

論文審査の結果の要旨

氏名 横山 優一

本論文は6章からなる。第1章はイントロダクションであり、ペロブスカイト型を中心とする遷移金属化合物の電子物性とその制御の現状について簡潔にまとめられている。第2章では本研究で用いたさまざまな X 線分光の実験手法について紹介されている。第3章、4章、5章が本論文のオリジナルな研究成果で、それぞれ LaCoO_3 薄膜、 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 薄膜、 $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.21}\text{Ge}_{0.79})_2$ に対する実験結果とその解釈が詳述されている。第6章には結論と今後の展望が述べられている。

遷移金属化合物では、電荷、スピン、軌道の自由度が織りなす電子状態の変化が金属絶縁体転移、超伝導、電荷秩序、磁気転移など多彩な物性を生み、それらは温度をはじめ外部から印可する磁場や圧力で制御できることが知られている。これに対して本研究では、異なる格子定数をもつ基板上に薄膜試料を成長させることで、基板との格子不整合を利用して系に大きくかつ異方的な歪みを導入し、ペロブスカイト型遷移金属化合物の電子物性を制御することを試みた。そして、より直接的に電子状態の情報を得るために、高輝度放射光を利用した共鳴非弾性散乱軟 X 線分光法 (RIXS)、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES)、X 線吸収分光法 (XAS)、X 線磁気円二色性分光法 (HAXPES) など多彩で先進的な実験手法が用いられている。さらに、光照射で電子状態を制御する試みを、ピコ秒オーダーの時間分解 XAS 分光法 (Tr-XAS) を使って初めて行った。

第3章では、 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$ (LSAT) 基板上にエピタキシャル成長させた厚さ 30 nm の LaCoO_3 単結晶薄膜試料を使って、格子歪みで Co^{3+} イオンのスピン状態を制御する実験を行った。この物質のバルク試料の電子状態には、基底状態の低スピン状態 ($S=0$; LS 状態) とそれよりわずかに高いエネルギーの高スピン状態 ($S=2$; HS 状態) があることは分かっていたが、それ以外に中間スピン状態 ($S=1$; IS 状態) が存在する可能性の指摘があり、確定していなかった。本研究では、バルク試料とテンソル歪みが 0.5% の LSAT(111) 基板上の薄膜試料では LS : HS = 2 : 1 の割合であること、そしてテンソル歪みが 1.0% と大きい LSAT(110) 基板上では LS : HS = 0 : 1 とスピン状態が明確に変わることが初めて明らかになった。さらに、いずれの試料でも中間スピン状態が存在しないことを分光学的に示した。このように、典型的な遷移金属化合物において、薄膜化による格子ひずみの導入で、基底状態で磁性制御できることを示したことは、この分野の研究の発展に大きな寄与があると認められる。

第 4 章では、 SrTiO_3 (STO) および LSAT 基板上に成長させた $\text{SrCoO}_{2.5}$ 薄膜試料をオゾン雰囲気中で処理して酸素量を増すことで、Co イオンが 3+価で Brownmillerite 型結晶の反強磁性絶縁体 $\text{SrCoO}_{2.5}$ から、4+価で立方ペロブスカイト型結晶の強磁性金属 SrCoO_3 へ向けて価電子数を変化できることが、各種の X 線分光法と磁化測定で実験的に示されている。また、より格子歪みの大きい STO 基板上の方が大きく酸素量を増すことができることも示され、実験装置の独自開発とともに学問的に新しい知見を含む研究結果である。

第 5 章では、価電揺動型の $\text{EuNi}_2(\text{Si}_{0.21}\text{Ge}_{0.79})_2$ のバルク試料に対し、パルス幅 50 fs のレーザー光 (波長 800 nm) 照射後の電子状態の時間発展を、パルス幅 50 ps の放射軟 X 線パルスの吸収分光を使ったポンプ-プローブ法で観察した。実験結果は、 $\text{Eu}^{2+} (J=7/2)$ と $\text{Eu}^{3+} (J=0)$ の間の平均価数 (= 2.68+) がポンプ光によって超高速に -0.08 だけ変化する様子を捉え、その後も有意な価数変化が数十 ns 以上も保持することから、中間電子状態の存在を示唆している。ポンプ光による温度上昇効果の分離が難しいという点で、解釈に若干の議論の余地はあるものの、物質の電子状態の時間変化を追う実験手法の開拓として、学問的に十分な貢献があると認められる。

なお、本論文の第 3 章は山崎裕一氏、田口宗孝氏、平田靖透氏、田久保耕氏、宮脇淳氏、原田慈久氏、朝倉大輔氏、藤岡淳氏、中村優男氏、大門寛氏、川崎雅司氏、十倉好紀氏、和達大樹氏との共同研究、第 4 章は平田靖透氏、山本航平氏、田久保耕氏、山崎裕一氏、野中洋亮氏、坂本祥哉氏、竹田幸治氏、保井晃氏、池永英司氏、片瀬貴義氏、神谷利夫氏、堀田育志氏、永澤延元氏、小林寿夫氏、藤森淳氏、和達大樹氏との共同研究、第 5 章は川上晃希氏、平田靖透氏、田久保耕氏、山本航平氏、阿部晃大氏、光田暁弘氏、和田裕文氏、三村功次郎氏、和達大樹氏とのそれぞれ共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験の遂行と解析および考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できると認める。