

2002Aに採択され2004Bに終了した長期利用課題の研究紹介

財団法人高輝度光科学研究センター
利用業務部

2002A期、2002B期から特定利用課題（現：長期利用課題）として採択しました2課題につきましては、2004B期、2005A期に終了し、事後評価が実施され、その評価結果、成果リストについては、前回利用者情報（Vol.11, No.3）に掲載しました。

今号では、2課題のうち、前号の課題に引き続き〔課題名〕「高分解能（磁気）コンプトン散乱測定による巨大磁気抵抗物質の電子及び軌道状態の研究」について掲載いたします。

〔実験責任者〕

小泉昭久(兵庫県立大学(採択時は姫路工業大学))

〔課題名〕

高分解能（磁気）コンプトン散乱測定による巨大磁気抵抗物質の電子及び軌道状態の研究

〔課題番号/ビームライン/実施シフト〕

2002A0008-LD3-np	BL08W	36シフト
2002B2008-LD3-np	BL08W	38シフト
2003A3008-LD3-np	BL08W	44シフト
2003B4008-LD3-np	BL08W	39シフト
2004A5008-LD3-np	BL08W	42シフト
2004B6008-LD3-np	BL08W	36シフト

計235シフト

磁気コンプトンプロファイル測定による 層状Mn酸化物の電子・軌道状態の研究 - 二次元再構成に焦点をあてて -

兵庫県立大学大学院 物質理学研究科
小泉 昭久

1. はじめに

ペロフスカイトMn酸化物については、低温の強磁性金属（FM）相から絶縁相への転移温度 T_c において巨大磁気抵抗効果（CMR）を示すことが報告されたのをきっかけにして^[1]、実験的にも理論的にも精力的な研究が行われてきた。従来、低温のFM状態は、二重交換相互作用によって説明されてきたが^[2]、CMRを含む伝導性や、温度やホール濃度に依存した複雑な磁気構造の変化、電荷・軌道秩序等は、電荷やスピンの自由度のみでは説明できず、軌道自由度の重要性も指摘されるようになった^[3]。

磁性や伝導性を担うと考えられるMn-3d電子状態は、MnO₆八面体の結晶場により t_{2g} 軌道と e_g 軌道に分裂しているが、この系の物性を理解するためには、特に、 e_g 軌道がどのような状態にあるかを知ることが必要であろう。放射光を利用した軌道物理の研究という点から言えば、X線共鳴散乱測定による軌道秩序の観測が良く知られていると思われるが、これは、試料中元素の吸収端エネルギーを持ったX線を利用して、軌道秩序による電子状態の空間的変調を調べるものである。我々は、これと相補的な情報を得る方法として磁気コンプトンプロファイル(MCP)

測定に着目し、層状Mn酸化物における軌道占有状態を調べることを目的に特定課題の採択を受けた。その期間中には、1) MCPのホール濃度依存性、2) MCPの異方性、3) MCPの温度変化、4) T_c におけるMCPの磁場依存性、5) MCPの二次元再構成、6) 高分解能コンプトンプロファイルの二次元再構成などの系統的な実験を行ってきたが^[4]、本稿では、特にMCPの二次元再構成に焦点をあてて紹介する^[5]。

2. MCPの特徴と測定、解析について

2-1. MCPの特徴

試料に入射されるX線のエネルギーが原子内の電子の束縛エネルギーよりも十分に高いとき、インパルス近似のもとに、磁気コンプトンプロファイル (MCP, $J_{mag}(p_z)$) は次のように表される^[6]。

$$J_{mag}(p_z) = \iint (\sum_i |\chi_{i\uparrow}(\mathbf{p})|^2 - \sum_j |\chi_{j\downarrow}(\mathbf{p})|^2) dp_x dp_y \quad (1)$$

ここで、 p_z はX線の散乱ベクトル方向に沿った電子の運動量成分であり、 $\chi_i(\mathbf{p})$ は運動量表示の波動関数で、添え字は始状態における上向きスピン(下向きスピン)を持った*i*-番目の電子であることを表している。試料を強磁性体として、添え字の*i*や*j*で表される全ての占有状態についての和をとると、強磁性を担うスピンを持った電子のみがMCPに寄与することがわかる。従って、MCPの面積、即ち、プロファイル p_z について積分した量は、スピン磁気モーメントの大きさに比例する。また、式(1)に示したように、MCPは、 p_x, p_y についての二重積分の形ではあるが、波動関数を直接

的に反映したものとなっている。図1に x^2-y^2 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道についての例を示すが、MCPの形が磁性電子の占有する軌道によって異なること、また、同じ軌道であっても観測方向によって異なることがお分かり頂けるであろう。実験的には、各軌道のプロファイルの重ね合わせとして観測される。試料に単結晶を用い、複数の結晶方位においてMCPを測定し、それらに対して再構成の解析を行うと、二次元或いは三次元のスピン運動量密度が得られ、結果として、磁性電子の占有状態を視覚化することが可能である。このような実験は、これまで、大きな磁気効果を示すFe試料(~2% at BL08W, SPring-8)でしか行われていなかったが^[7]、近年の放射光技術の進展により、磁気効果の小さい試料(~0.5%)でも現実的なマシンタイムの範囲内で再構成測定が可能となっている。

2-2. MCP測定と結果

MCP測定は、BL08WのAハッチにおいて行った。試料は、層状Mn酸化物 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.35$) の単結晶で、低温では MnO_2 面内に磁化が揃った強磁性である。測定の概略を図2に示す。まず、elliptical multipole wigglerにより発生される楕円偏向X線を175keVに分光し、試料に入射する。試料から178.5°に後方散乱されたX線を10素子Ge半導体検出器で測定する。このとき、試料には2.5Tの外部磁場が印加されており、一定の時間間隔で磁場方向を反転する。こうして試料の磁化を反転した時に測定される各コンプトンプロファイルの差を取ることで、MCPが得られる。図3(a)に、[100]軸と[110]軸の間で9°おきに測定され

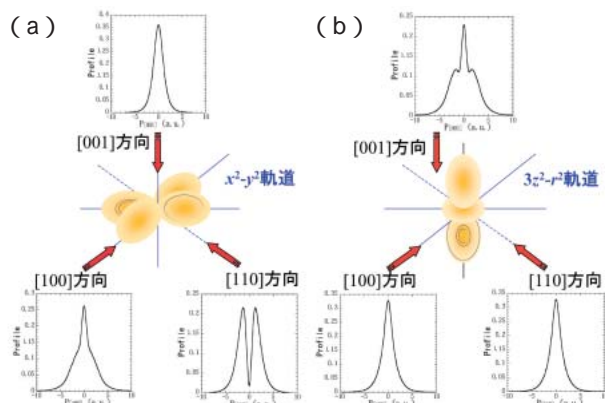


図1 プロファイルの軌道及び観測方向による違い (a) x^2-y^2 軌道とプロファイル (b) $3z^2-r^2$ 軌道とプロファイル

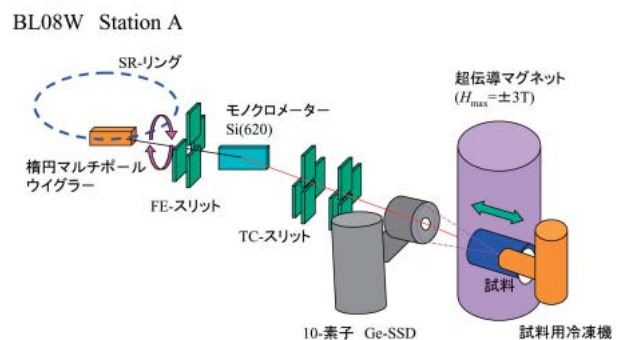


図2 MCP実験配置 (BL08W Aハッチ)

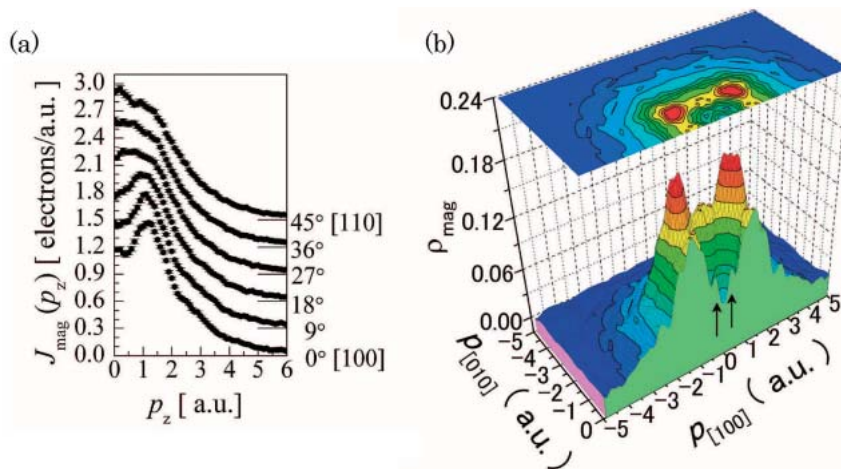


図3 MCPと二次元スピン運動量密度
(a)測定された各方向のMCP (b)MCPの再構成解析により求められた二次元スピン運動量密度

たMCPを示す。各MCPは、試料自身の吸収、散乱断面積、検出器の検出効率について補正してあり、原点で折り返して左右のプロファイルを平均したものである。また、横軸 p_z は原子単位 (a.u.) で表されており、各測定方向に平行とお考え頂きたい。Mn酸化物の場合、MCPは、 t_{2g} 軌道と e_g 軌道各々のスピン磁気モーメントの大きさに比例したプロファイルの重ね合わせであるが、観測方向によってMCPの形状が変化しており、上記の特徴を良く反映していることがお分かりいただけるであろう。

2-3. MCPの二次元再構成

図3(a)のMCPに対してdirect Fourier変換法による二次元再構成を行い^[8]、その結果として得られた二次元スピン運動量密度 (2D-SMD)を図3(b)に示す。この解析の手順は次のとおりである。各方向のMCPは、一旦、Fourier変換により r -空間の一次関数 $B(r)$ に変換される。次に、各 $B(r)$ 関数の間を補完して、二次元或いは三次元の $B(r)$ 関数を求める。この $B(r)$ 関数を逆Fourier変換して、再度、運動量空間に戻してやると、運動量密度 (p)が得られる。二次元再構成の場合には、運動量密度を観測面に垂直な方向について積分した $(p_x, p_y) = \int (p) dp_z$ となる。従って、図3(b)は、Mn-3d軌道のスピン運動量密度を(001)面に射影したものとなっている。図中で、 $p_{[100]}$ 、 $p_{[010]}$ 軸に沿って2 a.u.付近に見られる谷状構造や原点付近の凹は、ドーパされたホールが x^2-y^2 軌道や $3z^2-r^2$ 軌道に入っていることを表している。

3. 分子軌道計算、バンド計算との比較

3-1. 分子軌道計算を用いた軌道占有状態の解析

2D-SMDの解析にあたって、始めに分子軌道計算の結果を用いて各軌道の占有数を見積もった。これまでの研究で、MCPを説明するにはMn-3d軌道とO-2p軌道の混成を考慮する必要があることが分かっている^[4]。そこで、 $(\text{MnO}_6)^{3-}$ クラスターに対する分子軌道計算を行い、その結果として得られる波動関数を用いて、軌道毎に各測定方向のMCPを求めた。これらを実験の運動量分解能でコンボリューションした後に、上記と同様の手順で二次元再構成したものを図4(a-c)に示す。この内、 t_{2g} 的軌道については全て占有されていると考えられるため、 xy 、 yz 、 zx 的な軌道の和として取り扱っている。Mn酸化物の磁化は、基本的にMn-3d電子のスピンに起因していると考えられるので、各軌道のスピン数を電子数としても差し支えないであろう。そこで、実験から得られた2D-SMDの積分強度を、ホール濃度 ($x=0.35$) から見積もられる3d電子数である3.65に規格化し、図4(a-c)に示した各軌道の2D-SMDを用いたフィッティング解析を行った。図4(d)に、その結果を示す。また、これにより得られた軌道占有数は、 x^2-y^2 の軌道：0.39、 $3z^2-r^2$ 的軌道：0.23、 t_{2g} 的軌道：3.03となった。 t_{2g} 的軌道の占有数が、ほぼ3となっていることから、分子軌道計算から求めた波動関数が混成軌道をかなり上手く表しているものと考えられる。Mn酸化物の強磁性金属相では、2つの e_g 軌道のうち x^2-y^2 軌道が占有数において優勢であることが、いくつかの理論的研究で指摘されている^[9-11]。それ

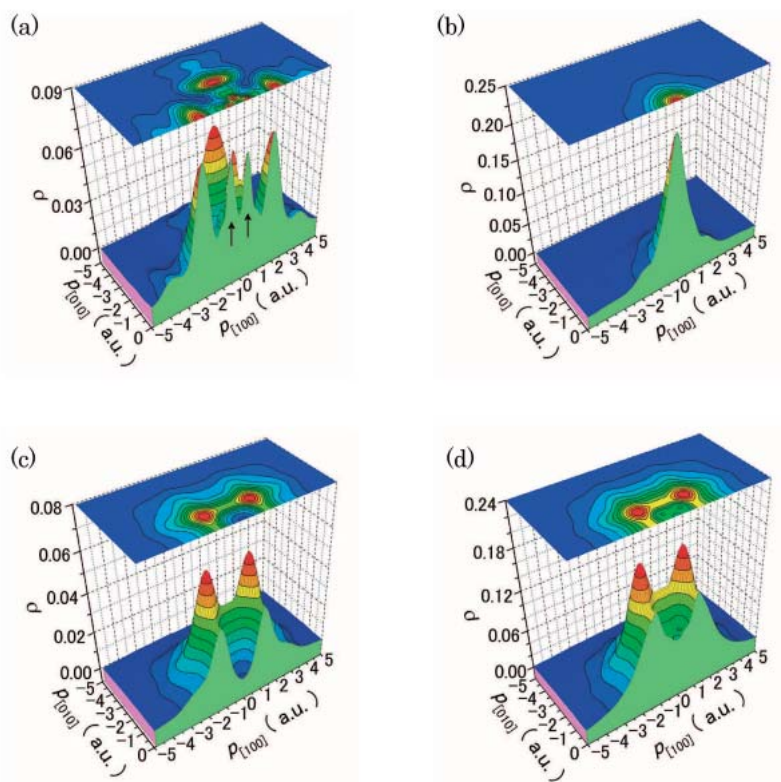


図4 分子軌道の二次元運動量密度

分子軌道計算から得られる波動関数を用いて計算された (a) x^2-y^2 的分子軌道 (b) $3z^2-r^2$ 的分子軌道 (c) $2y_g$ 的分子軌道の二次元運動量密度 (d) 各分子軌道を実験にフィッティング解析した結果

らの中で、Okamotoらは、 e_g 電子間の相関やJahn-Teller的格子歪による x^2-y^2 軌道と $3z^2-r^2$ 軌道間のエネルギー分裂を考慮した計算を行い、強磁性状態における e_g 軌道構造をパラメータ化している^[10]。具体的には、パラメータの値が “ 1 ” の時は $3z^2-r^2$ 軌道に、“ - 1 ” の時は x^2-y^2 軌道に揃った状態を表しており、“ 0 ” の時は両軌道が同等に占有されている状態を表している。比較のため、フィッティング解析の結果からパラメータに相当する値を見積もると “ - 0.26 ” となり、 $x=0.35$ に対する理論的パラメータ値 “ - 0.25 ” と良い一致を示している。

3-2 . バンド計算との比較とLCW解析

次に、局所スピン密度近似に基づくバンド計算を行い、その結果から求めた2D-SMDとの比較を行った。このバンド計算には、BL08Wに導入されているBANDS01というプログラムを使用した。計算において、Sr原子をBa原子で置き換え、La/Baサイトは “ 56.4 ” の核電荷を持った仮想原子に占有されていると仮定した。また、ハーフメタル状態を求めするために $U_{\text{eff}} = U - J = 2 \text{ eV}$ とした。分子軌道計算の

場合と同様に、バンド計算の結果として得られる波動関数から各方向のMCPを計算し、それらに二次元再構成の解析を施した。その結果として、図5(a)に、磁化に寄与する価電子帯の2D-SMDを示す。これを図3(b)に示した実験の2D-SMDと比べると、全体的な形は良く再現されているように見える。金属物質においては、波動関数は結晶格子の周期によるプロット関数で記述でき、従って、周期ポテンシャルによって決められるバンド構造が必然的に運動量密度に反映されているはずである。そこで、実験とバンド計算による両方の2D-SMDに対してLock-Crisp-West(LCW)法による解析を行い、運動量密度を k -空間における占有数密度に変換したマップを求めてみた^[12]。二次元の解析の場合、占有数密度は $N(k_x, k_y) = \sum_{G_x, G_y} (k_x + G_x, k_y + G_y)$ と表され、一連の逆格子ベクトル (G_x, G_y) についての和をとる。実際の解析においては、 a を格子定数 ($3.8587 \text{ \AA} = 7.2918 \text{ a.u.}$) として、2D-SMDを $(2/a, 2/a)$ の大きさで分割し、それぞれを第一ブリルアンゾーンに重ね合わせるにより占有数密度を得た。図5(b)に実験(上半分)及びバ

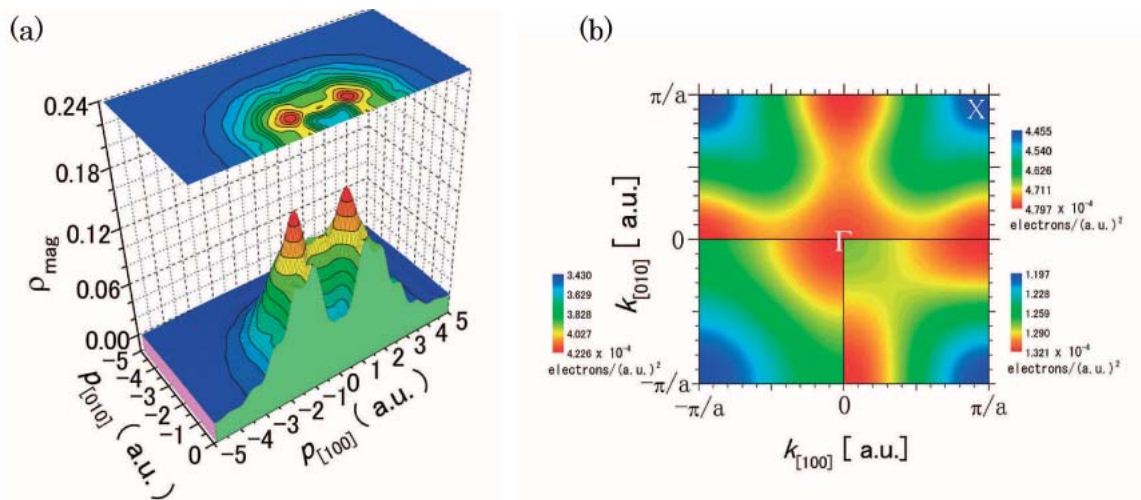


図5 バンド計算とスピン占有数密度

(a) バンド計算から得られる波動関数を用いて計算された二次元スピン運動量密度

(b) LCW解析の結果 (スピン占有数密度) 上半分: 実験、左下半分: バンド計算、右下半分: x^2-y^2 的分子軌道

バンド計算 (左下半分) のスピン占有数密度 (以降、LCWマップと呼ぶ) を示す。LCW解析において、原子軌道で表せるような内殻電子状態や完全に詰まったバンドは、原理的にLCWマップ上には構造を示さず、ほぼ均一な分布となる。 t_{2g} 的なバンドは3つの電子で占められているため、LCWマップ上にはその寄与は現れず、従って、 e_g 的バンドの寄与が強調されているものと考えられる。点周りのelectron-pocketや、 $k_{[100]}$ 軸と $k_{[010]}$ 軸に沿って伸びる帯状の分布は e_g 的バンドの特徴を表しており、X点周りにはL字型の等高線でhole-pocketが現れているのが分かる。しかしながら、実験とバンド計算のLCWマップを比べてみると、 $(\pm 2/a, 0)$ や $(0, \pm 2/a)$ 付近に、今回行ったバンド計算だけでは説明するのが難しい強度の違いが見られる。この違いを考えるにあたり、もう一度、2D-SMDに立ち返り比較してみよう。図3(b)の矢印で示した小さいが鋭いピークは、図5(a)のバンド計算の2D-SMDには現れておらず、図4(a)に同じく矢印で示した x^2-y^2 的分子軌道の2D-SMDのピークと良く対応しているように見える。この試料の場合、Mn-3d軌道とO-2p軌道の混成効果は、Mn-Oの結合長に依存した振動的な構造としてMCPに重なって現れる。上記のピークは、混成効果を反映した振動構造の一部と考えられ、このようなデータにLCW解析を施した場合、バンドの寄与に重なって、分子軌道的な寄与も何らかの強度分布を伴ってLCWマップ上に現れるものと考えられる。そこで、

x^2-y^2 的分子軌道に対してもLCW解析を行ってみた。本来は、プロッホ状態で記述されるような金属の運動量密度に対して行うべき解析であるが、解析の結果は、図5(b)の右下半分に示したように、実験のLCWマップにおける密度の高い部分を良く再現している。この結果は、一部の e_g 電子がバンドを形成し、残りは、 T_c より十分低温においても、分子軌道的な局在状態にあることを意味しており、局在的ポーラロンの存在を示唆するものである。これまでも数多くの実験的及び理論的研究によって、Mn酸化物におけるポーラロンの存在が指摘されてきたが、その軌道的性質に言及した例はあまり多くないように思われる。中性子やX線を用いた回折実験では、電荷・軌道秩序が観測されており、 $3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$ 軌道が交互に並んだ秩序状態を軌道ポーラロンとして同定している研究がある^[13]。このような秩序状態は T_c 以下で消失してゆくが、MCP測定は軌道秩序の有無に関係なく軌道占有状態を観測できるはずであるので、LCW解析を $3x^2-r^2$ 的分子軌道と $3y^2-r^2$ 的分子軌道にも適用してみた。その結果は、 x^2-y^2 的分子軌道の場合と同様に、LCWマップの高密度部分を再現しており、低温で軌道秩序が消失した後でも、 $3x^2-r^2$ 軌道と $3y^2-r^2$ 軌道が混在したポーラロン状態が生き残っている可能性も考えられる。このようなポーラロン状態が分子軌道で説明されることは、最近、Ramakrishnan らによって報告されている理論モデルと関係しているかもしれない^[14]。彼

らは、 e_g 電子による伝導バンドと局在ポーラロンの共存状態を考え、金属絶縁体転移やCMRの系統的な説明を試みている。その中で、局在ポーラロンは、隣り合うMnサイト間を行ったり来たりして、そのサイト間の強磁性的相互作用に寄与しており、これをvirtual double-exchange processと呼んでいる。MCPは、強磁性に寄与している電子のスピンのみを反映していることから、 e_g 電子の行ったり来たり動きを分子軌道として観測したものと考えられる。

4. おわりに

以上、層状Mn酸化物の電子・軌道状態を調べることを目的に行ったMCPの二次元再構成実験とその解析結果について述べてきた。分子軌道計算及びバンド計算から得られる波動関数を用いてMCP、2D-SMD、LCWマップを計算し、 e_g 電子の局在性と遍歴性という観点から実験結果と比較したところ、 T_c 以下のFM相において、バンド的状态と局在ポーラロン状態が共存していることを示唆する結果が得られた。これは、一方向だけで測定されたMCPの解析からは得難い情報であり、再構成実験の有効性を示すものと言える。本稿では紹介できなかったが、高分解能コンプトンプロファイルの再構成実験を、FM相、 T_c 以上の絶縁相、更に磁場を印加したCMR条件下で行っており、各状態で電子状態が大きく変化していることも見出している。

おそらく、コンプトン散乱という現象自体については、多くの方がご存知のことと思われる。しかし、これを実験手法として用いたときに、どのような情報が得られるのかについては、案外知られていないのが実情ではないだろうか。コンプトン実験には、温度（低温 or 高温）、磁場の有無、高圧、などの測定条件について大きな制約が無い。また、試料についても、その形態（固体、液体、気体）、結晶or非結晶によらず測定可能であり、試料表面についても特段の気を使わなくても良い。測定環境さえ整えてやれば、いろいろな分野で活用可能な測定手法であると言える。本稿がコンプトン散乱実験に対する理解の一助となり、少しでも興味を持って頂けたなら幸いである。

謝辞

本特定課題における研究は、以下の方々によるご協力のもとに行うことができました。ここに感謝の

意を表します。坂井信彦、角谷幸信、永尾俊博、尾村朱美、河井友也、大谷幸子、小泉裕康、宮木智、馬越健次（以上、兵庫県立大（旧姫路工業大））、櫻井吉春、伊藤真義、鈴木昌世、豊川秀訓（以上、JASRI）、廣田和馬（東大、物性研）、村上洋一、有馬孝尚（以上、東北大）、浜田典昭、児玉崇（以上、東京理科大）（敬称略）

また、この研究の遂行・発表には、平成12年度・科学研究費「放射光・中性子・電子線を用いた軌道自由度観測技術の開発」及び財団法人ひょうご科学技術協会からの助成を頂きました。

参考文献

- [1] R. von Helmolt, J. Wecher, B. Holzapfel, L. Schultz and K. Samwer : *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2331-2333 ; S. Jin *et al.* : *Science*. **264** (1994) 413 ; A. Urushibara *et al.* : *Phys. Rev. B* **51** (1995-II) 14103 ; Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura : *Nature (London)* **380** (1996) 141.
- [2] C. Zener : *Phys. Rev.* **82** (1951) 403 ; P. W. Anderson and H. Hasegawa : *Phys. Rev.* **100** (1955) 675 ; P. G. de Gennes : *Phys. Rev.* **118** (1960) 141.
- [3] Y. Tokura and Y. Tomioka : *J. Magn. Magn. Mater.* **200** (1999) 1 ; A. J. Millis, P. B. Littlewood and B. I. Shraiman : *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 5144 ; T. Mizokawa and A. Fujimori : *Phys. Rev. B* **56** (1997-II) R493 ; H. Koizumi, T. Hotta and Y. Takada : *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4518.
- [4] A. Koizumi, S. Miyaki, Y. Kakutani, H. Koizumi, N. Hiraoka, K. Makoshi, N. Sakai, K. Hirota and Y. Murakami : *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 5589 ; A. Koizumi, T. Nagao, Y. Kakutani, N. Sakai, K. Hirota and Y. Murakami : *Phys. Rev. B* **69** (2004) 060401(R) ; A. Koizumi, T. Nagao, Y. Kakutani, N. Hiraoka, N. Sakai, T. Arima, K. Hirota and Y. Murakami : *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2005) 2183 ; 小泉昭久・坂井信彦, 「固体物理」 <放射光X線による構造物性研究の最前線> 特集号, **37** (2002) 685.
- [5] A. Koizumi, T. Nagao, N. Sakai, K. Hirota and Y. Murakami : to be published in *Phys.Rev.B*.
- [6] M. J. Cooper *et al.* : *X-RAY COMPTON SCATTERING*. Oxford University Press Inc., New York (2004).
- [7] Y. Tanaka, N. Sakai, Y. Kubo and H. Kawata :

- Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 1537 ; L. Dobrzynski and E. Zukowski : J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 8049.
- [8] Y. Tanaka *et al.* : J. Phys. Chem. Solids **61** (2000) 365 ; Y. Tanaka *et al.* : Phys. Rev. B **63** (2001) 045120.
- [9] S. Yunoki, T. Hotta and E. Dagotto : Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3714.
- [10] S. Okamoto, S. Ishihara and S. Maekawa : Phys. Rev. B **63** (2001) 104401.
- [11] A. M. Olé and F. L. Feiner : Phys. Rev. B **67** (2003) 092407.
- [12] D. G. Lock, V. H. C. Crisp and R. N. West : J. Phys. F: Met. Phys. **3** (1973) 561.
- [13] S. Shimomura, N. Wakabayashi, H. Kuwahara and Y. Tokura : Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4389 ; L. Vasiliu-Doloc *et al.* : Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 4393 ; M. Kubota *et al.* : J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 2202 ; B. J. Campbell *et al.* : Phys. Rev. B **67** (2003) 020409(R).
- [14] T. V. Ramakrishnan, H. R. Krishnamurthy, S. R. Hassan and G. Venketeswara Pai : Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 157203.

小泉 昭久 KOIZUMI Akihisa
兵庫県立大学大学院 物質理学研究科
〒678-1297 兵庫県赤穂郡上郡町光都3-2-1
TEL : 0791-58-0529 FAX : 0791-58-0146
e-mail : akihisa@sci.u-hyogo.ac.jp

研究紹介における著者名の訂正

財団法人高輝度光科学研究センター
利用業務部

利用者情報2006年5月号 (Vol.11, No.3) に掲載された、筑波大学大学院 守友浩氏の長期利用課題の研究紹介 (表題：放射光X線粉末解析による光誘起現象の研究) について、長期利用分科会事務局における扱いで著者名を間違えて掲載してしまいました。関係者の皆様には多大なご迷惑をお掛けしましたことを深くお詫びし、以下のとおり訂正させていただきます。

誤) 筑波大学大学院数理物質科学研究科 守友 浩

正) 筑波大学大学院数理物質科学研究科 守友 浩、財団法人高輝度光科学研究センター利用促進部門 加藤健一

なお、ホームページでは既に修正済の記事が掲載されております。