

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23740246

研究課題名（和文）放射光X線共鳴非弾性散乱による5d遷移金属酸化物の磁気励起の観測

研究課題名（英文）Observation of magnetic excitations in 5d transition metal oxides by resonant inelastic scattering of synchrotron radiation x-rays

研究代表者

石井 賢司（ISHII KENJI）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：40343933

研究成果の概要（和文）：本研究では、5d 遷移金属の一つであるイリジウムの酸化物を測定対象として、放射光X線を用いた共鳴非弾性散乱によって磁気励起が観測可能であることを示した。新たな光学素子を導入することで実現した最高 70 meV の高エネルギー分解能を活用することで Sr_2IrO_4 や $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ における磁気励起の分散関係、および、その温度依存性を観測することに成功し、強い二次元性を持った磁気相互作用の効果を明らかにすることができた。

研究成果の概要（英文）：I demonstrated in this research that magnetic excitations in 5d transition metal oxides, focusing on iridium oxides here, can be observed by resonant inelastic scattering using synchrotron radiation x-rays. I introduced new optical devices and achieved the best energy resolution of 70 meV. Using the high-energy resolution, I successfully observed dispersive magnetic excitations in Sr_2IrO_4 and $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ and their temperature dependence, which clarified the effect of two-dimensional magnetic interaction in the materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：X線散乱、非弾性散乱、磁気励起、強相関電子系

1. 研究開始当初の背景

近年の高輝度放射光光源の進歩に伴い、共鳴非弾性X線散乱（Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS）による物質の電子励起状態の研究が盛んに行われるようになってきている。とりわけ、ここ数年のエネルギー分解能の飛躍的な向上により、単なる電子状態の観測手法から物性に直接関係した素励起も観測可能な手法へと発展している。通常の光学測定と比べた時の RIXS の最大の特長は、励起の運動量依存性が観測可能であることであり、運動量・エネルギー空間における電子のダイナミクスの議論ができる。

本研究課題申請の少し前に、銅酸化物高温

超伝導体の母物質において、磁気由来と考えられる励起が銅L_{2,3}吸収端のRIXSで観測され、その分散関係は中性子非弾性散乱で得られたスピン波の分散関係と良く一致していることが明らかになった。この結果は、遷移金属のL吸収端でのRIXSが運動量依存性まで含めた磁気励起の観測手法となり得る可能性を示しているが、当時は、銅酸化物が唯一の報告例であった。

銅など3d遷移金属のL吸収端はエネルギー数百eVの軟X線領域にある。一方、本課題の研究代表者は、数千eVにある3d遷移金属のK吸収端でのRIXSにより、遷移金属酸化物の電子励起に関する研究を行っていた。

これを 5d 遷移金属に拡張すれば、硬 X 線を用いて、L 吸収端の RIXS 実験が可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、これまで中性子の独壇場であった運動量分解能を持った非弾性磁気散乱の観測が、放射光を用いた RIXS でも可能であることを示し、その実験手法として確立することを目的とする。

3. 研究の方法

これまでの研究代表者の経験を活かせる硬 X 線領域での RIXS を用いることとする。従って、研究対象は 5d 遷移金属となり、中でも、イリジウム酸化物に焦点をあてる。

イリジウム酸化物は、近年、スピン軌道相互作用が強い磁性体として注目を集めており、磁気・軌道間の相互作用を探る上で、磁気励起の観測は不可欠である。また、典型物質の一つである Sr_2IrO_4 は反強磁性モット絶縁体であるが、金属絶縁体転移近傍にあり、電荷とスピン・軌道との相互作用の効果が現れてくることも期待できる。さらに、結晶構造から、磁気モーメント間に幾何学的フラストレーションが期待できるイリジウム酸化物もいくつか存在することから、これらの物質における磁気揺らぎの観測へと研究の展開を図る。

4. 研究成果

(1) 装置開発

磁気励起を観測するためには、その励起エネルギーの応じたエネルギー分解能の分光器を用いて実験を行う必要がある。RIXS のエネルギー分解能は、ここ数年の間に劇的に向上したとはいえ、今なお、実験技術上の最大の課題となっている。本研究課題では、SPring-8 の BL11XU に設置した分光器において、イリジウムの L_3 吸収端 (11.21keV) でのエネルギー分解能を向上させることを目指して、入射 X 線を分光するモノクロメータ、散乱 X 線を分光するアナライザを開発した。さらに、高エネルギー分解能でも高い測定効率を得るために、位置敏感型の検出器も導入した。

①モノクロメータ

2011 年度には、従来のチャンネルカット型で Si (n00)、または、Si (nnn) の対称反射を用いたもの (2-bounce) に加えて、より高い分解能が期待できる独立した結晶の非対称反射を用いたもの (4-bounce) も利用できるようにゴニオメータを整備した。非対称反射のモノクロメータでは、Si (333) を用いると計算上は約 30 meV の分解能となる。

2012 年度は、さらに高いエネルギー分解能を得るべく、Si の反射の中では Ir の L_3 吸収端では最も背面反射に近い Si (844) 反射を利

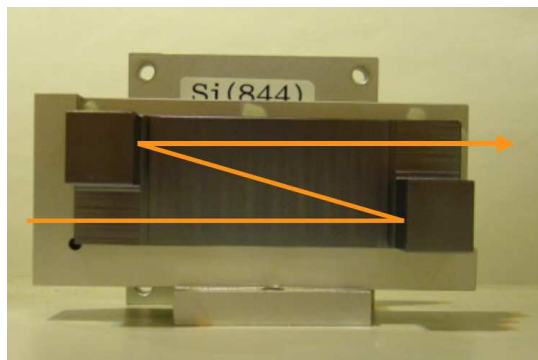


図 1: Si (844) 背面反射チャンネルカット型モノクロメータ。矢印は X 線のパスを示す。

用するチャンネルカット型モノクロメータ (2-bounce) を導入した (図 1)。計算上の分解能は 14 meV である。非対称反射モノクロメータよりも分解能は高いが、エネルギーを変えると X 線の位置が変わる (10 eV に対し 1 mm 程度) 欠点がある。従って、実際には 2 つのモノクロメータを使い分ける必要がある。

モノクロメータのみのエネルギー分解能を実測したところ、その値は計算値とほぼ一致していた。また、強度は Si (333) 非対称反射が Si (844) 反射の約 2 倍であった。

②アナライザ

散乱 X 線を分光するアナライザも Si 単結晶からの Bragg 反射 (Ir の L_3 吸収端の場合は 844 反射) を利用したものであるが、ある程度の立体角からの散乱を集めるために凹面上に湾曲させること、湾曲させた際に生じる結晶歪みを除くために、結晶を 1 mm 角程度に切断することから高いノウハウが必要となっている。本研究では、技術的蓄積のある米国アルゴンヌ国立研究所の Advanced Photon Source (APS) の協力を得ることで作成することができた。

③検出器

近年、アナライザ結晶で分散させた X 線を位置敏感型検出器で観測することで、複数のエネルギーを同時に検出する方法が RIXS の測定法の主流となっている。この方法を用いることで、高いエネルギー分解能でも、ある程度の測定効率を維持することができる。

BL11XU の分光器では 3 つの運動量を同時に測定できるように 3 個のアナライザが搭載できるようになっており、その機能を生かしたまま上述の測定法を利用する方法は、二次元の位置敏感型検出器を用いることである。本研究では、DECTRIS 社の PILATUS を利用した。この検出器は光子数をカウントするタイプの検出器であることから低バックグラウンドが期待できる。また、位置分解能は 0.172 mm と本研究課題の遂行には十分である。

測定に際し、分光器と PILATUS のインター

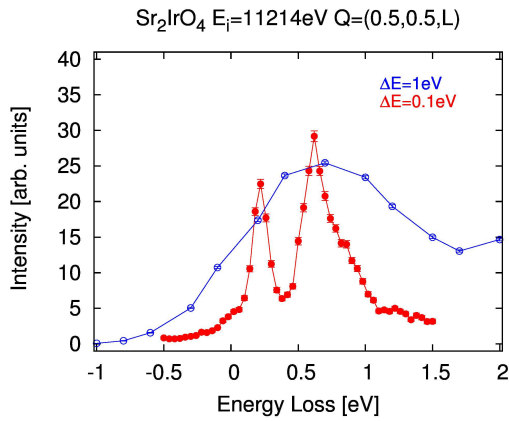


図 2: エネルギー分解能 1 eV と 0.1 eV での Sr_2IrO_4 の RIXS スペクトルの比較。

フェイスとなる部分のソフトウェアを開発することで、分光器の制御ソフトである Certified Scientific Software 社の SPEC 上で一気にエネルギー分解能が得られるようになった。さらに、2012 年度の後半には、より高い位置分解能 (0.075 mm) を持った EIGER の試験も行い、今後の利用の目途が立った。

④まとめ

以上の装置開発により、Ir の L_3 吸収端でのエネルギー分解能は、Si (333) 非対称反射モノクロメータを使用した場合で約 100 meV、Si (844) チャンネルカットモノクロメータを使用した場合で約 70 meV となった。これらの値よりは計算から期待される値よりは若干悪くなっているが、イリジウム酸化物の磁気励起を観測する上では十分な分解能に到達している。

本研究課題開始前[K. Ishii et al., Phys. Rev. B 83, 115121 (2011)]に測定した分解能 1 eV のスペクトルと、分解能 0.1 eV のスペクトルを比較したものを図 2 に示す。エネルギー分解能向上の効果は歴然である。以下に述べるとおり 0.2 eV 付近に見られるピークが磁気励起であり、それが明瞭に観測できるようになった。

(2) 磁気励起の観測結果

最初の試料には、磁気秩序を示すイリジウム酸化物の典型物質である Sr_2IrO_4 を選んだ。銅酸化物高温超伝導体の母物質である La_2CuO_4 と同じ層状ペロブスカイト構造を持ち、強いスピン軌道相互作用によってモット絶縁体化することで反強磁秩序が生じていると考えられている。

図 3(a) にネール温度 (240 K) よりも十分低温の 20 K で測定した Ir の L_3 吸収端での RIXS スペクトルを示す。0.2 eV 以下に見られる大きな分散をもつ励起が観測されており、分散関係や強度の運動量依存性は、先に発表された反強磁性マグノンの理論研究 [L. J. P. Ament et al., Phys. Rev. B 84,

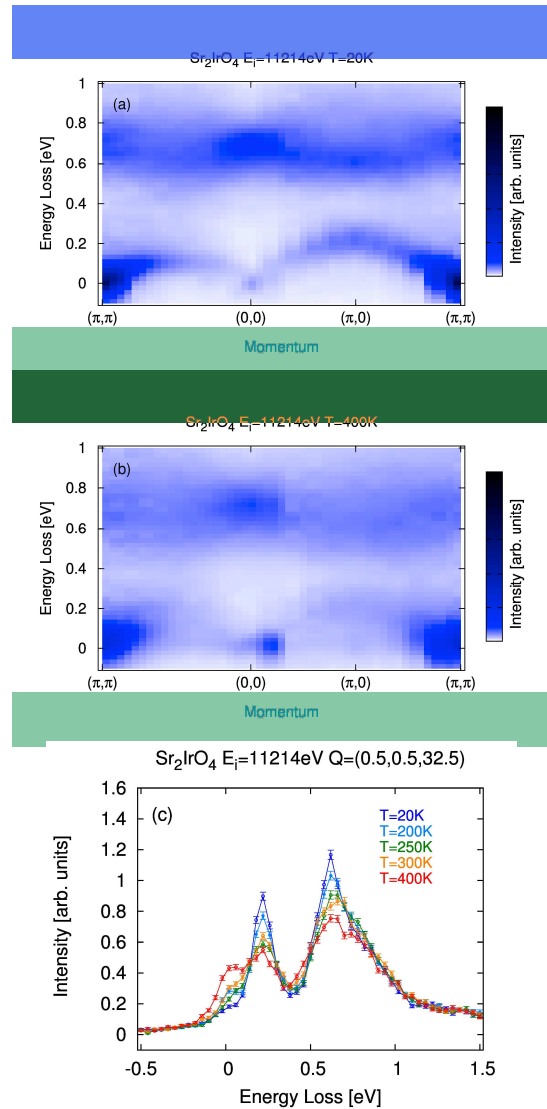


図 3: (a), (b) 20 K および 400 K における Sr_2IrO_4 の RIXS スペクトル。横軸は IrO_2 面内の運動量。(c) $Q = (0.5, 0.5, 32.5)$ におけるスペクトルの温度依存性。

020403(R) 2011] とよく一致していることから、それが観測できたものと考えられる。一方、0.7 eV 付近の励起はスピン軌道相互作用により分裂した t_{2g} 軌道の二重項と四重項の遷移とモットギャップを越える励起が重畳したものと考えられる。

磁気励起の温度依存性を測定したところ、図 3(b) に示すように、ネール温度よりも高温の 400 K においてもマグノンの励起エネルギーに幅の広がったピークが残存しており、 IrO_2 面内の強い磁気相関があることを示唆している。即ち、結晶構造から期待される通り、 Sr_2IrO_4 は強い二次元性をもった反強磁性体であることが確認できたことになる。

図 3(c) は、 IrO_2 面内の運動量 $(\pi, 0)$ に対応する $Q = (0.5, 0.5, 32.5)$ の詳細な温度依存性であり、0.2 eV の磁気励起はピーク位置を変えずに昇温に伴い幅が広がって

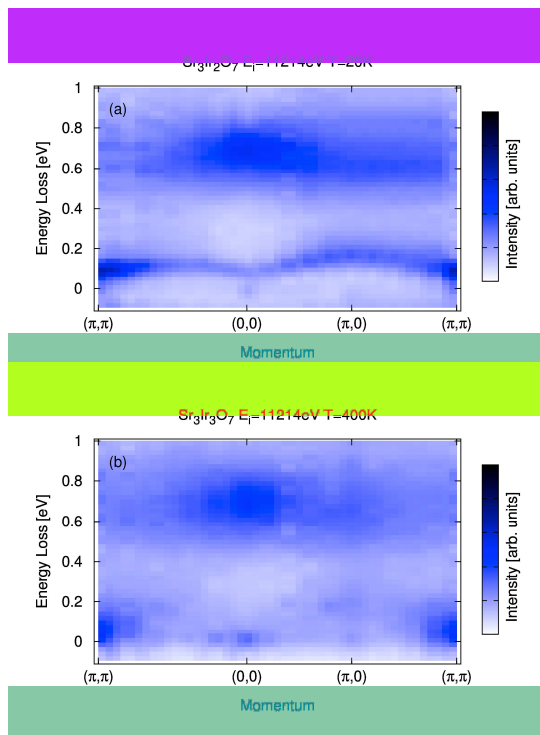


図 4: (a), (b) 20 K および 400 K における $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の RIXS スペクトル。横軸は IrO_2 二重層面内の運動量。

く様子が見て取れる。このエネルギー領域に電荷の励起も存在することが光学伝導度の測定から明らかとなっており、熱揺らぎに加えて電荷による散乱が磁気励起の幅を広げる要因となっていると考えられる。

次に、二重層ペロブスカイト構造を持った反強磁性体 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ の測定を行った。20 K および 400 K における Ir の L_3 吸収端での RIXS スペクトルを図 4(a), (b) に示す。0.2 eV 以下に見られる分散を持った励起が磁気励起に対応する。ネール温度 (280 K) よりも高温まで幅の広がった形で分散を持った励起が残存しており、 Sr_2IrO_4 と同様に二次元性が高いことを反映している。

分散関係については、 Sr_2IrO_4 では磁気ブリルアンゾーン中心の $(0, 0)$ と (π, π) では励起エネルギーが 0 となり、そこから励起が立ち上がっているのに対し、 $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ はブリルアンゾーン全体に渡って 100 meV 程度のギャップが開いている。このギャップは、二重層内での IrO_2 面間の相互作用が起源であると考えられる。

幾何学的フラストレーションをもった系として、ハイパーカゴメ格子を有する $\text{Na}_4\text{Ir}_3\text{O}_8$ の測定も行った。現状の最高エネルギー分解能 (70 meV) で測定する限りは、明瞭なピークとしての磁気励起は観測されおらず、フラストレーションから期待されるスピン液体状態とは矛盾しない結果であっ

た。

以上のイリジウム酸化物に対する研究成果から、共鳴非弾性 X 線散乱を用いた磁気励起研究の有用性を明確に示すことができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

(1) K. Ishii, I. Jarrige, M. Yoshida, K. Ikeuchi, T. Inami, Y. Murakami, and J. Mizuki, “Instrumental upgrades of the RIXS spectrometer at BL11XU at SPring-8”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 査読有, accepted and to be published.

DOI: 10.1016/j.elspec.2012.12.003

(2) Kenji Ishii, Takami Tohyama, and Jun'ichiro Mizuki, “Inelastic x-ray scattering studies of electronic excitations”, Journal Physical Society of Japan, 査読有, Vol. 82, 2013, 021015-1-24

DOI: 10.1143/JPSJ.82.021015

[学会発表] (計 12 件)

(1) K. Ishii et al., “Symmetry of d-d excitations in inelastic x-ray scattering”, JAEA Synchrotron Radiation Research Symposium “Magnetism in Quantum Beam Science”, 2013 年 3 月 12 日, 兵庫県佐用町.

(2) K. Ishii, “Recent RIXS results on charge and orbital excitations and their connection to future NIXS”, RIKEN Workshop “High-Resolution Spectroscopy with X-Rays”, 2012 年 11 月 15 日, 埼玉県和光市.

(3) K. Ishii, “Momentum-resolved electronic excitations probed with resonant inelastic x-ray scattering”, JAEA Symposium on Synchrotron Radiation Research 2012, 2012 年 3 月 7 日, 兵庫県佐用町.

(4) 石井賢司他, 「低エネルギー電子励起観測に向けた共鳴非弾性 X 線散乱分光器の高度化」, 第 25 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 2012 年 1 月 9 日, 愛知県名古屋市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 賢司 (ISHII KENJI)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号: 40343933