


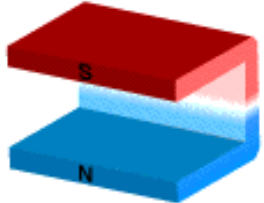
# シンクロトン放射光を用いた構造物性

若林裕助



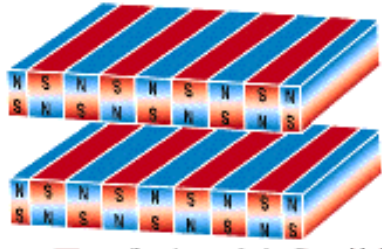
## シンクロトンとは

電子



▲偏向電磁石からの放射光

電子



▲アンジュレータからの放射光

関山先生が説明されたはずなので、省略。

## 構造物性とは

- 原子レベルで構造を観測し、物性をマイクロに理解する
  - 金属酸化物, 有機固体, 錯体など
  - 単結晶, 薄膜, 表面
- 回折実験をよく使う。

例:こんな風に歪むと絶縁体になる

## 実験装置の例

PF BL-1A

IP Weissenberg Camera

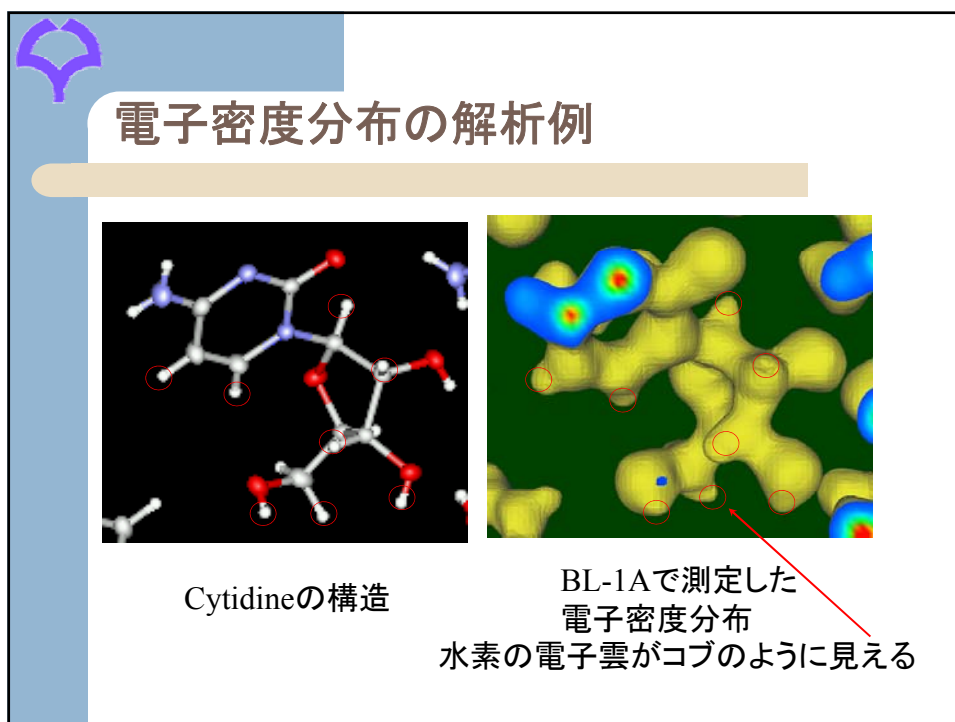
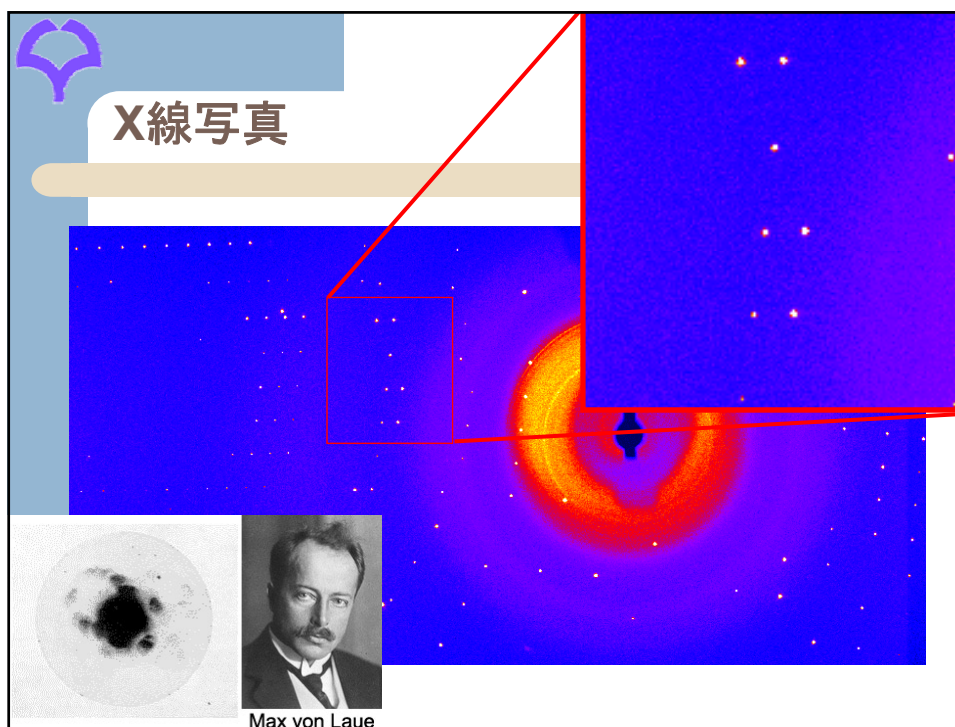
Sample

Imaging Plate

Photon Factory Synchrotron

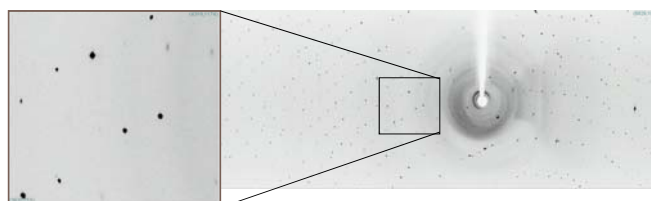
500 $\mu$ m

$\gamma$ -ray





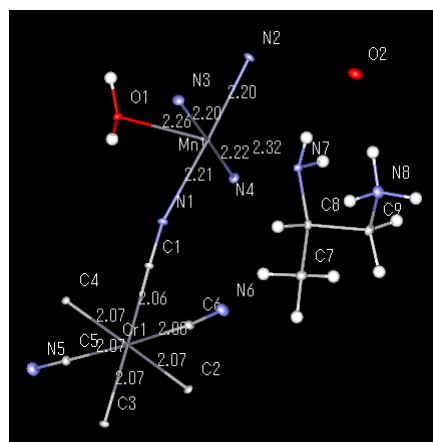
## 構造解析用のX線振動写真の例



このような写真を数十枚撮影し、画像処理  
Bragg反射の指数と強度の一覧表を作る。  
有機物の場合数万点の反射を測定することもある。  
→解析ソフトウェアが重要



## 解けた構造の例



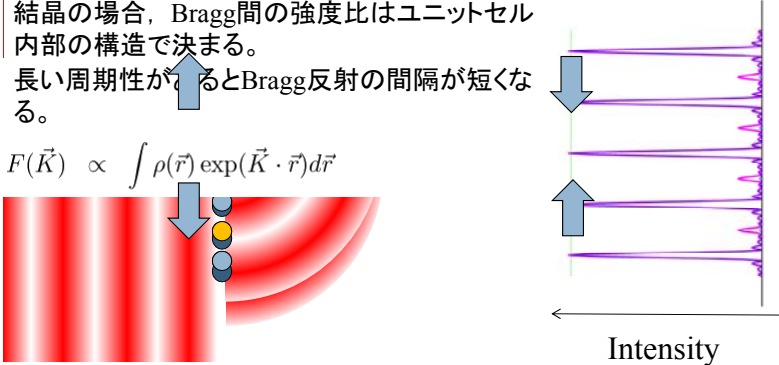
分子研 井上Gの  
キラル磁性体  
(Green needle)の  
300K, 10Kにおける  
構造  
300K:井上研のCCD  
10K:BL-1A SPD

楕円体は熱振動の  
振幅を表す

**X線回折**  $F(\mathbf{Q}) = \sum f_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j}$

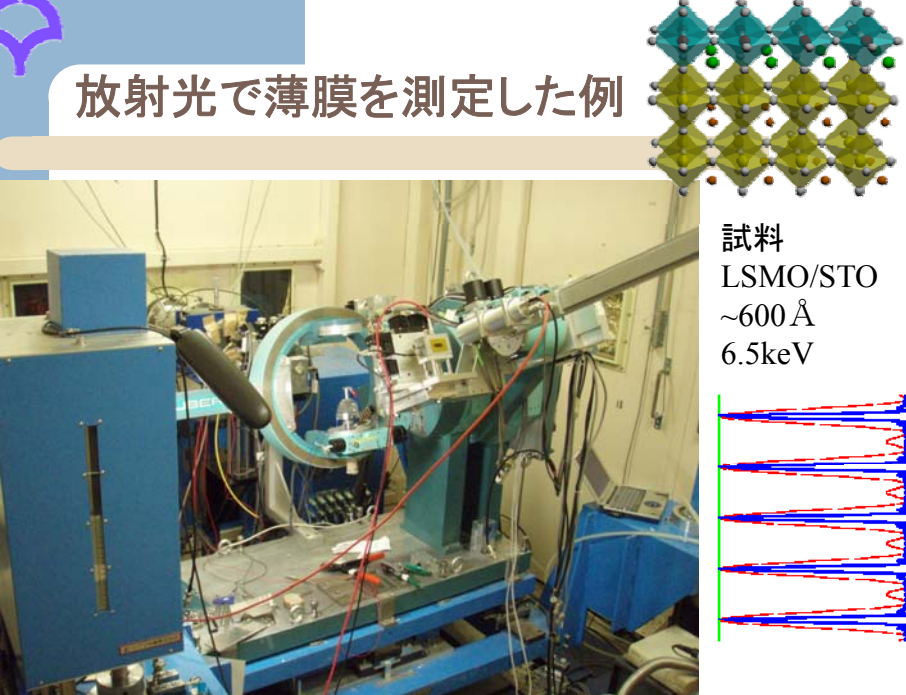
和は結晶全体についてとる。  
 並進対称性があると細いピークが出る。  
 結晶の場合、Bragg間の強度比はユニットセル内部の構造で決まる。  
 長い周期性があるとBragg反射の間隔が短くなる。

$F(\vec{K}) \propto \int \rho(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) d\vec{r}$



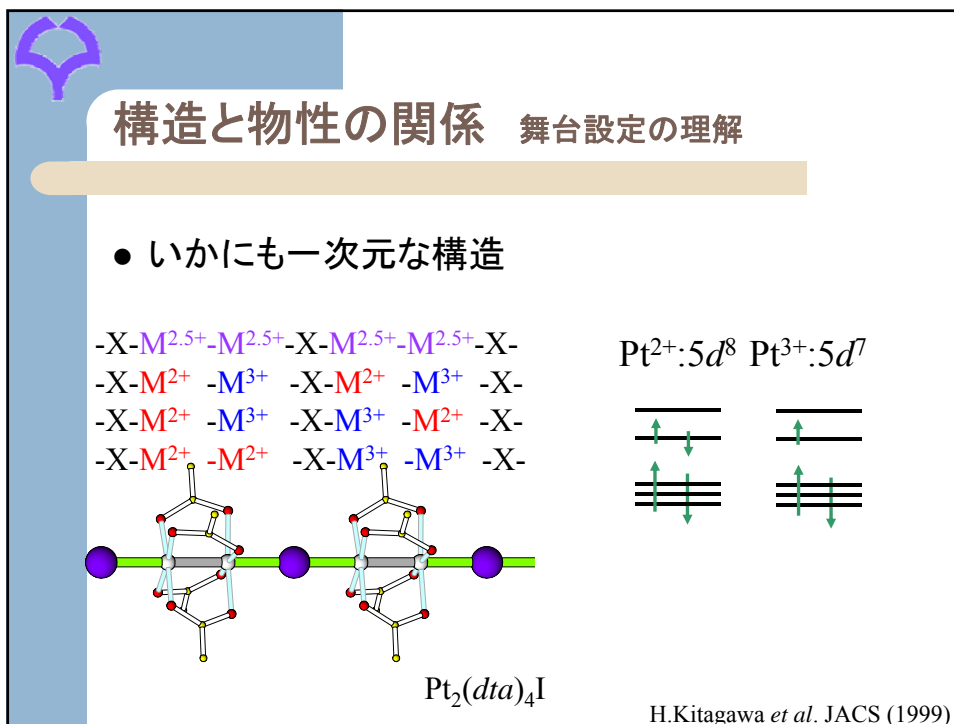
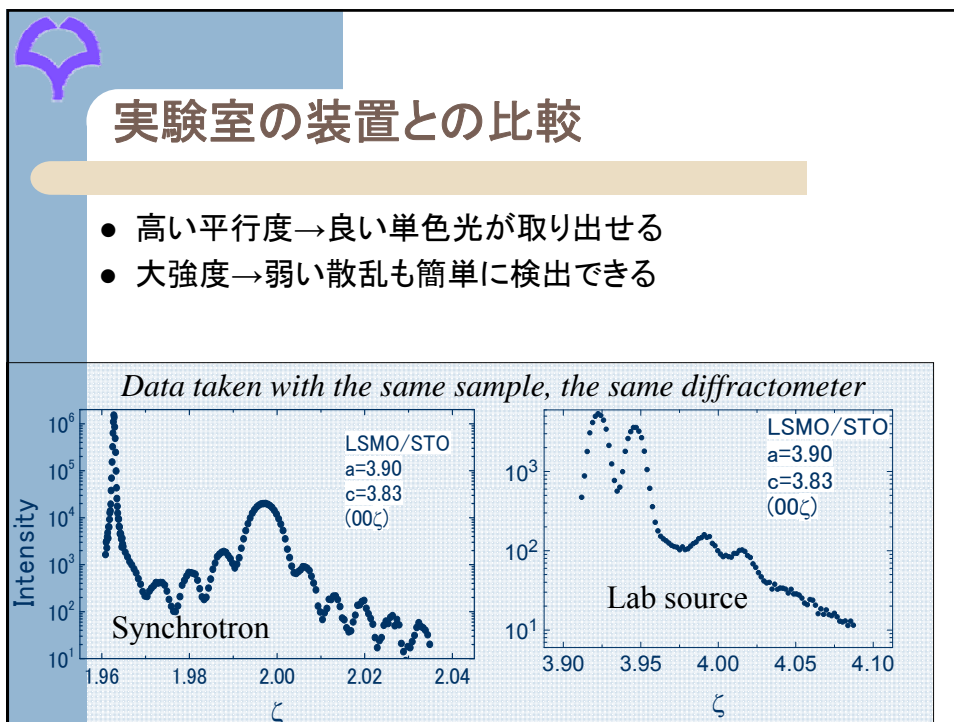
The diagram illustrates the X-ray diffraction process. On the left, red vertical lines represent incident X-ray beams. A blue arrow points to a crystal lattice structure. On the right, a purple line graph shows the resulting intensity profile, characterized by sharp, periodic peaks. A blue arrow points from the text above to the graph, and another blue arrow points from the graph to the crystal lattice. The x-axis of the graph is labeled 'Intensity'.

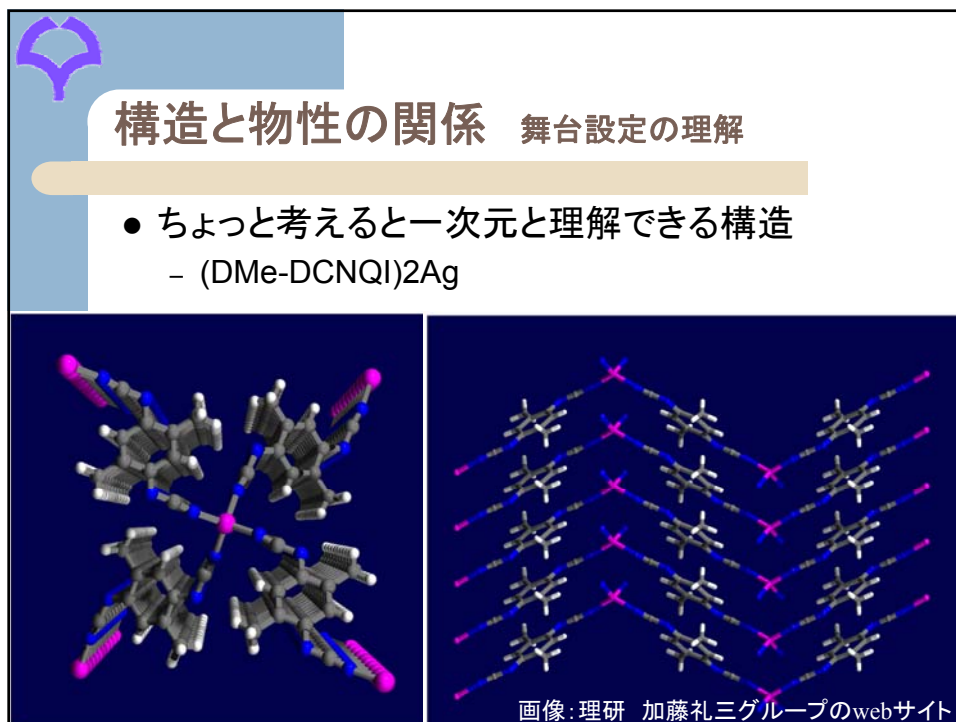
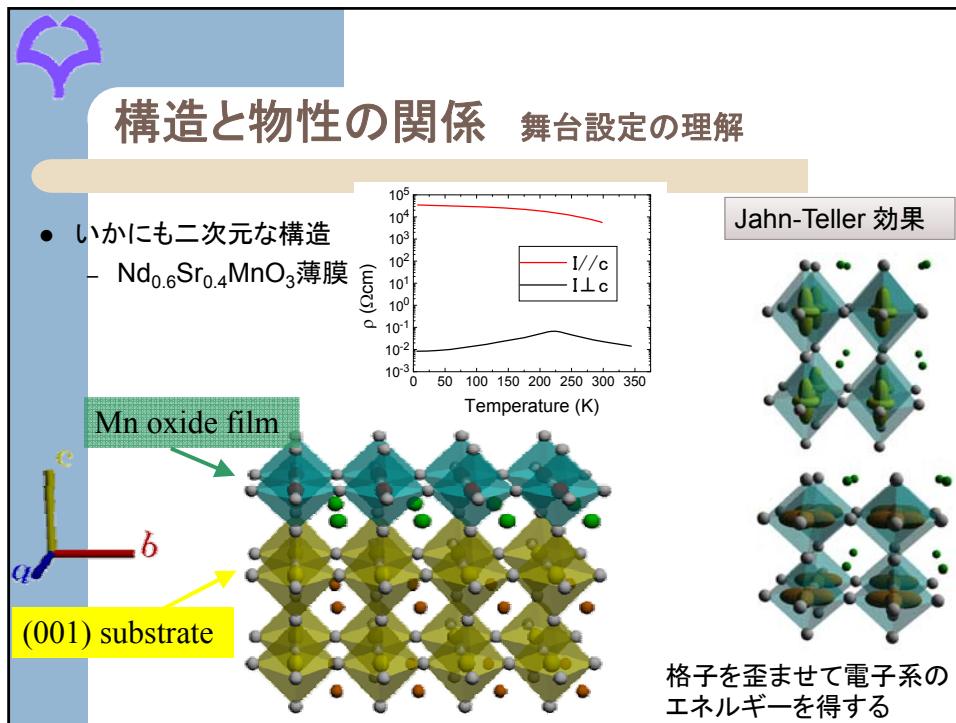
**放射光で薄膜を測定した例**



The photograph shows a complex experimental setup for X-ray diffraction, including a large blue machine and various cables. To the right, a schematic diagram shows the crystal structure of LSMO/STO, consisting of layers of green and blue octahedra. Below the schematic, the sample details are listed: 試料 (Sample) LSMO/STO, thickness ~600 Å, and energy 6.5keV. To the right of the schematic, a graph shows the resulting intensity profile, with multiple sharp peaks in red and blue, and a green vertical line indicating a specific position.

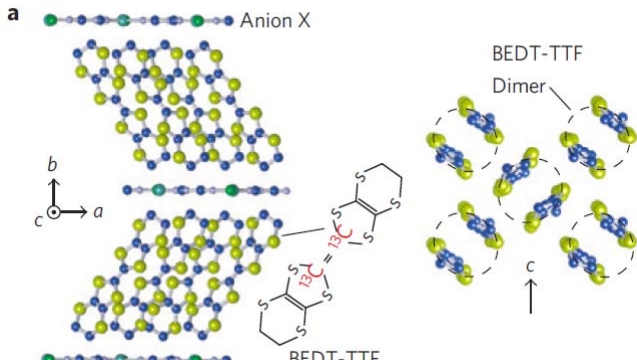
試料  
 LSMO/STO  
 ~600 Å  
 6.5keV





構造と物性の関係 舞台設定の理解

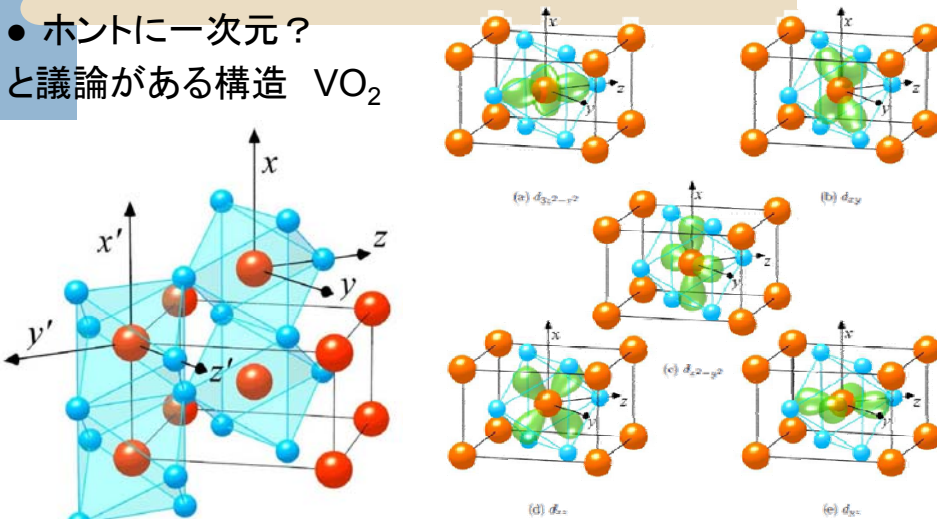
- 同様に二次元と理解できる構造
  - $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl



Kagawa et al. *Nature Phys.* 5, 880 (2009).

構造と物性の関係 舞台設定の理解

- ホントに一次元？  
と議論がある構造 VO<sub>2</sub>



V. Eyert, *Annalen der Physik* 11 650 (2002).



## VO<sub>2</sub>の金属-絶縁体転移

構造の変化を伴う  
一種類だったV-V間距離が  
近い物と遠い物に分かれる(二量体化)

● V  
● O<sub>1</sub>  
● O<sub>2</sub>

Y.Muraoka et al., J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena (2010).  
 V. Eyert, Annalen der Physik (2002).

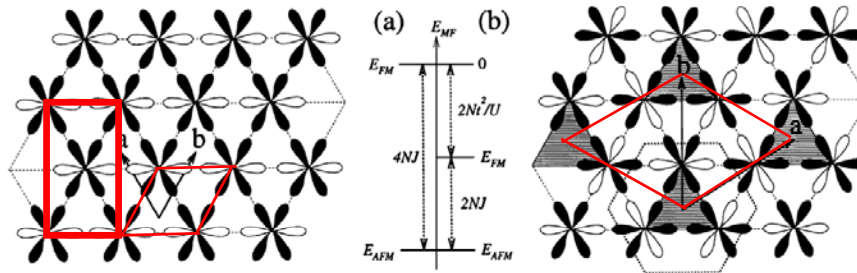
## 構造と物性の関係 舞台設定の理解

c軸から見た図

三角格子や他、いくつかの構造は反強磁性相互作用を持つイジングスピ  
ン系と辻褃が合わない  
→何が起る？

## 反強磁性相互作用する三角格子の例

LiVO<sub>2</sub>に対する理論



3d軌道の異方性を使って、磁気的なフラストレーションを解消しているのではないかと

Pen et al., PRL 78, 1323 (1997).

多くの物は冷やすと歪んでフラストレートした状態から外れる。  
ゼロ点振動で秩序化できなくなるまで転移温度を下げたら面白そう。

## 構造と物性の関係 舞台設定の理解

- 電子のバンド計算は構造情報に基づいて行う。

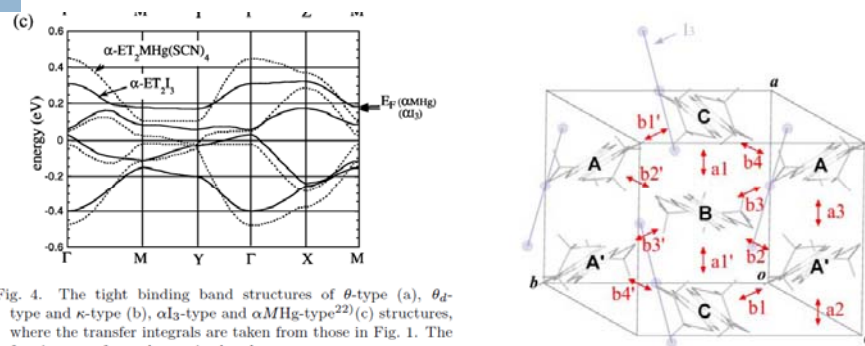
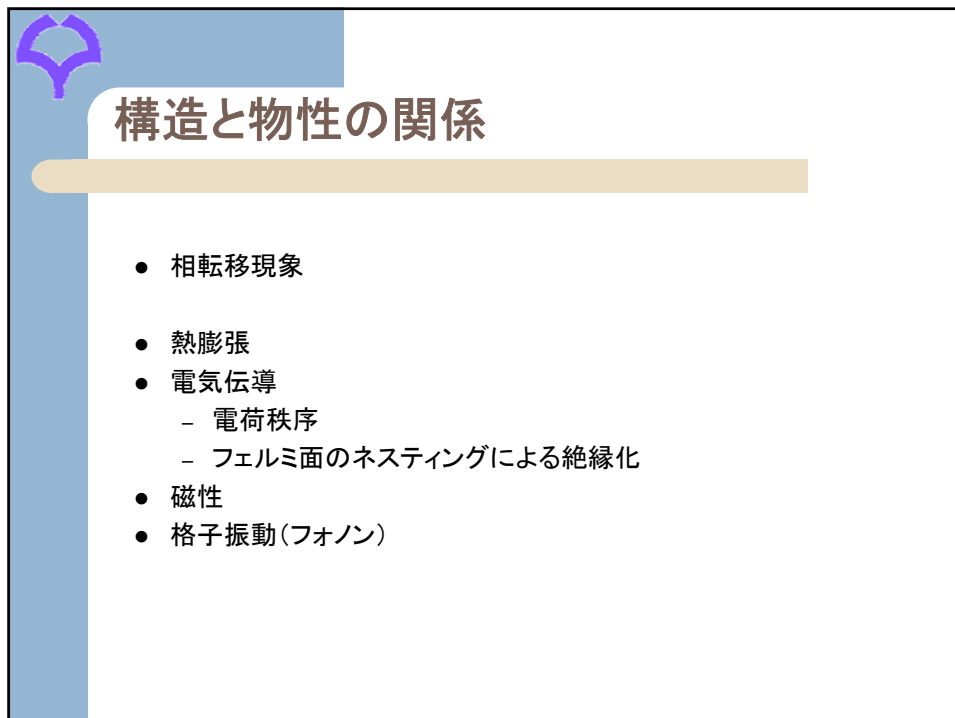
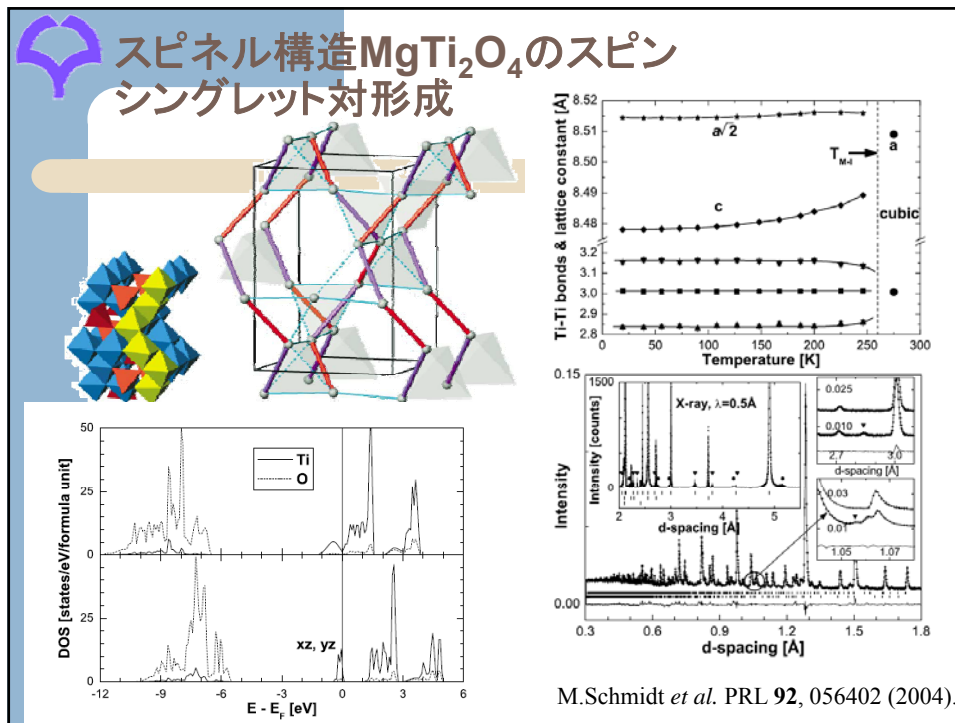


Fig. 4. The tight binding band structures of  $\theta$ -type (a),  $\theta_d$ -type and  $\kappa$ -type (b),  $\alpha I_3$ -type and  $\alpha MHg$ -type<sup>22)</sup>(c) structures, where the transfer integrals are taken from those in Fig. 1. The fermi energy for each case is also shown.

H.Seo, JPSJ 69 (2000) 805





## 相転移現象

- 一次相転移, 二次相転移
- 固体-液体相転移
- 金属-絶縁体転移
- 磁気相転移
- 秩序-無秩序転移

ある相から別の相へ変化する際, しばしば構造が(大きく, あるいは微妙に)変化する。

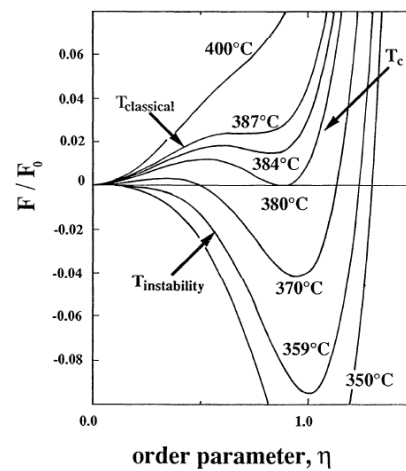


## 熱力学・統計力学の授業での相転移

$$F = (1/2)A\eta^2 + (1/4)B\eta^4 + (1/6)C\eta^6,$$

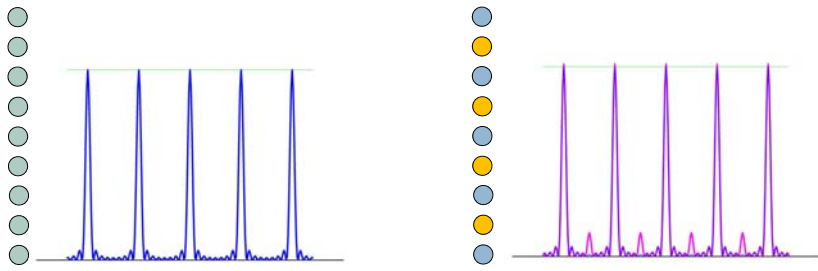
一次の相転移に対するランダウ理論

自由エネルギーを秩序変数の二次, 四次, 六次の項で展開

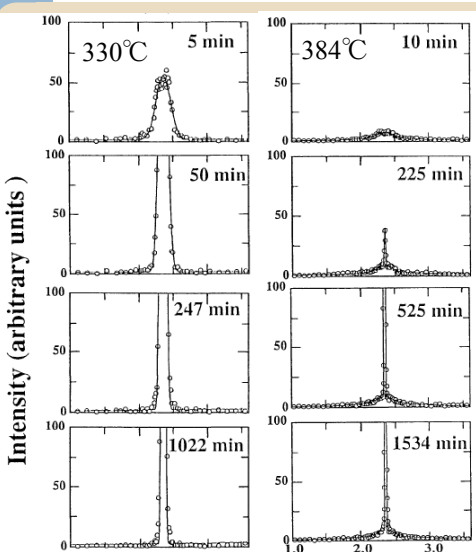


## 実験的に相転移をどう観測するか

- 電気抵抗 (これは熱力学的な量ではないため, あまり良くない)
- 磁化/磁化率 (磁気的な転移に対しては非常に良い)
- 特徴的な構造に対応する回折ピーク強度



## 秩序-無秩序相転移の観測例 $\text{Cu}_3\text{Au}$



Intensity (arbitrary units)

330°C 5 min

384°C 10 min

50 min

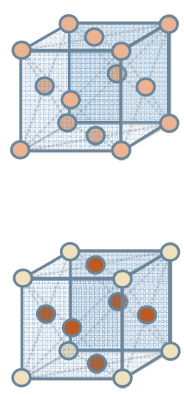
225 min

247 min

525 min

1022 min

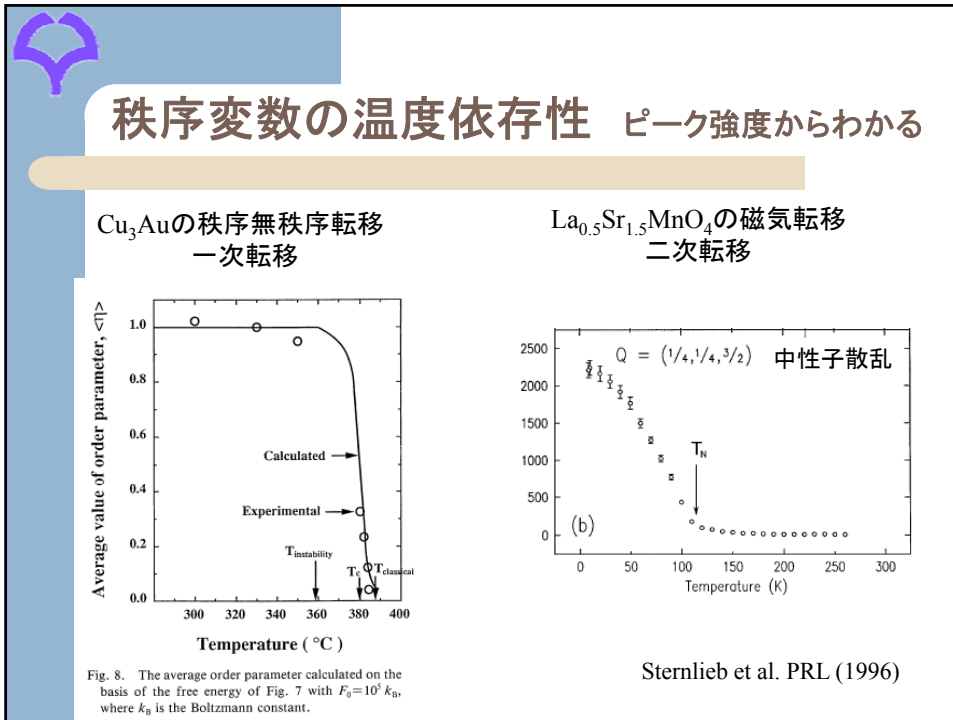
1534 min



無秩序相

秩序相

K. Torii *et al.* JPSJ **59**, 3620 (1990)

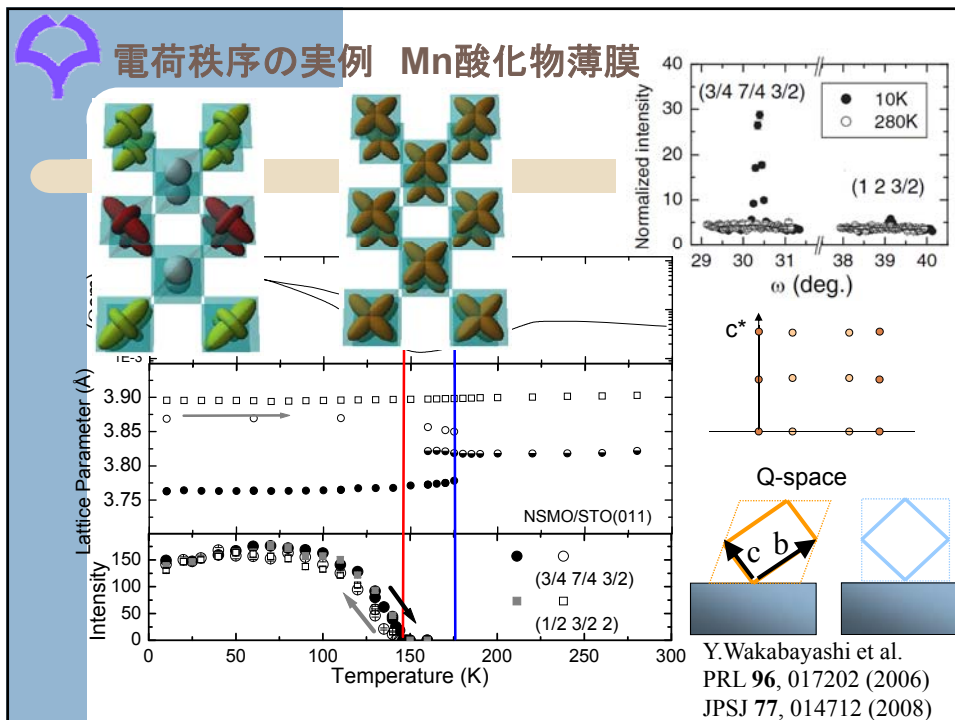
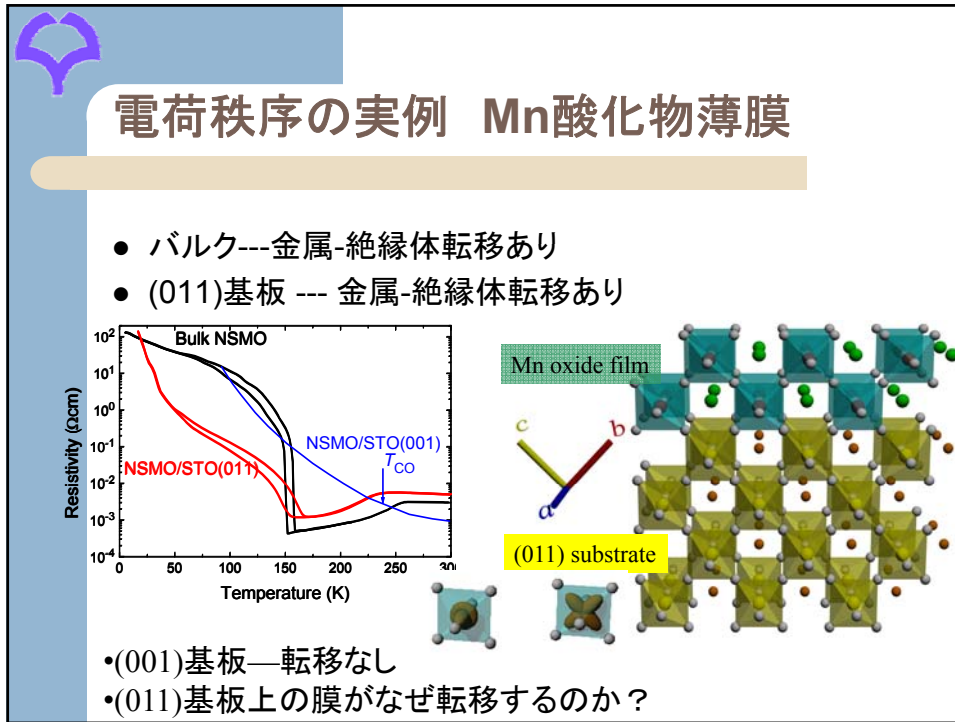


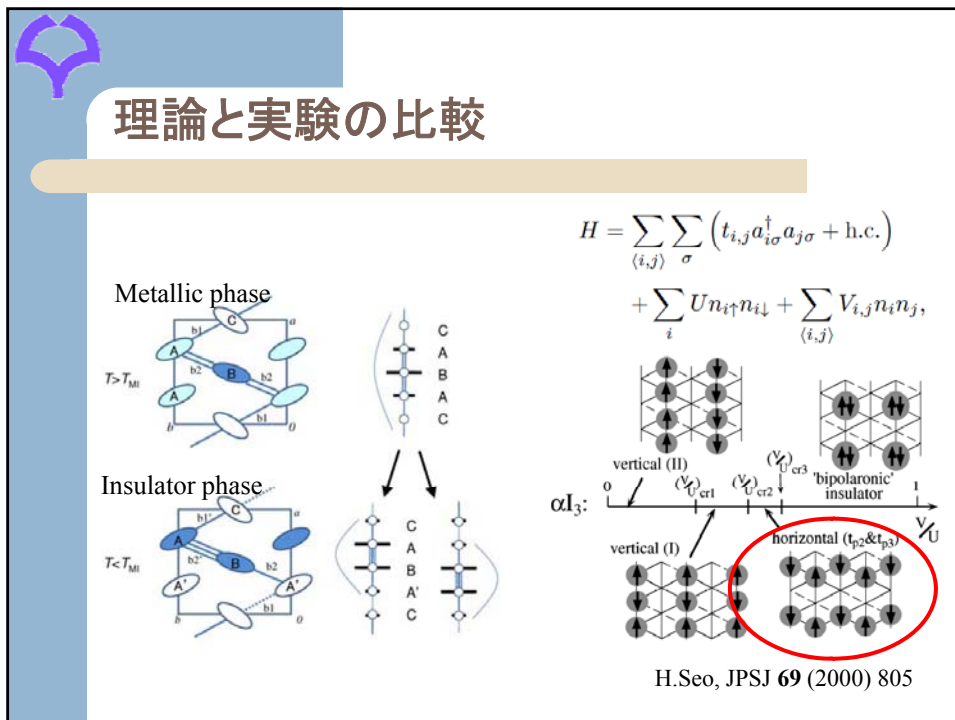
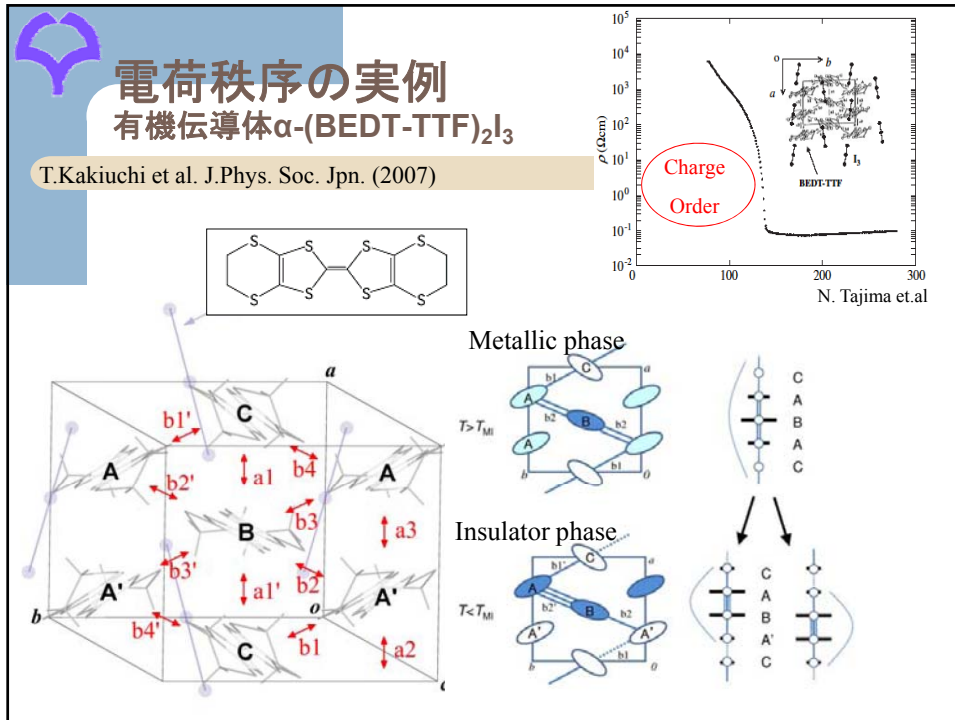
## 金属-絶縁体転移 物性物理研究の大きな分野の一つ

- 絶縁体にも種類がある。(詳細は略)

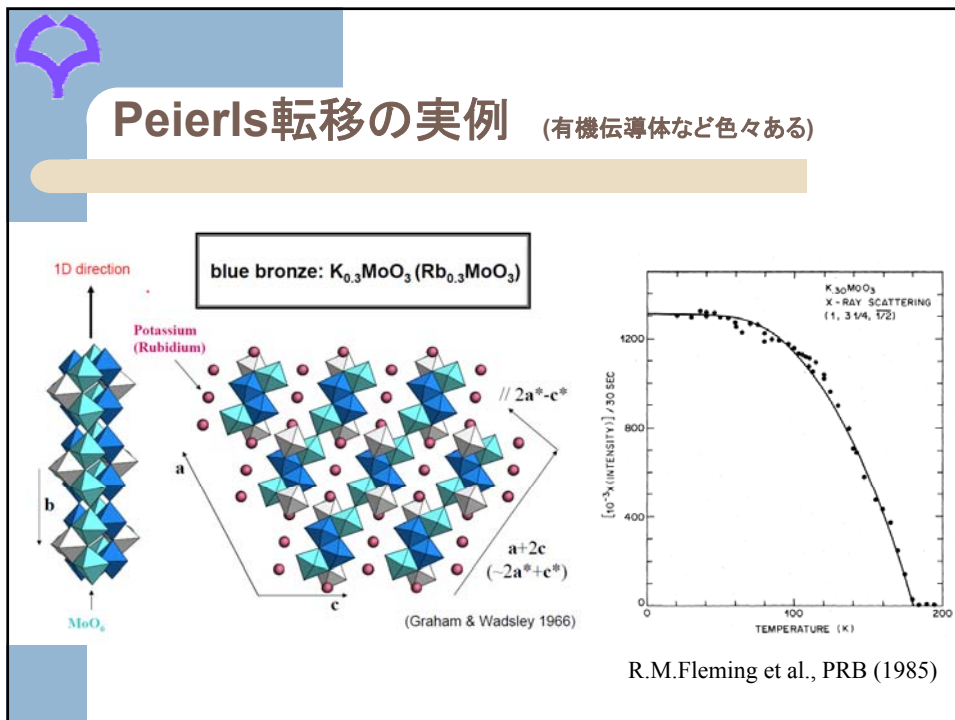
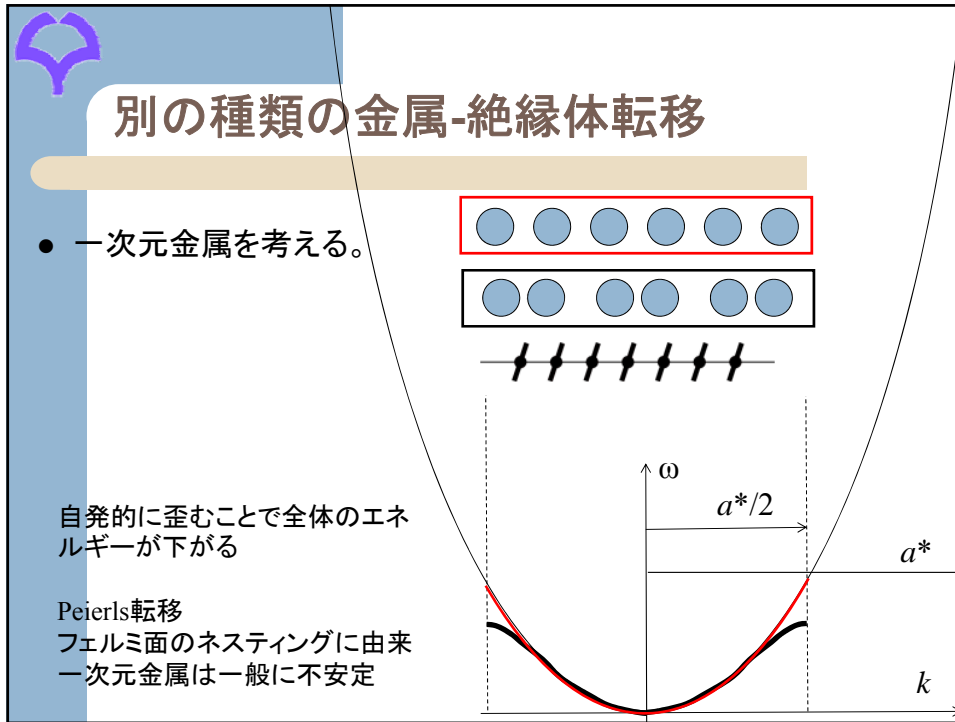
電荷が新たな周期構造を形成して局在する→電荷秩序による絶縁化

電荷秩序の構造は、電子間の相互作用の詳細によって変わる  
 →電子間の相互作用がどうなっているかわかる  
 (電気伝導だけ見ても微視的な理解に到達できない)







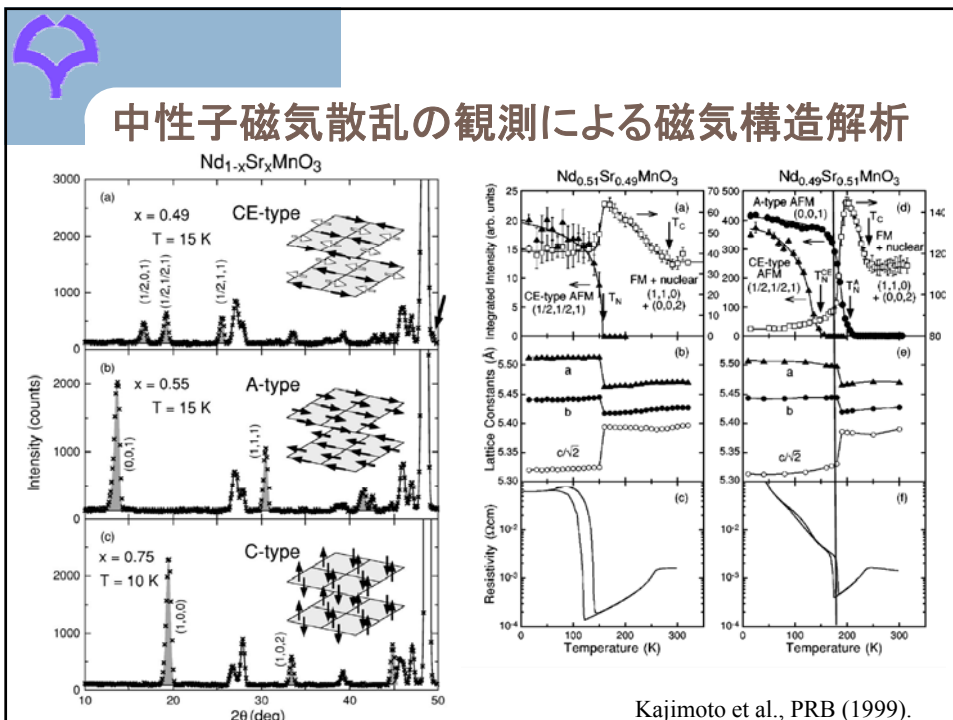


## 構造と物性の関係

- 相転移現象
- 熱膨張
- 電気伝導
  - 電荷秩序
  - フェルミ面のネスティングによる絶縁化
- 磁性
- 格子振動(フォノン)

- 磁気的な相互作用
- 交換相互作用
  - 舞台設定の理解の枠内で話したような関連
- 複雑な磁気構造
  - 強磁性, フェリ磁性, 反強磁性
  - 反強磁性構造: 中性子散乱によって初めて観測された。



## フォノン(格子振動)

- 物質の硬さを, 原子間に働くバネ定数まで還元して表現
- 新しい周期構造が安定化するような時には, しばしば前兆が観測される。

Pd

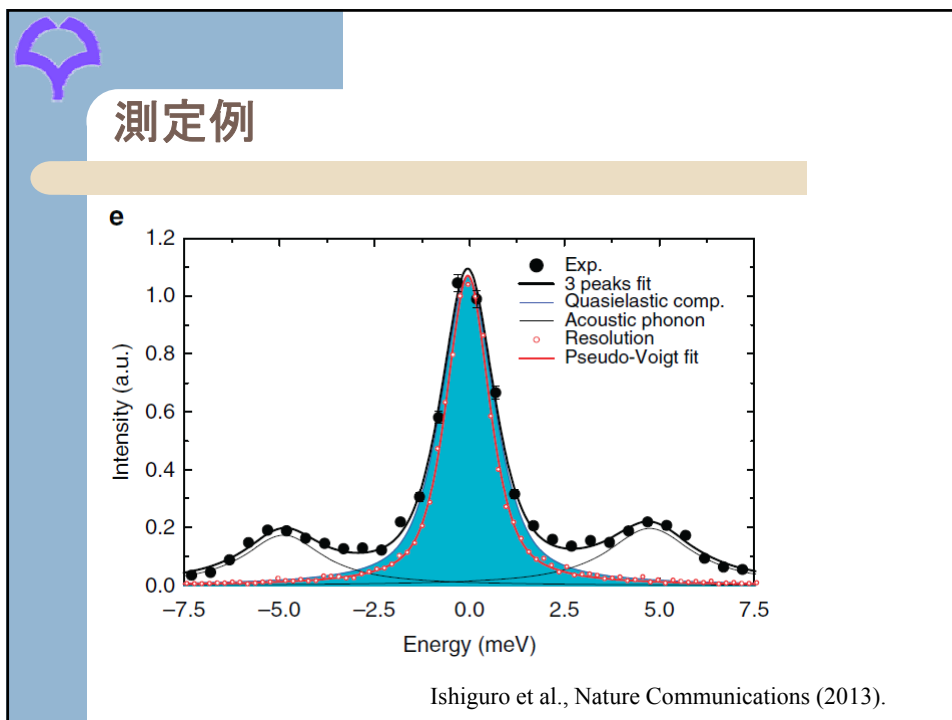
ZrTe<sub>3</sub>のCDW  
Hoesch et al.,  
PRL 102, 086402  
(2009)

## フォノンの測定 非弾性散乱

中性子3軸分光器 (ILL-IN12)  
サンプル

monochromator

SPring-8 BL35XU



## ここまでのまとめ: 構造を見て物性を知る

- 構造観測は物性理解の第一歩。
- 回折実験により, 極めて高い分解能で構造を観測できる。
- 物性を選ばない。外場(温度, 圧力, 電場, 磁場など)も自由。
- 単位胞内での変形や, 二量体化を検出することで物質中で何が起きているかを「観る」ことができる
- 「観た」内容から何を考えるか
  - 低次元電子系
  - バンド構造
  - 電荷秩序の構造→理論と比較, 電子間の相互作用の強さを知る
  - 相転移 外場依存性, 時間発展
- 色々できるが, これらをまとめて「構造物性研究」という。



## 構造物性研究の最前線

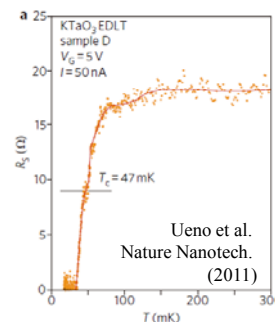
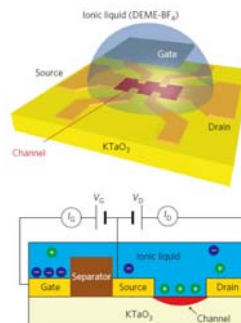
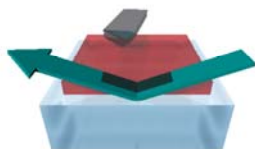
- 超高分解能の電子密度解析による価電子の直接観測
- 表面や界面の構造物性研究
- 非弾性X線散乱やコヒーレントX線散乱, 軟X線回折といった新(?)技術の適用
- 新しい解析法の開発
- 新物質に対する研究

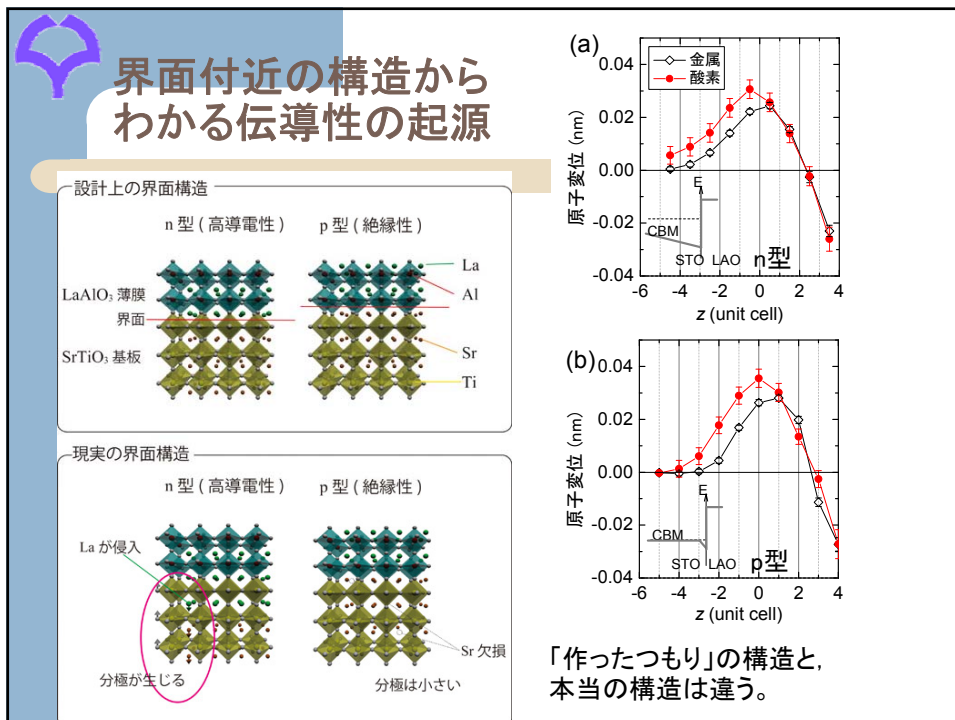
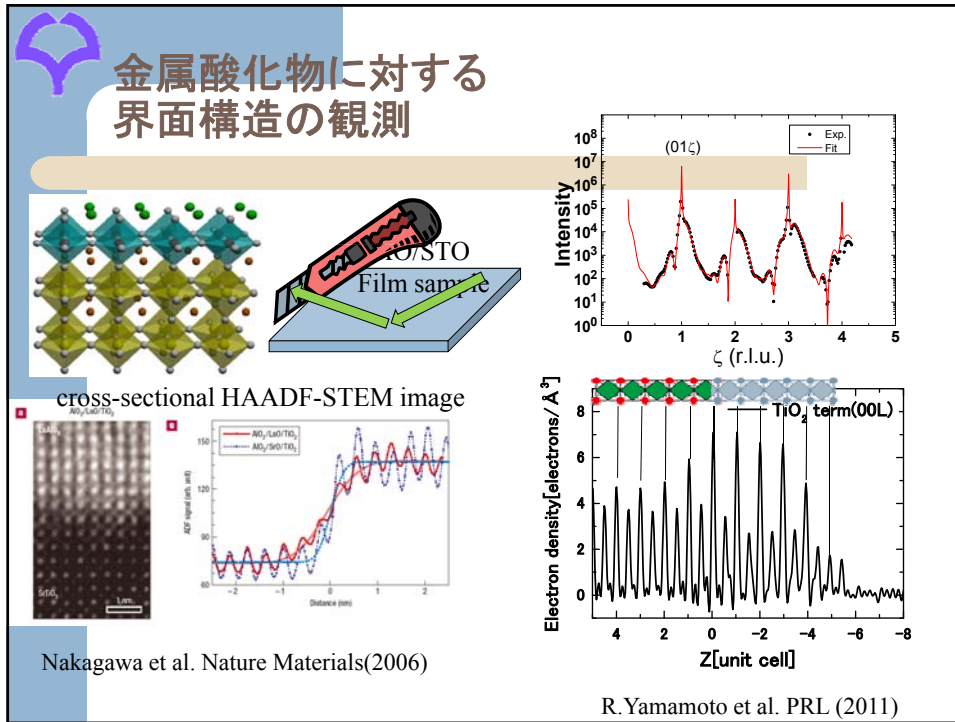
全部は話せないなので, 私の研究に関連する話題に限定します。

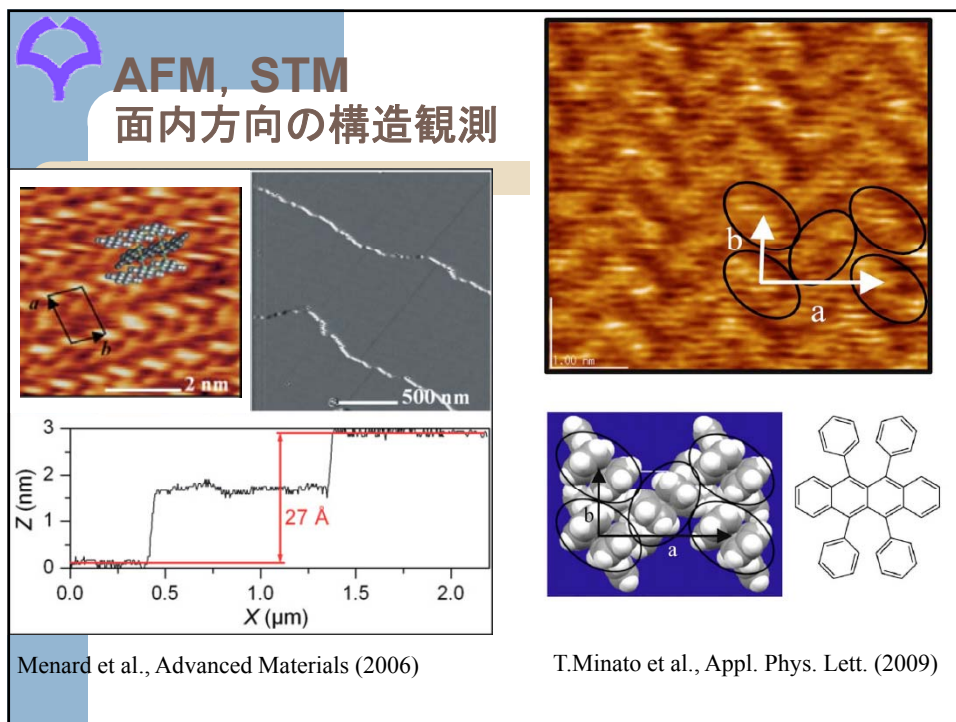
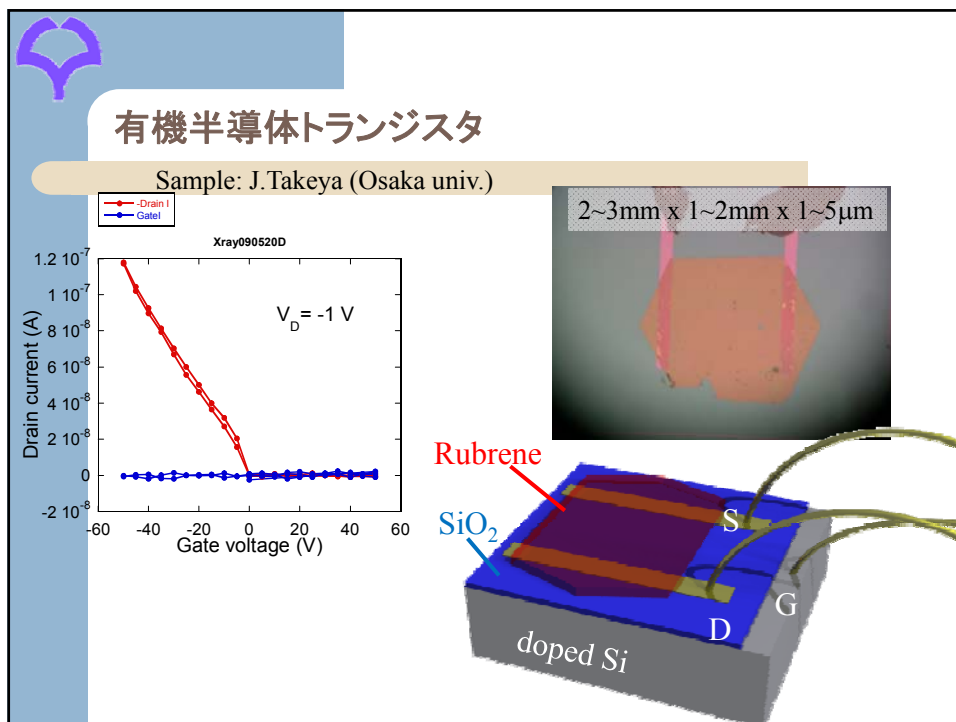


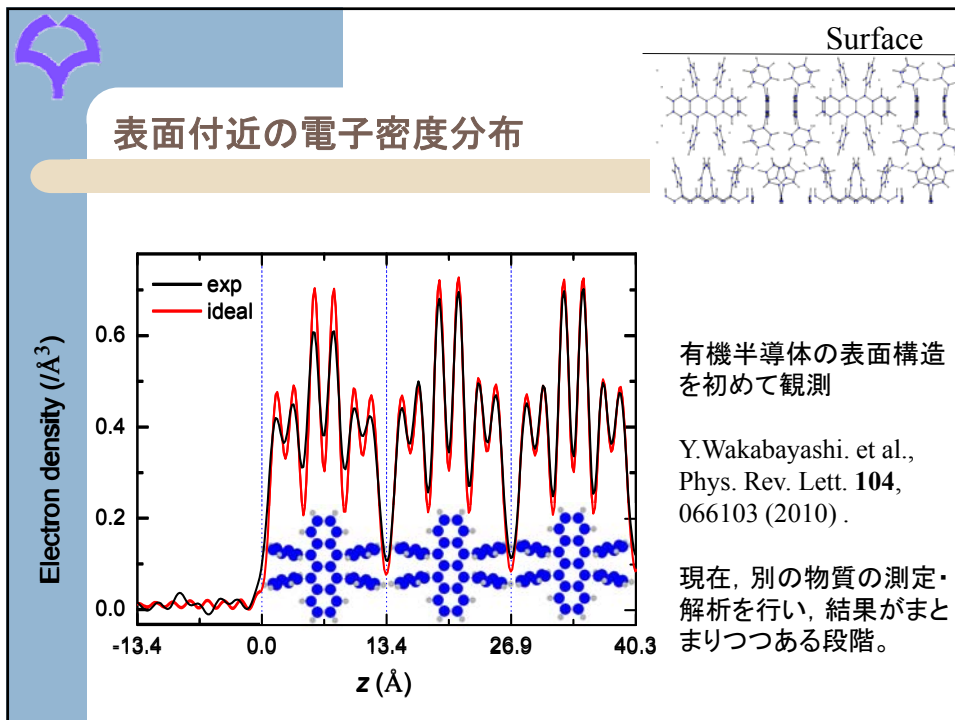
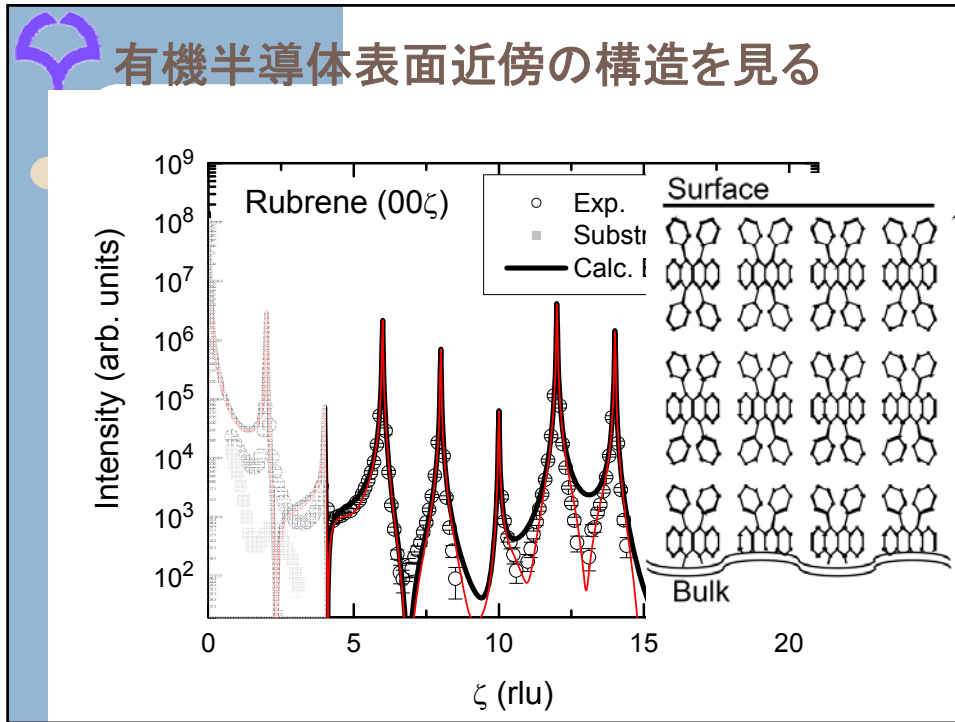
## 表面・界面の構造を調べる

- 表面や界面---デバイスの機能発現の舞台
- 新しい現象が現れる場所

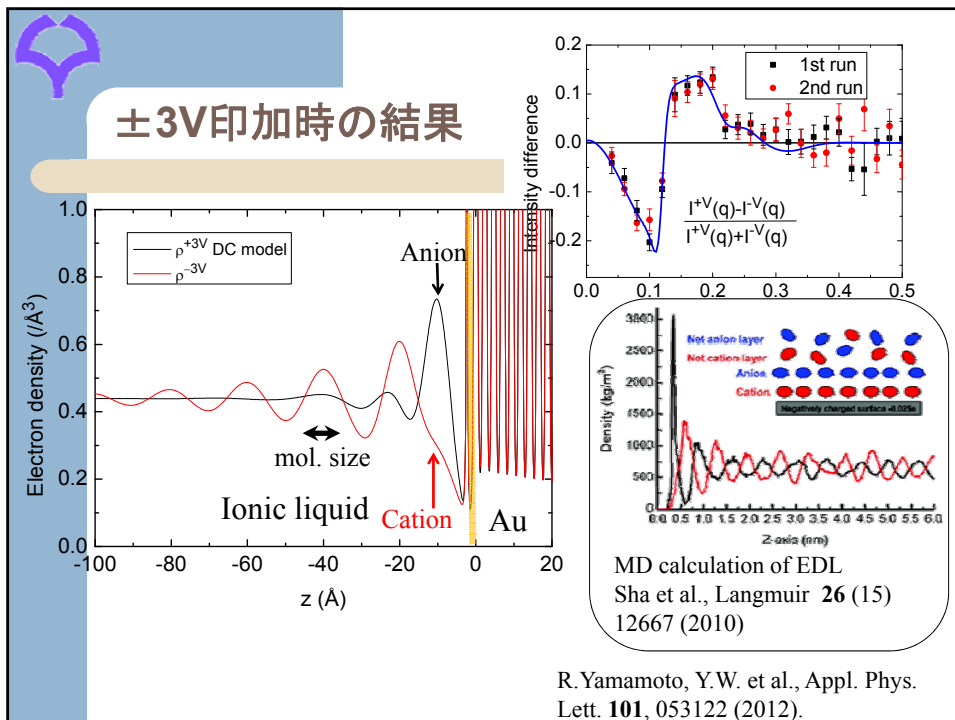
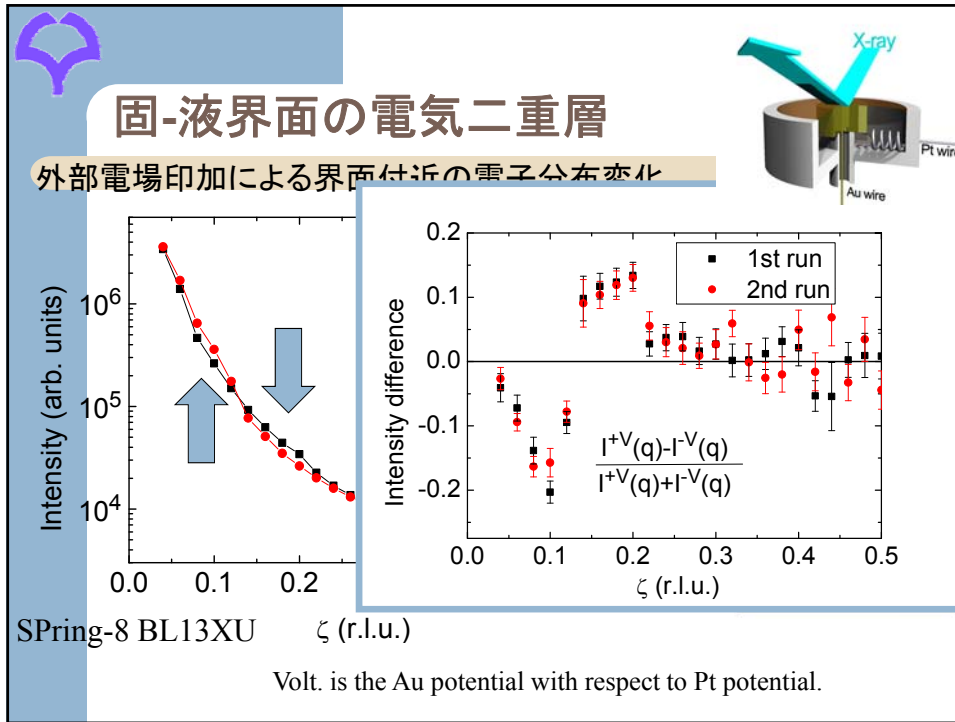












**新物質に対する研究**

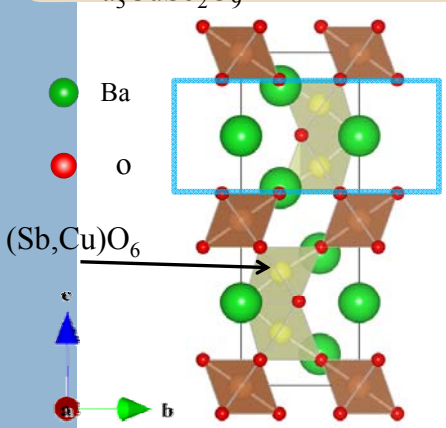
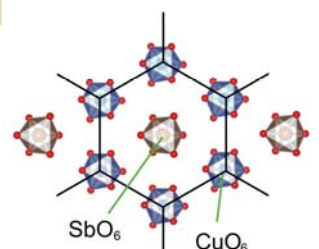
- 面白い性質を示す物質が初めて作られた時、普通はとても小さな結晶しか無い。
- 放射光を使うと、数十 $\mu\text{m}$ の大きさの結晶でも色々な測定ができる。
- おおまかな構造はどうなっているか(舞台設定の理解)
- 注目する性質が現れる状況で構造に変化はないか(温度依存性など)
- 注目する物性からは、三次元的に新しい周期構造が現れると期待されるか、それとも何らかの乱れがあると期待されるか。

物性物理の知識を使い、注目する物性を理解するために重要な構造的特徴を決める。それが生じているかどうかを実験的に調べる。

例) パイエルス転移が期待されるならば、フェルミ波数に関連した新しい周期構造が現れるかどうかを見る。

**スピンと軌道が混ざったフラストレート磁性体**

$\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$

短距離のハニカム構造

Cuは スピン1/2を持つ  
3d電子が9個  
→予想される状況は？

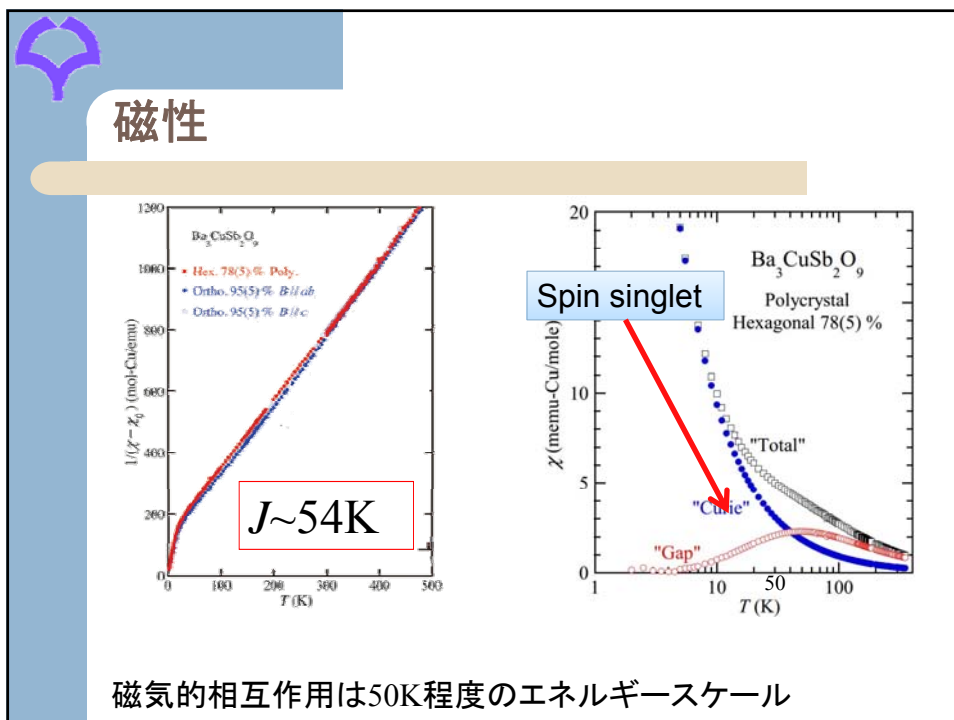
S.Nakatsuji et al., Science 336,559 (2012).

## スピン軌道共鳴状態

ベンゼンは2p軌道由来の量子的な共鳴状態  
スピンや軌道自由度は共鳴しうるか？

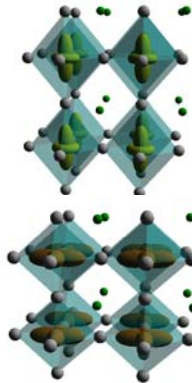
Nasu and Ishihara, PRB (2013)

シングレットペア  
八面体の歪む向き

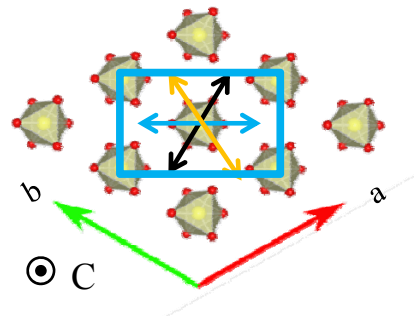


## 軌道自由度

**Jahn-Teller 効果**



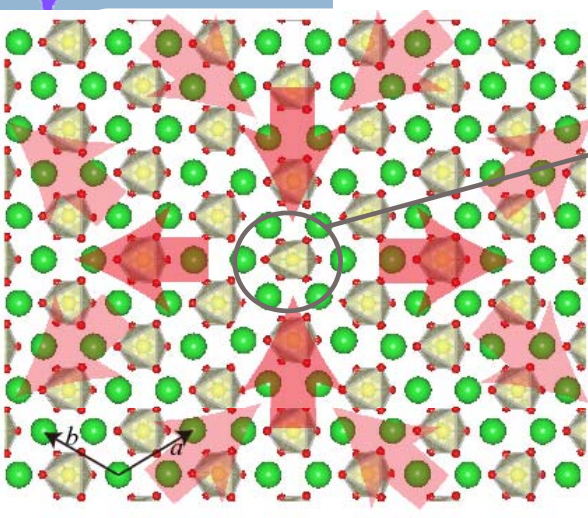
格子を歪ませて電子系のエネルギーを得する



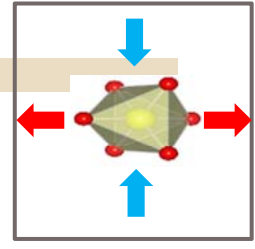
$\text{Ba}_3\text{Cu}_{1-\delta}\text{Sb}_{2+\delta}\text{O}_9$

→200K以下で斜方晶に相転移  
軌道のエネルギースケールは200K程度

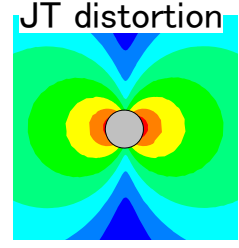
## 実験手法:X線散漫散乱



このような歪み場はBragg反射周辺に広がった散乱として観測される



八面体の歪みは歪み場として格子中に伝播する

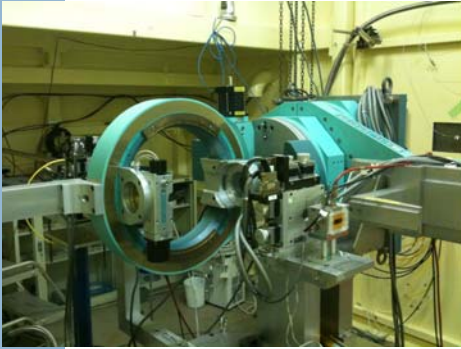


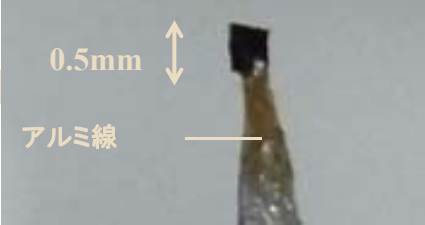
JT distortion

### 測定試料 & 測定装置

試料: 単結晶  $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$   
低温まで六方格子


KEK PF BL3A & 4C





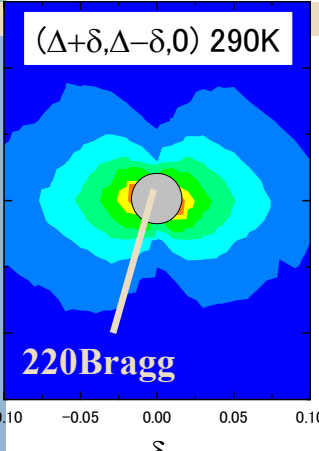
0.5mm  
アルミ線

SPring-8 BL-35XU



### X線散漫散乱測定

#### 実験結果



( $\Delta+\delta, \Delta-\delta, 0$ ) 290K

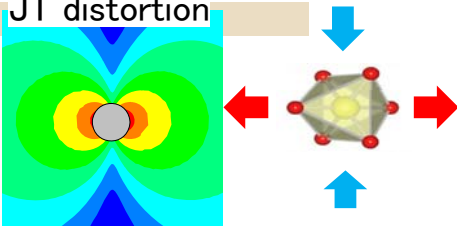
220 Bragg

$\delta$

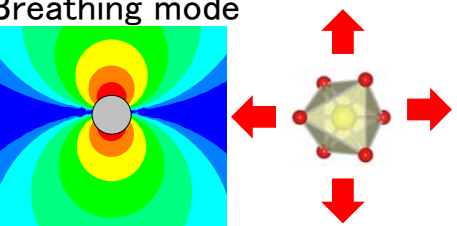
JT歪起因の散漫散乱強度

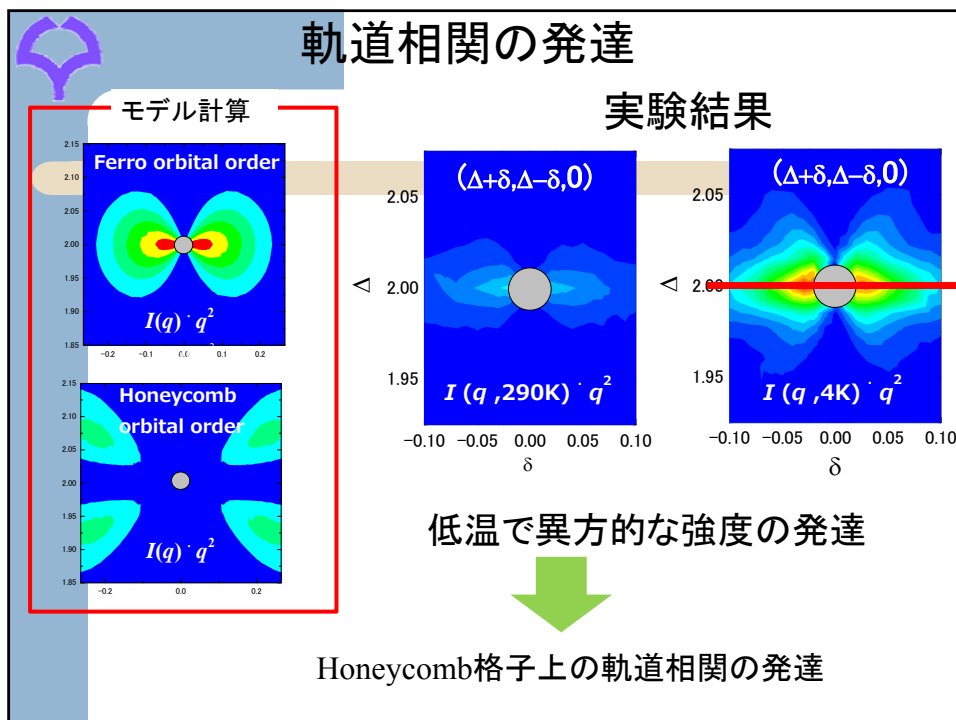
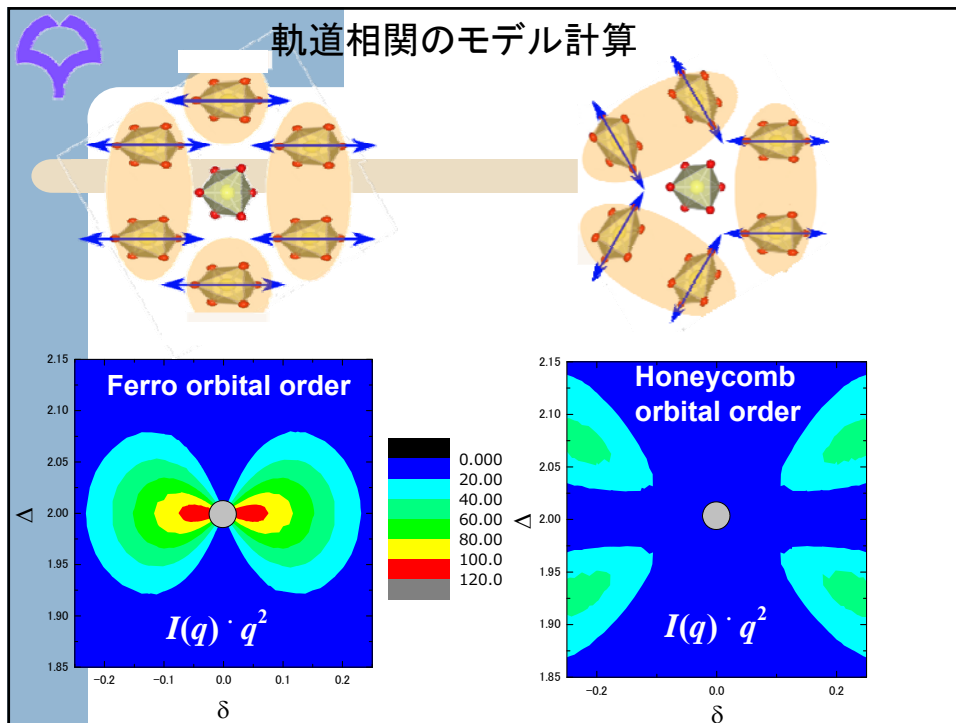
#### モデル計算

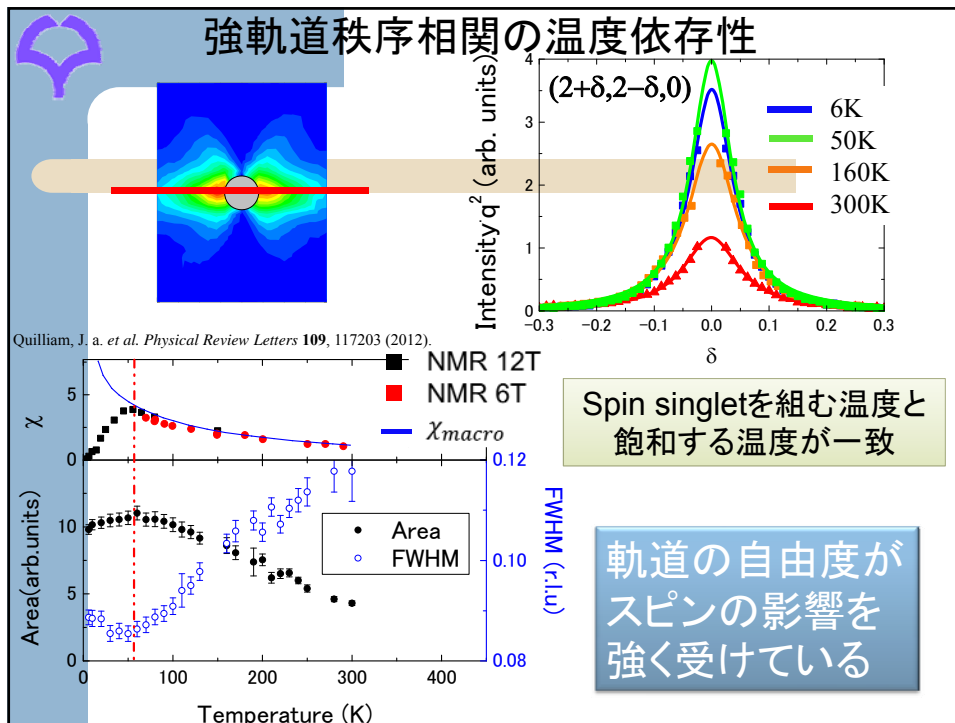
JT distortion



Breathing mode







## まとめ

- 原子分解能をはるかに超えた観測ができる。
- 0.1 Å (10pm)の原子変位を見ることで、物性のミクロな起源を知ることができる。
- X線回折は固体、液体、金属、絶縁体、磁性体、高温、低温、磁場、電場、圧力、様々な条件に対してほとんど制限なしに測ることができる。(混合物は苦手)
- どんな構造的特徴に注目して測るか、得られた構造から何を議論するかは、物性物理のセンスの問題

- 表面近傍の構造観測の例 --- これから物性の話に繋がる予定
- 3d電子の分布状態(軌道自由度)が短距離にだけ秩序化している様子を観測した例 --- こんなことが起こっているのではないかと、という想像を検証した。