

2024年9月19日

国立大学法人東北大学 ナント大学 レンヌ第一大学 国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学 国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)

量子物質の光照射によって 数兆分の1秒で構造が変化することを発見 ― 光音響デバイスの新規開拓に期待 ―

【発表のポイント】

- 代表的な量子物質^(注 1)である酸化バナジウム(III)のナノ結晶において、
 光照射で結晶方位が変化する逆強弾性転移^(注 2)が、従来の熱膨張を介す
 る過程よりも 100 倍高速に起こることを発見しました。
- 高速な構造変化の機構が、量子物質が示す光誘起絶縁体—金属転移によるひずみ波の伝搬であることを解明しました。

【概要】

光による固体の結晶構造(対称性)の変化は、非接触の超音波トランス デューサー^(注 3) など光―カ学エネルギーの高速変換の原理として産業応用され ることが期待されています。しかし現在の技術は熱膨張を介しているため、ナ ノ(10億分の1)秒以下の高速、言い換えるとギガ(10億)へルツ以上の高い 周波数での応答は困難でした。

東北大学大学院理学研究科の岩井伸一郎教授と天野辰哉助教、名古屋大学大 学院工学研究科の岸田英夫教授、仏レンヌ第一大学物理学科/仏国立科学研究セ ンター(CNRS)の Maciej Lorenc 博士と Herve Cailleau 教授、仏ナント大学 Jean Rouxel 材料研究所/CNRS の Etienne Janod 博士らの国際研究グループは、 モット絶縁体^(注 4)と呼ばれる量子物質のナノ結晶を用いることにより、巨視的 な結晶対称性の変化(逆強弾性転移)が、3ピコ(1兆分の1)秒という、熱膨 張を介する場合の100分の1の短時間で完了することを発見しました。こうし た高効率、超高速な構造変化は、新規な光音響デバイスの原理として応用が期 待できます。

この成果は科学誌 Nature Physics に 2024 年 9 月 17 日にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

<u>研究の背景</u>

ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)やニオブ酸リチウムなどの圧電体に電界を印加する と、圧電体がわずかにゆがむことが知られています。こうした光や電場、磁場によ る物質の結晶構造の変化は、電磁場ーカ学エネルギーの変換手法として、超音 波トランスデューサーやピエゾ素子(圧電素子)^(注 5)などへ応用されています。 中でも光による構造変化は、光超音波などによって非接触で精密な操作や検出 を可能にします。しかし、現在の光超音波は、金属の熱膨張や熱的相転移と いったナノ秒時間スケールの応答を原理としているため、超短パルスレーザー が持つ高速性(ピコ秒、フェムト秒という超短時間間隔で光照射が可能)を十 分に活かすことができていません。

一方で近年、エキゾチックな電気伝導性や強誘電性、磁性を持つことから、 量子物質が注目されています。特に物質の温度上昇を経ない(非熱的な)、超 高速構造変化を目指した研究が世界中で進められています。その一つがコヒー レントフォノン(光励起による位相の揃ったフォノンの励起)を介した構造変 化です。ブルーブロンズ^(注 6)や遷移金属ダイカルコゲナイド^(注 7)では、コヒー レント光学フォノン^(注 8)の非線形励起が、巨視的な構造相転移を生じることも 知られています。

今回の取り組み

今回、国際研究グループは、より低周波数(長波長)の音響フォノン^(注8)に 注目し、光励起状態が音響フォノンと結合することで形成されるひずみ波が、 量子物質の結晶構造(対称性)の変化を極めて高速(熱的な変化の約100倍) に引き起こすことを発見しました(図1)。

V₂O₃ は、転移温度 Tc が 150 K (ケルビン、約-127℃)以下で構造が変化 し、菱面体構造(図 2 (b))の金属相から、単斜晶構造(図 2 (a))のモット 絶縁体相へと金属-絶縁体転移を起こします。これまでにも、エピタキシャル 成長させた同物質の単結晶薄膜に対する光照射の実験は数多く行われてきまし たが、全て Tc 直下で行われ、光照射による熱的な相転移が注目されてきました。 本研究の重要なポイントの一つは、ナノ結晶薄膜^(注 9)(ナノ結晶ドメインの平 均粒径~20 nm、薄膜の膜厚 100 および 270 nm)を用いたこと(図 3)に加え て、熱的な相転移の可能性を排除するために 10 K ((ケルビン)、約-263℃) の低温で測定を行ったことです(※)。

図 4(a) に、近赤外フェムト秒パルスを 10 K(絶縁相、単斜晶)で照射し た後の反射率変化 { Δ R/R; 定常反射率 R(上枠)で規格化した、光照射前後の 差分反射率(正が反射率増加)}のスペクトルを示します。低エネルギー側に 向かって大きく増加する Δ R/R の形状は、絶縁体ー金属転移(温度上昇による 熱的な相転移)を反映するスペクトル変化(黒線)と絶対値も含めて一致して います。このことから、ナノ結晶薄膜の光照射部が、非熱的な(熱膨張を介さ ない)過程によって、100%金属相に変化していることがわかります。このと き、図4(b)に示す時間分解X線回折の結果(光励起後100ピコ秒)により、 単斜晶から菱面体結晶への対称性の変化((116)μ回折ピークの線幅の減少) と体積の減少((110)μBragg回折ピークの高波数シフト)が明瞭に観測でき ました。

以上の過渡反射率変化及び時間分解×線構造解析の結果から、V₂O₃ナノ結晶 の光励起によって、温度相転移と同様な 100%の絶縁体—金属転移が起きてい ることがわかりました。

V₂O₃において転移温度(~150 K、~約-123℃)よりも十分に低温下で (熱的な転移が起きない条件下で)非熱的な 100%の光誘起絶縁体—金属転移 が確認されたのは、これが初めての例です。これは、ナノ結晶薄膜を用いたこ とで初めて実現できたものと考えられます(※)。

図5(a)(b)に、時間分解X線回折から得られた対称性の変化(図5(a): (116))と体積の減少(図4(b):(110))の時間発展を示します。単斜 晶から菱面体への対称性の変化(図5(a))は、3ピコ秒以内に完了し、熱的 な過程に比べて100倍程度も高速に完了することがわかりました。一方、図4 (b)に示す体積の減少は、対称性の変化が完了した後、およそ10ピコ秒程度

(膜厚 270 nm)程度の時間を要して進行しています。この過程も熱膨張に比べれば一桁程度高速なものです。

時間分解 X 線構造解析で観測した対称性の変化(<3 ピコ秒)と体積減少 (16 ピコ秒(106 nm))に要する時間は、ナノ結晶のドメイン内(平均粒径 20 nm)と薄膜の厚さ方向(106 nm)を伝搬する時間にほぼ対応します。この ことは、図3に模式的に示すようにひずみ波が、横波音波(<3 ピコ秒:ドメイ ン内)や縦波音波(16 ピコ用:ドメイン間、薄膜内)としてコヒーレントに (位相が揃った波として)伝搬し、対称性の変化(<3 ピコ秒)と体積減少 (16 ピコ秒)を「駆動」していることを意味しています。

図 5 (c) に示す反射率変化(絶縁体—金属転移)の時間発展(膜厚 106 nm) を、上記の構造変化と比較してみると、反射率変化に見られる~1 ピコ秒の高 速な初期応答は、対称性の変化と対応しており、その後の 30 ピコ秒程度まで 緩やかな変化は、体積の減少と符合しています。すなわち、V₂O₃ において観測 された高速(<3 ピコ秒)な結晶対称性の変化は、ナノドメイン内の絶縁体— 金属転移という量子物質特有の効果(電子の強相関効果)によって可能になっ たと考えられます。

今後の展開

量子物質(モット絶縁体)の代表物質である V₂O₃のナノ結晶において、熱 膨張による機構よりも 100 倍以上高速な結晶対称性の変化を発見しました。こ の高速な光誘起構造変化は、コヒーレントなひずみ波によって、絶縁体--金属 転移がナノ結晶中やナノ結晶間を伝搬することで生じます。こうした高効率、 超高速な構造変化は、光音響デバイスの原理として応用が期待できます。

本研究で見出されたモット絶縁体におけるコヒーレントなひずみの伝搬(= 絶縁体—金属転移)による構造変化の機構は、まだ解明されたわけではありま せん。この機構のトリガーとなる光励起そのものは、わずか数フェムト秒 (1 フェムト秒は、10 のマイナス 15 乗秒、近赤外光(波長 1.5 ミクロン)の電磁 場振動の約 1/4 周期に相当)で生じますが、その後、ひずみ波がどのように形 成されるのかは、まだわかっていません。

研究グループは現在、パルス幅6フェムト秒という更に短い極超短パルス光 を用いた実験から、構造変化の前駆現象として光キャリアとフォノンとの相互 作用によるポーラロンの非線形ダイナミクスが重要な役割を担っていると考え ています。今後研究グループは、100アト秒(アトは10のマイナス18乗)— 10フェムト秒領域の光学測定や~数十フェムト秒領域の時間分解 X線構造解 析により、より短い時間における真の初期過程の解明を目指します。

※ V2O3 においてこの温度での光照射では、温度変化による相転移は起きない (熱量的に転移温度に到達しない)。単結晶、薄膜(エピタキシャル成長膜) など試料形状に依らず、転移温度よりも十分な低温において、100%の相転 移が観測されたことはこれまでにない。本研究グループは、ナノ結晶薄膜だ けでなく、単結晶でも同様の実験を行ったが、薄膜のような 100%の光誘起 相転移は観測できなかった。光励起されている領域は結晶の一部であり、周 りの非励起領域によって巨視的な構造変化が「クランプ」されているためと 考えられる。ナノ結晶薄膜では、平均粒径 40 nm(ドメイン 2 個分)のグ レーン間は、よりフレキシブルにつながっているため構造変化に伴う応力は 緩和すると考えられる。



図1.モット絶縁体 V₂O₃の圧力—温度相図と本研究で行った「コヒーレントなひ ずみ波が誘起する結晶対称性変化」の模式図。V₂O₃ は圧力や温度の変化によっ て構造が変化し、絶縁体や金属のように相が変化する。モット絶縁体(単斜晶、 図中の黄緑色の立体)にフェムト秒レーザーパルス(図中赤色の振動波形)を 照射することによって金属(菱面体、図中のオレンジ色の立体)への変化、す なわち絶縁体—金属転移が起きており、ひずみ波(圧力減少の波、図中白色の 伝搬波形)のコヒーレント伝搬による高速な強弾性転移(単斜晶→菱面体)が 起きていることがわかった。



図 2.V₂O₃の結晶構造。同じ分子式でも原子の並び方や原子同士の角度に違いが あり、それぞれ性質が異なっている。(a) モット絶縁体(低温相、単斜晶)。 (b) 金属(高温相、菱面体)



中間構造(菱面体、体積大)

図 3.ひずみ波によるナノ結晶の光誘起構造変化のメカニズム。図中のモザイク タイル1ピースは、ナノ結晶(ドメイン:平均粒径20nm)を表す。絶縁体(単 結晶、左側の水色の立体)にフェムトレーザーパルス(赤い振動波形)が照射 されると、まず、単斜晶(水色)から菱面体(緑色)への対称性の変化が、ナ ノ結晶内の横波音波の伝搬として起こる。その後ナノ結晶の体積の減少が、ナ ノ結晶間の縦波音波(薄膜の厚さ方向)の伝搬として進行する(緑色→オレン ジ色)。



図 4. (a) 過渡反射率変化(ΔR/R) スペクトル(赤丸:絶縁体--金属転移の電 子状態の変化を反映)、温度上昇に伴う相転移において観測される反射率変化 (黒線)。上枠は、10K(絶縁相)と300 K(金属相)の定常反射スペクトル。 (b)時間分解 X 線構造回折実験で得られた過渡回折(上枠:青は光照射なし、 赤は光励起語100 ピコ秒、下枠:光励起前後の差分)



図 5. (a) 対称性変化 {(116) H 回折ピーク} の時間発展 赤: 膜厚 106 nm、 青: 膜厚 270 nm。(b) 体積減少 {(110) _HBragg ピーク} の時間発展。(c) 絶 縁体—金属転移 {過渡反射率変化 (ΔR/R)} の時間発展。

【謝辞】

本研究は、科学技術振興機構(JST)戦略的創造研究推進事業 CREST「キャ リアエンベロープ位相制御による対称性の破れと光機能発現」(研究代表者 岩 井伸一郎 JPMJCR1901)、および文部科学省 光・量子飛躍フラッグシッププロ グラム(Q-LEAP)基礎基盤研究「強相関量子物質におけるアト秒光機能の開 拓」(研究代表者 岩井伸一郎 JPMXS0118067426)の助成を受けて行われまし た。

【用語説明】

注1. 量子物質:電子の量子多体効果や、幾何学特性が支配する機能性物質 (例えば前者は強相関電子系、後者はいわゆるディラック電子系、トポロジカ ル絶縁体など)は、近年総称して、量子物質と呼ばれている。電子が持つ多自 由度(電荷、スピン、軌道)やそれらの間の相互作用を利用した機能も注目さ れている。本研究の舞台となるモット絶縁体は、量子物質(強相関電子系)の 代表物質である。

注2. (逆)強弾性転移:結晶に外部から応力がかかっていない状態におい て、結晶構造が複数の(準)安定配置(対称性)を持ち、応力によってそれら の構造間で相転移を示すことを強弾性という。例えば、強誘電体 KH₂PO₄ は、 強弾性を示す(対称性の高い構造から低い構造への転移を強弾性転移、逆方向 の転移を逆強弾性転移と呼ぶ)。結晶対称性の変化は、しばしば電気分極を変 化させるので、強誘電体との関係が議論されることも多いが、(V₂O₃ のように) 必ずしも強誘電性を示すわけではない。

注3. 超音波トランスデューサー:超音波洗浄機や超音波アトマイザーは、 電歪材料や磁歪材料(電場や磁場で構造がひずむ物質:ピエゾ素子は電歪物質) を、時間的に振動する電場の周期的な振動で駆動させることを原理としている。 こうした物質では、「力学的(機械的)な刺激によって電圧が生じる」という 上記の逆過程も起こり、超音波センサーの原理として、このような電磁気学的 なエネルギーと力学的なエネルギーを変換する装置を一般的に超音波トランス デューサー(変換器)と呼んでいる。

注4. モット絶縁体:バンド理論に従えば、単位胞あたりの電子数が奇数個 の場合(バンドが部分的にしか電子で満たされていない場合)、結晶は金属で ある。ところが、一部の遷移金属化合物や有機物では、電子数が奇数であるに もかかわらず、電子間クーロン斥力によるエネルギー損失を避けるために、各 原子や分子上に局在する。このような電子相関に起因する絶縁体はモット絶縁 体と呼ばれる。モット絶縁体では、クーロン斥力による局在化エネルギーと電 子の運動エネルギーが拮抗しているため、バンドの占有数や圧力の印加によっ て絶縁体から金属へ転移する(モット転移)。

注5. ピエゾ素子(圧電素子):電歪物質では、電圧の印加によって物質の形 状や体積が変化する(例えば伸び縮みする)。このような物質を用いて物質の 大きさを電気的に変化させる装置を(大きさを変えることによって電圧を発生 させる逆過程も含めて)をピエゾ(圧電)素子と呼ぶ。電磁誘導などによる モーターでは難しい、ナノメータ—スケールの微動などに威力を発揮している。 注6. ブルーブロンズ: A0.3MoO3(A は K などのアルカリ金属)は、青銅色 光沢を示すことからこのように呼ばれる。注 7 の遷移金属ダイカルコゲナイド と同様に、パイエルス転移(低次元性に起因する電子的な不安定性による金属 ー絶縁体転移)を示すことで知られる。

注7. 遷移金属ダイカルコゲナイド(TMD):グラフェンと類似の原子層物質。 遷移金属がカルコゲン原子に挟まれた構造を持つ。グラフェンは金属的伝導特 性を示すが、TMD はバンドギャップを持つ半導体特性を示ことから半導体デバ イス分野への応用が期待されている。

注8. 光学フォノン、音響フォノン:固体中の原子は、多数の固有振動モー ドを持つが、そのうち、隣接する原子が逆方向(逆位相)で振動するモードを 光学モード、同方向(同位相)のものを音響モードという。光学モードは、上 記の理由のため、比較的高周波の固有振動を持つのに対し、音響フォノンは、 低周波を含む幅広いエネルギー分散を持つ。この音響フォノン分散の(波数-エネルギーの関係)の傾きが、音速に対応する。

注9. ナノ結晶薄膜:本研究で用いたナノ結晶薄膜(平均ドメイン粒径 20 nm、膜厚 106 nm, 270 nm)の電気伝導性や結晶構造の温度依存性は、単結晶と大差ない。従って、ドメイン内の微視的な電子状態や結晶構造は、単結晶と類似のものと考えてよい。

【論文情報】

タイトル: Propagation of insulator-to-metal transition driven by photoinduced strain waves in a Mott material (モット物質における光誘起歪波による絶縁体— 金属転移の伝搬)

著者: Tatsuya Amano¹, Danylo Babich², Ritwika Mandal³, Julio Guzman-Brambila^{2,3,8}, Alix Volte^{3,6,8}, Elzbieta Trzop^{3,9}, Marina Servol^{3,9}, Ernest Pastor^{3,9}, Maryam Alashoor³, Jörgen Larsson^{6,7}, Andrius Jurgilaitis⁶, Van-Thai Pham⁶, David Kroon⁶, John Carl Ekström⁶, Byungnam Ahn⁶, Céline Mariette⁸, Matteo Levantino⁸, Mickael Kozhaev⁸, Julien Tranchant^{2,9}, Benoit Corraze^{2,9}, Laurent Cario^{2,9}, Mohammad Dolatabadi², Vinh Ta Phuoc^{4,9}, Rodolphe Sopracase⁴, Mathieu Grau⁴, Hirotake Itoh^{1,9}, Yohei Kawakami^{1,9}, Yuto Nakamura⁵, Hideo Kishida⁵, Hervé Cailleau^{3,9,*}, Maciej Lorenc^{3,9*}, Shinichiro Iwai^{1,9*}, Etienne Janod^{2,9*}

1 Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

- 2 Nantes Université, CNRS, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France
- 3 Univ Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes) UMR 6251, 35000 Rennes, France
- 4 GREMAN–UMR 7347 CNRS, Université de Tours, Tours, France
- 5 Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan
- 6 MAX IV Laboratory, Lund University, P.O. Box 118, SE-221 00 Lund, Sweden
- 7 Department of Physics, Lund University, P.O. Box 118, SE-221 00 Lund, Sweden
- 8 ESRF, The European Synchrotron, 71 Avenue des Martyrs, CS40220, 38043 Grenoble Cedex 9, France
- 9 CNRS, Univ Rennes, DYNACOM (Dynamical Control of Materials Laboratory)
- IRL2015, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Tokyo 113-0033, Japan

*責任著者:東北大学大学院理学研究科 教授 岩井伸一郎

掲載誌:Nature Physics

DOI: 10.1038/s41567-024-02628-4

URL : https://www.nature.com/articles/s41567-024-02628-4

【問い合わせ先】 (研究に関すること) 国立大学法人東北大学大学院理学研究科物理学専攻 教授 岩井 伸一郎(いわい しんいちろう) Email: s-iwai[at]tohoku.ac.jp

国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学大学院工学研究科 教授 岸田 英夫(きしだ ひでお) Email : kishida[at]nagoya-u.jp

(JST 事業に関すること)
 国立研究開発法人科学技術振興機構戦略研究推進部
 グリーンイノベーショングループ
 安藤 裕輔(あんどう ゆうすけ)
 電話: 03-3512-3531
 Email: crest[at]jst.go.jp

(報道に関すること) 国立大学法人東北大学大学院理学研究科 広報・アウトリーチ支援室 電話:022-795-6708 Email:sci.tohoku.ac.jp

国立大学法人東海国立大学機構名古屋大学広報課 電話:052-558-9735 Email:nu_research[at]t.mail.nagoya-u.ac.jp

国立研究開発法人科学技術振興機構広報課 電話:03-5214-8404 Email:jstkoho[at]jst.go.jp