

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ~ 2012

課題番号：23654117

研究課題名（和文）

共鳴電子線散乱法の開発およびマンガン系ペロブスカイト酸化物の軌道秩序解析への応用

研究課題名（英文）

Development of electron resonance inelastic scattering and its application to orbital order analysis of perovskite manganese oxides

研究代表者

齋藤 晃 (SAITOH KOH)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：50292280

研究成果の概要（和文）：本研究は、電子線の内殻励起非弾性散乱をもちいて種々の強相関電子系物質における d 電子軌道の配向秩序を解析する新しい手法を開発し、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果など種々の興味深い物性を示すマンガン系ペロブスカイト酸化物の電荷・軌道秩序状態における d 電子軌道の配向秩序の観察を試みたものである。成果は以下の通りである。

① $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の Mn-L 殻励起をともなう非弾性散乱図形を取得し、従来報告されてきた CE 型だけでなく、CE 型と矛盾する非弾性散乱図形が観察された。② 収束電子回折をもちいた空間群決定を行い、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の空間群が $Pnmm$ であると決定した。この空間群決定の結果をもとに配向秩序の新しいモデルを提案した。

研究成果の概要（英文）：The present research study is aimed to develop a method to analyze the orbital order of d-electrons in strongly-correlated electron systems by inelastic scattering accompanied by inner-shell excitation and to apply the method to Mn-perovskite oxides, which show a variety of electronic properties such as high-temperature superconductivity, giant magnetoresistivity, etc. The following results are obtained. ① The space group of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ is determined to be $Pnmm$ by convergent-beam electron diffraction. ② The hole state of $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ shows significant anisotropy in inelastic scattering patterns accompanied by Mn-L shell excitation. Two kinds of anisotropies are observed, one of which is consistent to the CE type orbital-order model, whereas the other is inconsistent to the model. A new model of the orbital order is proposed on the basis of the space group of $Pnmm$ and the inelastic scattering anisotropy.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：強相関系、電荷・軌道秩序、ペロブスカイト Mn 酸化物、電子線非弾性散乱、電子エネルギー損失分光

1. 研究開始当初の背景

高温超伝導や巨大磁気抵抗効果を示す強相関電子系物質群では、構成元素である遷移金属原子の電荷およびスピンの秩序、さらには d 電子の軌道配向秩序がその特異な物

性の発現と密接に関わっていると考えられており、その電荷および軌道配向の秩序を決定が極めて重要である。

軌道秩序観察の方法としては、吸収端を利用した回折法である「共鳴 X 線散乱法」が

有効な手法として利用されている。吸収端では、結晶中の内殻電子の励起・緩和過程をともなって回折が起こるため、励起状態の電子軌道の配列、すなわち「軌道秩序」を反映した消滅則が現れることが期待される。しかしながら、同様の消滅則は結晶場の対称性の変化によっても現れ得るため、実験結果の解釈はそれほど直接的ではない。また、解析領域がマイクロスケールであり、均質な単結晶試料が必要であること、大型放射光施設が必要であることなどの問題も挙げられる。

吸収端を利用した回折実験は、エネルギーフィルターを搭載した電子顕微鏡でも行なうことができる。電子線の場合、非弾性散乱過程は内殻電子の励起過程のみをともなうため、X線に比べて解釈がより直接的である。また、電子顕微鏡の「高空間分解能ミクロスコーピー」および「ディフラクトメトリー」の機能を生かしながら、試料の数ナノメートルの領域を選択して非弾性散乱図形を取得することができるため、ナノメートルオーダーの単ドメインから散乱強度を得ることができる。

電子線をもちいたこの種の実験はこれまでほとんどなされていなかったが、2005年のカナダのG. Botton博士によるグラファイトK吸収端での散乱図形の異方性の観察を契機に、申請者のグループによるカーボンナノチューブの状態密度の π , σ 成分分離、Bi系高温超伝導体におけるCuのホール状態の $d_{x^2-y^2}$, $d_{3z^2-r^2}$ 軌道の成分分離など、種々の物質での応用研究が始まりつつある。

図1は $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の結晶構造の模式図である。図中の八面体は中心および頂点にそれぞれMnおよび酸素が配置した O_6 八面体を表す。また破線の立方体は頂点にNdおよびSrが配置したペロフスカイト基本構造の単位胞である。 O_6 八面体は傾いて配列しており、実線で表した $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ の直方体を単位胞とする超構造を形成している。ここで a_p はペロフスカイト基本構造の格子定数を表す。

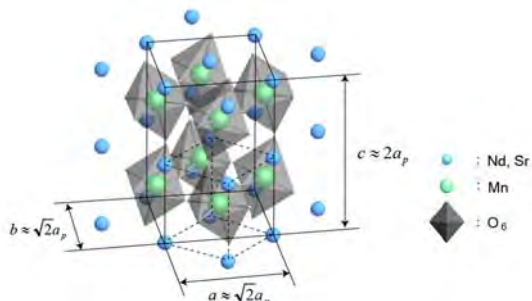


図1： $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の結晶構造の模式図。点線で表す立方体はペロフスカイトの基本単位胞である。実線の直方体は、この結晶の単位胞を表す。この単位胞は、基本単位胞の $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 倍の超構造をもつ。

$\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の軌道秩序構造を図5.15に示す[14]。バルクではCE型、基板上に成長させた薄膜ではAP型の軌道秩序が形成されることがこれまでに報告されている。CE型の軌道秩序構造の単位胞は $a \approx 2\sqrt{2}a_p$, $b \approx \sqrt{2}a_p$, $c \approx a_p$ であり、AP型では $c \approx 2a_p$ となっている。

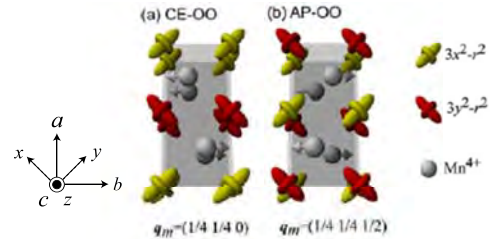


図2： $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の2つの軌道秩序状態の模式図。図1に示す室温相にくらべて、a方向に2倍の超構造を形成している。

2. 研究の目的

本研究は、電子線の内殻励起非弾性散乱をもちいて種々の強相関電子系物質におけるd電子軌道の配向秩序を解析する新しい手法(共鳴電子線散乱法)を開発し、高温超伝導や巨大磁気抵抗効果など種々の興味深い物性を示すマンガン系ペロブスカイト酸化物の電荷・軌道秩序状態におけるd電子軌道の配向秩序をナノメートルオーダーの空間分解能で決定しようとするものである。

3. 研究の方法

本研究は、電子線による「内殻励起非弾性散乱」と「回折法」を組み合わせ、電子軌道の配向秩序を決定する。内殻励起をともなう非弾性散乱では、原子散乱因子の異常分散項が励起終状態軌道の対称性を反映して異方的になるため、弾性散乱による回折図形とは異なる消滅則が現れることが期待される。このことから申請者は、弾性散乱および非弾性散乱で得た回折図形の消滅則を比較することで、軌道配向秩序が決定できる。

3.1 試料の作製

試料はフローティングゾーン法で作製された。単結晶のインゴットを砕いたものをエタノールを加えたメノウ乳鉢の中で更に粉碎した。これを超音波洗浄機を用いて十分に分散させたものを、TEM観察用のCuメッシュ、カーボン膜付きマイクログリッドに滴下することで作製した。図3は作製した $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 試料の低倍TEM像および高分解能電顕像である。図4は磁化測定の結果を示している。測定はゼロ磁場の下で10K

まで温度を下げ、その後 5000Oe の磁場を印加し温度を上げながら 350K まで磁化測定を行った。170K 近傍から鋭いピークが立ち上がり、その後ゆるやかに磁化を減少させて 280K 近傍において再び磁化が消失している。

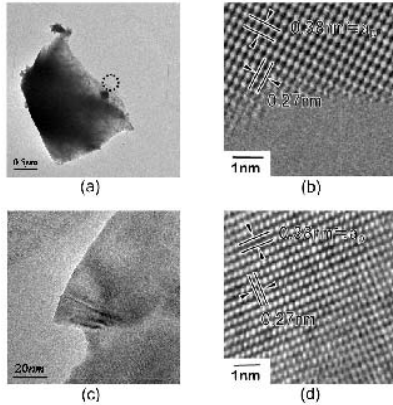


図 3 : $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の低倍 TEM 像および高分解像像。

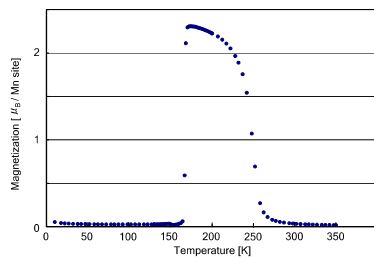


図 4 : 磁化の温度依存性。

3.2 空間群決定

空間群の決定は収束電子回折(CBED)法をもちいて行った。収束電子回折法とは、収束角 10mrad 程度で円錐状に収束した電子線を試料に入射し、ディスク状の回折強度からなる回折図形を得る手法である。回転対称および鏡映対称のみならず、電子線の動力学回折効果により、中心対称の有無まで判別することができる。このため、32 の点群をすべて判別することができる。また、映進面およびらせん軸の有無が判別できるため、左右掌の判別等を除いた空間群の判別が可能である。

本研究では、透過型電子顕微鏡を加速電圧 120kV でもちい、[100], [010], [001], [110]入射で制限視野電子回折図形および CBED 図形を取得した。照射領域は直径約 10nm とした。回折図形の撮影にはイメージングプレートをもちいた。低温相の空間群決定には、2 軸傾斜室素冷却試料ホルダーをもちいた。

3.3 非弾性散乱実験

軌道秩序の観察には、本研究課題で開発し

た。エネルギー選択回折図形の観察手法により行った。電子エネルギー損失分光法により、Mn の L 殻吸収端が明瞭に現れていることを確認した試料に対して、本手法を適用した。Mn の L 殻励起にともなう非弾性散乱図形の異方性を観察するため、エネルギー選択幅 1eV とし、エネルギーステップを 1eV とし、エネルギー損失 2eV ~ 7eV での非弾性散乱図形を取得した。電子線の照射領域は約 100nm とした。エネルギー選択回折図形の取得には、CCD カメラを装備したポストコラム型エネルギーフィルター (Gatan Imaging Filter, Tredium) をもちいた。

4. 研究成果

4.1 空間群決定 (室温相)

図 5 は $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の室温での制限視野電子回折図形である。格子型による消滅則はみられず、格子型は単純格子(P)と決定した。

図 6 は $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の室温での収束電子回折図形である。[001]入射で得た図形は a 軸および b 軸に垂直な鏡映対称を示し、対称性は $2mm$ と表されます。[010]入射で得た図形は a 軸および c 軸に垂直な鏡映対称を示し、対称性は $2mm$ と表されます。[110]入射で得た図形は c 軸に垂直な鏡映対称を示し、対称性は m と表されます。これらの対称性から、点群は mmm と決定できた。

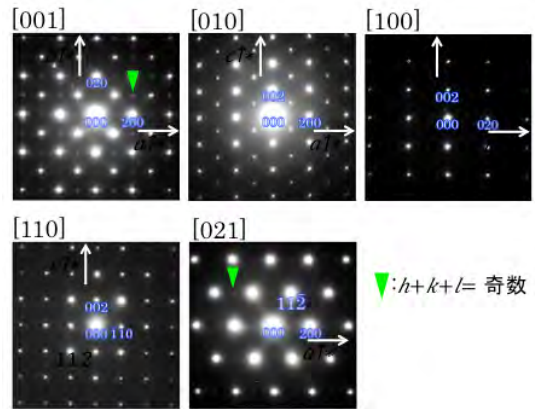


図 5 : $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 室温相の制限視野電子回折図形。

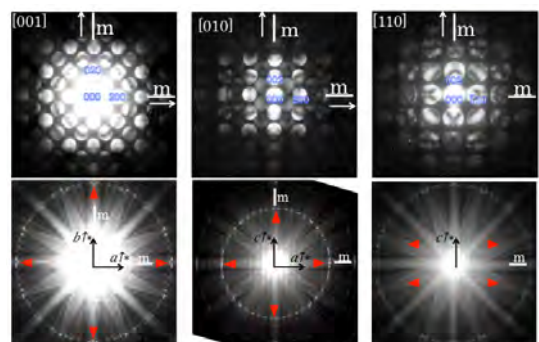


図 6 : $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 室温相の CBED 図形。

[001]入射で得た CBED 図形にみられる $h00$ および $0k0$ 反射ディスクに動力学的消滅線がみられた。このことから、 a 軸および b 軸に垂直な映進面かつ/またはらせん軸の存在していることが判明した。以上の結果を満たす空間群は、 $Pbam$, $Pnnm$ および $Pbnm$ である。

4.2 空間群決定 (低温相)

図 7 は 90K で得た $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の制限視野電子回折図形である。低温において、ピンクの矢印で示した反射が出現した。これらの反射は a 軸方向の周期が 2 倍になったことを示しており、CE 型の電荷・軌道秩序構造と整合する。この反射は [010] および [021] 入射においてみられる。今回の実験で得た回折図形には系統的な消滅則が存在しないことから格子型を単純格子 P と決定した。

図 8 は、90K において得た $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の CBED 図形である。[001]、[010] および [100] 入射で得た CBED 図形は、 a 軸、 b 軸および c 軸に垂直な鏡映対称を示し、いずれも対称性は $2mm$ と表される。

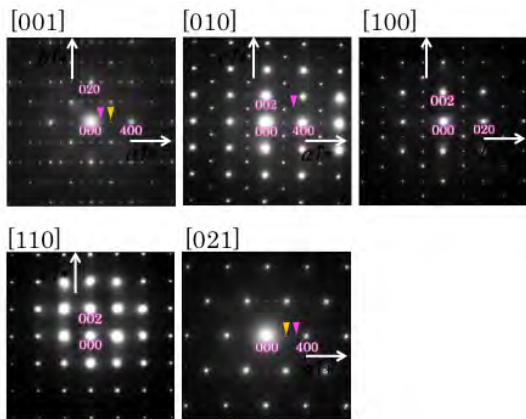


図 7 : $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 軌道秩序相の制限視野電子回折図形。

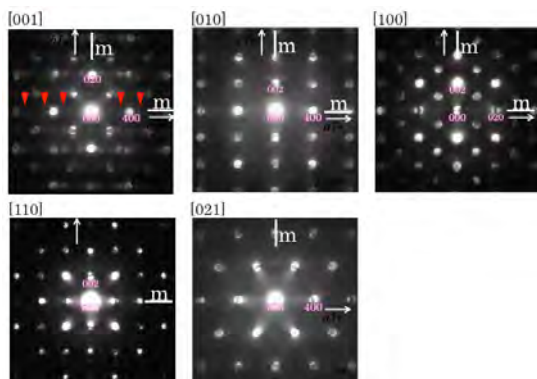


図 8 : $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 軌道秩序相の CBED 図形。

図 9 は、高次ラウエ帯反射まで含んだ CBED 図形である。[001]、[010] および [100] 入射で得た CBED 図形には、 a 軸、 b 軸および c 軸に垂直な鏡映対称が確認され、対称性はいずれも $2mm$ と表される。以上より点群を mmm と決定できた。

[001]入射で得た CBED 図形において $h00$ (h =奇数)の反射に動力学的消滅線がみられた。これは b 軸に垂直な映進面かつまたは a 軸に平行な 2_1 らせん軸の存在を示唆している。また、青色の矢印で示した $0k0$ (k =奇数)の反射に動力学的消滅線が見られないことから、 a 軸に垂直な映進面かつまたはらせん軸は存在しないことがわかる。[001]入射でも消滅則が存在しないので c 軸に垂直な映進面/らせん軸は存在しないことがわかる。

b 軸に垂直な映進面が a 映進面であるか n 映進面であるかを決定するために [100] 入射 CBED 図形の高次ラウエ帯反射に注目する。 b 軸上の HOLZ 反射には動力学的消滅線が現れていないが、 c 軸上の HOLZ 反射には、 $h+l$ =奇数の反射に A タイプの動力学的消滅線がみられる。格子型が P であること、点群が mmm であることを併せて考慮すると、この空間群は $Pmnm$ と決定することができる。

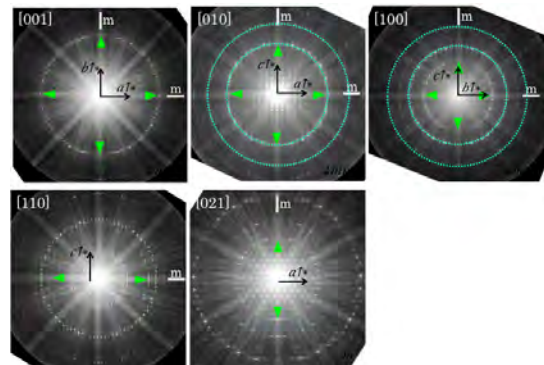


図 9 : $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 軌道秩序相の CBED 図形。

4.3 非弾性散乱シミュレーション

図 10(a) および 10(b) は、それぞれ $2p$ 軌道から $3d_{z^2-x^2}$ 軌道および $2p$ 軌道から $3d_{z^2-y^2}$ 軌道への励起をともなう非弾性散乱図形のシミュレーションである。図 10(c) は Mn^{4+} イオンにおいて $2p$ 軌道から e_g 軌道への励起をともなう非弾性散乱図形のシミュレーションである。各挿入図は内殻励起終状態波動関数を表す。結晶中に $3d_{x^2-y^2}$ サイト、 $3d_{y^2-z^2}$ サイト、 Mn^{4+} サイトは $1:1:2$ で存在するから、図 10(a),(b) および (c) をそれぞれ $1:1:2$ の割合で足し合わせると図 10(d) が得られる。これが、実際の実験で取得されることが予想される非弾性散乱図形である。この計算結果に見られるように、非弾性散乱図形は c^* 軸方向

に長い異方性を示すことが予想される。

図 11(a)は $2p$ 軌道から $3d_{x^2-y^2}$ 軌道、図 11(b)は $2p$ 軌道から $3d_{y^2-z^2}$ 軌道への内殻励起をともなう非弾性散乱図形のシミュレーションを示す。図 11(c)は Mn^{4+} イオンにおいて $2p$ 軌道から e_g 軌道へ励起する場合の非弾性散乱図形を示す。図 11 の場合と同様に、図 11(a)、11(b)および 11(c)をそれぞれ 1 : 1 : 2 の割合で足し合わせると図 11(d)が得られる。この計算結果に見られるように、非弾性散乱図形は a^* 軸方向に長い異方性を示すことが予想される。

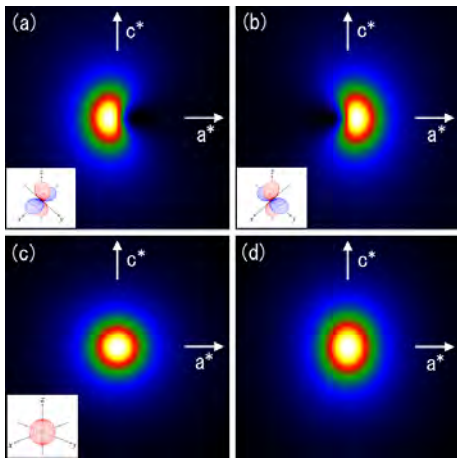


図 10 : これまでの報告で提案されている CE 型軌道秩序を仮定した $[100]$ 入射の非弾性散乱図形シミュレーション。各図の左下にある挿入図は非占有 d 軌道の模式図である。

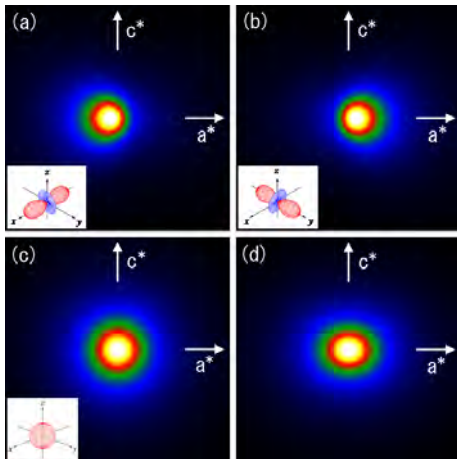


図 11 : 非占有軌道を $d_{x^2-y^2}$ として CE 型軌道秩序を仮定した $[100]$ 入射の非弾性散乱図形シミュレーション。各図の左下にある挿入図は非占有 d 軌道の模式図である。

4.4 非弾性散乱実験

図 12 は $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ の $Mn-L$ 殻吸収端での電子エネルギー損失スペクトルである。 $Mn-L_2$ 殻および L_3 殻からの励起に対応する 2

つのピークがみられる。4.5 節で述べる非弾性散乱図形の観察実験では、 L_2 殻励起の信号をもちいて行った。

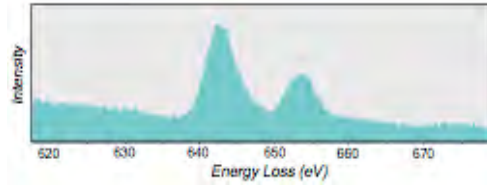


図 12 : $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ の $Mn-L$ 吸収端の電子エネルギー損失スペクトル。

図 13 は $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 室温相から $[010]$ 入射で得た $Mn-L$ 殻励起をともなう非弾性散乱図形である。室温において非弾性散乱図形に異方性が現れないことが確認された。この結果は室温において軌道秩序が形成されていないことを示していると考えられる。

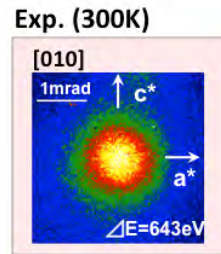


図 13 : $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 室温相から $[010]$ 入射で得た $Mn-L$ 殻励起をともなう非弾性散乱図形。

図 14 は $90K$ において $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ から $[010]$ 入射および $[001]$ 入射で得た $Mn-L$ 殻励起をともなう非弾性散乱図形である。 $[010]$ 入射で得た非弾性散乱図形は c 軸方向への伸びを示すものと、 a 軸方向への伸びを示すものとがみられた。 c 軸方向への伸びを示すものは、これまで提案されてきた $d_{x^2-y^2}$ 軌道のジグザグ配列による CE 型軌道秩序と符合する。しかしながら、 c 軸方向への伸びを示すものについては従来の CE 型秩序では説明できない。また、図 2 に示す AP 型等これまで提案された他の軌道秩序モデルも a 軸方向への伸びを示す異方的非弾性散乱を説明することはできない。

Exp. (90K)

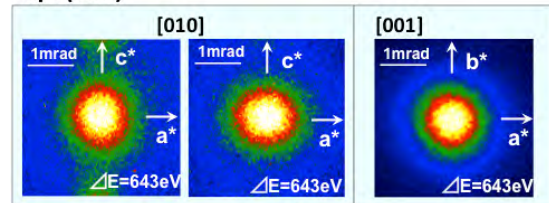


図 14 : $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 低温相から $[010]$ および $[001]$ 入射で得た $Mn-L$ 殻励起をともなう非弾性散乱図形。

a^* 軸方向への伸びを示す図形について考察する。非弾性散乱図形に a^* 軸方向への伸びが現れるためには、非占有 d 軌道の振幅極大方向が c^* 軸垂直方向を向いていなければならない。したがって、占有 d 軌道は、図 11 のシミュレーションで仮定したように振幅の極大が c^* 軸垂直方向を向くものとなる。

図 15 は、空間群 $Pmmm$ に属し、振幅の極大が c^* 軸垂直方向を向く d 軌道からなる軌道秩序のモデルである。 c^* 軸方向を向いた $d_{2,3,2}$ 軌道は矢印に示す方向に少し傾斜している。傾斜の方向は $a = 0.0$ および $a = 0.5$ で異なり、それらは b 軸に垂直な n 映進面で結ばれている。また、 a 軸および c 軸に垂直な鏡映対称をもっている。

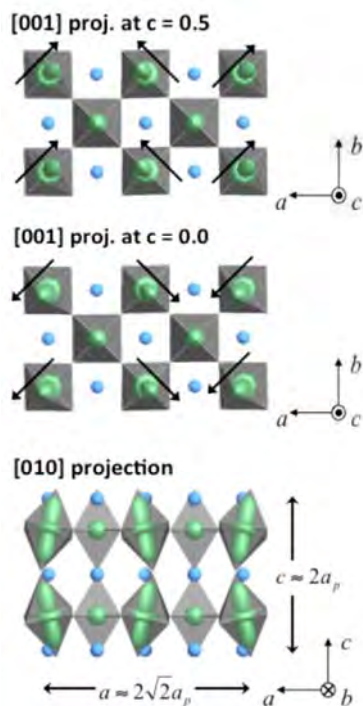


図 15: 軌道秩序の模式図。[001]投影の図では、 $c = 0.0$ および $c = 0.5$ の面内の軌道秩序を表し、[010]投影の図では、単位胞内の全軌道を投影したものを示している。

4.5 まとめ

電子線の内殻励起非弾性散乱をもちいて種々の強相関電子系物質における d 電子軌道の配向秩序を解析する新しい手法を開発し、 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の低温にみられる軌道秩序相における d 軌道の異方性を観察した。その結果、従来報告されてきた CE 型だけでなく、CE 型と矛盾する非弾性散乱図形が観察された。 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の空間群 $Pmmm$ の情報も併用して、新しい配向秩序モデルを構築した。

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 2 件)

- ① K. Saitoh, K. Momonoi, N. Tanaka, and S. Onari, "Observation of the hole state symmetry of MgB_2 by inelastic scattering of fast electrons accompanied by boron K-shell excitation", *Journal of Applied Physics* 112 (2012) 113920. (査読有)
- ② 齋藤 晃「内殻励起をともなう非弾性散乱をもちいた電子構造異方性解析」、*顕微鏡* 47 巻 4 号 (2012) 228-237. (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

- ① K. Saitoh, K. Momonoi, and N. Tanaka, "Observation of the Hole State Symmetry by Anisotropy of Inelastic Scattering Accompanied by Inner-Shell Excitation", *Microscopy and Microanalysis*, 7-11 Aug. 2011, Nashville Tennessee USA.
- ② 桃井浩太、齋藤晃、田中信夫 「内殻励起をともなう電子線非弾性散乱の $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の軌道秩序の観察」、日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、2011 年 5 月 18 日、福岡。
- ③ 十朱洋平、齋藤晃、田中信夫、竹中康司 「収束電子回折法をもちいた $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の空間群決定」、日本物理学会 2012 年秋季大会、2012 年 9 月 18~21 日、横浜国立大学常盤台キャンパス。
- ④ 十朱洋平、齋藤晃、田中信夫、竹中康司 「収束電子回折法をもちいた $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ の空間群決定」、日本結晶学会年会、2012 年 10 月 25~26 日、東北大学片平キャンパス。

[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]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 晃 (SAITOH KOH)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号：50292280

(2) 研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし