

## ■ 会議報告

## International Workshop on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) 報告

島田賢也 (広島大学放射光科学研究センター)

放射光源の進歩に伴い、放射光を利用した光電子分光の進展はめまぐるしい。最近、第三世代の高輝度 X 線光源の登場と高分解能 X 線ビームラインの出現によって、硬 X 線を利用した高分解能光電子分光実験への期待が高まりつつある。2003年9月11日から12日まで表題の硬 X 線光電子分光に関する国際ワークショップ (HAXPES) が、フランスはグルノーブルの ESRF で開催された。会議の URL (<http://www.esrf.fr/Conferences/HAXPES/>) で、主催者による要約を見ることができる。HAXPES には11カ国、62名の参加者があった。ワークショップは口頭発表とポスター発表から構成され、口頭発表は、invited talks 12件、contributed talks 6件であった。またポスターセッションが設定され、12件の発表があった。この小文で全てを網羅することはできないが、会議の概要を報告するとともに硬 X 線光電子分光をめぐる状況と今後の期待についても簡単に述べたい。

HAXPES は Hufner 氏による基調講演によりはじまった。Hufner 氏は、硬 X 線光電子分光に関する国際会議はかつて存在しなかった、と述べた。そして真空紫外・軟 X 線領域の高分解能光電子分光実験が固体電子状態の解明に大きく貢献してきたことを述べながら、今後、硬 X 線光電子分光が果たす役割に注目したいと述べた。また会

議で使われている「硬 X 線」の定義について、Hufner 氏は二結晶分光器が必要となるエネルギー領域で $\sim 2$  keV 以上と考えるのが妥当のようだ、と述べた。この小文でもその立場を踏襲したい。

以下、Invited talks の内容について HAXPES のプログラムにそって、ごく簡単に紹介する。C. Darella 氏は GaAs/AlAs/GaAs 系について2~6 nm 程度の深さにある AlAs 層の内殻光電子スペクトルを例に硬 X 線光電子分光によってどのくらいの深さからの情報が検出可能かについて報告した。S. Suga 氏は SPring-8 BL25SU における遷移金属酸化物の軟 X 線領域の角度分解光電子分光や BL19XU における硬 X 線光電子分光に関する計画について報告した。G. Panaccione 氏は硬 X 線光電子分光プロジェクト (VOLPE) について報告し、2004年には ESRF ID16で実験を開始する見通しであると報告した。また光電子の運動エネルギー6~10 keV で20~40 meV の分解能を目指しているとのことであった。J. C. Woicik 氏および T.-L. Lee 氏は X-ray standing wave を用いた酸化物の電子状態の研究について報告した。I. A. Vartaniants 氏は硬 X 線領域の光学励起において問題となる非双極子遷移の寄与 (例えば電気四重極子遷移などの高次の寄与) について報告した。C. S. Fadley 氏はイオン化断面積の励起光エ



写真1 HAXPES 参加者集合写真。

エネルギー依存性や平均自由行程などを考慮したうえで、硬 X 線光電子分光実験の計数率について検討を加えた。J. Rubio-Zuazo 氏は ESRF にあるスペインのビームラインにおける硬 X 線光電子分光プロジェクトについて報告した。ドイツの会社と密接な連携により 15 keV で 100 meV 程度の分解能を持つ電子エネルギー分析器を 2004 年には完成するとのことであった。O. Gunnarsson 氏は光電子スペクトルで仮定される sudden approximation がどのような場合に正当化されるか、そしてスペクトル形状からどのような情報が引き出せるかについて理論の立場から報告した。A. Kotani 氏は硬 X 線を用いた Ce 化合物の内殻光電子スペクトル、吸収スペクトルが不純物アンダーソンモデルによってどのように理解されるかについて報告した。W. Drube 氏は DORIS の X 線ウイグラービームライン BW2 で 2.3~8 keV 領域の波長可変内殻光電子分光 ( $\Delta E = 0.3 \sim 0.5$  eV) による多層膜の研究について報告した。

以下、HAXPES の講演や議論をもとに硬 X 線光電子分光をめぐる状況と今後の期待について、筆者なりに補足してみたい。ここ 10 年足らずのうちに、真空紫外領域の光電子分光の高分解能化、高角度分解能化が著しく進んだ。これにより光電子分光は、たとえば高温超伝導体などの強相関電子系の物性を理解する重要なツールとして広く認識されるようになった。ところが固体中では 20~100 eV の運動エネルギーを持つ電子は非弾性衝突を受けやすく、平均自由行程が 3~5 Å 程度と短い。その結果、~20 eV 以上の真空紫外領域の励起光を用いて価電子帯を観測する場合、スペクトル強度の 6 割程度が表面層から放出されることになる。一般に固体の周期構造が表面では途絶えているために、表面電子状態とバルク電子状態とは異なっている。真空紫外・軟 X 線光電子スペクトルには両者が混在した形で現れるため、バルクの諸物性と関わる電子状態を見極めることはしばしば難しい問題となっている。最近、SPring-8 において 1 keV 程度までの軟 X 線高分解能光電子分光が進展し、バルク成分が相対的に強調されて見えるようになってきたが、それでもなお表面電子状態からの寄与 (~3 割程度) を無視することはできない。軟 X 線領域では、観測できる深さは数 nm 程度であるが、例えば 10 keV で半導体の価電子帯を調べる場合、10 nm 程度の平均自由行程が得られ、より深い領域の情報が得られる。実際 HAXPES の主催者による要約を見てもバルクからの信号を「直読」できることが硬 X 線光電子分光の最大のメリットと認識され、そして期待されている。

これまで硬 X 線光電子分光が困難だったのは、真空紫外領域に比較してイオン化断面積が 2 桁~4 桁減少し、本質的に「暗い」ということがあげられる。またスペクトル形状を議論するのに十分な分解能を得るためには、分光技術と測定器技術がともに向上することが必要不可欠であった。HAXPES で何人かの invited speaker が言及したが、歴史的には、1974 年に Stanford の SPEAR で Lindau ら

が 8 keV の励起光を用いて金の 4f 準位 (Au 4f) の光電子スペクトルの測定に成功している。当時、分光された 8 keV の放射光強度は  $10^8 \sim 10^9$  photons/sec/cm<sup>2</sup> であり、Au 4f ピークの計数率は 25 count/sec であった<sup>1)</sup>。測定されたデータ点数から見積ると一つのスペクトルを測定するのに 20 時間以上かかったようである。その論文では、価電子帯や Au 4f よりもイオン化断面積が小さい内殻準位については測定不可能である、と書かれている<sup>1)</sup>。それから約 30 年が経過して、実験技術は著しく進歩した。SPring-8 の BL29XU では 2002 年春より理研、JASRI、広大放射光の共同研究により、5.95 keV の硬 X 線を用いた内殻および価電子帯光電子分光実験が行われている。SPEAR での実験に比較するとアンジュレータ光源で 2~3 桁程度のアドバンテージがあり、かつマルチチャンネル検出を基本とした電子エネルギー分析器の出現によって測定効率が格段に向上している。こうした進歩により、現在は、Lindau らの先駆的な実験と同等の Au 4f スペクトルであれば数分程度で測定可能となっている。かつては不可能であるとされた暗い内殻準位はもとより、価電子帯の測定についても高分解能かつ十分な統計精度で測定できる可能性が拓かれつつある<sup>2)</sup>。HAXPES では、SPring-8 BL29XU で測定された Si 酸化物、化合物半導体、ナノ粒子、酸化物超伝導体、強相関希土類化合物などの内殻準位および価電子帯の最新データが Y. Takata, K. Kobayashi, E. Ikenaga, A. Chainani, K. Shimada らにより報告された。SPring-8 以外では、C. Kunz 氏が ESRF ID32 で 3~14.5 keV の励起光を用いた Au の硬 X 線価電子帯光電子スペクトルを報告している。

HAXPES では、パネルディスカッションが初日の夕方にあり、10 keV において 10 meV の分解能を達成することの可能性が議論された。感触としては、すでに技術上の困難はほとんどなく、恐らくごく近い将来、実現するだろうということである。角度分解測定については、原理的な問題が指摘されているようだが、少なくとも高エネルギー分解能化が進めば、フェルミ準位近傍の微細な電子構造の議論が可能となり、光電子分光による物性研究に新しい展開が見込まれるだろう。次回の HAXPES 会議は日本で行なわれる予定である。この分野はこれから急速に進展すると期待される。現時点では、SPring-8 における硬 X 線高分解能光電子分光実験で先行している部分があるが、会議で報告されたとおり、2004 年中にはいくつかの施設で新しく硬 X 線光電子分光ビームラインが立ち上がってくる。次回の会議で報告されるこの分野の進展に注目したい。

#### 参考文献

- 1) I. Lindau, P. Oianetta, S. Doniach and W. E. Spicer: Nature **250**, 214 (1974).
- 2) K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, D. Miwa, T. Ishikawa, H. Nohira, T. Hattori, Y. Sugita, O. Nakatsuka, A. Sakai and S. Zaima: Appl. Phys. Lett. **83**, 1005 (2003).