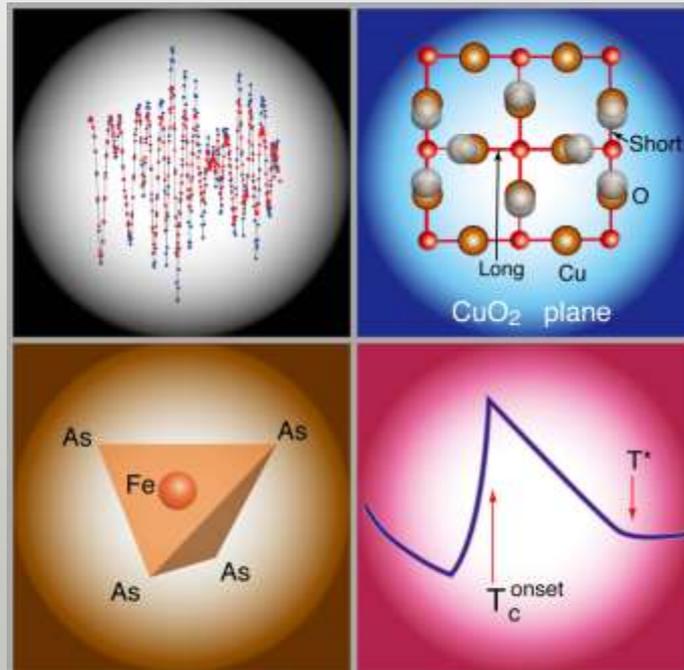


PF研究会「蛍光XAFS研究の現状と進展」, 2009年3月11日

ピクセルアレイ検出器(PAD)でみる新しい 蛍光XASの世界

Unconventional Fluorescence XAS Applications using Ge PAD



Fluorescence-XAS probing a dilute system

A. Dilute system

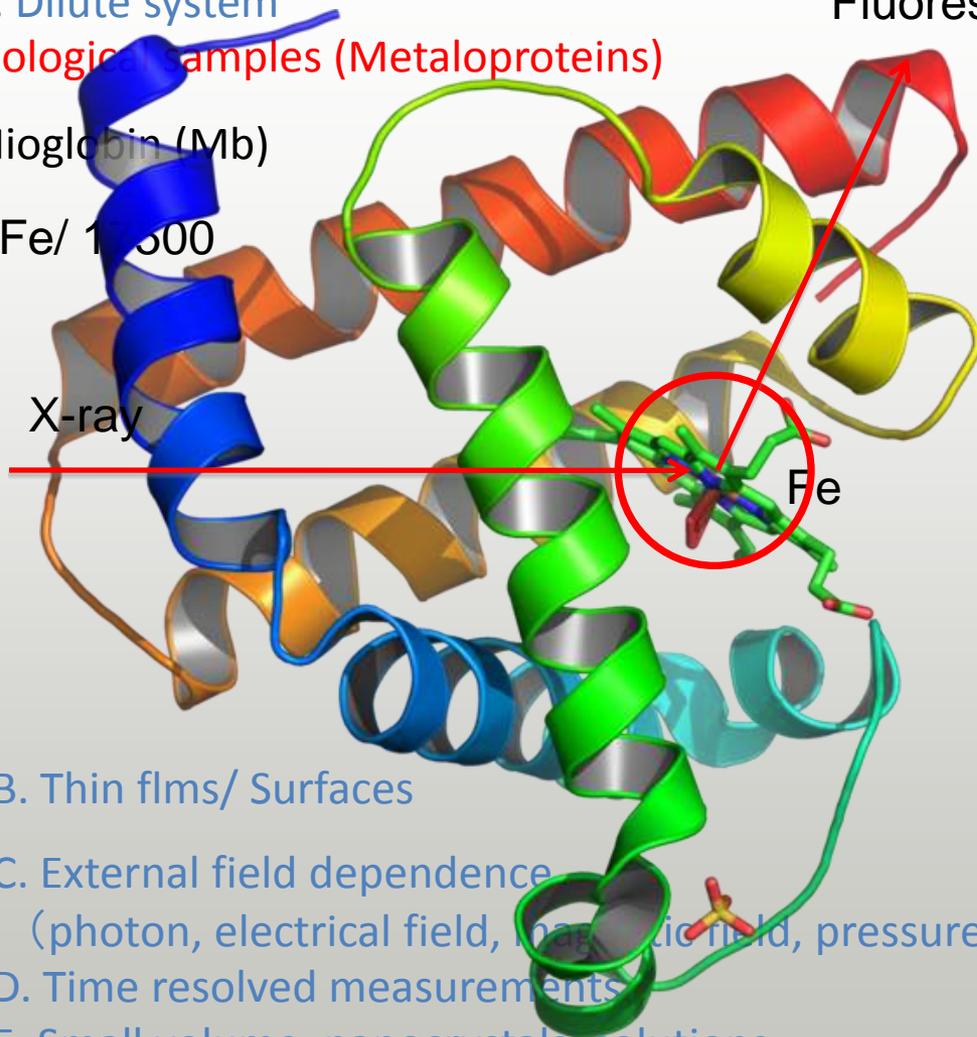
Biological samples (Metalloproteins)

Mioglobin (Mb)

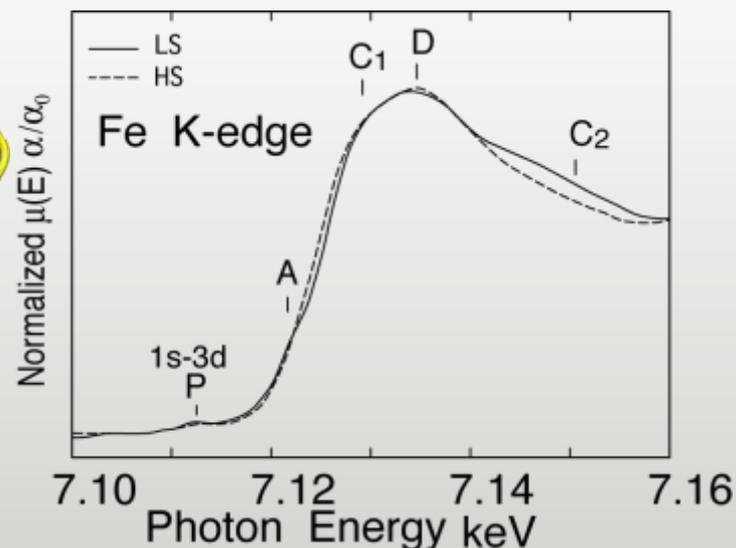
1Fe/ 1000

X-ray

Fluorescence x-ray



Spin-dependent features



B. Thin films/ Surfaces

C. External field dependence

(photon, electrical field, magnetic field, pressure)

D. Time resolved measurements

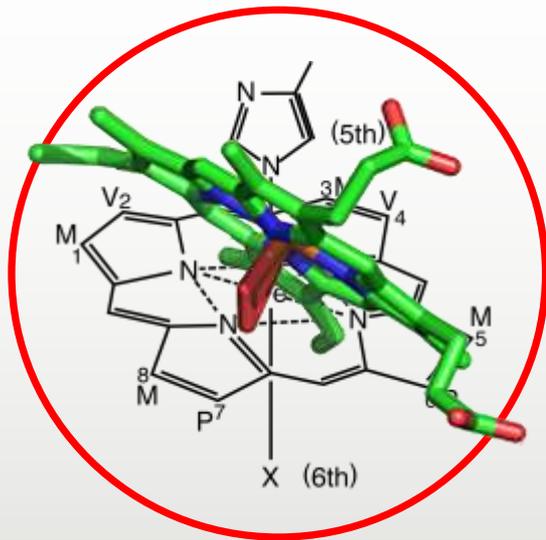
E. Small volume, nanocrystals, solutions

Spin-dependent XANES of MbOH

Oyanagi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 56, 1987, 3381.

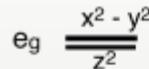
スピン状態に依存したXAS、高分解能データ
その後のMS計算の標準データとなる

Local structure and spin states in MbOH



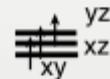
Spin Crossover in MbOH

$$S = 1/2$$

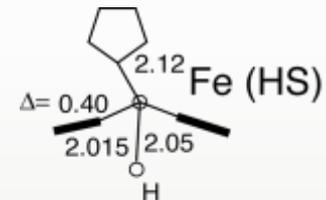


LOW SPIN

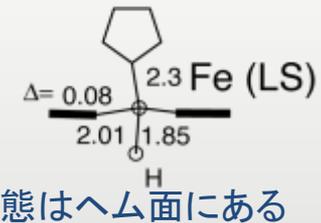
$$S = 5/2$$



HIGH SPIN



HS状態はへム面から0.4Åとびだす

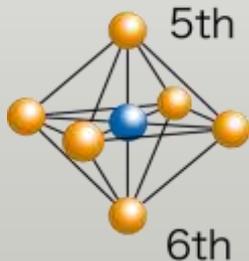


LS状態はへム面にある

Spin-dependent full multiple scattering
S. Della Longa et al. J. Biol. Chem. 272, 21025 (1996).

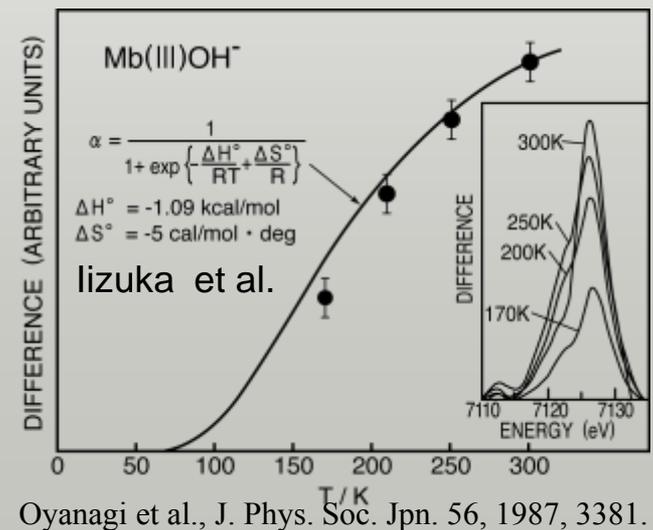
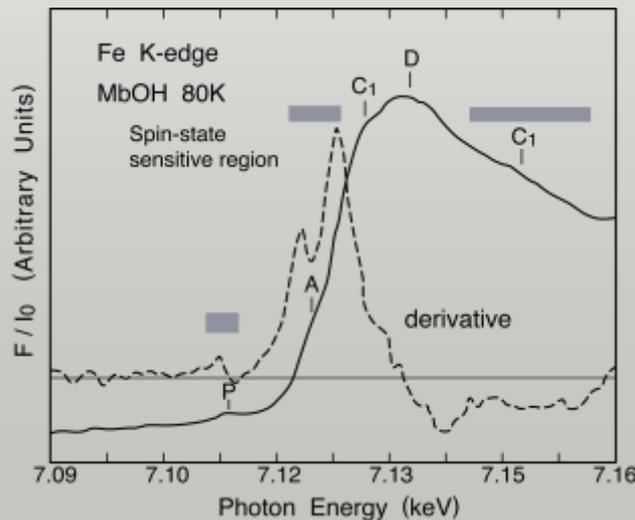
XANESと熱力的HS分率はよく一致する

FeN6 (Oh)



へム面中心は6配位、
5thはポケットのHs、
6thが活性中心

Spin-dependent XANES

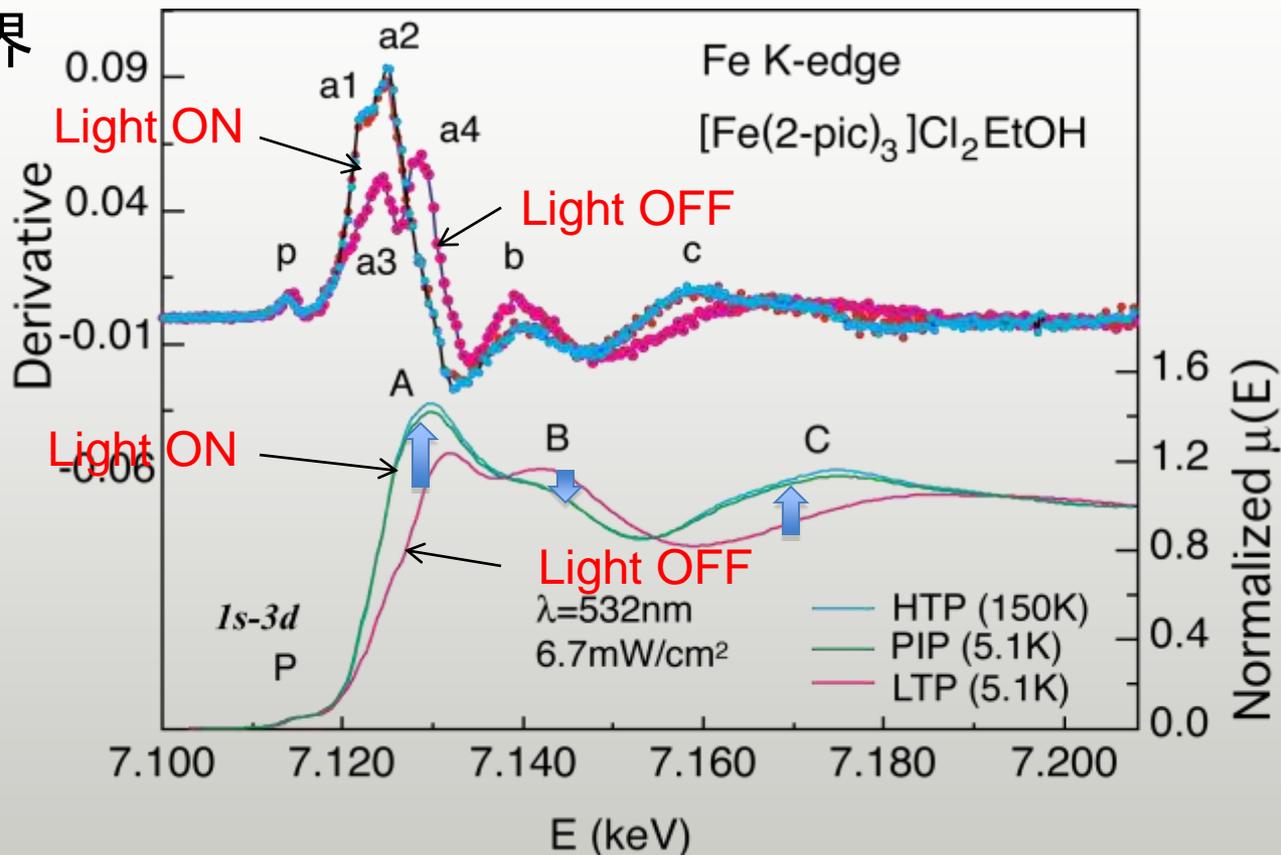


Oyanagi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 56, 1987, 3381.

Photo-induced spin transition in FePc

スピנקロスオーバー錯体(FePc)の光励起スピン転移

1mgの世界



LSからHSへの
低温でのスピン
転移により結晶
場が変化
(Symmetry
breakingはな
い!)

Laser illumination changes Fe spin state from S=0 to S=2

Oyanagi et al., *J. of Luminescence* 119, 361 (2006).

Fe K-XANES of FePc and MbOH

FePcとMbOHのXASスペクトルの類似性

1mMの世界

1mgの世界

結晶場が弱くなる(対称性が悪くなる)効果がXASに同様な変化を与える

Side View

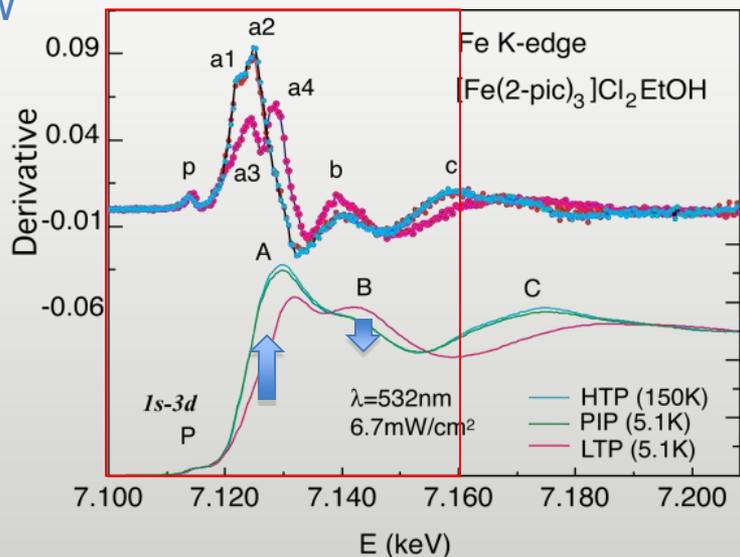
HS

2.20

Fe

LS

2.01



HS

2.12

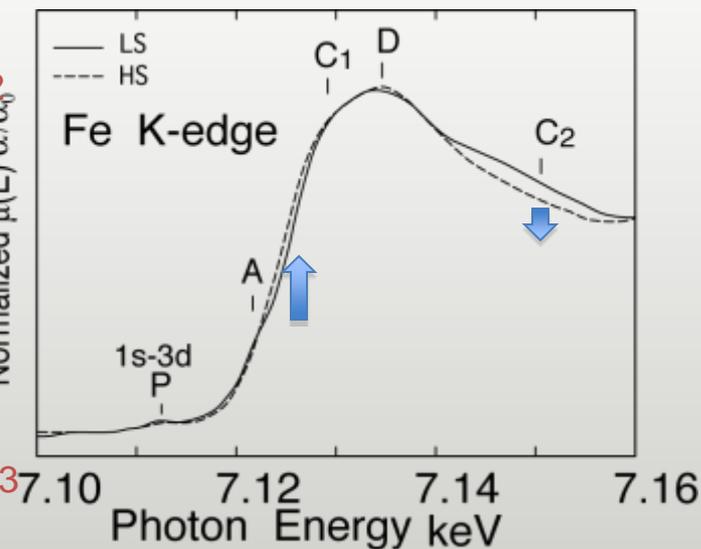
2.05

Normalized $\mu(E)$

LS

2.3

2.01



2.01

1.85

from S=1/2 to S=5/2

Fe spin state change from S=0 to S=2

対称性の保存,
結合距離の変化

対称性の変化+
(結合距離の変化)

XASを蛍光法で測定する理由

A 希薄な系(バルクで元素濃度が低い)

生体物質(1mMの世界)、溶液化学、触媒など

B 薄膜、表面吸着種(面密度が低い)

なぜ蛍光法を用いるのか？ 感度が高いから！

一般の系ではどうか

透過法をうのが常識 ほんとうのところはどうか？

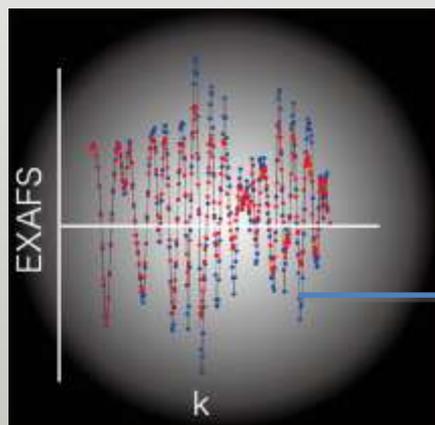
蛍光の吸収補正と統計誤差(フォトン計測効率)

C 微粒子、吸収が充分大きい系(1mgの世界)

蛍光計測効率が上がれば非常識が常識になるのか？

蛍光検出による粉末結晶の精密X線分光 XAS Studies of Powder Crystals using Fluorescence X-ray Detection

XAS (EXAFS, XANES)の精密化を可能にしたピクセルとは？



高精度な実験には
新しい測定器が必要

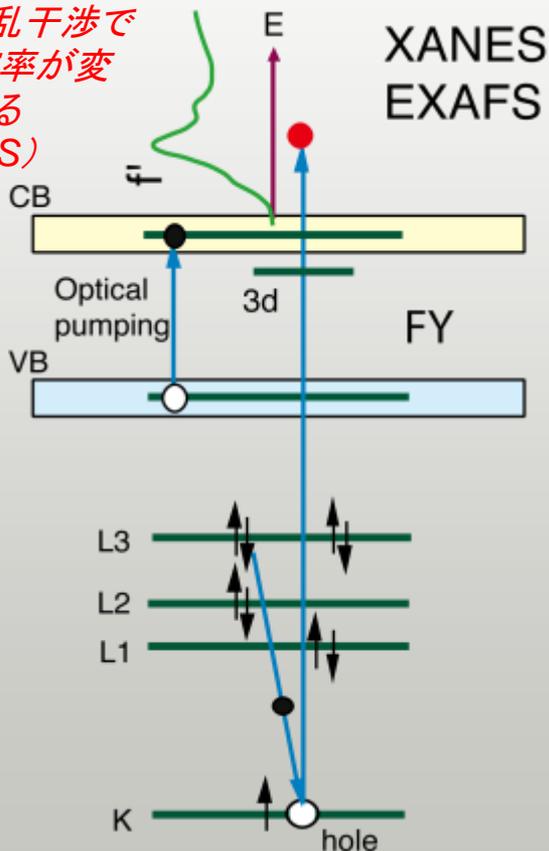
信号変動分は1%オーダーであり、統計誤差は0.1%、光子統計は100万カウントが要求される

EXAFSの実験方法について

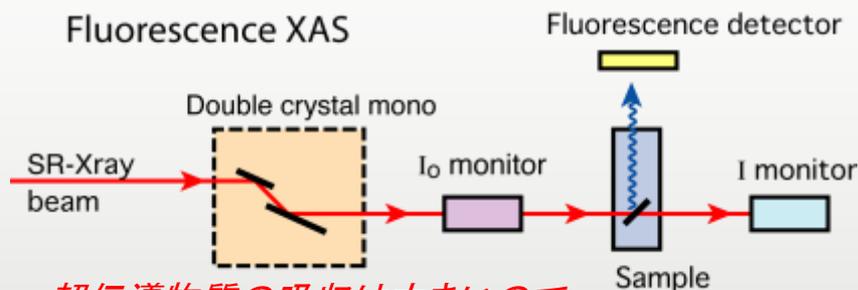
原理は簡単だが現実には難しい！

内殻励起とエネルギー準位

光電子波を放出、散乱干渉で遷移確率が変調される (EXAFS)

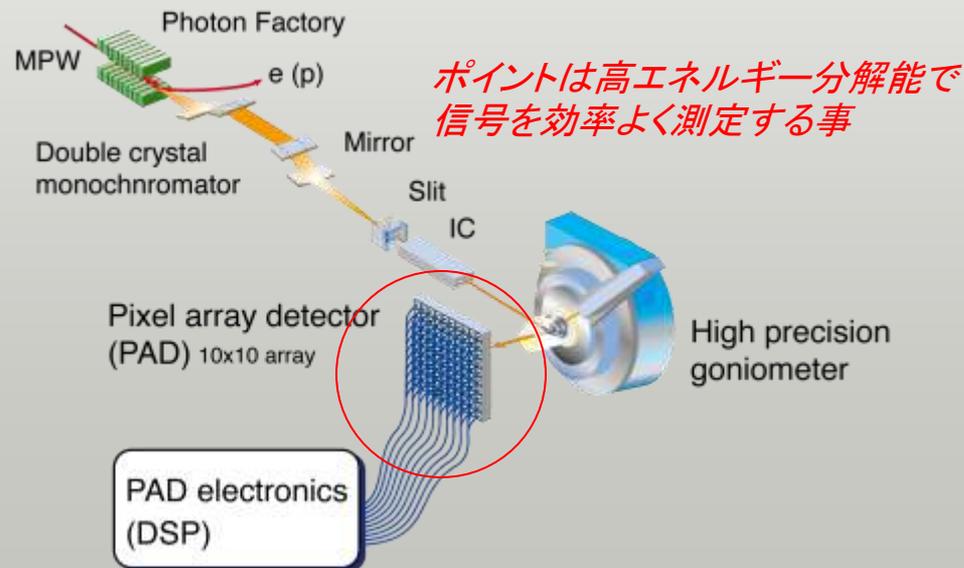


実験の幾何学配置



超伝導物質の吸収は大きいので
蛍光X線強度でスペクトルが得られる

実験装置の構成と放射光ビームライン

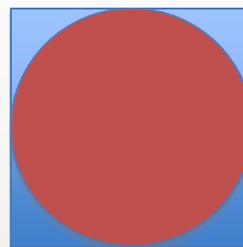


セグメント検出器の初期 (NaIアレイ)



BL4C,PF

NaI Scintillation Counter Array
9 (upgraded to 15)
Plastic Scintillation Counter Array (6)
+ 単素子Ge SSD

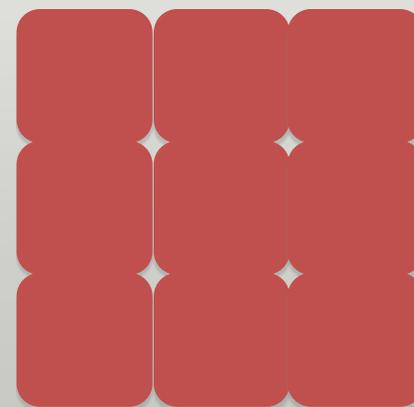


一般的なフォトマル+研磨NaI
, Cramer, Powers, ...
1980代



浜松ホトニクスガンマ
カメラ角形フォトマル+壁
開NaI, 1984

18% of 4π
 $\Delta E=41\%E$



ピクセルとは？ What is pixel?

Pixel = picture + cell

ピクセルとは画素の単位をいう造語

あなたの携帯カメラは何ピクセル？

What is your camera's pixel size?

DCM and mobile phones

Image resolution of
CMOS camera
2M, 3M, 5M, 8M....



携帯カメラのピクセルは8メガに

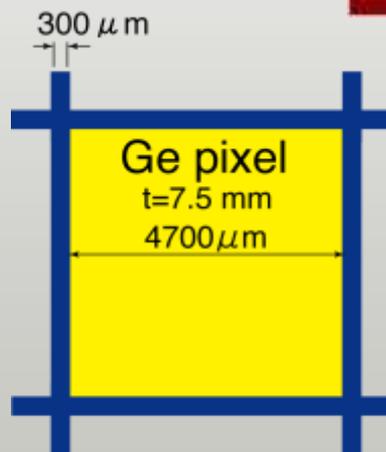
X-ray detectors

Segmentの概念

XRD (time-resolved,
imaging) ~10,000 (100x92)
XAS (energy analysis)

36 (6x6)

100 (10x10)



Pixel dimensions

ピクセル検出器の特徴

Advantage

超高密度配置
信号のセグメント検出
高効率、高分解能

現在では放射光施設の標準に

イメージングでは10k、スペクトロスコピーでは0.1k
検出器の開発を7年かけて行う

セグメント検出器開発の歴史

13-element Ge SSD (Canberra) 1987

Cramer

7-element Si(Li) SSD (EG&G) 1990

Oyanagi et al., RSI 66, 5477 (1995)

19-element Ge SSD (EG&G) 1994

Oyanagi et al., NIM A 403, 58 (1998)

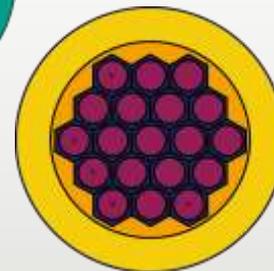
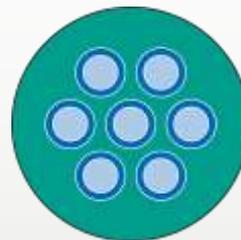
30-element Ge SSD (EG&G) 1995

Hasnain

100 Ge PAD (EURISYS) 2000

Oyanagi et al., NIM A 513, 340 (2003)

開発に7年を要す



検出素子の間隔はほぼゼロ
高密度化、信頼性、高性能化
を実現

この間
わずか
1年



Segmented detector
is highly
competitive!

国際競争は熾烈
いわばエッフェル塔から
世界最高ビルへのジャンプ

世界最高層ビルの高さは1.6 km(計画中)

20-30素子はエッフェル塔程度

ピクセルアレイ検出器の進化

1st Generation

5 mm x 5 mm

100 pixels

215 [eV@5.9](#) keV

No. 1 Spring-8 (Oyanagi)



No. 2 Photon Factory (Oyanagi)



2nd Generation

5 mm x 5 mm

36 pixels

165 [eV@5.9](#) keV

No. 3 Australian Beamline at PF (Foran et al.)



3rd Generation

Melbourne, Stanford, NSLS... 続々と稼働予定

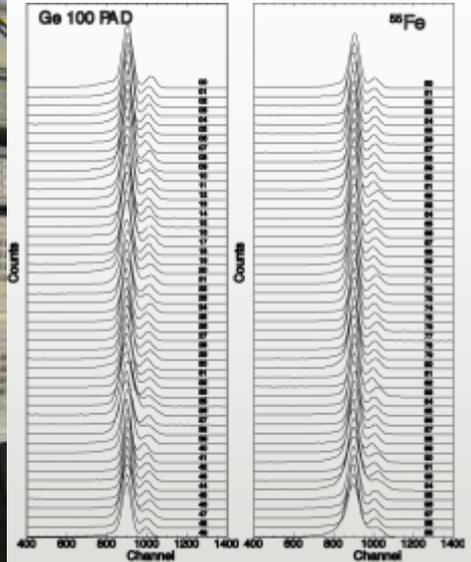
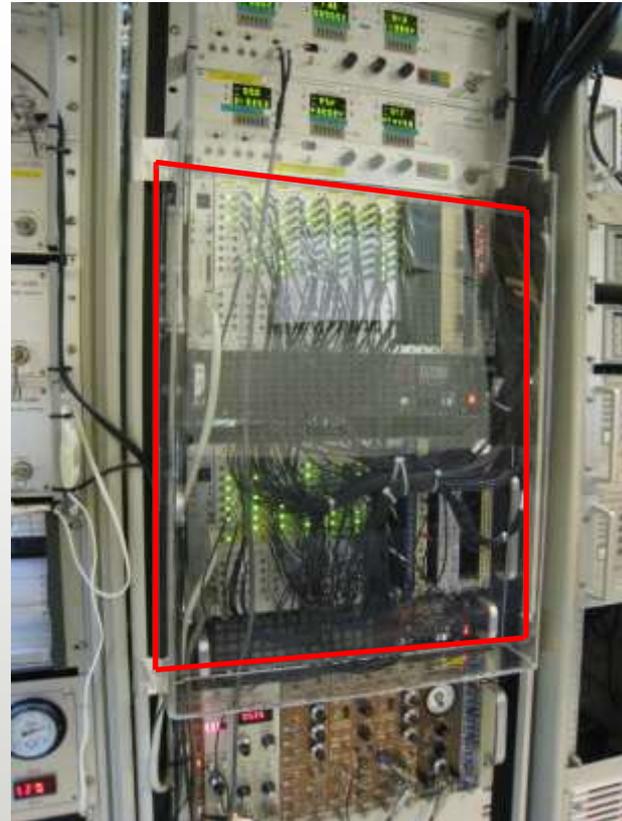
PAD Electronics

100ch/2CAMAC crates

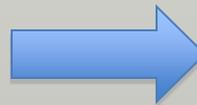
2000



8ch/CAMAC module
CAMAC BUS
Linux Fedora 7.0



2007

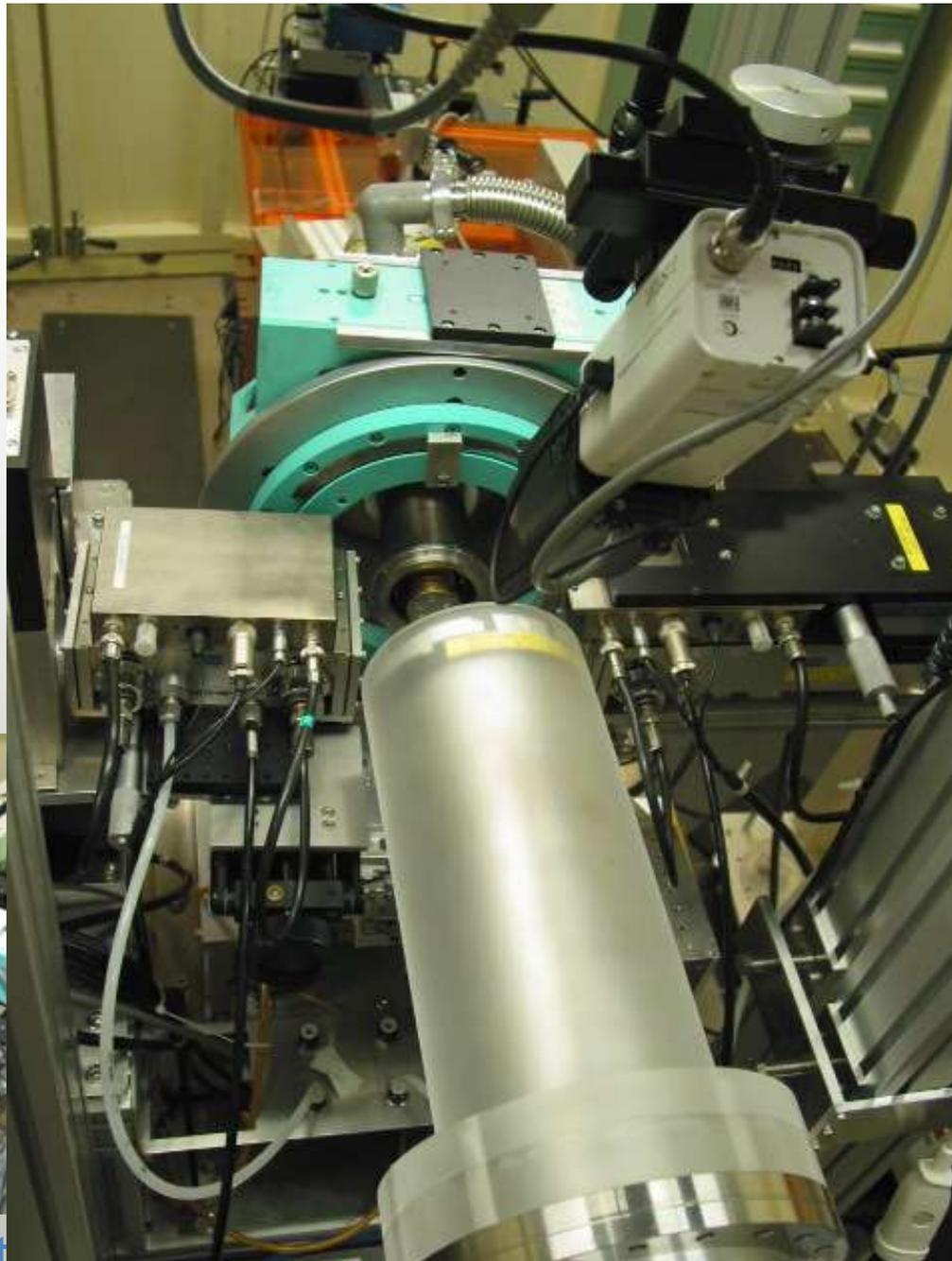


4ch/PCI DSP module
PCI BUS + Server Windows PC



50ch/unit multi-channel DSP

**EASY SETUP
LOW COST
COMPACTNESS**



view

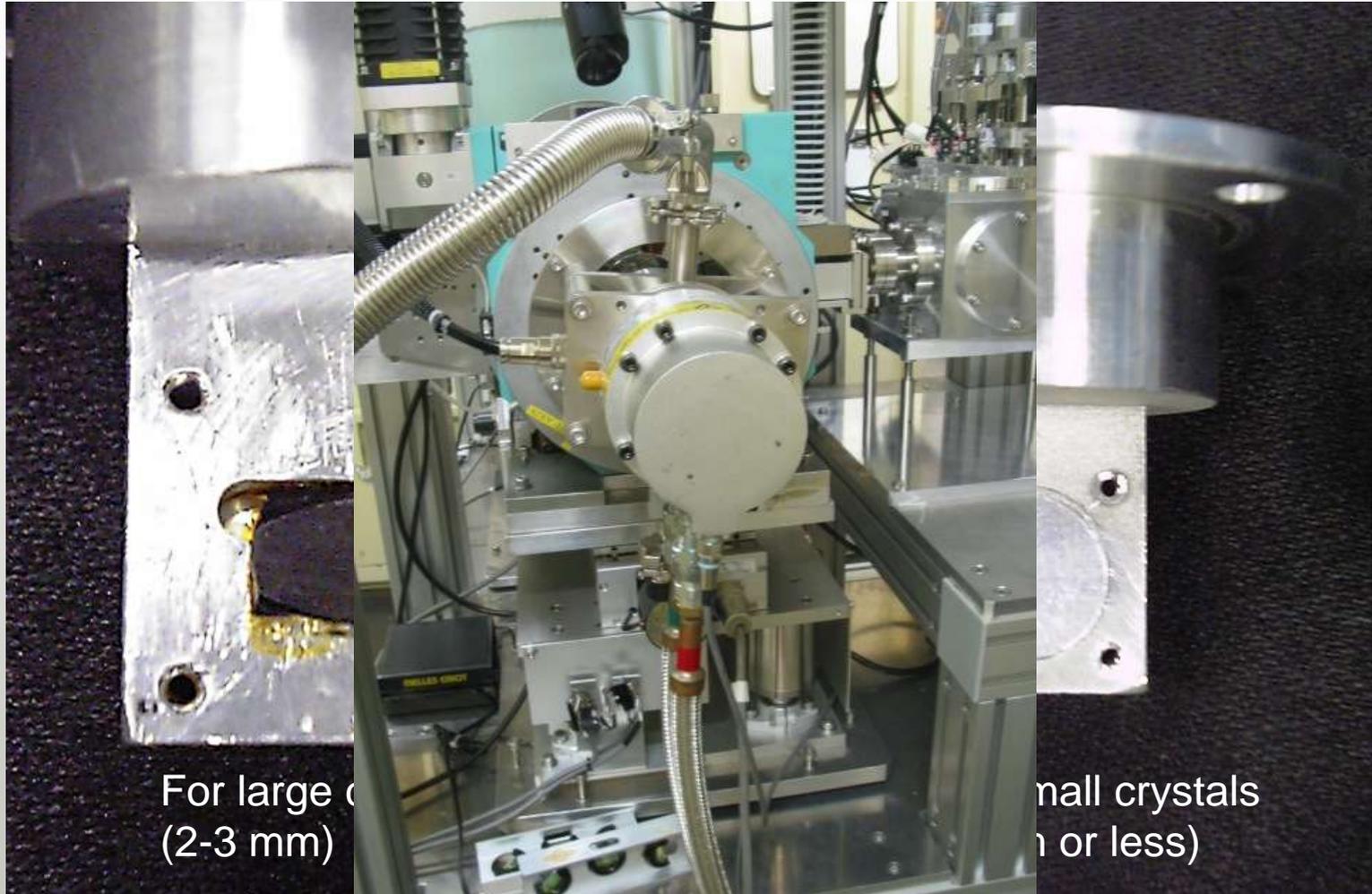
stalled at PF

operation
liquid N₂ per month
~ 24000 liters

PAD used with

単結晶試料の測定方法

Bulk single crystals



For large crystals
(2-3 mm)

For small crystals
(1 mm or less)

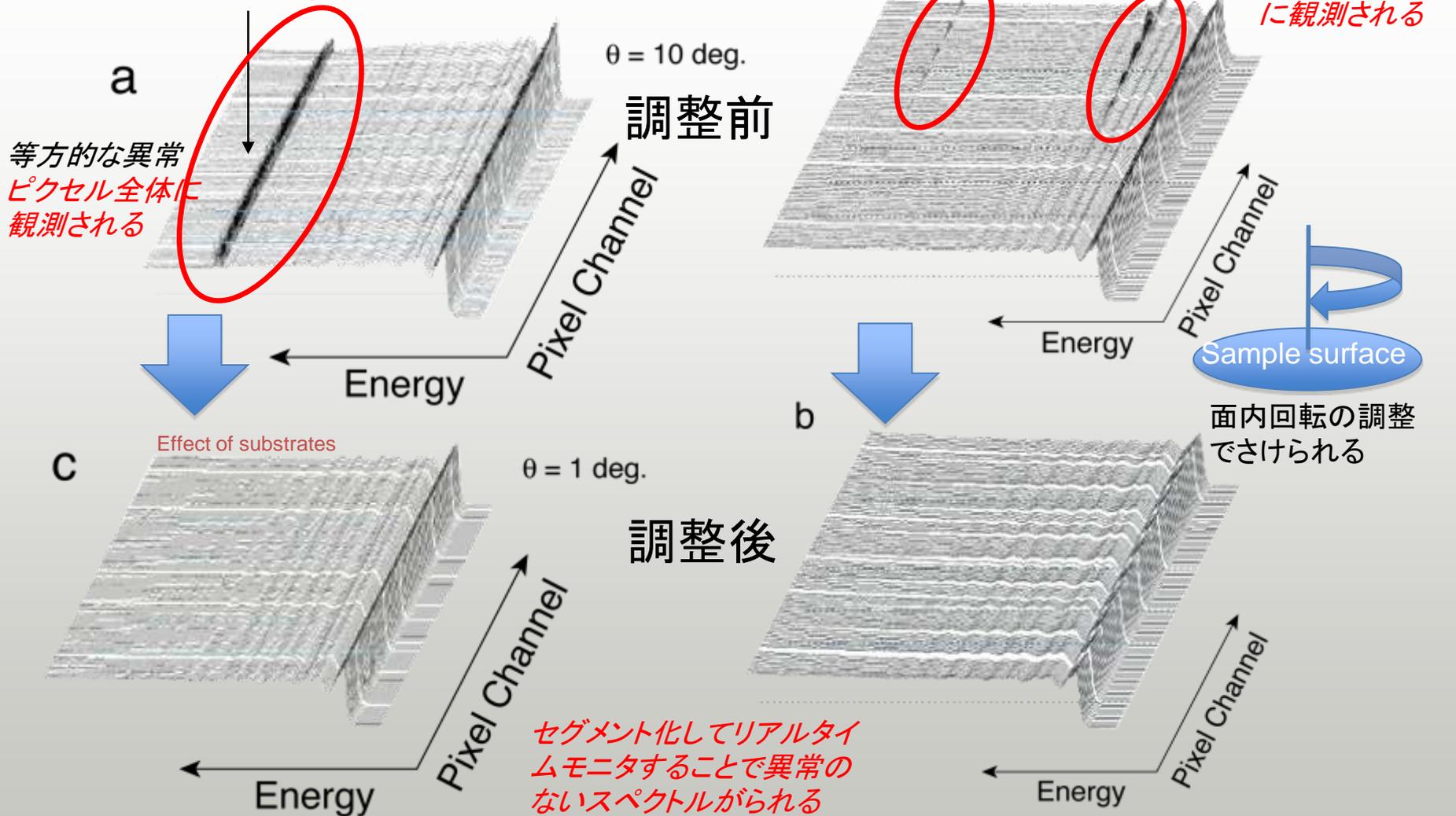
LSCO on a standard type

Low-impurity type

強力な冷凍機で温度精度を改良

セグメント検出器の優位性

薄膜単結晶試料(100nm)

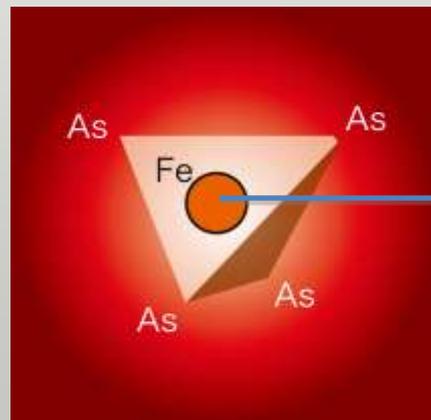


Oyanagi et al., J. Synchrotron Radiation, 13, 314 (2006).

Oyanagi et al., Phys. Rev. B75, 024511 (2007)

X線分光でみるFeAs超伝導体の局所格子 Local Structure of FeAs Superconductors Probed by XAS

E-P相互作用が小さく、しかしUも小さな系での格子効果とは？

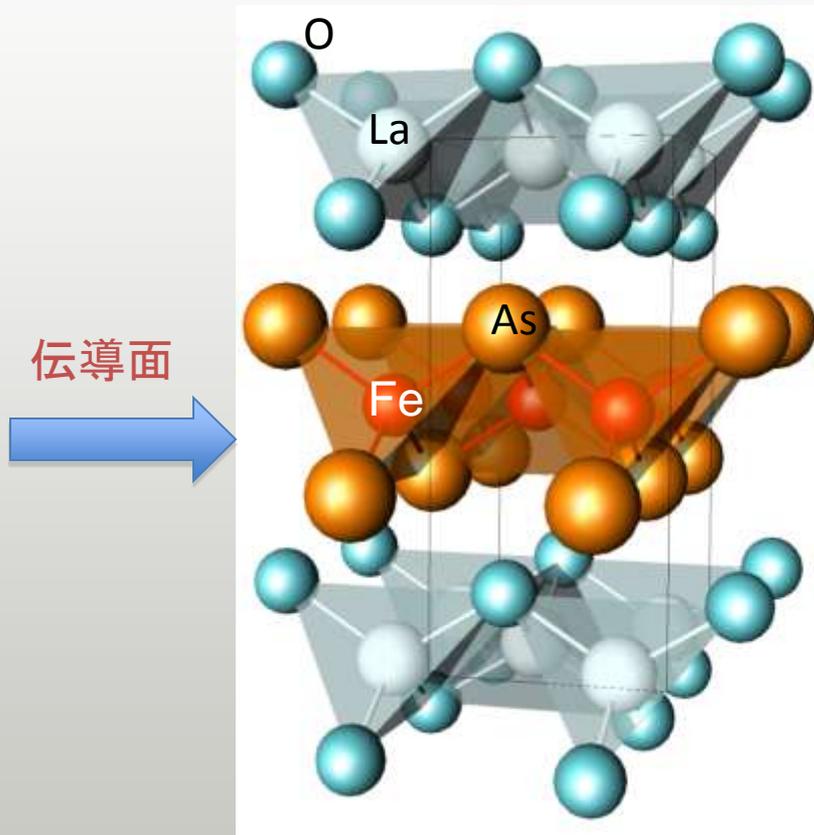


磁性金属が超伝導物質中に！

銅酸化物の閉塞状況を打破？
日本発の国際的な競争に

LaAsFeO(F) system

新型超伝導体の発見(2008)



Kamihara et al., JACS130,3296, 2008

T_c=29.1 K、ポテンシャルは50 K
クラス

超伝導機構はBCS、スピンゆらぎ？

DFTの結果はフォノンではなさそう？

Boeri et al., PRL 101, 026403 (2008)

ネマティック相的磁性ゆらぎ？

Fang et al., PRB 77, 224509 (2008)

Uは大きくない(強相関でもない)!

Malaeb et al., JPSJ 77, 093714 (2008)

マルチギャップBCS?

Hiraishi et al., JPSJ 78, 023710 (2009)

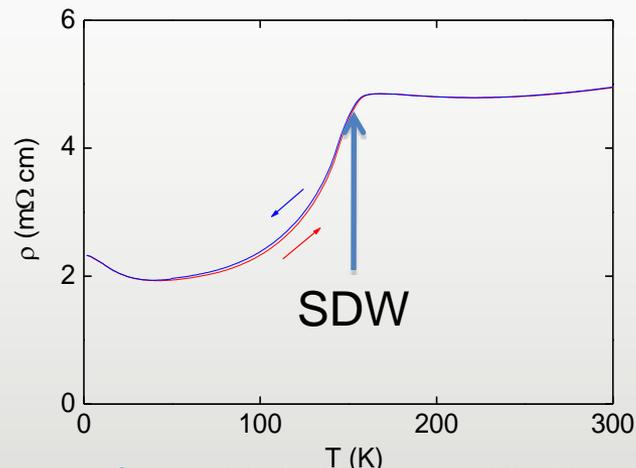
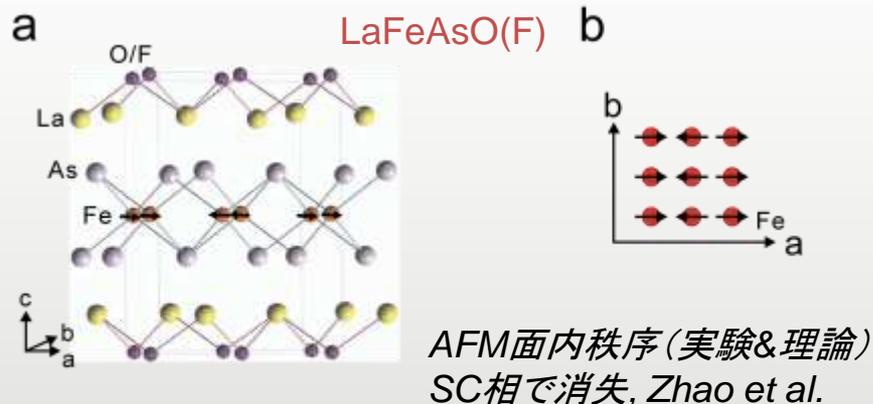
未知の部分がまだまだ多い
粉末結晶で精密測定がしたい

LaFAsO(F)の相図

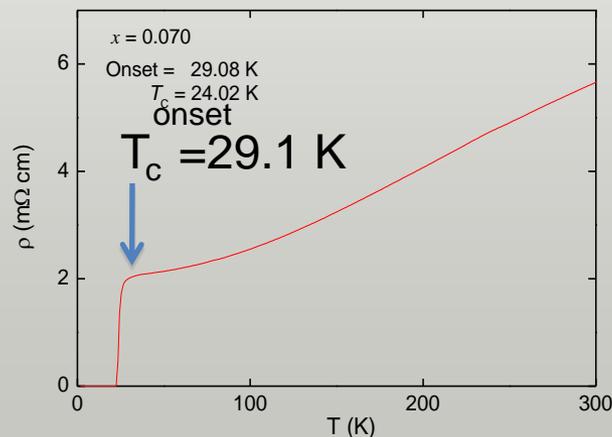
Y. Kamihara and H. Hosono

低温で正方晶から斜方晶へ相転移
AFM秩序で安定化

実験に使われたLaFeAsO(F)試料
電気抵抗の温度変化

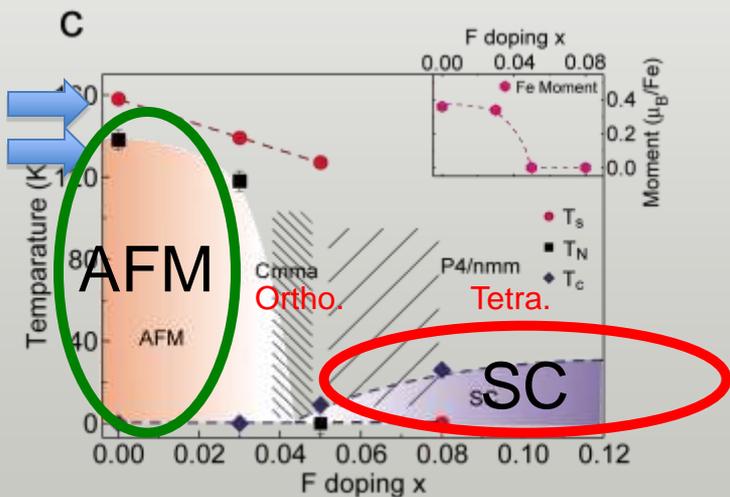


アンドープでは磁気転移による影響が観測される



金属的な抵抗の温度依存、SDW兆候は消失

構造転移
の温度
Neel温度

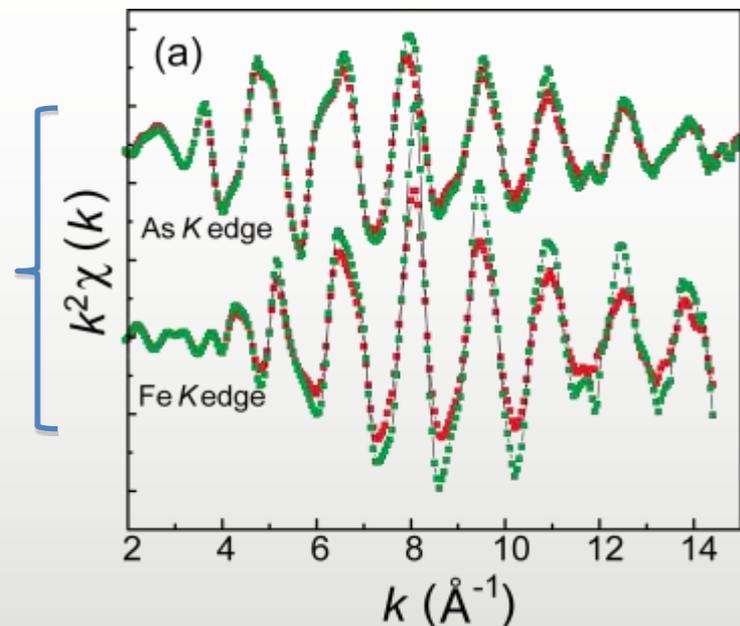


Dai et al., Phys. Rev. B 78, 054529 (2008)
SCとAFMは共存しない

LaFeAsO(F)のEXAFSとそのフーリエ変換

As K-とFe K-edge

k-空間



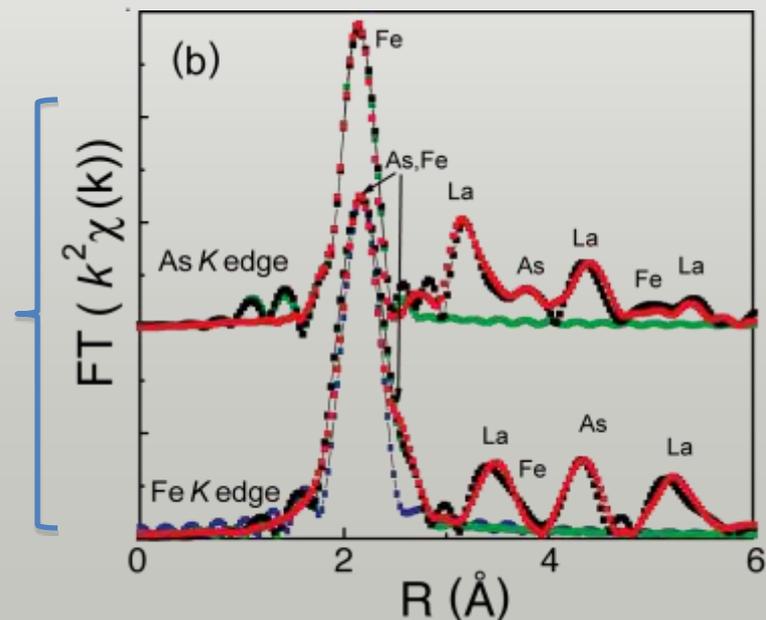
EXAFS oscillations taken at RT and 20 K

As K-EXAFS からAs原子からみた局所構造
As-Fe距離、相対変位(MSRD)が得られる

Fe K-EXAFSからFe原子からみた局所構造
Fe-As, Fe-Fe距離、相対変位(MSRD)が得られる

1mgの世界 精度の高いXASスペクトル

実空間

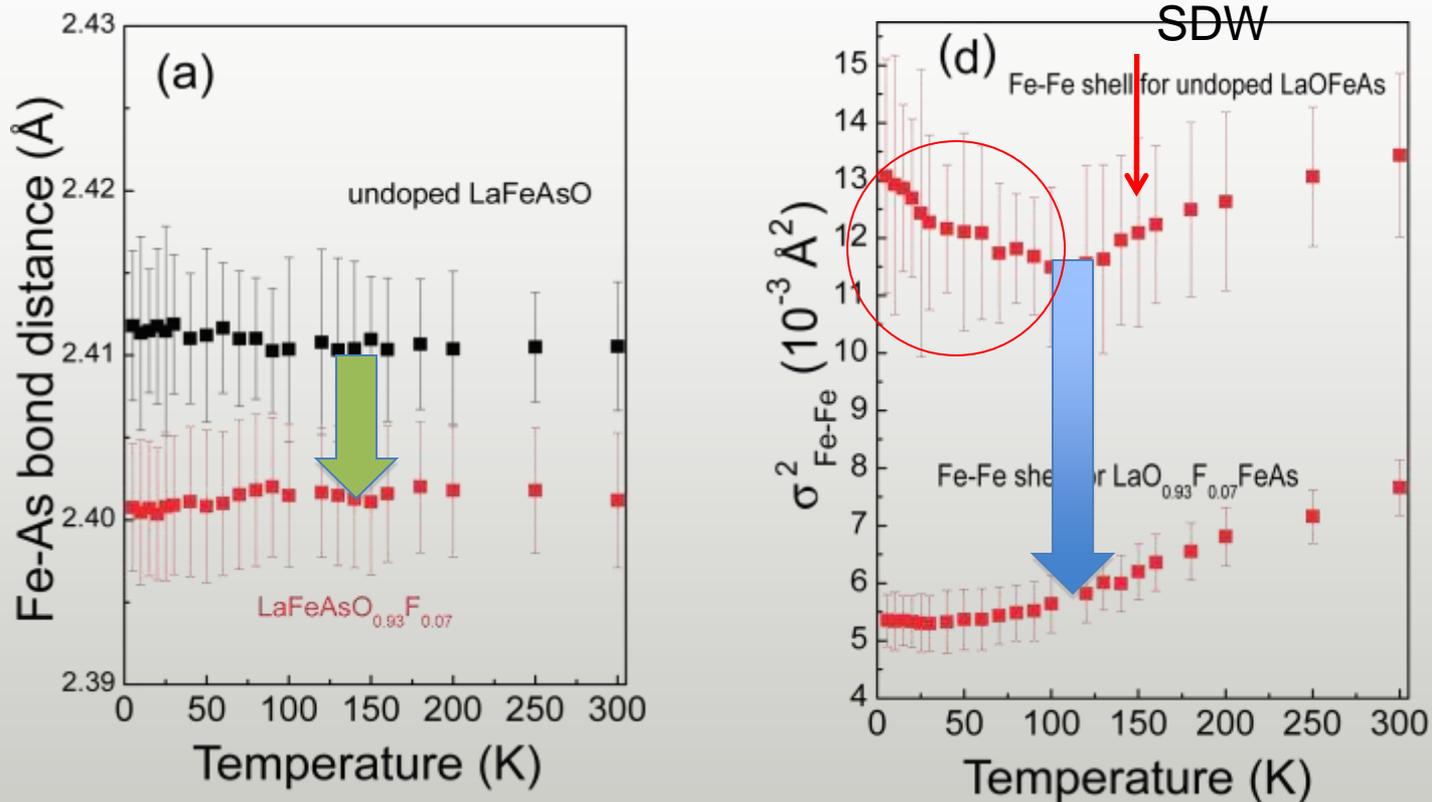


Fourier transform (FT) magnitude functions,
experimental data (black square) vs
simulated results based on multiple path (red).

黒は実験値、赤は計算値を示す(計算には全ての
散乱経路が取り込まれた)青はFe-Asの寄与(Fe-
Feが近くに存在)

Fe-As distance and MSRD for the Fe-Fe

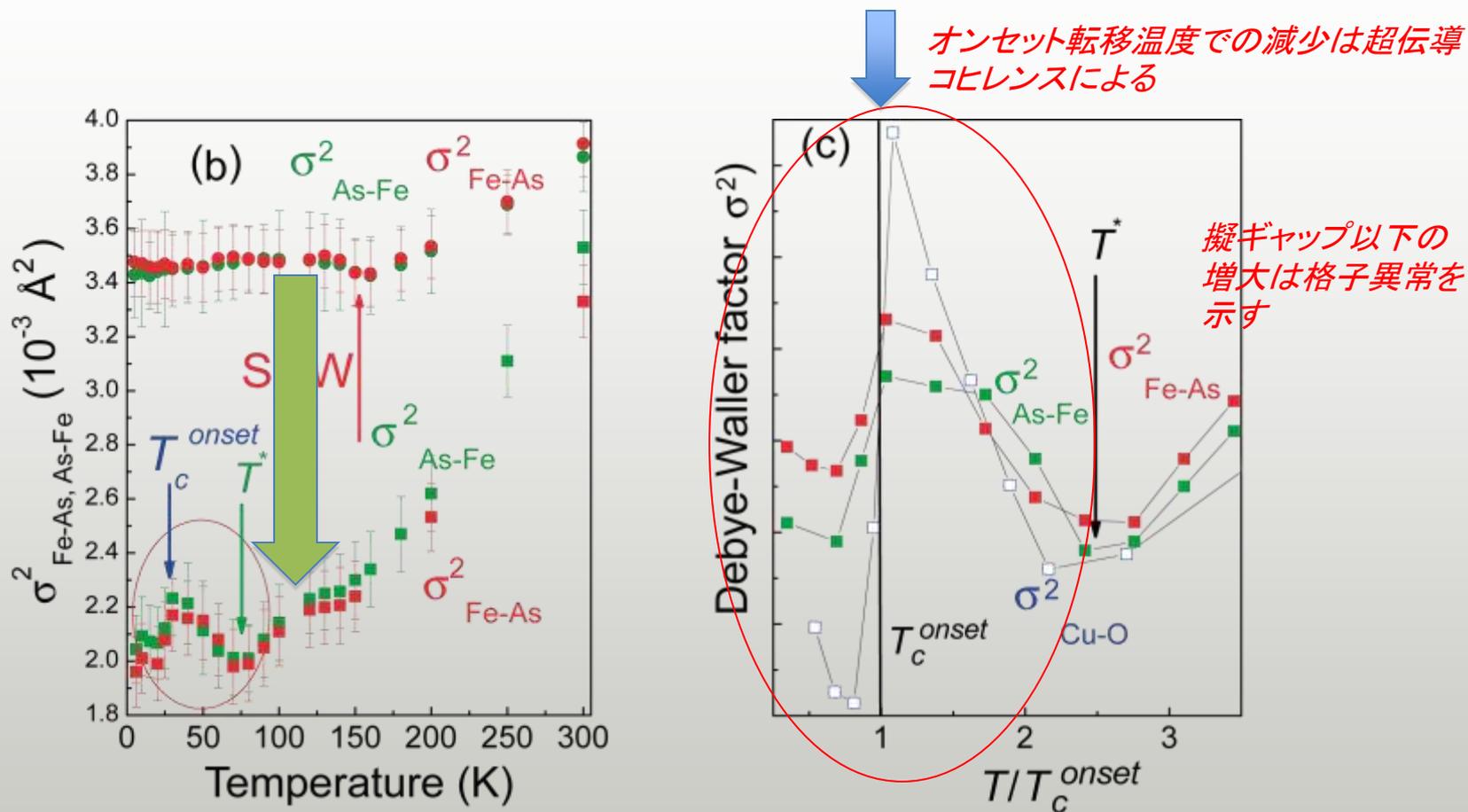
Fe-As結合とFe-Fe相関の温度変化



キャリアドーピングによりFe-As 距離とFe-Fe相関の相対変位 (MSRD) は減少
SDWの消失に対応してFe-Fe MSRDにみられる磁性転移の不安定性が消失
Fe副格子は静的 (結晶構造) に変化

Fe-As MSRД as a function of temperature

Fe-As結合の相対変位(MSRД)の温度変化



キャリアドープで相対変位の減少、Fe-As共有結合が強まる(pd混成の増大)

SDWが消失してFe-As MSRДの不安定性もなくなる

あらたにFe-As MSRДに $T^* \sim 70\text{K}$ 以下で格子異常が発生

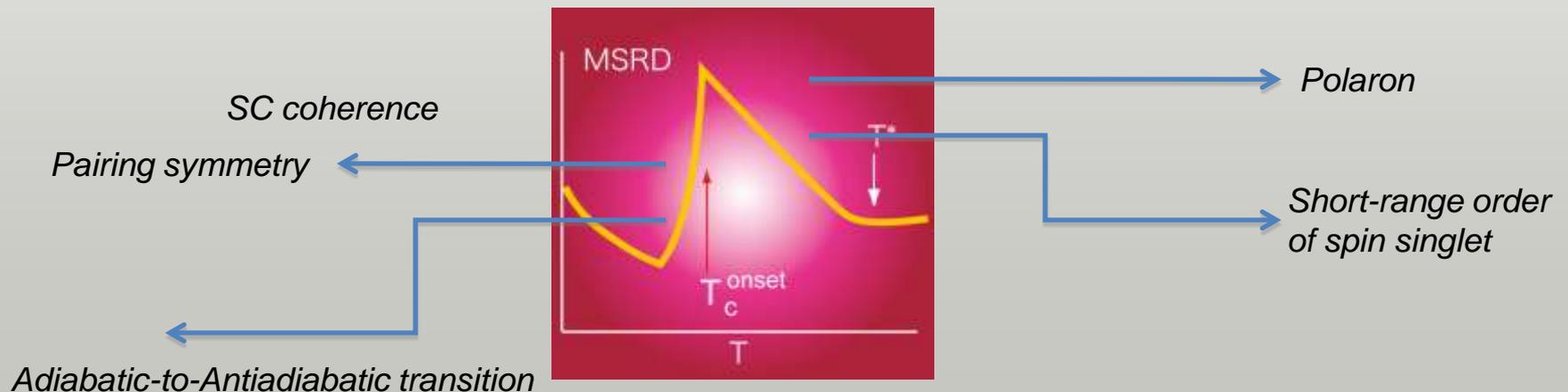
LaFeAsOのまとめ

- ❖ キャリアによりFe-As, Fe-Fe, 距離およびMSRDが減少
FドーピングによりFe-As共有結合 (pd混成) 性が増大
- ❖ アンドープではFe-Fe, Fe-As MSRDにSDW転移の複雑な変化
- ❖ FドーピングによりFe-As, Fe-Fe MSRDにSDW起因の構造が消失
キャリア(電子)ドーピングはSDW転移を抑制する
- ❖ ドーピングにより低温にFe-As格子異常(MSRDの増大)が出現
- ❖ 銅酸化物(LSCO)と似ている格子の挙動
銅酸化物と共通の格子効果(電子格子相互作用)を示唆

今度は蛍光法を単結晶へ応用

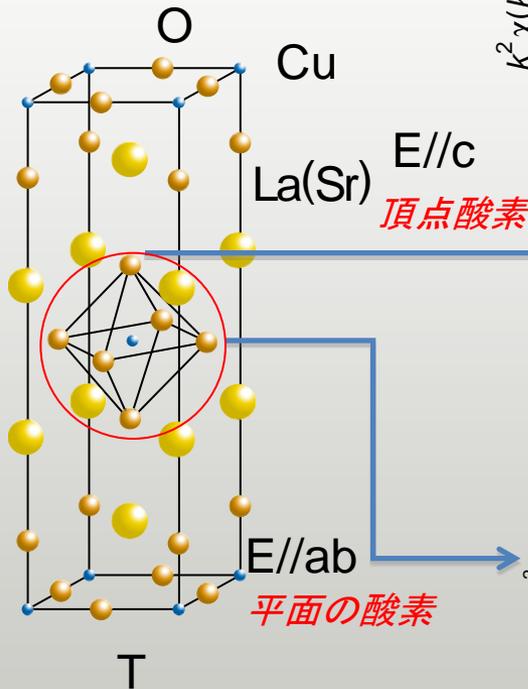
銅酸化物超伝導体LSCOの局所格子 Local Structure of LaSrCuO Probed by XAS

キャリアドーピングにより誘起される低温の格子異常とは？

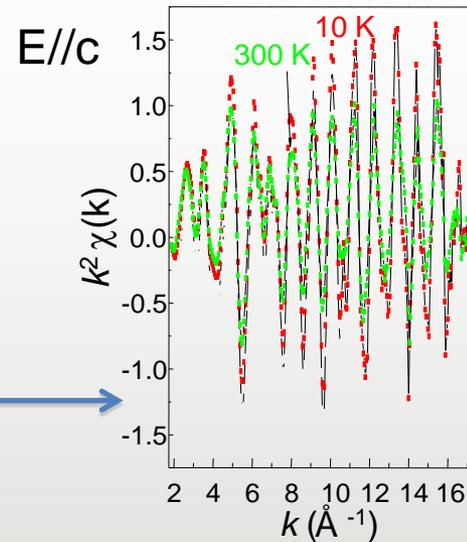
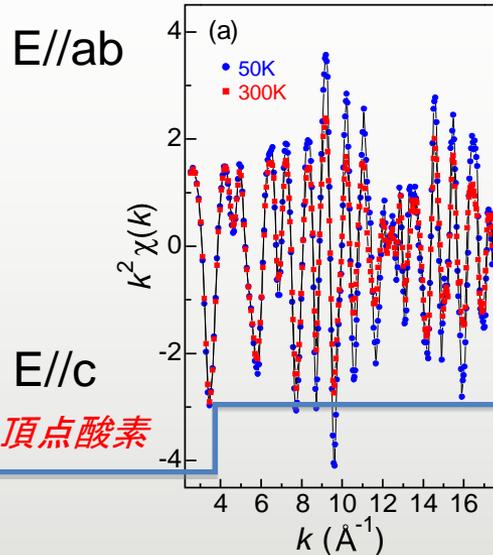


Cu-O EXAFS and FT in LSCO (Planar vs. apical)

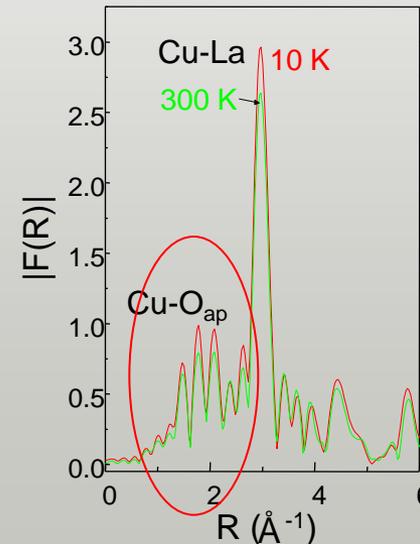
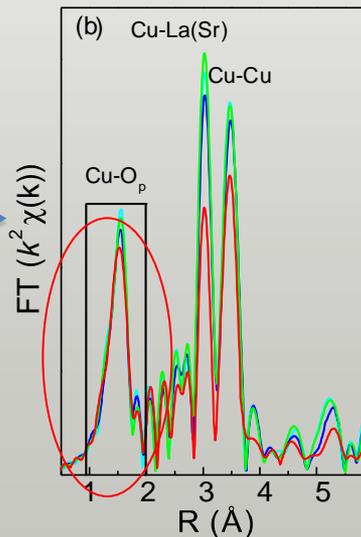
LSCOのab面とc軸方向の偏光EXAFSとFT



CuO_6 はJTを受けた8面体
平面に4個の酸素、頂点に2個



実験は困難



LSCOにおける格子異常研究の初期

Bond splitting (stripe) **Cu-O結合の分裂の発見**
LTT変形とストライプ(モデル依存性、Tc近傍の挙動は不明)

Bianconi A, Saini N L, Lanzara A, Missori M, Rossetti T, Oyanagi H, Yamaguchi H, Oka K, and Ito T
1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3412

Lattice anomalies **モデルに依存しない解釈**
格子変形が擬ギャップ、キャリアドープと関連

Saini N L, Lanzara A, Oyanagi H, Yamaguchi H, Oka K, Ito T, and Bianconi A
Phys. Rev. B **55** 1997 12759
For Bi 2212 see Phys. Rev. B **54** 1996 12018

Mustre de Leon J, Acosta-Alejandro M, Conradson S D, and Bishop A R
J. of Synchrotron Radiation **12** 2005 193 **Cu-O結合の分裂をRDFで確認**
酸素原子変位によるダブルウエルのトンネル

SC coherence **PAD検出器による精密化、格子コヒレンスと超伝導の対応を**
制御されたTcで実証

Oyanagi H, Tsukada A, Naito M, and Saini N L 2007 *Phys. Rev. B* **75**, 024511 (2007)

超伝導と格子異常の関係は銅酸化物の特徴である
(格子効果が微視的機構に組み込まれている)

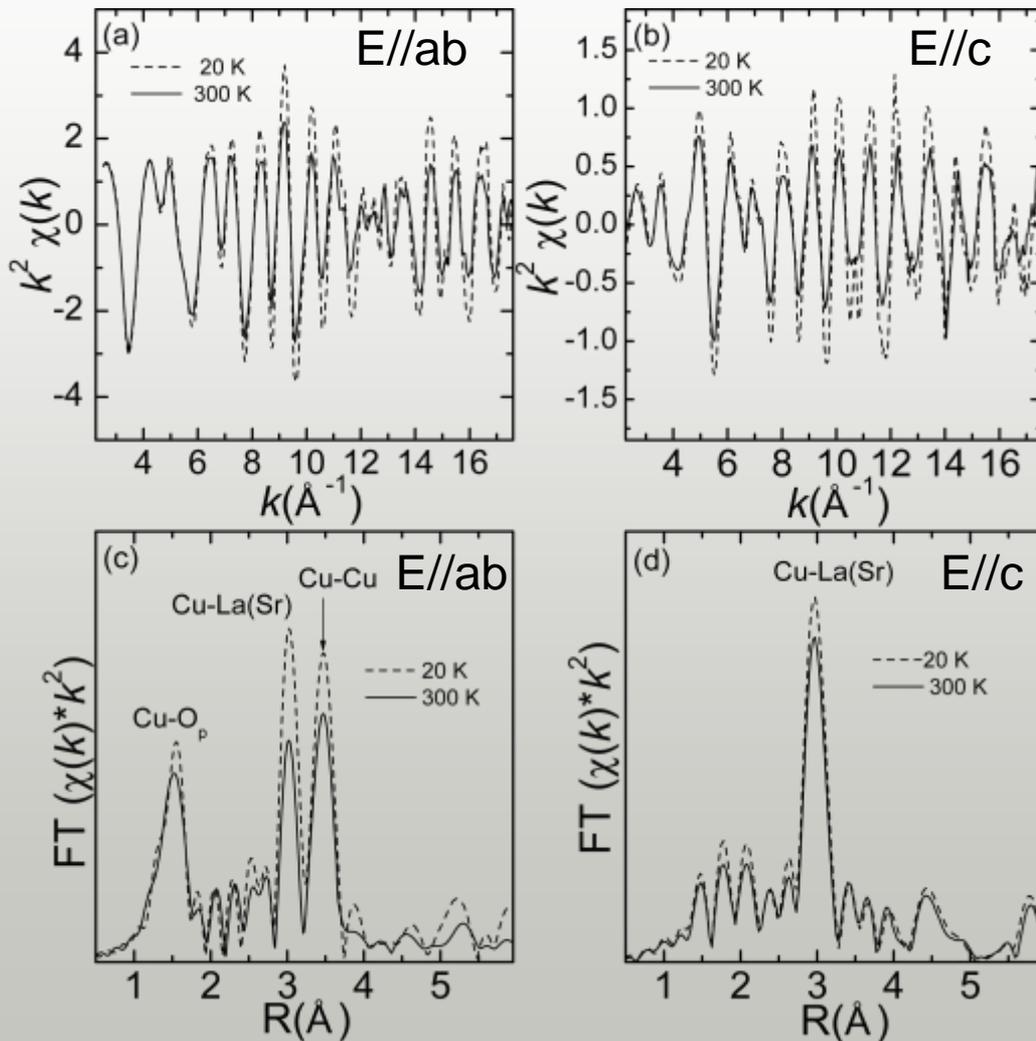
LSCOにおける格子異常研究の精密化

PADの利用により高精度EXAFSデータが可能に

LSCO ($x=0.15$)

セグメント検出器の利用により精密なEXAFSデータが得られる

偏光依存性により面内酸素、頂点酸素を独立に解析

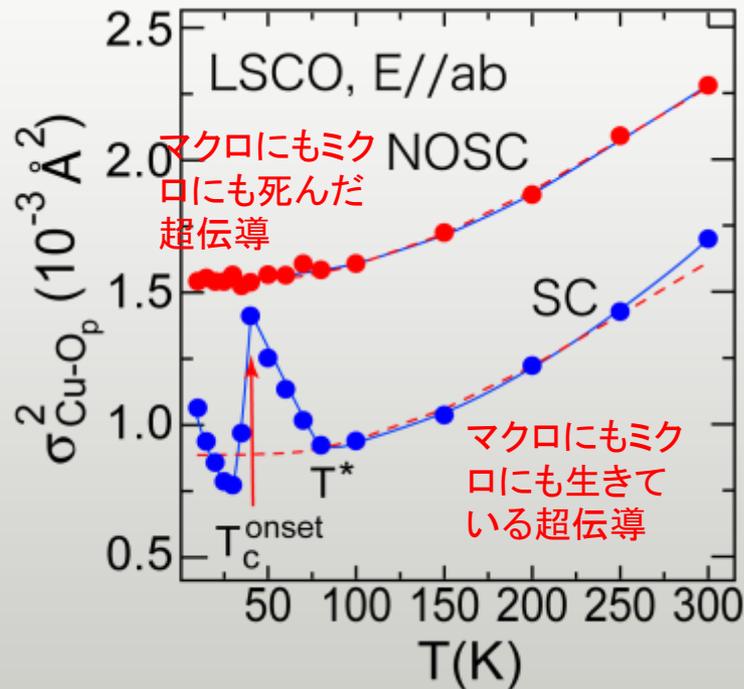


点線データは20K、実線データは300K

LSCOの格子効果の精密解析結果

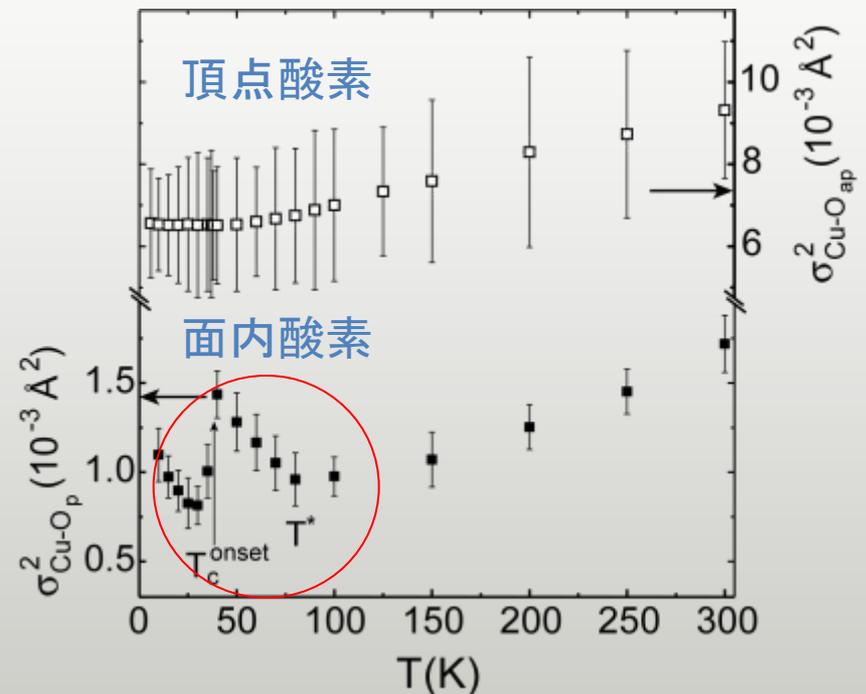
LSCOの酸素位置ゆらぎの温度変化の決定版

面内酸素のふるまい



超伝導と格子異常の直接対応
超伝導なら格子異常がみえる
(逆は真にあらず)

頂点酸素のふるまい



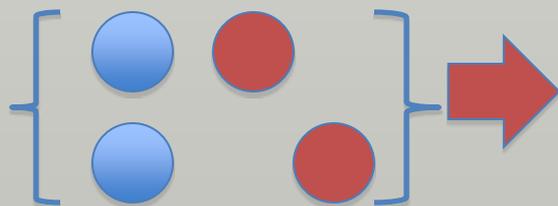
頂点酸素の効果は無視できる
(完全な面内の変形のみ)

格子異常の意味

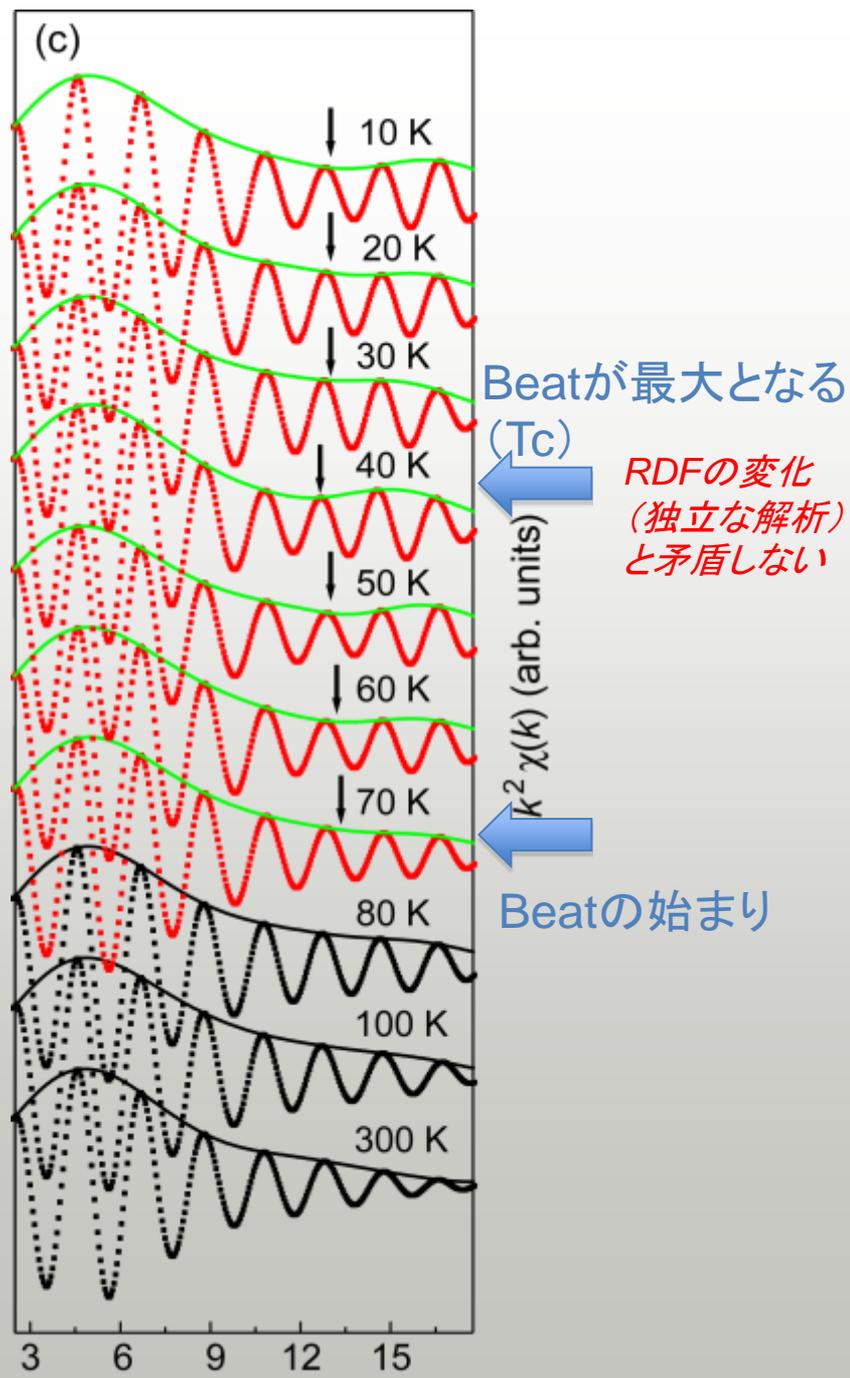
Cu-O結合の分裂
“BOND SPLITTING”

結合分裂の証拠

- ❖ Beatの観測 (70 K付近)
- ❖ モデルに依存しない結果
- ❖ 長さの異なる結合距離の存在
- ❖ 分布の広がりではない
- ❖ ふたつの安定な局所構造の存在



格子歪みのもたらす効果に進展
(ポーラロン)



CuO₆の格子変形モデルの考察

CuO₆ユニットの可能な変形モードを考察

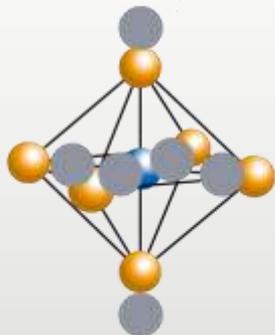


低温での格子変形には頂点酸素は関与しない

面内酸素の変位モデルに絞られる

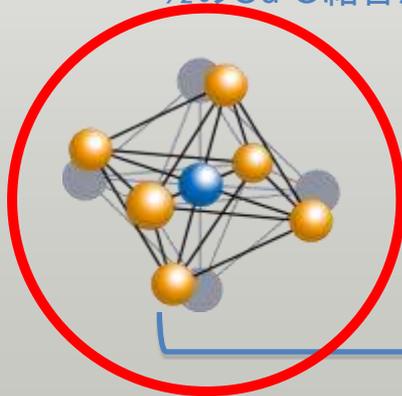
変形によるエネルギー変化を極少にするには逆位相のユニットが隣り合う必要がある

Jahn-Teller (JT)
全てのCu-O結合が収縮

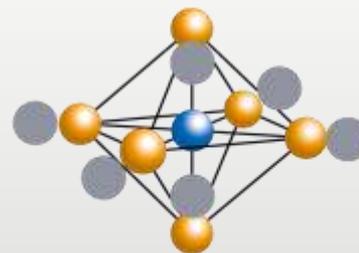


LTT

1/2のCu-O結合がのびる

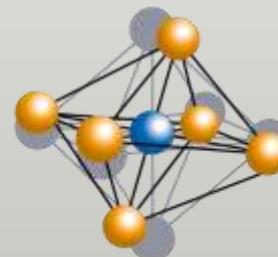


Anti-Jahn-Teller (JT)
全てのCu-O結合がのびる



LTO

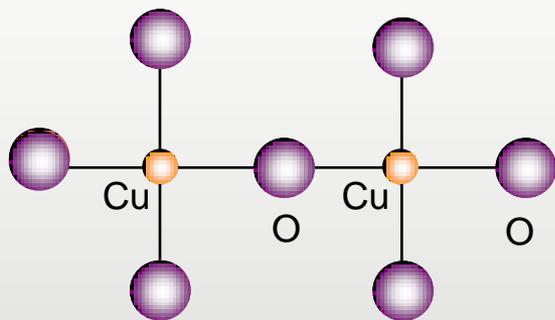
全てのCu-O結合がのびる



頂点酸素の相関があるモデルは除く

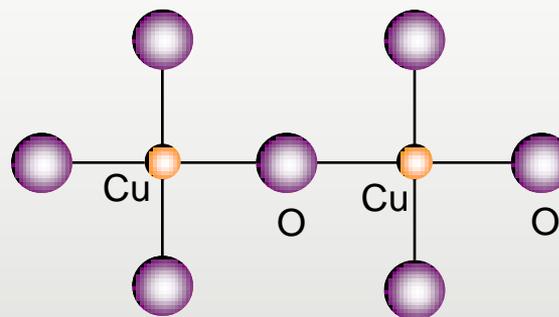
注目する面内酸素変形モデル

BREEZING



Miyaki et al. J. Phys. Soc. Jpn
77 (2008) 034702

Q_2



Kochelaev et al., PRL 79 (1997) 4274
Bussmann-holder et al. Euro Phys. J. B44 (2005) 487

Two unit cluster calculation (Cu_2O_{11})¹⁷⁻

1.96 Å (long) vs 1.82 Å (short)

Experiment (Zhang & Oyanagi)

1.94 Å (long) vs. 1.82 Å (short)

Phys. Rev. B 79, 064521 (2009).

小泉らのクラスター計算の予
測と一致

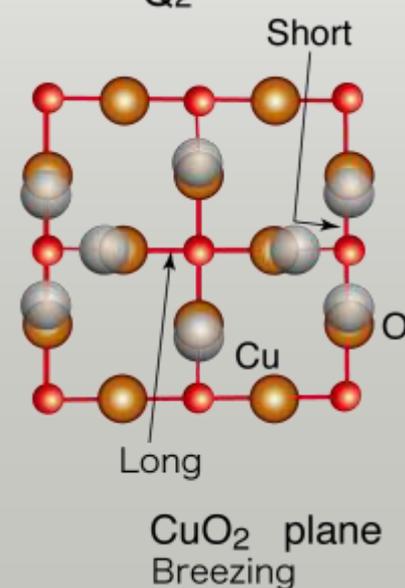
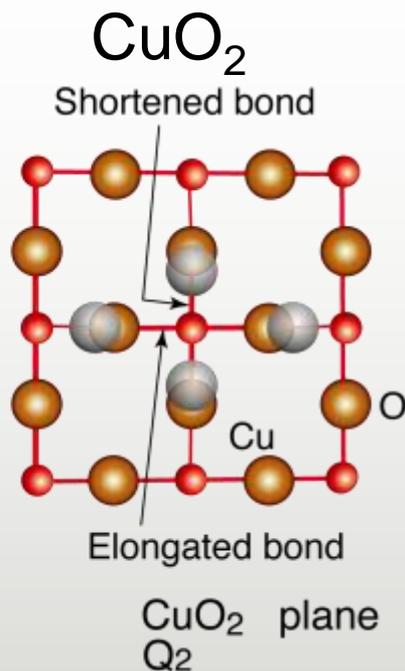
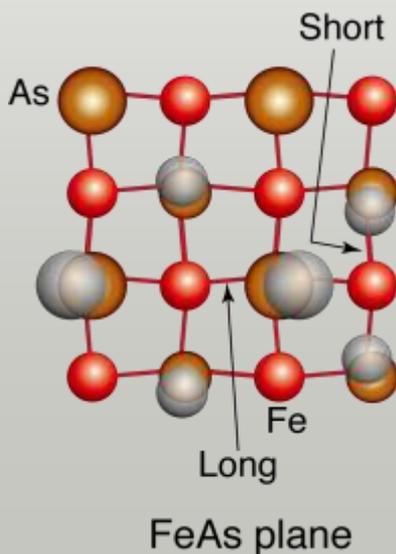
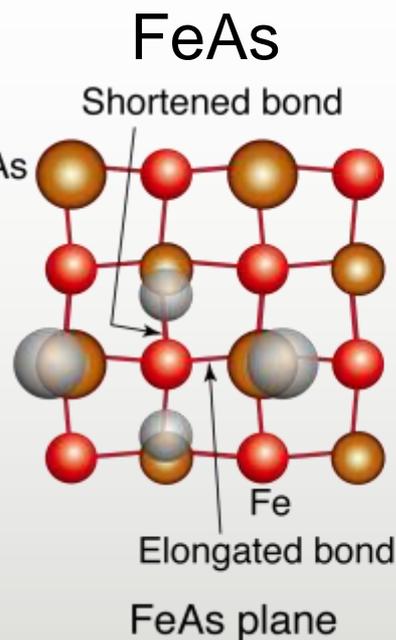
面内格子変形の候補

LSCOの格子変形から予想されるFeAs系のモード

FeAs系ではFeはテトラヘドラル、Asはピラミッド頂点にある

Feの周囲のAs位置はab面上でCuO₂のCuに近い射影

CuO₂面と類似性



CuO₆の格子異常のまとめ

- ❖ キャリアにより生じる低温で酸素原子の変位
- ❖ 長い結合と短い結合の出現
- ❖ 超伝導発現と強い相関（逆は真にあらず）
- ❖ 頂点酸素は正常なフォノンのふるまい
- ❖ 面内酸素原子の変位が本質的
- ❖ ポーラロン形成の証拠（格子の役割確立）

H. Oyanagi and C. J. Zhang

Photonics Research Institute, AIST, Tsukuba, Japan

Structure and function Group at AIST



Oyanagi Zhang Sun

A. Tsukada, M. Naito
K. Oka, T. Ito, C.H. Lee,
H. Ihara
H. Eisaki

Acknowledgement



Koizumi Bussmann-
Holder



*C. Fonneb, D. Gutknechtb, P. Dresslerb, R.
Henckb, M.-O. Lampert*

N. Saini, A. Bianconi
H. Kamimura
K. Ymaji

References

講演でとりあげた研究内容

PADおよび計測法の開発

Nuclear Instr. & Methods A 513, 340 (2003)

J. of Synchrotron Radiation 13, 314 (2006)

FeAs系の格子効果

Phys. Rev. B 78, 214513 (2008)

(Virtual Journal of Superconductivity, January 1 issue, 2009, AIP)

LSCO系の格子効果

Phys. Rev. B 75, 024511 (2007)

Phys. Rev. B 79, 064521 (2009)

LSCO系のMn置換

Phys. Rev. B 75, 174504 (2007)

Physica C 468, 898 (2008)

Ge PADは世界標準となる、PFの2号機は健在、活用すべし