

共鳴軟 X 線回折による物性研究

和達大樹

東京大学物性研究所 〒277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

田中良和

理化学研究所 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

共鳴軟 X 線回折は、遷移金属化合物における電荷/軌道/スピンの秩序状態を観測するための新しい実験手法として最近誕生した。元素の吸収端のエネルギーの X 線を用いた回折測定により、*d* 電子や *f* 電子の状態を直接観測できるという大きな長所がある。本稿ではまず、共鳴軟 X 線回折が特にその力を発揮する人工超格子薄膜における秩序現象の、次元性によるクロスオーバー観測の例を示す。さらに、将来像につながる研究例として、空間分解型と時間分解型の測定の現状を示し、X 線自由電子レーザーなどの新光源を活かした研究の将来展望を示す。

1. はじめに

遷移金属化合物は、高温超伝導、巨大磁気抵抗効果、マルチフェロイック性、金属絶縁体転移などの興味深い性質のために、多くの興味を集めている系である¹⁾。*d* 軌道や *f* 軌道が部分的に埋まっているこれらの系では、電子が電荷、軌道、スピンの3つの自由度を持ち、これらが格子の自由度とも結合する。多彩な性質の背景にはほとんどの場合、電荷/スピン/軌道の秩序現象が起こっており、このような秩序現象をどのように観測するのかが、現在の物性物理学において大きなテーマとなっている。X 線回折は古くから用いられてきた実験手法であり、X 線は主に物質中の電子の電荷に散乱されることから、物質の結晶構造

や格子定数の決定に用いられてきた。一方で、軌道やスピンの秩序を観測するために開発されてきたのが以下で述べる共鳴 X 線回折である。本稿では遷移金属化合物のうち、*3d*・*4f* 電子系に絞って議論することにする。

3d 遷移金属化合物の中での典型例な電荷/軌道/スピンの整列現象は、特に Mn の平均価数が 3.5 価をとる系で生じる。Mn^{3.5+} が低温で Mn³⁺ と Mn⁴⁺ に電荷整列し、それに伴って軌道やスピンの整列や格子変形も起こる (Fig. 1(a))。代表的な物質に層状の Mn 酸化物 La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ がある。この秩序状態を普通の X 線回折で観測すると主に格子変形を観測することになり、Mn *3d* 軌道の状態は格子の情報から類推するということになる。そのため、実験的に Mn *3d* 軌道の状態を直接観測するような回折手法

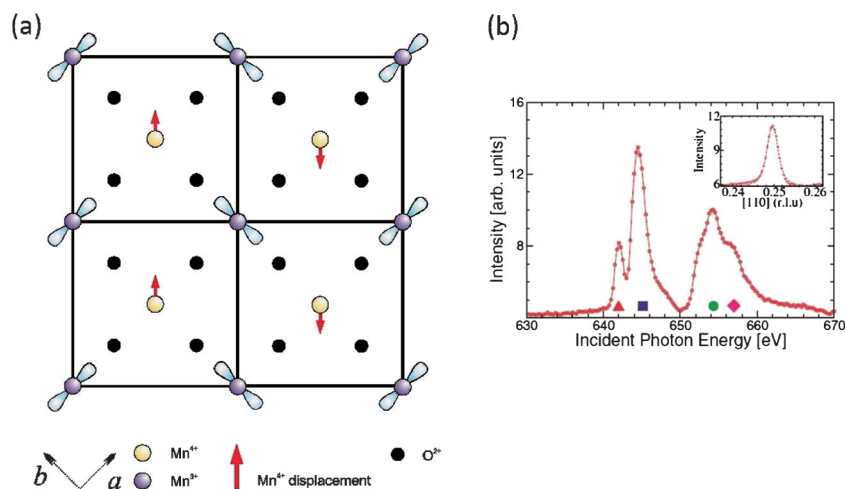


Fig. 1 (Color online) (a) Charge, orbital, and spin ordering in the MnO₂ planes of La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄. (b) Photon-energy dependence of the (1/4 1/4 0) peak at 140 K [6]. (Copyright (2003) by the American Physical Society)

が望まれていた。このような状況下で、Mnの1sから4pの吸収端のエネルギーのX線を用いた共鳴硬X線回折²⁾が開発された。Mnの1s吸収端において電荷整列や軌道整列によって生じる超格子反射の共鳴増大が見られ、Mn 3d軌道の状態についての情報が得られることが期待された。しかし、Mn 3dの状態については4pの状態から間接的に情報を得ることになるため、その解釈には多くの議論があった。その後の理論研究により、Mn 3dと4pの間のクーロン相互作用によってMn 3dの情報が得られるという主張もあったが³⁾、実際にはMn 4p軌道の空間的な広がりが大きいため、Mn 3dの情報というより格子歪みの情報のほうを多く含むことが分かってきた⁴⁾。

そこで、Mn 3d状態に直接アクセスできるように、Mnの2pから3dの吸収端のエネルギーを用いた共鳴軟X線回折が始められるようになった⁵⁾。La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄に対し、軌道整列の超格子反射は(1/4 1/4 0)であり(Fig. 1(a))のa, b軸を用いた表記、周期としては約11 Åである。Mnの2p吸収端のエネルギーで波長は約20 Åであるため、波長の半分より長い(1/4 1/4 0)は観測可能である。最初の報告⁶⁾ではこの共鳴反射が観測された(Fig. 1(b))。

Fig. 2に共鳴軟X線回折のプロセスを示す。左が始状態であり、Mnの2pから3dの吸収端のエネルギーのX線が吸収され、Mn 2pの電子が3dの非占有状態に遷移する。これが中央の中間状態である。励起されたMn 3dの電子はMn 2pに残ったホールと再結合し、X線が放出される。その結果、右の終状態となり、左の始状態と同じ状態となる。ここで、Mn 2pの内殻がスピン軌道相互作用によって2p_{3/2}と2p_{1/2}に10 eV程度分裂していることが原因で、X線でも磁気的なシグナルが得られることになる。

共鳴軟X線回折は強力な実験手法であるが、これまではLa_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄などのよく知られた典型物質の秩序を軟X線で測定しなしたような研究例が多く、新しい物理的な情報には乏しい面があった。

本稿では、共鳴軟X線回折により新しい秩序状態の観

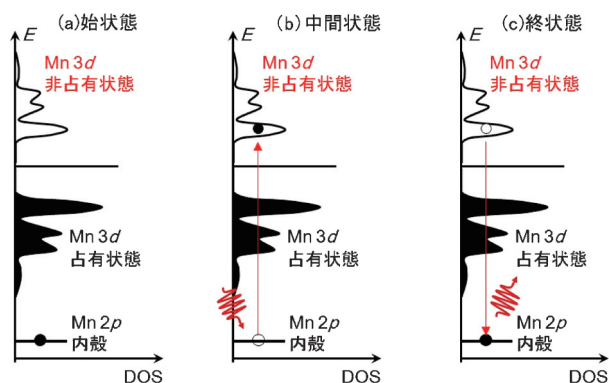


Fig. 2 (Color online) Schematic illustration of resonant soft x-ray scattering process. The initial state (left), the intermediate state (middle), and the final states (right) are shown.

測や、新しい物理描像に到達した研究例を紹介する。ここでのブレイクスルーは、中性子回折の適用が難しい体積の小さな薄膜試料でも共鳴軟X線散乱の大きな共鳴効果により秩序状態を観測できることや、X線の空間分解能や時間分解能を測定に活かすことによってもたらされた。2章では、Mn酸化物薄膜の秩序状態を観測した研究を紹介する⁷⁾。これまでは、電荷整列を示すPr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃薄膜において磁気転移を観測した研究例⁸⁾と、マルチフェロイック性を示すYMnO₃薄膜の大きな電気分極の起源を解明した研究例⁹⁾を本誌¹⁰⁾でも紹介してきたが、今回は自然界に存在しない人工超格子薄膜というより薄膜の性質を活かした試料での測定から、電荷/軌道/スピンの整列現象の次元性によるクロスオーバーなどの新しい描像が得られている。3, 4章では将来像につながる研究例として、それぞれ空間分解型^{11,12)}と時間分解型¹³⁾の測定の現状と今後の展望を示す。

2. 超格子薄膜への適用

1章でも述べたように、Mn酸化物においては、Mnの平均価数が3.5価の物質が低温でMn³⁺とMn⁴⁺に電荷整列する現象がよく研究されてきた。La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄のほかに、バルクの場合例えばペロブスカイト型の結晶構造を持つPr_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃(PCMO)においてこのような電荷整列が生じる¹⁴⁾。薄膜の場合、(011)方向のペロブスカイト基板を用いることで、PCMOのバルクに非常に近い性質の薄膜ができることが報告された¹⁵⁾。さらには強磁性金属を示すLa_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃(LSMO)との超格子薄膜¹⁶⁾が最近作製され(Fig. 3(c))、電荷整列絶縁体と強磁性金属の相競合によって、電気抵抗や磁化に大きなヒステリシスが見られている。そこで、この相競合状態の性質をさらに明らかにするため、秩序状態の強度、周期、相関長などがどのように温度変化しているのかを共鳴軟X線回折により解明を試みた。

Fig. 3(a)(b)に、PCMO/LSMO超格子薄膜における軌道整列を示す(hh0)ピークの温度変化を示す。(ここでは単純ペロブスカイト構造を単位胞としている。)La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄やPCMO薄膜においてはh=1/4(0.25)であったが、PCMO/LSMO超格子薄膜では高温にするとこの値からずれ不整合となる。ここで、入射X線のエネルギーは643 eV(Mn 2p_{3/2}→3d吸収端)である。(a)が昇温過程、(b)が降温過程であり、(a)と(b)で大きな違い、ヒステリシスが見られている。このようなヒステリシスはこの超格子薄膜独特なものであり、PCMO薄膜⁸⁾では見られなかった。

Fig. 4に、(hh0)ピークの強度(a)、2π/(ピークの半値全幅)で得られる相関長(b)、ピーク位置(c)の温度変化を示す。これら3つの物理量全てにおいて大きな温度ヒステリシスが見られている。ピーク強度は降温過程では単調

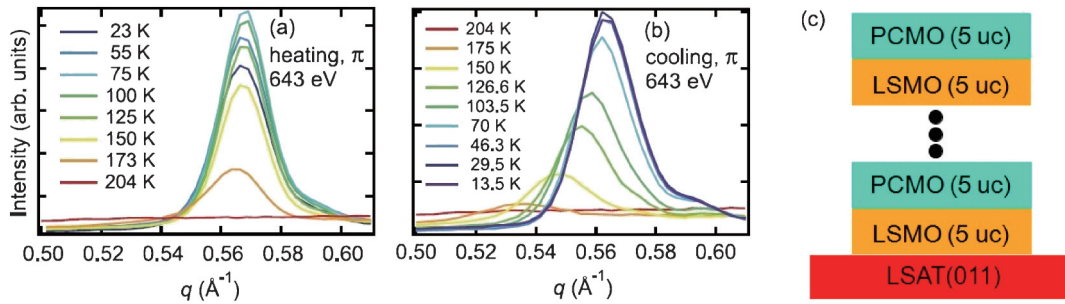


Fig. 3 (Color online) Temperature dependence of the $(hh0)$ peak. Panels (a) and (b) were measured in the heating and cooling cycles, respectively. Incident x-ray polarizations were π . All the data were taken at $h\nu = 643$ eV (Mn $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ absorption edge). Panel (c) shows the schematic cross-sectional stacking view of a $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ (5 layers) / $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (5 layers) superlattice. (Copyright (2014) by the IOP science)

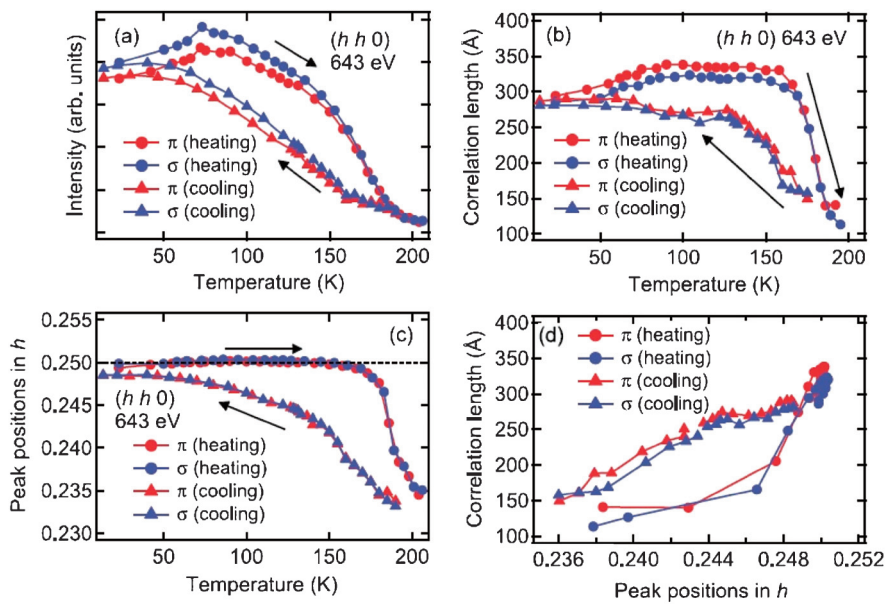


Fig. 4 (Color online) Temperature dependence of the $(hh0)$ peak intensity (a), correlation length (b), and positions (c). In panel (d), the correlation length is plotted as a function of peak positions. (Copyright (2014) by the IOP science)

に増加するが、昇温過程では一旦少し増加した後減少する。ピーク位置は降温過程ではほぼ常に不整合の関係にあり温度変化を示すが、昇温過程では170 K程度までは0.25で整合の関係にある。相関長もヒステリシスが明確であり、昇温過程では降温過程より常に大きな値をとっている。以上をまとめると、ピーク強度の大きいときは相関長が長く、ピーク位置が整合 (1/4) であることになる。この結果は **Fig. 4(d)** のピーク位置の関数としてプロットした相関長からも明らかであり、ピーク位置が0.25からずれ不整合になるほど相関長が短くなる振る舞いが昇温過程、降温過程で共通に見られている。

以上の結果より **Fig. 5** のような実空間での描像を得ることができる。測定の最低温度25 Kでは、**Fig. 4(b)** より約300 Åの相関長を示し、これは測定の幾何学的な配置より超格子薄膜の面直方向には150 Åにあたる。PCMO5層と

LSMO5層の1ユニットが約30 Åであることを考えると、150 Åの相関長は強磁性金属であるLSMO5層を5回程度貫いている。そのため、秩序は3次的であり、ピーク位置は整合の関係となっている。これが **Fig. 5** の左の状況である。温度上昇に伴い、LSMO層を貫いての結合は弱くなり、PCMOとLSMOの界面の秩序が先に、そのあと秩序全体が消える。転移温度付近の200 Kでは相関長は50 Å程度まで短くなり、2ユニット以下の長さとなる、そのため、秩序は2次的であり、ピーク位置は不整合となっている。これが **Fig. 5** の中央の状況である。さらなる温度上昇で秩序は消え、**Fig. 5** の右の状況となる。

このようにPCMO/LSMO超格子薄膜では、電荷整列絶縁体であるPCMOと強磁性金属であるLSMOの相競合によって、大きな温度ヒステリシスなどのPCMO薄膜にない興味深い特徴が観測された。特に、**Fig. 5** のような

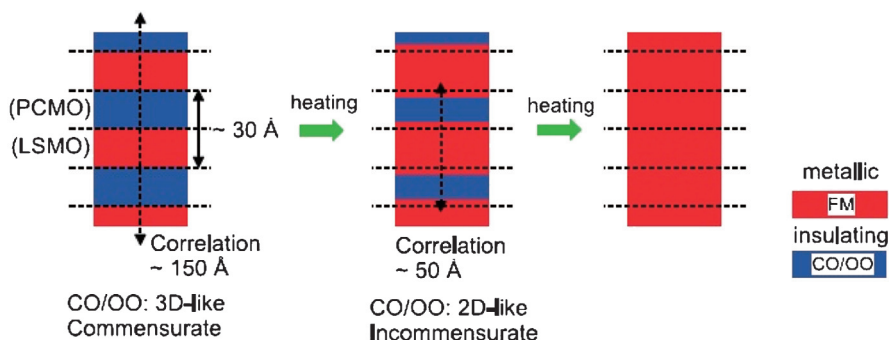


Fig. 5 (Color online) Proposed real-space sketches for the multilayer at different temperatures. (Copyright (2014) by the IOP science)

温度変化に伴う次元性のクロスオーバーと整合/不整合の移り変わりが見られた。一つの物質内で温度変化により3次元的秩序と2次元的秩序および両方が観測されている興味深い例となっており、このような描像を得るために、共鳴軟X線回折による観測が最適な実験手法であると言える。

3. 空間分解型測定

遷移金属化合物および希土類化合物は、1章で述べたように、多彩な物性の土壌を形成することが知られている。それらの化合物の中で生じる電荷/スピン/軌道の秩序は、必ずしも単一相とは限らない。強誘電体、強磁性体、反強磁性体、マルチフェロイック物質等々では、強制的、反強制的秩序によるドメイン構造を形成するが多い。たとえば幾何学的フラストレーションによって反転対称を破り、スピнкаイラリティを生じるマルチフェロイック物質では、右手構造、左手構造が同等のエネルギーを持つためドメイン構造を形成することが知られている。このようなスピнкаイラリティのドメイン構造を観察することは、強制的秩序構造とは異なり困難である。主な理由は、カイラリティはパリティ奇の物理量であるため、それを観察するためにはパリティ奇の測定手段が必要であるからである。いままでに、偏極中性子を用いた回折トポグラフや円偏光X線による共鳴回折を用いた2次元走査型実験の報告がある。

この節では、SPring-8, BL17SUで行った円偏光マイクロビーム軟X線を用いた二つの共鳴回折実験について紹介する。一つは、ヘキサフェライト $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ のスピнкаイラリティの観察¹¹⁾と、もう一つは希土類化合物 $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ のDy 4f四極子カイラリティの観察¹²⁾である。いずれも、Kirkpatrick-Baez ミラー¹⁷⁾を用いて試料位置で横30 μm 縦15 μm に集光された入射X線を用いる。円偏光X線がスピンまたは四極子のカイラリティの掌性を観察できる理由は、Fig. 2に示した二つの共鳴吸収発光過程 (absorption, emission) にX線の偏光状態が強く関与するためである。X線の偏光の向きとスピンまた

は四極子の向きによって原子散乱長の大きさが異なる。(通常のX線回折の場合は、原子散乱長はスカラーであるが、共鳴X線回折の場合はテンソルである。) そのため本来原子散乱長がスカラーならば禁制である反射が、許容される場合がある。(通常のX線回折と共鳴X線回折では、消滅則が異なる。) そのような反射を観測することで、カイラリティ構造を知ることができる。しかし、直線偏光X線をもちいた場合は、結晶散乱因子にらせん構造による幾何学的な位相 (右, 左で符号が逆) が含まれているにもかかわらず、回折強度では、その位相の符号の情報が失われてしまう。ところが円偏光X線をもちいると、結晶散乱因子に、円偏光ヘリシティの符号 (+), (-) によるX線偏光の回転位相と、スピンあるいは四極子のらせん構造による幾何学的な位相の積が含まれる。そのため、らせん構造による幾何学的な位相の符号が陽に回折強度に表れる。つまり、同じらせん構造でヘリシティの符号によって回折強度が異なる。ここで、右らせん、ヘリシティ (+) と左らせん、ヘリシティ (-) の組み合わせは、同じ回折強度、右らせん、ヘリシティ (-) と左らせん、ヘリシティ (+) の組み合わせも、同じ回折強度である。

これらの実験では、Fig. 6に示したように回折条件を保持したまま、測定試料をYZ面内に2次元的に走査することで、ドメインイメージを観察する。ヘキサフェライト $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ は、三方晶構造をもち、格子定数 $a = 5.86 \text{ \AA}$, $c = 43.4 \text{ \AA}$ である。温度約310 K以下でc軸に沿ってらせん磁気構造が現れる。磁気モーメントは、ab面内にある。この時、右巻きらせん、左巻きらせんとふたつのドメインを持ちうる。Fig. 7にヘキサフェライト $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ の結晶構造と右らせんおよび左らせんスピнкаイラリティの構造を示した。このようならせん構造はお互いに鏡像となっており、いかなる並進移動によっても重ね合わせることができない。

Fig. 8に実験結果をまとめる。Fe L₃共鳴吸収 (710 eV) のX線を用いた。円偏光のヘリシティの符号は挿入光源で制御する。パネル(a), (b)は、単結晶の異なる場所で測定したLスキャンのプロファイルである。003反射のまわ

りにらせん磁気構造によって非整合衛星反射 ($003 \pm \varepsilon$) が見られる。これらの衛星反射の強度は、X線のヘリシティの符号によって変化する。二つの衛星反射 ($003 \pm \varepsilon$) の強度の変化はお互いに逆である。なぜなら円偏光共鳴回折の場合は、回折強度にスピнкаイラリティの向きが陽に現れ、二つ反射の ($003 \pm \varepsilon$) では、回折位相の符号が逆であるためである。さらに (a), (b) 二つの場所では、スピнкаイラリティの向きが逆であるため、二つの衛星反射の強度比が逆転する。ちなみにこれらの結果は (a), (b) の場所は、それぞれ左らせん、右らせん磁気構造をもっていることを示している。パネル (c), (d) は、試料をそれぞれ Y 方向、Z 方向へスキャンした時の、温度 68 K での衛星反射 ($003 - \varepsilon$) の反射強度の結果である。回折強度が矩形波的に変化していることが見られる。これは、回折強度が平らになっている X 線の照射領域では、ほぼ 100% カイラ

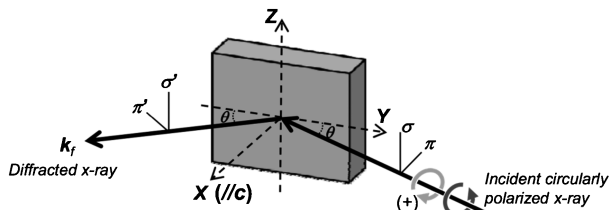


Fig. 6 Schematic illustration of the scattering geometry. Here, k_i and k_f are the propagation vectors of the incident and diffracted x rays, respectively, and θ denotes the Bragg angle. (reprinted figure with permission from Ref. 11. Copyright (2011) by the American Physical Society).

リティが単一であることを示している。ただし、X線の侵入深さは、約400 Åであるため、それより内部のドメイン構造はわからない。パネル(e)–(h)は、衛星反射 ($003 - \varepsilon$) 強度の YZ 二次元スキャンによる磁気カイラリティドメイン構造の温度変化を示している。(e)–(g)は一連の温度を下げる過程で行った。一度形成されたドメイン構造は低温でも変化がないことがわかる。(h)は(g)の測定後、一度温度を反強磁性転移温度以上に上げた後、再び冷却し

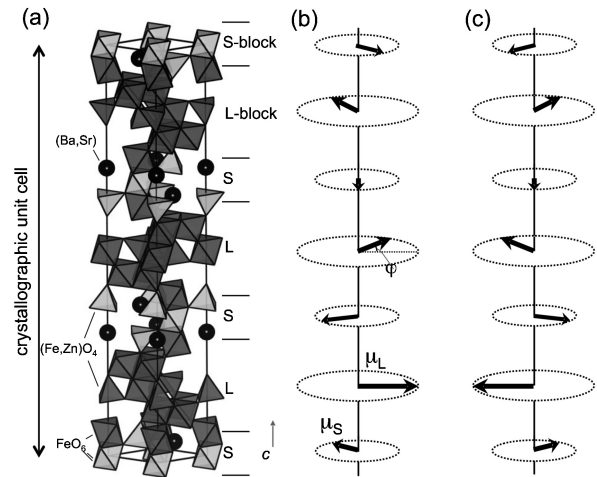


Fig. 7 Crystallographic and helimagnetic structures of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. (a) Crystal structure composed of alternating stacks of S and L blocks. (b) and (c) Right- and left-handed spin-chiral structures, respectively. (reprinted figure with permission from Ref. 11. Copyright (2011) by the American Physical Society).

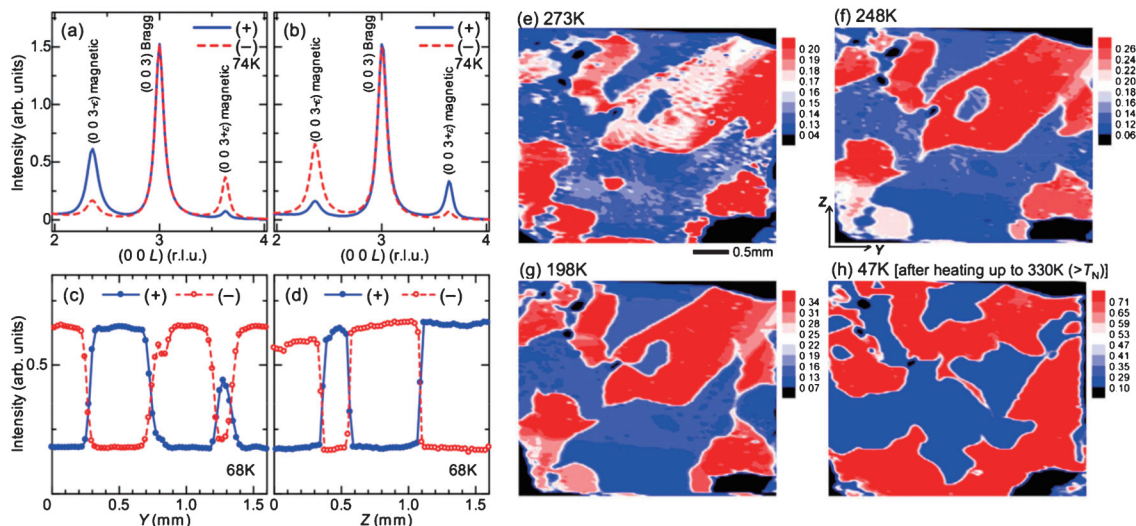


Fig. 8 (Color online) Results of micro-diffraction for $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. (a) and (b) X-ray diffraction profiles of the ($00L$) scan measured at different sample positions 0.6 mm distant. (c) and (d) X-ray peak intensities of reflection ($003 - \varepsilon$) as functions of horizontal (Y) and vertical (Z) sample positions, respectively. (e)–(h) Temperature evolution of the spin-chiral domain structure as a function of temperature. These measurements were done using (–) helical incident x rays at 273 K (e), 248 K (f), 198 K (g), and 47 K (h). Before the measurement at 47 K (h), the sample was heated to 330 K ($> T_N$). (adapted from Hiraoka, et al. (Ref. 11). Copyright (2011) by the American Physical Society).

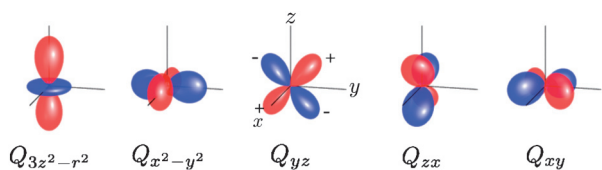


Fig. 9 (Color online) The five independent components of the quadrupole moment. The xyz local Cartesian coordinate is defined at each Dy ion. The positive and negative charge density is represented by red and blue colours, respectively.

測定したため、新しい磁気カイラリティドメイン構造が再構成されている。

希土類化合物 $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ は、室温で空間群 $R32$ であるが、285 K で構造相転移を起こし、二つのカイラル空間群対 $P3_121, P3_221$ になる。実験は Dy M_5 共鳴 (1292 eV) の X 線を用いて行った。この実験で X 線が観測する実体は、Dy 4f 四極子モーメントの秩序構造である。**Fig. 9** に四極子モーメントの 5 つの独立な成分を示す。赤色が正電荷、青色が負電荷を示している。この物質では、Dy イオンは、二つのカイラル空間群対 $P3_121, P3_221$ の 2 回対称軸 (x 軸) に位置している。そのために、 Q_{zx} と Q_{xy} 成分は、必ずゼロである。これらの成分は、**Fig. 9** をみて分かるように、x 軸の回りに180度回転して重ね合わせることができない。今回我々が観測する成分は、 $Q_{x^2-y^2}$ と Q_{yz} である。 $Q_{3z^2-r^2}$ 成分は、消滅則にしたがって、今回観測した禁制反射001には含まれない。

Fig. 10 に測定結果をまとめる。パネル a, b, c は、Dy M_5 の共鳴エネルギーによる禁制反射001の回折強度の 2 次元イメージを示している。回折強度の分布が右、左のカイラリティドメインがあることを示している。上下のパネルで円偏光のヘリシティの符号を入れ替えている。符号の入れ替えとともにカイラリティドメインの強度比が逆転している様子が見られる。Dy 4f の四極子モーメントの構造は、結晶構造と同一の関係にあって、カイラリティも一致する。そのため、四極子モーメントは三方晶の対称性に従って c 軸の回りに 120° の回転対称性をもっている。この対称性に従って、試料を散乱ベクトル $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ ($//c$ 軸) 回りに回転させると強度比が変化する。この回転による変化を方位角 (ϕ) 依存性と呼ぶ。パネル a, b, c の内 c ($\phi = 60$) において右、左のカイラリティによる回折強度比が最も大きくなっている。パネル d に、禁制反射001の回折強度の方位角依存性を二つのカイラリティドメインの結晶軸 abc をそろえて、一つのグラフにまとめた。ここで、(+), (-) は、X 線の円偏光ヘリシティの符号を、 α, β は、単結晶のふたつのカイラリティ領域に対応し、カイラリティの右、左を表している。このようにマイクロビームによる円偏光共鳴回折を用いることによって、一つの単結晶内のカイラリティドメインの様子を見ることができ、001 反射から見積もった X 線の侵入長は約 1600 Å

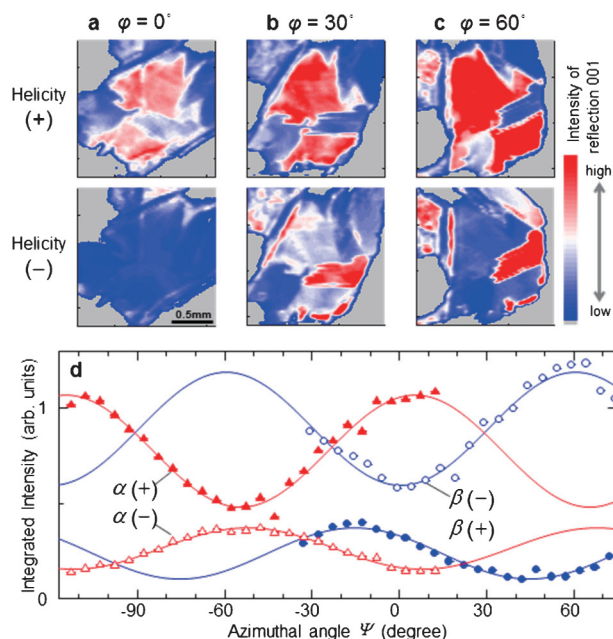


Fig. 10 (Color online) Intensity maps of the forbidden reflection 001 at 200 K using (+) and (-) helical incident x-rays in the upper and lower panels, respectively. The data shown in panels a–c were obtained at $\phi = 0, 30$ and 60 degrees, respectively. (d) Azimuthal angle dependence of the integrated intensity of reflection 001 measured in the regions α (red symbols) and β (blue symbols). Closed and open symbols denote the data obtained by using (+) and (-) helical incident X-rays, respectively. (adapted from Usui et al. (Ref. 12) with permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature Materials, copyright (2014)).

である。この程度の深さまでのカイラリティ構造を見ていることになる。パネル d の結果から、Dy 4f モーメントの成分比を見積もることができる。200 K において、成分 $Q_{x^2-y^2}$ は右左二つのカイラリティドメインにおいてどちらも負であり、それぞれ、 $-0.37, -0.41$ であるのに対し、成分 Q_{yz} は符号が反転し、右カイラリティでは、 $+0.42$ 、右カイラリティでは、 -0.39 となることが分かった。ここで右手系 xyz 軸は、それぞれの Dy の局所位置で定義されている。z 軸は c 軸に平行、x 軸は Dy の位置に応じて、3 つの二回軸 ($[110], -a, -b$) のいずれかと平行である。

4. 時間分解型測定

本稿でこれまで紹介した研究では物質の静的な秩序を測定しており、放射光の時間構造を利用するには至っていなかった。放射光のパルス幅は数十 ps 程度であり、固体内の励起として格子振動 (フォノン) や磁気励起 (マグノン) を観測するには不十分であった。X 線自由電子レーザーの登場によってパルス幅が 1 ps 以下の X 線が得られるようになり、フォノンやマグノンの時間スケールを観測することが可能となってきた。ここでは、最近米国スタッフ

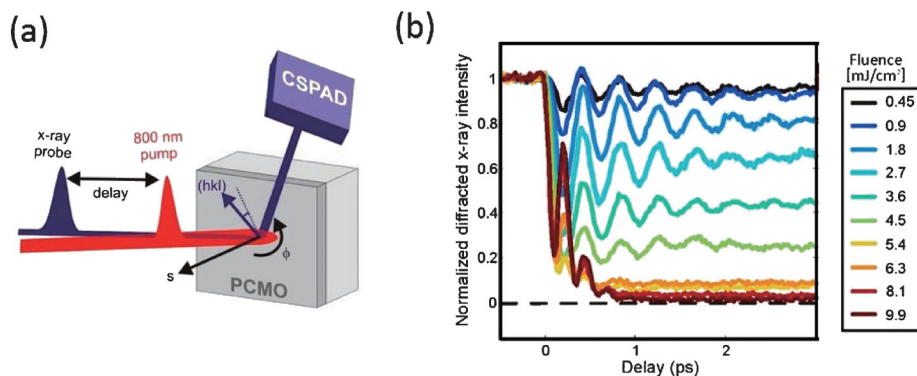


Fig. 11 (Color online) (a) Schematic setup of the optical-pump/x-ray-probe experiment. (CSPAD: Cornell-SLAC hybrid Pixel Array Detector) (b) Evolution of the normalized diffracted x-ray intensity for the (2 1/2 0) reflection taken at 6.53 keV (off resonance), which is sensitive to the structural atomic motion. (with permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature Materials, copyright (2014))

オード大学の構内の Linac Coherent Light Source (LCLS) で行った電荷整列した PCMO 薄膜の時間分解 X 線回折の結果¹³⁾を紹介する。これは硬 X 線領域で行った結果であり、将来の時間分解型の共鳴軟 X 線回折につながるものである。

Fig. 11(a) に時間分解 X 線回折のセットアップを示す。800 nm のレーザーでポンプし、X 線でプローブするポンププローブ型の実験となっている。800 nm のレーザーは主に Mn^{3+} サイト内での励起を起こし、電荷整列に伴う Jahn-Teller 歪みを緩和すると考えられる。PCMO 薄膜の厚さは 40 nm 程度であり、800 nm のレーザーの侵入長とはほぼ同じである。バルク試料で同様の測定を行うと、レーザーで励起された部分がバルクの中で占める割合が小さく、レーザーによる変化の検出が難しいが、薄膜の場合は全体が励起されるため変化の検出が容易である。測定中試料温度は液体窒素吹付けにより 100 K 程度に保たれており、電荷軌道整列の起こる 220 K よりは十分低温となっている。

本研究の X 線回折で観測したピークは 3 つある。(0 k/2 0) は軌道秩序と Jahn-Teller 歪みを直接反映する反射である。(0 k 0) は Mn^{3+} と Mn^{4+} への電荷製列の反射であり、(h k/2 0) は結晶構造の歪みを反映する。(ここでは、単純ペロブスカイト構造の $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 構造を単位胞としている。) ここでは簡単のため、**Fig. 11(b)** に 3 つ目に該当する反射 (2 1/2 0) のみについて、反射強度のレーザー照射後の時間変化を示す。この反射は強度が十分に強いため、Mn 1s の共鳴は用いない 6.53 keV のエネルギーの X 線で観測している。ポンプ強度が弱い時は 2.45 THz の周期での強度の振動が見られている。これは、このような物質を 20 fs のレーザーパルスで励起した時のコヒーレント光学フォノンのモードのうちで最も遅いものであり、A サイト (この場合 Pr/Ca サイト) の動きに対応する¹⁸⁾。これより速いモードは初期過程で観測できるかもしれないが、現在の時間分解能では見られていない。よりレーザー

強度を上げていくとピーク強度は 2 倍の周波数で振動するようになり、その後ほぼゼロになる。これらの振る舞いは時間変化するポテンシャルを仮定したモデル計算により完全に再現されている。

この研究では 800 nm のレーザーでの励起により電荷軌道整列がどのように時間変化するかを観測したが、磁気秩序に関しては特に考慮しなかった。これは PCMO 薄膜では反強磁性転移温度が電荷軌道整列温度より低い⁸⁾ため、今回観測したダイナミクスにスピンの効果は余り影響していないと考えられるためである。今後は今回行った時間分解 X 線回折測定をやり、共鳴軟 X 線回折のエネルギーで行いたいと考えている。共鳴軟 X 線回折が磁気秩序に敏感であることを用いれば、スピン秩序のダイナミクスが観測できると考えられる。LCLS からはすでに $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ の時間分解共鳴軟 X 線回折が報告されており、波長 13.8 μm の中赤外レーザーでの励起により、軌道秩序と磁気秩序がそれぞれ 6.3 ps と 12.2 ps の時定数で減衰する様子が得られている¹⁹⁾。LCLS では現在、時間分解共鳴軟 X 線回折用のチャンバーが一般ユーザーに公開されている²⁰⁾。今後は LCLS で測定の経験を積みながら、国内の SACLA での同様の測定システムの構築を目指したいと考えている。

5. まとめ

これまでのところ典型物質の秩序研究に適用され始めた共鳴軟 X 線回折であるが、以上の研究により、超格子薄膜における新しい秩序の観測や、放射光や X 線自由電子レーザーの空間分解能、時間分解能を極限まで活かした測定へと大きな発展を見せている様子がお分かりいただけたと思う。スキルミオンやカイラルソリトンなど、遷移金属化合物で見られている新たな磁気秩序の観測を、空間分解能を活かして実空間で観測し、時間分解能を活かしてダイナミクスを観測するなどの研究が今後の大きな流れとなる

と考えている。

謝辞

2, 4章のマンガン酸化物薄膜の研究については、スイス放射光 SLS の Paul Beaud, Urs Staub, 理研 CEMS の中村優男, 理研 CEMS・東大工の川崎雅司, 十倉好紀の各氏との共同研究によるものです。3章の空間分解型測定の研究は、大阪大学の木村剛, 若林裕助, 平岡裕治, 薄井智靖, 中島宏, 奈良先端大の田口宗孝, 理化学研究所の小島太郎, 高田恭孝, Ashish Chainani, 大浦正樹, 東京大学物性研の辛埴, 名古屋大学の澤博, 片山尚幸, 高輝度光科学研究センターの仙波泰徳, 大橋治彦の各氏との共同研究によるものです。本研究で紹介した研究は、日本学術振興会の科学研究費助成事業 (21244049, 25247054), 最先端研究開発支援プログラム, 及び文部科学省 X 線自由電子レーザー重点戦略研究課題「固体と液体及び界面の電子状態, スピン状態のダイナミクスの研究」により助成を受けて行っています。一部は, SPring-8 理研ビームライン利用課題 (20100020, 20110012, 20120019, 20130066) の研究成果です。

参考文献

- 1) M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- 2) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo, Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- 3) S. Ishihara and S. Maekawa: Phys. Rev. Lett. **80**, 3799 (1998).
- 4) I. S. Elfimov, V. I. Anisimov, G. A. Sawatzky: Phys. Rev. Lett. **82**, 4264 (1999).
- 5) J. Fink, E. Schierle, E. Weschke, J. Geck: Rep. Prog. Phys. **76**, 056502 (2013).
- 6) S. B. Wilkins, P. D. Spencer, P. D. Hatton, S. P. Collins, M. D. Roper, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd: Phys. Rev. Lett. **91**, 167205 (2003).
- 7) H. Wadati, J. Okamoto, M. Garganourakis, V. Scagnoli, U. Staub, E. Sakai, H. Kumigashira, T. Sugiyama, E. Ikenaga, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura: New J. Phys. **16**, 073044 (2014).
- 8) H. Wadati, J. Geck, E. Schierle, R. Sutarto, F. He, D. G. Hawthorn, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura, G. A. Sawatzky: New J. Phys. **16**, 033006 (2014).
- 9) H. Wadati, J. Okamoto, M. Garganourakis, V. Scagnoli, U. Staub, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, M. Mochizuki, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **108**, 047203 (2012).
- 10) 和達大樹: 放射光 **26**, 118 (2013).
- 11) Y. Hiraoka, Y. Tanaka, T. Kojima, Y. Takata, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, Y. Wakabayashi, S. Shin, T. Kimura: Phys. Rev. B **84**, 064418 (2011).
- 12) T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi and T. Kimura: Nat. Mater. **13**, 611 (2014).
- 13) P. Beaud, A. Caviezel, S. O. Mariager, L. Rettig, G. Ingold, C. Dornes, S-W. Huang, J. A. Johnson, M. Radovic, T. Huber, T. Kubacka, A. Ferrer, H. T. Lemke, M. Chollet, D. Zhu, J. M. Glowina, M. Sikorski, A. Robert, H. Wadati, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura, S. L. Johnson, U. Staub: Nat. Mater. **13**, 923 (2014).
- 14) Y. Tokura: Rep. Prog. Phys. **69**, 797 (2006).
- 15) D. Okuyama, M. Nakamura, Y. Wakabayashi, H. Itoh, R. Kumai, H. Yamada, Y. Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki, Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. **95**, 152502 (2009).
- 16) M. Nakamura, D. Okuyama, J. S. Lee, T. Arima, Y. Wakabayashi, R. Kumai, M. Kawasaki, Y. Tokura: Adv. Mater. **22**, 500 (2010).
- 17) H. Ohashi, Y. Senba, H. Kishimoto, T. Miura, E. Ishiguro, T. Takeuchi, M. Oura, K. Shirasawa, T. Tanaka, M. Takeuchi, K. Takeshita, S. Goto, S. Takahashi, H. Aoyagi, M. Sano, Y. Furukawa, T. Ohata, T. Matsushita, Y. Ishizawa, S. Taniguchi, Y. Asano, Y. Harada, T. Tokushima, K. Horiba, H. Kitamura, T. Ishikawa, S. Shin: AIP Conf. Proc. **879**, 523 (2007).
- 18) H. Matsuzaki, H. Uemura, M. Matsubara, T. Kimura, Y. Tokura, H. Okamoto: Phys. Rev. B **79**, 235131 (2009).
- 19) M. Forst, R. I. Tobey, S. Wall, H. Bromberger, V. Khanna, A. L. Cavalieri, Y. D. Chuang, W. S. Lee, R. Moore, W. F. Schlotter, J. J. Turner, O. Krupin, M. Trigo, H. Zheng, J. F. Mitchell, S. S. Dhesi, J. P. Hill, A. Cavalleri: Phys. Rev. B **84**, 241104(R) (2011).
- 20) https://portal.slac.stanford.edu/sites/lcls_public/instruments/SXR/endstations/Pages/es_rsxs.aspx

著者紹介



和達大樹

東京大学物性研究所准教授
E-mail: wadati@issp.u-tokyo.ac.jp
専門: X 線共鳴回折, X 線光電子分光
【略歴】

2007年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了, 理学博士。2007年4月~2010年, プリティッシュコロロンビア大学研究員(日本学術振興会海外特別研究員, CIFAR Junior Fellowなど)。2010年7月より東京大学大学院工学系研究科特任講師, 2014年1月より現職。



田中良和

理化学研究所放射光科学総合研究センター専任研究員
E-mail: ytanaka@riken.jp
専門: X 線共鳴回折
【略歴】

1990年東京大学大学院工学系研究科金属工学専攻博士課程修了, 工学博士同年, 理化学研究所大型放射光施設建設本部研究協力員, 1992年理化学研究所研究員, 2007年より現職。

Resonant soft x-ray diffraction studies of transition-metal compounds

Hiroki WADATI

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwanoha 5-1-5, Chiba 277-8581, Japan

Yoshikazu TANAKA

RIKEN SPring-8 Center, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract Resonant soft x-ray diffraction is a new experimental technique to study charge-, orbital- and spin- ordered states in transition-metal compounds. We present recent research using this technique, which includes future prospects such as space- and time- resolved measurements.