

## 共鳴軟X線弾性散乱と3d遷移金属化合物の秩序状態

広島大学大学院先端物質研究科

田中 新

### Outline

- Introduction
- $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  の電荷ストライプ (PRL 95, 156402)
- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の絶縁体相における秩序状態 (PRL 100, 026406)

### 共同研究者

Helmholtz-Zentrum Berlin

C. Schuessler-Langeheine

J. Schlappa

E. Schierler

Max Planck Institute

L. H. Tjeng

University of Cologne

C. F. Chang

M. Buchholz

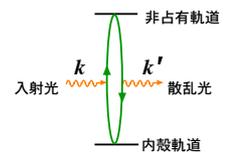
C. Trabant

H. Ott

1

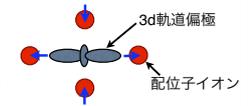
## 共鳴X線弾性散乱

- 入射光が内殻吸収に対応するエネルギーを持つとき  
→ 2次の光学過程 (仮想的な吸収、放出過程)
- 特定サイト、軌道の非占有状態の情報
- 入射光、散乱光の偏角依存性、散乱面の角度依存性  
→ 秩序の対称性の情報



### 3d遷移金属K端 (1s → 4p, 数千eV)

- 主に励起サイトのイオンの軌道偏極、価数の変化による周囲のイオンの変位による4p励起準位(バンド)の変化を観測



### 3d遷移金属L2,3端 (2p → 3d, 数百eV)

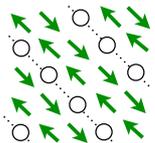
- 3d軌道へ直接励起されるため、周囲のイオンの変位による励起準位の変化だけでなく始状態での3d軌道の秩序状態に関する直接的な情報が得られる (PRB 62, 1033)。
- 2p内殻スピン・軌道相互作用が大きいので、励起サイトの3d軌道のスピンの向きに敏感→アジマス角依存性より磁気秩序に関する情報

2

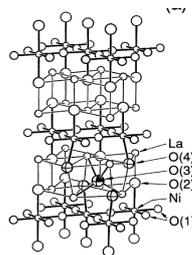
## $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

- 層状へロプスサイト構造 (高温超伝導体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  と同じ構造)

- $\text{NiO}_2$  2次元平面 ( $x=0$  のとき Ni イオンは2層)
- Sr置換につれ  $\text{NiO}_2$  平面にホールが注入される。
- 対角線方向の反強磁性秩序を伴ったストライプ状の電荷秩序が形成される



→  $\text{Ni}^{2+}$  イオンのスピンの向き  
○  $\text{Ni}^{3+}$  イオン



3

## $\text{NiO}_6$ クラスタモデル

- Ni原子とそのまわりの最近接酸素原子からなるクラスター (八面体配位)

- Ni 3d 軌道, Ni 2p 内殻軌道 ( $d^{\uparrow}, c^{\uparrow}$ )
- 最近接酸素 2p 軌道から構成される配位子の分子軌道 ( $p^{\uparrow}$ )
- Ni 3d-3d間の原子内クーロン、交換相互作用
- 酸素 2p, Ni 3d 軌道混成
- Ni 3d, 2p内殻軌道のスピン・軌道相互作用

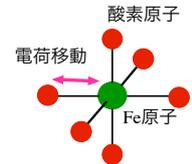
### 始状態の基底関数

“ $\text{Ni}^{3+}$  イオン” ( $[\text{NiO}_6]^9$  クラスタ)

$$3d^7, 3d^8\bar{L}, 3d^9\bar{L}^2, 3d^{10}\bar{L}^3$$

“ $\text{Ni}^{2+}$  イオン” ( $[\text{NiO}_6]^{10}$  クラスタ)

$$3d^8, 3d^9\bar{L}, 3d^{10}\bar{L}^2$$



4

## ハミルトニアン

$$H = \sum_{\nu} \varepsilon_{d\nu} n_{d\nu} + \frac{U_{dd}}{2} \sum_{\nu, \nu'} n_{d\nu} n_{d\nu'} + U_{dc} \sum_{\nu, \xi} n_{d\nu} (1 - n_{c\xi}) + \sum_{\nu, \nu'} V_{\nu, \nu'} (d_{\nu}^{\dagger} p_{\nu'} + p_{\nu'}^{\dagger} d_{\nu}) + \sum_{\nu_1, \dots, \nu_4} g_{dd}(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4) d_{\nu_1}^{\dagger} d_{\nu_2}^{\dagger} d_{\nu_3} d_{\nu_4} + \sum_{\nu, \nu', \xi, \xi'} g_{dc}(\nu, \xi, \nu', \xi') d_{\nu}^{\dagger} c_{\xi}^{\dagger} c_{\xi'} d_{\nu'} + \zeta_d \sum_{\nu, \nu'} \langle \nu | (l \cdot s)_d | \nu' \rangle d_{\nu}^{\dagger} d_{\nu'} + \zeta_c \sum_{\xi, \xi'} \langle \xi | (l \cdot s)_c | \xi' \rangle c_{\xi}^{\dagger} c_{\xi'}$$

### パラメーター

$U_{dd}, U_{dc}$ : 3d-3d, 3d-2p内殻クーロン相互作用

$\Delta$ : 3d-2p 電荷移動エネルギー

$V_{\nu, \nu'}$ : 3d-2p 軌道混成

$F_{dd}^{2,4}, F_{dc}^{2,2}, G_{dc}^{1,3}$ : 3d-3d, 3d-2p内殻スレーター積分 (原子のHartree-Fockの値の80%)

$\zeta_d, \zeta_c$ : 3d, 2p内殻スピン・軌道相互作用 (原子のHartree-Fockの値)

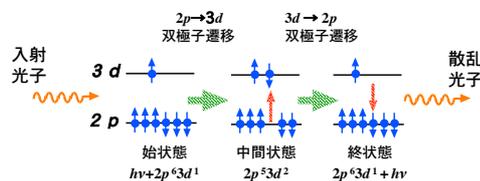
モデルで用いた値:  $U_{dd}=7.0$  eV,  $U_{dc}=8.5$  eV,  $\Delta=6.5$  eV,  $10Dq=0.5$  eV

$pd = -1.88$  eV,  $pd\uparrow=0.85$  eV (ab面内Ni-O結合, 1.95Å)

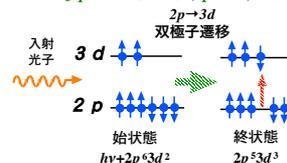
$pd = -1.12$  eV,  $pd\uparrow=0.48$  eV (c軸方向Ni-O結合, 2.26Å)

5

## 共鳴軟X線回折(SXRD)光学過程-I



### [2p内殻X線吸収(2pXAS)光学過程]



6

## 共鳴軟X線回折(SXRD) 光学過程-II

### 散乱強度 $I_{\mu}(\omega)$

$$I_{\mu}(\omega) = \sum_{\nu} \left| \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l) f_l(\varepsilon_{\mu}, \varepsilon'_{\nu}, \omega) \right|^2$$

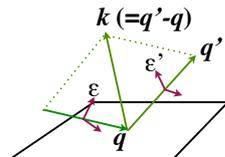
$\omega$ : 入射光子エネルギー

$\mathbf{R}_l$ : 遷移金属イオンの原子位置

$\varepsilon_{\mu}$ : 入射光の電場ベクトル

$\varepsilon'_{\nu}$ : 散乱光の電場ベクトル

$\mathbf{k}$ : 散乱ベクトル



### 遷移金属原子サイト l の散乱振幅 $f_l(\varepsilon, \varepsilon', \omega)$

$$f_l(\varepsilon, \varepsilon', \omega) \propto \sum_{\nu} w_{\nu}^{\nu} \langle \Psi_l^{\nu} | \varepsilon \cdot \mathbf{r} \frac{\omega^2}{E_l^{\nu} + \hbar\omega - H_l + i\Gamma(\omega)} \varepsilon' \cdot \mathbf{r} | \Psi_l^{\nu} \rangle$$

$\Psi_l^{2+}, E_l^{2+}$ : “ $\text{Ni}^{2+}$ ” 状態 ( $[\text{NiO}_6]^{10}$  クラスタ) の基底状態波動関数, エネルギー

$\Psi_l^{3+}, E_l^{3+}$ : “ $\text{Ni}^{3+}$ ” 状態 ( $[\text{NiO}_6]^{9}$  クラスタ) の基底状態波動関数, エネルギー

$w_l^{2+}$ : サイト l が “ $\text{Ni}^{2+}$ ” 状態を取る確率

$w_l^{3+}$ : サイト l が “ $\text{Ni}^{3+}$ ” 状態を取る確率

7

## 反強磁性および電荷秩序のモデル ( $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_4$ )

- ab面内対角線方向の電荷秩序を仮定 (一周期14サイト)
- 磁気モーメントの向きはストライプと平行と仮定する。
- $\text{Ni}^{3+}$  イオンサイトでは磁気モーメントは誘起されていない。
- 用いたNiイオンサイトのスピン配置

0 ↑ 1 0 ↑ 1 ↑ 1 0 ↓ 1 ↑ 1 ↓ ...

↑, ↓:  $\text{Ni}^{2+}$  イオンサイト (ab面内の2種類のスピンの向き)

0:  $\text{Ni}^{3+}$  イオンサイト

- 超格子反射

(1-ε, 0, 0) 磁気秩序に対応するBragg 反射

(2ε, 0, 1) 電荷秩序に対応するBragg 反射

ε = 2/7

8

### Niイオンの電子配置

**イオン描像**

**Ni<sup>2+</sup>イオン(3d<sup>8</sup>配置)**

**Ni<sup>3+</sup>イオン(3d<sup>7</sup>配置)**

**NiO<sub>6</sub>クラスター計算**

“Ni<sup>2+</sup>イオン” サイト  
基底状態:  $d^8, d^9L, d^{10}L^2$  配置の重ね合わせ。

“Ni<sup>3+</sup>イオン” サイト  
基底状態:  $d^7, d^8L, d^9L^2, d^{10}L^3$  配置の重ね合わせ。  
3d<sup>9</sup>L配置の重み大→  
“Ni<sup>2+</sup>イオン” + 酸素2p軌道L(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)上の1個のホール  
S=1/2

### 実験結果(散乱面がストライプに垂直の場合)

**反強磁性秩序に対応する反射 (1-ε,0,0)**  
π散乱の強度はσ散乱に比べ非常に大きい

**電荷秩序に対応する反射 (2ε,0,0)**  
σ散乱のL<sub>3</sub>端の主ピークのエネルギー位置はπ散乱に比べおよそ1eV高い。

### 実験と理論の比較(散乱面がストライプに垂直の場合)

**反強磁性秩序に対応する反射 (1-ε,0,0)**  
π散乱はあるが、σ散乱の強度はゼロ

**電荷秩序に対応する反射 (2ε,0,0)**  
σ散乱のL<sub>3</sub>端の主ピークのエネルギー位置がπ散乱に比べおよそ1eV高いことを再現。

### 電荷秩序に対応する超格子反射のアジマス角依存性

隣接Ni-O距離がab面内、c-軸方向で異なることによる混成の異质性  
→x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, 3z<sup>2</sup>-r<sup>2</sup> 対称軌道のレベル分裂

“Ni<sup>3+</sup>サイトの配位子のホールはx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>対称分子軌道にある”

**Ni-O距離がab面内、c軸方向で等しいとした場合↓**

σ偏向(赤): 電場ベクトルεが散乱面に垂直  
π偏向(青): 電場ベクトルεが散乱面に平行

### まとめ (La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub>)

La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub>の電荷ストライプを伴った磁気秩序に対する超格子反射を配置間相互作用を考慮したクラスターモデルを用いて解析した。

**ストライプ状の電荷秩序に対応するBraggピーク**  
大きな偏光依存性はe<sub>g</sub>軌道のD<sub>4h</sub>対称結晶場分裂を反映している。La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>と同様、NiO<sub>2</sub>平面は二次元性が高くホールは主に面内酸素2p軌道にあると考えられる。

**反強磁性秩序に対応するBraggピーク**  
散乱面がストライプに垂直の場合、σ偏光にくらべπ偏光の方が圧倒的強度が大きいのは、磁気モーメントがほとんどストライプと平行であることを示している。

### マグネタイト (磁鉄鉱, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

**スピネル (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 構造**

A サイト: Fe<sup>3+</sup>, 酸素四面体配位  
ダイヤモンド格子

B サイト: Fe<sup>2.5+</sup>, 酸素八面体配位  
パイロクロア(pyrochlore)格子

T<sub>N</sub> ~850K 以下でフェリ磁性  
A,Bサイト間のスピンは反強磁性的に結合

T<sub>v</sub> ~120 K で格子変形を伴う転移 (Verwey転移)  
- 抵抗率が2桁増加  
- 格子変形: 立方晶 Fd3m から単斜晶Ccあるいは三斜晶へ転移するが正確な原子位置は不明 (近似構造: 斜方晶Pmca あるいは Pmc2<sub>1</sub>)  
- 電荷と軌道の秩序

### Verwey転移に関する最近の理論

**LDA+U, GGA+U 計算**

[PRL 93, 156403 (2004), PRL 93, 146404 (2004)]  
[PRB 66, 214422 (2002)] の結晶構造を仮定  
(単斜晶 P2/c 単胞/斜方晶 Pmca 近似対称性)

- Fe Bサイトで軌道および電荷の秩序  
B1, B4サイト: “Fe<sup>2+</sup>イオン”  
(マインリティースピンをもつt<sub>2g</sub>軌道が秩序化、B1サイトはyz/xz軌道、B4サイトはxy軌道占有)  
B2, B3サイト: “Fe<sup>3+</sup>イオン”

### スピンレス3バンド Hubbard モデル

[J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 053702, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 074711]

- Bサイトのt<sub>2g</sub>軌道(yz, xz, xy)の複素数係数の線形結合で表されるような軌道が占有される秩序が安定化する  
- 大きい軌道モーメント~0.5μ<sub>B</sub>  
- T<sub>v</sub>以下の擬斜方晶P<sub>mca</sub>格子変形によってより対称性の低い単斜晶P<sub>2/c</sub>対称であるような秩序状態になる  
- 電荷の不均一化は小さい~0.2e

### 結晶の対称性と (001/2)c 散乱振幅

#### 散乱振幅

$$A(\epsilon, \epsilon') = \sum_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l) \sum_{i,j} \epsilon_i \epsilon'_j f_{ij}^{(l)}$$

$a_c/\sqrt{2} \times a_c/\sqrt{2} \times 2a_c$  単斜晶  $P2/c$  単位胞に近似的な対称性として斜方晶  $Pmca$  を仮定

#### 斜方晶 $Pmca$ :

- 4個の独立な B サイト (B1, B2, B3, B4)
- 対称操作 (磁化の方向を  $c_m$  軸方向とする):

  - 1) 映進:  $\{\sigma | a_m/2 + c_m/2\}$
  - 2) 映進+時間反転:  $\{\sigma_m | c_m/2\}$
  - 3) 鏡映+時間反転:  $\{\sigma_m | a_m/2\}$

$$A_0(\epsilon, \epsilon') = (\epsilon_y \epsilon'_y + \epsilon_z \epsilon'_z) \text{Re}[F_{yz}] + i(\epsilon_x \epsilon'_x - \epsilon_z \epsilon'_z) \text{Im}[F_{zx}]$$

$$F_{ij} = 4(f_{ij}^{(1)} + \cos 2\pi z_3 f_{ij}^{(3)} + \cos 2\pi z_4 f_{ij}^{(4)})$$

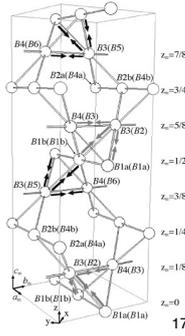
#### 単斜晶 $P2/c$ :

- 6個の独立な B サイト (B1a, B1b, B2a, B2b, B3, B4)
- 対称操作: 2) と 1)+3)

$$A_m(\epsilon, \epsilon') = (\epsilon_y \epsilon'_y + \epsilon_z \epsilon'_z) \text{Re}[F_{yz}] + i(\epsilon_x \epsilon'_x - \epsilon_z \epsilon'_z) \text{Im}[F_{zx}]$$

$$+ (\epsilon_x \epsilon'_y + \epsilon_y \epsilon'_x) \text{Re}[F_{xy}]$$

$$F_{ij} = 2(f_{ij}^{(1a)} + f_{ij}^{(1b)}) + 4 \cos 2\pi z_3 f_{ij}^{(3)} + 4 \cos 2\pi z_4 f_{ij}^{(4)}$$



17

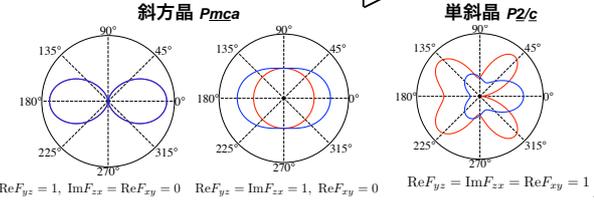
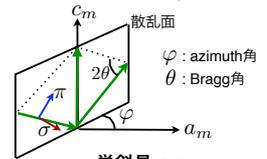
### (001/2)c 散乱強度のアジマス(azimuth)角依存性

#### 散乱強度

$$I(\vec{\epsilon}, \vec{\epsilon}') \sim |\text{Re}[F_{yz}](\epsilon_y \epsilon'_y + \epsilon_z \epsilon'_z) + i \text{Im}[F_{zx}](\epsilon_x \epsilon'_x - \epsilon_z \epsilon'_z) + \text{Re}[F_{xy}](\epsilon_x \epsilon'_y + \epsilon_y \epsilon'_x)|^2$$

#### 入射光の偏向方向

- $\sigma$  偏向 (赤): 電場ベクトル  $\epsilon$  が散乱面に垂直
- $\pi$  偏向 (青): 電場ベクトル  $\epsilon$  が散乱面に平行



18

### 階段状MgO基板上的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜の(001/2)c 散乱実験

- 階段状MgO基板の上にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜を成長させることで双晶化を抑制(c軸に対して±45°回転した2つの分域のみ)

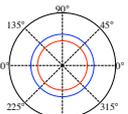
#### 実験

- $\sigma$  偏光 (赤):  $\epsilon \perp$  散乱面
- $\pi$  偏光 (青):  $\epsilon \parallel$  散乱面

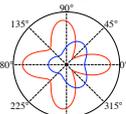
#### 理論

c軸に対して±45°回転した2つの分域の体積が等しいと仮定

#### 斜方晶 $Pmca$

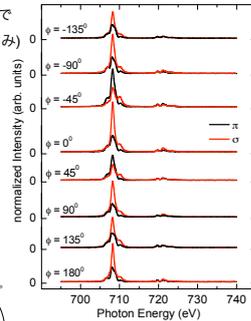


#### 単斜晶 $P2/c$



$$\text{Re}F_{yz} = \text{Im}F_{zx} = 1, \text{Re}F_{xy} = 0 \quad \text{Re}F_{yz} = \text{Im}F_{zx} = \text{Re}F_{xy} = 1$$

19



### クラスターモデルを用いた解析

#### モデル

- 格子定数、原子位置 PRB 66, 214422 (2002).
- 単斜晶  $P2/c$  単位胞に斜方晶  $Pmca$  の近似的な対称性を仮定したもの (16個のBサイト)
- 各BサイトにFeO<sub>6</sub>に独立な八面体クラスターを仮定
- “Fe<sup>3+</sup>イオン”状態 ([FeO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> クラスターの基底状態)と
- “Fe<sup>2+</sup>イオン”状態 ([FeO<sub>6</sub>]<sup>10-</sup> クラスターの基底状態)の混合状態を始状態とする
- 単斜晶歪みによる電子系への効果は各サイトの酸素八面体の歪みによる結晶場およびFe 3d-酸素2p移行積分の変化として取り入れる
- フェリ磁性秩序による  $c_m$  軸方向の分子場

#### パラメータ

- Fe 3d-酸素2p移行積分はFe-O距離に依存するとする  $pdm \propto 1/R^{3.5}$
- $R_{Fe-O} = 2.15 \text{ \AA}$  で  $pd\sigma = -1.2 \text{ eV}$ ,  $pd\pi = -0.5 \text{ eV}$
- 結晶場はFe 3d-酸素2p移行積分をVとして  $-r_0 V^2$  で表されるとする
- $r_0 = 0.15 \text{ (eV)}^{-1}$  (10Dq ~ 0.7eV程度)
- $U_{dd} = 6.0 \text{ eV}$ ,  $U_{kk} = 7.0 \text{ eV}$ ,  $\Delta = 7.0 \text{ eV}$  (Fe<sup>2+</sup>状態),  $\Delta = 1.0 \text{ eV}$  (Fe<sup>3+</sup>状態)
- 分子場  $H_{mol} = 0.08 \text{ eV}$

20

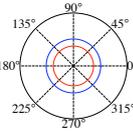
### クラスターモデルによる(001/2)c 散乱強度

- “Fe<sup>2+</sup>イオン”サイトにLDA+Uの計算と同じ軌道秩序 (B1, B4サイトのJahn-Teller様の八面体歪みによる)

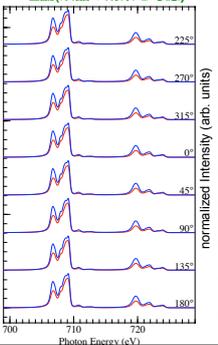
#### 実験



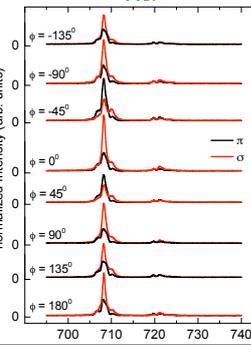
#### 理論



#### 理論(双晶の効果考慮)



#### 実験



21

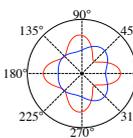
### 始状態で複素数軌道秩序を仮定したクラスター計算

- 始状態でスピンレス3バンドHubbardモデルで得られた複素数軌道秩序と占有数を仮定

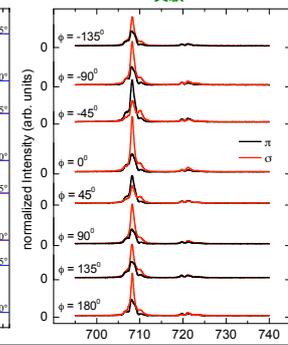
#### 理論(双晶の効果考慮)



#### 理論

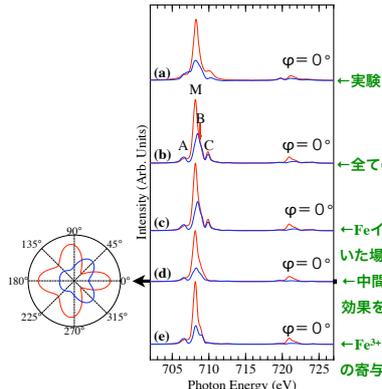


#### 実験



22

### (001/2)c 散乱強度への様々な効果の寄与(COOの場合)



23

### 結論

マグネタイトのFe L<sub>2,3</sub>共鳴軟X線弾性散乱においてT<sub>c</sub>~120K以下で観測された(001/2)c超格子反射の光子エネルギー、アジマス角、偏向依存性を配置間相互作用を考慮したクラスターモデルを用いて解析した。

- 散乱強度へのBサイトの単斜晶歪みによる変位の効果は小さい。主な寄与は3d電子状態である。
- Bサイトの“Fe<sup>2+</sup>イオン”状態が主に散乱強度に寄与する。
- 3d電子状態の対称性は格子の歪みがT<sub>c</sub>以下で擬斜方晶  $Pmca$  であるのと大きく異なり、真に単斜晶  $P2/c$  であるとするときよく説明できる。
- 実験の散乱強度はLDA+U, GGA+U計算で予測された実数軌道と電荷の秩序では説明できず、複素数軌道秩序を始状態で仮定したモデルでよく説明できる。

24