

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610089

研究課題名(和文) X線自由電子レーザーを用いた強相関電子のリアルタイム観察

研究課題名(英文) Real-time Observation of Dynamics of Strongly Correlated Electron Systems by X-ray Free Electron Laser

研究代表者

笹川 崇男 (Sasagawa, Takao)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・准教授

研究者番号：30332597

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：高温超伝導や巨大磁気抵抗などの強電子相関物質の示す異常電子物性の起源に迫るために、時間分解共鳴X線散乱実験にX線自由電子レーザーを用いることで、ナノスケールの電荷スピン秩序の様子を超高速度時間分解して観察することに挑戦した。同一単結晶を対象として、通常レーザーを用いた中赤外やテラヘルツの時間分解分光測定も行うことにより、相補的なデータの収集も行った。総合的な解析により、強相関電子系における電荷秩序の振幅、位相、相関長の時間変化を明らかにすることに成功し、擬ギャップ形成についての議論まで行うことができた。

研究成果の概要(英文)：In order to understand the unusual electronic states emerging in strongly correlated electron systems such as high temperature superconductivity and colossal magneto-resistance, we combined time-resolved femtosecond optical and resonant X-ray diffraction measurements on transition metal compounds having (stripe-type) charge and spin orderings. We were able to reveal unforeseen photoinduced phase fluctuations of the charge order parameter. Relaxation of the phase fluctuations is found to be an order of magnitude slower than that of the order parameter's amplitude fluctuations, and thus limits charge order recovery. This new aspect of phase fluctuations provides a more holistic view of the phase's importance in ordering phenomena of quantum matter.

研究分野：物質科学

キーワード：強相関電子系 X線自由電子レーザー 時間分解分光 電荷スピン秩序

1. 研究開始当初の背景

X線自由電子レーザー(XFEL)は、これまで実現不可能であった分析を可能にする21世紀の夢の光として、日本においては5つの国家基幹技術の1つに据えられて開発が進められており、2012年3月から大型放射光施設SPring-8に隣接したSACLAの愛称で呼ばれる施設で供用運転が開始された。これに先立ち、世界で初めて稼働したX線自由電子レーザー施設として知られる米国スタンフォード大学構内にあるSLAC国立加速器研究所の線型加速器コヒーレント光源(LCLS)を用いた強相関電子系物質の研究に、申請者は唯一の日本人として参加していた。予備的に行っていた実験により、ナノメートルの周期で電子が縞状に規則正しく配置することが知られる代表的な強相関電子系物質の $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ を対象として、光パルスで電子状態に刺激を与えた際に、どのように電子が集団運動するのかを数兆分の1秒の時間分解能で観測することに成功したことを受けて、本研究課題を申請するに至った。

2. 研究の目的

電子の内部自由度(電荷・スピン・軌道)が秩序構造を形成している強相関電子系物質の単結晶試料を対象とし、光パルス照射による過渡的励起状態から基底状態への電子構造の回復過程を、X線自由電子レーザーを用いたフェムト秒の時間分解能をもつ共鳴X線回折実験によってリアルタイムで観察することを目的とした。既に予備的結果を得ていた $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ においては、電荷とスピンの縞状秩序について、双方の秩序パラメータのダイナミクスを直接観察することにより、両者の時空間における相関の詳細を明らかにすることとした。また、世界で初めて単結晶化に成功した $\text{Ag}_{1-y}\text{CrS}_2$ についても実験を拡張することを目標とした。後者のCr平面3角格子上に形成される縞状電子秩序と、前者のNi平面正方格子上的ものとの得た実験結果の比較を通じて、強相関電子の過渡的集団運動についての知見を深めることに挑戦した。

3. 研究の方法

(1) 単結晶準備

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ は(La,Sr)O面と NiO_2 面が積層した層状の結晶構造をもち、 $x = 0.25$ の組成を例にとると、 NiO_2 の平面正方格子におい

て電荷はNi原子間距離の4倍周期で、スピンは8倍周期で縞状に秩序化することが知られている。技術を確立してノウハウの蓄積がある赤外線集光加熱炉を用いた溶媒移動浮遊帯域(TSFZ)法を駆使することにより、組成を系統的に変化させた試料を、良質で大型な単結晶に育成した。育成した結晶棒について背面X線ラウエ法によって結晶軸を決定した後、精密ワイヤーソーを用いて輸送特性評価用の試料(a, b, c 軸方向に各2, 1, 0.5 mmの短冊型)と自由電子レーザー実験用の試料(ac 面が $3 \times 3 \text{ mm}^2$ 以上)を切りだした。自由電子レーザー実験用試料の ac 面はアルミナ粉を用いて慎重に鏡面研磨した。組成分析による単結晶のSr固溶量評価を行った後、4端子法を用いた輸送特性の評価から電荷やスピンの縞状秩序が形成される温度の決定を行って、続く自由電子レーザー実験の準備を万全に行った。

(2) 電荷・スピン秩序の過渡的集団運動の時間分解観察実験

フェムト~ピコ秒の時間スケールで変化する電子秩序状態の様子を、X線自由電子レーザーを用いた時間分解共鳴X線回折法による観察実験を行った。実験の実施は申請者が以前所属しており、その後も連携した研究を推進中のスタンフォード大学Shen教授(研究協力者)グループと共同で、同大学構内のSLAC国立加速器研究所・線型加速器コヒーレント光源(LCLS)のSXRビームラインにおいて行った。鏡面研磨を施した $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ の単結晶試料の ac 面を用い、最初にX線吸収スペクトルを測定することでX線自由電子レーザーの入射エネルギーをNi L_3 吸収端に調節したのち、電荷やスピン秩序による共鳴X線回折の強度を時間分解して測定した。電荷・スピン秩序の励起にはTiサファイアレーザーを用いた。共鳴X線回折強度のデータ収集には2次元CCD検出器を用いた。電荷やスピン秩序による回折の2次元ピークを積分し、入射光強度で規格化して時間依存性をプロットすることにより、秩序状態が励起された後に基底状態に戻る様子の観測を行った。

4. 研究成果

高温超伝導や巨大磁気抵抗などの強電子相関物質の示す異常電子物性の起源に迫るために、時間分解共鳴X線散乱実験にX線自由電子レーザーを用いることで、ナノスケ

ルの電荷スピン秩序の様子を超高速度時間分解して観察することに挑戦した。同一単結晶を対象として、通常レーザーを用いた中赤外やテラヘルツの時間分解分光測定も行うことにより、相補的なデータの収集も行った。

輸送特性で予め評価しておいた電荷・スピン秩序の温度・組成状態図を参考にしながら、様々な温度や組成において測定を行うことで、ポンプ光で乱した電荷秩序が、フェムト秒からピコ秒の時間スケールで回復してゆく様子を観測することに成功した。一方で、相補的に行った超高速度分光により、短距離と長距離で複雑に相互作用する電荷秩序と格子振動のダイナミクスも明らかにすることができた。ナノスケールで複雑に相互作用しあう電荷秩序とスピン秩序の超高速度ダイナミクスを解明し、振幅・位相・相関長の時空間での変化と絡み合いについて考察を行うことで、NiO₂の平面正方格子において電荷秩序をもつ La_{2-x}Sr_xNiO₄ について、擬ギャップ形成に対する電荷局在化の役割について議論することができた。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- [1] “Direct Spectroscopic Evidence for Phase Competition between the Pseudogap and Superconductivity in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d}”
M. Hashimoto, E. A. Nowadnick, R.-H. He, I. M. Vishik, B. Moritz, Y. He, K. Tanaka, R. G. Moore, D. Lu, Y. Yoshida, M. Ishikado, T. Sasagawa, K. Fujita, S. Ishida, S. Uchida, H. Eisaki, Z. Hussain, T. P. Devereaux, and Z.-X. Shen,
Nature Materials **14**, 37 (2015). 査読有
DOI:10.1038/NMAT4116
- [2] “Dynamics of All the Raman-active Coherent Phonons in Sb₂Te₃ Revealed via Transient Reflectivity”
K. Norimatsu, M. Hada, S. Yamamoto, T. Sasagawa, M. Kitajima, Y. Kayanuma, K. G. Nakamura,
J. Appl. Phys. **117**, 143102, (2015). 査読有
DOI: 10.1063/1.4917384
- [3] “Ultrafast Charge Localization in a Stripe-phase Nickelate”
G. Coslovich, B. Huber, W. -S. Lee, Y. -D. Chuang, Y. Zhu, T. Sasagawa, Z. Hussain, H. A. Bechtel, M. C. Martin, Z. -X. Shen, R. W. Schoenlein, and R. A. Kaindl,

Nature Commun. **4**, 2643 (2013). 査読有
DOI: 10.1038/ncomms3643

- [4] “Unconventional Photonic Charge-Density-Wave Phase in Two-leg Ladder Cuprate Sr₁₄Cu₂₄O₄₁”
R. Fukaya, Y. Okimoto, M. Kunitomo, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, A. Isayama, and T. Sasagawa,
J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 083707 (2013). 査読有
DOI:10.7566/JPSJ.82.083707
- [5] “Ultrafast Real Space Dynamics of Photoexcited State in a Layered Perovskite-type Spin Crossover Oxide La_{1.5}Sr_{0.5}CoO₄”
Y. Okimoto, T. Egawa, R. Fukaya, Y. Matsubara, Y. Yamada, N. Yamaya, T. Ishikawa, K. Onda, S. Koshihara, H. Taniguchi, M. Itoh, A. Isayama, and T. Sasagawa,
J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 074721 (2013). 査読有
DOI:10.7566/JPSJ.82.074721
- [6] “Real-time Manifestation of Strongly Coupled Spin and Charge Order Parameters in Stripe-ordered Nickelates via Time-resolved Resonant X-ray Diffraction”
Y. D. Chuang, W. S. Lee, Y. F. Kung, A.P. Sorini, B. Moritz, R. G. Moore, L. Patthey, M. Trigo, D. H. Lu, P. S. Kirchmann, M. Yi, O. Krupin, M. Langner, Y. Zhu, S. Y. Zhou, D. A. Reis, N. Huse, J. S. Robinson, R. A. Kaindl, R. W. Schoenlein, S. L. Johnson, M. Forst, D. Doering, P. Denes, W. F. Schlotter, J. J. Turner, T. Sasagawa, Z. Hussain, Z. X. Shen, and T. P. Devereaux,
Phys. Rev. Lett. **110**, 127404 (2013). 査読有
DOI:10.1103/PhysRevLett.110.127404
- [7] “Coherent Optical Phonons in a Bi₂Se₃ Single Crystal Measured via Transient Anisotropic Reflectivity”
K. Norimatsu, J. Hu, A. Goto, K. Igarashi, T. Sasagawa, and K. G. Nakamura,
Solid State Commun. **157**, 58 (2013). 査読有
DOI:10.1016/j.ssc.2012.02.004
- [学会発表] (計 1 0 件)
- [1] “Nanoscale Charge-order Dynamics in Stripe-phase Nickelates Probed via Ultrafast THz Spectroscopy”
G. Coslovich, S. Behl, B. Huber, W.-S. Lee, Z.-X. Shen, T. Sasagawa, H. A. Bechtel, M. C. Martin, and R. A. Kaindl,
APS March Meeting 2015
(2015.3.2-3.6 Texas, USA)

- [2] “フェムト秒時間分解電子線回折法の開発：トポロジカル絶縁体の光誘起構造ダイナミクスの観測”
羽田真毅, 則松桂, 田中 誠, Keskin Sercan, 鶴田哲也, 五十嵐九四朗, 石川忠彦, 萱沼洋輔, Miller R. J. Dwayne, 笹川崇男, 恩田健, 腰原伸也, 中村一隆
第 62 回応用物理学会春季学術講演会
(2015.3.11-3.14 東海大, 神奈川県平塚市)
- [3] “トポロジカル絶縁体 Bi_2Te_3 の光励起電子・格子ダイナミクス”
則松桂, 羽田真毅, 鶴田哲也, 五十嵐九四郎, 田中誠一, 恩田健, 笹川崇男, 中村一隆
第 62 回応用物理学会春季学術講演会
(2015.3.11-3.14 東海大, 神奈川県平塚市)
- [4] “7 fs パルスによる二次元銅酸化物の超高速電荷・スピンダイナミクスの研究”
宮本辰也, 大澤尚幸, 松井裕太, 寺重翼, 小野貴晃, 矢田祐之, 渡部裕也, 足立俊輔, 伊藤利充, Bingsheng Li, 澤彰仁, 笹川崇男, 岡本博
日本物理学会第 70 回年次大会
(2015.3.21-3.24 早稲田大, 東京都新宿区)
- [5] “テラヘルツ波を用いた二次元銅酸化物の電場変調反射分光”
寺重翼, 小野貴晃, 宮本辰也, 森本剛史, 矢田祐之, 貴田徳明, 伊藤利充, 笹川崇男, 岡本博
日本物理学会第 70 回年次大会
(2015.3.21-3.24 早稲田大, 東京都新宿区)
- [6] “時間分解電子線回折法を用いたトポロジカル絶縁体の光誘起ダイナミクスの観測”
羽田真毅, 則松桂, Sercan Keskin, 鶴田哲也, 五十嵐九四朗, 笹川崇男, 恩田健, 萱沼洋輔, R. J. Dwayne Miller, 腰原伸也, 中村一隆
日本物理学会第 70 回年次大会
(2015.3.21-3.24 早稲田大, 東京都新宿区)
- [7] “時間分解 ARPES で研究する Bi 系銅酸化物高温超伝導体の電子状態”
近藤猛, 石田行章, 坂本英城, 竹内恒博, 笹川崇男, 辛埴
日本物理学会第 70 回年次大会
(2015.3.21-3.24 早稲田大, 東京都新宿区)
- [8] “トポロジカル絶縁体 Sb_2Te_3 のコヒーレンと光学フォノン”
則松桂, 羽田真毅, 山本宗平, 笹川崇男, 中村一隆
第 75 回応用物理学会秋季学術講演会
(2014.9.17-9.20 北海道大, 北海道札幌市)

- [9] “層状ペロブスカイト Co 酸化物における時間分解ラマン分光”
深谷亮, 沖本洋一, 山谷奈央, 田中誠一, 恩田健, 石川忠彦, 腰原伸也, 諫山晃, 笹川崇男, 秋光純, 堀金和正
日本物理学会第 69 回年次大会
(2014.3.27-3.30 東海大, 神奈川県平塚市)
- [10] “Photo-induced Dynamics of Strongly Coupled Charge and Spin Order Parameters”
W.-S. Lee, T. Sasagawa, Z.-X Shen *et al.*,
Spectroscopy of Novel Superconductors
(2013.6.24-6.28 Berkeley, USA)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.msl.titech.ac.jp/~sasagawa/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

笹川 崇男 (SASAGAWA, Takao)

東京工業大学・応用セラミックス研究所・
准教授

研究者番号：3 0 3 3 2 5 9 7