

■第24回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

共鳴非弾性軟 X 線散乱による電子状態解明およびコヒーレント軟 X 線散乱による時空間分解計測の開発

横山優一 (公益財団法人 高輝度光科学研究センター)

1. はじめに

放射光 X 線は、高い輝度に加えて光子エネルギー可変性、パルス性、優れた空間コヒーレンス特性などを併せ持つことが特徴的である。著者は、これらの放射光の特性を活かし、エネルギー分解による非弾性散乱計測、ポンププローブ法を用いた時間分解計測、コヒーレント散乱による空間分解計測に取り組んできた。本稿では、エネルギー分解・時間分解・空間分解という3つの切り口から、受賞対象となった研究テーマについて紹介する。

2. 共鳴非弾性軟 X 線散乱による LaCoO₃ 薄膜のスピ状態解明¹⁾

1つ目の研究テーマは非弾性散乱計測を活用した電子状態研究である。研究対象とした 3d 遷移金属化合物では、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 LaCoO₃ 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。最低温では LS で 500 K 以上で HS になるが、中間温度領域のスピン状態について長年議論が続いていた^{2,3)}。さらに、近年 LaCoO₃ 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^{4,5)}。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 線を用いて非占有単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非弾性軟 X 線散乱 (RIXS) に注目した。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、著者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、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 L₃ 端の RIXS 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た。そして、1.0% 格子が膨張した薄膜では 1 eV 付近にバルク結晶には無い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積もった。その結果を Fig. 2 に示す。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、および応力によって HS が実現していることが明らかになった。一方、1.0% 格子が膨張した LaCoO₃ 薄膜では、応力によ

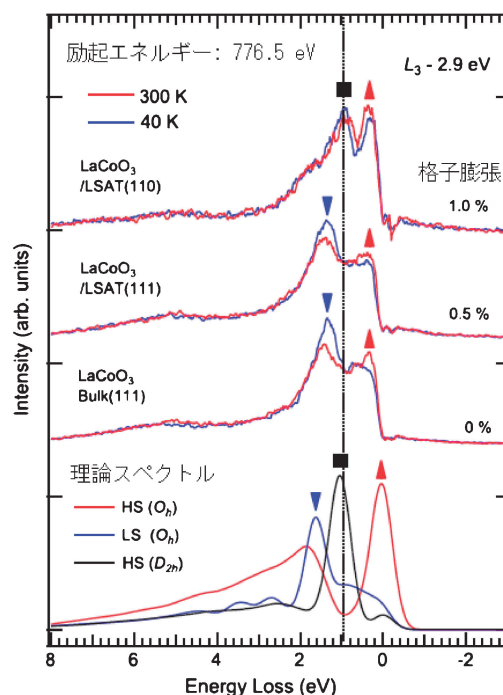


Fig. 1 (Color online) Co L₃ edge RIXS spectra excited at 776.5 eV in comparison with the impurity Anderson model calculations.

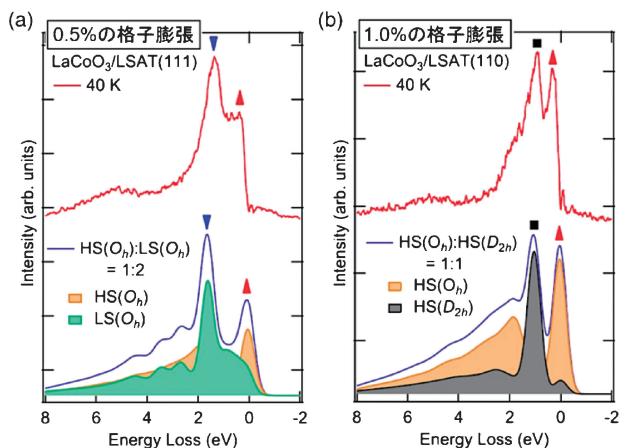


Fig. 2 (Color online) Comparison between the experimental RIXS and the linear combinations of theoretical spectra in (a) LaCoO₃/LSAT(111) and (b) LaCoO₃/LSAT(110).

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がはじめて明らかになった。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。

3. 時間分解軟 X 線吸収分光による EuNi₂ (Si_{0.21}Ge_{0.79})₂ の光誘起価数転移の観測^{6,7)}

2 つ目の研究テーマは時間分解計測装置の開発と光誘起価数転移の観測である。観測対象とした $4f$ 希土類金属化合物では、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⁸⁾、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、著者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、未解明の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、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**

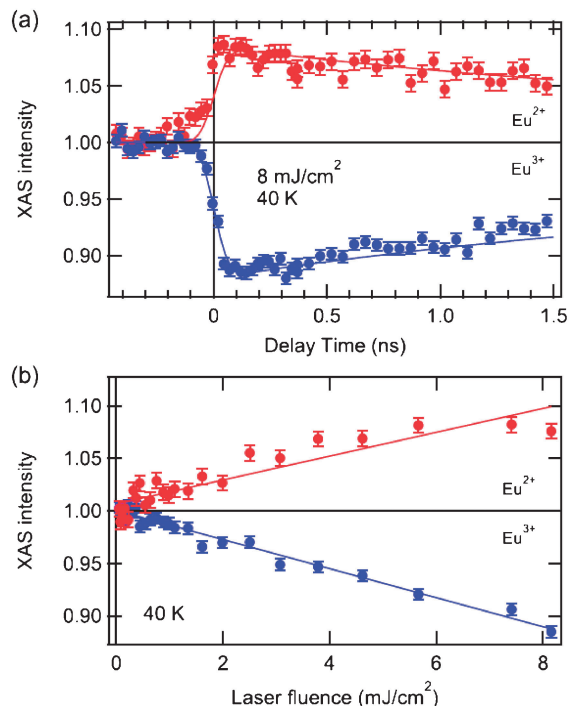


Fig. 3 (Color online) (a) Tr-XAS intensity for Eu²⁺ and Eu³⁺. (b) Laser fluence dependence of XAS intensity (delay time was fixed at 0.07 ns).

(a) に示す。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、照射によって Eu³⁺ から Eu²⁺ への価数転移が起きたことが明らかになった。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)** で示す結果が得られた。励起光強度が弱い場合でも $4f$ 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的な状態が新たに実現することを示唆している。

4. コヒーレント回折イメージングにおけるスパース位相回復アルゴリズムの開発⁹⁾

3 つ目の研究テーマは空間分解計測の解析手法開発である。観測対象としたのは、半径が数 10 から数 100 nm の渦状磁気構造である磁気スキルミオンである。磁気スキルミオンは、電場や電流によって挙動を制御することができ、約 5 A/cm² の微小な電流で駆動させることができる¹⁰⁾。また、トポロジカルに安定的な構造であるため、欠陥などにトラップされずに動けるといった特徴がある¹¹⁾。このような性質から、自由に動ける孤立系磁気スキルミオンを情報媒体とした次世代のエレクトロニクスデバイスへの応

用が期待されている。ナノメートルオーダーの磁気スキルミオンの実空間像を観測できる手法の一つとして、コヒーレント回折イメージング (CDI) が挙げられる。CDIは、コヒーレントな X 線を試料に照射し、2 次元検出器によって観測されたフラウンホーファー回折像から試料像を再構成する顕微測定手法である。磁気構造のイメージングでは、円偏光でコヒーレントな X 線を磁性元素と共鳴するエネルギーに設定することで、磁気円二色性の実空間分布に対応した回折像を観測する。ただし、観測される回折像は磁気構造因子の絶対値の二乗になっており位相情報が失われているため、実空間像を得るためには位相情報を回復させることが必要である。そのための手法の一つが位相回復アルゴリズムであり、実空間と逆空間の制約条件を課しつつフーリエ変換を繰り返すことによって位相情報を回復することができる。ただし、孤立系では結晶系とは異なり実空間に存在するスキルミオンがスパース (まばら) で長距離秩序も存在しないため、得られる回折像は散逸的になってしまい、ノイズや情報欠損を含む計測データを位相回復することは困難である。この問題を解決するため、スパース性を事前情報として取り入れた位相回復アルゴリズム (SpPRA) を考案した。SpPRA では、スパースモデリングに基づき、従来の最小乗法に罰則項として L1 正則化項を加えて、次式に示す最小化問題を解くことに帰着させた。

$$f(r) = \arg \min_{f(r)} \left\{ \frac{1}{2N^2} \| |F_{\text{obs}}| - [f(r)] \|_2^2 + \lambda \| f(r) - f_{\downarrow} \|_1^S + \lambda' \| f(r) \|_1^S \right\}$$

ここで、 $f(r)$ は実空間像、 N^2 は 2 次元検出器のピクセル数、 F_{obs} は観測された回折像である。 $\|\cdot\|_2$ と $\|\cdot\|_1$ は L2 と L1 ノルム項、 $\|\cdot\|_1^S$ はフーリエ変換を意味する。S は試料の存在領域を定義する実空間サポートを表し、サポート内のベースラインに相当する f_{\downarrow} は飽和磁場下での計測により求めることができる。 λ と λ' はスパース性に関連したハイパーパラメータである。開発した SpPRA の有効性を検証するために、孤立系磁気スキルミオンのモデルについて数値シミュレーションを行った。従来法の hybrid-input-output (HIO)¹²⁾ との比較を示したものが Fig. 4(a) である。情報欠損が無い場合は両者共に位相回復が可能であったが、中心付近と高角度領域を情報欠損させた場合、HIO で位相回復された実空間像はモデル画像とかけ離れたものになってしまった。一方、SpPRA ではモデル画像と遜色ない実空間像に戻すことができた。この結果は、SpPRA で取り入れたスパース性などの事前情報が欠損された領域を補完できることを意味している。実計測データにおいても、中心付近の領域はビームストッパーにより欠損し、高角度領域は統計精度が悪く使えないことが想定されるため、情報欠損に対処可能な SpPRA は有用と考えられる。さら

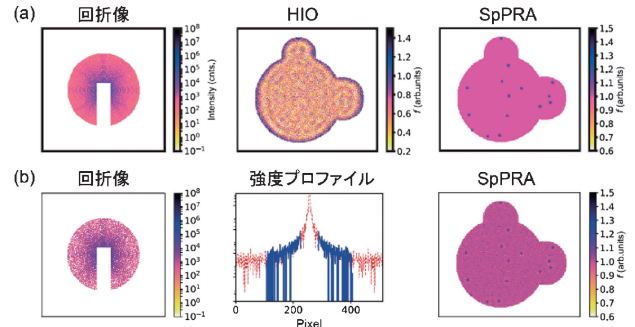


Fig. 4 (Color online) (a) Diffraction image with missing area and reconstructed images via HIO and SpPRA. (b) Diffraction image with missing area and noise, its intensity profile, and reconstructed image via SpPRA.

に、ポアソンノイズを加えた場合についてもシミュレーションを行った。検出される光子数が少ないほどノイズの影響が強くなり位相回復の精度は悪くなるが、Fig. 4(b)のようにノイズの影響を強く受けている場合 (情報欠損前の検出器合計カウントが10の8乗オーダー) でもスキルミオンの位置情報を抽出可能な実空間像を得られることを明らかにした。X線自由電子レーザー (XFEL) では1パルスあたりの光子数は10の11乗オーダーに達するため、SpPRA と組み合わせることでシングルショットによるスキルミオンの挙動観測が実現可能と考えられる。

5. 将来展望

これまで放射光 X 線を用いて、エネルギー・時間・空間という3つの次元の計測を行ってきた。次のステップとして、複数の次元を組み合わせたいと考えている。注目しているのはコヒーレントで短パルスな X 線を利用した時空間分解計測であり、放射光よりも高輝度かつ短パルスで空間コヒーレンス特性の良い XFEL を利用することによって実現可能と考えている。現在、SACLA BL1 において装置開発を進めており、開発した SpPRA と組み合わせることによってシングルショットによる磁気スキルミオンの挙動観測を実現させたい。

謝辞

本稿で取り上げた研究は多くの方々と共同研究によって成し遂げられました。博士課程の指導教員であった和達大樹教授 (現: 兵庫県立大学) には放射光計測全般について基礎からご指導いただきました。旧和達研究室メンバーの平田靖透博士 (現: 防衛大)、田久保耕博士 (現: 東工大)、山本航平氏 (現: 分子研) には時間分解計測装置の開発から計測に至るまで大変お世話になりました。博士取得後は、山崎裕一博士 (物材機構) に放射光の空間コヒーレンスを活かした空間分解計測と位相回復アルゴリズムおよびスパースモデリングについてご指導いただきました。その他にも大変多くの方々にお世話になりました。共同研

究していただいた皆様に心から感謝申し上げます。

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) G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz and T. T. M. Palstra: Phys. Rev. B **67**, 224423 (2003).
- 3) M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen and L. H. Tjeng: Phys. Rev. Lett. **97**, 176405 (2006).
- 4) J. Fujioka, Y. Yamasaki, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **111**, 027206 (2013).
- 5) J. Fujioka, Y. Yamasaki, A. Doi, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, T. Arima and Y. Tokura: Phys. Rev. B **92**, 195115 (2015).
- 6) 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).
- 7) Y. Yokoyama, K. Kawakami, Y. Hirata, K. Takubo, K. Yamamoto, K. Abe, A. Mitsuda, H. Wada, T. Uozumi, S. Yamamoto, I. Matsuda, S. Kimura, K. Mimura and H. Wadati: Phys. Rev. B **100**, 115123 (2019).
- 8) K. Kuga, Y. Matsumoto, M. Okawa, S. Suzuki, T. Tomita, K. Sone, Y. Shimura, T. Sakakibara, D. Nishio-Hamane, Y. Karaki, Y. Takata, M. Matsunami, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, K. Tamasaku, Y. Nishino, M. Yabashi, T. Ishikawa and S. Nakatsuji: Sci. Adv. **4**, eaao3547 (2018).
- 9) Y. Yokoyama, T. Arima, M. Okada and Y. Yamasaki: J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 024009 (2019).
- 10) X. Z. Yu, N. Kanazawa, W. Z. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose and Y. Tokura: Nat. Comm. **3**, 988 (2012).
- 11) A. Rosch: Nat. Nanotechnol. **8**, 160 (2013).
- 12) J. R. Fienup: Appl. Opt. **21**, 2758 (1982).

● 著者紹介 ●



横山優一

公益財団法人 高輝度光科学研究センター

博士研究員

E-mail: y.yokoyama@spring8.or.jp

専門：X線分光，時間分解X線計測，
コヒーレントX線光学，情報学的な解析手法開発

【略歴】

2015年3月東京大学理学系研究科物理学専攻修士課程修了，2018年3月同博士課程修了，2018年4月-2019年3月国立研究開発法人物質・材料研究機構NIMSポスドク研究員，2019年4月より現職。2020年日本放射光学会奨励賞，井上研究奨励賞。