

Title	硬X線偏光制御光電子分光による軌道分解的価電子帯電子構造の観測
Author(s)	関山, 明
Citation	大阪大学低温センターだより. 2011, 154, p. 1-6
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/5367
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」

拠点リーダー：北岡 良雄（基礎工学研究科）

事業推進者

氏名	所属・役職	GCOEでの役割
北岡 良雄	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	革新的多元環境下 NMR を用いた新物理現象の発見と解明
三宅 和正	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	強相関電子物理の探求と新しい超伝導機構の理論的探索
井元 信之	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	量子情報処理に向けた光と物質の相互作用の解明 量子情報理論および実験
鈴木 義茂	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	ナノ構造磁性体の作製とそれらを用いた新物理現象の発見と解明
多田 博一	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	分子スケールエレクトロニクス素子の構築と基礎特性解明
木村 剛	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	新しい電磁応答物質の創製
吉田 博	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	計算機ナノマテリアル・デバイスデザイン
関山 明	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	先端的広エネルギー励起光電子分光の開発と強相関電子系の物性解明
芦田 昌明	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	超広帯域時間領域分光法による超高速光学応答の解明とナノ構造物質の新奇創成・制御技術の開発
草部 浩一	基礎工学研究科（物質創成専攻）・准教授	世界最高精度をもつ第一原理電子状態計算理論の開発と機能性新物質の設計
宮坂 博	基礎工学研究科（物質創成専攻）・教授	単一分子レベルの光化学反応に対するコヒーレント及びインコヒーレント制御手法の開発
清水 克哉	極限量子科学研究センター（量子基礎科学大部門）・教授	超高压発生を中心とした極限物性研究
萩原 政幸	極限量子科学研究センター（量子基礎科学大部門）・教授	超強磁場を利用した極限物性研究と生体物質研究
白石 誠司	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	分子系へのスピン注入現象を用いた新規素子の構築と単一スピン操作の実現
岡本 博明	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	アモルファス・ナノ半導体の電子物性解明と新光電変換材料・デバイスの創成
占部 伸二	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	レーザー冷却イオンを用いた量子情報処理
北川 勝浩	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	スピンを用いた量子情報処理実験および理論
大貫 惇睦	理学研究科（物理学専攻）・教授	量子物質の創製、重い電子系の実験的研究
野末 泰夫	理学研究科（物理学専攻）・教授	ナノ構造量子物質の作製と新物性の発見と解明
田島 節子	理学研究科（物理学専攻）・教授	エキゾチック超伝導をはじめとする新奇量子現象の発見と解明
川村 光	理学研究科（宇宙地球科学専攻）・教授	フラストレート系の新奇秩序化現象の理論的研究
花咲 徳亮	理学研究科（物理学専攻）・教授	有機・無機強相関物質における新奇輸送現象の探索と解明
齋藤 伸吾	（独）情報通信研究機構（新世代ネットワーク研究センター）・主任研究員	テラヘルツ波を用いた半導体ナノ構造の微視的測定の開発

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

硬X線偏光制御光電子分光による 軌道分解的価電子帯電子構造の観測

基礎工学研究科 関山 明 (内線6420)

E-mail: sekiyama@mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

様々な機能性材料の電子構造を直接的に観測できる光電子分光のバルク（固体内部）敏感性は極低エネルギー光源や高輝度硬X線シンクロトロン光源の利用によってこの10年で格段の進歩をとげた。特に硬X線励起光電子分光は、材料にもよるが従来の光電子分光では必須だった表面処理が不要な非破壊測定手法として産業界にも認知されつつあり、高輝度シンクロトロン放射光施設 SPring-8には「産業利用の為の硬X線光電子分光ステーション」まで建設されている。光電子分光を専門とする我々も当初は硬X線励起光電子分光をよりバルク敏感性の高い実験手段との位置づけで様々な強相関物質に適用し研究を進めてきたが、データが蓄積されていくうちにシンクロトロン放射光の他の特徴である高い偏光特性をうまく使うと価電子帯について新たな情報が得られることに気づき表題のような硬X線偏光制御光電子分光法を開発するに至った。

硬X線励起光電子過程においてはバルク敏感性以外にみられる特徴として1. 光イオン化断面積が s,p,d,f 軌道間で同程度になることが多い、2. 直線偏光励起の場合光電子強度の偏光方向に対する角度依存性が強い軌道（方位量子数）依存性を持つ、の両者がある。より低エネルギー励起においては1もしくは2のどちらかが成り立たないことが殆どである。加えて硬X線光源として通常のアンジュレータからのシンクロトロン放射光を用いるとほぼ完全な水平直線偏光であるが、軟X線・真空紫外線ではユーザの手で行うのが困難な偏光スイッチングが6-12 keV（波長で0.1-0.2 nm）の硬X線領域では可能である。そこで偏光方向を変えて硬X線光電子分光を行うと価電子帯中の軌道分布やフェルミ面を形成する電子の軌道成分についての知見が得られることが分かった^[1]。本稿では我々が最近開発した新たな電子構造研究手法としての硬X線偏光制御光電子分光について紹介する。

2. ダイヤモンド移相子を用いた硬X線偏光制御

硬X線偏光制御技術そのものは我々のオリジナルではなく硬X線放射光を用いた実験ではすでに広く（例えば内殻X線吸収磁気円二色性測定等に）使われており^[2]、我々はむしろ新参者といえるので下手な説明をすると我々自身の底の浅さを示してしまい恐縮だが、この技術が放射光以外の分野では意外と知られていないようにも思えるのでここで簡単に紹介する。

ダイヤモンドはその厚みや波長にもよるが硬X線領域で透明性があり、例えば 8 keVのX線の透過率は厚さ0.7 mmであれば30%以上ある。ここで図1のようにダイヤモンド単結晶に硬X線を透過させた場合、ブラッグ反射（但し単結晶表面と反射面は必ずしも一致しない）の生じる条件からほんのわずかな角度がずれると、透過光においてブラッグ反射の散乱面に垂直な方向の偏光成分（ π 偏光成分）と散乱面内の偏光成分（ σ 偏光成分）に位相差が生じることが知られている。この位相差は光の波長、反射面指数、構造因子等に依存するが、同時に透過するダイア

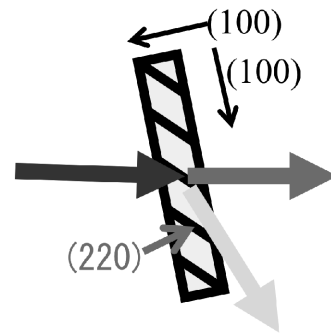


図1 (100)面ダイヤモンド単結晶の硬X線透過光と(220)ブラッグ反射

モンド結晶の実効的厚さに比例しブラッグ角からの角度ズレに反比例する。図1のように(100)面ダイヤモンドを用いた(220)反射近傍においては $h \sim 8$ keVの硬X線であればブラッグ角から約30秒（1/120度）ずれると偏光成分の位相が半波長分ずれて半波長板として機能する。そこで図2のように散乱面が光軸を含み水平面から45度傾くようにダイヤモンドを設置して上記角度に設定すると、元々水平直線偏光だったアンジュレータ放射による硬X線が垂直直線偏光に変換される。水平

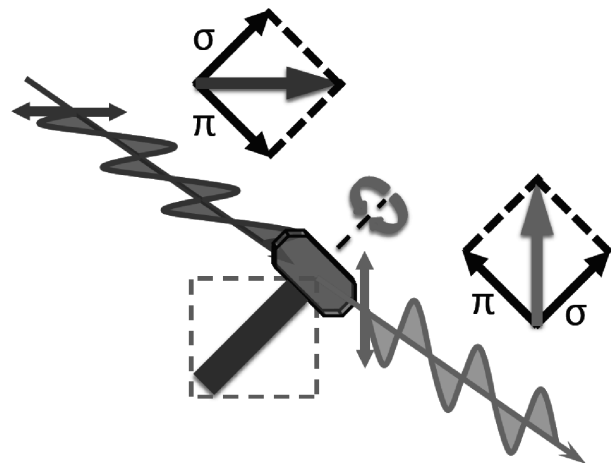


図2 ダイヤモンド単結晶移相子を用いた硬X線の水平直線偏光から垂直直線偏光への変換

直線偏光が必要な場合は単純にダイヤモンドを光路から外してしまえばよい。なお、上記条件でブラッグ角から約60秒ずらすと偏光成分の位相が1/4波長分ずれた1/4波長板として機能し円偏光に変換されるが、ブラッグ角からずらす方向の正負でヘリシティが異なる。つまりブラッグ角近傍における120秒の角度制御によって左右の円偏光が自由に得られる。このような角度制御はパルスモーターやピエゾ素子を用いればそれほど困難な精度ではなくシンクロトロン放射光施設でよく用いられている。

3. "軌道分解"硬X線偏光制御光電子分光

直線偏光硬X線を励起光として用いると光電子放出の偏光方向（電場ベクトル）に対する角度依存性は元の軌道によって大きく異なる^[3]。大まかな傾向としては、s軌道電子を励起した場合ほぼ例外なく光電子強度は電場ベクトルに近い方向に集まり電場ベクトルに垂直な方向の強度は無視できるほど弱くなり、放出角度依存性が極めて大きくなる（強度比を取ると0もしくは無限大）。これに対してd,f軌道電子励起の場合、主量子数 n にもよるが定性的には電場ベクトルに垂直な方向にもある程度の光電子強度があり、s軌道電子励起の時と比べると放出角度依存性は小さい。p軌道電子励起の場合は主量子数 n によって大きく変わってくるが $n = 2,3$ ならばd,f軌道電子励起の

角度依存性に近く $n > 4$ ならば s 軌道電子励起の角度依存性に近い。等方的な軌道の電子を励起した方が観測する際の異方性が強くなるのは感覚的には奇妙に感じるかもしれないが、これは直線偏光というプローブの異方性が強いといえるために生じる（等方性と異方性を掛け合わせると間違いなく異方的だが、異方性と異方性を掛け合わせると意外に異方性が弱まる）と考えればよい。よって励起光の直線偏光方向を制御した光電子分光を行えば、観測する光電子の励起光軸に対する方向が固定されていてもスペクトル形状の変化が観測される。

我々は高輝度シンクロトロン放射光施設 SPring-8 の長直線アンジュレータビームライン BL19LXU で硬 X 線偏光制御光電子分光法を開発し実現した。装置及び光学系の構成を図 3 に示す。観測する光電子の方向は水平面内で光軸から 60° の方向になるように光電子分析器を設置し、水平直線偏光励起の場合観測される光電子方向と電場ベクトルのなす角度は 30° （いわゆる 偏光配置）、垂直直線偏光励起の場合は 90° （偏光配置）となるようにして

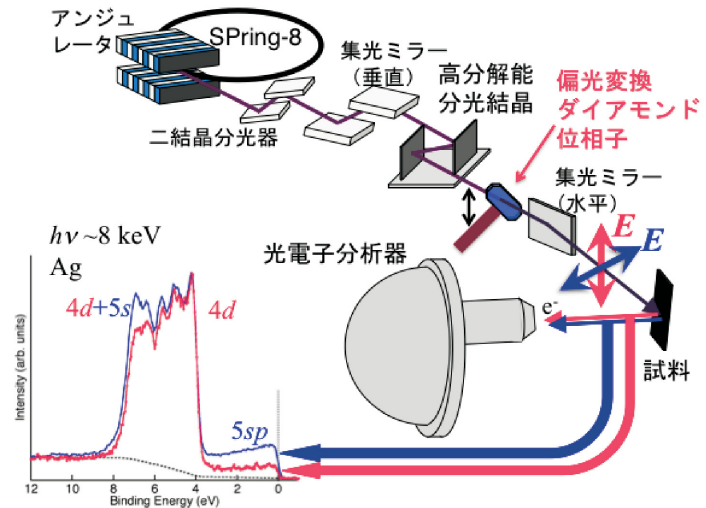


図 3 硬 X 線偏光制御光電子分光装置及び光学系の構成

いる。ビームラインの二結晶分光器には $S(111)$ 面が使われるが我々の測定では高いエネルギー分解能が求められるため下流側に $S(440)$ 反射, $S(620)$ 反射, $S(444)$ 反射, $S(551)$ 反射等による高分解能分光結晶（チャンネルカット）を設置している。励起光のエネルギーは $7.9\text{--}8.2\text{ keV}$ の範囲でビームタイム毎に設定し必要な分解能と光強度に合わせて分光結晶を使い分けている。また以下紹介するデータを得る為には必ずしも必須ではないが、強相関物質の電子構造を知る為には試料温度は可能な範囲で低温まで到達する必要がある、現在は超高真空対応循環式 He 冷凍機を用いて $12\text{--}350\text{ K}$ の範囲で温度を制御できるようにしている。

このように装置を立ち上げた状況でまず金の価電子帯についてスペクトル形状の偏光依存性^[1]を測定してみた。実のところ金を測定したのは何か狙いがあった訳ではなく、金は融点が低く蒸着が簡単なおえに真空中で酸化されにくいいため光電子分光ではエネルギー校正等の標準試料に使われており、ビームタイムの最初に装置のアライメントや確認の為に測定したのが正直なところである。周期律表を眺めると金の電子配置は $5d^{10}6s^1$ なので $5d$ 軌道は閉殻でフェルミ面を構成する伝導電子は $6s$ あるいはそれと混じってできた $6sp$ バンド、とするならば垂直直線偏光で測定するとフェルミ準位近傍の光電子強度が $5d$ バンド領域と比較して著しく弱くなると予想される。しかし得られた結果はそうではなく、明らかに無視できない量の $5d$ バンド成分がフェルミ準位にかかっているとしか解釈できないものであった。このような $d\text{-}sp$ 混成効果はバンド計算で確かに予言されており、これらのデータを解析すると金の伝導電子のうち半分程度が $5d$ 軌道成分からなることが分かった。このような $d\text{-}sp$ 混成効果は一般的なのかと考え、次のビームタイムでは周期律表で同じ列

にいる銀に対して同様な測定をしたところ、図4左にあるように傾向が金とは異なりフェルミ準位近傍での光電子強度は垂直直線偏光励起で相対的に著しく弱くなった。これは銀においてはフェルミ準位近傍の光電子が殆ど5sp軌道から来ており4d軌道成分の寄与は無視できる、つまり4dバ

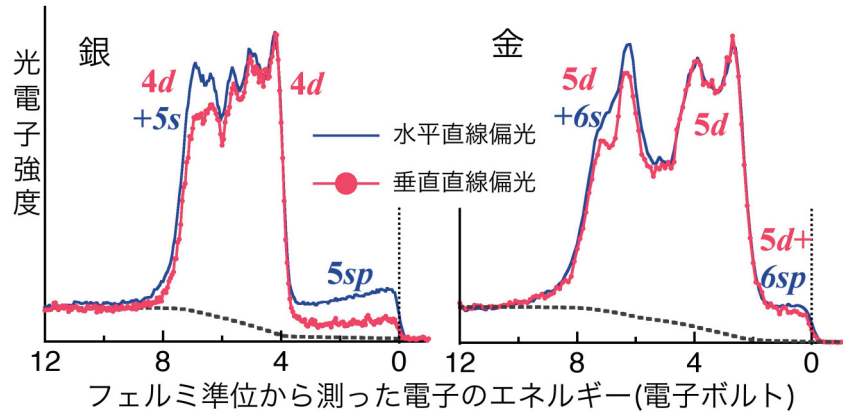


図4 多結晶金及び銀の価電子帯硬X線光電子スペクトルの偏光依存性

ンドは結合エネルギーにして4-7 eV付近に局在した閉殻軌道からなると考えてよいことを示す。これらのことから金と銀では伝導電子の軌道対称性が定性的に異なることが結論づけられる。この違いは直接的には銀におけるd-sp混成が金におけるそれよりも弱いことに由来するが、弱い混成効果の主原因に銀4d電子の電子相関効果があり、銀の電子状態は4d電子間クーロン相互作用(約3.5 eV)を取り入れた理論計算によって正確に記述できることまで分かった。この両者の差異の構図は強相関Ce化合物における4f電子のフェルミ面への寄与のそれとかなり類似(金 遍歴模型、銀 局在模型、d fと置き換えればピッタリとも感じる)しており、電子相関効果が強相関物質と言われる特定の系だけでなく広く色々な物質でも一般的に見られうるものであることを本研究は示している、という我田引水ではあるが・・・

さらに我田引水的なことを承知でもう一つ付け加えると磁性をもつ金のナノ粒子^[4]との関連がある。金のナノ粒子の周りには有機分子が取り囲むと金から有機分子への電荷移動が生じているとのことだが、バルクの電荷中性状態の金でさえ5dホールがあることが本研究で明らかになったのだから、ナノ粒子においてはこの電荷移動によって5d軌道のホール数が増えれば、その5dホールが磁性を担うというのは十分に考えられる。勿論本研究が金のナノ粒子磁性に対して何か直接的な証拠を与える訳では全くないが、磁性はともかく金における5dホールの存在というのは間違いないように思える。

4. まとめ

本稿では、硬X線光電子分光に直線偏光制御まで加えると単にバルク敏感という特徴にとどまらず価電子帯電子構造に関して新たな知見が得られる例を示した。現在我々は様々な強相関物質に対して本手法を適用しつつ同時に軟X線角度分解光電子分光や極低エネルギー光電子分光をも行うことで多角的な電子構造解明を進めている。また硬X線偏光制御でもこの段階からさらに発展させ単結晶試料による強相関電子軌道の異方性直接観測や硬X線円偏光励起光電子の磁気円二色性測定といった新たな実験手法も開発中であり、今後さらに研究を展開していきたい。

謝辞

本研究は、グローバルCOEプログラム「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」、基礎工学研究科連携融合事業「量子機能融合による未来型材料創出事業」、及び科学研究費補助金の助成を得て行われ、グローバルCOEメンバーの基礎工・関山グループ、菅滋正基礎工特任教授、和歌山県工業技術センター・東谷篤志研究員、立命館大理工・今田真教授、理研播磨研放射光科学総合研究センター石川グループ（石川哲也センター長、玉作賢治専任研究員、矢橋牧名XFELビームライン建設チームリーダー）、ロシア科学アカデミー・Igor A. Nekrasov上級研究員らとの共同研究による成果である。

参考文献

- [1] A. Sekiyama *et al.*, New J. Phys. 12, 043045 (2010).
- [2] 大橋治彦，平野馨一編：放射光ビームライン光学技術入門（日本放射光学会，2008）。この本は大阪大学附属図書館 総合図書館（豊中）に蔵書あり。
- [3] M. B. Trzhaskovskaya, V. K. Nikulin, V. I. Nefedov and V. G. Yarzhemsky, At. Data Nucl. Data Tables 92, 245 (2006).
- [4] Y. Yamamoto *et al.*, Phys. Rev. Lett. 93, 116801 (2004).