

称号及び氏名 博士（工学） 播木 敦

学位授与の日付 2016年3月31日

論文名 「New theoretical framework for core-level X-ray spectroscopy analysis based on dynamical mean-field theory and its application

（動的平均場理論に基づく内殻 X 線分光の理論解析枠組みの新規構築と応用）」

論文審査委員 主査 魚住 孝幸

副査 岩住 俊明

副査 堀田 武彦

論文要旨

強相関電子系として知られる**3d** 遷移金属化合物は、高温超伝導や金属絶縁体転移、巨大磁気抵抗などの多彩な物性を示し、工学的応用のみならず基礎科学の観点からも興味深く、その電子状態の微視的解明は現代の固体物理学の中心的課題の一つである。内殻**X** 線分光は強相関系に対する強力な研究手法として、電子状態研究に大きく貢献してきた。近年の内殻**X** 線分光研究では、実験技術の目覚ましい発展により、高分解能・バルク敏感化が進み、物性に直結する電子状態を直接反映するスペクトル微細構造が観測されつつある。顕著な例として、**3d** 遷移金属化合物に対する**2p** 内殻**X** 線光電子分光（**XPS**）では特徴的な主ピーク構造が新たに観測されるようになり、その電子状態との関係が大いに注目されている。スペクトル構造から電子状態に関する微視的情報を得るには詳細な理論解析が必要であるが、これまでのスペクトル解析で標準的に用いられてきた一不純物モデルに基づく理論枠組は、近年観測されているスペクトル微細構造、特に**2p XPS** の特徴的な主ピーク構造の解析には不十分であることが明らかになってきた。これは、現実的な結晶中の価電子状態を大胆に近似した一不純物モデルによる記述の限界によるものであり、スペクトル微細構造から強相関電子状態に関する知見を獲得し得る、新たな理論枠組の構築が強く望まれている。このような状況に鑑み、本博士論文では、現実的な結晶構造を考慮した動的平均場理論（**DMFT**）に基づく理論解析枠組を新たに構築し、典型的な**3d** 遷移金属化合物のスペクトル微細構造解析への応用を通じて、その有用性を示す。**DMFT** は強相関系特有の電子状態を記述する優れた多体手法であるが、これまで内殻**X** 線分光解析への適用は、軌道自由度や現実的な結晶構造、磁気・軌道などの長距離秩序を無視したごく単純なモデル計算に限られていた。本研究では、**DMFT** を**LCAO** バンド計算と組み合わせることで現実的な

結晶効果を適切に考慮し、また、**3d**系電子状態の記述には不可欠である軌道自由度を考慮するために効率的な数値計算手法を開発・採用することで、スペクトル微細構造の定量解析を可能にした。本研究はDMFTのX線分光研究への実践的応用という点でオリジナリティを有する。

本研究では、現実的な結晶構造のもとでの動的平均場を考慮することで結晶中の多電子状態を適切に記述し、その多電子状態を混成関数 $V(\epsilon)$ に有効的に取り込んだ一不純物Anderson模型(DMFT-basedIAM)を構築する。本研究で提案する枠組では、相関効果を含んだ現実的な価電子状態やスピン及び軌道の長距離秩序などが取り込まれるため、従来の解析枠組の限界を超えて、スペクトル微細構造の定量解析、およびそれを通じた強相関電子状態に関する知見の獲得が可能となる。特に、**2p XPS**の特徴的な主ピーク構造の解析には不可欠と考えられる終状態での非局所遮蔽機構は、混成関数 $V(\epsilon)$ に繰り込まれた多体**3d**バンドからの遮蔽として、スペクトル解析で適切に考慮される。本研究では、典型的な強相関物質に対する具体的解析を行うことにより新規枠組の有効性を示し、また、スペクトル微細構造にはこれまでの予想を大きく超えて、スピン・軌道秩序を含む豊富な価電子情報が含まれていることを明らかにする。

本論文の各章の構成は以下の通りである。

第1章では、強相関電子系に対するX線分光研究を概観し、一不純物模型に基づく従来の理論枠組を紹介する。具体例をもとに従来枠組及びこれまでに提案された拡張枠組の問題点をまとめ、本研究で構築する新規枠組の指針を与える。

第2章では、本研究で構築するDMFTに基づくスペクトル解析枠組の概要を述べ、また、具体的な計算手法について説明する。

第3章では、本研究の枠組を用いてNiOのNi **2p_{3/2} XPS**の主ピークに見られる二重ピーク構造を解析した。この二重ピーク構造は、Zhang-Rice二重項(ZRD)束縛状態の形成を伴う非局所遮蔽に起因すると考えられているが、多サイトクラスター模型や拡張不純物模型を用いた先行研究では、二重ピークのアサインが異なるなど、微視的起源の完全な理解には至っていない。ZRDBバンド(ZRDB)は価電子帯頂上付近に位置する多体バンドとして近年提唱され、その存在は、NiOが典型的な電荷移動型絶縁体であるとするこれまで広く受け入れられてきた描像を修正する点で重要な意味を持つ。本研究では、新規枠組を用いてこの二重ピーク構造を定量的に再現し、混成関数 $V(\epsilon)$ と部分状態密度(PDOS)との比較から、NiOの価電子帯頂上にはZRDBが存在すること、二重ピークのうち低束縛エネルギー側のピークがZRDBからの非局所遮蔽に起因することを微視的立場で示した。また、NiOが有する反強磁性秩序が二重ピーク形成に本質的に重要な役割を果たすことを明らかにし、長年の課題であった二重ピーク構造の起源について、明快な解釈を与えた。本章の成果は、新規枠組の有効性を示すとともに、局所励起であるという内殻**XPS**に対する従来の共通認識を超えて、主ピーク微細構造には長距離秩序を含む豊富な価電子情報が含まれることを示した点においても意義がある。

第4章では、La_{1-x}Sr_xMnO₃(LSMO)のMn **2p XPS**で報告されている、温度ならびに

キャリアドーピングに敏感な主ピークの肩構造を解析した。これまでの研究で、**LSMO** が示す多彩な磁気・軌道秩序とこの肩構造との関連が指摘されているものの、その微視的機構は明らかにされていない。本研究では、新規枠組を用いて、母物質である**LaMnO₃ (LMO)** と **LSMO (x = 0.3)** の **Mn 2p XPS** を定量的に再現し、また **Mn 3d** バンドのスピンの軌道のキャラクタに着目した **V(ε)** と **PDOS** との比較から、両物質が示す長距離秩序と肩構造の関連性について、初めて微視的な解釈を与えた。スペクトル肩構造は、両物質ともに非局所遮蔽に起因するが、長距離秩序を敏感に反映して、その微視的機構は両物質で異なる。すなわち、**LSMO** では、強磁性金属状態を反映し、フェルミエネルギー **E_F** 近傍のマジョリティスピンを持つ **e_g** 電子のみが非局所遮蔽に関与する。一方、**LMO** では **ab** 面の **3x² - r²** と **3y² - r²** 軌道で形成される **C** 型軌道秩序のパターンを反映し、**ab** 面内で一軸的な非局所遮蔽が誘起される。本章の成果は、**2pXPS** が長距離秩序パターンや遷移金属間のスピン・軌道の相関を調べる有効な手段となることを示した点においても意義がある。

第5章では、**CoO** の **Co 2p XPS** 主ピーク構造を解析した。第3章で扱った **NiO** の二重ピーク構造とは異なり、**CoO** の **2p_{3/2}** 主ピークには非対称で幅の広いバンド構造が観測されている。また、最近の角度分解XPSによる研究で、**CoO** においても **NiO** と同様の **Zhang-Rice** バンド (**ZRB**) の存在が指摘されていることから、**NiO** と **CoO** の **2p_{3/2}** 主ピークにおける定性的な違いは、非局所遮蔽が持つ新たな側面を反映するものと考えられる。本研究では **CoO** の主ピークのバンド構造が **NiO** と同様に **ZRB** からの非局所遮蔽に起因することを示し、また、有限温度での主ピーク構造の比較から、熱的に誘起された励起状態の多重項キャラクタを反映して、**CoO** では非局所遮蔽が部分的にブロックされることを見出した。この熱的ブロック機構と終状態における原子内多重項効果が **NiO** と **CoO** で定性的に異なることが、両物質の主ピーク構造に見られるふるまいの違いの起源である。非局所遮蔽の熱的ブロック機構は、特に低エネルギー励起構造を有する系において、**2p XPS** の主ピーク微細構造から遷移金属間の相関を調べる際に重要な役割を果たすものと考えられる。

第6章では、新規枠組による計算結果をもとに、**Co 2p XPS** が **LaCoO₃** のスピン転移を調べる有力な手法になることを提案した。**LaCoO₃** のスピン転移は1950年代から盛んに研究されてきたが、微視的起源の解明には至っていない。低スピン状態 (**LS : S=0**) と中間スピン状態 (**IS : S=1**) の間でスピン転移が起こる **LS-IS** 描像が広く受け入れられていたが、**IS** は実現せず、**LS** と高スピン状態 (**HS : S=2**)、ならびにこれらの混合スピン状態 (**MS**) の間で転移する描像が最近の研究で提案され、スピン転移の起源解明に向けて注目されている。本研究では、**LaCoO₃** の **Co 2p XPS** における非局所遮蔽が、内殻励起された **Co** イオンのスピン状態と近接 **Co** イオンのスピン状態に強く依存するスピン状態選択性をもつことを見出した。このスピン状態選択性は **LS**, **HS** 状態、ならびに最近注目されている **MS** 状態にそれぞれ固有であり、近年の実験高分解能からすれば、十分検出可能な定量的差異が **2p_{3/2}** 主ピーク構造に現れることを示した。この結果がスピン転移の起源解明につながることを期待する。

第7章では、本研究で得られた結果を総括し、将来の展望について述べた。

審査結果の要旨

本論文は、強相関電子系を対象とする高分解能X線分光実験で観測されるスペクトル微細構造の定量解析から多電子状態に関する情報を適切に抽出すべく、新しいスペクトル解析枠組みを構築・提案し、また典型物質への応用を通じてその有用性を示したものである。

本論文で提案する解析枠組みは、動的平均場理論を内殻 X 線分光解析に初めて応用する独創的なものであり、スピン・軌道・格子の長距離秩序を含む強相関電子状態とスペクトル微細構造の関係を微視的立場で定量的に調べることを可能にする。解析で明確な物理的描像が得られる点において、不純物クラスターモデルなどを用いた従来の現象論的解析手法に対する優位性は明白である。具体系への応用として **3d** 遷移金属化合物の **2p** 内殻光電子分光 (**2pXPS**) を扱い、特に内殻励起に伴って生じる価電子帯非局所遮蔽に注目してスペクトル微細構造の起源を調べ、以下の結果を得た。

- (1) 未解決問題であった **NiO** の **2pXPS** の二重ピーク構造の起源について、**Zhang-Rice** 二重項バンド(**ZRDB**)からの非局所遮蔽と反強磁性秩序に由来する微視的機構を初めて明らかにした。またこれにより、**NiO** の絶縁性ギャップが **ZRDB** から上部ハバードバンドへの励起で与えられることを示した。
- (2) 豊富な相図で知られ、応用上も重要なペロブスカイト化合物 **La_{1-x}Sr_xMnO₃** の **2pXPS** 主ピークに見られる微細構造について調べ、母物質の **LaMnO₃** では **C** 型軌道秩序を、ホールドーピング系の **La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃** では二重交換相互作用を反映する非局所遮蔽に起因することを初めて明らかにした。
- (3) **CoO** と **NiO** が定性的に異なる **2pXPS** 構造をもつことについて、その起源が遷移元素イオンの低励起多重項構造に基づく非局所遷移の熱的ブロック機構に由来することを明らかにした。
- (4) 長年議論されている **LaCoO₃** の低スピン-高スピン転移問題について、非局所遮蔽を通じたスピン状態を反映する **2pXPS** 微細構造を詳細に議論し、高分解能 **2pXPS** を用いた新しいアプローチを提案した。

以上の研究成果は、X線分光の微細構造と強相関電子状態の密接な関係について、従来の共通認識を超える重要な知見を与えるものであり、本分野の発展に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。