

■第17回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

遷移金属酸化物薄膜の共鳴軟 X 線散乱による研究

和達大樹 (東京大学大学院工学系研究科附属 量子相エレクトロニクス研究センター)

1. はじめに

3d 遷移金属酸化物は、高温超伝導、巨大磁気抵抗効果、金属絶縁体転移などの興味深い性質のために、多くの興味を集めている系である¹⁾。このような多彩な性質は、電子の電荷・スピン・軌道という自由度と、格子の自由度などの複雑な絡み合いによってもたらされる。1つの最も顕著な現象は電荷/スピン/軌道の整列現象であり、特に Mn の平均価数が3.5価をとる $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ が典型例である。Mn^{3.5+} が低温で Mn³⁺ と Mn⁴⁺ に電荷整列し、それに伴ってスピンや軌道の整列も起こる。このような現象の観測には Mn 3d の状態を直接観測することが必要であり、Mn の 1s から 4p の吸収端のエネルギーの X 線を用いた共鳴硬 X 線散乱²⁾ がこれまでしばしば用いられてきた。Mn の 1s 吸収端において電荷整列や軌道整列によって生じる超格子ピークの共鳴増大が見られたが、Mn 3d の状態については 4p の状態から間接的に情報を得ることになり、実際には格子歪みの情報が多く含まれてしまうことが分かってきた。そこで、Mn 3d 状態に直接アクセスできるように、Mn の 2p から 3d の吸収端のエネルギーを用いた共鳴軟 X 線散乱が始められるようになった。Fig. 1 に実験手法の模式図を示す。最初の報告³⁾ではやはり $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ に対し、軌道整列の超格子ピークの共鳴増大が観測されたが、得られた結果のスペクトル的な解析などでは良い一致が得られなかった。

私はこのような状況において、新しい実験手法である共鳴軟 X 線散乱を用い、バルクでこれまで観測されている秩序現象をただ再測定するのではなく、薄膜試料における新たな秩序現象の観測を行った。共鳴軟 X 線散乱では 2p 吸収端での大きな共鳴増大により、薄膜のような体積の小さな試料でも十分に測定が可能である。また、2p 内殻の大きなスピン軌道相互作用を用いることで、磁気的なシグナルを強く観測することができる。本稿では、電荷整列を

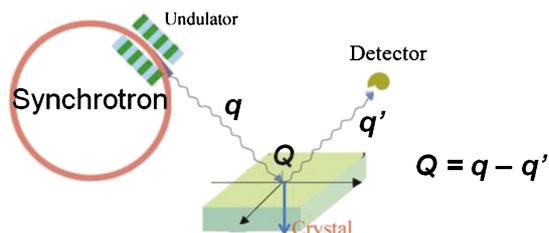


Fig. 1 (Color online) Schematic picture of resonant soft x-ray scattering.

示す $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜において磁気転移を観測した研究例⁴⁾と、マルチフェロイック性を示す YMnO_3 薄膜の大きな電気分極の起源を解明した研究例⁵⁾を紹介する。

2. Canadian Light Source における共鳴軟 X 線散乱測定装置の建設

実際の測定結果を示す前に、カナダの放射光施設 Canadian Light Source (CLS) における共鳴軟 X 線散乱測定装置⁶⁾について紹介する。私はプリティッシュコロンビア大学 (UBC) の研究員であった頃 (2007-2010年)、CLS においてこのような装置の建設を行ってきた。REIXS (Resonant Elastic and Inelastic X-ray Scattering の略称) と呼ばれるビームラインに Fig. 2 のようなシステムの設置を目指してきた。2009年末頃に共鳴軟 X 線散乱測定用のエンドステーションをビームラインに設置し、実際の測定を開始している。現在は Fig. 2 にあるように、搬送チャンバー、試料評価チャンバー、分子線エピタキシー (MBE) チャンバーを接続し、持ち込み試料のみでなく、MBE チャンバーで測定した薄膜試料を大気にさらさずに共鳴軟 X 線散乱測定を行えるシステムの完成を目指している。

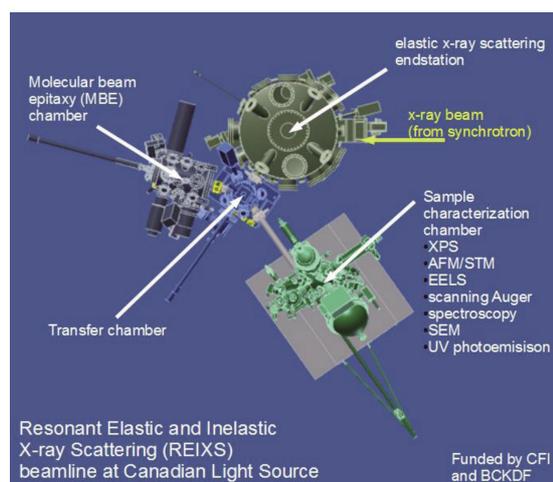


Fig. 2 (Color online) Resonant elastic soft x-ray scattering at the Canadian Light Source. The endstation has been already installed, and the three remaining chambers (transfer chamber, sample characterization chamber, and molecular beam epitaxy chamber) will be also connected.

3. 電荷整列を示す $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜の磁気転移の観測

1章でも述べたように、Mn 酸化物においては、Mn の平均価数が3.5価の物質が低温で Mn^{3+} と Mn^{4+} に電荷整列する現象がよく研究されてきた。このような電荷整列が起きると電気抵抗の大きな増大が見られ、またこのような整列した絶縁体状態を電場や磁場、紫外線や X 線照射などで融解し、金属状態にできることから多くの興味を集めている。1章で述べた $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ のほかに、バルク試料の場合例えばペロブスカイト型の結晶構造を持つ $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ においてこのような電荷整列が生じる⁷⁾。一方、このような整列現象は格子定数の大きな飛びを伴うことが多く、薄膜のように格子定数が基板のものに固定される場合には起こらないと思われてきた。最近(001)c方

向(cは立方晶での表記)でなく(011)c方向のペロブスカイト基板を用いることで、 $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ のバルクに非常に近い性質の薄膜ができることが報告された⁸⁾。この報告では電荷整列が220 K とバルクに非常に近い温度で生じることが電気抵抗と硬 X 線回折測定から明らかになったが、この転移温度以下でどのような磁気転移が生じているのかという情報は得られていない。そこで私は、共鳴軟 X 線散乱により、220 K 以下での磁気転移の様子の解明を試みた。

Fig. 3 に軌道整列ピーク $(1/2, 0, 0)/(0, 1/2, 0)$ (無印は斜方晶での表記) の Mn $2p$ 吸収端での共鳴増大の様子を示す。(a)の π 偏光の結果より150 K 付近での強度の増大が、(b)の σ 偏光の結果より75 K 付近での強度の増大がみられている。これらの転移温度は強度のみでなくスペクトル形状からも見られており、(c)の π 偏光では150 K 付近から、(d)の σ 偏光では75 K 付近から形状の変化が見られる。以上の結果より150 K, 75 K が相転移の温度であることが分かる。バルク試料の相転移からの類推などにより、150 K が反強磁性転移、75 K がスピン再配列の転移であると考えられる。このような磁気転移の情報は、薄膜の場合は特にほかのマクロな物理量の測定からは得られないため、共鳴軟 X 線散乱による観測が最適な実験手法であると言える。

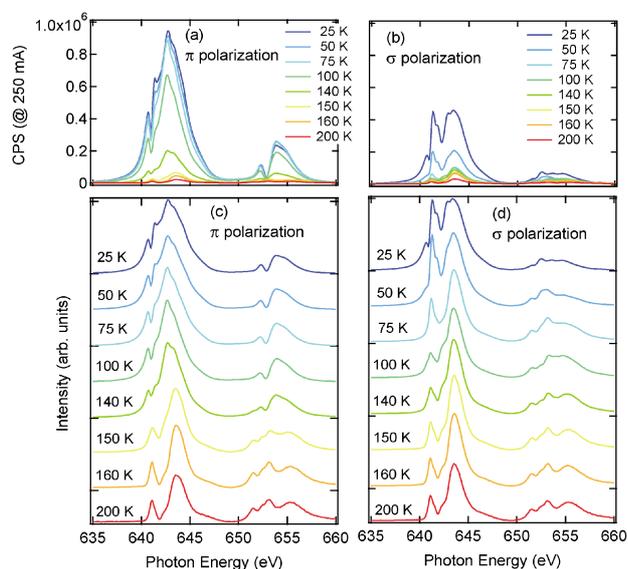


Fig. 3 (Color online) Photon-energy dependence of the $(1/2, 0, 0)/(0, 1/2, 0)$ peak intensity at Mn $2p$ edges at various temperatures using π polarization (a) and σ polarization (b). To compare lineshapes, all data in the panels (a) and (b) have been normalized to each spectrum area, shown at the respective panels (c) and (d) as a function of photon energies.

4. マルチフェロイック性を示す YMnO_3 薄膜の大きな電気分極の起源

マルチフェロイック性とは、磁性と誘電性を兼ね備えた性質であり、この性質を持つマルチフェロイック物質は電子の自由度を最大限まで発揮した物質であるといえる。というのは、電子は電荷とスピンの自由度を持ち、従来の強誘電体が電荷からくる電気分極を、従来の強磁性体がスピンからくる磁化を用いるが、マルチフェロイック物質は電気分極と磁化の両方を同時に持つからである。応用上は、磁場を用いず電場のみで磁化を制御すること、さらにこれを室温で実現することが特に大きな目標となっている。最近、マルチフェロイック性を示すペロブスカイト型の YMnO_3 薄膜の作製が報告され、大きな電気分極を持つこ

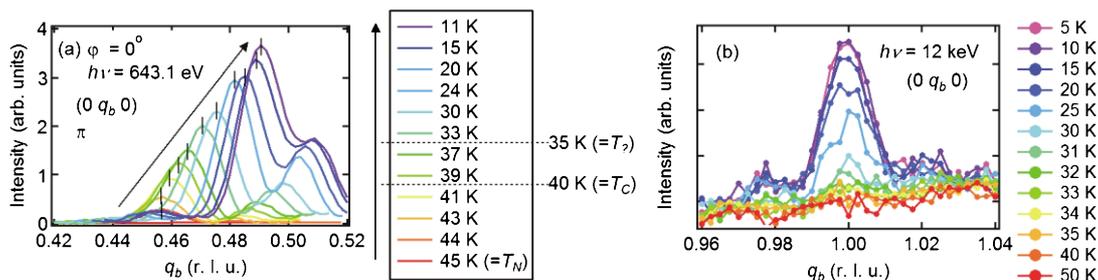


Fig. 4 (Color online) Temperature dependence of the $(0 q_b 0)$ ($q_b \sim 0.5$) magnetic peaks (a) taken at $h\nu = 643.1$ eV (Mn $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ absorption edge) and the $(0 1 0)$ lattice-distortion peaks (b) taken at $h\nu = 12$ keV.

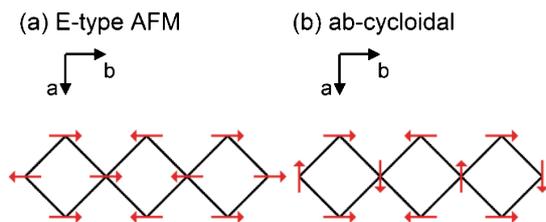


Fig. 5 (Color online) Spin structures in the *E*-type (a) and the *ab*-cycloidal (b) antiferromagnetic states. (a) Spins align antiparallel to each other, resulting in a large lattice strain and large electric polarization. (b) Spins align helically along the *b*-axis, resulting in small electric polarization.

とが明らかになった⁹⁾。相転移はやや複雑で3段階あり、具体的には45 K ($= T_N$) での反強磁性転移, 40 K ($= T_C$) での強誘電転移, 35 K ($= T_2$) での電気分極の増大である。私は、この物質の磁気構造の決定を共鳴軟 X 線散乱によって行った。

Fig. 4(a)に643.1 eV (Mn $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ 吸収端)で測定した磁気ピーク ($0\ q_b\ 0$) ($q_b \sim 0.5$) (ここでも無印は斜方晶での表記)の温度変化の様子を示す。磁気ピークがどの温度でも1/2から少しずれた非整合な位置にあることがわかる。また、このような振る舞いは T_C や T_2 では特に変化を示していない。**Fig. 4(b)**は12 keVの硬 X 線で測定した格子歪みピーク ($0\ 1\ 0$)である。軟 X 線で見られた磁気ピークと違い、1ピッチの整合した位置に現れている。

以上の結果より、この $YMnO_3$ 薄膜の磁気構造が、**Fig. 5**にあるような共存状態にあることがわかった。具体的には(a)のE型反強磁性と(b)のサイクロイダル状態の共存である。(b)は軟 X 線で見られた非整合な磁気ピークに対応し、(a)は硬 X 線で見られた整合な格子歪みピークに対応する。(b)も電気分極を生じるが、より大きな電気分極は(a)の部分から生じるものであり、低温でE型反強磁性が混ざる共存状態が実現することこそがこの物質の大きな電気分極の源であると言える。このような共存状態は理論的にも予測されていたものであり¹⁰⁾、こうした複雑な磁気構造を、共鳴軟 X 線散乱と硬 X 線散乱を組み合わせた威力によって完全に解明することができた。

5. まとめと今後の展望

以上の研究により、共鳴軟 X 線散乱が遷移金属酸化物薄膜の、特に磁気構造の決定に対して極めて有力な実験手法であることがお分かりいただけたと思う。今後の展開としてはまず、外場特に磁場印加の下での測定を行いたい。例えば、ヘリカル磁性体 $Fe_{0.5}Co_{0.5}Si$ においては、薄膜化し磁場を表面に垂直にかけることで、スピンの渦構造であるスキルミオンがローレンツ電子顕微鏡で観測されている¹¹⁾。このような新しい磁気構造を共鳴軟 X 線散乱でも観測してみたいと考えている。また、光電子分光などですでに用いられているフレネルゾーンプレートによる集

光¹²⁾などを用い、nm スケールで空間分解した共鳴軟 X 線散乱測定を行い、相転移や臨界現象の実空間での観測を目指したい。さらに今後は世界で動き出した X 線自由電子レーザーを用いた時間分解測定へと進んでいきたい。すでにドイツの FLASH での Fe_3O_4 の結果¹³⁾が最初に報告され、アメリカの LCLS での測定なども報告され始めている。こういった外国での測定で経験を積みつつ、日本での SACLA を用いた時間分解測定システムの建設へと進んでいきたいと考えている。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々のご指導・ご支援をいただきました。共鳴軟 X 線散乱という手法は、UBC (カナダ・バンクーバー) の George Sawatzky 教授の研究員であった頃に開始したものであり、J. Geck, R. Sutarto, D. G. Hawthorn (以上 UBC), E. Schierle (HZB, Berlin), F. He (CLS) といった方々に装置建設、実験遂行から解析まで多くのご指導・ご協力をいただきました。スイスの放射光施設 Swiss Light Source (SLS) では M. Garganourakis, V. Scagnoli, U. Staub (以上 SLS) にお世話になりました。KEK-PF では共鳴軟 X 線散乱に加え硬 X 線散乱を、岡本淳特任助教、山崎裕一助教、中尾裕則准教授、村上洋一教授のご協力のもとに研究を進めております。本稿で述べた Mn 酸化物薄膜は川崎雅司教授、十倉好紀教授 (以上東大工・理研 CMRG/CERG) のグループの中村優男研究員 (理研 CMRG) により提供いただきました。クラスターモデルなどを用いた理論的な解析では、田中新助教 (広島大) にご議論いただいています。以上の方々にこの場を借りて心より感謝いたします。

参考文献

- 1) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- 2) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).
- 3) S. B. Wilkins, P. D. Spencer, P. D. Hatton, S. P. Collins, M. D. Roper, D. Prabhakaran and A. T. Boothroyd: Phys. Rev. Lett. **91**, 167205 (2003).
- 4) H. Wadati, J. Geck, E. Schierle, R. Sutarto, F. He, D. G. Hawthorn, M. Nakamura, M. Kawasaki, Y. Tokura and G. A. Sawatzky: arXiv:1111.4725v1.
- 5) H. Wadati, J. Okamoto, M. Garganourakis, V. Scagnoli, U. Staub, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, M. Mochizuki, M. Nakamura, M. Kawasaki and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett. **108**, 047203 (2012).
- 6) D. G. Hawthorn, F. He, L. Venema, H. Davis, A. J. Achkar, J. Zhang, R. Sutarto, H. Wadati, A. Radi, T. Wilson, G. Wright, K. M. Shen, J. Geck, H. Zhang, V. Novak and G. A. Sawatzky: Rev. Sci. Instr. **82**, 073104 (2011).
- 7) Y. Tokura: Rep. Prog. Phys. **69**, 797 (2006).
- 8) D. Okuyama, M. Nakamura, Y. Wakabayashi, H. Itoh, R. Kumai, H. Yamada, Y. Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki and Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. **95**, 152502 (2009).

- 9) M. Nakamura, Y. Tokunaga, M. Kawasaki and Y. Tokura: Appl. Phys. Lett. **98**, 082902 (2011).
- 10) M. Mochizuki, N. Furukawa and N. Nagaosa: Phys. Rev. Lett. **105**, 037205 (2010).
- 11) X. Z. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. H. Park, J. H. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa and Y. Tokura: Nature **465**, 901 (2010).
- 12) K. Horiba, Y. Nakamura, N. Nagamura, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Amemiya, Y. Senba and H. Ohashi: Rev. Sci. Instr. **82**, 113701 (2011).
- 13) N. Pontius, T. Kachel, C. Schusler-Langeheine, W. F. Schlotter, M. Beye, F. Sorgenfrei, C. F. Chang, A. Fohlich, W. Wurth, P. Metcalf, I. Leonov, A. Yaresko, N. Stojanovic, M. Berglund, N. Guerassimova, S. Dusterer, H. Redlin and H. A. Durr: Appl. Phys. Lett. **98**, 182504 (2011).

● 著者紹介 ●

**和達大樹**

東京大学大学院工学系研究科附属 量子相エレクトロニクス研究センター 特任講師

E-mail: wadati@ap.t.u-tokyo.ac.jp

専門：固体物理学、特に光電子分光・X線吸収分光・共鳴X線散乱による強相関遷移金属酸化物の電子状態の研究。

【略歴】

2007年3月、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了、博士（理学）。2007年4月-2010年7月、プリティッシュコロンビア大学（カナダ・バンクーバー）研究員。特に2007年4月-2009年3月、日本学術振興会海外特別研究員。2009年6月-2010年6月CIFAR Junior Fellow (CIFAR: Canadian Institute for Advanced Research)。2010年7月より現職。