

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540382

研究課題名(和文) 軟エックス線発光過程における非局所発光の研究

研究課題名(英文) Study of non local optical process in soft x-ray region

研究代表者

安居院 あかね (Agui, Akane)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：20360406

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：軟X線領域の発光は励起された内殻電子が属するイオン内で光学過程が完結する局所発光モデルで説明されてきた。本研究は電荷秩序状態でFe²⁺とFe³⁺が交互に配列するLuFe₂O₄においてFe3d-2p発光分光スペクトルを測定し、スペクトル構造がFe²⁺及びFe³⁺に起因する構造だけでは説明できず、両イオンが光学過程に参加する非局所発光があることを検証した。電荷秩序系物質の示すさまざまな物性を引き起こす電子相関も非局所発光過程の観測から議論できると期待される。

研究成果の概要(英文)：The crystal structure of LuFe₂O₄ has the alternate stacking of triangular lattices of rare-earth elements, iron, and oxygen. The charge ordering of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in LuFe₂O₄ induces ferroelectricity below 330 K (T_{co}: charge order temperature). Above T_{co}, the three dimensional charge order changes into the two dimensional. In this study, the temperature dependence and polarization dependence of the X-ray emission spectra (XES) at Fe 2p-edge was investigated in order to study electric states in charge order state and charge disorder state. It was found that, in charge order state, Fe 2p edge -XES showed not only local optical process on each Fe²⁺ and Fe³⁺ site but also a non-local optical process between the Fe²⁺ and Fe³⁺ sites. It was found that the process was clear in plane direction. And more the non-local aspect was not clear in the charge disordered state.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理・物性I

キーワード：光物性 非局所発光 光学過程 モデル計算 軟エックス線発光 遷移金属酸化物 マルチフェロイック 放射光

1. 研究開始当初の背景

内殻電子を励起する内殻分光は、オンサイトで局所的に光学過程が完結すると考えられていることから、励起された原子の電子状態、当該原子の周りの対称性などの観測に用いられている。しかし、放射光を利用した X 線領域の高分解能の発光実験から、新しい光学過程が発見されている。例えば、遷移金属 K 吸収端では Nd₂CuO₄ の Cu2p-1s 発光過程において、0 に囲まれたプラケットの中心の Cu 1s 電子が励起され、近接の Cu から電子が遷移し緩和する、非局所発光過程が報告されている (Hill et. al, PRL 80 (1998) 4967)。これは局所的な緩和過程で説明できると考えられてきた内殻励起状態が、当該原子だけでなく、周辺の原子の電子によっても緩和されるということである。遷移金属の K 吸収端における非局所発光は、Cu だけでなく Co 酸化物など他の元素でも報告されている (arXiv:0802.27)。これらの実験結果は、複数の遷移金属サイトを含んだモデル計算によって説明されている (Ide & Kotani, JPSJ 69 (2000) 1895)。しかしながら、軟 X 線領域の遷移金属 L 吸収端の発光過程ではそのような非局所効果は発見されていなかった。

これまでに我々は FeTiO₃ の Ti2p 3d 発光分光スペクトルに現れる微細構造の起源を、Ti サイトのみの電子状態だけでなく、近接する Fe サイトからの電荷移動(異種金属電荷移動)をも取り入れたダブルクラスターモデルで解明している (Agui et. al. PRB 79 (2009) 92402)。非局所効果は始状態の原子と、それに隣接する元素に混成があれば起こりうる。加えて、異種金属同士よりも、LuFe₂O₄ の Fe²⁺ と Fe³⁺ は同種原子であることからエネルギーが近いので、非局所発光が明瞭に観測できる可能性が高い。

LuFe₂O₄ は六方晶系の結晶構造をとっており Fe イオンの価数は系全体の平均では +2.5 価と見なしうるが、T_{co}=320K で電荷秩序転移を起こし、T=300K では Fe サイトで電荷が図 1 のように三角格子上で 2 価と 3 価が交互に局在した電荷秩序状態にあることが知られている (Ikeda et. al. Nature, 436 (2005) 1136)。Fe3d 電子が LuFe₂O₄ 中で Fe²⁺ サイトと Fe³⁺ サイトに強く局在した状態にあれば、

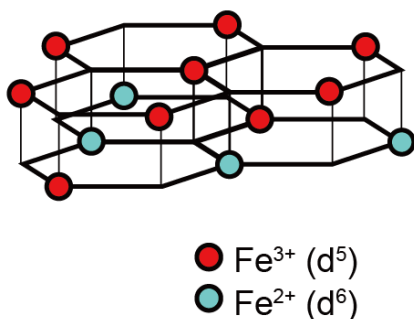


図 1: LuFe₂O₄ の電荷秩序状態の模式図。

LuFe₂O₄ の Fe3d-2p 発光過程は各イオンのオンサイトで局所的に起こり、測定スペクトルは Fe²⁺ と Fe³⁺ の局所発光によるスペクトルの重ね合わせになるはずである。しかし、FeTiO₃ に見られたオフサイトの光学過程を考えた発光過程があれば、価数の異なるイオンが交互に配列した系であれば、それぞれでの光学過程が干渉するような非局所発光現象が新しく見出せると考えた。軟 X 線発光の新しい光学過程を提示するだけでなく、電荷秩序系物質の物性に対する理解にも貢献できると考えた。

2. 研究の目的

本研究は、電荷秩序系物質の軟 X 線発光過程に現れる非局所発光過程を実証し、軟 X 線発光の新しい過程を明らかにすることを目的とした。具体的には、LuFe₂O₄ の Fe3d-2p 発光分光スペクトルの温度依存性と偏光依存性から、Fe²⁺ と Fe³⁺ による非局所発光の過程と電荷秩序の関係を検証する。

本研究では、LuFe₂O₄ の Fe3d-2p 発光分光スペクトルから、軟 X 線領域において初めて非局所効果を観測する。特に以下の 2 点に着目して研究を進めた。

(1) LuFe₂O₄ の Fe の電荷が Fe²⁺ と Fe³⁺ に秩序している時と、電荷が無秩序な時では、Fe3d-2p 発光分光スペクトルに現れる非局所発光は異なるはずである。電荷秩序転移前後それぞれで Fe3d-2p 発光分光スペクトルの温度変化を測定し、これを検証する。

(2) LuFe₂O₄ は六方晶系の結晶構造をとっており、Fe イオンは、c 軸方向にダブルレイヤー状に積層している。電荷秩序は三角格子上に配列するが、Fe²⁺ と Fe³⁺ の間の非局所効果が面内で起こる効果なのか、ダブルレイヤーの間で起こる効果なのかを、Fe3d-2p 発光分光スペクトルの偏光依存性測定から明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、放射光を用いて LuFe₂O₄ 系において Fe3d-2p 発光分光スペクトルの温度依存性と偏光依存性を測定する。LuFe₂O₄ 中の Fe²⁺ と Fe³⁺ の局所発光と非局所発光によるスペクトルの違いを明らかにするために、局所発光の参照試料として Lu を Yb に置換し格子定数を変えたもの、Fe を Co などに変え Fe の価数を制御したものも測定した。

試料作成は岡山大・池田(連携研究者)研究室が担当した。

発光分光測定は、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU にて行った。高温での測定用のマニピュレータは本課題において製作し、実験を行うときに取り付けた。吸収スペクトル測定のエネルギ分解能は 700eV 付近で E~0.1 eV、発光スペクトル測定のエネルギ分解能は 700 eV 付近で E~0.3 eV であった。

発光分光スペクトル測定及び解析は安居院(研究代表者)と水牧(研究協力者)が行な

った。

4. 研究成果

LuFe₂O₄は六方晶構造をとり $T < T_{co} = 320\text{K}$ で Fe²⁺と Fe³⁺が ab 面内で電荷秩序配列、 $T > T_{co}$ では無秩序になっている (T_{co} :電荷秩序温度)。LuFe₂O₄の Fe3d-2p 発光スペクトルは、各イオンのオンサイトで局所的に起こる、測定スペクトルは Fe²⁺と Fe³⁺の局所発光によるスペクトルの重ね合わせでは説明できず、内殻励起を他方の電子が緩和させるという非局所発光過程の構造について検証した。以下に、(1)吸収スペクトルの温度変化と偏光依存性、(2)発光スペクトルの温度変化、(3)置換効果の研究結果を列挙する。

(1) 吸収スペクトルの温度変化

図 2(a)に Fe2p 吸収スペクトルの温度偏光依存性の結果を示す。Fe²⁺、Fe³⁺の整数価数に起因する構造を、 Δ で示す。Fe²⁺、Fe³⁺に起因する特徴的な構造はモデル計算でも再現された。(計算は協力研究者、大阪府立

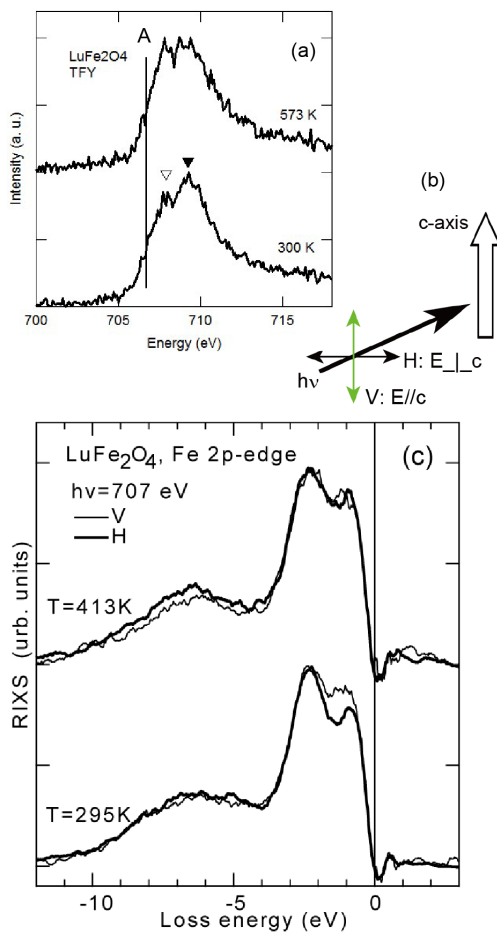


図 2: (a) LuFe₂O₄ の Fe 2p 吸収光スペクトルの温度変化。(b)測定配置。(c)LuFe₂O₄ の Fe 2p 吸収端励起の発光スペクトル。(b)の A のエネルギーで励起し弾性散乱成分は差し引きエネルギーロス表示している。

大・魚住による)高温では熱励起による多重項効果重ね合わせされスペクトル形状がぼやけるが、Fe²⁺、Fe³⁺の整数価数は保たれていると考えている。

(2) 発光スペクトルの温度変化と偏光依存性

電荷の秩序状態と無秩序状態での XES を比較するために、 T_{co} の前後で LuFe₂O₄ の Fe2p 端励起 XES を測定した。図 2(b)に示すように、結晶 c 軸と電場ベクトルが平行 ($V: E_{\parallel} c$) と垂直 ($H: E_{\perp} c$) になる配置で行った。測定は図 2(a)に示す Fe2p 吸収スペクトルの A のエネルギーで励起した XES を図 2(c)示す。

電荷秩序状態の XES スペクトルは Fe²⁺、Fe³⁺のそれぞれに起因するスペクトル形状の重ね合わせでは説明できないことが分かった。これは Fe²⁺、Fe³⁺の非局所発光によるものと考えられる。

偏光依存性の測定からこの過程は面内方向に強く表れることが分かった。さらに、XES の -1eV 付近の凸構造は偏光による差が $T < T_{co}$ で大きく、 $T > T_{co}$ では小さくなっている。また、-2eV の凹構造が $T > T_{co}$ で不明瞭になっている。これは電荷秩序の融解により Fe の占有軌道の電子が再分配され、dd 励起構造が変化したためと考えられる

(3) 置換効果

LuFe₂O₄ と YbFe₂O₄ は結晶構造は同じであるが、YbFe₂O₄ の方が面間の Fe-Fe 距離が大きく面内の Fe-Fe 距離が小さい。秩序状態の Fe-Fe 距離の変化がスペクトルにどのように影響するかを調べるために、LuFe₂O₄ と YbFe₂O₄ のスペクトルを比較した。

図 3 に LuFe₂O₄ と YbFe₂O₄ の 707 eV で励起した Fe2p 吸収端 X 線発光スペクトルを示す。横軸は弾性散乱ピークが 0 eV になるように表示している。また、スペクトル強度は弾性散乱ピークが同じになるように表示し

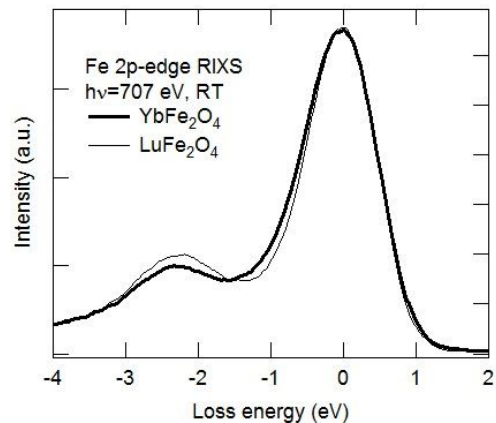


図 3: LuFe₂O₄ 及び YbFe₂O₄ のロス表示の室温 Fe2p 吸収端 X 線発光スペクトル。励起光は Fe³⁺ 2p_{3/2} 吸収ピーク相当のエネルギーに選んだ。

ている。

図から YbFe₂O₄ の方が LuFe₂O₄ に比べて弾性散乱ピークの裾の -1 eV の強度がやや強くなっていることがわかる。面内の Fe-Fe 距離の違いだけでこれを説明すると、Fe-Fe 距離が小さくなったことで Fe-Fe 間の混成が大きくなり、発光過程における Fe²⁺ と Fe³⁺ の干渉効果が強くなったことによると考えられる。

本研究は、励起された内殻電子が属するイオン内で光学過程が完結する局所発光モデルで説明されてきた軟 X 線領域の光学過程を新しい視点で検証した。本研究は電荷秩序状態で Fe²⁺ と Fe³⁺ が交互に配列する LuFe₂O₄ において Fe3d-2p 発光分光スペクトルを測定し、スペクトル構造が Fe²⁺ 及び Fe³⁺ に起因する構造だけでは説明できず、両イオンが光学過程に参加する非局所発光があることを検証した。電荷秩序系物質の示すさまざまな物性を引き起こす電子相関も非局所発光過程の観測から議論できると期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

Masaichiro Mizumaki, Takashi Mizokawa, Akane Agui, Soutaro Tanaka, Hiroshi, Takatsu, Shingo Yonezawa, and Yoshiteru Maeno, Oxygen hole state in A-site ordered perovskite ACu₃Ru₄O₁₂ (A=Na, Ca, and La) probed by resonant x-ray emission spectroscopy, Journal of the Physical Society of Japan, 査読有, 82 (2013) 024709-02471.

URL: <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/82/024709/>

DOI: 10.7566/JPSJ.82.024709

Akane Agui and Masaichiro Mizumaki, Intermetallic Charge Transfer and Band Gap of MTiO₃ (M= Mn, Fe, Co, and Ni) Studied by O 1s-edge X-ray Emission Spectroscopy, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 査読有, 184 (2011) 463- 467.

doi:10.1016/j.elspec.2011.06.001

[学会発表](計 9 件)

安居院あかね, 水牧仁一朗, 魚住孝幸, FeTiO₃ の Ti2p 端 X 線発光分光スペクトルの偏光依存性、日本物理学会、2014.03.27-30, 東海大学・湘南キャンパス。

中野紀穂, 奈部谷光一郎, 岡研吾, 東正樹, 水牧仁一朗, 安居院あかね, Bi_{1-x}Pb_xNiO₃ の電荷不均化融解と電荷移動、日本物理学会、

2014.03.27-30, 東海大学・湘南キャンパス。

Runze Yu, Kengo Oka, Hajime Hojo, Masaichiro Mizumaki, Akane Agui, Daisuke Mori, Yoshiyuki Inaguma, Masaki Azuma, Pb-Cr charge transfer in Pb_{1-x}Sr_xCrO₃, 2013 MRS (Materials Research Society) fall meeting and exhibit, December 1-6, 2013, Boston, Massachusetts. USA

安居院あかね, 水牧仁一朗, 永田知子, 川合真大, 池田直, RFe₂O₄ 系の Fe2p 端発光スペクトル、徳島大学(常三島キャンパス), 2013.09.25-28

Akane Agui, Masahiro Kawai, Tomoko Nagata, Masaichiro Mizumaki, and Naoshi Ikeda, The non-local emission process among Fe²⁺ and Fe³⁺ in LuFe₂O₄, 8th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, SLAC National Accelerator Lab. Menlo Park, CA, August 11-16, 2013.

于潤澤, 岡研吾, 北條元, 東正樹, 水牧仁一朗, 安居院あかね, 稲熊宜之, 森大輔, Unusual volume change in Pb_{1-x}Sr_xCrO₃, 日本物理学会、2013.03.26-29, 広島大学・東広島キャンパス。

安居院あかね, 川合真大, 永田知子, 水牧仁一朗, 泉雄大, 池田直, LuFe₂O₄ の Fe2p 端 X 線発光分光スペクトルの温度依存性 II, 日本物理学会, 2013.03.26-29, 広島大学・東広島キャンパス。

安居院あかね, 永田知子, 水牧仁一朗, 池田直, LuFe₂O₄ の Fe2p 端 X 線発光分光スペクトルの温度依存性、日本物理学会、2012.09.17-21, 横浜国立大学。

安居院あかね, 水牧仁一朗, 魚住孝幸, イルメナイト酸化物 MTiO₃ (M=Mn, Fe, Co, Ni) の M-Ti 間電荷移動励起 II, 日本物理学会秋季大会、2011.09.21-24, 富山大学。

[その他]

ホームページ等

独立行政法人 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究センター

<http://www.wapr.kansai.jaea.go.jp/srrc/>

独立行政法人 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究センター 量子構造研究グループ

<http://www.wapr.kansai.jaea.go.jp/srrc/research01/xsp.html>

Annual Report QuBS 2012 (Quantum Beam Science Directorate)

http://qubs.jaea.go.jp/annual/pdf/QuBS2012_light.pdf

Annual Report QuBS 2011 (Quantum Beam Science Directorate)

<http://qubs.jaea.go.jp/annual/pdf/QuBS2011.pdf>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安居院 あかね (AGUI, Akane)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：20360406

(2) 連携研究者

池田 直 (IKEDA, Naoshi)

岡山大学・理学部・教授

研究者番号：00222894