

「内殻素励起による X 線ラマン散乱を用いた電子構造の研究」

手塚泰久

弘前大学大学院理工学研究科

X 線ラマン散乱 (XRS) は古くから行われている実験手法であるが、未解明な部分が残されている。歴史的経緯から、いわゆる X 線ラマン散乱 "XRS" は非共鳴の場合に用いられ、共鳴散乱の場合には共鳴非弾性 X 線散乱 "RIXS" と表記されることが多い。それぞれの散乱過程は、X 線と物質中の電子の間の異なる相互作用によるものであると解釈されている。本研究では、内殻素励起による XRS の測定を通して、XRS の新たな側面を見出した。XRS の測定は KEK・PF の BL7C 及び 15B に X 線発光分光器 (ESCARGOT) を設置して行った。

図 1 は、TiO₂ における Ti 2*p* 内殻励起による共鳴 XRS と、Ti K XAS、Ti 2*p* XAS 及び逆光電子スペクトルの比較である[1]。それぞれ相対エネルギーで表示されているが、逆光電子スペクトル(e)はフェルミエネルギーを基準に示しており、その他のスペクトルはそれぞれの特長的な構造をそろえて表示してある。これらの比較から、吸収端 (ED) 直下の励起の XRS (c) では 2*p*3*d* 励起が、十分低い励起(d)では 2*p*4*p* 励起が観測されていると判断できる (下線は正孔の意)。一般的に (非共鳴) 光散乱では 2*p*4*p* のような偶パリティの励起が活性であり、共鳴効果によって 2*p*3*d* のような本来不活性な奇パリティの励起が活性化されると理解される。内殻からの励起をプローブすることで、非占有準位の電子状態を部分状態に分けて測定可能であり、それらの状態間の相対位置関係や配位子場分裂、内殻電子との相関 (U_{dc}) に関する知見も得られる。内殻励起による XRS は、非占有準位の電子構造研究に非常に有効であると考えられる。

図 2 は、A サイト秩序ペロブスカイト CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) の Cu K 共鳴 XRS スペクトルと吸収及び逆光電子スペクトルの比較である。CCTO は、室温を含む広い温度範囲

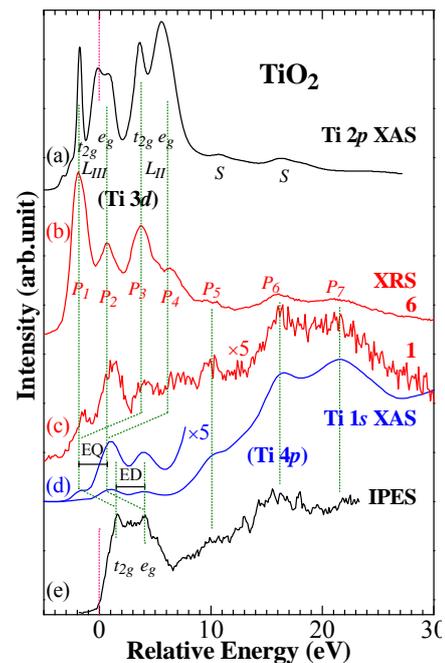


Fig.1 TiO₂ の Ti K 共鳴スペクトル

で $\epsilon \sim 10^5$ という極めて高い誘電率を示す物質である[2]。更に、約 100 K 以下で急激に誘電率が減少するが、その際に構造相転移を伴わないため、電子構造の研究が重要である。CCTO の Ti K 共鳴では TiO₂ に類似したスペクトルを示しているが、同様の比較を Cu K 共鳴スペクトルでも行った。ただし、逆光電子スペクトルは測定範囲が狭く構造を比較できないので、(e)の XAS スペクトルは Cu 1s の結合エネルギーを差し引いて示してある。XRS の励起エネルギーは Cu K XAS 中に矢印で示してあるが、(d)は非共鳴 XRS であり Cu 4p 構造を反映し、(b)と(c)はそれぞれ異なる共鳴を示し共に Cu 3d の構造を反映していると考えられる。そのうち、(c)で観測されるピーク (P₁) は、CuO など 2 価の Cu 化合物に観測される特有のピークであることが知られており[3]、CCTO 中の Cu が 2 価であることを示唆している。このピークは(e)の XAS スペクトルでも観測されているが、XRS ではより強調されて観測されており、原子価数の検知に有効なプローブであると考えられる。誘電率が急減する低温での実験では、Ti 3d 構造とともに、この Cu のピークが弱くなっており、低温での電子構造の変化を示唆している。

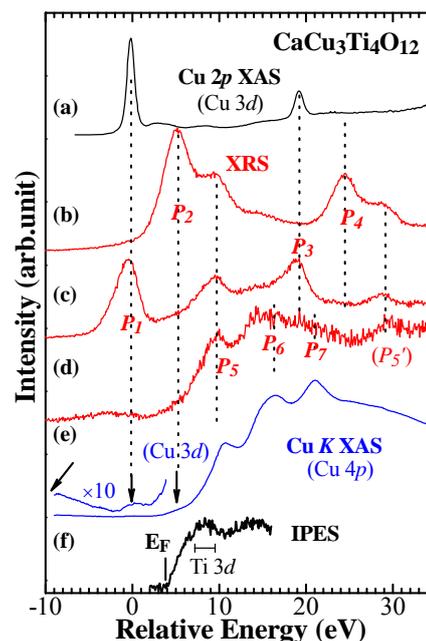


Fig.2 CCTO の Cu K 共鳴スペクト

X 線ラマン散乱は、photon-in/photon-out のコヒーレントな測定法であり、選択則の厳密性や、元素選択性、バルク敏感性、試料の伝導性不要などの特色がある。特に絶縁体の電子構造の研究には非常に有効である。他にも元素のマッピングや、時間分解実験など、大きな可能性を秘めた実験であると言える。しかし現状として本研究はベンディングビームラインでの測定であり、強度が極めて弱い吸収端以下での XRS 測定に、膨大な測定時間が必要である。ビームスポットも大きいので、マイクロ領域での測定はできていない。今後、高輝度のビームラインで実験することで、多方面への展開が可能になるものと期待される。

[1]Y. Tezuka, et al., J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 014707 (2014).

[2] A.P. Ramirez, et al., Solid State Commun., **115**, 217 (2000).

[3]G. Döring, et al., Phys. Rev. B **70**, 085115 (2004).