P_L はそれぞれの偏光度を表すストークスパラメータである。鏡像関係にある結晶構造では、 I_C の符号が異なるため、これを走査顕微測定することによりカイラリティドメインの観察が実現される。ところが、三桁程度強い I_0 や I_L に埋もれた I_C の計測には多大な困難が伴う。

この問題は、運動学的な禁制反射 (螺旋軸・映進面による消滅則) を利用することにより回避できて、一部の不斉結晶ではカイラリティドメインの走査型顕微観察が実現していた [1, 2]。この方法が適用できるのは、不斉結晶が実現する 65 あるソッケ群のうち 30 の空間群に留まる。残る 35 の空間群へも適用可能とするために、X 線の偏光状態を変調し、ロックインアンプを用いて I_0 や $I_L \cdot P_L$ に埋もれた $I_C \cdot P_C$ を位相敏感検出する計測手法の開発に取り組んだ。

ダイヤモンド移相子への X 線入射角を、ブランク条件に対して対称的に変調すると、 P_C は奇数次の、 P_L は偶数次のハーモニクスとして変調することができる (図 1 参照)。一次のハーモニクスには、 I_0 や I_L からの寄与は含まれないので、これをロックインアンプで位相敏感検出することにより微弱な I_C の測定が実現する。ただし、X 線入射角が対称的に変調されないと、 P_C と P_L の偶奇ハーモニクスへの分離状態は崩れてしまうので、X 線入射角変調の対称性を保つフィードバック制御システムを構築した。

新たに開発した計測手法は、不斉結晶が実現するソッケ群すべてに適用可能であり、これまで観察することができなかった、スキルミオン物質 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($P2_13$) やカイラルソリトン物質 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ ($P6_322$) の結晶カイラリティのドメイン構造観察に道を拓くものである。

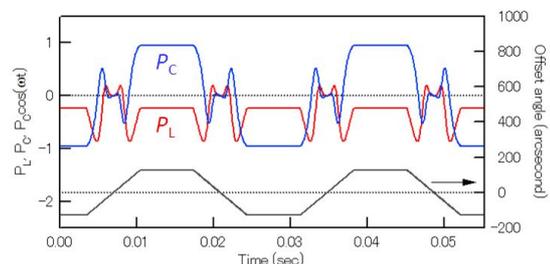


図 1 ダイヤモンド移相子への X 線入射角の変調により誘起される偏光度 P_C と P_L の変化。

(2) $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ のカイラリティドメイン観察
 B20 型物質 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ は、電子スピンの渦巻状に並んだスキルミオンの出現が報告されており、スピエレトロニクス材料として関心を集めている。右手系結晶と左手系結晶では Dzyaloshinskii-Moriya ベクトルの符号が異なり、逆巻のスキルミオンが誘起される。そのため、擾乱の少ないスピネクスタの実現には、結晶カイラリティの均質性の向上が不可避であり、カイラリティドメイン観察技術の対応が待たれていた。

研究分担者がブリッジマン法で育成した $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x=0$) 単結晶中に観測されたカイラリティドメインを図 2 に示す。回折強度モードではブラッグ条件を満たす結晶粒の外形が、反転比モードではカイラリティドメインの構造が可視化されている。赤と緑で示されたドメインは、反転比 (左右円偏光 X 線に対する 111 許容反射強度の差を和で除した値) の違いは 0.3% 程度しかないが、明瞭に区別できている。この装置の最小ビームサイズは 100 nm であり、さらに空間分解能を高めた測定も可能である。

本研究では、LG ビームの照射効果を明らかにするために結晶カイラリティが殆ど単一化した $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x=0$) 単結晶の観察を行ったが、この物質は $x < 0.2$ では右手系結晶に、 $x > 0.2$ では左手系結晶になるとの報告があり [3]、不斉制御の観点からは $x \sim 0.2$ でカイラリティが転換する機構に強い関心がもたれる。この問題に対しても、結晶カイラリティの観察技術は、本質的貢献が可能と期待される。

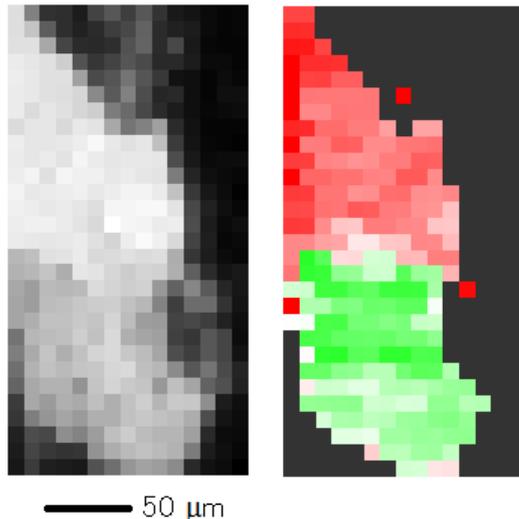


図 2 $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ の結晶粒の走査顕微鏡。(左)回折強度モード。(右)反転比モード。
 Fe-K 吸収端で 111 許容反射の強度を測定。

(3) $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ への LG ビーム照射

$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ の結晶化温度は 1210 付近で、構造相転移は生じないことが知られている。軌道角運動量を持つ LG ビームの照射によりトルクをかけながら瞬間的に熔融再凝固さ

せた場合に、攪拌下結晶成長におけるカイラル対称性の破れ[4]とのアナロジーから、結晶カイラリティの転換が発生するか関心がもたれる。そこで様々なパラメータの光パルスを照射した $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ($x=0$) 単結晶試料を用意し、その結晶カイラリティをイメージングすることで、LG ビーム照射による結晶カイラリティの転換が可能か調べた。

光パルス (527 nm) のエネルギーが 1 mJ を超えた辺りで結晶カイラリティの転換の発生が確認された。特に、LG ビームと円偏光を組み合わせた場合の変化が大きく、光角運動量の移行が結晶カイラリティの転換に深く関わることを示唆する結果になった。さらに、照射痕内だけでなくその辺縁部にも大きな変化が現れている様子が観察されており、攪拌された融液の再結晶化の問題に留まらないことも明らかになった。

このように、結晶カイラリティのドメイン観察技術を確立したことにより、LG ビーム照射で局所的に結晶カイラリティが転換する現象を実際に観察し、その発生条件を絞り込むことに成功した。可視化されたカイラリティ転換領域は、熔融再凝固していない照射痕辺縁部にも及んでおり、破壊的でない結晶カイラリティ転換実現の可能性があるので、今後につながる知見をもたらした。新しい計測手法は、光角運動量移行に限らず様々な試みの成否判定に使用でき、無機固体物質の不斉制御技術の開発に資することができる。

(4) CsCuCl_3 への LG ビーム照射

CsCuCl_3 は Jahn-Teller 活性な Cu^{2+} を含み、423K で構造相転移を起こすことが知られている。空間反転対称性が破れた結晶構造は、この構造相転移温度で螺旋状の原子変位モードが凍結することで実現する[5]。相転移温度近傍のフォノンがソフト化した状態に軌道角運動量を持つ LG ビームを照射すると螺旋状の原子変位モードに影響が現れることが期待される。そこで、相転移温度近傍で光パルスを照射した直後に急冷し、結晶カイラリティのドメイン観察を繰り返すことで、LG ビーム照射によるソフトフォノンモードの不斉励起が可能か調べた。

結晶が脆弱なため、光パルス (527 nm) のエネルギーを 4.4 μJ (損傷閾値) に抑え、照射パルス数を 10000 とした。この物質のカイラリティドメイン観察は、運動学的な禁制反射を利用して既に実現[1]していたが、放射光のビームタイムが限られているため、試料結晶を極薄板化して偏光顕微鏡により行った。図 3(a)に光パルス照射前の試料結晶の観察像 [検光板角 120°]を、図 3(b)に対となる観察像 [検光板角 60°]を示した。図 3(c)は両者の差分像で、白と黒のコントラストが結晶カイラリティの違いを表している。図 3(d)は試料ホルダーを 142 に、図 3(e)は 143 に、図 3(f)は 144 に保持して光パルスを照射した後の差

分像を示している。

結晶中心付近に観測されていた核部分は、(e)と(f)の間でラセミ化しており、構造相転移温度を跨いだことが理解される。LG ビームと円偏光の組み合わせを全て試したが、カイラリティの偏りやドメインの成長は観測されなかった。光角運動量移行に関する知見を得るには至らなかったが、カイラルな結晶核が六花状をしていることや枝間の接合でラセミ化が始まることなど、不斉結晶の成長モードに関する新しい知見が得られた。

このように、結晶カイラリティの均質性を評価することが可能になると、解決すべき問題点を明らかにすることができ、不斉な無機固体物質の単結晶育成条件の最適化を体系的に進められるようになると期待される。

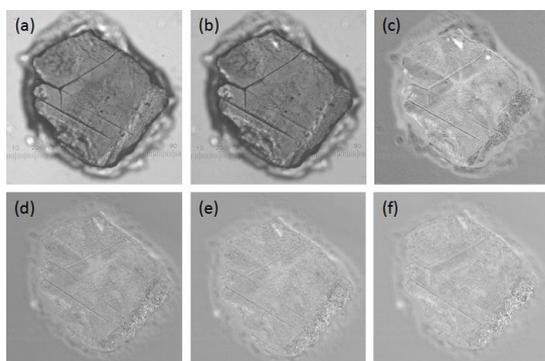


図 3 CsCuCl₃ の偏光顕微鏡像。(a)照射前観察像[検光板角 120°]、(b)照射前観察像[検光板角 60°]、(c)照射前差分像[(a)-(b)]、(d)照射後差分像[照射温度 142 °C]、(e)照射後差分像[照射温度 143 °C]、(f)照射後差分像[照射温度 144 °C]。

(5) Fe_{1-x}Co_xSi と CsCuCl₃ の大型単結晶育成

CsCuCl₃ については、攪拌法と蒸発法を組み合わせた手法の最適化を進め、cm オーダーの大型単結晶を育成することができるようになった。Fe_{1-x}Co_xSi については、浮遊帯域法による単結晶育成条件の最適化を進め、結晶カイラリティを単一化した $x = 0, 0.5, 1$ の大型単結晶の育成が可能になった。

[1] H. Ohsumi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8718 (2013).

[2] T. Usui *et al.*, *Nature mater.* **13**, 611 (2014).

[3] S. V. Grigoriev *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 037204 (2009).

[4] D. K. Kondeudi *et al.*, *Science* **250**, 975 (1990).

[5] C. J. Kroese *et al.*, *Solid State Commun.* **9**, 1707 (1971).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 19 件)

Y. Kousaka, T. Koyama, K. Ohishi, K. Kakurai, V. Hutano, H. Ohsumi, T. Arima, A. Tokuda, M. Suzuki, N. Kawamura, A. Nakao, T. Hanashima,

J. Suzuki, J. Campo, Y. Miyamoto, A. Sera, K. Inoue, J. Akimitsu, “Monochiral helimagnetism in homochiral crystals of CsCuCl₃”, *Phys. Rev. Mater.* **1**, 071402(R) (2017). 査読有。

DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.071402

Y. Kousaka, T. Ogura, J. Zhang, P. Miao, S. Lee, S. Torii, T. Kamiyama, J. Campo, K. Inoue, J. Akimitsu, “Long Periodic Helimagnetic Ordering in CrM₃S₆ (M=Nb and Ta)”, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **746**, 012061 (2016). 査読有。

DOI: 10.1088/1742-6596/746/012061

[学会発表](計 67 件)

大隅寛幸 “可視光光渦照射によるカイラル結晶の溶融再凝固現象”, 「光渦と原子分子・物質系の相互作用」研究会, 2017 年 12 月 2 日, 広島大学放射光科学研究センター(広島県・東広島市)

高阪勇輔 “無機キラル磁性体における不斉結晶育成手法の確立”, 「J-Physics:多極子伝導系の物理」トピカルミーティングどう創る?: キラル磁性と拡張多極子, 2017 年 1 月 16 日, 淡路夢舞台(兵庫県・淡路市)

大隅寛幸 “X線顕微鏡による物質内部に隠された電子相の観察”, SPring-8 シンポジウム 2016, 2016 年 8 月 30 日, 関西学院大学(兵庫県・三田市)

Y. Kousaka, “Homo-chiral crystal growth and chiral helimagnetism in CsCuCl₃”, Joint workshop JCNS and Flipper 2016, Oct. 7, 2016, Tutzing (Germany)

H. Ohsumi, “Polarized XRD and scanning microscopy”, Core-to-core International meeting, Oct. 13, 2015, Glasgow (UK)

高阪勇輔 “パルス中性子源を活用した無機キラル磁性体研究”, 分子研研究会キラル磁性×光学物性研究会, 2015 年 6 月 27 日, 岡崎コンファレンスセンター(愛知県・岡崎市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大隅 寛幸 (OHSUMI, Hiroyuki)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学総合研究センター・専任研究員
研究者番号: 90360825

(2) 研究分担者

高阪 勇輔 (KOUSAKA, Yusuke)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・特任助教
研究者番号: 60406832

(3) 連携研究者

連携者なし

(4) 研究協力者

協力者なし