

# 時間分解 X 線回折による LaCoO<sub>3</sub> 薄膜の光誘起構造ダイナミクス Photoinduced structural dynamics in LaCoO<sub>3</sub> thin films investigated by time-resolved X-ray diffraction

深谷亮<sup>1,\*</sup>, 山崎裕一<sup>2,3</sup>, 中尾裕則<sup>1</sup>, 野澤俊介<sup>1</sup>, 一柳光平<sup>1</sup>, 藤岡淳<sup>2</sup>, 十倉好紀<sup>2,3</sup>,  
足立伸一<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒305-080 つくば市大穂 1-1

<sup>2</sup> 東京大学大学院工学系研究科, 〒113-0033 文京区本郷 7-3-1

<sup>3</sup> 理化学研究所創発物性科学研究センター, 〒351-0198 和光市広沢 2-1

Ryo Fukaya<sup>1,\*</sup>, Yuichi Yamasaki<sup>2</sup>, Hironori Nakao, Shunsuke Nozawa, Kouhei Ichiyangagi,  
Jun Fujioka, Yoshinori Tokura and Shin-ichi Adachi

<sup>1</sup>Institute of Materials Structure Science (IMSS), KEK, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

<sup>2</sup>Department of Applied Physics, University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, 113-0033, Japan

<sup>3</sup>RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), 2-1 Hirosawa, Wako, 351-0198, Japan

## 1 はじめに

ペロブスカイト型コバルト酸化物 LaCoO<sub>3</sub> は、スピンの軌道・電荷（酸素との共有結合性）といった電子の持つ自由度がすべて含まれている特異な物質であり、Co<sup>3+</sup>イオンは結晶場とフント結合、磁気相互作用などから、高・中間。低スピン状態を取り得ることが知られている。近年、薄膜化による基板からのエピタキシャル歪を利用した電子自由度制御によって、低温にてスピン・軌道が秩序化し、94 K 以下でバルクでは出現しない自発磁化を伴った構造相転移を示すことが報告された[1]。また、基板からの歪の大きさを制御することで様々な磁気・軌道秩序状態が出現することが明らかとなっている[2]。このように、多彩な電子自由度秩序がマクロな物性の発現に大きく寄与している物質において、光照射による物性の高速制御は、物質が潜在的に持っている新しい電子状態や構造を引き出すという基礎物理学的見地から重要であるだけでなく、応用として次世代高速光スイッチングデバイス等の開発という観点においても極めて重要である。本研究では、パルス光照射でこの系の電子自由度を高速に制御することによって生じる光誘起構造変化を、ピコ秒時間分解 X 線回折により調べることを目的とした。

## 2 実験

時間分解 X 線回折測定は、NW14A で実施した。二結晶分光器により単色化した X 線パルス(18 keV)を、(LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>(SrAl<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub> (LSAT)の(110)基板の上に作製された LaCoO<sub>3</sub> 単結晶薄膜(60 nm 厚)の試料に入射し、回折された基本反射を高速ピクセルアレイ検出器(PILATUS 100K)で二次元計測した。試料の励起光源には、放射光の RF 信号と同期したチタンサファイア再生増幅レーザー(繰り返し 945 Hz、中心波長 800 nm、パルス幅 120 fs)を用い、非線形光学

結晶で発生させた第二次高調波(400 nm)を照射して、Co-O 間の電荷移動バンドを光励起した。

## 3 結果および考察

図 1(a)に、光照射前の 80 K 及び 120 K における(620)反射回折点のピークプロファイルを示す。相転移温度以下において、ピークの分裂が観測された。これは、薄膜化により誘起された Co 3d 軌道が 4 倍周期に整列することによる格子変調（構造相転移）に起因している[1]。そのため、この反射回折点が結

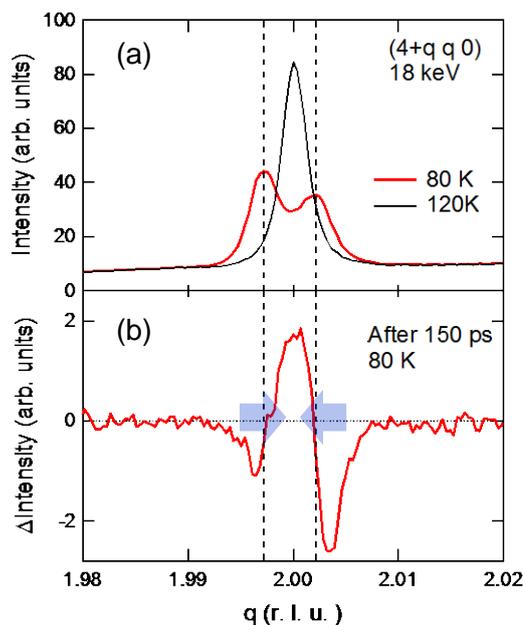


図 1 (a) 80 K 及び 120 K における(620)反射回折点のピークプロファイル。(b) 80 K における光照射前後の差分プロファイル。破線は分裂したピークの位置、矢印は光照射により生じたピークシフトの方向を示している。

晶構造変化の指標となる。

図 1(b)は、相転移温度以下の 80 K における照射後 150 ps のピークプロファイルから照射前のプロファイルを差し引いた、差分プロファイルである。差分プロファイルの形状は、構造相転移で 2 つに分裂したピークが解消する変化（図中に示した矢印方向のピークシフト）を示した。X 線パルスの時間幅はおよそ 100 ps であることから、測定系の時間分解能以内で変化が生じていると推測される。これらの結果から、照射による電子励起で軌道秩序が乱されることが引き金となり、構造変化が誘起されていることが明らかとなった。

#### 4 まとめ

LSAT 基板からのエピタキシャル歪により電子自由度が制御された  $\text{LaCoO}_3$  薄膜において時間分解 X 線回折測定を行い、照射により生じる結晶構造の動的変化を調べた。構造相転移に起因した反射回折ピーク分裂が、照射により解消する変化を示した。この結果から、照射により Co 3d 軌道の秩序が乱され、それに起因して構造相転移が誘起されている可能性が示唆された。

#### 参考文献

- [1] J. Fujioka *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 027206 (2013).
- [2] J. Fujioka *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 195115 (2015).

\* ryo.fukaya@kek.jp