

# 共鳴X線散乱による 電子軌道選択的な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 准教授

田端 千紘

京都大学  
複合原子力科学研究所

山崎 裕一

物質・材料研究機構

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を組み合わせた拡張多極子という新しい概念が、本新学術領域の開始時に導入された[1]。特に奇パリティの多極子は、1原子だけでは出現せず、周りに配位した原子を考えることで初めて出現する。このような新たな見方から、電流磁気効果などの新たな物性の予見[2]、実験的な検証[3]が進んでいる。このように拡張多極子系では、周りに配位している原子との軌道混成が重要な役割を果たしているとも期待できる。ここで共鳴X線散乱は、原子の吸収端を利用することで、元素・軌道選択的に物性を支配している電子の秩序状態を解明できる手法であり、多極子秩序の観測手法[4]の1つでもある。しかしながら、配位した原子にも着目した共鳴X線散乱の研究は限られていた。今回、マンガン系人工超格子においてMn 3dと配位した原子であるO 2pの電子状態をそれぞれ観測したところ、系の伝導特性に対応した軌道混成状態の空間的な変調構造の観測に成功した[5]ので報告する。

ペロブスカイト型マンガン酸化物LaMnO<sub>3</sub> (LMO)とSrMnO<sub>3</sub> (SMO)を交互にエピタキシャル成長させた人工超格子(LMO)<sub>n</sub>(SMO)<sub>m</sub>は、LMO(Mn<sup>3+</sup>)とSMO (Mn<sup>4+</sup>)の積層構造によりMn価数が人工的に制御でき、多彩な電子秩序相が出現する系である。ここで着目するのはLMOとSMOを2層ずつ積層させた(LMO)<sub>2</sub>(SMO)<sub>2</sub>で、ほぼ同様の試料作製条件であるものの、図1に示すように絶縁性の良いSample 1と電気抵抗が低くなっ

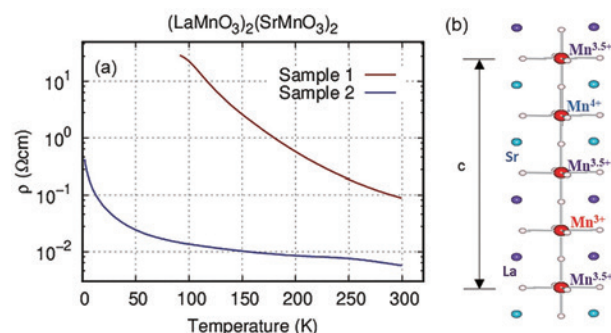


図1 (a) (LMO)<sub>2</sub>(SMO)<sub>2</sub>の2つの試料の電気抵抗の温度依存性と、(b) 結晶構造。

たSample 2が報告されている[6]。我々は、人工格子作製時の積層構造の精度の微妙な違いがLMO層とSMO層の界面でのMnの電子状態に影響し、電気伝導特性の違いが生じたと予想した。そこで、Mn K吸収端(1s → 4p遷移)での共鳴X線散乱によりMn価数の積層構造を評価した。図2(a)に、Mn K吸収端での散乱強度のエネルギー依存性を示す。図1(b)に示すようなLMO, SMOの積層構造で決まるMn価数の変調構造に対応し、吸収端近傍での散乱強度の変化が観測された。ただし予想とは異なり、2つの試料間の違いは小さく、どちらの試料も測定精度の範囲内で図1(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。

この結果を受け我々は、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、絶縁性が高くMn 3dの電荷変調が主となっている試料と、Mn 3dとO 2pの軌道混成が大きくなり、O 2pの電荷変調が大きい状態へと変化した試料になっていると、あらためて予想した。この場合、Mn K吸収端での共鳴X線散乱では、Mn

4pの電子状態を観測しているため、O 2pと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、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)を利用した共鳴X線散乱実験を実施した。図2(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、吸収端から外れたエネルギーの散乱強度が1になるように強度を規

格化しており、Mn K吸収端と比較して非常に強い共鳴信号が観測されたことがわかる。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の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(図2(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。このように、Mn  $L_{2,3}$ 吸収端、O K吸収端を利用した共鳴X線散乱により電子軌道選択的に観測することで、Mn K吸収端で分からなかった2つの試料の電子状態の違いを明確にすることができた。(何故、このような電子状態が現れたのか気になる方は原著論文[5]の方を参照ください。)

ここで示したように3d遷移金属酸化物では、3d電子と配位したO 2p電子の軌道混成状態が系の電気伝導特性を決める重要なパラメータである。同様に希土類化合物においても、f電子と配位した原子との軌道混成状態は、p-f混成とも呼ばれ、物性を支配している1つの重要なパラメータとなっている。今回の実験のような軌道混成に関わる電子軌道ごとの電子状態の研究が、強相関電子系の局在と遍歴の狭間で現れる新奇物性、そして拡張多極子系の物性の理解に繋がることを期待している。

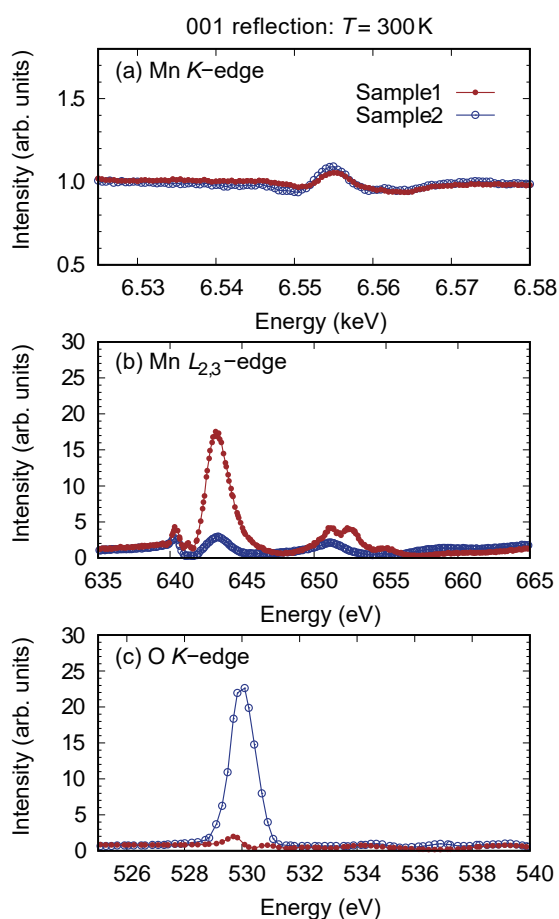


図2 各吸収端エネルギー近傍での001反射強度のエネルギー依存性。

[1] 楠瀬博明, J-Physics NEWS LETTER #2, 4 (2016).  
 [2] 速水賢 他, 固体物理 **50**, 217 (2015).  
 [3] 齋藤開 他, J-Physics NEWS LETTER #6, 69 (2018).

[4] T. Matsumura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **82**, 021007 (2013).  
 [5] H. Nakao *et al.*, Phys. Rev. B **98**, 245146 (2018).  
 [6] H. Nakao *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **78**, 024602 (2009).