

# 共鳴 X 線散乱法を用いた $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 薄膜の空間反転対称性破れの検出 Breaking Inversion Symmetry in $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Thin Film Detected by Resonant X-ray Diffraction

山崎裕一、須田山貴亮、中尾裕則、村上洋一、  
小川直毅<sup>A</sup>、荻本泰史<sup>A,B</sup>、宮野健次郎<sup>C,D</sup>

KEK 物構研 PF/CMRC、理研 CERG<sup>A</sup>、富士電機<sup>B</sup>、物材機構<sup>C</sup>、東大先端研<sup>D</sup>

## 1 はじめに

従来、強誘電性を示すペロブスカイト型酸化物は B サイトイオンが反転中心位置から変位することによって、電気分極が発現する。変位によって配位子の酸素イオンとの共有結合によるエネルギーの利得が得られるので強誘電性が安定になると考えられている。そのため、B サイトイオンに 3d 電子が入っていない  $d^0$ -ness が強誘電性発現に重要であると考えられてきた。しかし、近年になって d 電子が 3.5 個持つ Mn イオンを含む  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  薄膜において、軌道秩序による shear 歪みに伴って空間反転対称性が破れることが SHG の実験から明らかになった。第一原理計算から Mn イオンが変位している可能性が示唆されているが、実験的に確認されていない。本研究では、空間反転対称性の破れに敏感な Mn の K 吸収端プリエッジ領域における共鳴 X 線散乱実験により、Mn サイトの空間反転対称性破れを検出することを目的とした。

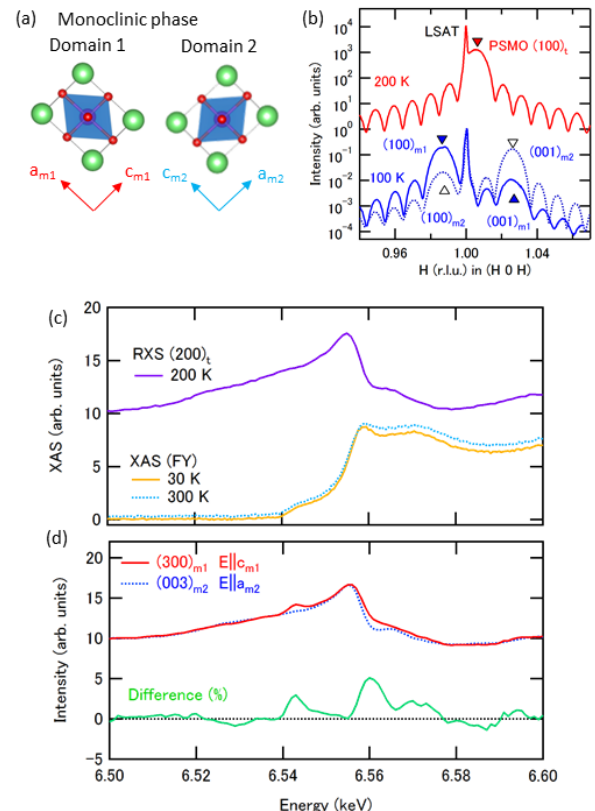
## 2 実験

本実験では LSAT(110)基板上に  $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  を 20 nm 成膜した薄膜試料を用いた。共鳴 X 線散乱実験は BL-4C に設置されている HUBER の 6 軸回折計を用いて行った。

## 3 結果および考察

$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  薄膜は 170 K で shear 歪みにより正方晶から単斜晶に構造相転移し、単斜晶ドメイン（ここでは  $m1$  と  $m2$  と呼ぶ）が形成される（図 a, b）。図 c には構造相転移温度以上の 200 K で (300) 反射の Mn K 吸収端における共鳴 X 線散乱を測定した結果を示しているが、プリエッジ領域に異常は見られない。また、蛍光法によって測定した X 線吸収スペクトルは、構造相転移では変化しないことがわかる。図 d には単斜晶相において、 $m1$  と  $m2$  のそれぞれのドメインで測定した共鳴 X 線散乱スペクトルを示している。それぞれのスペクトルは、入射 X 線の偏光が異なっており、 $m1$  ドメインは c 軸に、 $m2$  ドメインでは a 軸に電場ベクトルが向いている。メインエッジ領域の 6.56 keV 近傍とプリエッジ領域の 6.54 keV 近傍においてドメイン間でスペクトルに差異が生じていることがわかる。メインエッジの差異

は、3d 電子  $x^2-y^2$  軌道の秩序によるものである。一方で、プリエッジ領域の信号は空間反転対称性の破れを反映したものと考えられる。プリエッジ領域は  $1s \rightarrow 3d$  の遷移に対応するが、双極子遷移は禁制であり、四極子遷移のみとなるため共鳴効果は弱い。しかし、空間反転対称性が破れると 4p 状態と 3d 状態の混成が生じ、双極子遷移が許容になるため共鳴が起きたと考えられる。スペクトルのシミュレーション計算から、電気分極に対して平行に偏光が入った時に、共鳴が現れることがわかった。この結果は、電気分極が c 軸方向に発現していること示唆している。



## 参考文献

[1] N. Ogawa et al, Phys. Rev. Lett. 108, 157603 (2012).

\* yuichi.yamasaki@kek.jp