

# 共鳴 X 線散乱による軌道混成状態の観測

中尾裕則

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

石井祐太

東北大学 大学院理学系研究科 物理学専攻 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

田端千紘

京都大学 複合原子力科学研究所 〒590-0494 大阪府泉南群熊取町朝代西 2

山崎裕一

物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

## 要旨

金属イオンと配位した陰イオンとの間の軌道混成は、強相関電子系などの物性を支配する重要なパラメータである。近年の共鳴 X 線散乱 (RXS) の軟 X 線領域での研究進展によって、自由に吸収端を選択した測定が出来るようになり、注目する軌道混成の混成を担う電子状態を元素・軌道選択的に区別して観測することが可能となった。特に、軌道混成が強くなり局在相の秩序が融解する過程は、空間相関が測定できる RXS が得意とする観測対象である。本稿では、 $3d$ 、 $4f$  電子系を対象に行った RXS による軌道混成状態の研究成果を紹介する。

## 1. 序論

### 1.1 背景

本稿で紹介する共鳴 X 線散乱 (RXS) は、放射光研究でお馴染みの X 線吸収分光 (XAS) や X 線磁気円二色性 (XMCD) といった電子状態・磁気状態の観測と、回折・散乱の空間相関の観測を組み合わせた手法である。従って吸収端を選択することで、元素・軌道選択的にこれら電子自由度の空間相関、つまり秩序状態が決定できる。特に、強相関電子系の多彩な物性の背後に存在する電荷・スピン・軌道・多極子の秩序状態の解明に有効であることが示され<sup>1-3)</sup>、広く利用されるようになった。本誌上に、多くの関連記事があるので参照ください<sup>4-6)</sup>。

この RXS 研究は、通常の X 線散乱実験を狙いの元素の吸収端エネルギーに合わせて行うところからスタートしたということもあり、当初の測定は硬 X 線領域 (5 keV 以上) に限られていた。その結果、多彩な物性を発現する  $3d$  遷移金属酸化物では、 $K$  吸収端 ( $1s \rightarrow 4p$  遷移) を利用した RXS で、 $4p$  電子状態の観測を通じて得られる  $3d$  電子状態、もしくは微弱な四極子遷移 ( $1s \rightarrow 3d$  遷移) による  $3d$  電子状態の観測が行われた<sup>7)</sup>。

その後、軟 X 線領域にある  $L_{2,3}$  吸収端 ( $2p \rightarrow 3d$  遷移) を利用することで物性を担っている  $3d$  電子状態を直接的に捉えたいという要請のもと、軟 X 線領域での RXS 研究が進展した<sup>8-12)</sup>。実際、軟 X 線領域での RXS 実験をしてみると、単に狙いの電子状態が直接的に観測できるというだけでなく、その共鳴信号は桁違いに強く、磁気信号も容

易に観測される<sup>13)</sup>。さらに、RXS 信号強度が軟 X 線領域で非常に強いということで、入射 X 線のエネルギーが保存されない散乱過程を高エネルギー分解能で観測可能な共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS) 装置が建設された<sup>38)</sup>。その結果、中性子散乱でないと観測が難しいとされてきたスピン波や電子励起の分散関係の観測まで実現されている<sup>15)</sup>。このように軟 X 線領域での RXS, RIXS は、利用する X 線の波長が長く観測可能な  $Q$  に制約があるものの、物性に関わる貴重な電子状態の情報が得られる測定手法として、利用されるようになってきた。

### 1.2 共鳴 X 線散乱と軌道混成

我々の研究対象である強相関電子系では、電子の局在状態と遍歴状態の狭間、つまり金属・絶縁体 (MI) 転移近傍で、高温超伝導、巨大磁気抵抗効果などの特徴的な物性が頻繁に発現する。したがって、局在性と遍歴性の競合した電子状態が、新奇物性発現メカニズムを理解する上で重要といえる。ここで  $3d$  遷移金属酸化物では、局在している  $3d$  電子とその周りに配位する酸素  $2p$  との間の電荷移動による軌道混成 ( $p-d$  混成) 状態が、バンド幅を決定し、MI 転移に絡む物性の重要なパラメータとなっている<sup>16)</sup>。同じように希土類金属化合物においても、局在した  $f$  電子と遍歴的な伝導電子との軌道混成状態は、 $c-f$  混成、 $p-f$  混成とも呼ばれ、古くから  $f$  電子系の物性を支配する重要なパラメータとされている<sup>17)</sup>。また最近、複数の原子からなるクラスター上に分布する電荷や磁気モーメントより生じる自由度から、従来知られていない新奇物性の発現が理

論的に予言され<sup>18)</sup>, 実験的に実証されるなど注目されている<sup>19)</sup>。これは, 原子間の軌道混成により新たに生じた電子自由度と言え, この観点からも異なる原子間の軌道混成状態の観測は重要と考えている。

一般に X 線の散乱強度  $I(E, \mathbf{Q})$  は, 構造因子  $F(E, \mathbf{Q})$  の絶対値の二乗で記述される<sup>20)</sup>。また, 構造因子  $F(E, \mathbf{Q})$  は, 原子散乱因子  $f_j(E, \mathbf{Q})$  と原子位置  $\mathbf{r}_j$  を反映した位相項で以下のように記述される。

$$F(E, \mathbf{Q}) = \sum_j f_j(E, \mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j)$$

原子散乱因子の中身は, 以下のように記述され,

$$f(E, \mathbf{Q}) = f_0(\mathbf{Q}) + f'(E) + if''(E)$$

$f_0(\mathbf{Q})$  はトムソン散乱項,  $f'(E)$  と  $f''(E)$  が異常分散項の実部と虚部である。この異常分散項が吸収端近傍で大きく変化するので, 狙いの元素, しかも軌道選択的な電子状態の観測が可能となる。(この吸収端近傍での散乱実験のことを RXS と呼んでいる。) ただし, 調べたい元素の吸収端エネルギーの X 線を用いた実験を行う必要があり, 観測できないこともあった。しかしながら, 上述した RXS 手法の進展により, 現在では硬 X 線から軟 X 線領域まで広い X 線エネルギーを利用した実験が可能になり, 本稿で注目する軌道混成の混成を担う電子状態の元素・軌道選択的な観測ができるようになった。特に, 局在相の秩序が軌道混成が強くなり融解する過程は, 空間相関が観測できる RXS が得意とする観測対象である。このような背景のもと, 我々は軌道混成状態に着目した RXS 研究を, 3d, 4f 電子系において進めてきた<sup>21-24)</sup>。今回これらの研究成果を執筆する機会を頂いたので, RXS 実験で観測できることの紹介を中心にまとめさせて頂いた。詳しい研究内容については, 原著論文の方を参照ください。

## 2. 軟 X 線領域の RXS 実験

硬 X 線領域の RXS 実験には, 世界のどこの放射光施設に行ってもほぼ同じメーカーの 4 軸回折計が利用され, 枯れた実験技術と言える。一方, 軟 X 線領域の回折計は, 様々なタイプのものが建設されてきた。我々は, それまでの硬 X 線領域の回折・散乱実験のノウハウをもとに, 軟 X 線領域での実験の専門家と相談しながら, 回折計, X 線検出器, 冷凍機等の開発・建設を進めてきた<sup>25)</sup>。Fig. 1 に, 建設した汎用 2 軸 X 線回折計を示す<sup>26)</sup>。真空中の 2 軸回折計上に様々な機器を設置するため, 通常軟 X 線領域の実験装置では考えられないぐらい大きな真空チャンバーを導入した。その結果, 硬 X 線領域では普通に使われているものの軟 X 線用回折計では使われてこなかった 4 象限スリットを試料と検出器の間に導入するこ

と<sup>27)</sup>も可能となり, 試料に対応した S/N 比の向上に役立っている。

また強相関電子系の物性は, 外場に対する応答の観測が 1 つの重要な研究の方向性となっている。そこで我々は, 硬 X 線から軟 X 線領域の実験まで, スムーズに利用可能な外場として, 磁場を選定した。高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 (PF) では, BL-3A にて縦磁場の超伝導磁石を搭載した 2 軸回折計 (Fig. 2(a)) があり, 硬 X 線領域の磁場中 RXS 実験が可能である。この写真に示すように硬 X 線領域の実験では, X 線は大気中を通り試料が搭載された超伝導磁石へ入射し, 出てきた散乱 X 線を大気中の検出器系で検出している。軟 X 線領域での実験では, Fig. 1 の汎用 2 軸回折計と同様, 超伝導磁石だけでなく検出器系も真空中に設置する必要があり, これらを同一真空チャンバー内に入れた超伝導磁石搭載 2 軸回折計 (Fig. 2(b)) を建設した<sup>28)</sup>。この回折計では, 硬 X 線用のものと同じ仕様の超伝導磁石を用いており, 実験に用いる X 線波長の違いによる回折条件の違いはあるものの, 硬 X 線とほぼ同じ条件で, 軟 X 線領域の実験が行えるようになった。

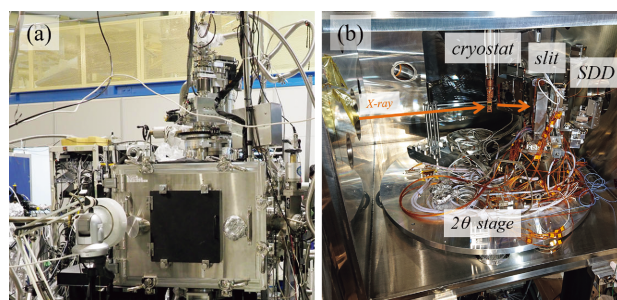


Fig. 1 (Color online) (a) Photographs of in-vacuum diffractometer for resonant soft X-ray scattering, and (b) the inside of the diffractometer. The stages, cryostat, and detector system are shown.

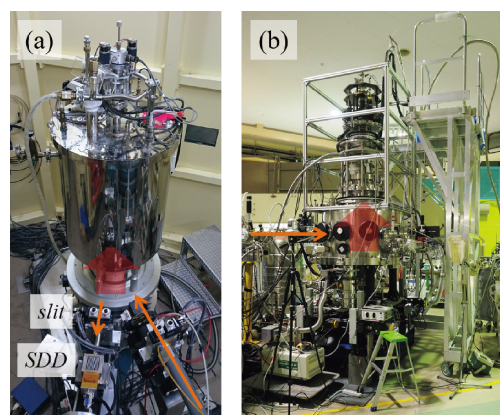


Fig. 2 (Color online) Photographs of 2-circle diffractometer equipped with superconducting magnet for (a) hard X-ray and (b) soft X-ray. The magnetic field directions are indicated by wide arrows.

このように建設してきた回折計を用いることで、硬 X 線領域の RXS 実験を軟 X 線領域に拡張する感覚で、実験できるようになってきた。具体的に、400~1500 eV, 1800~4000 eV の範囲では、建設した回折計をそれぞれ BL-16A (19B<sup>29</sup>), BL-11B に持ち込み実験を実施した。BL-11B は偏向電磁石の光源であり、入射 X 線の偏光は水平偏光、BL-16A は偏光可変の挿入光源 (APPLE-II 型アンジュレータ) だが、今回紹介する実験には水平偏光のみ利用した。したがって軟 X 線領域の RXS 実験は、 $\pi$  偏光配置 (Fig. 4(c) 挿入図) で実施した。なお、硬 X 線領域 (4~18 keV) の実験は BL-3A, 4C において、既設の 4 軸回折計を用いた。

### 3. PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> の秩序相における *p-f* 混成状態<sup>21)</sup>

充填スクッテルダイト RT<sub>4</sub>X<sub>12</sub> (希土類 R, 遷移金属 T, プニクトゲン X) は、重い電子状態, MI 転移, 多極子秩序, 超伝導といった多彩な物性を示し、多くの研究がなされてきた系である。結晶構造は X<sub>12</sub> の 20 面体の中の空間に R が充填されたカゴ状構造をもち (Fig. 3(a)), カゴを形成している X の *p* 軌道からなる分子軌道とカゴの中の *f* 電子が強い混成を示すのが特徴である。また、スクッテルダイトにおける多彩な物性発現の重要なパラメータの 1 つが、この *p-f* 混成にあると考えられている。

ここで注目する PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> は、 $T_{MI} \sim 63$  K という比較的高温で MI 転移を示す<sup>30</sup>。高温相は空間群  $Im\bar{3}$  だが、 $T < T_{MI}$  で高温相の禁制反射 ( $hkl : h+k+l = \text{odd}$ ) が観測され、低温相の空間群は  $Pm\bar{3}$  となる<sup>31</sup>。つまり、高温相では等価だった 2 つのカゴ状構造: PrP<sub>12</sub> が、Fig. 3(b) にあるように非等価となっていることを示している。さらに中性子非弾性散乱によって、強い *p-f* 混成状態が示唆されるとともに、 $T < T_{MI}$  で非等価となった 2 つの Pr サイトが、異なる結晶場基底状態 (Pr(1): $\Gamma_4$ , Pr(2): $\Gamma_1$ ) を持つこと、Pr(1) サイトでは結晶場準位が特異な温度依存性を示し、基底状態の  $\Gamma_4$  が  $\Gamma_1$  へと連続的に変化すること、

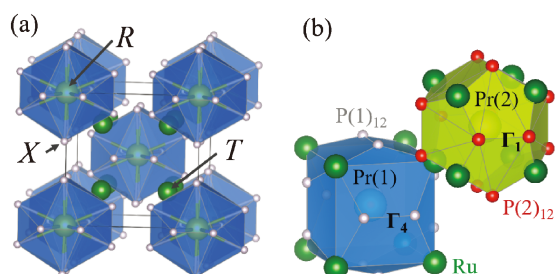


Fig. 3 (Color online) (a) Crystal structure of skutterudite, RT<sub>4</sub>X<sub>12</sub>. (b) Schematic view of the atomic displacements in the non-metallic phase below  $T_{MI}$ . The displacements of Ru are emphasized rather than the real shifts. Pr(1) [Pr(2)], which is surrounded by the P(1) [P(2)] and Ru atoms, is in the ground state  $\Gamma_4$  [ $\Gamma_1$ ].

が明らかにされた<sup>32</sup>。また、Pr 4*f* 電子の多極子秩序の可能性を調べるために、RXS 研究が行われたが、軌道の異方性を反映する信号は観測されなかった<sup>33</sup>。これらの結果より、本系の MI 相転移は、Pr サイトの高次の多極子秩序が、*p-f* 混成を通じてフェルミ面のネスティングを引き起こしたためであると提案された<sup>34,35</sup>。このことは、2 つの Pr サイトが異なる *p-f* 混成状態を持つことを示唆している。上述の RXS 研究では、硬 X 線領域の Pr  $L_{2,3}$  吸収端 ( $2p \rightarrow 5d$  遷移) での実験が行われ、5*d* 電子状態を観測していることとなる。従って、ここで注目する *p-f* 混成状態を直接観測するためには、軟 X 線領域にある Pr  $M_{4,5}$  吸収端 ( $3d \rightarrow 4f$  遷移), P K 吸収端 ( $1s \rightarrow 3p$  遷移) での RXS 実験を行うことが必要となる。そこで Pr 4*f* と P 3*p* の電子状態を直接観測できる Pr  $M_{4,5}$  吸収端, P K 吸収端

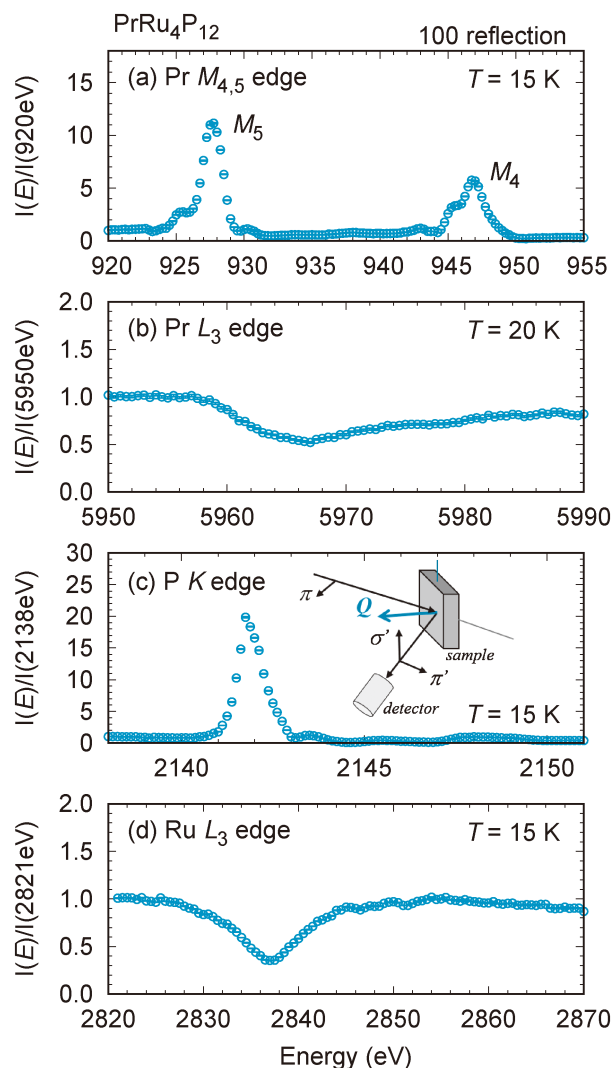
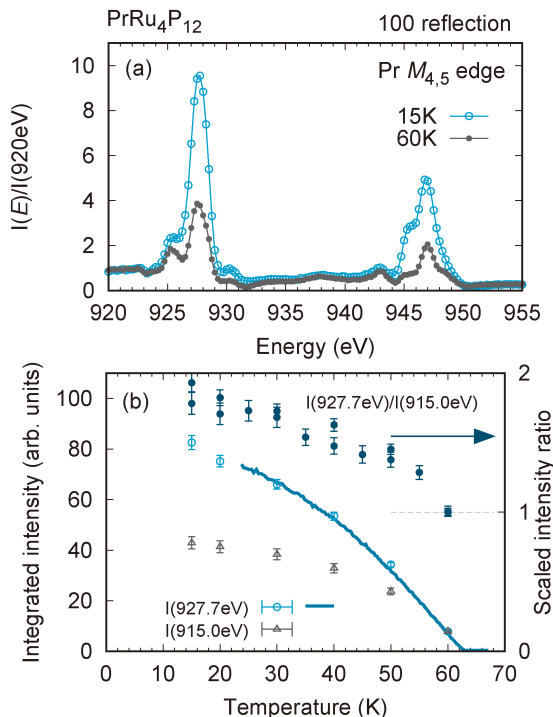


Fig. 4 Energy dependence of scattering intensity at the 100 reflection of PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> near (a) the Pr  $M_{4,5}$  edge, (b) the Pr  $L_3$  edge, (c) the P K edge, and (d) the Ru  $L_3$  edge. The inset in (c) shows the schematic view of the experimental configuration.

近傍でのRXSによる $p$ - $f$ 混成状態の変調構造の観測を試みた。

低温で出現する100反射の散乱強度のPr  $M_{4,5}$  吸収端近傍でのエネルギー依存性： $I(E, \mathbf{Q})$ を、Fig. 4(a)に示す。強い共鳴信号が $M_5$ ,  $M_4$  吸収端で観測されている。比較のために、Pr  $L_3$  吸収端 ( $2p \rightarrow 5d$  遷移) 近傍での散乱強度のエネルギー依存性をFig. 4(b)に示す。ここで縦軸は、共鳴信号強度を比較するために、非共鳴信号強度で規格化している。明らかに、Pr  $M_{4,5}$  吸収端での共鳴信号は強く、 $4f$  電子の変調構造を観測したものと考えられる。次にP  $K$  吸収端近傍での散乱強度のエネルギー依存性を、Fig. 4(c)に示す。単なる $4f$  電子の秩序に伴う構造相転移を反映したPサイトの状態からは期待されない非常に強い共鳴信号が観測された。また、Ru  $L_3$  吸収端 ( $2p \rightarrow 4d$  遷移) 近傍での散乱強度のエネルギー依存性 (Fig. 4(d)) も測定した。Ru  $4d$  が  $T_{MI}$  での相転移に関与していないと言われていることに対応して、共鳴信号は観測されなかった。これらの結果は、 $T < T_{MI}$  で非等価となった2つのカゴPrP<sub>12</sub>の構造因子の差が、Pr  $4f$  とP  $3p$  の変調構造として実験的に捉えられたことを示している。



**Fig. 5** (a) Temperature dependence of the energy spectra at the 100 reflection of PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> near the Pr  $M_{4,5}$  edge. To compare the spectrum shapes, the intensity,  $I(E)$ , was normalized by that at 920 eV,  $I(920 \text{ eV})$ . (b) Temperature dependence of the integrated intensities at 927.7 eV (resonant, open circles) and 915.0 eV (non-resonant, open triangles), and the peak intensities at 927.7 eV (line), which were measured with the fixed peak position. Temperature dependence of the intensity ratio,  $I(927.7 \text{ eV})/I(915.0 \text{ eV})$ , is shown by the solid circles. The ratio at 60 K scales to 1 through intensity normalization.

次に、Pr  $M_{4,5}$  吸収端近傍で見出した共鳴信号の温度依存性を測定した (Fig. 5(a)). Pr  $M_{4,5}$  吸収端近傍での共鳴・非共鳴信号 [ $I(927.7 \text{ eV})$  と  $I(915.0 \text{ eV})$ ] の温度依存性をFig. 5(b)に示す。共鳴・非共鳴信号ともに、昇温とともに  $T_{MI}$  に向かって強度が減少し、 $T_{MI}$  で消失する。しかしながらその温度依存性は異なり、低温ほど共鳴信号が非共鳴信号に比べて強いことがわかる。エネルギースペクトルで比較するために、15 K と 60 K の散乱強度のエネルギー依存性を非共鳴信号強度で規格化したものを Fig. 5(a)に示す。60 K と比較して、明らかに、15 K のエネルギースペクトルの共鳴信号が強い。非共鳴信号と共鳴信号の強度比の温度依存性を、Fig. 5(b)に示す。この温度依存性は、中性子非弾性散乱で見出された Pr(1)サイトの結晶場準位の温度依存性とよく似ている。理論的には、Pr サイトの $p$ - $f$ 混成状態の変化から、結晶場準位の温度依存性が説明されており<sup>35)</sup>、これに対応した実験結果と言える。ただし、非共鳴信号が反映する格子歪み以上に、 $4f$  電子の変調が低温で増強されていることの微視的な理解には、今のところ至っていない。

このように我々は、予想されていた $p$ - $f$ 混成状態の変調構造を反映したPr  $4f$  とP  $3p$  の変調構造を明らかにした。さらに、結晶場の温度依存性に対応した軌道混成状態の温度依存性の観測にも成功した。

#### 4. マンガン系人工超格子における軌道混成と電荷変調<sup>22)</sup>

(LaMnO<sub>3</sub>)<sub>*n*</sub>(SrMnO<sub>3</sub>)<sub>*m*</sub> (*LnSm*) は、ペロブスカイト型マンガン酸化物 LaMnO<sub>3</sub> と SrMnO<sub>3</sub> を交互にエピタキシャル成長させた人工超格子である。この系は、LaMnO<sub>3</sub> (Mn<sup>3+</sup>) と SrMnO<sub>3</sub> (Mn<sup>4+</sup>) の積層構造により Mn 価数を人工的に制御でき、多彩な電子秩序相が出現することで注目されている<sup>36)</sup>。ここで紹介するのは Fig. 6(b)に示すような Mn 価数の変調構造となるように、SrTiO<sub>3</sub> 基板上に LaMnO<sub>3</sub> と SrMnO<sub>3</sub> を2層ずつ積層させた (LaMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SrMnO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (L2S2) である。ここで、ほぼ同様の試料作製条件で作製された L2S2 なのだが、Fig. 6(a)に示すように、絶縁性の良い Sample 1 と電気抵抗が低くなった Sample 2 が報告された<sup>37)</sup>。

当初この2つの試料の電気伝導特性は、僅かな試料作製条件の差による Mn 価数の変調構造の違いにより生じたと予想された。そこで Mn  $K$  吸収端 ( $1s \rightarrow 4p$  遷移) でのRXSにより、Mn 価数の積層構造が評価された<sup>37)</sup>。積層方向の電荷変調構造を反映する001反射の散乱強度のエネルギー依存性  $I(E, \mathbf{Q})$  を、Mn  $K$  吸収端近傍で測定した (Fig. 7(a))。 $c$  軸方向への Mn 価数の変調構造が存在することに対応し、吸収端近傍での散乱強度の変化が観測されている。ただ予想とは異なり、2つの試料のエネルギースペクトルの違いは小さく、どちらの試料も測定精度の範囲

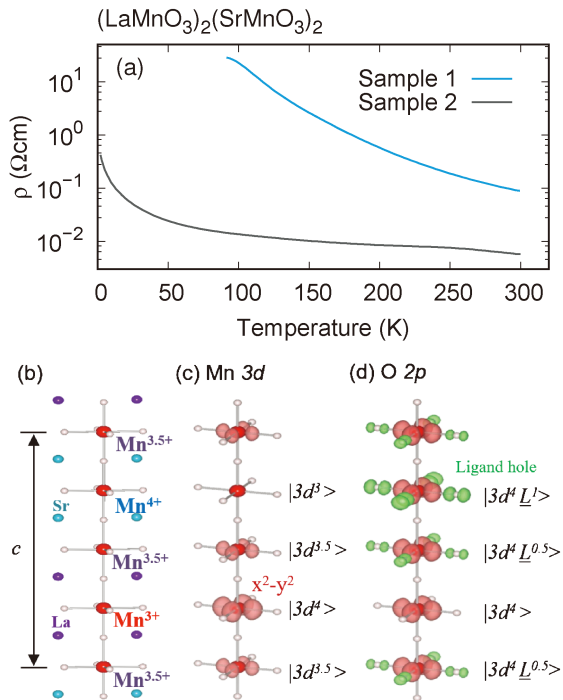


Fig. 6 (Color online) (a) Temperature dependences of resistivity for Sample 1 and Sample 2. Schematic view of (b) crystal structure of the  $(\text{LaMnO}_3)_2(\text{SrMnO}_3)_2$  superlattice. Charge disproportionation of (c) Mn 3d and (d) O 2p electronic states.

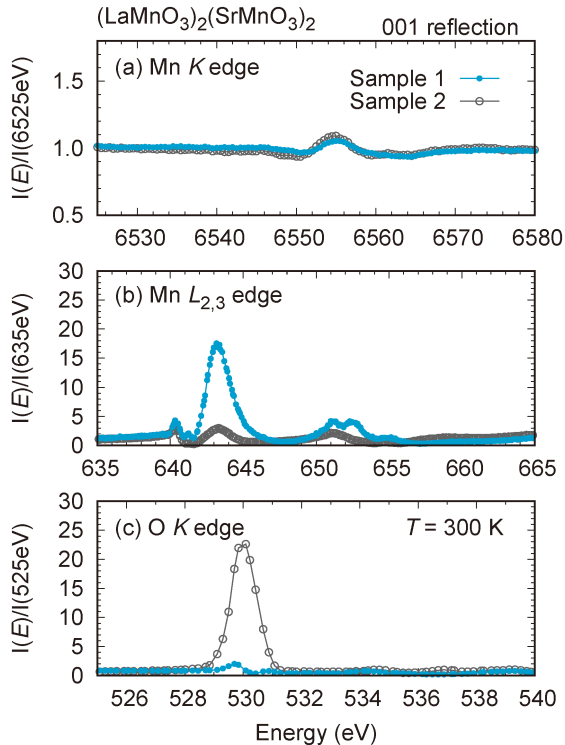


Fig. 7 Energy dependence of scattering intensities for Sample 1 and Sample 2 of  $(\text{LaMnO}_3)_2(\text{SrMnO}_3)_2$  superlattice at the 001 reflection near (a) the Mn K edge, (b) the Mn  $L_{2,3}$  edge, and (c) the O K edge.

内で Fig. 6(b) に示すような Mn 価数の積層構造となっていると評価された。しかしながら、この 2 つの試料は異なる物性を示しており、得られた電子構造が「同じ」とは考えにくい。そこで、どちらの試料も Mn 価数の変調構造は存在しているものの、(1) 絶縁性が高い試料では Fig. 6(c) に示すような Mn 3d の電荷変調が主となっている、(2) 電気抵抗の低くなった試料では Mn 3d と O 2p の軌道混成が大きくなり Fig. 6(d) に示すような O 2p の電荷変調が効いた状態へと変化していると、あらためて予想した。この場合、Mn K 吸収端での RXS では、Mn 4p の電子状態を観測しているため、Mn 3d と O 2p の軌道混成状態には鈍感であったと考えることができる。

そこで Mn 3d, O 2p の電子状態を直接的に観測するために、軟 X 線領域にある Mn  $L_{2,3}$  吸収端 ( $2p \rightarrow 3d$  遷移)、O K 吸収端 ( $1s \rightarrow 2p$  遷移) を利用した RXS 実験を実施した。Fig. 7(b) に示すように、Mn  $L_{2,3}$  吸収端近傍で強い共鳴信号が観測された。ここでも共鳴信号強度を比較するために、縦軸は非共鳴信号強度で規格化している。Mn K 吸収端と比較して非常に強い共鳴信号が観測されることがわかる。さらに、そのエネルギースペクトルは 2 つの試料で大きく異なり、Sample 1 で共鳴信号が強く観測されている。次に O K 吸収端での結果 (Fig. 7(c)) を見ると、こちらも Mn K 吸収端と比較して非常に強い共鳴信号が観測されるとともに、今度は Sample 2 の共鳴信号が強く観測された。これらの結果は、電気抵抗の高い Sample 1 では Mn 3d の電荷変調が主であるが、電気抵抗が低い Sample 2 では O 2p の電荷変調が主となっていることを直接的に示している。また、Sample 2 で Mn 3d と O 2p の軌道混成が強くなることは、バンド幅が広がり、電気抵抗が小さくなる物性とも良く対応している。このように、Mn K 吸収端では分からなかった 2 つの試料の電子状態の違いを、Mn  $L_{2,3}$  吸収端、O K 吸収端を利用した RXS により解明することができた。

我々は、共鳴磁気散乱を通じた Mn 3d と O 2p の軌道混成状態の観測も試みた。Mn  $L_{2,3}$  吸収端近傍の RXS により Sample 2 の磁気信号を探索したところ、A 型反強磁性構造を反映したと考えられる磁気散乱を 001 反射近傍で発見した<sup>38)</sup>。Mn  $L_{2,3}$  吸収端近傍での磁気散乱強度のエネルギー依存性を Fig. 8(a) に示す。明瞭な Mn  $L_{2,3}$  吸収端での共鳴信号であることが分かる。また、このグラフのスケールでは、高温で信号はほぼ消失している。ここでは示していないが、信号強度の温度依存性から、磁気転移温度は 250 K と見積もられ、磁化測定で求まる転移温度と対応している。従って、観測している信号は、Mn 3d の磁気秩序を反映したものとと言える。次に、Mn 3d と O 2p の軌道混成により出現が期待される O 2p のスピン偏極を反映した信号を探索した。すでに、Mn  $L_{2,3}$  吸収端で磁気散乱ピーク位置 ( $Q$ ) が分かっており、その  $Q$  の位置で散乱強度のエネルギー依存性を O K 吸収端近傍で測定した

(Fig. 8(b)). 転移温度より高温で信号は消えないものの、エネルギースペクトルは明瞭な温度依存性を示し、その温度依存性は Mn  $L_{2,3}$  吸収端の磁気散乱のものとはほぼ一致した。従って、期待された Mn  $3d$  と O  $2p$  の軌道混成により出現した O  $2p$  のスピン偏極を捉えたものと言える。一方、軌道混成が小さいと考えられる Sample 1 では、磁気秩序に伴う Mn  $3d$  の磁気信号は観測されるものの、O  $2p$  での信号は測定精度の範囲で観測されなかった。

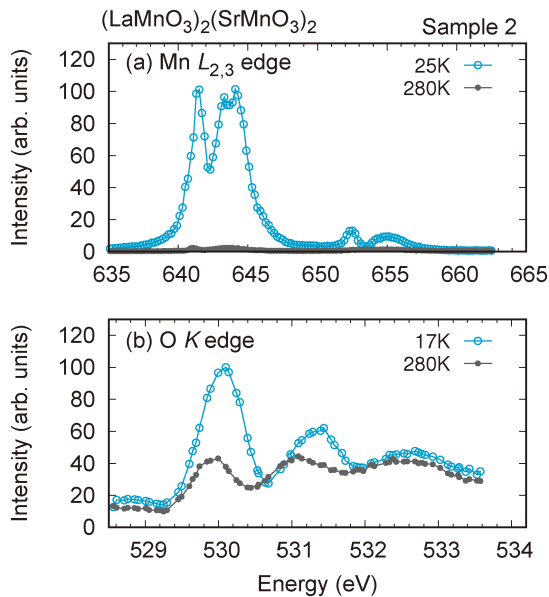


Fig. 8 Temperature dependence of energy spectra of the magnetic reflection of Sample 2 near (a) the Mn  $L_{2,3}$  edge and (b) the O  $K$  edge.

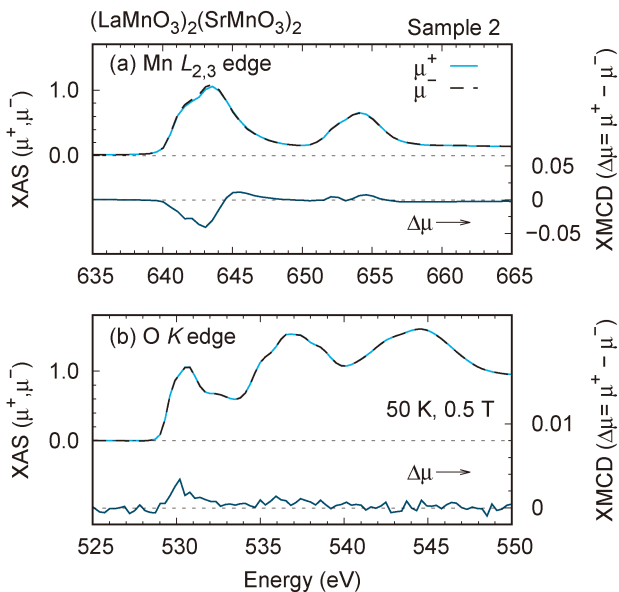


Fig. 9 X-ray absorption spectra (XAS) of Sample 2 with opposite circular polarizations ( $\mu^+$  and  $\mu^-$ ) and XMCD spectrum ( $\Delta\mu$ ) at (a) the Mn  $L_{2,3}$  edge and (b) the O  $K$  edge.

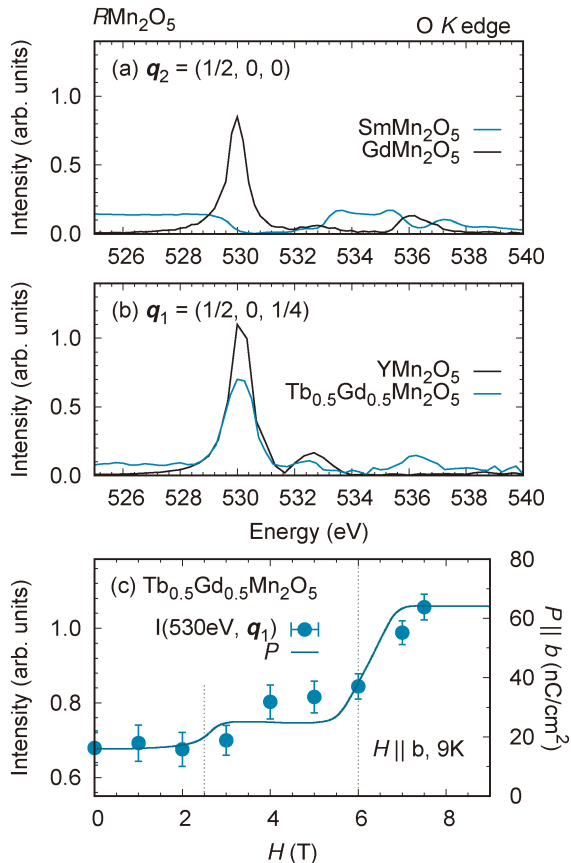
さらに我々は、 $Q=0$  の RXS と言える XMCD による O  $2p$  のスピン偏極の観測を試みた。Sample 2 では磁化が生じており、XMCD 測定が可能である。まず Mn  $L_{2,3}$  吸収端での XMCD 測定の結果を Fig. 9(a) に示す。得られたエネルギースペクトルは、バルク試料での結果<sup>39)</sup> と良く対応している。ただし、Sample 2 の Mn 1 サイト当たりの磁化は、約  $0.2 \mu_B$  程度であり、信号の絶対値は大きくはない。次に、O  $K$  吸収端での XMCD 測定を試みた。こままでの結果より、微弱な信号であることが予想される。長時間の積算により得られた信号が、Fig. 9(b) のエネルギースペクトルである。結果、530 eV 付近に弱いながらも、O  $2p$  のスピン偏極を反映した信号を観測することに成功した。

以上、 $3d$  遷移金属酸化物の電気伝導特性を支配している  $3d$  電子と配位した O  $2p$  電子の軌道混成状態を RXS により解明するとともに、O  $2p$  のスピン偏極を通じた軌道混成状態の観測に成功した。

## 5. $RMn_2O_5$ における軌道混成と電気分極の起源<sup>23,24)</sup>

マルチフェロイック物質  $RMn_2O_5$  は、 $R$  サイト・温度・磁場に依存して多彩な磁気・強誘電相が出現し、注目されてきた系である<sup>40)</sup>。この電気分極の起源は磁気構造にあり、磁性と誘電性が結合した電気磁気効果を示すのが特徴である。また発現する電気分極の起源は、各磁気相に依存して、磁気構造の  $S_i \cdot S_j$  や  $S_i \times S_j$  の成分に比例した電気分極が観測され、興味深い。ただし電気分極の起源という意味では、磁気秩序に伴う原子変位や電子変位がその本質である。そこで精密結晶構造解析も試みられてきたが、分極の起源を解明するには至っていない。そんな中、磁気秩序に伴って、Mn  $3d$  と O  $2p$  の軌道混成を通じた O  $2p$  のスピン偏極が RXS 実験により観測された<sup>42)</sup>。しかも、その散乱強度と電気分極の温度依存性がほぼ一致することが示された。これらの結果を受け、我々も  $RMn_2O_5$  における RXS 研究を開始した<sup>23,24)</sup>。詳細な研究内容については、量子ビームの競争的利用による先端研究<sup>41)</sup> というところで本誌に紹介されている。今回は軌道混成により生じる O  $2p$  のスピン偏極の RXS による観測という観点で紹介する。

$RMn_2O_5$  の中でも、大きな電気分極を生じる  $SmMn_2O_5$ 、 $GdMn_2O_5$  は、 $q_2 = (1/2, 0, 0)$  の磁気秩序を示す。そこで、 $q_2$  での散乱強度のエネルギー依存性  $I(E, q_2)$  を、O  $K$  吸収端近傍で測定した。Fig. 10(a) に示すように、 $GdMn_2O_5$  では 530 eV に O  $2p$  のスピン偏極を反映した共鳴ピークが観測された。 $SmMn_2O_5$  では、530 eV 付近の信号がほぼ消失する様子が観測された。この 530 eV での信号の消失は、 $RMn_2O_5$  系で初めて観測された特徴的なエネルギースペクトルである。一方  $Y Mn_2O_5$  は、 $q_1 = (1/2, 0, 1/4)$  の磁



**Fig. 10** (a) Energy dependence of scattering intensity at  $q_2$ ,  $I(E, q_2)$ , of  $\text{SmMn}_2\text{O}_5$  ( $T=18\text{ K}$ ) and  $\text{GdMn}_2\text{O}_5$  ( $T=20\text{ K}$ ). (b)  $I(E, q_1)$  of  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  ( $T=26\text{ K}$ ) and  $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_5$  ( $T=10\text{ K}$ ). (c) Magnetic-field dependence of  $I(530\text{ eV}, q_1)$  and the electric polarization of  $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_5$ .

気秩序が電気分極の起源であり、 $q_1$ での散乱強度のエネルギー依存性を測定した (Fig. 10(b))。530 eVにO 2pのスピンの偏極を反映した共鳴ピークが、報告通り観測された。このようにRXSにより、O 2pのスピンの偏極の誘起を明瞭に観測することが出来た。最近我々は、 $\mu\text{SR}$ による酸素磁性の観測から、どの酸素サイトに、どれくらいの磁気モーメントが誘起されているのかの定量的な解析に成功した<sup>24)</sup>。これらの結果から、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$ ではスピンのらせん配列に伴う電子変位が電気分極の起源であること。一方 $\text{SmMn}_2\text{O}_5$ では、磁気秩序に伴う原子変位が電気分極の起源であることを解明した。

次に、磁場印加に伴う顕著な電気磁気効果を示す $\text{Tb}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_5$ に注目する。無磁場下では、 $q_1$ の磁気構造が出現する中間温度領域で、大きな電気分極が発生する。さらに低温では、 $q_2$ の磁気信号が出現し、降温とともに成長する。一方、 $q_1$ の磁気信号は弱くなるものの、 $T=10\text{ K}$ でも存在し、電気分極が残っていることと対応している。 $T=10\text{ K}$ で測定した $q_1$ での散乱強度のエネルギー依存性を、Fig. 10(b)に示す。 $\text{YMn}_2\text{O}_5$ と同様で、エネルギー

ギースペクトルには530 eVのO 2pのスピンの偏極を反映した共鳴ピークが観測されている。ここで磁場を印加すると、 $q_2$ の磁気信号は6 T以上で消失する。これに対応し、電気分極は6 T以上で増大する (Fig. 10(c))。そこで、O 2pのスピンの偏極を反映した $q_1$ の信号強度の磁場依存性を530 eVで測定した (Fig. 10(c))。その結果、この磁場依存性が、電気分極の磁場依存性と良く対応していることが明らかとなった。つまり、本系の電気磁気効果の微視的機構が、 $\text{YMn}_2\text{O}_5$ の電気分極の起源と同様の電子変位にあることを示している。

このようにRXS実験を通じて、Mn 3dとO 2pの軌道混成を通じたO 2pのスピンの偏極とマクロな物性の電気分極との関係が明らかになってきた。

## 6. 終わりに

本稿で紹介してきたように、軌道混成に関与する電子状態を反映したRXS信号強度は強く、様々な情報が比較的容易に得られている。さらに紹介したすべての系で、当初予想していなかった結果が得られた。今後も、様々な系にRXS手法を適用することで、思いもよらなかった結果が得られることを期待している。

実際、軟X線領域のRXSによる磁気スキルミオン格子の観測研究<sup>11)</sup>を通じて、光のコヒーレンスを利用した実験が可能であることが判明した<sup>43)</sup>。長年、SPring-8においてRXSとコヒーレンスを組み合わせた研究を進めていたものの、硬X線領域では共鳴信号が弱く<sup>44)</sup>、思うように実験が進まなかったのだが、軟X線領域を利用することでPFでも同種の実験ができることは、予想だにできなかった結果である。

この軟X線領域でのコヒーレンス利用は、将来光源での放射光を用いた研究展開に直結するものであり、現在、RXS手法に軟X線領域でのコヒーレンスを組み合わせた磁気イメージング研究を最重要課題として進めているところである。今回紹介した軌道混成状態の観測と合わせて、コヒーレンス利用研究にも、多くのユーザーの方々に参入頂くことを期待している。

## 謝辞

まず軟X線領域の回折計の建設・立ち上げにあたり、PFで一緒に働いて頂いた岡本淳 (NSRRC)、小林賢介 (NIMS)、池内和彦、中尾朗子 (CROSS)、久保田正人 (JAEA)、本田孝志、熊井玲児、村上洋一 (KEK物構研)、須田山貴亮、高橋由香利、八巻佑樹、各氏に深く感謝する。また本稿で紹介した研究は、岩佐和晃 (茨城大)、山田浩之 (産総研)、川崎雅司 (東大工)、野田幸男、木村宏之、石原純夫 (東北大)、各氏をはじめとする多くの研究者との共同研究や有益な議論によるものである。この場をお借りして感謝します。本研究の一部は、科研費

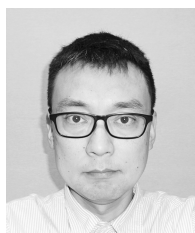
(21224008, 25286090, JP15H05885 (J-Physics), JP17K05130), 先端研究開発プログラム (FIRST), 戦略的創造研究推進事業 (CREST) より支援を受けたものである。放射光実験は, PF の研究課題 (課題番号: 2009S2-008, 2012S2-005, 2015G548, 2016PF-BL-19B, 2017G553, 2017G549) のもと実施したものである。

### 参考文献

- 1) 村上洋一: 放射光 **11**, 30 (1998).
- 2) 松村武: 放射光 **15**, 3 (2002).
- 3) 中尾裕則: 放射光 **15**, 276 (2002).
- 4) 池田直: 放射光 **19**, 15 (2006).
- 5) 有馬孝尚: 放射光 **27**, 290 (2014); *ibid.* **31**, 58 (2018).
- 6) 松村武: 放射光 **28**, 253 (2015); 松村武, 道村真司, 稲見俊哉: *ibid.* **32**, 239 (2019).
- 7)  $3d$  遷移金属の  $K$  吸収端の吸収スペクトルでは,  $1s \rightarrow 4p$  遷移より低エネルギー側にブリエッジと言われる吸収構造があり, これが四極子遷移 ( $1s \rightarrow 3d$ ) に対応している。ただし局所対称性の低下などの影響により,  $3d$  軌道への  $p$  軌道成分の混成が生じ, 双極子遷移の寄与がある場合もある<sup>45)</sup>。
- 8) 和達大樹: 放射光 **22**, 70 (2009).
- 9) 岡本淳: 放射光 **22**, 292 (2009).
- 10) 和達大樹, 田中良和: 放射光 **27**, 298 (2014).
- 11) 山崎裕一, 中尾裕則: 放射光 **30**, 3 (2017).
- 12) 上田大貴, 田中良和, 木村剛: 放射光 **33**, 334 (2020).
- 13) 硬 X 線領域での信号強度の規格化は, 基本反射との強度比を測定することで行うことが多い。一方軟 X 線領域では, 光の波長が長く, 基本反射の測定が出来ないことが多く, 観測された信号強度が定量的にどの程度強いのか決定することは難しい。
- 14) 今回紹介している RXS 実験はエネルギー分解能 10 eV 程度であり, 高エネルギー分解能の RIXS で観測されるような素励起由来の信号も同時に観測していることとなる。しかしながら, そのような非弾性散乱信号は一般に微弱であり, ここでは無視している。ただし微弱な信号の観測の場合には, 素励起由来の信号を観測している可能性は十分にある。
- 15) 残念ながら, 放射光学会誌での記事は見つけられなかったが, 例えば, L. Braicovich *et al.*: Phys. Rev. Lett. **102**, 167401 (2009). J. Schlappa *et al.*: Nature **485**, 82 (2012); K. Ishii *et al.*: Phys. Rev. B **96**, 115148 (2017).
- 16) J. B. Torrance *et al.*: Phys. Rev. B **45**, 8209 (1992).
- 17) S. Doniach: Physica B+C **91**, 231 (1977).
- 18) S. Hayami *et al.*: Phys. Rev. B **90**, 024432 (2014); S. Hayami *et al.*: *ibid.* **98**, 165110 (2018); H. Watanabe *et al.*: *ibid.* **98**, 245129 (2018).
- 19) H. Saito *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **87**, 033702 (2018); Y. Shiomi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **122**, 127207 (2019).
- 20) ここでは, 簡単のためローレンツ因子, 偏光因子, 試料の吸収などの補正項は省略している。
- 21) H. Nakao *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **969**, 012118 (2018); H. Nakao *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 063703 (2020).
- 22) H. Nakao *et al.*: Phys. Rev. B **98**, 245146 (2018).
- 23) Y. Ishii *et al.*: Phys. Rev. B **98**, 174426 (2018); *ibid.* **100**, 104416 (2019).
- 24) Y. Ishii *et al.*: Phys. Rev. B **101**, 224436 (2020).
- 25) 中尾裕則, 山崎裕一: PFNews **37**, 34 (2019).
- 26) H. Nakao *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012015 (2014).
- 27) J. Okamoto *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **425**, 202003 (2013).
- 28) J. Okamoto *et al.*: J. Phys.: Conf. Ser. **502**, 012016 (2014).
- 29) 装置立ち上げにあたり, 装置開発・測定手法の開拓などに用いる PF 施設内テストビームラインとして BL-19B を利用した。長時間のマシンタイムが確保でき, 試行錯誤しながら各回折計を立ち上げることが可能となった。
- 30) C. Sekine *et al.*: Phys. Rev. Lett. **79**, 3218 (1997).
- 31) C. Lee *et al.*: Phys. Rev. B **70**, 153105 (2004).
- 32) K. Iwasa *et al.*: Phys. Rev. B **72**, 024414 (2005); K. Iwasa *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1930 (2005).
- 33) K. Ishii *et al.*: J. Magn. Magn. Matter. **310**, e178 (2007).
- 34) Y. Kuramoto *et al.*: Prog. Theor. Phys. Suppl. **160**, 134 (2005).
- 35) J. Otsuki *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 200 (2005).
- 36) T. Koida *et al.*: Phys. Rev. B **66**, 144418 (2002); A. Bhattacharya *et al.*: Phys. Rev. Lett. **100**, 257203 (2008); H. Yamada *et al.*: Phys. Rev. B **81**, 014410 (2010).
- 37) H. Nakao *et al.*: J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 024602 (2009).
- 38) 磁気反射ピーク位置が, 構造を反映した 001 反射位置からズレている原因は今のところ解決していない。しかしながら, 積層周期  $m$  の整数からのズレや, 基板のステップ・テラス構造を反映したものと考えている。
- 39) T. Koide *et al.*: Phys. Rev. Lett. **87**, 246404 (2001).
- 40) Y. Noda *et al.*: J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434206 (2008).
- 41) 木村宏之, 石井祐太: 放射光 **32**, 37 (2019).
- 42) S. Partzsch *et al.*: Phys. Rev. Lett. **107**, 057201 (2011).
- 43) V. Ukleev *et al.*: Quantum Beam Sci. **2**, 3 (2018); V. Ukleev *et al.*: Phys. Rev. B **99**, 144408 (2019); C. Tabata *et al.*: JPS Conf. Proc. **30**, 011194 (2020); Y. Ishii *et al.*: Phys. Rev. Applied **14**, 064069 (2020).
- 44) H. Nakao *et al.*: AIP Conf. Proc. **1234**, 935 (2010).
- 45) T. Uozumi *et al.*: Europhys. Lett. **18**, 85 (1992); M. Takahashi *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relet. Phenom. **114-116**, 947 (2001).



## 著者紹介

**中尾裕則**

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

E-mail: hironori.nakao@kek.jp

専門：共鳴 X 線散乱を利用した構造物性研究

**【略歴】**

1999年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了，高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助手，東北大学大学院理学研究科助教を経て，2009年より現職。

**田端千紘**

京都大学複合原子力科学研究所助教

E-mail: tabata.chihiro.3z@kyoto-u.ac.jp

専門：X 線・中性子回折を用いた構造物性研究，アクチノイド化合物物性研究

**【略歴】**

2016年北海道大学大学院理学院博士後期課程修了，2016年-2018年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所博士研究員，2018年より現職。

**石井祐太**

東北大学大学院理学系研究科物理学専攻助教

E-mail: yishii@tohoku.ac.jp

専門：コヒーレント X 線回折イメージング研究と X 線・中性子回折， $\mu$ SR を用いた構造物性研究

**【略歴】**

2019年東北大学大学院理学研究科博士後期課程修了，2019年-2020年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所博士研究員，2020年4月より現職。

**山崎裕一**

物質・材料研究機構統合型材料開発・情報基盤部門主任研究員

E-mail: YAMASAKI.Yuichi@nims.go.jp

専門：物性物理，放射光科学

**【略歴】**

2009年東京大学工学系研究科物理工学専攻博士課程修了。高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所助教。東京大学大学院工学系研究科特任講師・理化学研究所創発物性科学研究センターユニットリーダーを経て，2017年4月より現職。

## Orbital hybridization investigated by resonant X-ray scattering technique

**Hironori NAKAO**

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba 305-0801, Japan

**Yuta ISHII**

Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan

**Chihiro TABATA**

Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University, Kumatori 590-0494, Japan

**Yuichi YAMASAKI**

National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0047, Japan

**Abstract** Orbital hybridization between the metal and the ligand ions is one of important parameters dominating the physical properties in the strongly correlated electron system. Resonant X-ray scattering (RXS) technique can elucidate the hybridized electronic state, since the resonant signal has element- and orbital-selective information depending on the absorption energy. Especially it is an effective technique to observe the spatial modulation of the orbital hybridization. Here, we introduce recent our studies of the orbital hybridization in the 3d and the 4f electron systems.