

## 「固体分光」研究会活動報告

名古屋大学大学院 工学研究科  
曾田 一雄

### 1. 活動方針

「固体分光」研究会は、それ以前に活動していた3つのサブグループ「固体電子物性」、「赤外物性」および「コヒーレント軟X線」のメンバーを中心に2006年度に新たに発足いたしました。

本研究会では、SPring-8としては比較的低エネルギー領域に属する赤外から真空紫外線・軟X線を経て硬X線までの高輝度光を利用した、新しく先端的な固体分光分野を開拓することを目的としています。特に、赤外から硬X線までの広い範囲の光子エネルギーを利用する研究及び自由電子レーザー利用とは異なったコヒーレンスを積極的に利用した研究を押し進めようとしています。また一方で、開発した新しい固体分光法を用いたナノ次元からの物性評価を通じて、情報・磁性・電子デバイスなどの新しい機能性材料の創製を推進することも目指しています。

前身の「固体電子物性」サブグループは、高エネルギー光電子分光の有用性にいち早く気づいて、その高分解能化に努めてこられた菅 滋正 大阪大学教授をリーダーとしてSPring-8光源の完成当初から先行ビームラインの一つ、高分解能軟X線固体分光ビームラインBL25SUとその実験ステーション、「高分解能光電子分光」、「内殻吸収磁気円二色性」、「二次元光電子分光」を立ち上げ、世界をリードする研究成果を排出してきました<sup>[1]</sup>。現在、前述の実験ステーションに「光電子顕微鏡」ステーションを加えた4つの実験ステーションが常駐し、課題採択を得難い人気のビームラインとなっています。

「赤外物性」サブグループでは、放射光光源の高輝度性に着目し、赤外領域における放射光利用を推進されてきた難波 孝夫 神戸大学教授の下、高エネルギー光源に世界に先駆けて赤外物性ビームラインBL43IRと「赤外顕微分光」や「磁気光学分光」などの実験ステーションを整備し、順調に研究成果を上げてきました。放射光を用いた赤外顕微分光は、その有用性が認められ、世界の放射光施設へ広がっ

ています<sup>[2]</sup>。

「コヒーレント軟X線」サブグループでは、実際のビームラインの建設までには至っていませんが、宮原 恒昱 首都大学東京教授を代表としてSPring-8にある30m長直線部を利用して長尺の真空紫外線・軟X線アンジュレータを光源としたビームラインの建設とその非常に高いコヒーレンス性の利用を目指していました。

これらのサブグループでは、いずれにしても、“高”エネルギー放射光光源のもつ“低”光子エネルギー領域におけるポテンシャルの高さに着目し、SPring-8内部スタッフと外部ユーザーが一丸となって整備することでその性能を最大限引き出そうとしてきました。

本研究会では、これまでのサブグループの開拓精神を引き継ぎ、硬X線利用を主体とした“構造解析”とは異なった先端放射光固体分光技術とその応用を拓こうと活動しています。

### 2. 活動状況

#### 2-1. 研究会活動

2006年度には、「固体分光研究会（第1回ミーティング）」（2006年10月開催）、「SPring-8 BL43IRの現状と今後の利用研究」（2006年12月開催）、「SPring-8の高エネルギー固体分光とその将来」（2007年2月開催）と題する3つの会合を開催しました。第1回研究会では、主として固体光電子分光分野の現状と課題をまとめ、今後の「固体分光」研究会の活動方針を検討しました。その後、第2回研究会で赤外分光分野の現状と将来計画について検討し、第3回研究会では、高エネルギー分光分野の将来と最近発振に成功したX線自由電子レーザーの利用研究について検討しました。

固体分光研究会が関係する中心的な共用ビームラインBL25SU及びBL43IRは、ともにユニークなビームラインであり、建設チームによって精力的に整備

されるにしたがって、その有用性が認められ、ユーザーの裾野も拡がりつつあります。

特に、軟X線固体分光ビームラインBL25SUでは、図1に見るように、ナノテク支援や産業利用支援の重点推進に伴い、産業利用に関連した内殻吸収磁気円二色性分光(MCD)分野の課題が大きく増加しました。これは、MCD技術の有効性に対する認識の高まりとともに、重点的にMCD測定装置を高度化し、汎用性を高めた成果の一つです。また、赤外分光ビームラインBL431Rでも、建設グループを中心とした利用から、放射光の高輝度性を活かした赤外顕微分光の有用性が認識され、建設グループ以外のユーザーによる顕微分光装置を利用した課題が着実に増えています。

このような利用の拡大によって、これまでに開発された先端分光技術を汎用的に利用できる装置の必要性も生じてきましたが、申請数の増加のために優れた課題でも採択され難いという弊害も生じ始めた指摘されました。そこで研究会では、“低”エネルギー・ビームラインのさらなる充実が必要と考え、そのための独自の資金調達や今後の活動についても検討しているところです。

これまでの研究会で、たとえば、高圧などの特殊環境を必要としない、汎用赤外顕微鏡を設けた「汎用赤外顕微分光」実験ステーションの増設や他の既存の軟X線ビームラインにおける固体分光分野利用

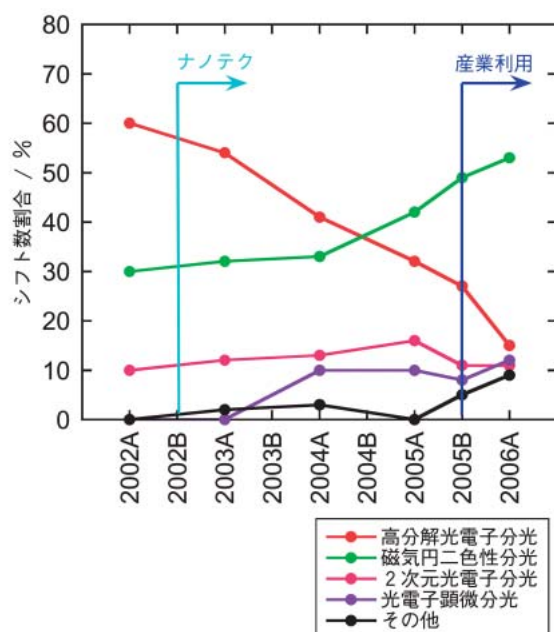


図1 BL25SUにおける分野別採択課題シフト数の推移

の可能性について提案がありました。一方、固体分光分野に関する科学研究費補助金特定領域研究への応募について提案があり、研究会メンバーも参加することになりました。また、新たなビームラインの建設が難しい状況の下、BL25SUに見られるような特定分野によるビームタイムの寡占については、課題選定において分野間のバランスにも配慮するよう要望書を課題選定委員会宛に提出し、施設側と一体となって問題解決に努めています。

これまでの研究成果やビームラインの整備状況についてその一端を次節で紹介しますが、これらの他にも光電子顕微鏡や赤外顕微鏡による微小領域観察やイメージング、種々の時分割測定など、新しい分光手法による研究も提案されています。今後も、“低”エネルギー分光分野が“高”エネルギー光源を支える大きな柱の一つとして発展するよう、固体分光研究会は積極的に活動したいと考えます。

## 2-2. 最近の研究から

まず、ビームラインBL25SUの3つの先行実験ステーションで得られた最近の研究例を簡単に紹介し、ビームラインの実験装置の現状を見ましょう。詳しい内容は、原著論文や他の解説を参照してください。

ビームラインBL25SUでは、その高安定性、高輝度性、高分解能性により、特に、バルク敏感高分解能軟X線光電子分光の分野においては、世界をリードしてきました。

図2に最近可能となった軟X線角度分解光電子分光法を用いて大阪大学の矢野 正雄 氏らが報告したCeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>の3次元フェルミ面形状<sup>[3,4]</sup>を示します。この物質は、強相関物質と呼ばれ、Ceの4f電子状態をほぼ1個の電子が占有してCeサイトに局在したように振る舞うため、8 K以下の低温で強磁性を示します。この強磁性相におけるフェルミ面は従来のドハース・ファンアルフェン効果を用いた手法で知られていましたが、20Kにおける常磁性相については本手法で初めて実験的に明らかになったものです。その結果、常磁性相では4f電子状態がわずかにフェルミ面の形成に寄与していることが分かりました。

ご存知のように、材料の多くの性質(電氣的、磁氣的、光学的、機械的特性など)は、フェルミ準位付近の電子状態によって決定され、フェルミ面形状を調べることは、材料機能の発現機構を理解し、制御するのに役立ちます。従来の光電子分光法が試料

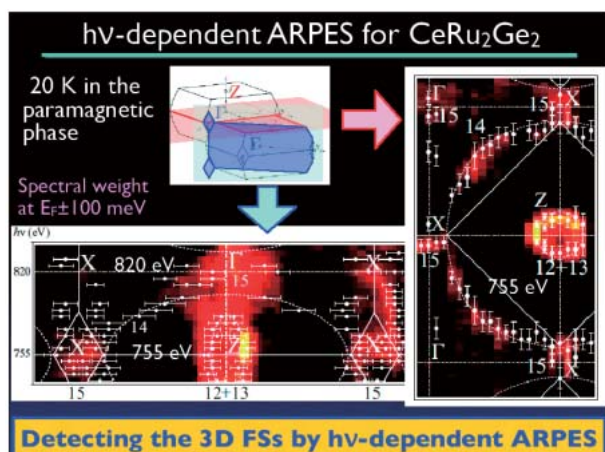


図2 軟X線角度分解光電子分光法によるCeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>の3次元フェルミ面形状の直接観察(関山明氏提供)

図中央上にCeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>のブリルアンゾーンが示されている。光電子の励起光子エネルギー $h\nu$ を755eVに固定して光電子の放出角度分布を測定することによってブリルアンゾーンの赤色で示された面におけるフェルミ面の断面が図右のように求められる。一方、青色で示した面でのフェルミ面形状は図の左下のようなになる。試料表面に垂直方向の波数ベクトル(図の縦軸)は励起光子エネルギーを変化させることで変えることができる。

表面の状態に敏感であったのに対し、軟X線光電子分光では、表面の影響を小さくして試料内部(バルク)の電子構造を調べることができます。たとえば、Fe基ホイスラー合金系熱電材料への応用例として文献<sup>[5,6]</sup>をご覧ください。この系では、電子構造が試料表面と内部では大きく異なっており、安定で高分解能であるBL25SUの軟X線光電子分光を用い

て初めて熱電特性と電子構造の関係が明らかになりました。

図2で紹介している光電子放出の角度分布を測定する角度分解モードでは、さらに、エネルギー分散(材料内電子の運動量(波数ベクトル)とエネルギーとの関係)を直接観測することが可能です。特に、軟X線光電子分光では、その大きな検出表面深さ(高いバルク敏感性)から、光電子を励起する光子エネルギー $h\nu$ を変えることによって試料表面に垂直な方向の分散関係も明らかにでき、図2に示すように、フェルミ面を3次元的に可視化できるようになりました。ドハース・ファンアルフェン測定では、フェルミ面の断面形状が明らかにできますが、その断面が波数空間のどの位置にあるかはわかりません。角度分解光電子分光では対照的に3次元的に波数を決定できます。これも軟X線光電子分光法の利点です。

しかし、今回のフェルミ面観察では、割り振られたビームタイム(測定時間)の間に必要な測定強度を得るため、エネルギーと角度の分解能を犠牲にしています。装置の改良やビームタイムの配分法の改善だけでなく、新しい軟X線ビームラインの建設が望まれる理由の一つです。

「2次元光電子分光」実験ステーションでも、「高分解能光電子分光」実験ステーション同様、2次元表示型光電子分析装置を用いた原子配列の観察において世界に先駆けた成果を生み出しつつあります。2次元表示型光電子分析装置は、大門寛奈良先端科学技術大学院大学教授が長年開発を続けてき

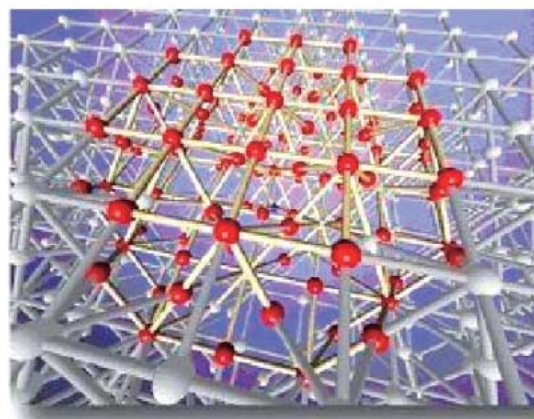
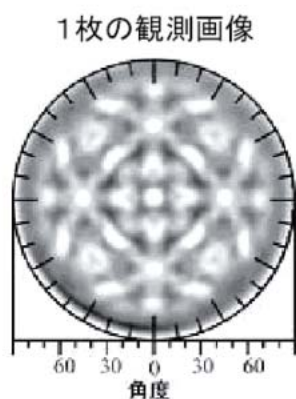


図3 オージェ電子ホログラムによるCu単結晶表面の3次元原子配列の可視化(松下智裕氏提供)。開発した新しい理論を用いると、1枚の観測画像(左)から3次元原子配列(右)を求めることができる。この例では102個のCu原子が再現できた。

た装置で、図3の左に示すように、試料から放出される光電子あるいはオージェ電子の角度分布を2次元イメージとして一度に観測することができます。

これまでも、左・右円偏光励起の2枚の画像から表面原子配列を立体視できることが報告されています<sup>[7,8]</sup>が、ここに紹介する例は、高輝度光科学研究センターの松下 智裕 博士らが最近開発したアルゴリズムによって1枚の2次元画像からCu単結晶の表面近傍における原子配列を再構築(図3右)したものです<sup>[9,10]</sup>。従来の方法では、フーリエ変換を用いるため、原子配列を可視化するのに電子の運動エネルギーを変えた複数の画像が必要でしたが、今回開発された新しい方法によると、BL25SUの2次元表示型光電子分析装置によって0.1秒で得られる画像1枚から原子配列が可視化でき、将来、触媒反応などで、触媒表面上における原子の動きを追うことができる画期的な手法となると期待されます。

「内殻磁気円二色性」実験ステーションでは、高輝度光科学研究センターの中村 哲也 博士らが開発した電磁石MCD測定システムが加わることによってその高度化と汎用性が向上し、応用上重要な成果を得ています。ビームラインBL25SUでは、光源にツイン・ヘリカル・アンジュレーターという新しいアイデアを採用しています。これによって、試料に入射する円偏光軟X線の回転向きを10Hzあるいは1Hzの繰り返しで反転することができます。磁気円二色性分光では、図4の下図に示すように、円偏光度の相違による軟X線吸収強度の違いから試料を構成する原子種毎に磁化を評価できます。電磁石MCD測定システムでは、磁場を変化させた測定が可能であり、保持力の評価もできます。

ここに紹介する結果は、今田 真 大阪大学准教授らが報告したFePt薄膜の垂直磁化に関するものです<sup>[11]</sup>。垂直磁化材料は、次世代磁気記録媒体として原子レベルで高密度に情報を記録できるとされ、磁気異方性が高く安定なFePt規則合金は、垂直磁化記録材料の有力候補として期待されています。今回の報告では、室温で垂直磁化が保持される限界のFePt薄膜厚さが図4の上図に示すような3原子層の厚さであることが分かりました。これは、次世代記録デバイスを開発する上で貴重な情報です。

今回の測定で用いられた試料は、(FePt)<sub>n</sub>薄膜(膜厚 $n = 1 \sim 10$ )であり、MgO(001)単結晶基板上に成長させた40nm厚さのPt(001)の上にFeとPtを交互に1層ずつ積層させ、さらに保護膜として厚さ

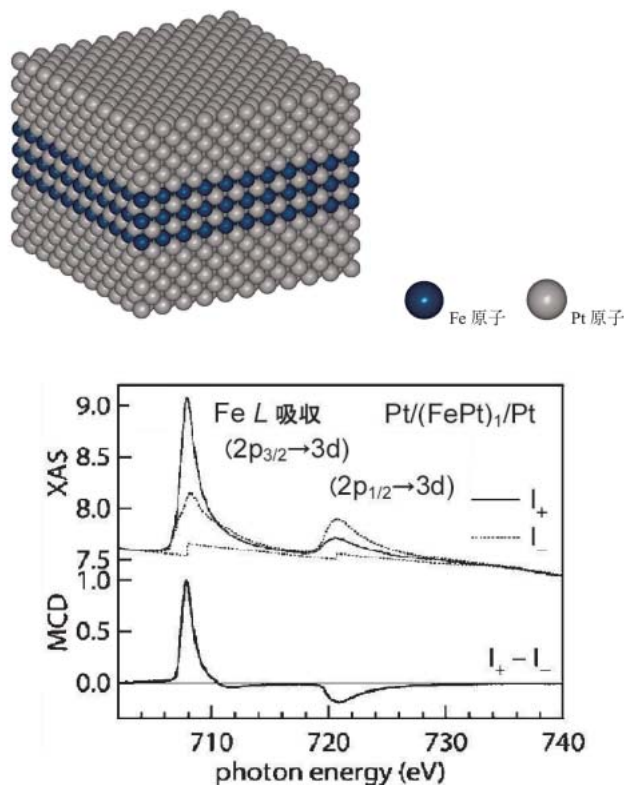


図4 厚さ3原子層( $n = 3$ )の(FePt)<sub>n</sub>薄膜試料のモデル図(上)と厚さ1原子層( $n = 1$ )の(FePt)<sub>n</sub>薄膜のFe L吸収端における軟X線吸収スペクトル(XAS)と磁気円二色性スペクトル(MCD)(下)(今田 真 氏提供) 測定温度は、この薄膜が強磁性相にある20Kである。円偏光した軟X線の吸収を測定すると、円偏光のスピンの(電場の回転方向を示す)と磁化の向きとが平行あるいは反平行の場合、 $I_+$ あるいは $I_-$ となり、 $I_+$ 内殻吸収端で相違、つまり、磁気円二色性( $I_+ - I_-$ )を示す。この積分強度から構成原子種ごとに磁化が評価できる。

1nmのPt(001)薄膜で覆って作製されています。このように多くのPt原子の中に埋もれたFe原子の磁化情報を原子レベルで精度よく測定できるのは、BL25SUビームラインシステムの新しいアイデアと高い安定性のおかげです。特に、信号の差分をとるため、システムの安定性は非常に重要です。

最後に、赤外分光ビームラインBL43IRにおける最近の顕微分光への取り組みについて研究会報告から紹介しましょう。

放射光を用いた赤外顕微分光の利点は、光源の高輝度性に由来しています。波長10 $\mu\text{m}$ より短い(波数1000 $\text{cm}^{-1}$ あるいは光子エネルギー $h\nu \sim 0.1\text{eV}$ より

高い)領域では、市販の装置を用いて空間分解能50 $\mu\text{m}$ 程度で分光測定や特定の吸収帯を用いた2次元分布画像が簡単に取得できます。しかし、波長がこれより長い領域や波長程度の空間分解能における測定には高輝度の放射光源が必要となり、微小試料の測定とともに、測定対象が数 $\mu\text{m}$ から数10 $\mu\text{m}$ で不均一に分布する場合には、赤外顕微分光とその2次元マッピングが有用となります。その具体的な研究例は文献[2]をご覧ください。

このような利点の下、現在の「赤外顕微分光」実験ステーションでは、反射・透過配置の通常の赤外分光手法を用いて測定が行われていますが、さらに赤外放射光の高輝度性を活かすため、高輝度光科学研究センター 池本 有佳 博士らは、赤外近接場分光装置を組み上げ、予備実験を行っています。この装置では、原子間力顕微鏡のカンチレバーに小さな窓を設け、これに赤外放射光を集光することで窓から洩れ出た近接赤外場を作り、その反射を測定します。回折限界以下の空間分解能で2次元イメージングが可能となると期待されます。

### 3. おわりに

「固体分光」研究会では、SPring-8が持つ高輝度性・広いエネルギー領域・コヒーレンスを最大限に利用した先端固体分光研究とこれを利用した物性評価・機能性材料創製について科学的・技術的検討を行い、これらの課題の実現に向けて活動しています。具体的に当研究会の念頭にあるビームラインは、現存のものとしては主として高分解能軟X線アンジュレータ・ビームラインBL25SUおよび赤外分光ビームラインBL431Rであり、新規のものとしては真空紫外線・軟X線長尺アンジュレータ・ビームラインです。測定手法としては、主として光電子分光、光電子回折、軟X線分光、赤外(顕微)分光、光電子顕微鏡を対象としています。

これらは、他の研究会とも大きな重なりがあり、これまでも増して多くの分野の方々と交流を深めていきたいと考えます。この拙文が皆様の興味を引き、研究会への積極的なご参加とともに、“低”エネルギー分光ビームラインの増強にご協力・ご理解をいただければと存じます。

最後になりましたが、拙文をまとめるに当たり、分子科学研究所 木村 真一 氏、神戸大学 岡村 英一 氏、大阪大学 今田 真 氏並びに関山 明 氏、高

輝度光科学研究センター 松下 智裕 氏並びに室 隆桂之 氏にご協力を頂きました。ここに心から感謝いたします。

### 参考文献

- [1] SPring-8利用者情報 **10**(2005)384とそこにある文献を参照してください。
- [2] 木村 真一、池本 夕佳、「放射光赤外顕微分光とイメージング」、放射光 **18**(2005)290.
- [3] 関山 明、矢野 正雄、今田 真、菅 滋正、室 隆桂之、「軟X線角度分解光電子分光による物質の3次元電子構造の解明」、SPring-8利用者情報 **12**(2007)180.
- [4] M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, T. Saita, S. Imada, T. Muro, Y. Onuki and S. Suga : “ Three-Dimensional Bulk Fermiology of CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> in the Paramagnetic Phase by Soft X-Ray *hν*-Dependent (700-860eV) ARPES ”, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 036405.
- [5] 曾田 一雄、八木 伸也 : 「機能材料開発に使われる放射光」、日本工業出版「光アライアンス」第16巻第12号(2005)1。
- [6] K. Soda, H. Murayama, K. Shimba, S. Yagi, J. Yuhara, T. Takeuchi, U. Mizutani, H. Sumi, M. Kato, Y. Nishino, A. Sekiyama, S. Suga, T. Matsushita and Y. Saitoh : “ High-resolution soft x-ray photoelectron study of density of states and thermoelectric properties of the Heusler-type alloys (Fe<sub>2/3</sub>V<sub>1/3</sub>)<sub>100-y</sub>Al<sub>y</sub> ”, Phys. Rev. **B71** (2005) 245112.
- [7] 松井 文彦、加藤 有香子、郭 方准、松下 智裕、大門 寛 : 「円偏光二次元光電子分光による原子構造の立体写真撮影」、表面科学**26**(2005) 746.
- [8] H. Daimon : “ Stereoscopic Microscopy of Atomic Arrangement by Circularly Polarized-Light Photoelectron Diffraction ”, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2034.
- [9] SPring-8ホームページ、リサーチハイライト「ナノの世界を電子ホログラムで覗く - 触媒反応などの表面での反応現象の可視化に向けた新技術の開発 - 」 [http://www.spring8.or.jp/ja/current\\_result/press\\_release/2007/070313](http://www.spring8.or.jp/ja/current_result/press_release/2007/070313) .
- [10] T. Matsushita, F. Z. Guo, F. Matsui, Y. Kato and H.

Daimon :“ Three-dimensional atomic-arrangement reconstruction from an Auger-electron hologram ”, Phys. Rev. **B75** (2007) 085419.

[11] S. Imada, A. Yamasaki and S. Suga :“ Perpendicular magnetization of  $L1_0$ -ordered FePt films in the thinnest limit ”, Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 132507.

曾田 一雄 *SODA Kazuo*

名古屋大学大学院 工学研究科

〒464-8603 名古屋市千種区不老町

TEL : 052-789-4683 FAX : 052-789-5155

e-mail : j45880a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp