

2008年2月27日

独立行政法人 理化学研究所

国立大学法人筑波大学

国立大学法人島根大学

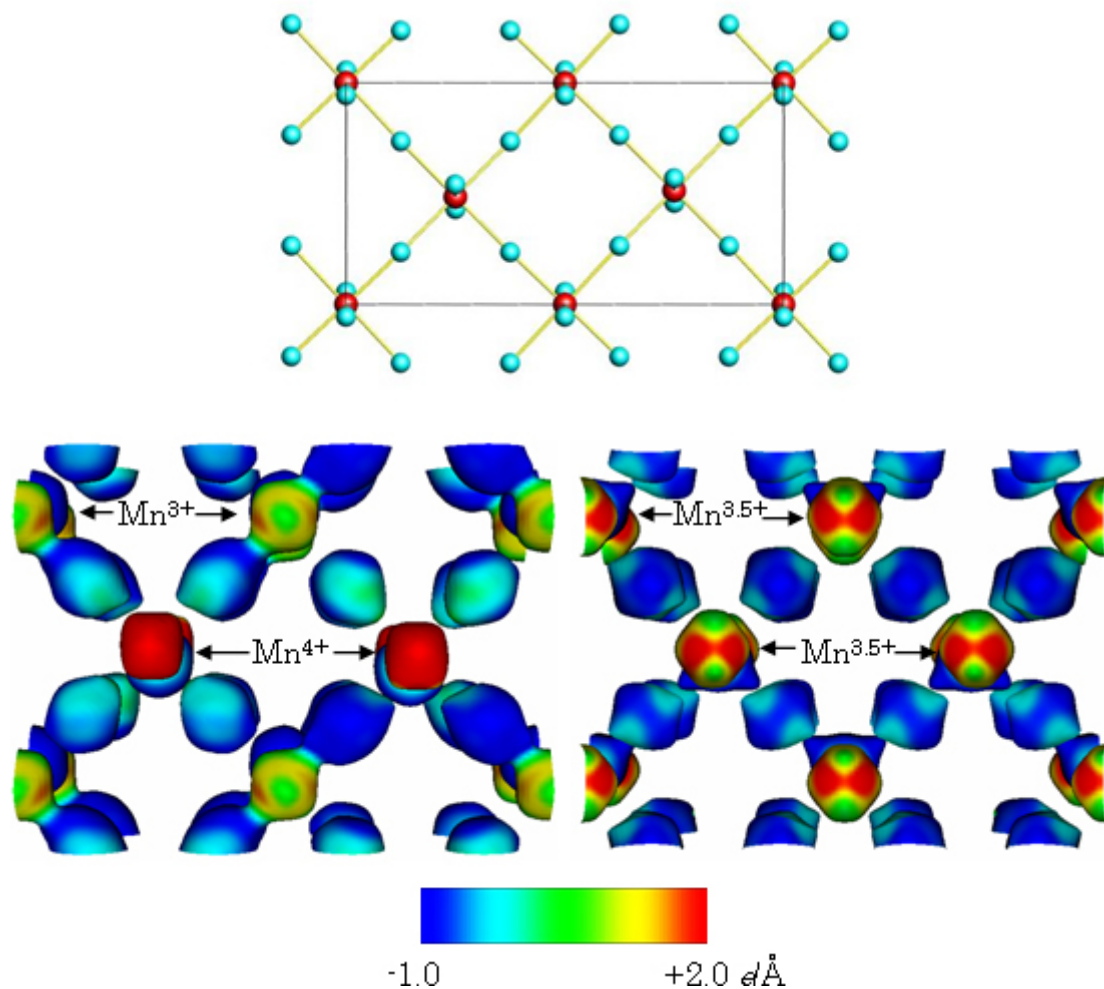
## 物質の機能をつかさどる電子の可視化に成功

### - 巨大磁気抵抗効果を示す物質で電流が流れにくくなる起源を解明 -

エレクトロニクスを支える半導体や高温超伝導体など、電子の働きから有用な機能を生み出す新物質の発見によって、私たちの生活はさらに豊かさが増えています。これまで、その電子の働きを観る方法として、X線回折データから電子の分布を可視化する実験解析手法が使われてきました。ところが、この手法では、物質の機能発現に直接関わっている電子のみならず、直接関わっていない電子の情報もすべて混在したまま可視化してしまいます。

理研放射光科学総合研究センターの高田構造科学研究室は、筑波大学、島根大学と協力し、物質の機能・性質をつかさどっている電子を、選択的に可視化することに成功しました。研究グループは、2005年に開発した、X線回折データから静電ポテンシャルを求めることができる画期的な解析手法を活用し、電子同士の相互作用が強いマンガン酸化物に適用しました。このマンガン酸化物は、マイナス115℃で性質が金属から絶縁体に転移し、絶縁状態に磁場を加えると電気抵抗率が1万分の1に減少する巨大磁気抵抗（GMR）効果を示します。解析の結果、マイナス255℃では、価数がプラス3価とプラス4価に相当する2種類の静電ポテンシャルをもつマンガンが規則正しく整列して存在するため、マンガン周りの電子が動き回れず、電気を通さない絶縁体状態を示すことがわかりました。

今後、この手法によって、電荷の移動や化学反応の様子なども実験的に可視化することが可能となり、高機能材料の開発に大きく貢献すると注目されます。



(図) 実験で得た絶縁体状態 (下左) と金属状態 (下右) の等電子密度面 ( $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) での静電ポテンシャルとそれに対応した構造モデル (上)

2008年2月27日  
独立行政法人 理化学研究所  
国立大学法人筑波大学  
国立大学法人島根大学

## 物質の機能をつかさどる電子の可視化に成功

- 巨大磁気抵抗効果を示す物質で電流が流れにくくなる起源を解明 -

### ◇ポイント◇

- ・ 静電ポテンシャルイメージング法を利用して物質の性質に關与する電子を可視化
- ・ 巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物の絶縁体化を“電子運動の凍結”として観測
- ・ 静電ポテンシャルイメージング法の有効性を実際の機能性材料で実証

独立行政法人理化学研究所（野依良治理事長）は、国立大学法人筑波大学（岩崎洋一学長）、国立大学法人島根大学（本田雄一学長）と共同で、物質の機能・性質をつかさどる電子の状態を選択的に可視化することに成功しました。この可視化技術を使い、巨大磁気抵抗（Giant Magnetoresistance : GMR）効果<sup>\*1</sup>を示すマンガンを含む酸化物が、マイナス 255℃という低温環境にさらされると電流が 1 万倍以上も流れにくくなるという現象を観察し、その原因が、この物質を構成しているマンガン原子の周りの電子運動の凍結で生じることを明らかにしました。これは、理研放射光科学総合研究センター（石川哲也センター長）高田構造科学研究室の加藤健一研究員、高田昌樹主任研究員、筑波大学の守友浩教授、島根大学の田中宏志准教授らのグループによる研究成果です。

これまで、放射光X線を用いた粉末回折法<sup>\*2</sup>により、さまざまな機能性材料の結晶における電子の分布を可視化してきました。この従来の解析方法では、物質の性質（物性）に直接關与しない原子の中心付近に存在する電子までも可視化してしまいます。最近になって、X線回折データから静電ポテンシャル<sup>\*3</sup>を求める解析手法を田中と高田らが開発することに成功し（特願 2005-184553）、この手法の開発によって、物性に直接關与する原子の周りにおける電子の状態を、選択的かつ定量的に可視化することが期待されていました。今回、この静電ポテンシャルイメージング法を電子同士の相互作用が非常に強いマンガン酸化物に適用して、物質の機能をつかさどる電子の可視化に成功し、GMR効果に見られる電気抵抗率の大きな変化の原因を解明することとなりました。

静電ポテンシャルイメージング法は、今回のような電子運動の凍結状態を観ることを可能にただけではなく、電荷移動や化学反応における反応活性化部位の特定や反応経路の可視化などにも極めて有効で、基礎科学から新しい機能性材料の開発などの産業科学まで幅広い分野への応用が期待できます。

本研究成果は、文部科学省X線自由電子レーザー利用推進研究課題の「フェムト秒時間分解顕微鏡の構築とMEM電子分布解析の高度化（研究代表者：守友浩）」の一環として行ったもので、米国の科学雑誌『*Physical Review B*』の速報版（*Rapid Communications*）に掲載されるに先立ち、近くオンライン掲載されます。

## 1. 背景と解析手法

これまで、物質の機能と構造との関係を明らかにするために、放射光 X 線を用いた粉末回折法により、さまざまな機能性材料について電子の分布が可視化されてきました。この従来の解析方法では、物質の性質（物性）に直接関与しない原子の中心付近に存在する電子も含めたすべての電子を可視化してしまいます。最近、物性に直接関与する原子の周りにおける電子の状態を選択的かつ定量的に可視化するために、得られた X 線回折データから静電ポテンシャルを求める画期的な解析手法「静電ポテンシャルイメージング法」を、田中と高田らが 2005 年に開発しました（図 1）（H. Tanaka *et al.*, *Physical Review B* 74, 172105 (2006)）。この手法は、電荷移動や化学反応における反応活性化部位の特定や反応経路の可視化などにも、極めて有効であると注目されてきました。今回は、この静電ポテンシャルイメージング法の有効性を実証するために、電子同士の相互作用が非常に強いマンガン酸化物を、この手法を用いて調べました。

## 2. 研究対象と成果

研究対象にしたマンガン酸化物（化学式： $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ）は、マイナス 115°C で性質が金属から絶縁体に転移し（図 2）、この絶縁体に磁場をかけると電気抵抗率が 1 万分の 1 に減少するという、巨大磁気抵抗（Giant Magnetoresistance : GMR）効果を示します。GMR 効果は、ハードディスクドライブなどにすでに実用化されるなど、情報記録媒体として注目を集めている現象です。このように物質の性質が金属から絶縁体へ変化することは、マンガンの価数<sup>\*4</sup>がプラス 3 価と 4 価に分離し、それらが整列することにより起こる現象と考えられてきましたが、実験的に明らかにされてはいませんでした。

研究では、放射光 X 線を使った回折データから得た精密な電子密度分布をもとに、静電ポテンシャルを解析しました。その結果、金属状態である室温付近では、すべてのマンガン原子の周りの静電ポテンシャルが同一であることがわかりました（図 3 下右）。この化合物全体の電子数から、マンガンの価数は、プラス 3.5 価であると考えられますが、電子が動き回っているために平均として 3.5 価に見えるものと推測できます。さらに、絶縁体状態であるマイナス 255°C の極低温環境では、2 種類の静電ポテンシャルを持つマンガンが存在することがわかりました（図 3 下左）。これは、マンガンがプラス 3 価と 4 価に整列したことを意味します。つまり、伝導を担うマンガン周りの電子の運動が凍結することにより、金属状態のように電子が動き回れないために絶縁体になると考えられます。

## 3. 今後の期待

今後、静電ポテンシャルイメージング法を理研の大型放射光施設 SPring-8<sup>\*5</sup> の放射光 X 線や 2010 年度完成予定の X 線自由電子レーザー<sup>\*6</sup> と組み合わせて、ピコ（1 兆分の 1）秒からフェムト（1,000 兆分の 1）秒の間に起こる外場（光・電場・磁場など）応答に伴う分子内・分子間に働く相互作用を解明することができるようになると、基礎科学だけではなく、より高い機能を持つ材料の開発などの応用科学の発展にも寄与すると期待できます。

(問い合わせ先)

独立行政法人理化学研究所

放射光科学総合研究センター 高田構造科学研究室

研究員 加藤 健一 (かとう けんいち)

主任研究員 高田 昌樹 (たかた まさき)

Tel : 0791-58-2942 / Fax : 0791-58-2717

国立大学法人筑波大学

大学院数理物質科学研究科 物理学専攻

教授 守友 浩 (もりとも ゆたか)

Tel : 029-853-4337 / Fax : 029-853-4337

国立大学法人島根大学

総合理工学部 物質科学科物理系

准教授 田中 宏志 (たなか ひろし)

Tel : 0852-32-6386 / Fax : 0852-32-6386

独立行政法人理化学研究所

播磨研究推進部 企画課

Tel : 0791-58-0900 / Fax : 0791-58-0800

(報道担当)

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当

Tel : 048-467-9272 / Fax : 048-462-4715

Mail : koho@riken.jp

国立大学法人筑波大学

総務・企画部広報課 報道係

Tel : 029-853-2040 / Fax : 029-853-2014

国立大学法人島根大学

総務部総務課 企画・法規・広報グループ

Tel : 0852-32-6603 / Fax : 0852-32-6019

## <補足説明>

### ※1 巨大磁気抵抗 (Giant Magnetoresistance: GMR) 効果

外部磁場の変動に応じて電気抵抗が大きく変化する現象で、1998年にハードディスクドライブ (Hard Disk Drive : HDD) の磁気ヘッドで初めて実用化された。この現象を活用すると、瞬時に大量の情報を読み取り書き込むことが可能で、最近では、ほとんどの HDD に利用されている。その波及効果は高く、2007年のノーベル物理学賞は、この GMR 効果を最初に発見した欧州のアルベール・フェール博士と

ペーター・グリェンベルク博士に贈られたことは記憶に新しいところである。その GMR 効果を示す代表的な物質として、マンガンを含む酸化物が知られている。

## ※2 放射光 X 線を用いた粉末回折法

粉末とは、1 個 1 個の大きさが数マイクロ（100 万分の 1）メートルの結晶の集合体である。数ミリグラム程度の粉末試料に高輝度 X 線である放射光を照射して得た回折データには、電子が多く集合している領域（原子の位置）の情報だけではなく、結合電子などの電子密度が比較的低い領域の情報も含まれている。そのデータをマキシマムエントロピー法（Maximum Entropy Method : MEM）で解析すると、データの持つ情報をありのままに可視化することにより、結合電子を直接観ることが可能となる。

## ※3 静電ポテンシャル

正確には、静電場中で単位正電荷を基準点（通常は無限遠点をとる）から、任意のある点まで移動させるのに必要な仕事をその点の静電ポテンシャル（もしくは電位）という。簡単には、ある原子の周りで相対的に静電ポテンシャルが高い（低い）ということは、その原子の周りで相対的に電子の数が少ない（多い）ことを意味する。

## ※4 価数

ここでは、イオンの持つ電荷の数を表す。マンガンは 25 個の電子を持つが、その電子の 1 部を放出することにより、様々な価数をとる。本研究で対象にした化合物に含まれるマンガンは、電子の数が 22 個のプラス 3 価もしくは 21 個のプラス 4 価になる。

## ※5 SPring-8

兵庫県の西播磨にある世界最高性能の放射光 X 線を発生することができる大型の研究施設である。その明るさは、実験室の X 線発生装置と比較して、約 1 億倍に達する。放射光とは、光速で直進する電子が、その進行方向を磁石などによって変えられた際に発生する電磁波であり、広範な分野の最先端研究に利用されている。

## ※6 X 線自由電子レーザー

理研と高輝度光科学研究センターが SPring-8 に隣接して整備を進めている X 線領域の波長のレーザーを発生する装置。SPring-8 よりも約 10 億倍明るい光（X 線レーザー）を生み出すことができ、物質を原子レベルの大きさで、かつ瞬時の動きを観察することができると考えられている。

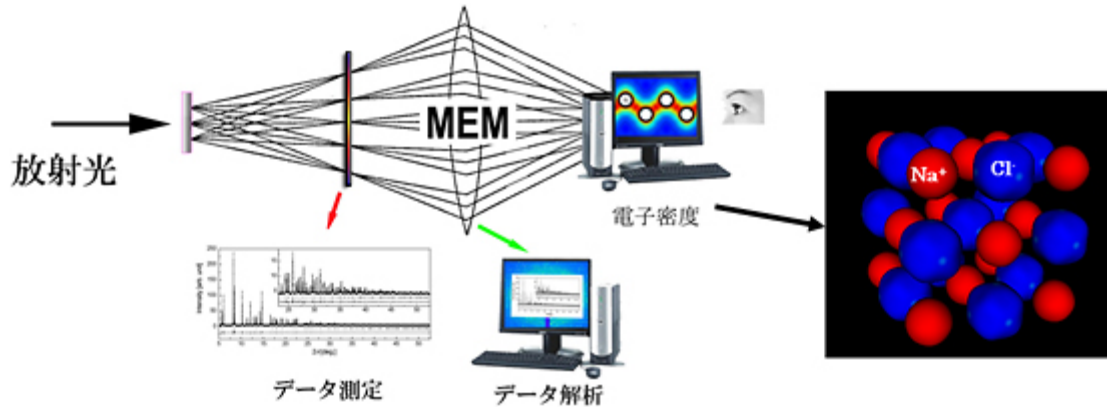
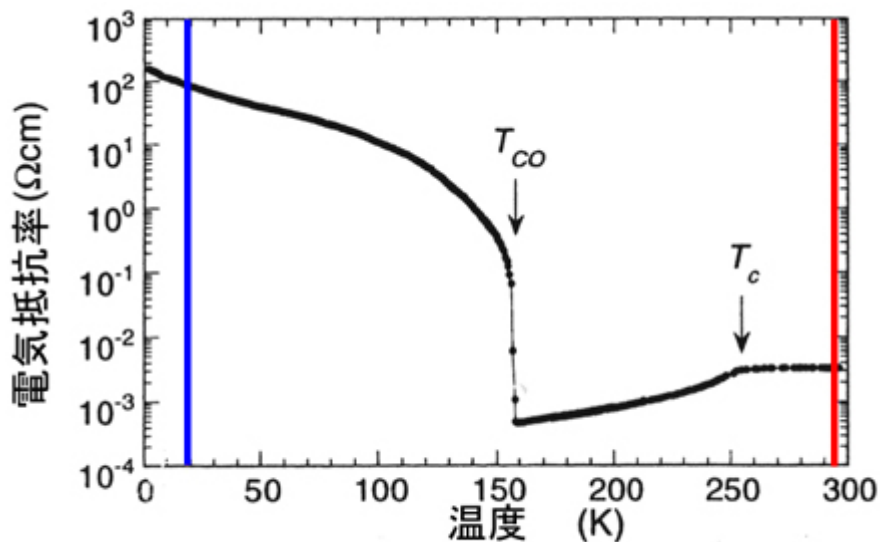


図1 X線回折データから静電ポテンシャルをイメージングする模式図

放射光 X 線回折データをマキシマムエントロピー法 (Maximum Entropy Method : MEM) により解析して得た精密な電子密度分布とエワルドの方法を組み合わせることにより、一意的に静電ポテンシャルを直接得ることが可能となる (特願 2005-184553)。

結晶学における MEM とは、回折データから電子密度分布をイメージングするための解析手法である。

エワルドの方法とは、原子核の静電ポテンシャルを求めるための 1 つの方法である。



H. Kuwahara et al, Science 270, 961 (1995)のFig. 1 (bottom)から引用。

図2 マンガン酸化物 ( $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ) の電気抵抗率の温度変化

今回静電ポテンシャル解析を行ったのは、金属状態の室温付近 (図中に赤色で示した約 300K) と絶縁体状態のマイナス 255°C (図中の青色で示した 18K)。

図中の  $T_{co}$  とは電子運動が凍結するといわれている温度。

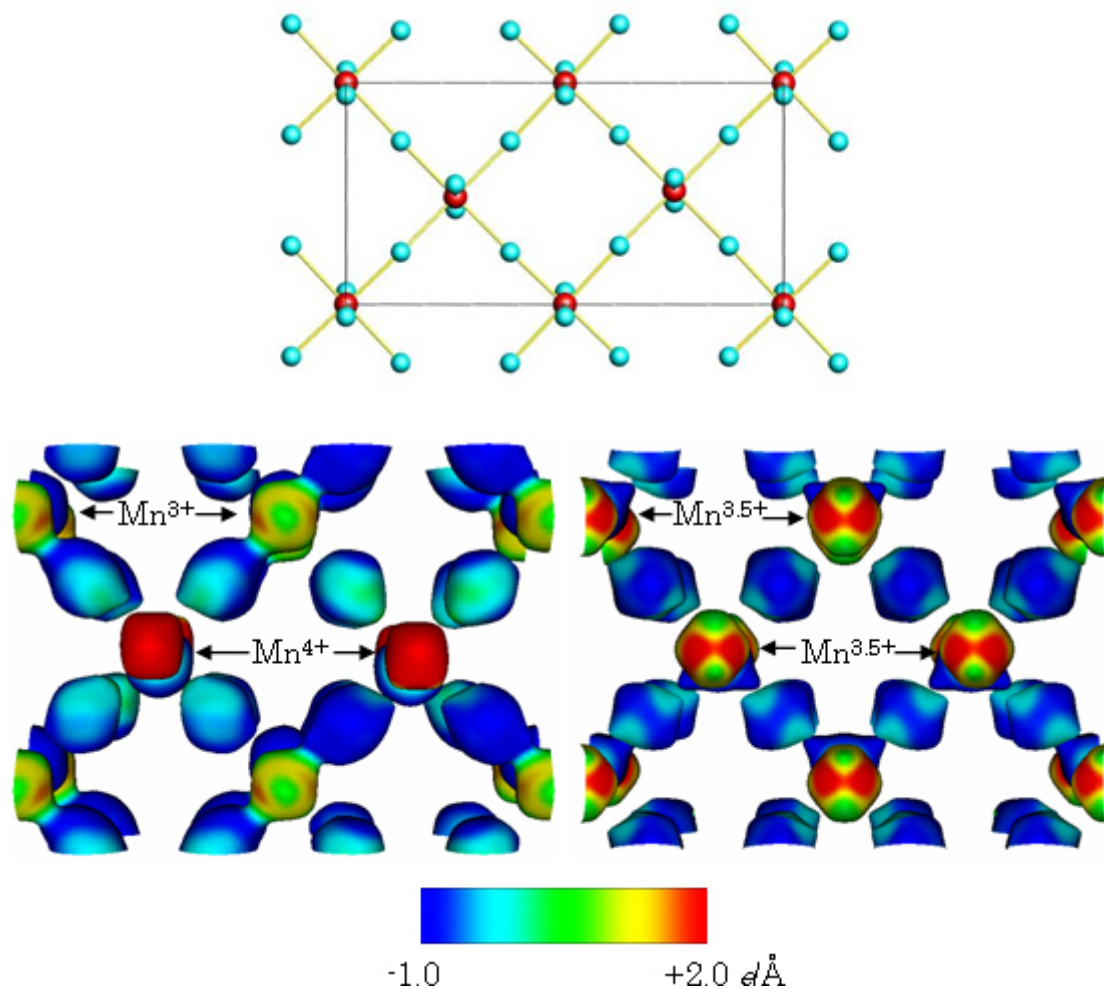


図3 実験で得た絶縁体状態（下左）と金属状態（下右）の等電子密度面（ $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ）での静電ポテンシャルとそれに対応した構造モデル（上）

静電ポテンシャルが高い部分を青色、低い部分を赤色で示している。

特に、金属状態（下右）ではすべてのマンガン（ $\text{Mn}^{3.5+}$ ）が同一の静電ポテンシャル（黄緑色から赤色）であるのに対して、絶縁体状態（下左）では、2種類の異なる静電ポテンシャル（赤色と黄緑色）を持ったマンガン（ $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ ）が整列していることがわかる。

上の図では、赤色と水色の球はそれぞれマンガンと酸素を表し、隣り合うマンガンと酸素を黄色の棒で結んでいる。