

平成 30 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02038

研究課題名(和文)量子ビームを用いた超精密構造解析による価電子イメージング

研究課題名(英文)Imaging of valence electrons by ultra accurate crystal structure analysis using quantum beam

研究代表者

木村 宏之(Kimura, Hiroyuki)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：50312658

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,800,000円

研究成果の概要(和文)：物性発現を担っている物質中の価電子について、その空間分布を実験的に可視化することが本研究の目的であった。そのための手段として、放射光・X線・中性子という量子ビームを用いた超精密結晶構造解析の実験手法とデータ解析手法を飛躍的に発展させた。これにより、今まで同手法では捉えられなかった価電子の異方的な空間分布を可視化することに成功した。この成果は物性研究分野のみならず、結晶学分野にも大きなインパクトを与えた。

研究成果の概要(英文)：Our research project have been aiming to visualizing experimentally of valence electrons in the material. In order to achieve this project, we have developed experimental as well as analysis method for ultra accurate crystal structure analysis. By these developments, we have succeeded in visualizing anisotropic valence electron distribution which was impossible to visualize of far.

研究分野：固体物理学，構造物性学

キーワード：電子密度解析 結晶・磁気構造解析 X線・放射光・中性子回折

1. 研究開始当初の背景

近年盛んにその基礎物性が研究され応用にも結びついている、遷移金属酸化物が示す巨大磁気抵抗効果や巨大電気磁気効果等の巨視的外場応答は、結晶固体内の電子の持つ電荷・軌道・スピンの自由度の共奏と競合がもたらす相転移現象である。一方“柔らかい”格子を持つ分子性結晶でも、超伝導・磁性・誘電性等様々な巨視的現象が次々と発見されているが、これらは、1分子が持つ内部自由度(変形・価数・スピン)と分子間相互作用の、共奏と競合により引き起こされる。これらの自由度の変化は、微視的には価電子分布の変化として現れる。前者は、あるスピン・軌道角運動量を持つ価電子の、固有エネルギー及び運動量(時空間構造)の変化であり、後者はフロンティア軌道、即ち最高占有分子軌道と最低非占有分子軌道上の π 電子分布の変化である。これらの価電子分布の変化は、原子間(分子内)の結合長、結合角度の変化によって間接的に検出可能であり、量子ビームによる精密結晶構造解析は、この間接的な情報を与える重要な手法として発達し、様々な物質に適用されてきた。しかし最近の量子ビームの高輝度化(高束化)、そして多極子展開法、最大エントロピー法(MEM)等の解析・可視化手法の発展により、単に原子座標を決定するという従来の構造解析のレベルを超え、固体中の全電子の空間密度分布が高精度で観測されるようになってきている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、中性子・放射光・X線を用いた価電子可視化手法の確立である。全電子密度分布の中から、価電子密度分布のみを引き出して可視化するには、固体中の全原子密度分布から全原子核密度分布と全電子密度分布を分離し、更に全電子密度分布を内核電子密度分布と価電子密度分布に分離しなければならない。近年我々は、中性子構造解析を用いて原子核密度分布を、X線構造解析を用いて電子密度分布を可視化する試みを行ってきた。

本研究ではこれらの手法を更に発展させ、 t_{2g} , e_g 軌道秩序系物質における電荷・スピン・軌道秩序の微視的メカニズムの解明を目指す。この系ではヤーン・テラー相互作用とスピン・軌道相互作用の拮抗により、様々な非自明な秩序相が現れる。理論的にはどの相が安定になるかが計算されているが、実験的には観測されていない。その理由は、どちらの相互作用も格子歪みを与える為、歪みを通した間接的な観測方法では両者の寄与の分離は不可能だからである。価電子密度分布の可視化により、どちらの相互作用が支配的になるかが実験的に明らかにできる。

更に、中性子・放射光・X線とミュオンを相補利用し、反強磁性と強誘電性が共存し、互いの秩序変数が強く結合するマルチフェロイック物質における電気磁気効果の微視的起

源の解明を目指す。近年、この起源について、酸素サイトのスピン偏極が重要であるとの指摘がされているが、実験的に確かめられていない。放射光とミュオンを相補利用することで、酸素サイトの磁性情報を抽出し、電気分極と酸素サイトの磁気モーメントとの関係を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、放射光・X線・ミュオンを用いて下記の実験を行い、価電子密度分布の可視化、元素選択的な磁気秩序観測、局所磁気モーメントの観測を行った。下記に具体的な研究項目を示す。

- (1) 放射光を用いた超精密単結晶構造解析による電子ドーピング型高温超伝導体の結晶構造研究
- (2) 軌道秩序を示すスピネル型酸化物 MnV_2O_4 の価電子密度分布の直接観測
- (3) 軟・硬 X線共鳴散乱によるマルチフェロイック物質 $SmMn_2O_5$ の磁性と強誘電性の研究
- (4) 軟 X線共鳴散乱と μ SR の相補利用によるマルチフェロイック RMn_2O_5 における酸素磁性の観測
- (5) X線回折における多電子系波動関数解析方法の開発

4. 研究成果

以下では3. で挙げた項目のうち、代表的な結果(1)及び(3)について、得られた結果と成果を示す。

- (1) $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ (PCCO)は、(Pr,Ce)Oブロック層と CuO_2 二次元面が積層した、頂点酸素を持たないT'-構造を持つ銅酸化物である(Fig. 1(a) 参照)。ブロック層の3価のPrイオンを4価のCeイオンで置換する事により CuO_2 面に電子キャリアがドーピングされ、超伝導体となる。この系は電子をドーピングするだけでは超伝導は出現せず、還元アニールによって過剰酸素を除去する事で始めて超伝導相が現れる。何故過剰酸素の除去が電子ドーピング超伝導に必須であるかはまだ明らかにされておらず、結晶構造、電子状態、磁性等、様々な観点で還元アニール効果と超伝導の関係について研究が行われている。中性子構造解析により、還元アニールをしないas-grown試料では、過剰酸素が CuO_2 面の頂点酸素の位置にあり、アニールによってそれが除去されて超伝導が発現するという結果が報告されている。一方でas-grown状態ではCuの欠損があるためにクーパ対形成が阻害されているが、還元アニールにより $(Pr,Ce)_2O_3$ の不純物相が相分離して析出される結果、Cuの欠損が補償されて超伝導が発現するとの主張がなされている。しかしながらこれらの解釈の元になっている結晶構造解析の精度が全く不十分であるがために、未だに推測の域を出ず、議

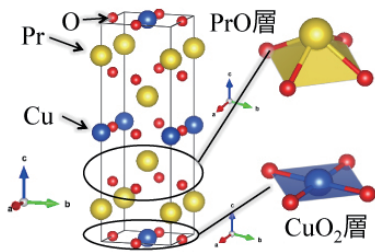


Fig. 1(a) Crystal structure of T'-structure.

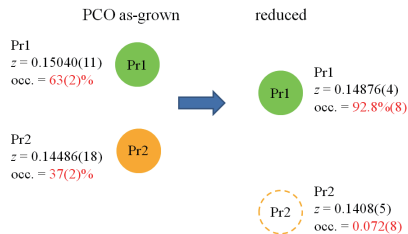


Fig. 1(b) Site occupancy of two split Pr sites in Pr_2CuO_4 . 論が混沌としたままになっている. 今回我々は, 多重散乱を回避して試料からの X 線回折強度を正確に測定することにより, 電子ドープ型高温超伝導体における還元・酸素アニールに対する結晶構造変化を詳細に調べた. 今回はCeをドープしない母物質 Pr_2CuO_4 (PCO) について, as-grown, 還元アニール, 酸素アニール単結晶試料を用いて, 結晶構造解析のデータを放射光施設 Photon Factory の BL-14A で取得し, 解析をおこなった. いずれの結晶でも, 構造解析の精度の指標となる信頼度因子 (R 因子) が 1.5 % 以下という, 極めて高いレベルでの解析に成功した. これまでの結果が $R > 5\%$ であったことを考えると, 本研究の手法が如何に強力であるかが分かる.

これまでの報告では, 希土類の Pr サイトは結晶学的に 1 種のサイトしか存在しないとされていたが, 我々の結果は, As-grown 試料では, c 軸方向に僅かに座標位置が異なる 2 サイトを仮定しなければ構造が正しく解けない事を示した. 更に還元アニールを施すと, 2 サイトの存在比に著しく偏りが生じ, 従来通りのほぼ 1 サイト構造を持つ事が明らかになった (Fig. 1(a) 参照). 再び酸素アニールを施す事で, 2 サイト構造が可逆的に出現する事も分かった. 還元アニール試料では, 母相の T' 構造以外に, Cu を含まない Pr_2O_3 の構造が「可逆的に」析出されている事が知られている. 今回の我々の結果は, As-grown 試料において観測された 2 サイトの希土類のうちの片方が, 還元アニールによって Pr_2O_3 になることを示唆している. 即ち, 超伝導を示さない as-grown および酸素アニール試料では異なる 2 種の PrO ブロック層が相分離で共存し, 超伝導を示す還元アニール試料では Pr_2O_3 が析出する事により, 電子キャリアを供給する PrO 層が単一 (均一) になる, という事を示している.

(2) スピネル型酸化物 MnV_2O_4 は, $T = 53\text{ K}$ 以下で V^{3+} の $3d^2$ に由来する縮退した電子軌道が軌道秩序を示す. 同時に, 空間群が $Fd-3m$ から $I4_1/a$ に構造相転移を起し, 非共線的なフェリ磁性体へと磁気相転移を起こす. しかしこの V^{3+} の軌道秩序の詳細に関して, 実験及び理論の両面からいくつか報告があるが, 未だ統一的な見解は得られていない. また, 最近では VO_6 八面体の $[111]$ 方向への三方晶歪の重要性が指摘されているが, 直接的な実験的証拠は得られていない. 本研究では, この $[111]$ 方向への三方晶歪と軌道秩序の関連を調べるため, 高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory において, 超精密結晶構造解析による価電子密度分布の直接観測を試みた. 我々のグループでは, 多重散乱回避測定による結晶構造解析の超高精度化を進めており, 軌道秩序物質 YTiO_3 では Ti^{3+} イオン中の d 電子 1 個の異方的な価電子密度分布の可視化に成功している. 本研究では, この手法を MnV_2O_4 に適用し, Mn^{2+} サイトと V^{3+} 近傍の電子密度分布の可視化を試みた.

Figure 2(a) に示したのが観測データから MnO_4 四面体の球体モデルを引いた差フーリエ合成図である. 差フーリエ合成に用いたモデルは等方的な電子密度の中性 Mn 原子であるので, この図は電子密度の異方性を反映する. 黄色で示された正の残渣電子密度が酸素イオン O^{2-} の結

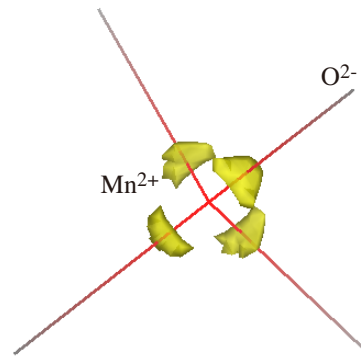


Fig. 2 (a) Differential electron density distribution around Mn^{2+} site. Positive density is displayed by yellow color.

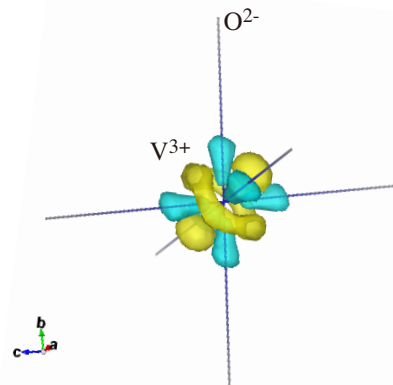


Fig. 2 (b) Differential electron density distribution around V^{3+} site. Positive and negative density is displayed by yellow and blue color, respectively.

合方向に向いており，Mn-O のイオン結合に特徴的な電子密度分布の異方性を定性的に表している．一方 fig. 2 (b)は観測データから VO₆ 八面体の球体モデルを引いた差フーリエ合成図である．図中の電子密度の正負はそれぞれ黄色，水色で表現されている．V³⁺のホール軌道が O²⁻ 結合方向に伸びており，電子密度は結合方向を避けるようにイオンの周りのリング状のものと[111]方向の延長線上に集中していることがわかる．このことから[111]方向への歪みがこの電子密度にも顕著に表れていることが分かった．価電子分布をここまで高精度に鮮明にかしめた例は過去に無く，物性研究分野のみならず，結晶学分野においても大きなインパクトを与える結果となった．

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① T. Nagata, P.-E. Janolin, M. Fukunaga, B. Roman, K. Fujiwara, H. Kimura, J.-M. Kiat, and N. Ikeda, Electric spontaneous polarization in YbFe₂O₄, Appl. Phys. Lett. **110**, 査読有, (2017) 052901/1-4. DOI: 10.1063/1.4974994
- ② Y. Ishii, S. Horio, M. Mitarashi, T. Sakakura, M. Fukunaga, Y. Noda, T. Honda, H. Nakao, Y. Murakami, and H. Kimura, Observation of magnetic order in multiferroic SmMn₂O₅ studied by resonant x-ray magnetic scattering, Phys. Rev. B **93**, 査読有, (2016) 064415/1-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.064415
- ③ T. Ohhara, R. Kiyonagi, K. Oikawa, K. Kaneko, T. Kawasaki, I. Tamura, A. Nakao, T. Hanashima, K. Munakata, T. Moyoshi, T. Kuroda, H. Kimura, T. Sakakura, C.-H. Lee, M. Takahashi, K. Ohshima, T. Kiyotani, Y. Noda, and M. Arai, SENJU: A new time-of-flight single-crystal neutron diffractometer at J-PARC, Journal of Applied Crystallography **49**, 査読有, (2016) 120-127. DOI: 10.1107/S1600576715022943

[学会発表] (計 73 件)

- ① Y. Noda, H. Kimura, Polarization and spin order pattern of multiferroic RMn₂O₅ based on a magnetic space group, **Invited talk**, International Meeting on Ferroelectricity, 2017.
- ② H. Kimura, Structural formation/deformation by oxygen reduction in T'-type high-T_c cuprates, **Invited talk**, The research forefront of high-T_c cuprates, 2017.
- ③ 木村宏之, T型銅酸化物超伝導体母物質

RE₂CuO_{4+δ} (RE = Nd, Pr)の還元アニール前後での構造変化, **招待講演**, 金研ワークショップ 銅酸化物高温超伝導研究のフロンティアとその周辺物理, 2017.

- ④ H. Kimura, Microscopic magnetism and ferroelectricity in Multiferroic RMn₂O₅ (R = Bi, Y, rare-earth) studied by a complimentary use of neutron and X-ray scattering, **Invited talk**, The Joint RCBJSF-IWRF Conference, 2016.
- ⑤ H. Kimura, Microscopic magnetism and ferroelectricity in Multiferroic RMn₂O₅ (R = Bi, Y, rare-earth) studied by X-ray resonant scattering, **Invited talk**, Annual World Congress of Smart Materials-2016, 2016.
- ⑥ 坂倉輝俊, 木村宏之, 野田幸男, 石川喜久, 岸本俊二, 竹中康之, 田中清明, 十倉好紀, 宮坂茂樹, 価電子波動関数を捉える次世代 X 線回折技術の開発, **シンポジウム講演**, 日本物理学会秋季大会, 2016.
- ⑦ 木村宏之, 中性子・X 線・ミュオン相補利用による Mn125 系マルチフェロイック物質の磁性・構造研究, **招待講演**, CMRC 研究会「量子ビームを用いた多自由度強相関物質における動的交差相関物性の解明」, 2016.
- ⑧ 木村宏之, 高温超伝導体母物質 Pr_{2-x}La_xCuO₄ の単結晶精密結晶構造解析, **招待講演**, 金研研究会「量子ビーム物性研究の展開」, 2015.
- ⑨ 木村宏之, 超精密結晶構造解析による価電子の可視化, **招待講演**, PF 研究会「次世代放射光光源を用いた構造物性研究への期待」, KEK, 2015.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]

該当無し

6. 研究組織

(1)研究代表者

木村 宏之 (KIMURA, Hiroyuki)
 東北大学・多元物質科学研究所・教授
 研究者番号：50312658

(2)連携研究者

鬼柳 亮嗣 (KIYANAGI Ryoji)
 日本原子力機構・J-PARC センター・研究員
 研究者番号：50521770

坂倉 輝俊 (SAKAKURA Terutoshi)
 東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：30611785

(3)研究協力者

野田 幸男 (NODA, Yukio)

東北大学・多元物質科学研究所・名誉教授

研究者番号：80127274