

X 線異常散乱・共鳴 X 線散乱

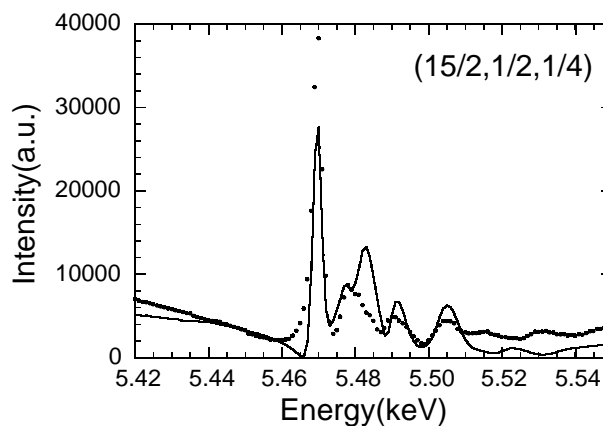
東北大学 中尾裕則

放射光 X 線の特徴の 1 つである波長可変性を生かし原子散乱因子の異常分散項を用いた研究手法の 1 つが「X 線異常散乱・共鳴 X 線散乱」である。通常の X 線散乱では物質中のすべての電子が応答するのに対し、原子の X 線吸収端近傍での散乱強度を測定することにより、目的の原子まわりの情報のみを効率的に得ることができるのが本手法の利点である。しかしながら吸収端近傍の X 線散乱実験は、定量的な評価が難しいためなかなか普及して来なかった。我々のグループでは 構造物性研究および観測技術開発という観点より、吸収端近傍の X 線散乱を利用した電荷・軌道秩序状態の研究を行っている。[1] 講演では電荷秩序状態の研究を中心に、本手法の基礎的な研究と応用例を紹介する。

1. NaV_2O_5 の電荷秩序構造の研究

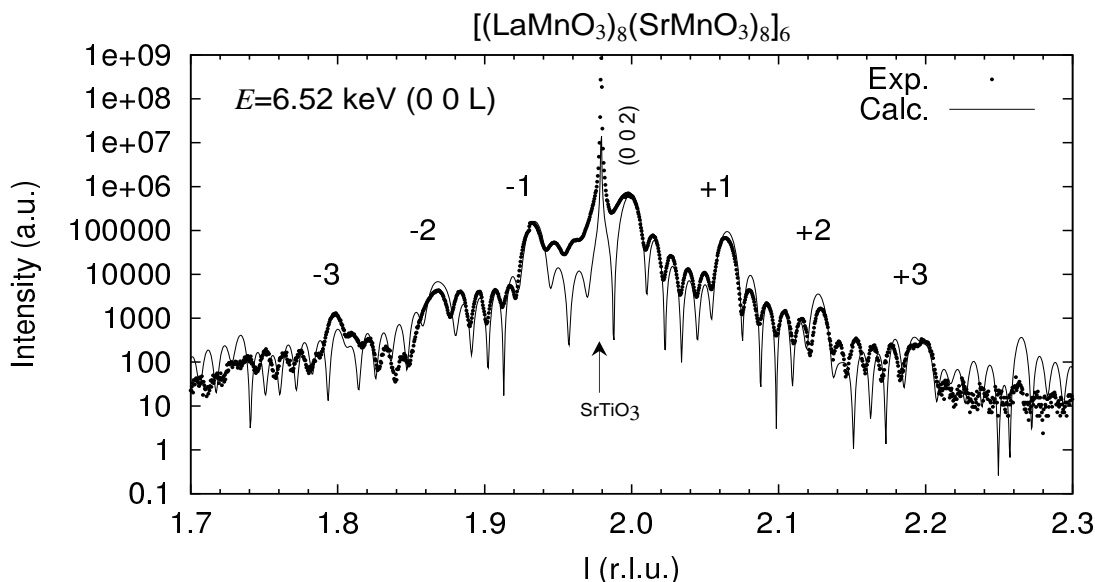
NaV_2O_5 では、室温で V イオン (平均価数 4.5 価) が b 軸に沿った ladder 構造を持ち、2 つの V イオンで共有する 1 個の $3d$ 電子が rung 上で局在し $s = 1/2$ の 1 次元反強磁性鎖を形成していると考えられている。また 低温 ($T < T_C = 34$ K) で、V イオンが V^{4+} と V^{5+} の電荷秩序状態がかつ、 V^{4+} ($s = 1/2$) がスピン一重項基底状態を形成していることが様々な研究から次第に明らかにされてきた。しかしながら、このスピン一重項基底状態を議論する上で不可欠である V イオンの電荷秩序構造は、いくつかのグループにより構造解析が行われたものの未解決の問題として残されていた。

通常の X 線散乱実験では、V イオン上の電子 1 個分の違いを検出するのは難しい。ここでは、 V^{4+} と V^{5+} で X 線吸収端のエネルギーが約 2 eV シフトし、吸収端近傍で V^{4+} と V^{5+} の原子散乱因子の異常分散項の違いが大きくなることを利用する。逆格子点 $(\frac{15}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ での散乱強度のエネルギー依存性を、図に黒丸で示す。V の K 吸収端近傍での散乱強度の大きな振動構造が観測され、この逆格子点での散乱強度が、 V^{4+} と V^{5+} の原子散乱因子の差を反映していること判明した。一方、低エネルギー側の散乱強度は電荷秩序に伴う原子変位の寄与であり、散乱強度は試料の吸収のエネルギー依存性のみを反映している。このように、散乱強度のエネルギー依存性から、電荷秩序に伴う原子変位と V イオンの電荷秩序パターン各々を反映した構造因子の情報が見られることがわかる。同様に 様々な逆格子点での散乱強度のエネルギー依存性の測定を行い、期待される電荷秩序状態のモデル計算と比較検討を行った。最終的に 図中に実線で示すように、実験結果をほぼ説明することができる電荷秩序構造を決定した。[2]



2. 人工超格子 $[(\text{LaMnO}_3)_m(\text{SrMnO}_3)_m]_n$ における Mn の電荷状態の研究

近年、人工的に任意の物質を積層させた新規物質合成が盛んに行われている。特にペロブスカイト酸化物系での人工格子の作製技術は目覚ましい進歩を示し、一層ごとの組成の制御がほぼ完璧にでき、人工的な電荷秩序や相分離状態の作製が試みられている。人工超格子 $[(\text{LaMnO}_3)_m(\text{SrMnO}_3)_m]_n$ は、 Mn^{3+} の LaMnO_3 層と Mn^{4+} の SrMnO_3 の層を交互に積層させ、Mn の価数状態を制御した物質である。[3] しかしながら、この界面付近の電子状態は積層パターンで単純に制御することはできず数層にわたるボケが生じ、この界面状態が物性に大きな影響を及ぼすと考えられている。そこで我々は、作製された人工超格子中での Mn の価数状態の評価を X 線異常分散項を利用して行った。まず人工超格子の結晶構造を決定するために、Mn の吸収端から外れた X 線エネルギー 6.52 keV での散乱強度を測定した。下図に、 $m = 8, n = 6$ の人工超格子のペロブスカイト構造の基本反射 (0 0 2) 近傍の散乱強度を示す。ここで c 軸方向は積層方向、また $l \sim 1.98$ のピークは人工超格子の基板 SrTiO_3 の (0 0 2) 反射である。人工的に積層された 16 倍周期にほぼ対応し、1 次、2 次、3 次ピークが出現していること、 $n = 6$ に対応したラウエ関数が明瞭に確認できた。さらに、実験結果を良く再現する人工超格子の構造モデルを構築したところ、図中に実線で示すように実験結果と良い一致を示した。ここで NaV_2O_5 のときと同様に、原子散乱因子の異常分散項の Mn^{3+} と Mn^{4+} の差が Mn の吸収端近傍で大きくなることを利用する。膜厚数百 Å という条件下ではあるが、散乱強度のエネルギー依存性の測定から Mn の価数状態の評価が可能となった。



以上のような電荷秩序状態の研究を紹介する。また、今回は紹介しない軌道秩序状態の研究では、秩序状態である異方的な電子分布を反映し、X 線の偏光との方向関係で X 線異常分散項がテンソルとなることを利用する。したがって、通常の X 線散乱で観測することが難しい軌道状態を、X 線異常分散項を利用して決定するという意味で電荷状態の研究と同じである。興味を持たれた方は、解説記事を参照されたい。[4]

本研究は、村上洋一、児玉 崇吉、佐藤 直、西村 潤、大友 明、福村 知昭、川崎 雅司 (東北大)、磯部正彦、上田寛 (東大物性研)、藤井保彦、大和田謙二 (原研)、若林裕助、澤博 (物構研)、鯉田 崇 (ERATO)、M. v. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs (BNL) 各氏との共同研究である。

[1] 放射光 X 線による構造物性研究の最前線, 固体物理 **37** No. 9 (2002). [2] H. Nakao *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4349; 藤井保彦, 固体物理 **37** (2002) 627; 中尾裕則, 放射光 **15** (2002) 10. [3] T. Koida *et al.*, Phys. Rev. B **66** (2002) 144418. [4] 村上洋一, 放射光 **11** (1998) 30; 松村武, *ibid.* **15** (2002) 3; 石原純夫, 固体物理 **37** (2002) 1; 廣田和馬, 村上洋一, 日本物理学会誌 **58** (2003) 596.