

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 24 日現在

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22540344

研究課題名（和文） エックス線発光分光における非局所遷移過程の研究

研究課題名（英文） Study of non-local processes in X-ray emission spectroscopy

研究代表者 水牧 仁一郎 (Mizumaki Masaichiro)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：60360830

研究成果の概要（和文）：強相関係遷移金属酸化物における X 線励起に伴う多電子緩和過程、とくにその非局所遷移過程を、X 線共鳴発光分光測定を行うことで明らかにした。特に銅酸化物や銅フッ化物の銅ケーアルファ線の非局所遷移過程の観測に成功し、価数による違いや偏光依存性を発見した。また、軟 X 線領域においても同様の遷移過程があることを明らかにした。これらの過程は吸収原子の周りの原子からの電子が移動し、吸収原子の正孔を遮蔽する効果であることと結論づけられた。

研究成果の概要（英文）：We conclude that the non-local processes is the screening of core hole with the electrons surrounding atoms around the hole of an absorbed atom. We measure X-ray absorption spectra and emission spectra around the Cu-K edge. We found the polarization dependence and valence dependence of the non-local process. Moreover, we found the same process in the region of soft X-rays.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
2012 年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：エックス線、発光分光、非局所過程

1. 研究開始当初の背景

これまで 3d 遷移金属の電子状態を調べるために 3d 遷移金属の K 吸収端近傍のエネルギーを用いた X 線吸収分光は重要な手段として用いられ、吸収原子周りの対称性や 3d 遷移金属イオンの価数の決定が行われてきた。この吸収端では双極子遷移が $1s \rightarrow 4p$ であり、3d 遷移金属酸化物の物性の主たる役割を担っている 3d 電子を直接観測できないという

デメリットがあった。しかし、3d 遷移金属の K 吸収端のプリ・エッジ領域に存在する四重極遷移を用いれば光学遷移は $1s \rightarrow 3d$ と直接 3d 電子を観測できる。

しかし、吸収強度が弱く、正孔の寿命によるブロードニングにより検出することが困難である。これらのことを鑑みると、X 線吸収分光では吸収原子周りの環境つまり、他の 3d 遷移金属イオンとの相関や非占有状態の

電子の低エネルギー励起構造などの情報を取り出すことは難しい。サイト、元素、軌道選択的な情報を抽出できるという特徴をもつ RXES は固体中における電子励起を研究する上において非常に強力な手段である。最近、高温超伝導体の母物質である La_2CuO_4 系において、Cu-K 吸収端のプリ・エッジ領域に入射エネルギーを調整し、 $2p \rightarrow 1s$ の $\text{K}\alpha$ 発光を測定することで、吸収原子周りの他の Cu サイトの d 軌道への双極子遷移に伴う吸収(非局所双極子遷移)が観測されることが提案された。このことは、局所的なプローブであると考えられていた X 線分光測定は吸収原子の 3d 遷移金属サイトであるオンサイトだけではなく、吸収原子周りの 3d 遷移金属サイトの情報(非局所的な情報)を得ることが可能となったことを示している。さらに隣合う 3d 遷移金属の 3d 電子間のクーロンあるいは磁気的な相互作用や 3d 遷移金属間の dd 混成についても調べることが可能となることを示している。これにより強相関電子系 3d 遷移金属酸化物の電子状態について詳細な研究が遂行可能となる。

2. 研究の目的

我々は、X 線共鳴発光分光測定を用いることで、正孔の寿命によるブロードニングを回避し、他の 3d 遷移金属イオンとの相関や非占有状態の電子の低エネルギー励起構造などの情報を抽出することを本研究の大きな目的のひとつとした。

3. 研究の方法

非局所遷移過程を調べるために、対象物質として、 $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ と KCuF_3 を用いた。Cu の K 吸収端に入射エネルギーを調整し、擬ローラウンドマウント型の分散型 X 線発光分光システムにより、Cu K- α 線の測定を行った。図 1 にそのシステム概念図を示す。高いエネルギー分解能を達成するために、Ge 単結晶を用い、444 面を用いた。また検出器は位置敏感かつエネルギー敏感である固体検出器 (PILATUS) を用いた。これにより、約 0.8 eV 程度のエネルギー分解能での測定が可能となった。また、偏光依存性を調べるために、直線偏光を用い、 KCuF_3 については、c 軸と

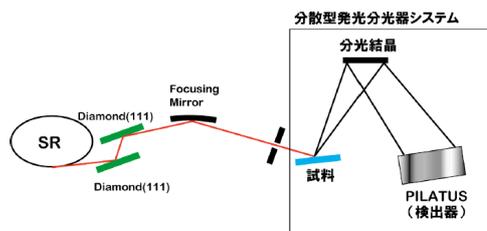


図 1 擬ローラウンドマウント型の分散型発光分光器システム概念図

電場ベクトルが平行な場合と垂直な場合および c 軸と X 線の波数ベクトルが平行な場合について上記測定を行った。

4. 研究成果

(1) KCuF_3 について

図 2 に KCuF_3 の Cu-K 吸収端まわりの X 線吸収スペクトルを示す。3 つの配置で吸収測定を行った。それぞれ、c 軸と電場ベクトルが平行な場合(青線)と垂直な場合(赤線)および c 軸と X 線の波数ベクトルが平行な場合(緑線)である。それぞれの配置で吸収スペクトルの形状が異なっている。また 8977 eV

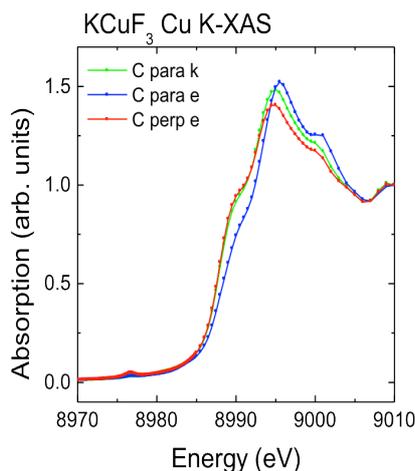


図 2 KCuF_3 の Cu-K 吸収端における X 線吸収スペクトル

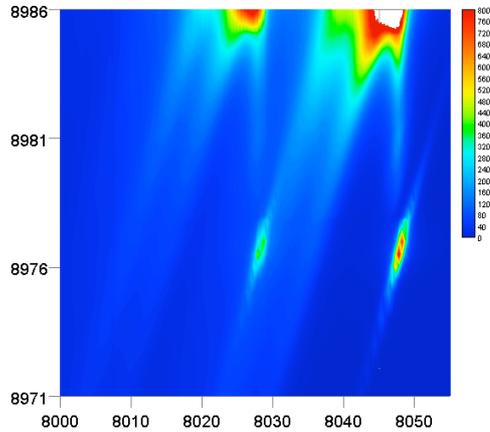
付近にあるプリ・エッジ領域でも各配置で異なる強度を持つことが観測された。この結果は、c 軸と電場ベクトルが平行か垂直かにより、吸収量が異なる二色性いわゆる線二色性が観測されていることを示している。一方、緑線と赤(青)線の違いは X 線の波数ベクトルと c 軸が平行か垂直かである。この配置の違いによっても、二色性が観測されていることがこの測定により明らかにされた。このことは、電場ベクトルだけでなく波数ベクトルに関しても、 KCuF_3 は二色性を示すことを示している。この現象は、マルチフェロイック物質が示す「方向二色性」と相関があると思われるが、現段階では不明である。しかしながら、この現象は全く新しい光学活性現象である可能性がある。

図 3 に入射エネルギーをプリ・エッジ領域に調節したときの発光分光スペクトルを等高線図で示す。c 軸と電場ベクトルが平行な場合 (a) と垂直な場合 (b) および c 軸と X 線の波数ベクトルが平行な場合 (c) について示す。赤い色ほど強度が強いことを示す。縦軸は入射エネルギー、横軸は発光エネルギーを示す。吸収スペクトルの配置による違いを

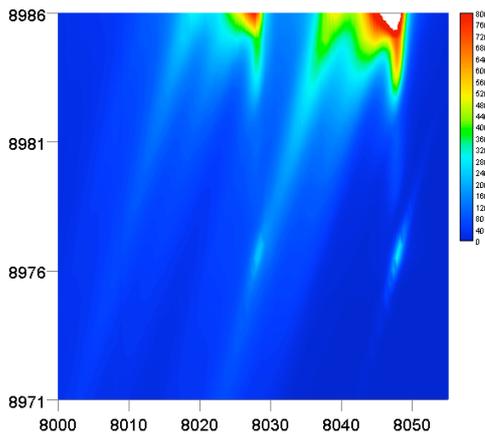
反映して、発光スペクトルにおいても、各配置において、顕著な違いが見られている。入射エネルギーが、8976eV 付近に観られる強度

図 3 Cu-K α 線の入射エネルギー依存性

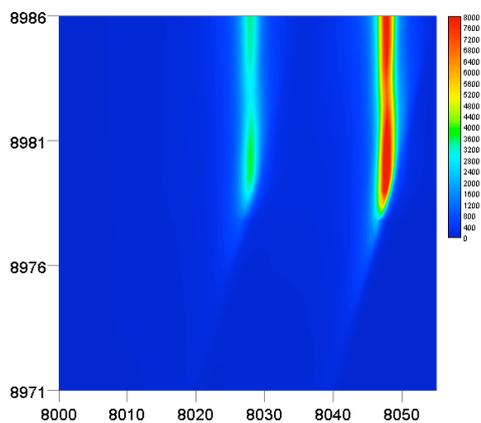
(a) 電場ベクトルが c 軸に平行な場合



(b) 電場ベクトルが c 軸に垂直な場合



(c) 波数ベクトルが c 軸に平行な場合



の強い部分は、軟 X 線の Cu-L 吸収端と同じ

終状態の配置になる部分で、3d 電子の情報を含んでおり、本研究において、硬 X 線領域でも 3d 電子状態を測定できることを示した。

また、配置依存性についてであるが、特に図 3 (c) の配置においては、他の 2 つのスペクトルが極めて多彩な形状を示すのに対して、非常に単純な形状を示している。これは、強い選択則が存在すると考えられるが、詳細についてはまだよく分かっていない。

しかしながら、今後理論計算との比較により、より詳細な 3d 電子状態を明らかにするとともに、波数ベクトルと平行な場合の光学過程についての詳細についても明らかにすることができると期待される。

(2) La₂CuO₄ について

図 4 に La₂CuO₄ の Cu-K 吸収端のプリエッジ領域の吸収スペクトルを示す。また図 5 に入射エネルギー 8979.5eV において励起したときの発光スペクトルを示す。複雑な形状を

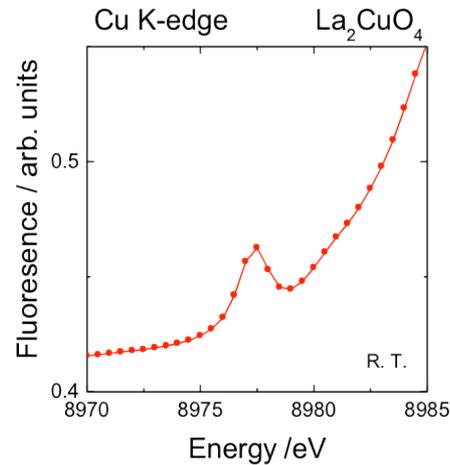


図 4 La₂CuO₄ の Cu-K 吸収端の X 線吸収スペクトル

示しているが、最も強いピークが、非局所遷移過程によるものである。これは、図には示さないが、La を 10% 置換した試料では強度が強くなった。これは Cu の価数が 2 価から 3 価になった系を測定し、Cu 周りの配位子による変化つまり電荷移動エネルギーの違いによるものである。このように発光スペクトルの変化を測定し、非局所双極子遷移に伴うあらたな遮蔽効果の違いを観測した。また、特筆すべきは、偏光依存性が非常に大きくであったことである。

これらの結果は、非局所遮蔽効果が、Cu の価数の変化や Cu の価数の違いによる電荷移動エネルギーの違いに強く依存していることを示している。また、偏光依存性は、Cu の 3d 電子軌道分布が非常に異方的になってい

ることを示唆していた。

また、非局所遷移のスペクトルの形は、偏光だけでなく、光の波数ベクトルと結晶軸に

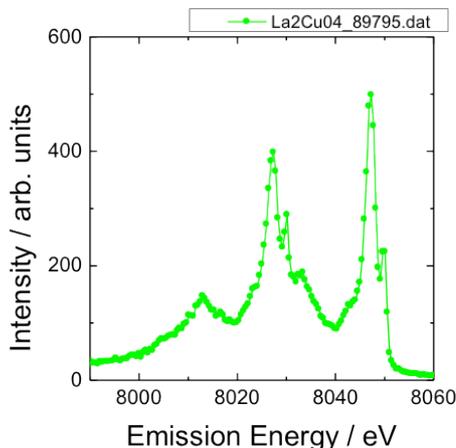


図 5 入射エネルギー8979.5eV における発光スペクトル

対する角度を変化させることでも、大きく変化した。これについては、より多くの実験例を積み重ねることにより、その起源を解明する必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

①M. Mizumaki, T. Saito, T. Uozumi, and Y. Shimakawa

Electronic structure of Cu in ferromagnetic $\text{CaCu}_3\text{Sn}_4\text{O}_{12}$
Journal of Physics: Conference Series: Jahn-Teller 2012. 査読有、428 巻、2013、012030

②M. Mizumaki, T. Saito, T. Uozumi, and Y. Shimakawa

X-ray spectroscopic studies of A-site ordered perovskite $\text{LaMn}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ (B=V, Cr)
e-J. Surf. Sci. Nanotech. 査読有、10 巻、2012、575-577.

[学会発表] (計2件)

①日本物理学会第67回年次会

関西学院大学・2012年3月26日

A サイト規則化ペロブスカイト酸化物 $\text{AA}'(\text{A}'=\text{Cu}, \text{Mn})_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ の電子状態
水牧仁一朗、溝川貴司

②日本物理学会 2011 年秋季大会

富山大学・2011年9月24日

硬 X 線光電子分光でみた $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$ の電子構造

水牧仁一朗、齊藤高志、山田隆太、魚住孝幸、島川祐一

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水牧 仁一朗 (Mizumaki Masaichiro)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・副主幹研究員

研究者番号：60360830

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

