

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2013

課題番号：21224008

研究課題名(和文) 共鳴軟X線散乱と中性子散乱による外場下での局所電子構造と混成軌道秩序の研究

研究課題名(英文) Study of Local Electronic State and the Hybridized Orbital Order under Magnetic Field and Pressure by Resonant Soft X-ray and Neutron Scattering

研究代表者

村上 洋一 (Murakami, Youichi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：60190899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 173,000,000円、(間接経費) 51,900,000円

研究成果の概要(和文)：強相関電子系においては、局所的な電子(d電子またはf電子)と遍歴的な電子(p電子)との軌道混成効果により新奇な秩序構造が生じる場合がある。本研究では、いくつかの遷移金属化合物を対象に、放射光X線回折・散乱法と高輝度中性子散乱法を駆使することによって、高圧力下や磁場下において、局所的な電子の秩序構造と共に、遍歴的な電子の秩序構造を実験的に観測し、それらの秩序形成機構を明らかにした。特に、超伝導磁石を用いた強磁場下での共鳴軟X線散乱装置を世界に先駆けて開発した。

研究成果の概要(英文)：In strongly correlated electron systems, we have sometimes observed novel ordering states of localized (d or f) and itinerant (p) electrons due to the effect of orbital hybridization. In this study we have observed the orderings of electron degrees of freedom for itinerant electrons as well as localized electrons in some transition metal compounds by using synchrotron X-ray, soft X-ray and neutron diffraction/scattering techniques under a high pressure or a strong magnetic field. From these observations we have elucidated the generating mechanism of the orderings. In particular, diffractometers (spectrometers) with superconducting magnet for resonant soft X-ray scattering were developed for this purpose.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：放射光 中性子 共鳴散乱 軌道秩序 電子構造 磁性 構造 機能材料

1. 研究開始当初の背景

強相関電子系において現れる多彩な物性の発現には、電子自由度が織りなす秩序状態とその揺らぎが、重要な役割を担っている。例えば、高温超伝導と巨大磁気抵抗効果の共通点は、電子自由度が秩序したモット絶縁体にキャリアをドーピングすることによりその秩序を抑え、揺らぎが大きくなった状況において顕著な物性が発現するという点である。この電子自由度秩序の抑制と揺らぎの増大は、圧力や磁場などの外場を系に印加することによっても引き起こすことができる。強相関電子物性を外場により制御しようという試みは、応用研究と結びつき発展しつつあるが、どのような機構によって、電子自由度秩序とマクロ物性が結びついているのかという基礎的な理解はまだ十分には進んでいなかった。例えば、金属絶縁体転移を示す遷移金属酸化物では、遷移金属イオンの局在した電荷・スピン・軌道状態と共に、酸素 p 軌道との混成軌道状態を、回折・散乱法により観測することが重要であるが、この点はまだ実験的には明らかにされていなかった。

これまで我々は強相関電子系を対象にして、放射光と中性子というプローブを駆使することにより、電子自由度秩序を回折・分光手法により観測してきた。特に、軌道秩序観測に焦点を絞った共鳴 X 線散乱法を世界に先駆けて開発・発展させて、長年議論の続いた共鳴散乱機構の問題を解決した。共鳴 X 線散乱干渉法を開発することにより、反強軌道秩序だけでなく強軌道秩序の検出を可能にし、薄膜・人工格子への応用も可能にしてきた。また、ダイヤモンドアンビルを用いた高圧下での共鳴 X 線散乱法や、パルス磁場を用いた強磁場下での共鳴 X 線散乱法を開発し、外場下での電子自由度秩序の問題を研究してきた。このように共鳴 X 線散乱を用いた研究では世界をリードしてきたが、大きな実験装置を必要とする軟 X 線領域の共鳴散乱研究では、この数年間わが国は後れを取っていた。

2. 研究の目的

新奇な電子状態を持つ強相関電子系においては、磁場や圧力を変化させたとき、局在的な電子 (d 電子または f 電子) と遍歴的な電子 (p 電子) との軌道混成効果により新しい秩序構造が生じる場合がある。ここでは d 電子 (または f 電子) だけでなく p 電子も秩序構造を持つと理解することができる。本研究では、放射光 X 線散乱法と高輝度中性子散乱法を駆使することによって、圧力や磁場下において、局在的な電子の秩序構造と共に、遍歴的な電子の秩序構造として実験的に観測する。この両側面からの観測に基づいて、新しい混成軌道の秩序状態とマクロ物性 (輸送現象や磁性など) との関連性を明らかにする。

特に、超伝導磁石を用いた強磁場下での共

鳴軟 X 線散乱法を開発することによって、軟 X 線領域においても世界に先駆けた研究を行い、全共鳴エネルギー領域において本分野での研究をリードすることを目指す。

3. 研究の方法

本研究の目的を達成するためには、下図に示した局在電子の電荷・スピン・軌道秩序状態を観測すると共に、遍歴電子の秩序状態を観測することが重要である。特に、両者の軌道混成効果が顕著な場合には、両電子系が混然となった新しい電子状態が実現する。このような電子状態を明らかにするためには、高圧または強磁場下において、共鳴 X 線散乱、共鳴軟 X 線散乱、そして中性子散乱実験を相補的に行う必要がある。共鳴 X 線散乱に関しては、これまでの技術開発によって 10 GPa 程度の高圧、8 T までの強磁場下でこれを実施することができる。一方、共鳴軟 X 線散乱に関しては、本研究において技術開発を行うと共に、それを用いた実験の経験を積み、その反省点を踏まえ、超伝導磁石を装備した共鳴軟 X 線散乱装置を設計・制作する。一方、磁場下中性子散乱を J-PARC での 1 eV 程度に及ぶ高エネルギーかつ大強度ビームを用いて行い、電子系の結晶場準位・磁気励起を測定する (図 1)。

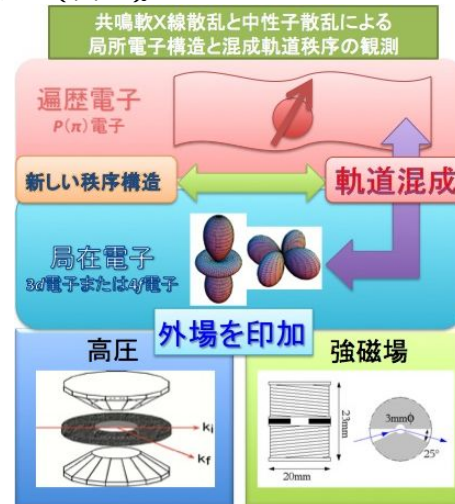


図 1 外場下における X 線・中性子散乱実験

本研究組織は、放射光・中性子を利用する研究施設 (KEK/IMSS/PF) に属する研究者が主体となっているため、自在にビームラインや装置を改良できた。特に、放射光光学系・超高真空中超伝導技術・X 線回折散乱技術・中性子回折散乱技術の各要素技術における専門家が、密接な協力体制を取った。また、硬 X 線・軟 X 線・中性子線利用の専門家が一体となった研究体制を取り、大きなシナジー効果が生まれた。さらに、共鳴軟 X 線散乱等の実験データの解釈においては理論的なサポートが不可欠であるが、理論研究と密接な研究体制を取ることで、理論計算に裏付けられた研究を進めることが出来た。

4. 研究成果

(1) コバルト酸化物 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ における中間スピン状態と軌道秩序

ペロブスカイト型遷移金属酸化物では、磁場や圧力による酸素八面体構造の歪みや回転によって、遷移金属 $3d$ 軌道と酸素 $2p$ 軌道または含有される希土類金属 d 軌道との混成状態が変化し、物性に大きな影響があることが知られている。本研究では、中間スピン状態が重要な役割を担っていると期待される室温強磁性体 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ を対象とし、遷移金属 $3d$ と酸素 $2p$ 軌道の混成状態や混成状態の秩序構造を調べることで、これらの物性発現機構の解明を目指した。その結果、強磁性相はフェリ磁性状態になっており、図2に示すようにコバルトイオンの高スピン状態と中間スピン状態が整列すると共に、中間スピン状態では e_g 電子の軌道秩序状態が実現していることが明らかになった。

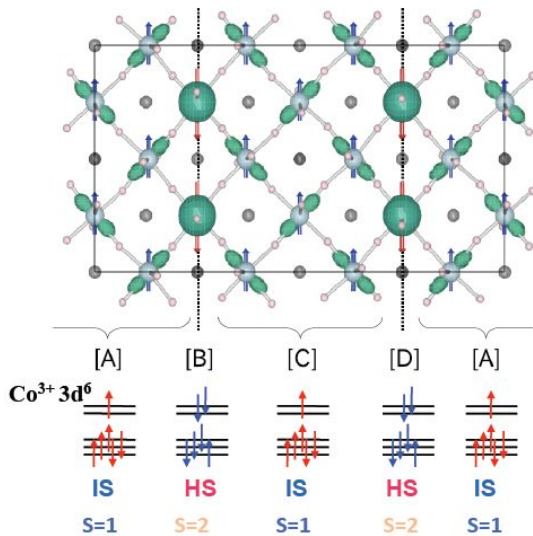


図2 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ のフェリ磁性状態におけるスピン状態秩序と軌道秩序

(2) 銅フッ化物 KCuO_3 における軌道励起

軌道秩序系における素励起である軌道励起の研究を長年続けている。本研究では、典型的な軌道秩序モット絶縁体である KCuO_3 を対象として、Cu K 端での共鳴非弾性散乱実験 (RIXS) を行った。その結果、散乱された X 線の偏光解析が行われ、 e_g 電子レベル間の軌道励起を t_{2g} から e_g レベルへの軌道励起と区別して観測することに成功した。これらの励起の偏光依存性について、RIXS 過程の対称性から検討を行い、実験結果をうまく説明することができた。また、これらの軌道励起の運動量依存性も測定することが出来た。その結果は、これらの励起には分散がほとんどないことが明らかになった。これらの結果は軌道励起に関する重要な知見を与えた。

(3) バナジウム酸化物 YVO_3 と TbVO_3 における高圧下磁気相図

RVO_3 は t_{2g} 軌道に軌道自由度を持った系で、

基底状態として2種類の軌道秩序構造(CタイプとGタイプ)を示す興味深い系である。これらの軌道秩序の起源を明らかにするために、 YVO_3 と TbVO_3 において、低温高圧下における磁気状態を X 線と中性子線を用いて調べた。その結果、図3に示すように、この系におけるユニバーサルな温度圧力相図を決定することに成功し、高圧ではCタイプの軌道秩序が安定化することが明らかになった。この結果より、この系の基底状態を決めているパラメータとして、希土類イオンの d 軌道、 $V3d$ 軌道、 $O2p$ 軌道の共有結合性が重要な役割を果たしていることが明らかになった。

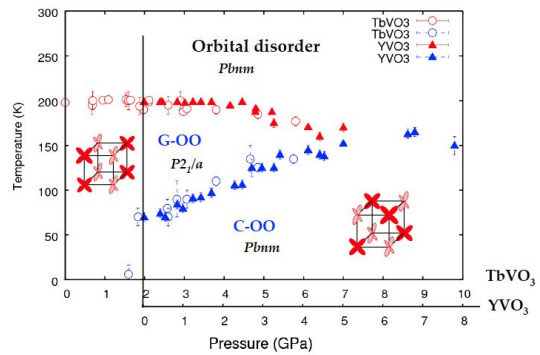


図3 YVO_3 と TbVO_3 における軌道状態の圧力・温度相図

(4) 不純物置換マンガン酸化物における光誘起相転移

層状マンガン酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ を対象にして、Mn サイトを Cr, Fe, Ga で 3% 置換することにより、Fe, Cr 置換系においては電荷・軌道・スピン秩序が大きく変化することが分かった(図4)。そこでは低温で電荷・軌道秩序が消失しているが、温度を上げると無置換系と同じ秩序が現れるという、特異な現象を発見した。

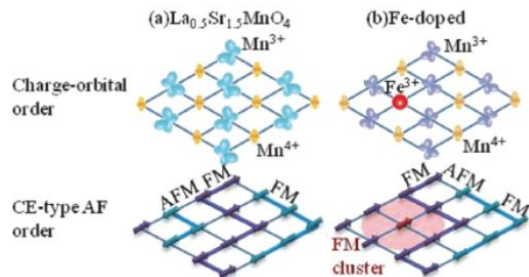


図4 層状マンガン酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ と Fe 置換系における電荷・軌道・スピン秩序

その後の研究で、これらの特異な現象は、X 線照射による相転移が起きていることが明らかになった。これまで、電荷・軌道秩序を示す層状ペロブスカイトマンガン酸化物での光照射に伴う軌道秩序融解現象は、知られているものの、ある緩和時間で秩序相に戻るものであった。本研究では、マンガンイオンを不純物置換することで、光照射による永続的な X 線誘起相転移を発現することに成

功した。また、このX線による相転移を双方向に引き起こさせることにも成功した。これは図5に示すように、X線照射効果によって、低温領域では電荷・軌道秩序・反強磁性相から電荷・軌道無秩序強磁性相へ、中間温度領域ではその逆の過程が生じることを示している。

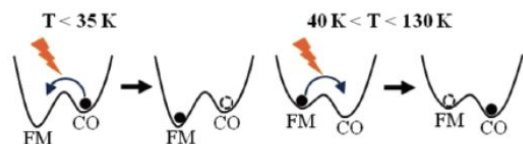


図5 X線照射による相転移を示す自由エネルギーの概念図

(5) マンガン酸化物薄膜人工超格子における巨大磁気抵抗効果の起源

人工超格子 $(\text{LaMnO}_3)_m(\text{SrMnO}_3)_m$ で報告されている積層周期 m に依存した電気伝導性の起源を明らかにするために、積層させた結果としての Mn 価数状態を共鳴 X 線散乱手法により決定した。その結果、伝導性を支配しているのが試料作製時の積層精度に依存することや、Mn 価数状態の決定法を確立した。磁場印加に伴う系の金属化の起源を微視的に解明するために、局在的・遍歴的電子である $\text{Mn}3d$, $\text{O}2p$ の電子状態を共鳴軟 X 線散乱により区別して観測することに成功した。

(6) 2次元系コバルト酸化物 $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ におけるスピン状態と磁気秩序

反強磁性絶縁体 $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ を対象として、Co の L 吸収端と酸素の K 吸収端における X 線吸収と軟 X 線共鳴磁気散乱を測定することにより、磁気秩序に伴うコバルトイオンの電子状態を決定した。その結果、コバルトイオンは、サイトによって高スピン状態と低スピン状態の両方を示すことが明らかになった。そして高スピン状態によって作られる反強磁性秩序構造も直接的に決定することに成功した。また、本系におけるスピンモーメントと軌道モーメントを評価したところ、両者がほとんど同等の寄与をしていることが分かった。この大きな軌道磁気モーメントの起源について結晶場分裂やスピン軌道相互作用をもとに考察を行った。

(7) 共鳴軟 X 線散乱実験装置の開発

本研究課題の目標である磁場下での共鳴軟 X 線散乱実験を実施するために建設を進めてきた、世界初の超伝導磁石搭載型軟 X 線 2 軸回折計の製作を完成させた(図6)。その開発研究の過程において、まず超伝導磁石を搭載していない共鳴軟 X 線散乱実験装置の開発をおこない、スリット系・検出器系など様々な実験的検討を行ってきた。一方、より長周期の電荷・スピン・軌道秩序構造の観測のために、小角領域を精密に観測することが

できる共鳴軟 X 線散乱実験装置の開発も同時に進め、その開発に成功した(図7)。

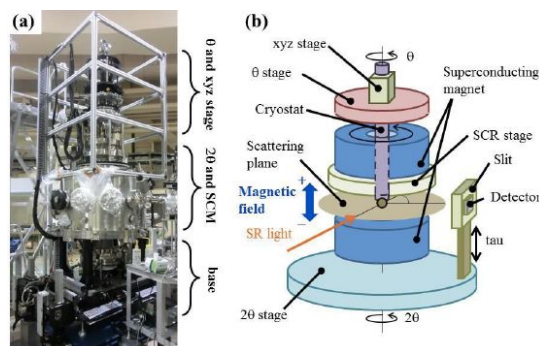


図6 H=8T超伝導磁石搭載の共鳴軟X線散乱実験装置

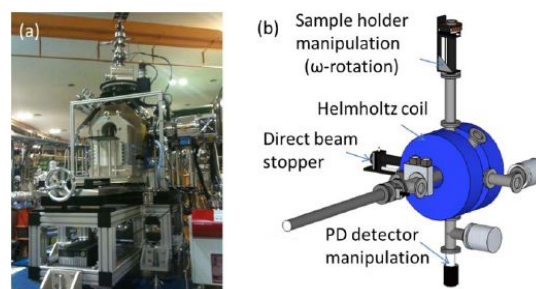


図7 小角散乱用共鳴軟 X 線散乱実験装置

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73件)

"Construction of a soft X-ray diffractometer with a 7.5-T superconducting magnet", Jun Okamoto, Hironori Nakao, Yuichi Yamasaki, Takaaki Sudayama, Kensuke Kobayashi, Yukari Takahashi, Hiroyuki Yamada, Akihito Sawa, Masato Kubota, Reiji Kumai and Youichi Murakami, J. Phys.: Conf. Ser. 502 012016:1-4 (2014). 査読有
doi: 10.1088/1742-6596/502/1/012016

"Development of an in-vacuum diffractometer for resonant soft X-ray scattering", H Nakao, Y Yamasaki, J Okamoto, T Sudayama, Y Takahashi, K Kobayashi, R Kumai and Y Murakami, J. Phys.: Conf. Ser. 502 012015:1-4 (2014). 査読有
doi: 10.1088/1742-6596/502/1/012015

"Antiferromagnetic Order of the Co²⁺ High-Spin State with a Large Orbital Angular Momentum in $\text{La}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_4$ ", Jun Okamoto, Hironori Nakao, Yuichi Yamasaki, Hiroki Wadati, Arata Tanaka, Masato Kubota, Kazumasa Horigane, Youichi Murakami, and Kazuyoshi Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. 83, 044705:1-6 (2014). 査読有

<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.04470>
5

"Spin-Orbital Superstructure in Strained Ferrimagnetic Perovskite Cobalt Oxide", J. Fujioka, Y. Yamasaki, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 111, 027206:1-5 (2013). 査読有
<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.111.027206>

"Diffraction for small angle resonant soft x-ray scattering under magnetic field", Yuichi Yamasaki, Takaaki Sudayama, Jun Okamoto, Hironori Nakao, Masato Kubota and Youichi Murakami, J. Phys.: Conf. Ser. 425, 132012:1-4 (2013). 査読有
doi: 10.1088/1742-6596/425/13/132012

"X-ray photoinduced persistent and bidirectional phase transition enabled by impurity doping in layered manganite", Y. Yamaki Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Kaneko and Y. Tokura, Phys. Rev. B 87, 081107(R):1-5 (2013). 査読有
<http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.87.081107>

"Resonant X-ray Scattering Experiments on the Ordering of Electronic Degrees of Freedom", Takeshi MATSUMURA, Hironori NAKAO, and Youichi MURAKAMI, J. Phys. Soc. Jpn. 82, 021007:1-18 (2013). 査読有
<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.021007>

"Magnetic Phase Diagrams of YVO_3 and $TbVO_3$ under High Pressure", Daisuke Bizen, Hironori Nakao, Kazuaki Iwasa, Youichi Murakami, Toyotaka Osakabe, Jun Fujioka, Toshio Yasue, Shigeki Miyasaka, and Yoshinori Tokura, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 024715:1-6 (2012). 査読有
<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.024715>

"Origin of the Large Polarization in Multiferroic $YMnO_3$ Thin Films Revealed by Soft- and Hard-X-Ray Diffraction", 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, 047203:1-5 (2012). 査読有
<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.108.047203>

" Polarization-analyzed resonant

inelastic x-ray scattering of the orbital excitations in $KCuF_3$ ", K. Ishii, S. Ishihara, Y. Murakami, K. Ikeuchi, K. Kuzushita, T. Inami, K. Ohwada, M. Yoshida, I. Jarrige, N. Tatami, S. Niioka, D. Bizen, Y. Ando, J. Mizuki, S. Maekawa, and Y. Endoh, Phys. Rev. B 83, 241101:1-4 (2011). 査読有
DOI:
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.241101>

"Orbital Ordering of Intermediate-Spin State of Co^{3+} in $Sr_3YCo_4O_{10.5}$ ", H. Nakao, T. Murata, D. Bizen, Y. Murakami, K. Ohoyama, K. Yamada, S. Ishiwata, W. Kobayashi, and I. Terasaki, J. Phys. Soc. Jpn. 80, 023711:1-4 (2011). 査読有
DOI:
<http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.80.023711>

〔学会発表〕(計 229 件)

山崎裕一, 中尾裕則, 村上洋一, 十倉好紀
「マルチフェロイクス物質 $Gd_{0.5}Tb_{0.5}MnO_3$ における X 線誘起相転移」 日本物理学会第 69 回年次大会 2014/3/27-30 東海大学 湘南キャンパス

岡本淳, 中尾裕則, 山崎裕一, 和達大樹, 田中新, 酒巻真粧子, 雨宮健太, 久保田正人, 村上洋一, 堀金和正, 山田和芳
「 $La_{1.5}Ca_{0.5}CoO_4$ の大きな軌道モーメントを持つ Co^{2+} 高スピン状態の反強磁性秩序」 日本物理学会 2013 年秋季大会 2013/9/25-28 徳島大学常三島キャンパス

J. Okamoto, H. Nakao, Y. Yamasaki, T. Sudayama, K. Kobayashi, Y. Takahashi, M. Kubota, R. Kumai, and Y. Murakami, "Soft X-ray diffractometer with a 7.5-T superconducting magnet", Light and Particle Beams in Materials Science (LPBMS) 2013, 2013/8/29-31, Tsukuba, Japan

Jun Okamoto, " Antiferromagnetic order of the Co^{2+} high-spin state with a large orbital angular momentum in $La_{1.5}Ca_{0.5}CoO_4$ ", REXS2013, 2013/7/15-19, oxford, UK

岡本淳, 中尾裕則, 須田山貴亮, 山崎裕一, 小林賢介, 高橋由香里, 村上洋一 「超伝導マグネット搭載軟 X 線散乱装置の開発」 日本物理学会第 68 回年次大会 2013/3/26-29 広島大学 東広島キャンパス

岡本淳, 中尾裕則, 小林航, 石渡晋太郎, 田中新, 寺崎一郎, 村上洋一 「室温強磁性 $Sr_3YCo_4O_{10.5}$ の軌道秩序・磁気散乱の観測」 第

26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2013/1/12-14 名古屋大学

山崎裕一、藤岡淳、須田山貴亮、岡本淳、中尾裕則、熊井玲児、村上洋一、中村優男、川崎雅司、十倉好紀 「LaCoO₃ 薄膜におけるスピン状態秩序の観測」 第 26 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2013/1/12-14 名古屋大学

中尾裕則 「共鳴軟 X 線散乱によるスピン秩序の観測」 日本結晶学会年会及び総会 2012/10/25-26 東北大学 片平キャンパス

山崎裕一、中尾裕則、岡本淳、村上洋一、久保田正人、于秀珍、柴田基洋、金澤直也、小野瀬佳文、十倉好紀 「共鳴軟 X 線小角散乱による(Fe,Co)Si の磁気散乱観測」 日本物理学会第 67 回年次大会 2012/3/24-27 関西学院大学 西宮上ヶ原キャンパス

村上洋一 「軌道秩序(多極子秩序)観測のための共鳴 X 線散乱法の発展」 日本物理学会 2011 年秋季大会 2011/9/21-24 富山大学五福キャンパス

八巻佑樹、中尾裕則、山崎裕一、村上洋一、金子良夫、十倉好紀 「La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ における電荷・軌道秩序に対する不純物効果の置換物質依存性」 日本物理学会 2011 年秋季大会 2011/9/21-24 富山大学五福キャンパス

中尾裕則、山田浩之、岩佐和晃、山崎裕一、村上洋一、澤彰仁 「巨大磁気抵抗効果を示す人工超格子(LaMnO₃)₂(SrMnO₃)₂ の構造物性研究」 日本物理学会 第 66 回年次大会 2011/3/25-28 新潟大学五十嵐キャンパス

〔図書〕(計 1 件)

S. Ishihara, H. Koppel, D. R. Yarkony, H. Barentzen (Eds.), Springer-Verlag, Frustration effect in strongly correlated electron system with orbital degree of freedom in "The Jahn-Teller effect - Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry" Springer Series in Chemical Physics, Vol. 97, 2010, 727-742.

〔その他〕

ホームページ等

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 構造物性研究センター
<http://cmrc.kek.jp/>

東北大学大学院 理学研究科 物理学専攻 物質構造物理研究室
<http://calaf.phys.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 洋一 (MURAKAMI, Youichi)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号: 60190899

(2) 研究分担者

中尾 裕則 (NAKAO, Hironori)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授
研究者番号: 70321536

岩佐 和晃 (IWASA, Kazuaki)
東北大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 00275009

雨宮 健太 (AMEMIYA, Kenta)
高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号: 80313196

中尾 朗子 (NAKAO, Akiko)
総合科学研究機構・東海事業センター・副主任研究員
研究者番号: 90392050

石原 純夫 (ISHIHARA, Sumio)
東北大学・理学研究科・教授
研究者番号: 30292262

富安 啓輔 (TOMIYASU, Keisuke)
東北大学・理学研究科・助教
研究者番号: 20350481

久保田 正人 (KUBOTA, Masato)
日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究副主幹
研究者番号: 10370074

小出 常晴 (KOIDE, Tsuneharu)
高エネルギー加速器研究機構・加速器科学支援センター・シニアフェロー
研究者番号: 10150012