

共鳴 X 線散乱干渉法を用いたルテニウム酸化物の強軌道秩序状態の観測

久保田正人 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

要旨 「共鳴 X 線散乱干渉法」という新しい実験手法を用いる事で、強相関 4d 電子系層状ペロブスカイト型ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 において、電子軌道の強軌道秩序状態を初めて観測する事に成功した。共鳴 X 線散乱干渉法によるモット絶縁体 Ca_2RuO_4 の強軌道秩序の観測の実例を通して、軌道秩序と物性の関係について説明する。

1. イントロダクション

現在、半導体を利用したエレクトロニクスは広く我々の社会において利用されている。しかし、今後更なる発展を成し遂げるためには、集積度や物性パラメーター数の制約（電荷の動きのみの制御）といった幾つかの問題を克服していく必要がある。こういった状況において、発光材料、触媒、電池、磁性材料といった数多くの機能性材料として利用されている遷移金属や希土類元素を主体とする酸化物エレクトロニクス材料は、今後のエレクトロニクスの発展のプレイクスルーを起こす可能性を持っている。

遷移金属の中でも、高温超伝導銅酸化物や巨大磁気抵抗マンガン酸化物で代表される強相関電子系材料は新たなエレクトロニクス材料として期待がもたれている。半導体が一体近似に基づくバンド描像が成り立つのに対して、強相関電子系では、電子間にクーロン力が強く働くので、半導体と比較して電子が局在しやすい傾向にある。その結果、局所的な電子軌道が作り出す物性は、結晶内の局所的な環境の影響を受けやすい。従って、物性機能の発現のメカニズムを解明するには、電子・原子の情報をより精密に決定することが重要である。固体中の原子の電子状態を決定する自由度には、電荷、スピン（電子の磁性）、軌道（電荷分布の対称性）がある。強相関電子系に属する物質群では電子が持つこれら 3 つの自由度が複雑に影響しあい、多様な物性を生み出す。従って、電子の 3 つの自由度について、それぞれ解明する必要があるが、これまでは主にスピンや電荷の状態の解明が行われてきた。

最近、強相関電子系において、電荷分布が結晶の中で規則的に並んだ、「軌道秩序」と呼ばれる新しい電子の存在形態が盛んに研究されている¹⁾。これらの研究では日本の放射光研究者が主導し、「放射光共鳴 X 線散乱」という手法を用いて、物質の中で「軌道」の秩序が直接観測され、「軌道」の実体が理解されるようになってきた²⁾。

2. ルテニウム酸化物 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ について

これまで、強相関電子系材料の中で 4d 電子系遷移金属酸化物の軌道秩序状態については、詳しい研究が行われてこなかった。一つの要因として、純良な単結晶が合成されなかったことがあげられる。しかし、最近中辻・前野らにより、4d 電子系層状ペロブスカイト型ルテニウム酸化物 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の開発が行なわれ (Fig. 1)、フローティングゾーン法を用いて良質の単結晶が合成されるようになった^{3,4)}。 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ は、Ca 濃度を変えることにより「軌道縮退したスピン三重項超伝導を示す Sr_2RuO_4 ($x=2.0$)」や、「 d_{xy} 軌道の強磁性相関を伴う量子臨界点近傍にあたる $\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{RuO}_4$ ($x=0.5$)」、
「モット絶縁体転移を示す Ca_2RuO_4 ($x=0$)」などが得られ、興味深い物性を示す⁵⁻⁷⁾。相図上で「遍歴型強磁性」から「局在型反強磁性」への劇的な変化を示す $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ は、軌道秩序が物性に影響を与えると示唆されている。

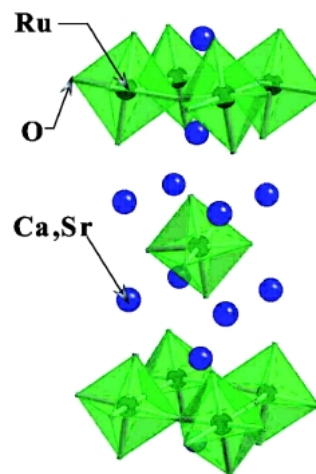
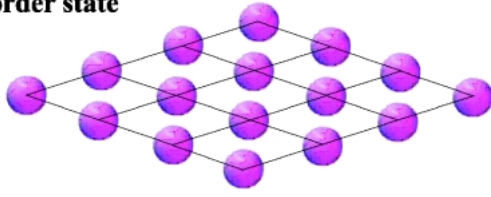


Fig. 1 Crystal structure of layered perovskite ruthenate Ca_2RuO_4 .

Disorder state



Ferro-type orbital state

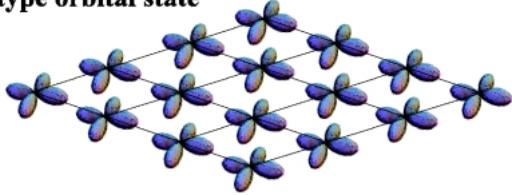


Fig. 2 Schematic view of changes from disorder state to ferro-orbital state at Ru site.

前述したように、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ が示す多様な物性は、4d 電子が担っている。 Ru^{4+} イオンは、低スピン状態にあり、4つの電子が、3種類の d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道に存在している。4つの電子のうち、3つの電子は t_{2g} 軌道の一つずつ占有し、残りの1つの電子がどの軌道に存在するかという自由度を持っている。従って、 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ の物性を理解するためには、残りの電子がどの軌道に存在しているかを決定する必要がある。

以下で、「共鳴 X 線散乱干渉法」とこの手法を用いたモット絶縁体 Ca_2RuO_4 における強軌道秩序 (Fig. 2) の放射光実験結果についての紹介を行なう⁸⁻¹⁰⁾。

3. 放射光共鳴 X 線散乱

放射光は、1)高輝度、2)高指向性、3)エネルギー可変性、4)偏光特性といった特徴を持っている。このうち、「エネルギー可変性」と「偏光特性」は、物質内の電子状態を解明する際に、特に役立つ。物質は数多くの元素で構成されているが、放射光はエネルギーの大きさを変えることができるので、着目した特定の元素だけからの電子情報を得ることができる。一方、放射光の電場ベクトルが水平面内にあるので (直線偏光性)、電気双極子遷移の選択則を考慮すると、偏光ベクトルの方向に対する電子の分布 (軌道状態) を明らかにすることができる。このような、放射光のエネルギー可変性と偏光特性をフル活用することにより、幾つかの元素で形成される結晶構造においても、着目した元素の軌道状態を捉えることが可能である。

サンプル中の原子の吸収端に近い入射エネルギーの X 線を用いて散乱実験を行うと、通常回折現象で生じるトムソン散乱以外に、その原子の基底状態から中間励起状態を経て、再度基底状態に戻るプロセスを取る散乱を起す。これを共鳴 X 線散乱という。共鳴 X 線散乱により、

結晶方位に対する回折信号の強度分布を調べ、電子軌道に関する情報を得ることができる。

共鳴 X 線散乱を微視的な立場でみると、電子分布の形状が球対称から歪んで異方的な状態にある時、X 線に対する原子散乱因子の異常分散項には偏光依存性が生じる。その結果、偏光依存性を考慮した原子散乱因子は、テンソルとして扱う必要が出てくる。このテンソル表現した原子散乱因子を異常テンソル感受率 (ATS: Anisotropy of the Tensor of Susceptibility) と呼ぶ。 σ 偏光の X 線が入射してくると、トムソン散乱項は σ 偏光の散乱成分しか持たないが、異方的な原子散乱因子による ATS 散乱は σ 偏光の散乱成分 (対角項) と π 偏光の散乱成分 (非対角項) の両方が生じる。従って、散乱 X 線は、一般的に主軸が傾いた楕円偏光となってサンプルから出射される。

4. 軌道秩序の種類

軌道秩序には大きく分けて反強軌道秩序と強軌道秩序の2種類がある。このうち、電子軌道が結晶中で市松模様のように並んだ反強軌道秩序では、その秩序構造が格子構造の倍周期になるため、逆格子空間において、禁制反射 (サテライト) 位置にシグナルが出現する。これまでに共鳴 X 線散乱を用いて観測された軌道秩序は、反強軌道秩序のみであった。これに対して、各原子位置での電子分布が同じである強軌道秩序のシグナルは、逆格子空間において結晶構造から決まる強度の強い基本反射と重なった位置にシグナルが出現するので、通常共鳴 X 線散乱測定では、強いトムソン散乱成分から微弱な ATS 散乱成分を峻別することが難しく、強軌道秩序の直接観測が困難であった。しかし、「共鳴 X 線散乱干渉法」を用いて、トムソン散乱と吸収端近傍での ATS 散乱を干渉させシグナルを増長させることにより、強軌道秩序の観測が可能になった。

5. 共鳴 X 線散乱干渉法による Ca_2RuO_4 の強軌道秩序観測

では、実際の測定について見ていくことにしよう。実験は、SPring-8 のビームライン BL46XU において行った。今回の実験配置を Fig. 3(a) に示す。ここで、サンプルの散乱ベクトル周りの回転角 (アジマス角) Ψ と検出器の回転角 ϕ_A を図のように定義する。偏光解析のために、Cu(660) の単結晶を用いた。強軌道秩序を観測するためには、 $\phi_A = 90^\circ$ を中心に検出器をある角度 $\pm \Delta_\phi$ だけ回転させた実験配置で、散乱強度を強め合わせた場合と弱め合わせた場合のスペクトルの差を求める必要がある。

Fig. 3(b) に示す様に、 Ca_2RuO_4 の Ru 元素の K 吸収端は 22.15 keV に存在している。

Fig. 3(c) は、サンプルを $\Psi = 270^\circ$ の方向にセットし

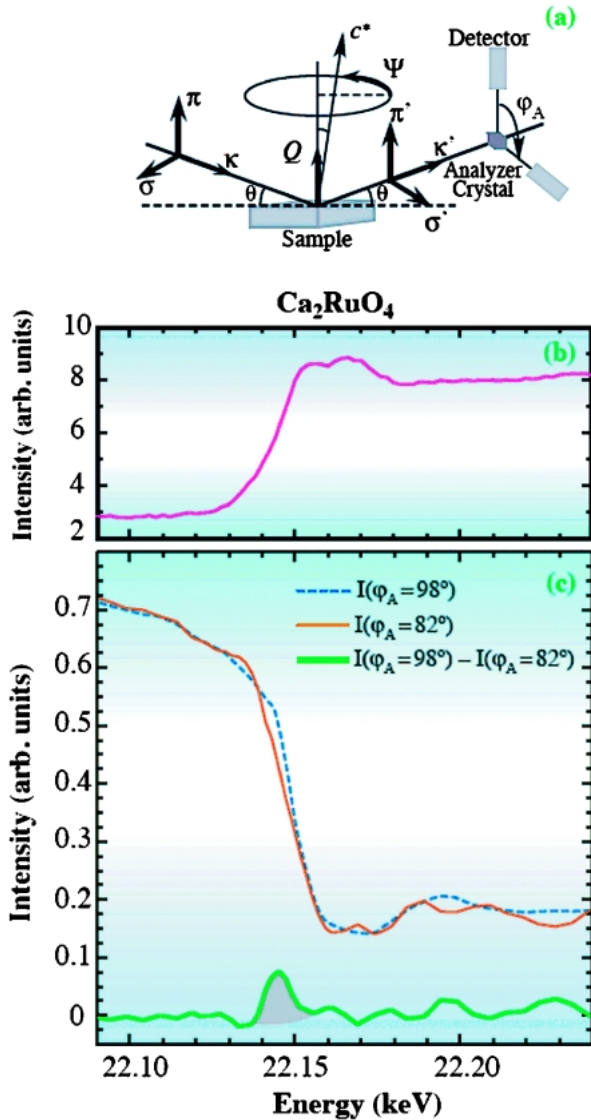


Fig. 3 (a) Schematic picture of the experimental configuration. (b) Incident energy dependence of fluorescence in Ca_2RuO_4 . (c) Energy scans at 305 K for $\phi_A=98^\circ$ (dotted thick line) and $\phi_A=82^\circ$ (thin line) at azimuthal angle $\Psi=270^\circ$ at $Q=(0\ 2\ 6)$. The bottom thick line is a subtraction of the energy spectrum $\phi_A=82^\circ$ from that at $\phi_A=98^\circ$, which corresponds to the interference term.

て、散乱ベクトル $Q=(0\ 2\ 6)$ において、検出器角 $\phi_A=98^\circ$ と $\phi_A=82^\circ$ でスペクトルを観測した結果である。

この時、観測強度 $I(\phi_A)$ は、

$$I(\phi_A) = |F'_{\sigma\sigma} \cos \phi_A - F'_{\sigma\pi} \sin \phi_A|^2 + |F'_{\sigma\sigma} \sin \phi_A + F'_{\sigma\pi} \cos \phi_A|^2 \cos^2 2\theta_A \quad (1)$$

で表される。ここで、 $F'_{\sigma\sigma}$ と $F'_{\sigma\pi}$ は、それぞれトムソン散乱と ATS 散乱のプロセスによる散乱因子を表し、 $2\theta_A$ は、アナライザ結晶での散乱角を表す。共鳴エネルギーから外れたエネルギー領域では、スペクトル強度 $I(\phi_A=$

$98^\circ)$ と $I(\phi_A=82^\circ)$ で差は見られない。しかし、K 吸収端以上のエネルギー領域においては、図に示すように両者にスペクトルの差が生じている。この差が、Ru サイトで強軌道秩序が生じていることを反映している。強軌道秩序の干渉項は、 $I(\phi_A=98^\circ)$ のスペクトルから $I(\phi_A=82^\circ)$ のスペクトルを差し引いた差分スペクトルに現れており、Fig. 3(c) の一番下に示してある。観測した強軌道秩序の干渉項の散乱強度を散乱因子を用いて書き下すと、次のようになる ($\Delta\phi=8^\circ$)。

$$I(\phi_A=98^\circ) - I(\phi_A=82^\circ) \propto 2\text{Re}[F'_{\sigma\sigma}F'_{\sigma\pi}] \times \sin^2 2\theta_A \sin^2 \Delta\phi \quad (2)$$

式を見て分かるように、ATS 散乱のプロセスによる結晶構造散乱因子 $F'_{\sigma\pi}$ が、トムソン散乱による結晶構造散乱因子 $F'_{\sigma\sigma}$ により増長されていることが分かる。その結果、Ru の K 吸収端近傍において、本来微弱な強軌道秩序のシグナルが観測されたのである。

続いて、観測したスペクトルが軌道秩序の干渉項であることを確かめるために、散乱ベクトル $Q=(0\ 2\ 6)$ 周りにサンプルを回転させ、アジマス角依存性を測定した (Fig. 4)。305 K でのアジマス角依存性は、 $\Psi=90^\circ$ 度では最小値を取り、 $\Psi=270^\circ$ 度では最大値を取っている (丸印)。また、低温 (6 K) でのアジマス角依存性の測定でも同様の振る舞いを示すことがわかった (四角印)。

前述したように、原子散乱因子は、吸収端近傍において入射 X 線の偏光状態と散乱 X 線の偏光状態に依存するので、テンソルで表現される。Fig. 4 のアジマス角依存性を説明するために、次のような Ru 電子の原子散乱因子 \tilde{f} を考慮した。

$$\tilde{f} = \begin{pmatrix} f_{//} & 0 & 0 \\ 0 & f_{//} & 0 \\ 0 & 0 & f_{\perp} \end{pmatrix} \quad (3)$$

ここで、 $f_{//}$ は 4d 電子が占有して 4d 軌道が延びた方向の原子散乱因子テンソル要素である。一方、 f_{\perp} は、それと直交する方向の原子散乱因子テンソル要素を表す。両者の差 $\Delta f = f_{//} - f_{\perp}$ は、原子散乱因子の異方性の大きさを意味する。(3)式では、残された 1 個の Ru 4d 電子が d_{xy} 軌道に占有していることを現している (3つの電子は、 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道にそれぞれ 1 個ずつ占有されている)。強軌道秩序の干渉項(2)式から求めたアジマス角依存性の解析結果が曲線で Fig. 4 の中に示してある。305 K と 6 K での観測強度結果が、共にうまく説明できていることが分かる。このことは、軌道状態の対称性自体は d_{xy} 軌道のままで、室温と低温で変化していないことを意味する。

305 K において、 Δf の大きさは、約 0.8 であり、基本反射 $Q=(0\ 2\ 6)$ の原子散乱因子の 2 桁落ちの大きさであ

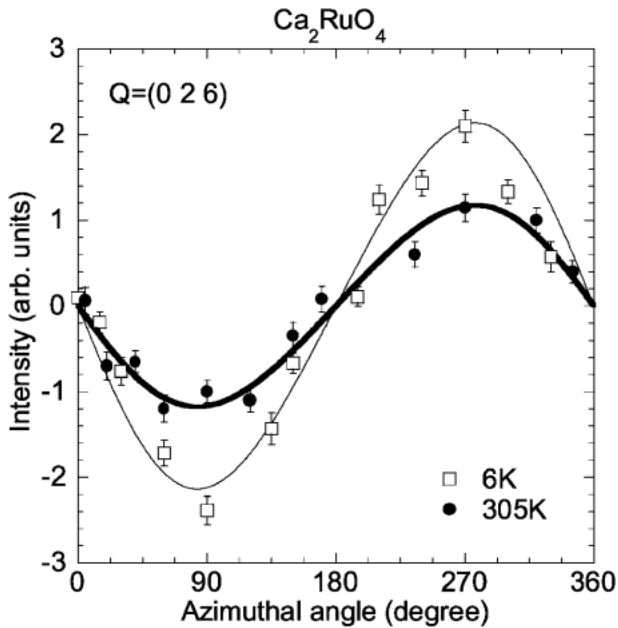


Fig. 4 Azimuthal angle dependences of the it interference term for a main edge peak at 305 K and 6 K at $Q = (0\ 2\ 6)$.

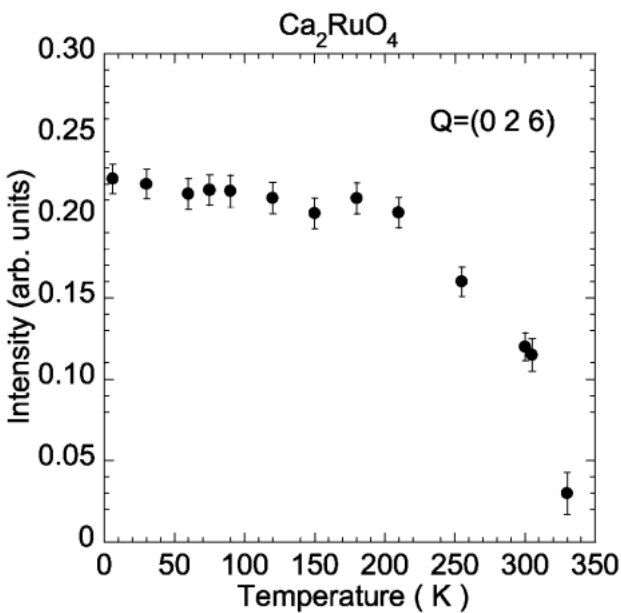


Fig. 5 Temperature dependence of the interference term at $Q = (0\ 2\ 6)$ with $\Psi = 270^\circ$ in Ca_2RuO_4 .

る。従って、仮に直接、強軌道秩序のシグナルを観測しようとするとき、ノイズ強度が約10000カウントに対して、シグナル強度が1カウントしかないことを意味し、現実的には観測は不可能である。今回、強軌道秩序の干渉項を観測できたことは、共鳴X線散乱干渉法が有効であることをあらためて認識させられる。

Fig. 5に、干渉項の温度変化の測定結果を示す。金属絶縁体転移（モット絶縁体転移）温度（約350 K）以下にお

いて、干渉項が観測されることが分かった。このことは、系が絶縁体化する際に、軌道状態も強的に秩序化し始めることを意味する。また、更に温度を下げていくとネール温度（約125 K）においては、完全に軌道秩序状態が安定化しており、強軌道秩序が d_{xy} 型の強軌道秩序状態で期待される反強磁性構造を作り出す要因になっていることが分かった。Bradenらの結晶構造解析により、室温付近ではヤンテラー歪みは消失していることが分かっている⁵⁾。注目すべき点として、このヤンテラー歪みが消失している状態でも軌道が秩序化していることがあげられる。従って、軌道秩序化の起源は、ヤンテラー歪みだけではなく、4d電子間に働く超交換相互作用も重要な役割を果たしていることが分かった。

6. 実験談

最後に今回の実験で気づいた点を幾つかまとめる。

まず、共鳴X線散乱干渉法の測定上問題になったのが、ノイズ対策である。これは、基本的な対策（真空パスの設置や鉛板による空気散乱の防護）が重要であったが、特に低エネルギーの蛍光によるノイズを軽減することが一番効果的であった。透過率を調整して適切な厚さのアルミ箔を検出器の前に取り付けて、ハイパスフィルターの役割を持たせることによってノイズを劇的に減らすことができた。

また本研究では、アナライザー結晶として $\text{Cu}(6\ 6\ 0)$ 反射を用いたのであるが、反射率が悪く、アナライザーを入れた状態では、入れない状態と比較して検出器に入る信号強度が約1/300倍の大きさになってしまった。また、トップアップ運転は、共鳴X線散乱干渉法を用いた強軌道秩序の観測に際して、観測強度を入射ビーム強度で規格化する際に非常に有意義であった。

今後の改良点としては、偏光状態を周期的に切り替えてロックイン検出することで測定精度を上げることが挙げられる。また、反射率などを考慮してより適切なアナライザー結晶を各元素ごとに選択する必要があるだろう。

7. まとめ

今回、共鳴X線散乱干渉法という新たな手法により、電子の軌道（電子雲の対称性）が無秩序、あるいは、強軌道秩序状態にあるのかを区別することが出来るようになり、 Ca_2RuO_4 において、軌道状態が金属・絶縁体という物質の伝導性のみならず、磁性とも密接に関係していることが明らかになった。最近では、新たな電子デバイス材料開発において多くの研究者が物質中の電子の電荷やスピンだけでなく（電子同士の相互作用を支配している）電子の軌道をも制御することに挑戦している。今回、観測に成功した強軌道秩序状態は、すべての原子サイトの軌道状態がそ

ろっている。電子の動きを制御する上で有利な電子状態であると考えられる。放射光を用いた構造物性研究により、詳細な結晶構造、電子構造、軌道状態の情報を捉えることは、遷移金属酸化物の物性研究において、ますます重要な位置を占めることになるだろう。

本研究は、村上洋一（東北大学、日本原子力研究所）、水牧仁一郎、大隅寛幸、池田直（高輝度光科学研究センター）、中辻知、深澤英人（京都大学理学研究科）、前野悦輝（京都大学国際融合創造センター）各氏との共同研究である。

用語解説

トムソン散乱：

古典的に考えた X 線散乱のメカニズム。電荷 Ze (Z は原子番号) を持つ原子核と原子核の周りに分布する電子は、電磁波としての X 線の交流電場により調和振動する。この調和振動に伴い加速度を持った電荷は、空間に電気双極子輻射として電磁波を放出する。

原子散乱因子：

各原子に固有の電子の空間分布関数のフーリエ変換であり、原子散乱因子の 2 乗は、X 線散乱強度に比例する。

反強軌道秩序：

結晶の中の電子の秩序が、交互に反対向きになりながら、結晶全体に配列する状態を反強軌道秩序と呼ぶ。磁性体ではスピンの交互に反対向きに並んだ状態を、反強磁性と呼ぶ。模式的に言えば白黒の市松模様の様な配列も反強軌道秩序の例となる。

強軌道秩序：

結晶の中で各原子位置での電子分布が同じ形状をとり、結晶全体に規則的に並んだ状態。強磁性は結晶の中で電

子スピンの同じ向きを持って並ぶ現象であり、それ以来電子の同じ秩序状態が結晶全体に並ぶ現象を強軌道秩序という言い方で表す場合が多い。

参考文献

- 1) M. Imada, A. Fujimori and Y. Tokura: Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (2000).
- 2) Y. Murakami et al.: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998); Y. Murakami et al.: ibid **81**, 582 (1998).
- 3) Y. Maeno et al.: Nature (London) **372**, 532 (1994); S. Nakatsuji et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1868 (1997).
- 4) Nakatsuji and Y. Maeno: Phys. Rev. Lett. **84**, 2666 (2000); S. Nakatsuji et al.: ibid **93**, 146401 (2004); S. Nakatsuji and Y. Maeno: Phys. Rev. B **62**, 6458 (2000).
- 5) M. Braden et al.: Phys. Rev. B **58**, 847 (1998).
- 6) O. Friedt et al.: Phys. Rev. B **63**, 174432 (2001).
- 7) S. Nakatsuji et al.: Phys. Rev. Lett. **90**, 137202 (2003).
- 8) T. Kiyama et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 785 (2003).
- 9) H. Ohsumi et al.: J. Phys. Soc. Jpn. **72**, 1006 (2003).
- 10) M. Kubota et al.: Phys. Rev. Lett. **95**, 26401 (2005).

● 著者紹介 ●



久保田正人

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 助手

E-mail: masato.kubota@kek.jp

専門：放射光固体物性

【略歴】

2000年3月東京大学大学院工学系博士課程修了、2000年4月日本学術振興会特別研究員。2001年11月科学技術振興事業団 ERATO 十倉スピン超構造プロジェクト研究員。2003年5月より現職。

Observation of ferro-type orbital ordering in Ru oxide

Masato KUBOTA Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, KEK, Tsukuba, 305-0801, Japan

Abstract We have succeeded in detecting ferro-type orbital states in Ca_2RuO_4 , which is the first outcome in 4d Mott transition system by new resonant X-ray scattering interference technique. The resonant signal for d_{xy} orbital ordering is observed even at room temperature, in which the Jahn-Teller distortion is negligible. The signal disappears near the metal-insulator transition.