

■第12回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

放射光共鳴散乱を応用した軌道・電荷秩序の観測手法の開発研究

若林裕助 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所)

物性物理における放射光回折実験の重要性は、実験・解析手法の進展と共に増大している。放射光の大強度・平行性を生かしたマキシマムエントロピー法による電子密度分布解析¹⁻³⁾と共に、共鳴 X 線散乱—異常分散を利用した回折実験、以下 RXS と省略—による局所構造の観測⁴⁻⁶⁾は最近広まった手法の代表例として挙げられよう。物性物理の観点から回折実験を使うことを考えると、注目している物質の電子状態を知るために、特定原子の環境の微妙な違いや、電子密度を観測する事が要求される。多くの場合、大まかな構造は研究の最初の段階で明らかにされており、物性に直接関連するのはとても小さな原子変位であったり、電子の移動であったりするため、その観測はしばしば大変な困難を伴う。RXS のような特定元素に注目した測定法はこのような対象に適していると期待できる。しかしながら、広く行われていた 3d 遷移金属系の K 吸収端における RXS が、一体何を直接観測しているのかは最近になるまで明らかにされてこなかった。本稿では、この K 吸収端における RXS の起源と、その応用について紹介する。

RXS による 3d 電子軌道の観測

RXS が物性物理の研究で注目を集め、軌道自由度に注目した放射光実験の流行をつくるきっかけとなったのは、ペロブスカイト型 Mn 酸化物の中で生じていると信じられていた軌道秩序を X 線の原子散乱因子の異方性を測定することで直接観測できたという報告^{4,5)}であった。この論文では、Mn の K 吸収端近傍のエネルギーの X 線を用いて、X 線の偏光ベクトルに対して Mn 原子の散乱因子の異常分散項 (これは 1s から x, y, z 三方向の 4p バンドへの双極子遷移に対応する) が異方的になっているのを観測している。そして、この $4p_{x,y,z}$ バンドは 3d-4p 間の Coulomb 相互作用、もしくは 3d 電子の異方性による周辺酸素原子の Jahn-Teller 歪みを通してお互い異なるエネルギーを持つようになり、異常分散項が異方的になっているのである、という説明が与えられた (この 2 つの機構を以下では Coulomb 機構、JT 機構と呼ぶ)。90 年代に極めて盛んに研究された Mn 酸化物では Mn の 3d 電子がどの軌道を占有しているかが物性に大きく関与しているため、軌道の占有状態を知る実験手段が強く要求されていた。そのためこの手法は世界中から大きな注目を集め、同時に“1s-4p 遷移を観測しているのに、なぜ 3d の情報がわかるのか”という点で論争を引き起こした。上述の 2 つの機

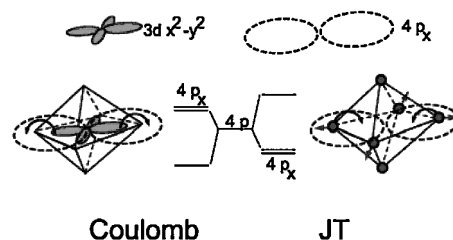


Fig. 1 Theoretical expectation of 4p-splitting caused by x^2-y^2 electron based on the Coulomb mechanism and the JT mechanism. Our study⁶⁾ shows that the latter dominates the anisotropy of the scattering factor at the Mn K-edge.

構、Coulomb 機構と JT 機構、どちらが散乱過程で支配的なのか、あるいは同等の効果を持つのか、理論的には未だに決着がついていない。

この二つの違いは、例えば x^2-y^2 の軌道が占有されている事を考えた場合、Fig. 1 に示したように、 $4p_z$ のエネルギーが $4p_{x,y}$ のそれと比べて低くなるか高くなるか、に現れる。これを見分けるには、Ferro 的な軌道秩序を観測する手法として村上グループによって開発された干渉法⁷⁾が利用できる。我々はこの手法を用いて、問題となる d 電子を含まない Mn 四価のみからなる Mn 酸化物と、問題となる三価の Mn を含むものを試料として Coulomb 機構と JT 機構の大きさの関係を定量的に見積もる実験を行った。その結果、4p バンドのエネルギー分裂は格子ひずみの度合いに完全にスケールし、 x^2-y^2 軌道の占有状態の影響は検出できないほど小さかった。この結果は、少なくとも Mn の K 吸収端 (Main edge) では JT 機構が支配的である事を意味する⁶⁾。これは、実は軌道状態を観測するという目的にとっては幸いである—もし Coulomb 機構と JT 機構が同等の大きさを持っていた場合、この二つは逆向きの異方性を散乱因子に与えるため、軌道状態を反映した量ではなく、歪みの度合いと電荷分布の異方性のわずかな差異に起因する強度を測定することになったかもしれない。実際には、上述の通り K 吸収端 RXS は特定元素周辺の格子ひずみの空間秩序に敏感なプローブとして利用可能である。電子の軌道自由度は注目する元素の周辺の格子ひずみを引き起こすため、歪みを通して電子の状態を観測することになる。

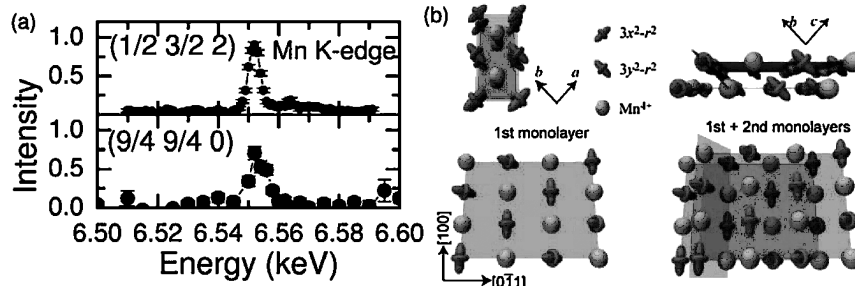


Fig. 2 (a) RXS spectra for a charge order peak (1/2 3/2 2) and an orbital order peak (9/4 9/4 0). (b) schematic view of the orbital structure of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(011)$.

K 吸収端 RXS による電子軌道状態の観測例

この手法を用いた最近の研究例として、Mn 酸化物薄膜の軌道状態の研究^{8,9)}がある。バルクの Mn 酸化物は金属、絶縁体、常磁性、強磁性、反強磁性など様々な状態を取り、軌道秩序状態も低温でしばしば観測される。一方、これをデバイスとして利用可能なように薄膜化した場合、歪を伴わない常磁性-強磁性転移は生じるものの、軌道状態の変化を伴う転移は極端に抑制されていた。この基板応力に起因する転移の抑制は、しかしながら、基板方位を工夫する—ペロブスカイト(001)基板に代えて、45度回転させた(011)基板を用いる—ことによって回避できることが最近明らかになった¹⁰⁾。このような薄膜中での電子軌道配列はバルクとどう違うのであろうか？ 基板方位の影響はどのような機構に基づくのであろうか？これらの疑問を解くために、共鳴 X 線散乱を含め、構造を明らかにする実験を行った。Fig. 2(b)に示したような長周期構造まで明らかにする構造解析は通常、かなり困難であり、まして薄膜であればほとんど絶望的である。このような困難をかかえた系について、回折と分光を組み合わせることで軌道状態を明らかにすることが可能になるのが RXS の大きな利点の一つである。

試料はペロブスカイト(011)面に作製した Mn3 価と 4 価が 50% ずつ含まれる薄膜試料である。SrTiO₃ 上に作製した Nd^{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ の RXS 測定の結果を Fig. 2(a) に示す。低温で超格子反射が観測され、その強度のエネルギースペクトルは Fig. 2(b) に示した、バルクと同様の軌道秩序構造に対応することが明らかとなった。この結果は、バルク Mn 酸化物の多彩な物性を持つ薄膜の作製が可能である事を示唆している。

基板方位による物性変化の原因は何であろうか？物性と構造を比較していくと、絶縁化を引き起こすのは、電子軌道の整列であることがわかる。軌道が整列すると、MnO₆ 八面体が大きく変形し、立方ペロブスカイトで考えると格子定数が大きく変化する。このとき、古くから研究されている(001)基板上に作製したエピタキシャル膜では単位胞の体積が大きく変化せざるを得ないが、(011)基板に作製した膜では体積を保持したまま八面体を大きく歪ませるこ

とが可能である。これが基板方位によって軌道秩序-無秩序の相転移現象が全く様相を変える機構である。

ここに示したように、観測した量は何を反映しているかを意識しながら、物性研究に必要な情報を共鳴散乱から引き出す研究を進めている。例えば、擬一次元金属錯体の価数配列を決める測定¹¹⁾は吸収端を利用した解析の成功例である。一方、十分に RXS その他の測定から、どのモードの歪みがどの物性に対応しているかがはっきりしている場合には、非共鳴の実験のほうが S/N、解釈の単純さ等の見地から適切な場合もある。そのような例としては、層状 Mn 酸化物表面における軌道状態の観測¹²⁾を最近行っている。

謝辞

本賞の受賞に至った共鳴 X 線散乱の研究は、非常に多くの方のご指導やご協力により達成されたものです。学生時代の指導教員であった若林信義教授(慶大)には回折実験や物性物理の基礎をみっちりとは指導頂きました。共鳴 X 線散乱との出会いは村上洋一教授(東北大)の指導を受ける機会を得たおかげです。PF の澤博教授には、学位取得後の研究全般にわたり多大な支援を頂きました。東大先端研の宮野健次郎教授、荻本泰史准教授、和泉真講師をはじめとする宮野研究室の方々には薄膜試料作製から物性の議論まで、非常にお世話になりました。心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno and H. Shinohara: Nature **377**, 46-49 (1995).
- 2) M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, M. Sakata and Y. Moritomo: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 2190 (1999).
- 3) H. Sawa, Y. Wakabayashi, Y. Murata, M. Murata and K. Komatsu: Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 1981 (2005).
- 4) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- 5) Y. Murakami, J. P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y. Endoh: Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).

- 6) Y. Wakabayashi, H. Sawa, M. Nakamura, M. Izumi and K. Miyano: Phys. Rev. B **69**, 144414 (2004).
4
- 7) T. Kiyama, Y. Wakabayashi, H. Nakao, H. Ohsumi, Y. Murakami, M. Izumi, M. Kawasaki and Y. Tokura: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 785 (2003).
- 8) Y. Wakabayashi, D. Bizen, H. Nakao, Y. Murakami, M. Nakamura, Y. Ogimoto, K. Miyano and H. Sawa: Phys. Rev. Lett. **96**, 017202 (2006).
- 9) Y. Wakabayashi, Y. Kubo, D. Bizen, H. Nakao, Y. Murakami, M. Nakamura, Y. Ogimoto, K. Miyano and H. Sawa: J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 014712-1-7 (2008).
- 10) Y. Ogimoto, M. Nakamura, N. Takubo, H. Tamaru, M. Izumi and K. Miyano: Phys. Rev. B **71**, 060403(R) (2005).
- 11) Y. Wakabayashi, A. Kobayashi, H. Sawa, H. Ohsumi, N. Ikeda and H. Kitagawa: J. Am. Chem. Soc. **128**, 6676 (2006).
- 12) Y. Wakabayashi, M. H. Upton, S. Grenier, J. P. Hill, C. S. Nelson, J.-W. Kim, P. J. Ryan, A. I. Goldman, H. Zheng and J. F. Mitchell: Nature Materials **6**, 972-976 (2007).

● 著者紹介 ●



若林裕助

高エネルギー加速器研究機構 物質構造
科学研究所 助教

E-mail: yusuke.wakabayashi@kek.jp

専門：固体物理

【略歴】

2001年3月、慶應義塾大学大学院理工
学研究科博士課程修了，同年4月より
千葉大学自然科学研究科助手，2002年
3月より現職。