

新博士紹介

1. 氏名 横山優一 (国立研究開発法人 物質・材料研究機構)
2. 論文提出大学 東京大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月 2018年3月
5. 題目 X-ray spectroscopy study of electronic states in transition metal compounds controlled by crystal structures (遷移金属化合物の結晶構造により制御された電子状態の X 線分光による研究)
6. 使用施設 SPring-8 (BL07LSU, BL09XU, BL11XU, BL23SU, BL47XU), KEK PF (BL-3A, BL-16A)

7. 要旨

放射光 X 線のエネルギーを観測対象となる元素に共鳴させて電子を励起させ、緩和過程で放出される電子や光子を直接計測する吸収測定や発光分光測定により、 $3d$ 遷移金属および $4f$ 希土類金属の電子状態の研究に取り組んできた。特に外部刺激との相互作用に注目して、エピタキシャル歪みによるスピン状態変化や光照射による価数ダイナミクスなどの研究を行った。 $3d$ 遷移金属化合物の研究では、コバルト系酸化物を対象に軟 X 線発光分光 (SPring-8 BL07LSU, BL23SU) や硬 X 線発光分光 (SPring-8 BL11XU), 硬 X 線光電子分光 (SPring-8 BL9XU, 47XU), X 線磁気円二色性 (KEK PF BL-16A), X 線回折 (KEK PF BL-3A) によって電子状態および結晶構造を調べたが、本記事では SPring-8 BL07LSU の成果について紹介する。

 $3d$ 遷移金属化合物薄膜の共鳴軟 X 線非弾性散乱¹⁾

コバルトなどの $3d$ 遷移金属を含む化合物では、電子間の強い相関によって電荷・スピン・軌道という内部自由度が生まれ、結晶中で複雑に絡み合うことによって金属絶縁体転移・軌道秩序・超伝導といった多彩な物性を示す。これらの現象の本質を解明するためには、遷移金属の価数や電子配置を微視的に観測することが重要である。しかし、典型的な遷移金属酸化物 LaCoO_3 においても未解明な点は少なくない。この物質では、3 価のコバルトイオンの電子配置 (スピン状態) に自由度が存在し、低スピン状態 (LS)・中間スピン状態 (IS)・高スピン状態 (HS) という 3 つの状態が考えられるが、バルク結晶においてさえスピン状態について長年議論が続いている。近年では、 LaCoO_3 を薄膜化することで基板からのエピタキシャル歪みによる面内引っ張り応力が新たなスピン状態を実現させることも示唆された。このような状況の中、コバルトイオンのスピン状態を電子状態の直接的な観測によって判別可能な手法の確立が求められていた。電子状態の観測には構

成元素と共鳴する X 線を用いて非占有準位への電子の遷移確率を調べる手法が有効であるが、従来の X 線吸収分光法などでは結晶構造と複雑に絡み合った $3d$ 遷移金属のスピン状態を判別することは困難である。そこで、 $3d$ 遷移金属のスピン状態を判別するために、 L 端に共鳴するエネルギーの X 線を試料に照射し、散乱された X 線をエネルギー分解して測定する共鳴軟 X 線非弾性散乱を用いることにした。この手法では、非弾性散乱のエネルギー損失から $3d$ 軌道の電子配置を推定することができるため、コバルトイオンのスピン状態を判別可能と考えた。実験は、私が博士課程で常駐していた SPring-8 の東京大学ビームライン BL07LSU で行った。測定試料としては、バルク結晶に加えて面内引っ張り応力による格子定数の膨張がそれぞれ 0.5% と 1.0% の薄膜結晶を準備した。軟 X 線吸収分光測定からは引っ張り応力による電子状態の違いを判別することはできなかったが、コバルト L_3 端の共鳴軟 X 線非弾性散乱では Fig. 1 のように引っ張り応力による電子状態の違いを観測することに成功し、1.0% 格子が膨張した薄膜では 1 eV 付近にバルク結晶にみられる HS (▲) や LS (▼) とは異なるピーク (■) が現れることを見出した。引っ張り応力による対称性の低下を反映した不純物アンダーソンモデル計算の結果と比較することにより、新たなピークは対称性の低下した HS であることを明らかにした。

さらに、理論スペクトルを用いて各スピン状態の比を見

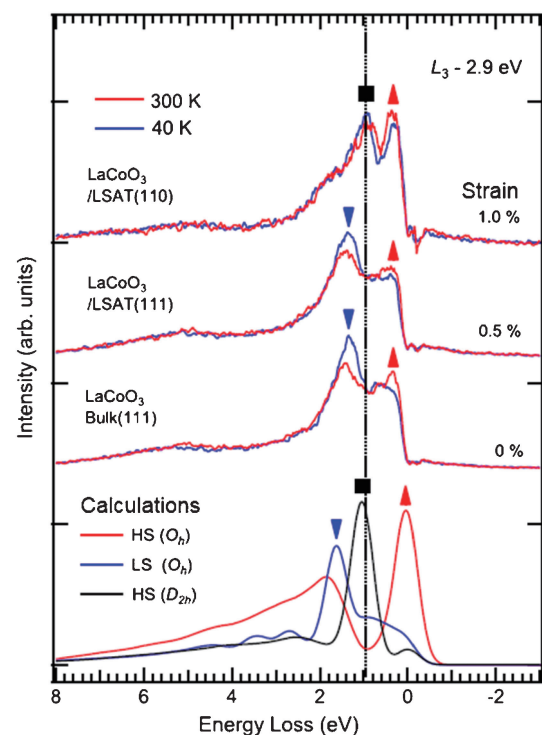


Fig. 1 (Color online) Co L_3 edge resonant inelastic soft X-ray scattering spectra at 40 and 300 K in comparison with the impurity Anderson model calculations in O_h and D_{2h} symmetries.

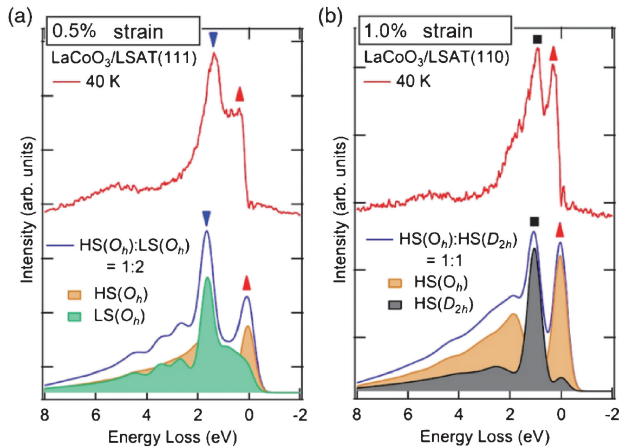


Fig. 2 (Color online) Comparison between the experimental spectrum and the linear combinations of the theoretical spectra in (a) LaCoO₃/LSAT(110) and (b) LaCoO₃/LSAT(111).

積もった。**Fig. 2 (a)**のように、0.5%格子が膨張したLaCoO₃薄膜ではバルクと同じO_h対称性スピン状態で説明でき、HSとLSが1:2で秩序していることが分かった。一方、(b)1.0%格子が膨張したLaCoO₃薄膜では、応力によって生まれたD_{2h}対称性のHSとバルク結晶と同じO_h対称性のHSが1:1の割合で共存していることをはじめて明らかにした。本研究手法は、3d遷移金属化合物全般に適用可能であり、結晶構造などと複雑に絡み合った電子状態の判別に有効と考えられる。

4f希土類金属化合物の時間分解軟X線吸収分光

4f希土類金属を含む化合物では、価数が時間的かつ空間的に変動する価数揺動の性質が知られている。最近になって、この性質が非従来型超伝導や量子臨界現象と関連していると示唆され、価数揺らぎの起源や光などの外場印加による価数ダイナミクスを調べることの重要性が高まっている。しかし、4f希土類金属においては光と価数の相互作用についていまだ明らかになっていないことが多い。4f希土類金属の価数はX線吸収測定によって明確に分離可能なため、時間分解型のX線吸収分光によって光照射による価数の時間変化を解明したいと考えた。そこで、私が博士課程で在籍していた和達研究室のメンバーと共同でSPring-8 BL07LSUにポンププローブ法による時間分解軟X線回折・吸収分光装置²⁾を立ち上げ、4f希土類金属の価数ダイナミクスをX線領域で計測可能なシステムを構築した。この装置を用いて、4f希土類金属のEuを含むEuNi₂(Si_{0.21}Ge_{0.79})₂を対象に、光誘起価数ダイナミクスを放射光X線の時間幅であるピコ秒スケールで調べた。この物質は、4f希土類金属のなかでも特に大きな価数変化を示すことが知られているため、未解明な点が多い光誘起現象にアプローチするのに最適な物質と考えた。励起光として可視光のチタンサファイヤレーザーを用い、

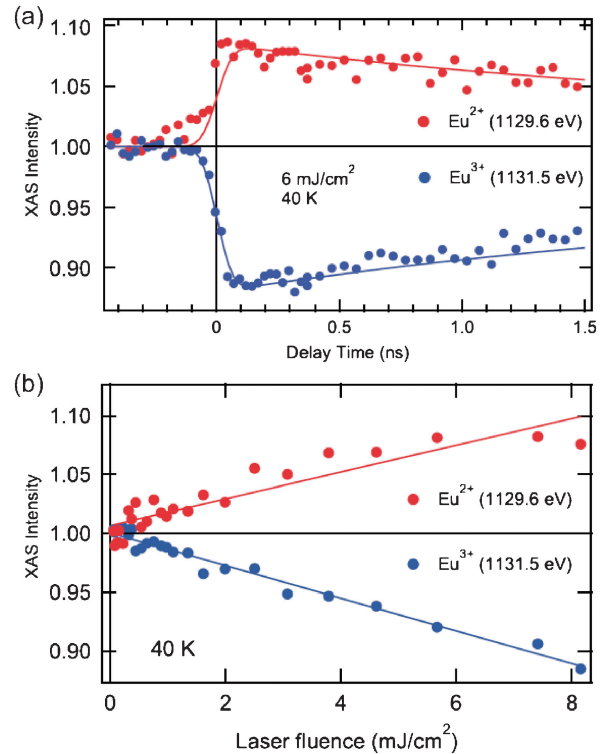


Fig. 3 (Color online) (a) Dynamics of the XAS intensity for Eu²⁺ and Eu³⁺. (b) Relationship between the XAS intensity and the laser fluence.

Eu²⁺とEu³⁺に共鳴するエネルギーの放射光X線で吸収強度の時間変化を観測した結果を**Fig. 3(a)**に示す。光照射後にEu²⁺の吸収強度が増大しEu³⁺の吸収強度が減少していることから、光照射によってEu³⁺からEu²⁺への価数転移が起きたことを示している。フィッティングによって緩和の時間スケールは約3 nsと求まり、これまでに報告されている光誘起現象と比較すると非常に遅いことが判明した。さらに、励起光強度を変化させた場合の吸収強度変化を調べたところ、**Fig. 3(b)**のような関係が得られた。閾値を持つような振る舞いは見られず、強度の弱い光でも4f電子数を変化させられることを意味している。このような振る舞いは、温度変化や磁場印加などによる価数変化とは異なっており、光誘起特有の現象と考えられる。遅い緩和時間と合わせて考えると、光誘起によって準安定な状態が新たに実現することを示唆している。

参考文献

- 1) Y. Yokoyama, Y. Yamasaki, M. Taguchi, Y. Hirata, K. Takubo, J. Miyawaki, Y. Harada, D. Asakura, J. Fujioka, M. Nakamura, H. Daimon, M. Kawasaki, Y. Tokura and H. Wadati: Phys. Rev. Lett. **120**, 206402 (2018).
- 2) K. Takubo, K. Yamamoto, Y. Hirata, Y. Yokoyama, Y. Kubota, S. Yamamoto, S. Yamamoto, I. Matsuda, S. Shin, T. Seki, K. Takanashi and H. Wadati: Appl. Phys. Lett. **110**, 162401 (2017).