軟X線利用の最前線と将来展望

辛 埴

(東京大学物性研究所)

Frontier of Soft-X-ray Spectroscopy

Shik Shin

Institute for Solid State Physics, Tokyo University

ABSTRACT

Soft X-ray is the most powerful light to study the electronic states. The resolution and S/N of recent absorption, photoemission, and inelastic scattering increase very rapidly in accordance with the development of the beamline and measurement technology. Furthermore, new spectroscopy, such as coherent scattering and soft x-ray diffraction, and time resolved photoemission become popular very recently.

Keywords: soft X-ray, photoemission, absorption, inelastic scattering

1. はじめに

物質の電子構造は内殻、価電子帯、伝導帯から成り立ち、軟X線と相互作用する。軟X線領域の光励起が起こると、固体の中ではどのような現象が起きるだろうか？ Fig.1 は、バンドギャップを持つ物質について、いろいろな光学遷移の可能性について書いたものである。それぞれ固体の電子状態を知る上で重要な実験手段になっている。(a)は内殻吸収を表している。内殻吸収が行われた後に生じた内殻正孔に価電子が落ち込むときに生じるものが(b)の軟X線蛍光である。また、(d)に光電子分光、(e)に逆光電子分光のプロセスを書いてある。図から(a)軟X線吸収と(e)逆光電子分光では伝導帯の情報を得ることが出来る。一方、(b)軟X線蛍光と(d)光電子分光では、価電子帯の情報を得ることが出来る。このように、軟X線蛍光と価電子帯の光電子分光は対応して、よく似た情報を与えていることがわかる。一方、2光子過程として(c)ラマン散乱(非弾性散乱)プロセスも存在している。

その他の分光も含めて、軟X線分光をまとめる

と、

- 内殻吸収
- 光電子分光
- 軟X線非弾性散乱(発光)
- 逆光電子分光
- コヒーレント・イメージング分光
- 軟X線回折
- 円二色性
- スピン偏極光電子分光
- 光電子顕微鏡

が代表的な分光法である。いずれも軟X線分光は物質の電子状態を研究するのに最も適した実験方法である。その主な原因は、価電子帯のクロスセクションが大きいことと、窒素、酸素、炭素などの人間にとって重要な軽元素の内殻が軟X線領域に存在すること、遷移金属 d、希土類 f 準位を観測するのに重要な内殻が軟X線領域に存在している。これがもっとも重要な軟X線の特徴である。又、波長の長さが、物質を構成している電子の波動関数の特徴的な長さに近いことも重要である。

Fig.1 Optical processes in Soft-X-ray region and band structures of solids.

Fig.2 History of the resolution of photoemission in VUV, soft X ray, and hard X-ray regions.

一方、構造や、フォノンに関する研究は不向きである。磁性に関しては、円二色性やスピン偏極光電子分光を用いた研究が盛んになされている。

近年、軟X線を用いた実験方法においては実験精度が、革命的に向上し、電子物性研究が著しく進んでいる。本稿では、著しい進歩を遂げた光電子分光と近い将来、発展を予感させる軟X線非弾性散乱と、最近、急に進み出した軟X線回折について、述べたい。

2. 光電子分光

光電子分光は、紫外光や軟X線を入射することによって、固体中から飛び出してくる電子の運動エネルギーや運動量を測定し、固体の電子状態を直接知る実験方法である。固体中の電子をエネルギーだけでなく波数ベクトル、スピンまで直接知る実験方法は他にほとんど類がないため、物質科学研究にとって非常に有用である。しかし、分解能が悪いことが、これまで最大の欠点であった。光電子分光においてもっとも特筆すべき事として、分解能はこの25年くらいで著しく上がり、最近では実に3桁くらいあがっている。Fig.2は光電子分光の分解能の歴史を光のエネルギーに応じて表している[1]。以前は化学分析に近いことしかできなかったが、近年は分解能が著しく上がったおかげで洗練された物質科学の実験ができる事が

次第に明らかになってきている。特に、物質の輸送現象との対比が直接出来るようになりだした。Fig.3は39Kで超伝導を起こす MgB_2 の光電子分光である[2,3]。左から右に行くに従って、分解能が1000倍[2]、5倍[3]と上がっている。分解能が悪いと超伝導転移では変化が見られないが、分解能を上げると、超伝導ギャップや超伝導ピークが明瞭に観測される。更に分解能を上げると、超伝導の微細構造が二つあることが明らかになる。もう一つこの図からわかる重要なことは、エネルギーが0のフェルミレベルでは、強度が完全になくなっている。これは超伝導の仕組みが高温超伝導体とは異なり、通常のBCS理論の範囲で説明できるということを表している。 MgB_2 などの超伝導物質にかぎらず、エネルギースケールが小さい物質群は、多彩な電子物性を示すために物質開発の新しい可能性を秘めている。超高分解能光電子分光によって、未知の世界であったフェルミ面近傍の微細構造を明らかにし、新しい物質開発の指針を得ることができる事が期待できるようになった。

一方、Fig.4は日本における様々な軟X線光源を表している。エネルギーの高いところはSPRING-8、それより低いところはPFやUVSORが、もっともエネルギーが低いところではHiSORが存在している。更にエネルギーが低い光源では真空紫外レーザーが存在している。それぞれの光源が補完し合って、特徴を出した光電子分光を行っている。Fig.4中の点と実線は、放出される光電子の平均自由行程を表している。いわゆるユニバーサルカーブと言われるものである。数10 eVから100 eV程度がもっとも表面敏感である。その両端の硬X線と真空紫外領域がバルク敏感となる。ここで、注意すべき事はバルク敏感と言ってもせいぜい数10 Åから100 Åの平均自由行程なので、他の分野から見れば十分、「表面」である。近年、シンクロトロン放射光の輝度が上がり、軟X線や硬X線領域でも精度が高い光電子分光が可能になってきた。Fig.2で見られるように、その分解能が上がり、軟X線や硬X線のバルク感性を利用した光電子分光が始まってきている。これまで得られている内殻光電子分光とはかなり異なる事が判明し、種々の物質における電子構造について再検

Fig.3 Photoelectron spectroscopy of MgB_2 . As the resolution increases, the fine structures of the superconducting gaps become clear.

Fig.4 Escape depth of photoelectron and electron kinetic energy.

Fig.5 Schematic diagram of the electronic structure of high T_c Cuprate obtained by the hard X-ray photoemission [4].

討が行われている。Fig.5は高温超伝導体において、最近得られた電子構造のポンチ絵である[4]。高温超伝導体においてはバンドギャップ内の電子構造を含めた大まかな電子構造については様々な議論があったが、ようやくコンシステントな理解が得られつつある。一方、軟X線を用いてValence bandについてもバルク敏感な角度分解光電子分光も可能になりつつある。Fig.6は超伝導を起こすダイヤモンドの軟X線角度分解光電子分光である[5]。ボロンを大量にドーピングしていくと白線で表せるバンド計算と合うバンド分散が得られ、ほとんどリジッドバンドに従って、フェルミ準位が下がっていることがわかる。

3. 軟X線非弾性散乱 (軟X線発光)

蛍光X線分析は電子線管や強力X線管を用い

Fig.6 Band dispersion of Boron-doped diamond obtained by the soft X-ray photoemission [5].

で非常に古くから行われており、簡単に化学分析ができる方法として、物性研究者になじみが深い実験方法である。これは、また、物質の電子構造を研究するのにも有力な方法であることがよく知られている。物質にX線などの高エネルギー光を当てると、光電子の他にも、X線やイオン・分子などが放出される。それらを詳しく調べると、固体内の様々な情報を含んでいることがわかる。このうち、放出されたX線を検知するのがX線発光(X-ray emission; XESと略することが多い)である。蛍光X線分析は、X線発光の蛍光成分を化学分析に利用する方法である。軟X線発光の成分には、1次光学過程である蛍光成分と2次光学過程である非弾性散乱成分の二種類があり、両者は通常混ざって観測される。普段は特に区別する必要はないが、それぞれ異なる情報を持つので、両者を識別できればそのメリットは大きい。蛍光過程が双極子遷移であるのに対して、非弾性散乱の励起は4重極子の成分を励起することになる。

又、軟X線発光はこれまでとは異なる物質科学上の利点も極めて大きい。光電子分光と異なり、電子を使わないためにいわゆるチャージアップという現象がなく、絶縁体でも測定できる。この性質は、セラミックスや、生体物質、粉体、複合物質など光電子分光が苦手としてきた物質の実験が可能になる。しかし、一方、軟X線発光は強度が非常に弱く、一般に微弱光であり、測定が難しい欠点を持っている。この条件を克服するには、励起光の強度を上げると同時に、検知感度も上げる

Fig.7 d-d transition of NiO obtained by the high resolution inelastic scattering and Tanabe-Sugano diagram [6].

必要がある．最近では電子技術の著しい進歩がこの問題を解決しつつある．

Fig.7 は最も典型的な強相関物質である NiO の非弾性散乱である [6]．通常は選択則が不活性な可視光吸収，硬 X 線非弾性散乱に比べて，d-d 遷移が軟 X 線領域では活性になる．実際，他の実験方法では，このように明瞭な d-d 遷移は観測されない．Fig.7 は現在のところ，最も高い分解能で取ったスペクトルである．NiO の基底状態は A_{2g} である事が知られている．得られた様々な d-d 遷移は下図で示されるように田辺-菅野ダイアグラムで解釈できる．ダイアグラムから，ラッカーパラメーターや結晶場の大きさ $10Dq$ の大きさを見積もることができる．Fig.7 の NiO では約 1 eV の大きさを見積もることができた．

分解能や精度において，軟 X 線非弾性散乱は，著しく進歩しつつある．しかし，現在のところ，分解能はまだ，物性研究を議論するには十分とは言えない．軟 X 線非弾性散乱の分解能 ($E/\Delta E$) は約 1 万を目指して，現在，世界各国で，競争中である．分光器も様々なユニークなものが考案されている．近い将来，分解能 1 万を達成し，物性研究に直接役立つような研究ができるようになると思われる．

一方，波長が長すぎるために，軟 X 線非弾性散乱の最大の欠点であると思われていた波数依存性を得るために角度依存性を測ることも計画がされている．遷移金属化合物の 3d バンドの非占有状態の分散を測定できる決定的な実験方法になる可能性がある．非占有状態の研究は，本来，逆光電子分光の役目であったが，実験の困難さから，分解能や精度の進歩が停滞しており，非弾性散乱の重要性が増している．

4. 軟 X 線回折

軟 X 線は元々，波長が長く，物質の構造解析とは無縁のものとされて来た．しかし，近年は，波長が長いことを逆手にとって，軟 X 線回折を行い，これまで見過ごされてきた長距離秩序を観測することが，世界的に最近流行しつつある．日本では SPring-8 の理研ビームライン BL17SU に，2006 年に，完成したばかりである．

5. おわりに

中性子科学と軟 X 線科学との関係について，何か役に立ちそうな提案をしようと思ったが，筆者の浅学のために，とてもそれは無理そうである．これまで，中性子科学との関わりを鑑みてみると，フォノンやマグノンなどの素励起の情報などは，有益であった．たとえば，CDW におけるネスティングベクトルやバンド分散におけるキंक等にとともなう電子物性の解析に重要な情報が中性子科学から与えられてきた．軟 X 線分光屋である私にとって，中性子科学とは，今のところ，強力で，相補的な研究分野である

参考文献

- [1] 辛 埴, パリティ, **16**, 43 (2001).
- [2] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara and S. Shin, Phys. Rev. Lett, **87**, 17006 (2001).
- [3] S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, T. Shimojima, S. Shin, T. Togashi, S. Watanabe, C. Zhang, C. T. Chen, S. Lee, H. Uchiyama, S. Tajima, N. Nakai and K. Machida, Phys. Rev. **B72**, 064527 (2005)
- [4] M. Taguchi, A. Chainani, K. Horiba, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, T. Takeuchi, K. Yamamoto, M. Matsunami, S. Shin, T. Yokoya, E. Ikenaga, K. Kobayashi, T. Mochiku, K. Hirata, J. Hori, K. Ishii, F. Nakamura and T. Suzuki, Phys. Rev. Lett., **95**, 177002 (2005).
- [5] T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, Y. Kawarada and T. Oguchi, Nature **438**, 647 (2005).
- [6] S. G. Chiuzbăian, G. Ghiringhelli, C. Dallera, M. Grioni, P. Amann, X. Wang, L. Braicovich and L. Patthey, Phys. Rev. Lett., **95**, 197402 (2005).