

Mn 酸化物薄膜を用いた共鳴 X 線散乱の機構の研究

若林裕助
物質構造科学研究所

Mechanism of K-edge Resonant X-ray Scattering on Manganite

Yusuke WAKABAYASHI
Institute of Material Structure Science

1. はじめに

放射光の大きな特徴として、大強度、高平行度、パルス性、波長選択性（白色性）、偏光特性があるという話は、PF ニュースの読者には言うまでも無いことだろう。本稿では、この中の二つ、波長選択性と偏光特性を利用し、PF から世界に広がった共鳴 X 線散乱法（Resonant X-ray Scattering, 以下 RXS と略）について、その機構を実験的に調べた結果を報告する。私自身は、パズルを解くようなつもりで実験を計画し、測定し、解析を行った。正確な議論は別に譲ることとして [1]、なるべく直感的な説明を試みたので気楽に読んでいただくと幸いである。

RXS とは、吸収端を利用した回折実験を指す言葉である。これ自体は昔からある実験法である [2] が、物性物理の世界でこれが注目されたのはつい最近のことである。そのきっかけは、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村上らの論文 [3] 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 の原子散乱因子の異常分散項が異方的になっているのを観測している。そして、この異常分散は 1s から 4p バンドへの双極子遷移 に対応する；4p バンドは 3d と混成しているので、異常分散項の異方性は 3d の異方性の証拠である、という説明がなされた。この物質では、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ので、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 PF BL-4C で行われた実験結果は世界中から大きな注目を集めた。ここで問題になるのが、観測している 4p バンドが 3d の電子と本当に関係があるのか、である。この問題に対して、後述する二種類の理論的な解釈 [4, 5] が提案された。一つは RXS で d 電子を観測しているというものであり、もう一つは格子の形状が見えている、というものであった。d 電子が異方的であるならば格子も異方的になるであろうからどちらでも構わない、という立場もあるであろう。しかし、私はそれが気持ち悪かった。理論家の意見が分かれているのならば、明瞭に納得できる実験をしよう。それがこの研究の動機である。

さて、ここで一步引いて、RXS 以外に電子の占有する軌道を調べる手法にどのようなものがあるか、そしてそれらと RXS を比較すると何が違うかを見てみよう。軌道の

状態を実験的に調べる手法には様々なものがあるが、それらの長距離秩序状態を調べる手法は極めて限定される。一番直観的なやり方は、結晶構造を調べて、ある元素の周囲の配位のしかたから価電子の状態を想像する、という手法である。さらに直接的な手法として、非常に大きな波数まで X 線回折の実験を行ない、電荷密度分布を直接求めるという手法がある。この手法と類似のアプローチで、マキシマムエントロピー法による軌道状態の研究も進んでいる。別のアプローチとして、強磁性体の磁気散乱因子を偏極中性子散乱や X 線磁気散乱で求め、そこからスピンを担う電子の空間分布を求めるという手法がある。これらの手法はどれも、何を測っているのかがはっきりしており、解析結果に自信があるならば解釈に悩む必要は無い。それに比べ RXS は、注目する散乱因子の異方性の起源が何であるかがはっきりしておらず、解釈が困難であった。その代わりに RXS は、他の手法と比べて極めて短時間で測定でき、また試料に対する制約も少ないため、温度や圧力に対する応答を、実現可能なレベルの測定時間で調べられるという大きな利点がある。そのために、多くの研究が短期間のうちになされるようになった。つまり、RXS で何を測定しているかがはっきりわかれば、それだけでとても大きな進歩であると言える。

2. 共鳴 X 線散乱の機構～二つの理論

上述したとおり、RXS の機構として二つの理論的説明がある。共通認識は、Mn K 吸収端の RXS では 1s から 4p への遷移を観測している、という点である。異常分散項の中身に興味のある方は、文献 [4] をご覧いただきたい。エネルギーが K 吸収端より高く、x 方向に振動する電場を持つ X 線が Mn 原子に照射されると、1s 電子が $4p_x$ に励起される。z 方向に振動する電場が入射すれば $4p_z$ に励起される。 $4p_x$ と $4p_z$ のエネルギーが違えば、原子散乱因子は偏光に対して異方的になる。問題なのは、4p と 3d の関係である。孤立 MnO_6 に対する計算を行った結果、異方的な 3d 電子雲と 4p 軌道の間 Coulomb 相互作用によって 4p が異方的になる、という報告がなされた [5]。以下、これを Coulomb 機構と呼ぶ。一方、バンド計算の結果、Jahn-Teller 型格子ひずみがあれば異方的な電子が無くても RXS は観測される、という報告がなされた [4]。以下これを JT 機構と呼ぶ。この事情を Fig. 1 に模式的に示した。

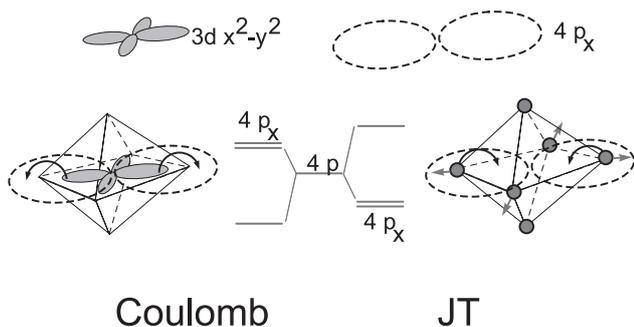


Figure 1 Schematic view of the theoretical expectation of 4p-splitting.

両者は打ち消しあう効果を持つ。例えば、 $3d_{x^2-y^2}$ 軌道が占有された Mn イオンの $4p_z$ のエネルギーは $4p_{x,y}$ に比べて、Coulomb 機構では低いことを予想し、JT 機構では高いことを予想する。

なお、一般には熱振動の異方性が関与する場合もある [6] が、Mn 酸化物系では Mn サイトに反転対称性があるためにこの効果は無くなる。さらに、 MnO_6 八面体が曲がって繋がった結晶構造の場合 ($Mn-O-Mn$ の角度が 180 度からずれている場合)、その曲がりの効果も指摘されている [7] が、今回扱った物質ではこの角度はそれほど 180 度からずれていないので無視できると仮定した。

3. 問題解決の方法

原理的には双方の効果が存在するだろう。過去の Mn 酸化物系の研究から、Coulomb 機構と JT 機構とを比較すると、JT 機構の寄与が大きいことが知られている [8, 9, 10]。しかし、Coulomb が JT に比べて無視できるほど小さいのか、同程度の効果が打ち消しあって強い方が残っているのか、は大きな違いである。もし後者であるならば、たとえば Mn を Fe に変えただけで Coulomb 機構が優勢になる、などということがあるかもしれない。

この判別のためには、同じ結晶格子を持ちながら、異方的に分布した価電子 (Mn 酸化物では e_g 電子) が存在する系と、存在しない系の散乱因子の異方性を比較すればよい。 e_g 電子の無い系の散乱因子の異方性が格子歪みに起因する異方性である。そして、両者の差が異方的な電子雲に起因する散乱因子の異方性である。しかし、実際にはそれほど都合のよい物質の組み合わせは無い。幸い、Mn 酸化物系では薄膜を作る技術の向上が著しく、上手な人が作ると膜全体に均一に応力がかかった、完璧にきれいな膜を積み上げることができる。そこで、薄膜でこの目的にかなう物質を作り出せないか、薄膜作成の名人である東大先端研・宮野研の和泉真氏に相談した。議論の結果、立方ペロブスカイトの $SrTiO_3$ を基板とし、その (001) 面上に成膜して、 a 軸と b 軸を強制的に揃えることとした。こうすることで、結晶構造を一つの軸の上に並べて比較することができるようになる。提供してもらった膜は宮野研の学生の中村優男氏が作成したものである。彼の作った膜はどれも応力が膜全体に均一にかかった、完璧にきれいな膜であった。

試料としてレーザーアブレーション法で作った [12]4

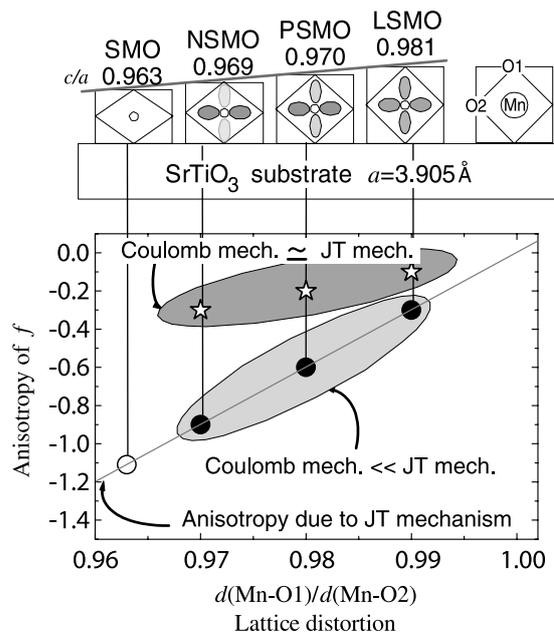


Figure 2 Schematic view of the electronic structure and lattice distortion of the samples used. Electronic structure is confirmed using magnetic/electronic property [11]. Expected results for the case that magnitude of Coulomb mechanism is comparable to (significantly smaller than) that of JT mechanism are shown by open stars (closed circles).

つの薄膜を測定した。Mn⁴⁺ を持つ $SrMnO_3$ 薄膜 (以下では SMO と省略) と、Mn³⁺ を持つ $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$, $Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$, $Nd_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (それぞれ LSMO, PSMO, NSMO と省略) である。前者は異方的になり得る e_g 電子を一つも持っておらず、後者 3 つはその e_g 電子を Mn 一つあたり 0.6 個持っている。これらの試料の格子の形状と電子状態を模式的に Fig. 2 に示した。ここで重要なのは、 e_g 電子を一つも含まない SMO を測定している点である。 c 軸長は 4 つの膜で全て異なり、 MnO_6 八面体が c 面内に引き伸ばされる度合いが異なる。このような格子の形状から、Mn³⁺ 酸化物では e_g 電子は面内に広がった $d_{x^2-y^2}$ 軌道を主に占有する (すなわち異方的な電子分布を持つ) と期待される。余談ではあるが、このような軌道の占有状態を、この分野では強磁性にならって “強軌道秩序 (ferro orbital order)” と呼んでいる。

JT 機構に起因する散乱因子の異方性は MnO_6 八面体の歪み量に比例すると仮定する。SMO の原子散乱因子の異方性と八面体の歪み量とを測定することで、JT 機構に起因する散乱因子の異方性を八面体の歪み量の関数として知ることができる。次いで LSMO, PSMO, NSMO の散乱因子の異方性と歪み量を測定する。JT 機構起因の散乱因子の異方性以外の成分があれば、それが異方的に広がった e_g 電子の影響である。ここまでの議論を Fig. 2 に図示した。ここで強調しておきたいことは、JT 機構、Coulomb 機構どちらか、あるいは両方の理論が全く間違っていたとしても、この議論はなんら変化しないという点である。完全に実験的に、 e_g 電子の作る散乱因子の異方性を知ることができるのである。

この比較を行うにあたり、 e_g 電子を持つ系として選んだ三つの薄膜（のうち一つ以上）が、異方的な軌道状態を持っている事を確認しなくてはならない。等方的な軌道状態の場合、当然の事ながら e_g 電子に起因する散乱因子の異方性が存在しないためである。この点は文献 [11] の物性測定で確認されており、少なくとも NSMO では、 c 面内の電気伝導度が c 軸方向のそれより 6 桁程度大きく、 c 面に広がった e_g 軌道 ($d_{x^2-y^2}$) を電子が占有していることが確認されている。一方、LSMO では金属的な伝導が確認され、比較的等方的な e_g 電子の分布が実現していた。

実験で決定する必要がある量は、 MnO_6 の歪み量を表す酸素位置 (Fig. 2 横軸) と、散乱因子の異方性 (同 縦軸) との二つである。通常、薄膜の歪み量は格子定数の比 c/a でのみ評価されている。しかし、バルクの Mn 酸化物は $SrTiO_3$ 型のペロブスカイト構造と異なり、 MnO_6 八面体同士が曲がって繋がっている。そのため、薄膜でも大なり小なりこの曲がりが存在するだろうと思える。実際、JASRI の大隅氏が PF に所属していたころ、この曲がりに対応する超格子反射を、類似の薄膜について BL-16A2 で観測している。この曲がりの大きさを評価しないままでは、歪み量を大きく勘違いしたまま議論を進めてしまう可能性がある。そこで、超格子反射強度を測定して歪み量を見積もることとした。もう一つの測らなくてはならない量、散乱因子の異方性は、名大の木山氏が PF に在籍していた頃に BL-16A2 で開発した干渉法という手法がある [9] ので、それを用いた。

以下、Fig. 2 下段のグラフの横軸と縦軸を決める実験について説明するが、方法に興味が無くて結果だけ知りたいという方は、結果の節を飛ばして Fig. 7 だけ見てもらえば話は繋がると思う。

4. 結果

4-1. 薄膜中の酸素位置の確定

MnO_6 八面体の形状を明らかにするべく、吸収端を利用した X 線回折実験を、四軸回折計を備えた BL-1A, BL-9C で行った。

全ての膜について超格子反射を探した。その結果、SMO については長周期構造が無いことがわかった。そして、LSMO, PSMO, NSMO について $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 構造を仮定すると全ての反射に指数が付けられる事を確認した。以下、実際に構造を求めた手順を示す。

薄膜の構造をきちんと調べるのはかなり難しい事である。本質的な問題は、基板表面からの散乱 (CTR 散乱) の影響が反射ごとに異なる点と、Bragg 反射が Laue 関数で広がってしまう点にある。今回の試料でどの程度の CTR 散乱の広がりがあるのか、また Bragg 反射の広がりがどの程度であるかを見るために、LSMO 薄膜について、基板の 102 反射から c^* 方向に測定した結果を Fig. 3 に示す。図を見る限り、CTR 散乱の影響が強く関与しているようには見えないので、今回は CTR 散乱の影響は補正する必要がないと判断した。次にピーク幅を見ると、薄膜の

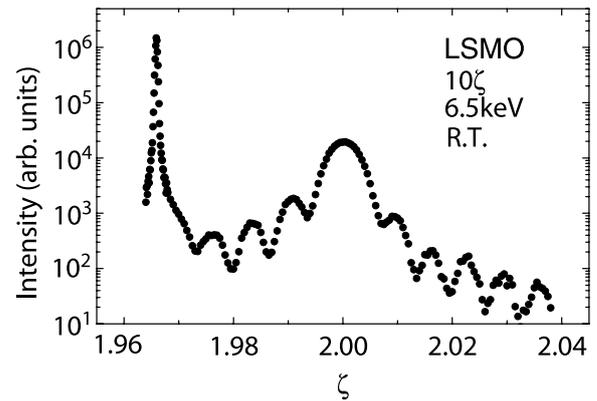


Figure 3 Intensity distribution on (10ζ) line of LSMO. The sharp peak at $\zeta=1.965$ is the 102 Bragg reflection of the substrate. The Bragg scattering from the film is broaden and undulated by Laue function

Bragg 反射は基板の Bragg 反射に比べて 10 倍以上広がっている事がわかる。装置の分解能は回折計の角度に依存するので、 δ 関数状の物を測定する通常の構造解析での測定法では、このような場合にきちんとしたデータを取る事ができない。さらに、基板による異方的な吸収が避けられない、完浴条件での測定が困難なために回折計の四軸角によって X 線が照射される試料体積が変化するという、幾何学的な配置に関連する問題がある。これらの問題を回避するため、測定は全て基板を貫通しない反射型の配置 (Bragg case) で行い、分解能と試料体積の回折計角度依存を補正するため、超格子反射強度の測定値に、隣接する基本反射強度の計算値を測定値で割った値を掛け算した。この補正のための係数は回折計の角度によって変化する。その係数が回折計の角度に対して滑らかに変化する事を確認した。

LSMO の超格子反射は主反射から $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 離れた位置のみ観測された。LSMO の超格子反射である $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 反射強度は、Fig. 4 に示したように、Mn 吸収端、La 吸収端近傍で入射 X 線エネルギーに依存しなかった。この結果は、両方の吸収端で強い変化を示した主反射の結果と対照的であり、酸素のみが立方ペロブスカイト構造の対称性を破っていることを意味している。この追加情報を得た上で、バルクでの空間群 $Pbnm$ を仮定して酸素の歪み量を見積もった。LSMO の場合、この空間群で期待されるより厳しい消滅則があり、本当の空間群はより高い対称性を持っていると期待される。しかし、ここでの目的は飽くまで“ MnO_6 歪みがどうなっているか知る”事であるので、正しい対称性が何であるかは追及しない。ここまでの情報から、面内酸素 (O2) の z と、頂点酸素 (O1) の x のみが 0 でない値を持つ事がわかった。この二つのパラメータを、7 つの超格子反射強度を測定して見積もった。その結果として、平たく歪んだ MnO_6 八面体が、 $Mn-O2-Mn$ 角 169° で繋がった構造を得た。

同様の測定を PSMO と NSMO に対しても行った。これらの膜では、主反射から、 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 、及び $(00\frac{1}{2})$ 離れた位置に超格子反射が観測された。LSMO と同様に、 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 反射には希土類からの散乱振幅が含まれないが、LSMO に

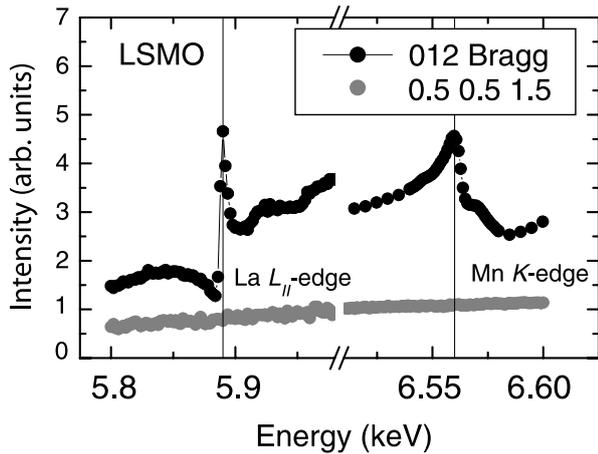


Figure 4 Incident x-ray energy dependence of 012 Bragg and $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}$ superlattice reflections of LSMO. Fundamental reflection intensity has sharp change at both La and Mn absorption edge while superlattice intensity has no change.

見られなかった $11\frac{3}{2}$ 反射には希土類からの散乱振幅が含まれていた。この結果から、この二つの膜では LSMO とは異なり希土類サイトの変位が存在することがわかった。LSMO に比べると原子変位がやや複雑に生じているため、より多くの超格子反射強度を集め、01-Mn-O2 角と二つの Mn-O2 距離に拘束条件を課す事で歪み量を求めた。結果は Fig. 7 の横軸の通りである。

八面体の形状を表現するのに必要な Mn-O1 距離、Mn-O2 距離をそれぞれ $d(\text{Mn-O1})$, $d(\text{Mn-O2})$ と定義する。四つの膜の酸素位置を測った結果、 $d(\text{Mn-O1})/d(\text{Mn-O2})$ の大きさは c/a と最大で 0.5% 異なることがわかった。今回の測定は c/a で 3% の範囲の比較であるので、この差は小さくない。しかしながら、どちらの基準で見てもひずみが大きい順に並べると SMO, NSMO, PSMO, LSMO となり、順位が変わるほどの変化はなかった。

4.2 散乱因子の異方性の測定

次に、散乱因子の異方性を調べた。全ての Mn 原子が同じ異方的散乱因子を持っている場合、その異方性は主反射に反映される。主反射から散乱因子の異方性を求める手法は干渉法と呼ばれている。詳細は文献 [9, 10] をご覧いただくとして、ここでは直感的な話に留める。この手法は、直線偏光の X 線が入射したときに、散乱因子が異方的な場合、散乱 X 線の偏光が回転する事を利用する。Fig. 5 を使って 101 反射を測定する場合を考えよう。入射 X 線は横向きの直線偏光 (a) であるが、これは (b) に示した二つの成分 α, β に分けることができる。101 反射を起こす時には (b) 下段のような原子面に X 線は入射する。散乱因子が異方的であれば (c) 上段のような、等方的であれば下段のような散乱因子で X 線は散乱される。その結果、散乱される X 線は (d) のような偏光特性を持つ。散乱因子が等方的であれば偏光は回転しないが、異方的であれば回転するのがわかるだろう。この偏光の回転量を偏光解析装置 (X 線に対する偏光板の役割を果たす。我々は散乱角が 90 度程度

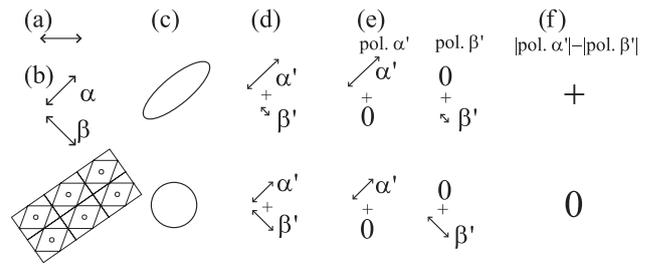


Figure 5 Schematic view of the interference method. (a) Polarization of incident x-ray. (b) Two components of incident polarization and atomic arrangement of 101 Bragg diffraction. (c) Anisotropic- and isotropic structure factor. (d) Polarization and amplitude of scattered x-ray. (e) That after polarization analysis. (f) Subtraction of the two polarimeter arrangement.

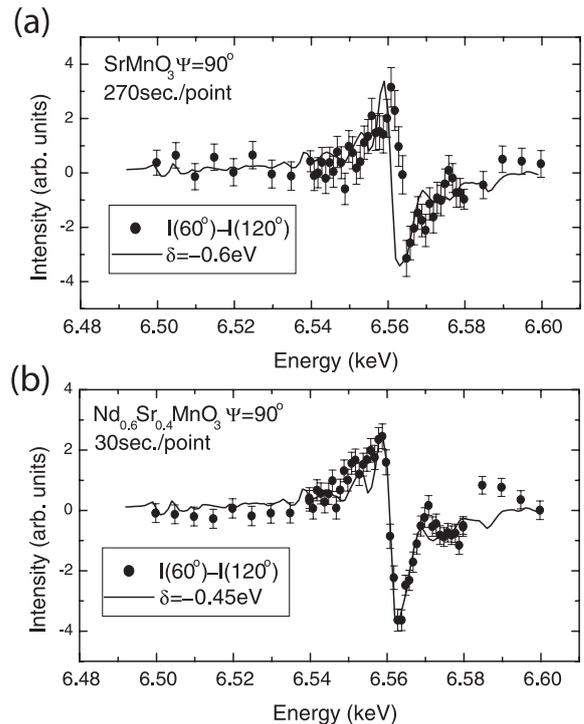


Figure 6 (a) Difference of the measured intensity of SrMnO_3 102 Bragg reflection between polarimeter angle $\phi_A=60^\circ$ and 120° as a function of E . This result shows that the atomic scattering factor of the Mn^{4+} is anisotropic. (b) That of $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$.

になるアナライザ結晶を用いる装置を使っている) を用いて測定する。(e) に示したように、 α', β' のみを取り出す 2 種類の角度に偏光板を置いて測定すると、偏光板を通過する X 線の量は散乱因子が異方的な場合のみ差が生じ、偏光の回転度を通して散乱因子の異方性の度合いを測定することができる (f)。

干渉法の実験は KEK PF の BL-9C で行った。実験では偏光解析装置の角度は 60° と 120° で行い、その差 $I_{60}-I_{120}$ を測定した。SMO と NSMO に対して得られた $I_{60}-I_{120}$ を、エネルギーの関数として Fig. 6 に示した。この結果を解析するためには各元素の散乱因子が必要である。Mn の散乱因子の異常分散項 f'' を得るために SrMnO_3 粉末の吸収スペクトルを測定し、 f' は得られた f'' を Kramers-Kronig 変換することで得た。Mn の f', f'' は面内と面に垂直方向で異方的

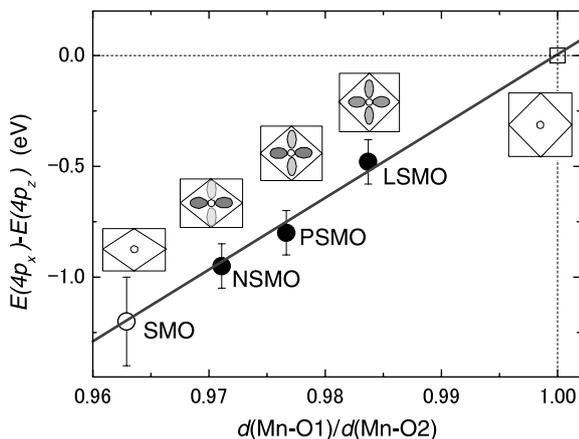


Figure 7 $4p$ level splitting δ as a function of the lattice constant c . This result indicates that the anisotropy of the form factor is caused by the lattice distortion of the MnO_6 octahedra, and the effect of the existence of the e_g electron is negligible.

であるので, $f(E \pm \delta)$, $f^*(E \pm \delta)$ でこれらを近似した。La, Nd, Pr, Sr, O の散乱因子の通常項, 異常分散項の値は文献 [13] を用いた。実験結果と合うように δ の大きさを決め, 散乱因子の異方性の大きさを δ で表した。 δ は $4p$ レベルのスプリットの大きさをあらわすと期待できる。

こうして求めた 4 つのサンプルの $4p_x$ と $4p_z$ のエネルギー差 ($=2\delta$) を, 八面体の歪みを表す量 $d(\text{Mn-O1})/d(\text{Mn-O2})$ の関数としてプロットした結果が Fig. 7 である。 Fig. 2 と比較すればわかるとおり, Coulomb 機構の大きさは JT 機構のそれに比べて無視できるほど小さい事がわかった。

5. おわりに

この結果から, Mn 酸化物系では $1s-4p$ 遷移に対応する原子散乱因子の異方性は格子のひずみに起因し, e_g 電子の存在は実験精度の範囲で影響を及ぼさないことがわかった。つまり, この系に対する共鳴 X 線散乱による軌道の観測法は, 特定元素の周囲の配位子の位置から軌道の状態を議論するのと同様の軌道観測法であると言える。

この研究は, 澤博助教授 (PF), 中村優男氏 (東大院工), 和泉真講師, 宮野健次郎教授 (東大先端研) との共同研究です。また, 村上洋一, 中尾裕則, 木山隆, 大隅寛幸, 石原純夫の各氏には, 多くの議論を頂きました。ここに記して深謝します。全ての実験は PF 共同利用課題 2001G250 の下で行われました。

引用文献

- [1] Y. Wakabayashi, H. Sawa, M. Nakamura, M. Izumi and K. Miyano, Phys. Rev. B **69**, (2004) 144414.
- [2] 今回の話題に近い例として D. H. Templeton and L. K. Templeton, Acta Cryst. A **42**, (1986) 478.
- [3] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **80**, (1998) 1932.
- [4] S. Ishihara and S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **80**, (1998)

3799.

- [5] I. S. Elfimov, V. I. Anisimov and G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **82**, (1999) 4264.
- [6] V. E. Dmitrienko, E. N. Ovchinnikova and K. Ishida, JETP Lett. **69**, (1999) 938.
- [7] M. Takahashi and J. Igarashi, Phys. Rev. B **65**, 205114(2002).
- [8] K. Nakamura, T. Arima, A. Nakazawa, Y. Wakabayashi and Y. Murakami, Phys. Rev. B **60**, (1999) 2425.
- [9] T. Kiyama, Y. Wakabayashi, H. Nakao, H. Ohsumi, Y. Murakami, M. Izumi, M. Kawasaki and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, (2003) 785.
- [10] H. Ohsumi, Y. Murakami, T. Kiyama, H. Nakao, M. Kubota, Y. Wakabayashi, Y. Konishi, M. Izumi, M. Kawasaki and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. **72**, (2003) 1006.
- [11] M. Nakamura, M. Izumi, N. Ogawa, H. Ohsumi, Y. Wakabayashi and K. Miyano, Cond-mat/0402547.
- [12] M. Izumi, Y. Konishi, T. Nishihara, S. Hayashi, M. Shinohara, M. Kawasaki and Y. Tokura, Appl. Phys. Lett. **73**, (1998) 2947.
- [13] S. Sasaki, KEK Rep. **88-14**, (1989) 1.

(2004 年 4 月 13 日原稿受付)

著者紹介

若林裕助 Yusuke WAKABAYASHI



物質構造科学研究所 助手
〒305-0801 茨城県つくば市大徳1-1
TEL 029-879-6025
FAX 029-864-3202
e-mail: yusuke.wakabayashi@kek.jp

略歴: 2000 年度日本学術振興会特別研究員 (DC2)。2001 年慶應義塾大学大学院理工学研究科博士課程修了, 同年千葉大学大学院自然科学研究科助手。2002 年物質構造科学研究所助手。博士 (理学)。最近の研究: 強相関電子系を回折実験で調べる。最近は擬一次元系の散漫散乱の解析に, 共鳴散乱を組み合わせせてみている。