

## 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

Study of local electronic state and the hybridized orbital order under magnetic field and pressure by resonant soft x-ray and neutron scattering

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



### 研究の概要

遷移金属酸化物などの強相関電子系に磁場・圧力などの外場を加えたとき、その局所および遍歴的な電子自由度（電荷・スピン・軌道）秩序構造を、放射光共鳴X線・軟X線散乱と中性子散乱を用いて観測することにより、系に発生する新奇な物性（金属絶縁体転移、巨大磁気抵抗、マルチフェロイクスなど）の発現機構の解明を行う。

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：放射光、中性子、物性実験、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（電荷・スピン・軌道）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。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い。

### 2. 研究の目的

本研究では、強相関電子系（ $\pi$ -d 電子系・3d 遷移金属化合物・4f 多極子秩序系）を対象として、外場（磁場・圧力）を加え、局所的な電子自由度秩序構造と遍歴的な電子自由度秩序構造の変化を直接観測することにより、これらの系の新奇な物性（磁気抵抗効果・金属絶縁体転移・マルチフェロイクスなど）の発現機構を明らかにする。

### 3. 研究の方法

本研究の特徴は、局的電子と遍歴的電子の混成軌道の秩序化を、放射光共鳴X線散乱と中性子散乱を用いて観測する点である。特に、共鳴X線散乱法において独自に開発を進めてきた手法をさらに発展させ、偏光状態を制御した軟X線領域での共鳴散乱を行う新しい実験装置・手法を開発する。また、J-PARCのビームラインを利用して高エネルギー領

域までの非弾性散乱実験を行う。

### 4. これまでの成果

#### (A) コバルト酸化物 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ の強磁性

コバルト酸化物の中で、最も高い強磁性転移温度（ $T_c$ =約370K）を持つ物質として注目されている物質である。しかしながら、帯磁率の測定から反強磁性的な相互作用が主であるにも関わらず、強磁性が発現する起源は謎であった。我々は、Co  $K$ 吸収端近傍での共鳴X線散乱実験より、強磁性秩序相で $\text{Co}^{3+}$ の $e_g$ 軌道の反強的秩序が存在することを明らかにするとともに、共鳴信号の温度依存性から、軌道が秩序することで強磁性相が出現することを示した。さらにこの実験結果は、長年論争となってきた $\text{Co}^{3+}$ の中間スピン状態の存在を示す重要な証拠となった。また、本物質の磁気的性質を考察することで、単なる $e_g$ 軌道秩序ではなく、スピン状態に変調構造を持つ特異な秩序状態の可能性を提案した。

#### (B) $\text{RV03}$ の軌道・磁気秩序に対する圧力効果とランダムネス効果

$\text{RV03}$ 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を示す興味深い系である。さらに、 $\text{R}$ イオン半径をパラメータとして2つの基底状態が入れ替わることが知られている。しかしながら基底状態を決めている微視的機構は不明のままであった。我々は外場としての圧力に注目し、

軌道・磁気秩序に対する圧力効果の研究を行った。ダイヤモンドアンビルセルを用いた放射光低温高圧実験から軌道秩序状態を決定するとともに、最近開発されたハイブリッドアンビルセルを用いた低温・高圧中性子散乱実験から、磁気秩序状態を決定した。その結果、 $\text{RVO}_3$ 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た。さらに、基底状態を決めているパラメータとして、 $Rd$ 、 $V3d$ 、 $O2p$ 軌道の共有結合性の重要性を指摘した。一方、Rサイトにイオン半径の異なる複数のイオンを導入することでランダムネス効果の実験を実施した。X線構造解析だけでなく共鳴X線散乱手法により $V3d$ 軌道状態を決定するだけでなく、中性子磁気散乱実験から磁気秩序構造を決定することで、図4に示すような圧力効果に極めてよく似た相図を得ることに成功した。

(C) マンガン酸化物薄膜の電荷・軌道・磁気秩序状態

近年の人工格子作製技術の進歩は目覚ましいものがある。我々は、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。その後、より質の良いマンガン人工超格子が作製され、バルク試料では実現していない新たな巨大磁気抵抗効果が発見された。現在、新しい試料でのMn価数状態の研究を行うとともに、薄膜の磁気構造を決定するために、軟X線共鳴磁気散乱、中性子磁気散乱を相補的に用いた研究を行っている。さらに、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ている。

最近、従来の薄膜をはるかに超える誘電分極を示す新たなマルチフェロイック物質 $\text{YMnO}_3$ が発見された。この大きな分極の起源を探るために、通常放射光X線回折実験により系の格子歪状態を研究するとともに、磁気構造決定のために共鳴軟X線磁気散乱実験を実施した。結果、スピンのらせん状に配列したサイクロイダルとスピンの $180^\circ$ 逆向きに配列したE型反強磁性という2つの磁気構造が共存した状態であること、サイクロイダル状態が小さな電気分極を生じるだけなのに対して、E型反強磁性相での格子歪から大きな電気分極が発生していることを解明した。本結果は、今後のマルチフェロイック物質の材料設計に大きな指針を与える結果である。

5. 今後の計画

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軸回折計も、平成24年度より運用を開始する。それを用い下記のような研究を推進する。

- (A) マンガン酸化物薄膜の巨大磁気抵抗
- (B) 充填スクッテルダイト $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ での金属・絶縁体転移と多極子秩序
- (C) マルチフェロイック系の磁場、電場による相制御と物性発現機構の解明
- (D) スカーミオン格子の観測
- (E)  $\text{Co}^{3+}$ 中間スピン状態の解明
- (F)  $\text{TPP}[\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})_2]_2$ における巨大な負の磁気抵抗効果

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

- \* D. Bizen, et al., Magnetic Phase Diagrams of  $\text{YVO}_3$  and  $\text{TbVO}_3$  under High Pressure, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024715, (2012).
- \* H. Wadati, et al., Origin of the Large Polarization in Multiferroic  $\text{YMnO}_3$  Thin Films Revealed by Soft- and Hard-X-Ray Diffraction, *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 047203, (2012).
- \* J. Nasu and S. Ishihara, Orbital Compass Model as an Itinerant Electron System, *Europhys. Lett.*, **97**, 27002, (2012).
- \* Kazuaki Iwasa, et al., Motion of the guest ion as precursor to the first-order phase transition in the cage system  $\text{GdB}_6$ , *Phys. Rev. B* **84**, 214308, (2011).
- \* R. Fukuta, et al., Effect of cation size variance on spin and orbital order in  $\text{Eu}_{1-x}(\text{La}_{0.254}\text{Y}_{0.746})_x\text{VO}_3$ , *Phys. Rev. B* **84**, 140409, (2011).
- \* T. Toriyama, et al., Peierls Mechanism of the Metal-Insulator Transition in Ferromagnetic Hollandite  $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ , *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 266402 (2011).
- \* H. Sakai, et al., Displacement-Type Ferroelectricity with Off-Center Magnetic Ions in Perovskite  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. Lett.*, **107**, 137601, (2011).
- \* H. Nakao, et al., Orbital Ordering of Intermediate-Spin State of  $\text{Co}^{3+}$  in  $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ , *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 023711, (2011).
- \* K. Iwasa, et al., Electronic hybridization effect on 4f electron crystal field states of  $\text{PrOs}_4\text{P}_{12}$ , *Phys. Rev. B* **79**, 235113 (2009).