

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740243

研究課題名（和文） 共鳴 X 線散乱法によるトロイダルモーメントの観測

研究課題名（英文） Toroidal moment observed by resonant x-ray diffraction

研究代表者

山崎 裕一（YAMASAKI YUICHI）

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・助教

研究者番号：70571610

研究成果の概要（和文）：K 吸収端のプリエッジ領域は空間反転対称性の破れに対して敏感であることから、共鳴 X 線散乱によってプリエッジ領域のスペクトルを測定することにより、強誘電性分極やトロイダルモーメントなど空間反転対称性の破れた多極子の秩序構造を解明する手法に関して研究・開発を行った。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the spatial order of dipole moment without inversion symmetry, such as an electric polarization and a toroidal moment, by the resonant x-ray scattering at K pre-edge absorption which is sensitive to symmetry breaking.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：構造物性

科研費の分科・細目：物理学、物性 II

キーワード：共鳴 X 線散乱、マルチフェロイクス

## 1. 研究開始当初の背景

トロイダルモーメントは磁性イオンの位置ベクトルと磁気モーメントの外積で表わされるオーダーパラメータであり、時間反転と空間反転と同時に破るために電気磁気効果やマルチフェロイクスとの関連が示唆される。例えば、光学的電気磁気効果においてはトロイダルモーメントと光の入射ベクトルが平行か反平行かによって吸収強度が変化することが報告されている。強的なトロイダルモーメントの秩序に関しては光学吸収測定などによって研究が行われてきたが、トロイダルモーメントが反強的に秩序した場合などの空間秩序構造を決定する手法はこ

れまで存在せず、その物性には未解明な点が少なくなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では共鳴 X 線散乱による異常テンソル感受率散乱法によるトロイダルモーメントや電気分極の測定手法の確立を目指し、トロイダルモーメント由来の新規諸物性などを開拓、解明することを目的とした。観測手法として、放射光 X 線による共鳴 X 線散乱法を利用し、トロイダルモーメントや、強誘電性分極の起源となる双極子モーメントや軌道秩序構造などの電子状態の空間秩序構造の観測することで電子物性状態の解明を目

的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、放射光 X 線を用いた共鳴 X 線散乱法によって電子状態を観測した。具体的には対象とする磁性イオンの K 吸収端の X 線エネルギーにおいて、プリエッジ領域に発現する禁制反射や共鳴構造のアジマス角依存性を測定し、その対称性からトロイダルモーメントや双極子モーメント、軌道状態の検出を試みた。

### 4. 研究成果

初年度は、反強的にトロイダルモーメントが秩序していると期待されるヘマタイト  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において共鳴 X 線散乱実験を行った。実験は Photon Factory の BL-3A、および 4C に設置されている六軸回折装置を用いた。ヘマタイト Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Fe は反転中心位置から原子変位しており、さらに反強磁性秩序があるためトロイダルモーメントが反強的に秩序していると期待される。Fe の K 吸収端でのプリエッジ領域における共鳴 X 線散乱を測定した結果、反転中心に破れに由来した信号が観測できた。プリエッジ領域では本来、1s 準位から 3d 準位への四極子遷移が起きるが遷移確率は弱い。しかし、空間反転対称性が破れることによって双極子遷移が許容になり強度が増大したと思われる。そのアジマス角依存性は FeO<sub>6</sub> の [111] 軸における 6 回対称性に応じた ATS 散乱として 6 個のピークが観測された。ATS 散乱のみの場合、そのピーク強度は一定であるが、図 1 にあるようにアジマス角によって変調していることがわかる。共鳴 X 線散乱のプロセスには磁気散乱やトロイダルモーメントによるものを含まれており、それらの ATS 散乱との干渉効果が効いていることを示唆している。散乱 X 線の偏光解析や外部磁場の方位依存性から、この共鳴 X 線散乱強度に含まれている磁気散乱成分とトロイダルモーメントに由来した成分を分離することに成功し、反強的なトロイダルモーメン

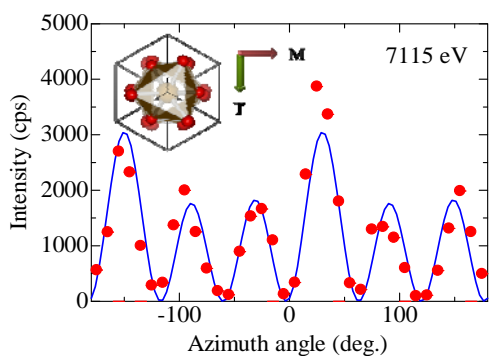


図 1. Fe-K 吸収端のプリエッジ領域に現れる共鳴散乱のアジマス角依存性

ト成分を観測することができた。また、そのトロイダルモーメントが外部磁場によって制御できることも明らかにした。

初年度～二年度にかけては、層状ニッケル酸化物の軌道秩序における共鳴 X 線散乱法の研究を行った。層状ペロブスカイト型ニッケル酸化物 Nd<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub> は、ホール濃度が  $x=1/3$  を中心にストライプ型の電荷秩序が発現し、 $x=0.5$  以上ではチェッカーボード (Checker-Board, CB) 型の電荷秩序が発現する。CB 型電荷秩序相は  $x=1.0$  近傍まで存在し、絶縁体 - 金属転移との関連を示唆している。本研究では Ni の K 吸収端における共鳴 X 線散乱を観測することによって、CB 型電荷秩序相における Ni の電子状態を明らかにすることを目的に研究を行った。

図 2 には CB 型電荷秩序を反映する 100 反射での、Ni K 吸収端 (8.34 keV, 1s→4p 遷移) 近傍での共鳴 X 線散乱のスペクトルを示している。入射 X 線の偏光が c 軸方向 (E||c) の時に強い散乱が観測され、面内の a 軸方向 (E||a) の時には共鳴 X 線散乱は弱くなっている。これは、CB 型電荷秩序相では電荷の変調が小さく、Ni の 4pz 準位が変調していることを示唆している。また、非共鳴 X 線散乱がほとんど観測されておらず、面内の格子歪みは小さい。このことから、頂点酸素の c 軸方向への変位が CB 型に変調した構造になっていると考えられる。また、この共鳴 X 線散乱が発現する温度は CB 型電荷秩序温度 (~480K) よりも低く、結晶が正方晶から斜方晶への相転移 (~250K) に伴って発現する。これは、構造相転移に伴って CB 型の変調構造が増大したことを示唆している。

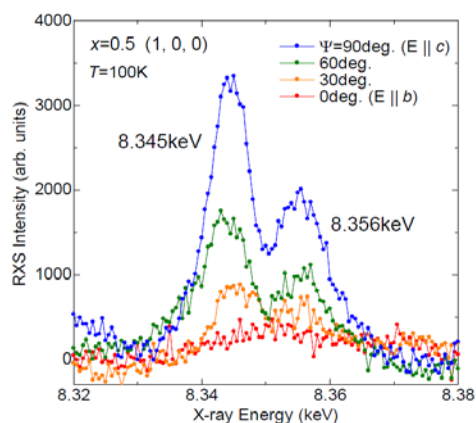


図 2. Ni-K 吸収端における共鳴 X 線散乱

二年度目は、特に強誘電性転移に伴う空間反転対称性を K 吸収端のプリエッジ信号から検出し、その偏光依存性から強誘電性分極の方位を決定する測定手法の開発を行った。従

来、強誘電性を示すペロブスカイト型酸化物はBサイトイオンが反転中心位置から変位することによって、電気分極が発現する。変位によって配位子の酸素イオンとの共有結合によるエネルギーの利得が得られるので強誘電性が安定になると考えられている。そのため、Bサイトイオンに3d電子が入っていない $d^0$ -nessが強誘電性発現に重要であると考えられてきた。しかし、近年になってd電子が3.5個持つMnイオンを含む $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜において、軌道秩序によるshear歪みに伴って空間反転対称性が破れることがSHGの実験から明らかになった。第一原理計算からMnイオンが変位している可能性が示唆されているが、実験的に確認されていない。本研究では、空間反転対称性の破れに敏感なMnのK吸収端プリエッジ領域における共鳴X線散乱実験により、Mnサイトの空間反転対称性破れを検出することを目的とした。本実験ではLSAT(110)基板上に $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ を20 nm成膜した薄膜試料を用いた。共鳴X線散乱実験はPhoton Factory BL-4Cに設置されているHUBERの6軸回折計を用いて行った。

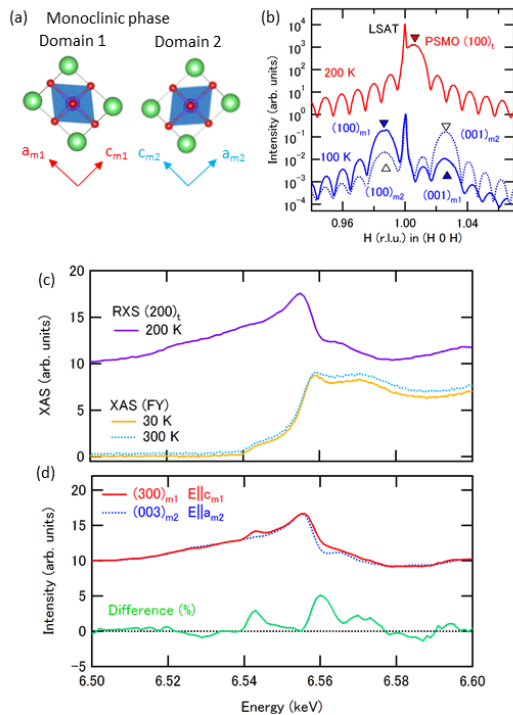


図3. 構造相転移温度以上の200 Kで(300)反射のMn K吸収端における共鳴X線散乱を測定した結果

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  薄膜は170 Kでshear歪みにより正方晶から単斜晶に構造相転移し、単斜晶ドメイン(ここではm1とm2と呼ぶ)が形成される。図3には構造相転移温度以上の200

Kで(300)反射のMn K吸収端における共鳴X線散乱を測定した結果を示しているが、プリエッジ領域に異常は見られない。また、蛍光法によって測定したX線吸収スペクトルは、構造相転移では変化しないことがわかる。図dには単斜晶相において、m1とm2のそれぞれのドメインで測定した共鳴X線散乱スペクトルを示している。それぞれのスペクトルは、入射X線の偏光が異なっており、m1ドメインはc軸に、m2ドメインではa軸に電場ベクトルが向いている。メインエッジ領域の6.56 keV近傍とプリエッジ領域の6.54 keV近傍においてドメイン間でスペクトルに差異が生じていることがわかる。メインエッジの差異は、3d電子 $x^2-y^2$ 軌道の秩序によるものである。一方で、プリエッジ領域の信号は空間反転対称性の破れを反映したものと考えられる。プリエッジ領域は $1s \rightarrow 3d$ の遷移に対応するが、双極子遷移は禁制であり、四極子遷移のみとなるため共鳴効果は弱い。しかし、空間反転対称性が破れると4p状態と3d状態の混成が生じ、双極子遷移が許容になるため共鳴が起きたと考えられる。スペクトルのシミュレーション計算から、電気分極に対して平行に偏光が入った時に、共鳴が現れることがわかった。この結果は、電気分極がc軸方向に発現していること示唆している。

## 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6件)

- ① H. Wadati, J. Okamoto, M. Garganourakis, V. Scagnoli, U. Staub, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, and Y. Tokura, Nature of the coexisting phase in  $\text{YMnO}_3$  thin films revealed by soft and hard x-ray diffraction studies, *Physical Review Letters* 108, 47203 (2012)
- ② K. Shibuya, D. Okuyama, R. Kumai, Y. Yamasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Taguchi, T. Arima, M. Kawasaki, and Y. Tokura, An x-ray induced insulator-metal transition in an oxide thin film, *Physical Review B* 84, 165108 (2011)
- ③ R. Fukuta, K. Henmi, S. Miyasaka, S. Tajima, D. Kawana, K. Ikeuchi, Y. Yamasaki, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, and K. Iwasa, The randomness effect of spin-orbital order in  $\text{Eu}_{1-x}(\text{La}_{0.2542}\text{Y}_{0.7458})\text{xVO}_3$ , *Physical Review B* 84, 140409 (2011)
- ④ H. Sagayama, N. Abe, K. Taniguchi, T.

Arima, Y. Yamasaki, D. Okuyama, Y. Tokura, S. Sakai, T. Morita, T. Komesu, H. Ohsumi, M. Takata, "Observation of Spin Helicity Using Non-resonant Circularly Polarized X-ray Diffraction", Journal of the Physical Society of Japan 79, 043711 (2010).

- ⑤ Y. Kohara, Y. Yamasaki, Y. Onose, and Y. Tokura, "Excess-electron induced polarization and magnetoelectric effect in yttrium iron garnet", Physical Review B 82, 104419 (2010).
- ⑥ J. Fujioka, T. Yasue, S. Miyasaka, Y. Yamasaki, T. Arima, H. Sagayama, T. Inami, K. Ishii, and Y. Tokura, "Critical competition between two distinct orbital-spin ordered states in perovskite vanadates", Physical Review B 82, 144425 (2010).

[学会発表] (計4件)

- ① 山崎裕一、打田正輝、中尾裕則、村上洋一、金子良夫、十倉好紀, 層状ニッケル酸化物  $Nd_{2-x}Sr_xNiO_4$  におけるホール軌道と電荷秩序の観測, 日本物理学会 2011 年春季大会, 2011 年 3 月 (東日本大震災のため口頭発表は中止となり、概要集での発表となった。)
- ② 共鳴 X 線 ATS 散乱法による反強的に秩序したトロイダルモーメントの検出、第 28 回 PF シンポジウム (2011)
- ③ Yuichi Yamasaki, Masaki Uchida, Hironori Nakao, Youichi Murakami, and Yoshinori Tokura, Resonant X-ray Diffraction from CB-type Charge-Orbital Order in  $Nd_{1.5}Sr_{0.5}NiO_4$ , IUCr2010, Madrid, Spain (2011)
- ④ 山崎裕一、中尾裕則、村上洋一, ヘマタイト  $Fe_2O_3$  における共鳴 X 線 ATS 散乱法を用いたトロイダルモーメントの検出, 日本物理学会 2010 年秋季大会, 大阪府立大, 2010 年 9 月

[その他]

ホームページ等

[http://researchmap.jp/yuichi\\_yamasaki](http://researchmap.jp/yuichi_yamasaki)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山崎 裕一 (YAMASAKI YUICHI)

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・助教  
研究者番号：70571610

(2) 研究分担者  
なし

(3) 連携研究者  
なし