

## 論文の内容の要旨

論文題目 軟 X 線分光による Ni 化合物の電子状態の研究

氏名

石井 啓文

銅やニッケルなどの重い遷移金属化合物の、その電子状態は電荷移動型を示す物質として分類される。これらの物質は電子相関が強い為、モット転移を起こすこととも知られている。重い遷移金属化合物は高温超伝導に代表される様々な興味深い物性を示し、現在もなお盛んに研究されている。これら電荷移動型物質の電子状態を解明することは、未だ解明されていない超伝導機構の解明や新しい物質の開発に重要である。

このような物質群は、これまで光電子分光や光反射・吸収分光によって、その電子状態が研究されてきた。本研究では、モット絶縁体として典型的な NiO 及び、モット転移を起こす典型的な物質として  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  を選び、軟 X 線発光分光、共鳴逆光電子分光、超高分解能光電子分光等の軟 X 線領域の新しい分光法により、その電子状態の新しい知見を得ることを目的としている。軟 X 線分光は特定の元素に対応した内殻電子を励起することができるため物質中の注目する元素の電子状態の研究に適している。しかし、軟 X 線分光という実験手法は使用可能な励起光の強度や検出器の感度の問題などにより、実用化が難しかった。近年、シンクロトロン放射光の高輝度化をはじめ、測定装置の改良などによる分解能の向上により、今まで観測できなかった現象が観測できるようになってきている。そこで、本研究では、軟 X 線を用いた分光法の理解することと、この分光法を用いて観測し得られた情報について検討することを目的とした。以下に、本研究によって得られた、それぞれの分光による実験結果とその解釈についてまとめる

### (1) 軟 X 線発光分光

軟 X 線発光分光とは、今まで行われてきた X 線蛍光分析等と異なり、内殻電子を吸収端付近に励起することによりその素励起を調べる分光法である。この測定では、入射光エネルギーが可変であることが必要である。加えて、観測される素励起の強度が非常に弱いために、高強度であることも重要になる。この 2 点を満足する光源として、放射光が上げられる。近年、多くの放射光施設が建設され、軟 X 線発光分光を行うのに適した条件がほぼ整い、実験

が行われ始めている。しかし、非常に新しい実験手法であるため、実験的な蓄積が非常に乏しいことは否めない。そこで、本研究では、軟 X 線発光分光を行うための装置を製作し、この分光法の理解を深めることを第一の目的とした。また、具体的な測定として、主に Ni 化合物の  $L_{2,3}$  吸収端実験を行った。それより得られた実験結果を他の分光法との比較考察することにより、素励起の起源を明らかにすることも目的とした。

それでは、NiO の  $L_3$  吸収端の実験結果を図 1 に示す。図の横に書いてあるグラフが Ni の  $L_3$  の吸収スペクトルである。この吸収スペクトルから励起エネルギーを決定した。そして、その吸収端に合わせて測定した軟 X 線発光の結果が真中のスペクトルである。図中のスペクトルは、ラマン成分が分かり易いように、入射エネルギーを

0eV とした。これらのスペクトルから、0~12eV の範囲にラマン成分の構造があり、0~4eV の範囲に高強度のラマン成分、また、4~10eV の範囲に弱いスペクトルの構造が見て取れる。これらのラマン成分を、共鳴効果及び他の実験との比較することにより、強度の高い素励起が d-d 遷移に対応し、強度の弱いものが電荷移動遷移に対応すると同定することが出来る。これより、重い遷移金属のラマン成分は主に d-d 遷移で構成される事が判った。また、これを  $NiS_{2-x}Se_x$  の  $NiL_3$  付近で行うと、共鳴点で構造がシフトすることが観測された。この成分もまた NiO との類推から、d-d 遷移によるものと解釈し、加えて、Se ドープによる結晶場の変化として解釈すれば、実験で得られたラマン成分の変化をよく説明出来た。

本実験では、重い遷移金属の軟 X 線発光分光の素励起が、主に d-d 遷移で構成されていることと、それが結晶場の変化に起因していることを証明した。また、d-d 遷移は一般に双極子禁

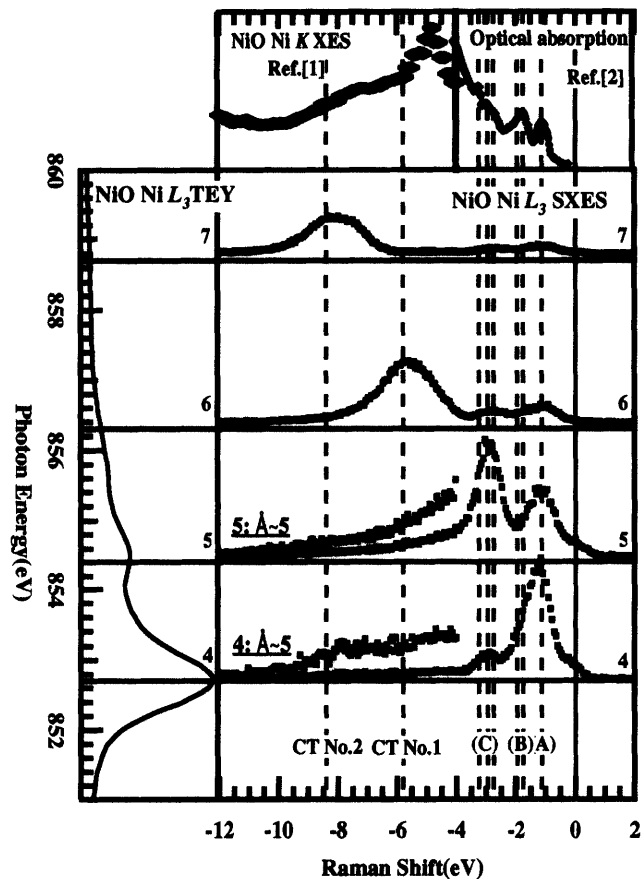


図 1 : NiO の軟 X 線発光分光と吸収分光

[1]C.-C. Kao, *et.al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 16361(1996)

[2]R. Newman, R. Chrenko, *Phys. Rev.* **14**, 1507 (1959)

制であり、実験に観測することは非常に困難であるが、軟 X 線発光分光を用いれば非常に鮮明に観測出来ることも実証した。

## (2) 共鳴逆光電子分光

共鳴逆光電子分光とは、今まで行われていたバンドパス型のフィルターで単色光を検知する逆光電子分光と異なり、入射電子エネルギーを内殻レベルに共鳴させて、その発光を分光する手法である。これまで、Ce 化合物などで共鳴現象が観測されているが、遷移金属化合物の共鳴逆光電子分光の報告例はない。本研究では、Ni 化合物で初めて共鳴逆光電子分光を行い、3d バンドのエネルギー位置と共鳴効果を解釈することを目的とした。また、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  においては、d バンドの組成変化によるバンド幅の変化を観測し、共鳴逆光電子分光によって得られた非占有電子状態の情報を用いて、Mott 転移を解明することを試みた。

はじめに、NiO を用いて基底状態  $3d^8$  の  $\text{Ni}^{2+}$  の共鳴点における振る舞いを調べた。Ni の 3p-3d 共鳴点での共鳴逆光電子分光は、そのフェルミ準位直上の構造が、共鳴点で減少することが観測された。この事実は、共鳴点では 3d の  $e_g$  軌道のみでなく、 $t_{2g}$  軌道からも電子が落ちることが可能となる為、結果として、 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道から落ちる電子の干渉効果により強度が減少すると解釈した。このことは、 $3d^8$  電子状態を持つ Ni 化合物の共鳴効果は、共鳴点での強度の減少であることを示す。この結果を考慮して、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の共鳴逆光電子分光を行うと、非占

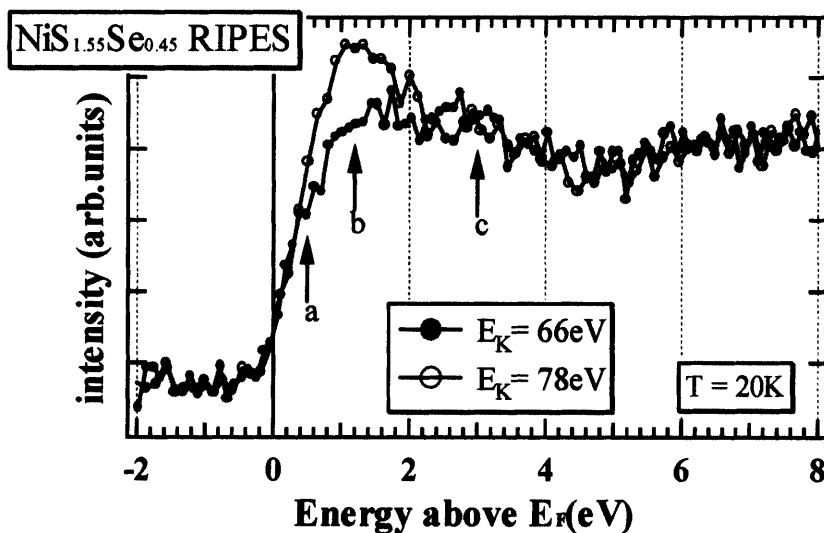


図 2:  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の共鳴逆光電子分光実験結果

図中 b の構造が共鳴点でのスペクトルで減少することがわかる。

(66eV)の方が強度の減少を起こしているのが判る。(図 2)また、組成を変化させた  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の実験結果からは、Se ドープによる Ni d バンドの広がり観測され、その広がりがホール係数

有状態における Ni の d バンドの位置を実験的に知ることができる。今まで、d バンドの位置はバンド計算などでその位置は予想されていたが、本研究の共鳴効果を用いることにより、実験的に Ni d バンドの位置を特定できることが予想される。実際の測定でも、共鳴点(66eV)と非共鳴点(78eV)とのスペクトルを比較すると、共鳴点

の測定によるキャリア数の変化と対応していることを示した。

### (3) 超高分解能光電子分光

光電子分光の研究は、比較的前の二つの実験より進んでいる。本研究では、特に、高分解能化された光電子アナライザーと He ランプを用い、極低温で超高分解能分光を行った。具体的には、 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$  の金属絶縁体転移による電子状態の変化と、磁性転移における電子状態の変化を詳細に調べた。特に、磁性転移での電子状態の変化を光電子分光で観測した例は少ない。図 3 より、金属絶縁体転移に伴い  $E_F$  近傍のスペクトルの強度が増大し、且つ、シフトする構造があることが判る。これらの構造は、角度分解光電子分光で観測されていたが、今回、角度積分でも非常に鮮明に観測できることを示した。また、金属絶縁体転移を伴わない常磁性→反強磁性転移温度近傍でも、測定を行った。その結果、反強磁性転移点付近で、スペクトルの構造のシフトが観測された。このシフトは常磁性相では観測されないことから、反強磁性転移特有のものであるのではないかと解釈した。このシフトする構造は、光学伝導度で観測されたインコヒーレントな伝導から、コヒーレントな伝導への変化と同様なものを捉えている可能性があることを指摘した。

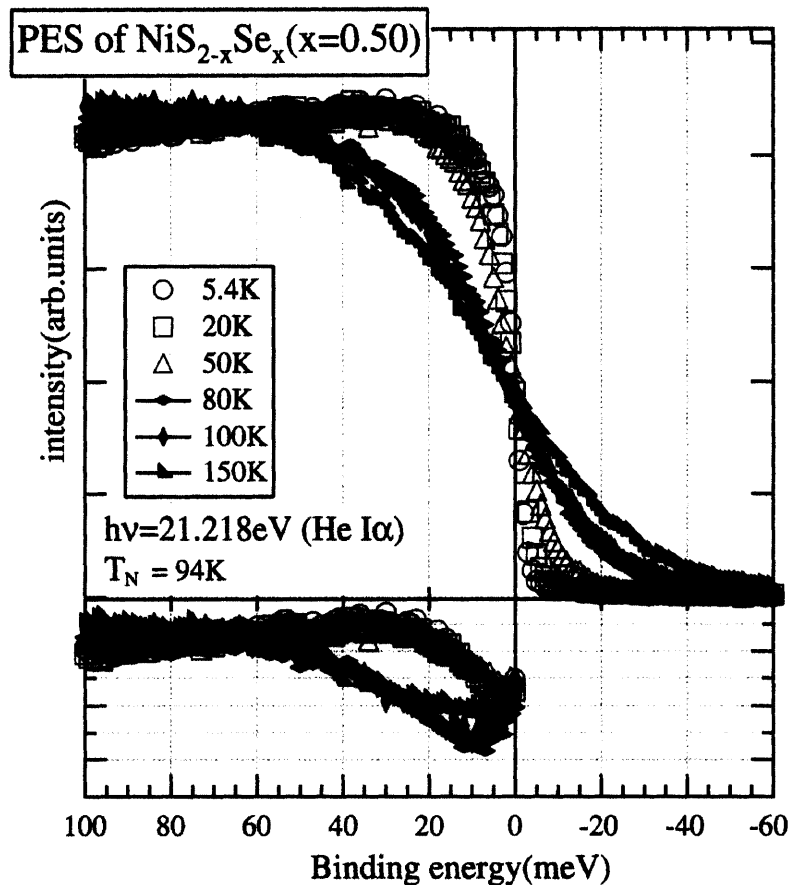


図 3 :  $\text{NiS}_{1.50}\text{Se}_{0.50}$  の超高分解能光電子分光結果

下図はスペクトルを Fermi-Dirac 関数で割ったもの。