

X線領域が活躍する物質科学 —静から動へ—

水木純一郎

関西学院大学理工学部 〒669-1337 三田市学園2丁目1番

■ 要旨

放射光からの硬 X 線は物質科学の発展に多大な貢献をしてきています。利用初期にあたる20世紀後半では、放射光の特長である高強度、指向性、偏光特性、エネルギー選択性、を利用して、それまで見えなかった物質の表面・界面構造、超高圧下での構造相転移、結晶欠陥構造などが次々に明らかになってきました。光源の進歩は目覚ましく、21世紀に入ると放射光 X 線の特長に、高輝度性、コヒーレント性が加わり、分子、原子、電子のダイナミックスが観測されるようになってきました。さらに、試料として理想結晶やモデル結晶ではなく、実材料を利用したオランダ計測が可能となってきており、放射光 X 線がこれまでの基礎研究から課題解決のプロープとしても利用されるようになってきています。本稿では、筆者が20世紀後半から現在までの間にかかわってきた放射光 X 線を利用した物質研究を概観し、将来の方向性を考えます。

1. はじめに

放射光 X 線は、気が付いてみれば、いろんな学問分野にその利用が広がってきており、これまで X 線では見えないだろうと思われていたものまで観察できるようになってきています。このため放射光 X 線は、他のプロープを脅かす存在になってきていると言えるかも知れません。中型の第三世代放射光源が様々な国で建設され、また X 線自由電子レーザーも LCLS (アメリカ) や SACLA (日本) 以外にも利用が始まっています。光源の高度化は留まることを知らず、これらを利用してどこまで科学・技術が発展していくのか予想するのが困難なほどです。

私が「放射光 X 線」という言葉を初めて知ったのが、1982年頃だったと記憶しています。その当時、私はカナダ (McMaster 大学)、アメリカ (Oak Ridge 国立研究所) で博士研究員をしており、中性子回折・散乱を利用した物性物理を専門に研究していました。ところが、Brookhaven 国立研究所 (BNL) の著名な中性子散乱研究者が、BNL に建設中の放射光施設 NSLS に移動したり、放射光に興味を持っているということが Oak Ridge にもうわさで流れてきており、「放射光 X 線」ってどんな X 線? と、気になり始めていました。このような時に、NEC 基礎研究所がつくば市の万国博覧会跡地 (西部工業団地) に移転し、KEK-PF に専用ビームラインを建設して放射光 X 線を利用した物質研究を開始するというで研究者を探していました。これが私の放射光 X 線に関わることになったきっかけでした。

本稿では、物質科学分野のほんの一部ではありますが、私が1985年以降、NEC 基礎研究所で半導体界面構造研究の静的な構造研究から始まり、現在おもに力を注いでいます非弾性 X 線散乱による電子や格子の動的な振る舞いに

関する研究を紹介いたします。対象とする物質は、すでに過去の興味のものになっているのがありますので、主に利用方法に重きに置いてご紹介し、放射光 X 線が今後とも物質科学にとってなくてはならないプロープであることを感じていただければと思います。

2. 半導体界面における再配列構造 —微小角 X 線回折法 (GIXD)¹⁾—

NEC に入社するまでは、半導体も放射光 X 線についてもほとんど知識がありませんでした。しかし、私と一緒に研究をすることになった秋本晃一氏 (現日本女子大) は、放射光 X 線定在波法²⁾で博士号を取得したばかりの新進気鋭の研究者、また上司となった松井純爾氏は、放射光 X 線トポグラフィーで半導体中の欠陥について多くの研究成果を上げている研究者で、共同研究者に恵まれた幸運な環境の中で研究が始まりました。

最初に注目したのが半導体界面です。p-n 接合をはじめ、金属/半導体、絶縁体/半導体接合など、ほとんどの半導体デバイスの動作は、接合界面での特性が決定していると言えるでしょう。また、量子効果デバイスや超格子半導体結晶では、界面を原子層レベルで制御することが要求されています。このことは、私が界面構造研究を始めた1985年から現在も変わっていないでしょう。このような「埋もれた界面」構造を観察する方法は非常に限られており、放射光 X 線を利用した微小角入射 X 線回折法 (GIXD) が威力を発揮したわけです。

2.1 半導体界面再配列構造の発見

物質の X 線に対する屈折率が、1 よりわずかに小さいため、表面に対して小さな臨界角で全反射が起こります。

この際、X線の物質への侵入深さは、例えば波長0.1 nmのX線に対してSiの場合、たかだか10 nm程度であり、バックグラウンドを与える基板からの散乱を減じた上で界面からの回折線を観測することができます。注目した物性は、金属/半導体接合で形成されるショットキー障壁(SBH)です。当時、アルミニウム(Al)を堆積する前のGaAs(001)表面再配列構造とSBHとの関係が議論されていましたが、これはおかしな話で、Al堆積後の界面構造を誰も観測していません。そこで、分子線エピタキシー(MBE)法で作成したAl/GaAs(001)界面に再配列構造が存在するのかを確かめるためにGIXD法を実施し、界面にも再配列構造が存在していることを初めて観測しました(Fig. 1)³⁾。SBHと界面構造との関係を明らかにすることはできませんでしたが、半導体界面にも表面と同じような再配列構造が存在することを示したことは大きかったように思います⁴⁾。

2.2 X線異常分散効果の利用 1: 表面・界面構造研究—DAFSへの発展—

放射光X線の特長として、入射X線エネルギーが可変ということが挙げられます。半導体界面構造研究を続ける中で、Si/B($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°/Ge_xSi_{1-x}(111)に出会いました。これは、 δ -ドーピングの可能性ある物質として研究されており、界面($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)構造を決定しようという研

究です⁵⁾。興味は、構造安定にGeがどのように働いているのか、ということです。そこで、Ge K-edge近傍の複数の入射X線エネルギーでGIXDを実行し、特徴ある2つの逆格子点 $\frac{2}{3}(\bar{2} 2 0)$, $\frac{4}{3}(\bar{2} 2 0)$ の回折強度のエネルギー依存性を測定しました。Fig. 2に見られるように、2つの逆格子点で異なった振る舞いをしていることがわかります⁶⁾。解析の詳細は参考論文⁶⁾を見ていただくことにして、それぞれのエネルギー依存性は、構造モデルから期待されるものと良い一致を示しています。定性的には、逆格子点 $\frac{2}{3}(\bar{2} 2 0)$ の結晶構造因子にはGeはプラスに、一方 $\frac{4}{3}(\bar{2} 2 0)$ にはマイナスで入っていることにより、それぞれ下に凸、上に凸のエネルギー依存性を示すことが理解されます。これをさらに発展させたのが、回折法と吸収分光法を融合させたDiffraction Anomalous Fine Structure(DAFS)法です⁷⁾。この方法は、ワシントン大学のL. Sorensenらのグループにより提唱されたもので、回折強度のエネルギー依存性を広域X線吸収微細構造(EXAFS)と同じ程度の領域で測定する方法です。先に示したSi/B($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°/Ge_xSi_{1-x}(111)の界面再配列構造に関与しているGeの局所構造解析にはうってつけの方法です。通常の方法でEXAFSを測定すれば、再配列構造に寄与しているGeの情報は、基板からのGeの情報に埋もれてしまいますが、再配列構造からの回折強度に注目していますので基板に邪魔されません。Fig. 3には、 $\frac{2}{3}(\bar{2} 0 2)$ 回折点

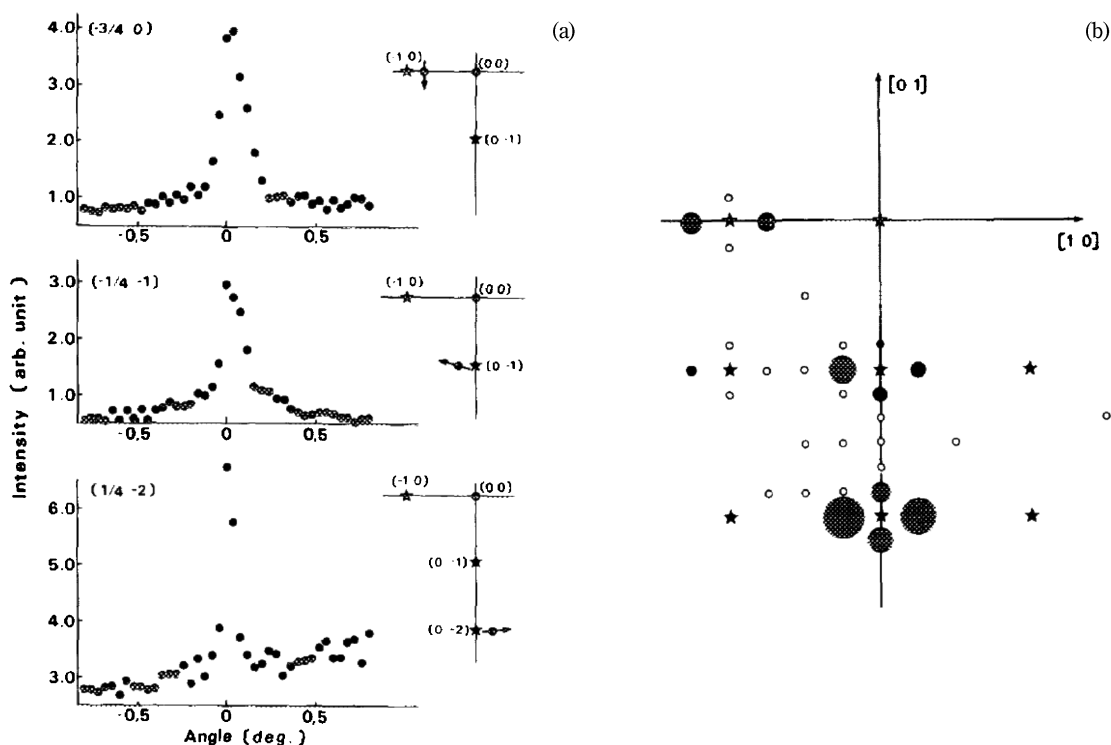


Fig. 1 (a) Experimental diffraction profiles at $(-3/4 0)$, $(-1/4 1)$, $(1/4 -2)$ reciprocal points in the Al/GaAs(001) interface. The direction of the scan in the reciprocal lattice space are indicated in the right-hand side of each figure. (b) Observed structure factor. The area of each solid circle is proportional to the intensity³⁾.

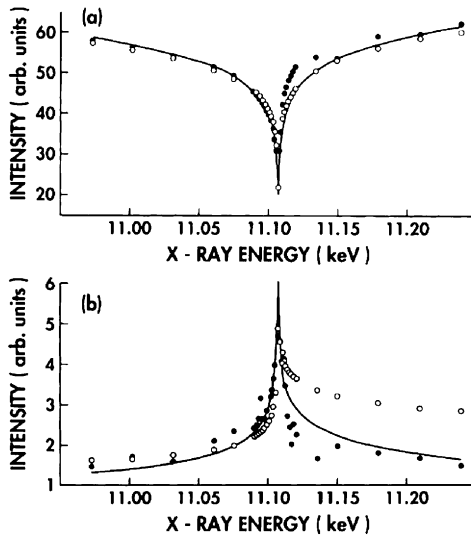


Fig. 2 Representative scans of intensity vs E for the reconstructed peaks (a) (hkl) = 2/3 ($\bar{2}20$) and (b) (hkl) = 4/3 ($\bar{2}20$). The data (solid circles) are the average of three scans for (a) and four scans for (b). The line is the fit by the MAD analysis. The open circles are the fit with the model structure⁶⁾.

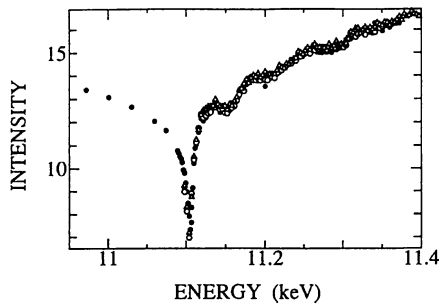


Fig. 3 Integrated peak intensity versus incident X-ray energy. Shown are three raw data sets⁸⁾.

のDAFSを示しています⁸⁾。回折強度にEXAFS振動が観測されているのがわかります。ここでは結果の詳細を述べることは致しません、X線異常分散効果を利用した界面の新しい局所構造解析法が確立したわけです。最近、DAFS法の全く新しい解析方法が、京大松原グループの河口氏（現APS（アルゴン国立研究所））によって開発されました⁹⁾。この方法は、クラマース・クロニッヒの関係を使って、回折強度から直接注目する原子の異常分散項を解析的に求める方法で、解析結果としてユニーク性の高いものが得られたことを付け加えておきます。

2.3 X線異常分散効果の利用2：DAFSの“兄弟”

当時、ダイハツ工業㈱の田中裕久氏（現：関西学院大学）から、「ほとんど劣化しない排ガス浄化触媒を開発したけれど、その科学的理由が解らないので実用ができない。機構を解明してほしい」という相談を持ちかけられました。この触媒は、アルコキッド法で調整されたPdとペロブス

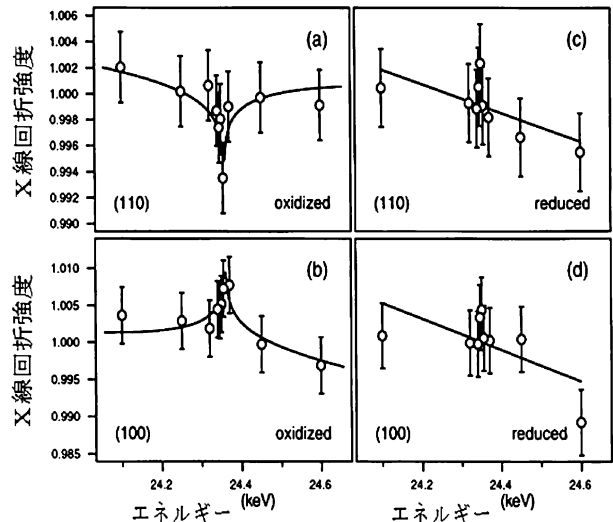


Fig. 4 Energy dependence of the intensity for (a): (110) and (b): (100) reflections near the Pd K-edge of the samples oxidized in air, and (c): (110) and (d): (100) reflections of the reduced in a hydrogen/nitrogen mixture¹¹⁾.

カイト型酸化物 $\text{La}(\text{FeCo})\text{O}_3$ （一般に ABO_3 と書く）の複合酸化物であり、耐久試験後の透過型電子顕微鏡による観察から触媒微粒子の肥大化が起こっていないことが明らかとなっていました、なぜ肥大化が起こらないのかが問題であり、これが解明されない限り実自動車への搭載はできないというわけです。疑問は、Pdは従来の触媒と同じようにペロブスカイト型酸化物に微粒子として担持されているのか、それともペロブスカイト型結晶に取り込まれ、ペロブスカイト型結晶のA-サイト、またはB-サイトに存在しているのか、です¹⁰⁾。そこでDAFSのアイディアを応用しました。ペロブスカイト構造のA-サイト、B-サイト、O-サイトの原子散乱因子をそれぞれ、 f_A, f_B, f_O 、とすると、結晶格子の(100)、(110)の結晶構造因子は、それぞれ $F(100) \propto |f_A - f_B - f_O|$ 、 $F(110) \propto |f_A + f_B - f_O|$ と表わされます。もしPd原子がペロブスカイト結晶の格子位置に存在していなければPdは回折強度には寄与しないので、(100)、(110)の回折強度はPdのK-吸収端近傍のエネルギーには依存せず一定です。ところがPd原子がB-サイトの位置に入っていると(100)回折強度はPd K-吸収端近傍では上に凸、(110)回折強度は下に凸となることが容易に理解できます。このような実験をDAFSの“兄弟”として、Diffraction Anomalous Near Edge Structure (DANES) とよびます。結果をFig. 4に示します。試料を酸化処理したもの（車のブレーキを踏んでいる環境）は、PdはB-siteに、還元処理したもの（車のアクセルをふかしている環境）は、ペロブスカイト構造の外にすることが解りました¹¹⁾。これで大まかなPdの振る舞いが明らかになったので、構造の詳細はXAFSで解析しましたが、このような簡単な実験でPdのサイトを明

らかにすることができました。Pd 微粒子の肥大化が起こらないのは、自動車排ガス環境が酸化・還元雰囲気を数ヘルツで行き来していることによって Pd が原子レベルでペロブスカイト結晶に出たり入ったりしているために大きくなる暇がない、というのが答えだと考えています。このような実験法は、基礎物性の理解にも役立ちました。遷移金属酸化物で議論されている電荷不均化の実態を明らかにした研究を紹介します。

CaFeO₃ は、ペロブスカイト構造中の B-site に Fe⁺⁴ を持ち、T_c~290 K 付近で Fe⁺³ と Fe⁺⁵ に電荷分離する相転移があるといわれていました。しかし、その後の光電子分光実験では、Fe の電荷には相転移前後で変化はなく、低温相は Fe 周りの酸素にホールが局在した状態であるという描象が提案されました。このような問題にも DANES が答えを出してくれました。T_c 以下の温度では、構造相転移に伴って異なったサイトを占める Fe(1), Fe(2) が存在するため、これまで禁制反射であった (1/2 1/2 1/2) 点において回折強度が現れます。f₁, f₂ を Fe⁺³ における異常分散項の実数項、虚数項、C を酸素からの結晶構造因子への寄与分、ΔE₁, ΔE₂ をそれぞれ Fe(1), Fe(2) における吸収端エネルギーの Fe⁺³ のそれからのずれとしますと、この逆格子点の回折強度の Fe 吸収端近傍でのエネルギー依存性は、

$$I \propto |f_1(E + \Delta E_1) - f_1(E + \Delta E_2) + i\{f_2(E + \Delta E_1) - f_2(E + \Delta E_2) + C\}|^2 \quad (1)$$

と表されます。この逆格子点での回折強度を Fe K-edge 近傍での DANES を測定し、実験データを ΔE₁, ΔE₂, C をパラメータとして Fitting を行い、Fig. 5 のような結果を得ました。それを理論のバンド計算と比較することにより、Fe の 3d 電子の数は、Fe(1) と Fe(2) でほとんど同じ

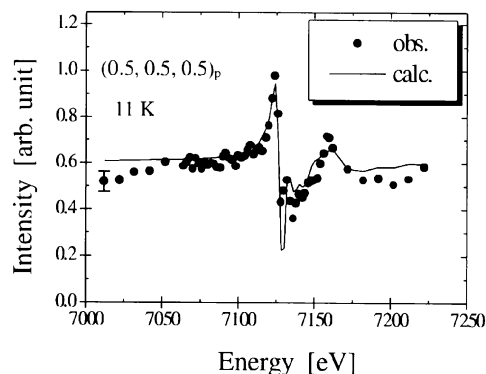


Fig. 5 Incident X-ray energy dependence of the intensity of (0.5 0.5 0.5) reciprocal point at 150 K. The line shows the calculated dispersion curve using the band theory¹²⁾.

であることが結論付けられました。すなわち、電荷分離は起こっていないことがわかりました¹²⁾。このほかにも X 線異常分散効果を利用した有名な研究として、村上洋一氏の軌道オーダーの観測があります¹³⁾。この研究は、放射光 X 線が、物質科学に大きなインパクトを与えたものとなっています。

3. In situ 実験—結晶成長—

半導体界面構造研究では、結晶成長し終えた試料の界面構造を見ていました。研究結果を原子層制御した結晶成長プロセスにフィードバックするためには、結晶が成長している様子をその場 (in situ) 観察する必要があります。そこで、原子層制御の結晶成長が可能な MBE 装置と表面回折計とを一体化した装置を開発しました¹⁴⁾。研究対象は化合物半導体の代表である GaAs に選びました。2000年初期には、デバイス応用を目指して量子井戸構造から量子

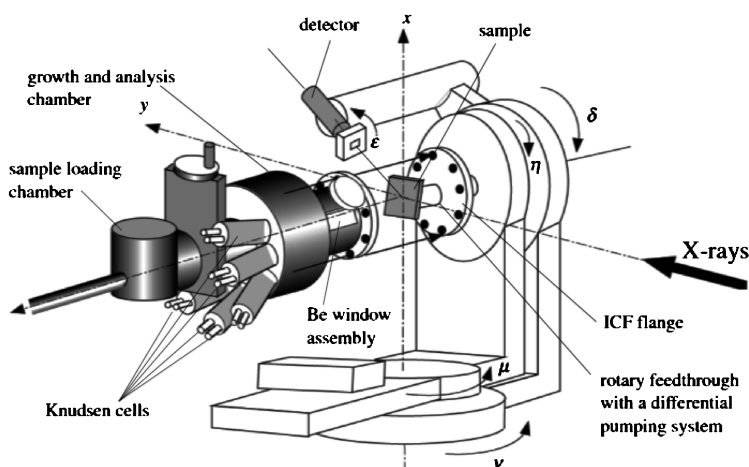


Fig. 6 Schematic picture of the (4+2) diffractometer with an additional axis to rotate the receiving slit about the normal of the slit plane (ϵ -axis). The MBE chamber is connected with the diffractometer at the ICF flange of the rotary feedthrough with a differential pumping system¹⁴⁾.

ドット構造にすることにより、量子化の次元を二次元からゼロ次元にすることが試みられていました。これに伴ってこれまでの歪、組成制御に加えてドットの高さ、サイズの制御が要求されるようになっており、さらに化合物であるためにSiなどと比べて組成の自由度が制御を困難なものにしています。このような背景から、対象をGaAsに決めたわけです。世界的にもX線を利用したGaAsのMBE成長のその場観察装置はなく、最近までドイツからのユーザーも受け入れていました。

我々が明らかにしなければいけないと考えた課題は、GaAsのデバイス応用に最も一般的に使われており、成長フロントである(001)表面の成長中に出現するc-(4×4)再配列構造の解明でした¹⁵⁾。GaとAsで全電子数が2個しか変わらないためにこれまで表面に形成されるダイマーがAs-AsなのかGa-Asなのか通常のX線回折実験では区別が困難でした。しかし、もうお分かりのように、X線異常分散効果を利用すれば簡単に問題解決です。入射X線のエネルギーをGaのK-吸収端近傍に選んだ表面X線回折実験をすることによりGa-Asダイマーであることが明らかになりました。Fig. 7は、c-(4×4)再配列構造を示すいくつかの逆格子点での回折強度を入射X線エネルギーの関数としてプロットしたものです。詳細な解析をするまでもなく、明らかに表面再配列構造を形成しているのは、As-Asダイマーではなく、Ga-Asダイマーです。これも放射光X線の特長が遺憾なく発揮された研究成果といえるでしょう。

我々はこの表面構造を成長フロントとしたInAs量子ドットの成長過程を9.6秒の時間分解能で*in situ*観察し、成長に伴うドット内の歪、高さの変化、それらの成長温度による違いを観測することに成功しました¹⁶⁾。Fig. 8では、成長温度がそれぞれ430°C、480°CのときのInAsドットの

歪や高さが成長とともにどのように変化していつているかを示しています。図上部の縦軸の値は、基板であるGaAsの格子定数で規格化したInAsの格子定数です。430°Cのデータを見てみると(Fig. 8(a))、成長開始から240秒まではInAsは二次元成長をしています。その後、臨界膜圧を越えた直後からドット成長が始まり400秒辺りまで約2 nmの高さのドットが成長しているのが解ります。さらに成長を進めるとドットが高く成長し始め、おそらく転位が導入されて歪が一部開放され格子定数の大きな部分がドット

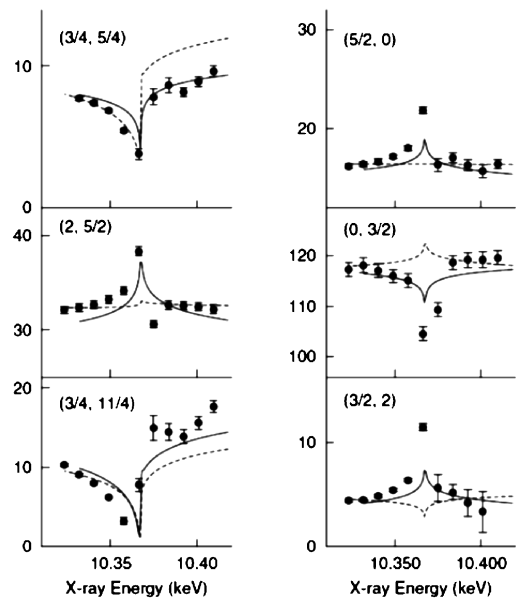


Fig. 7 X-ray energy dispersion of the structure factors of (H K) reflections. The circles are observed structure factors. The solid and dashed lines indicate the results from calculations when the Ga-As and As-As dimers are assumed, respectively¹⁵⁾.

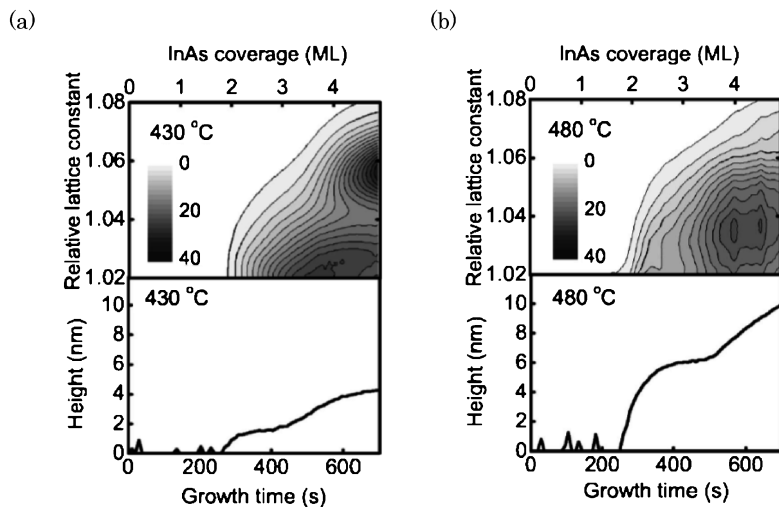


Fig. 8 Temporal evolution of strain distribution and height of InAs islands grown at (a) 430°C, and (b) 480°C. The contours are drawn on a linear scale.

ト内に存在するようになってきているようです。480°Cでの成長はこれとは異なっていることが見て取れます。(Fig. 8 (b)) このような観測からGaAsに限らず、半導体量子ドットの形状や組成、歪をコントロールするプロセスが開発され実デバイスに向けた材料創製へとつながることが期待できます。

4. 非弾性 X 線散乱 (IXS) —電荷のダイナミクス—¹⁷⁾

4.1 非共鳴非弾性 X 線散乱 (NIXS)

物質の電子に働いている相互作用は、物性・機能発現を制御しており最も重要な物理量です。電子の基底状態をじっくりと見てもそれにどのような相互作用が働いているのかわかりません。電子を揺すって見て(すなわち励起状態にして)初めて働いている相互作用がわかります。この方法が非弾性散乱法です。特に中性子線、電子線、X線をプローブとした非弾性散乱は、物質の素励起のエネルギー・運動量空間(ω, q -空間)の状態を知ることができるため非常に重要な実験手法です。非弾性散乱は、エネルギー ω_i 、波数ベクトル k_i のプローブが物質に照射され、それぞれ ω_f, k_f で散乱されたプローブを検出することによって、エネルギー、運動量保存則から物質に存在する素励起のエネルギー、運動量状態を観測するものです。プローブの種類を問わず、散乱断面積 $S(q, \omega)$ は、

$$S(q, \omega) \propto [V(q)]^2 \cdot \text{Im} \chi(q, \omega) \quad (2)$$

と表され、 $V(q)$ はプローブの種類に依存する物質との相互作用、 $\chi(q, \omega)$ は一般化された感受率で、X線の場合は電荷感受率となります。これは、

$$\chi(q, \omega) \propto -\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \quad (3)$$

と表され、物質において最も基本的な物理量である動的誘電関数 $\varepsilon(q, \omega)$ と直接関係しています。このため直接観測できる非弾性 X 線散乱はとって魅力的な実験手法であるといえるでしょう。しかし、物質の素励起を観測する X 線の非弾性散乱は、エネルギー分解能が $10^{-5} \sim 10^{-8}$ を必要とするため物性研究にはなかなか利用されませんでした。20世紀も終わりに来て第三世代の高輝度放射光 X 線光源の出現と分光結晶加工技術の進歩により、ついに meV 分解能の非弾性 X 線散乱が可能となったのです¹⁸⁾。以下に我々が NIXS で行った酸化物高温超伝導体の格子振動の観測を紹介します^{19,20)}。当時東北大金研の山田和芳グループは、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ のホール濃度 x が結晶の端から端で絶縁体領域からオーバードープ領域までカバーする単結晶の作成に成功しました。これを利用することによ

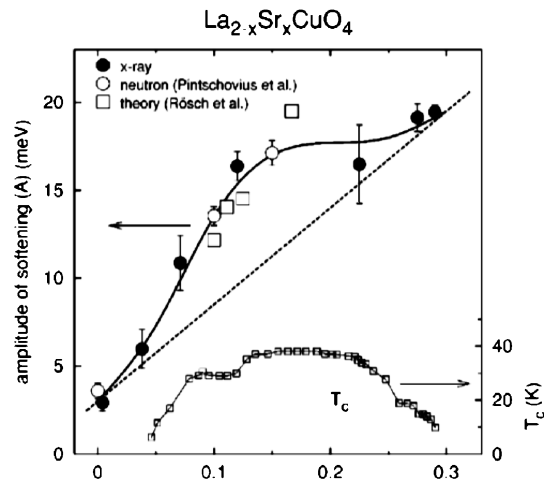


Fig. 9 Sr-doping (x) dependence of the amplitude of softening in the Cu-O bond-stretching vibration along [100] direction and the superconducting transition temperature in the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ system. Closed and open circles are the present x-ray data and the neutron data, respectively. Open squares are the calculation using a t - J model. Solid line is a guide to the eye, and the dashed line shows an expected linear dependence on x when there is no enhancement by the charge collective mode¹⁹⁾.

り、試料を入射 X 線に対して移動するだけで Cu-O 縦波バンド伸縮格子振動の分散関係のドーピング依存性を系統的に行うことが可能となりました。このような実験が可能なのは、非弾性 X 線散乱に用いる入射 X 線のビームサイズが $100 \mu\text{m}$ 以下だからです。詳細は割愛しますが、得られた重要な結論は次のようになります。 $Q = (3, 0, 0)$ から $Q = (3.5, 0, 0)$ に向かって Cu-O 縦波バンド伸縮格子振動のソフト化が観測されました。Fig. 9 は、観測されたソフト化 (meV) のホール濃度依存性を示しています。図には中性子非弾性散乱の結果 (○)²¹⁾ や、 t - J モデル計算結果 (□)²²⁾ も入れています。図で直点線は、キャリアを導入することによる遮蔽効果を仮定したものです。明らかに超伝導が出現するホール濃度領域で異常なソフト化が観測されており、この形は図に見るように、超伝導転移温度のホール濃度依存性と似ているのは偶然でしょうか？

4.2 共鳴非弾性 X 線散乱 (RIXS)

非弾性 X 線散乱の特長として、内殻励起による共鳴現象を利用することができ、共鳴非弾性散乱法が可能となります。この方法では、特定元素に起因した電荷励起状態を観測することができます。やはり銅酸化物高温超伝導体の研究に適用した例を紹介し、RIXS の魅力を伝えたいと思います。

K-edge RIXS のプロセスを Fig. 10 で説明します。入射 X 線エネルギーを Cu K-edge に合わせることで内殻の $1s$ 電子が双極子遷移で空の $4p$ 状態に励起されます (a)。中間状態として下部ハバードバンド (LHB) を占有

している電子が、主に $1s$ core hole とのクーロン相互作用で空の上部ハバードバンド (UHB) に励起され (b), 最後に入射 X 線によって励起された $4p$ 状態にいる電子が X 線を出射して $1s$ 状態に戻ります。このときの X 線のエネルギーは終状態を見れば分かるように, LHB→UHB に電子が励起されているので, 出射された X 線のエネルギーはその量だけ小さくなっています。さらに入射 X 線と散乱 X 線の運動量変化を観測することによって電荷励起のエネルギー・運動量状態が解析できるというわけです。Cu K-edge RIXS で観測した電子ドープ系酸化物超伝導体 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ の ω, q -空間での電荷励起状態を Fig. 11 に示します。この系はキャリアがドープされているので, 電荷励起としては, LHB(もう少し正確には, Zhang-Rice Singlet) から UHB へのバンド間励起と, UHB 内励起 (バンド内励起) の 2 種類が観測されることが期待されます。Fig. 11(a) は, 観測された電荷励起の運動量依存性を

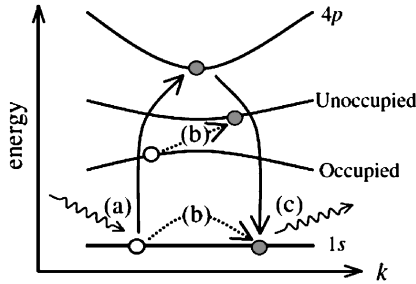


Fig. 10 Schematic picture of the Cu K-edge RIXS process. An incident photon is absorbed and the dipole transition $1s \rightarrow 4p$ is induced [process (a)], and through the intermediate state [process (b)], the photoexcited $4p$ electron returns to $1s$ and a photon is emitted [process (c)]¹⁷⁾.

を示しています。入射 X 線エネルギーは 8991 eV で, これは $1s \rightarrow 4p$ の共鳴エネルギーに対応します。ゾーンセンター $(0, 0)$ で観測されている約 2 eV の励起が, バンド間励起, また $(\pi, 0)$ 方向 (a-b 面の Cu-O 方向に対応), (π, π) 方向 (a-b 面の Cu-Cu 方向に対応) に分散を持って観測されている励起がバンド内励起です。また Fig. 11 (b) にはキャリア濃度 x を $0, 0.075, 0.15$ とした時のバンド内励起に関わる散乱強度の変化を示しており, キャリアが増えると共にその強度も増加しているのが観測されています。

また, 硬 X 線利用は, 高压下などの極端条件下での RIXS も可能であり, 我々は単結晶を対象とした RIXS 法を開発し (Fig. 12(a)), それを銅酸化物超伝導体の関連物質 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{41}$ の高压下での電子状態の変化の観測に成功しました²³⁾。成功のカギは, Fig. 12(b) に示すように, ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) からの散乱を試料直後にセットしたピンホールによってバックグラウンドを極力減少させることでした。Fig. 12(c) にゾーン・バンドリレーで 3 GPa の 2 eV 以下スペクトルの強度が増加しているのが解ります。これは圧力によってキャリアが発生し, バンド内励起が観測されるようになったからです。さらに多結晶を利用した RIXS も可能です。この場合, 共鳴, 非共鳴の発光分光法 (XES) と言われる場合があります。例えば, Fe 系超伝導体に応用した場合, $1s \rightarrow 4p$ に励起後, $3p \rightarrow 1s$ の発光 ($K\beta$) を観測することにより, Fe の局所磁性を通した電子状態の変化の様子を観測することができます²⁴⁾。このように, 高压下での電子状態を直接観測することのできる RIXS は大変魅力的な分光方法といえます。

さて, 本稿で私に与えられたテーマは, 硬 X 線の利用

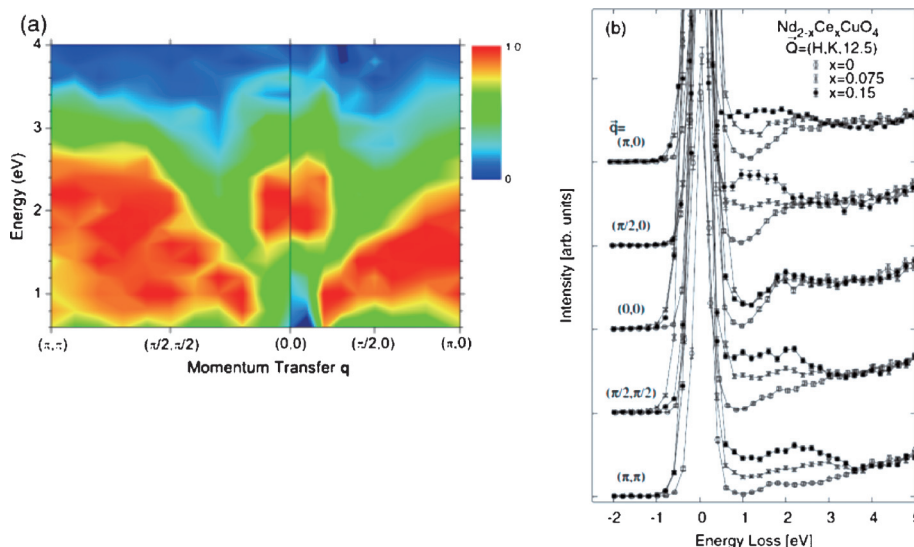


Fig. 11 (Color online) (a) Cu K-edge RIXS contour plot of intraband excitation in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ along $[\pi \pi]$ and $[\pi 0]$ directions. Quasi-elastic scattering and higher-energy components are subtracted. (b) Electron doping dependence of Cu K-edge RIXS spectra of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ¹⁷⁾. at several Q points shown in the figure.

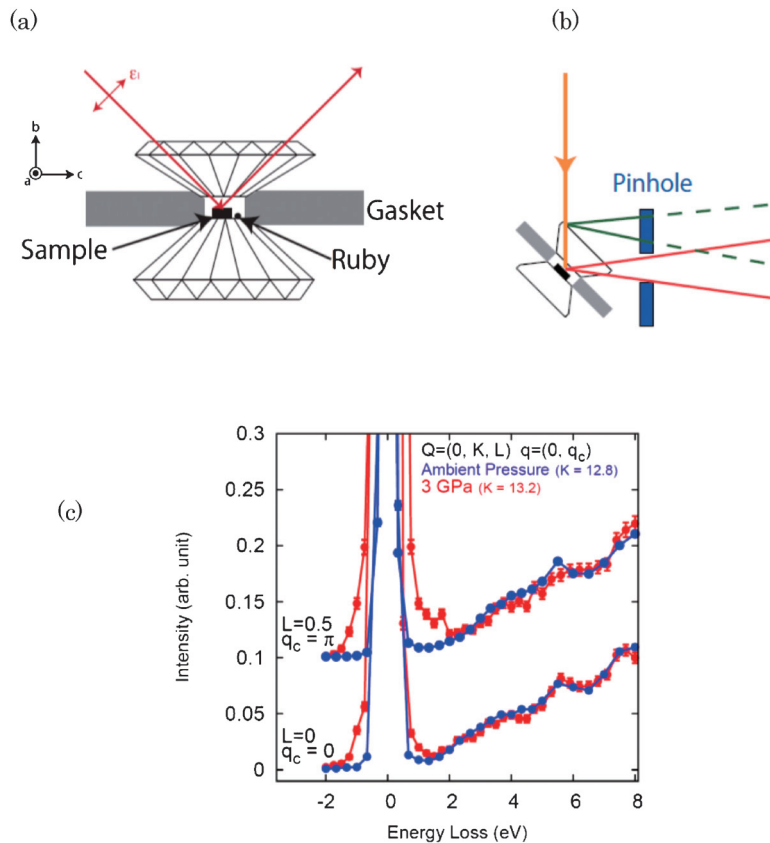


Fig. 12 (Color online) (a) Schematic of the DAC. Solid line through the upper diamond shows the practical optical pass. (b) Schematic of the effect of the pinhole placed after the sample. The pinhole acts as a collimator that blocks the scattering from a diamond anvil (shown dashed lines) and extracts the signal of interest scattered from the sample. (c) Raw RIXS spectra at the two momenta measured at 3 GPa and ambient pressure²³.

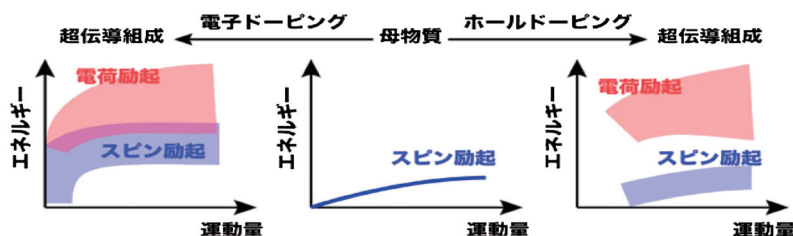


Fig. 13 (Color online) Summary of magnetic and charge excitations. The magnetic excitation in the hole doped system is similar to that in the mother system, on the other hand the electron doped system shows different from that.

ですが、軟 X 線を利用した共鳴非弾性散乱 (S-RIXS) の発展が目覚ましく、少しだけ紹介したいと思います。S-RIXS の大きな特長は、銅酸化物超伝導体の研究では(1) $2p \rightarrow 3d$ の励起を可能とするため、 d -band の状態を直接観測できる、(2)酸素 K-edge が利用できる、(3) RIXS プロセスの中間状態に軌道磁気モーメントを持つ $2p$ ホールが存在し、そのスピン-軌道相互作用のため磁気励起を観測できる²⁵、ことです。我々は(1)、(3)の特長を利用し、さらに中性子磁気非弾性散乱との相補性を利用することで、銅酸化物超伝導体で問題となっている電子ドーピングとホールドーピングの相図の非対称性の原因を探りました。その結果、磁気励起が、電子ドーピング系では電子の遍歴性が強くなって

おり、ホールドーピング系では母物質と同じように局在スピニ性が保存されていることを明らかにしました²⁶ (Fig. 13)。また、これまでホールドーピング系で、ホールのバンド内励起が観測されていませんでしたが、ホールが主に酸素の $2p$ 軌道に入ることを考えて、(2)の特長を使うことで観測することができました²⁷。このように、RIXS は今後も物質科学の発展に大きく寄与することが期待されます。

5. オペランド計測

最後に実材料を対象としたオペランド計測を紹介して私の責任を終えたいと思います。我々は、省エネルギー・低

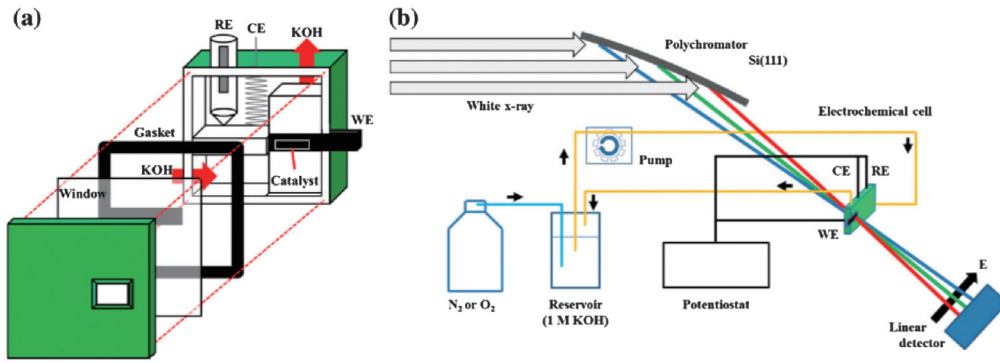


Fig. 14 (Color online) Schematics of (a) electrochemical cell and (b) CV-XAFS system. The KOH electrolyte in the electrochemical cell is circulated by a pump while wavelength-dispersive XAFS spectroscopy is performed simultaneously during CV measurements. Arrows labeled “E” show the direction of energy increase of incident and redispersed x-rays to and from the sample, respectively²⁸⁾.

炭素社会の実現は、持続可能な社会の構築には欠かせない世界的な課題となっていることを考え、その解決のための一つとして革新的二次電池の必要性を痛感しています。電池の動作原理は電気化学反応であり、反応の中心舞台は電極活物質や電極触媒です。これら開発のブレイクスルーには電気化学反応の原子・電子レベルでの基礎からの理解が必要と考えています。そこで我々は、電気化学反応計測の定番である電流-電圧測定法（Cyclic Voltammetry (CV) 法）と時分割吸収分光法を融合させた CV-XAFS 法の開発に取り掛かっています²⁸⁾。Fig. 14に CV-XAFS の試料セルと測定概念図を示し、Fig. 15に Pt を触媒とする酸素還元反応のオペラント測定結果を示します。実験は、酸素のない環境（酸素還元反応が起こらない）と酸素雰囲気下（酸素還元反応が起こる）で測定し、その差から反応の詳細を議論しています。紙面の都合上、詳細には触れませんが、多くの触媒研究者が理解していると考えられている Pt 触媒ですら、CV 測定だけではわからなかった新しい事実が得られています。今後は、新規電極活物質、触媒の電気化学反応での各種オペラント計測を進めていきたいと考えています。

6. おわりに

放射光硬 X 線を利用した、筆者の約30年間の物質研究を振り返ってみました。放射光源の進歩に引っ張られるようにその特長を利用した研究をするように心がけてきたつもりです。あらためて、名前を挙げることは致しませんが、これらの研究は多くのたいへん優秀な共同研究者に恵まれ、支えられてきたとつくづく思います。それらの方々への感謝の念に堪えません。ありがとうございました。

現在から将来に向けて、課題解決のための物質・材料研究のキーワードは、局所、不均一、ダイナミックスと考えています。平均情報ではなく、不均一を不均一のまま物性や機能発現している非平衡な状態の時間変化を観測するこ

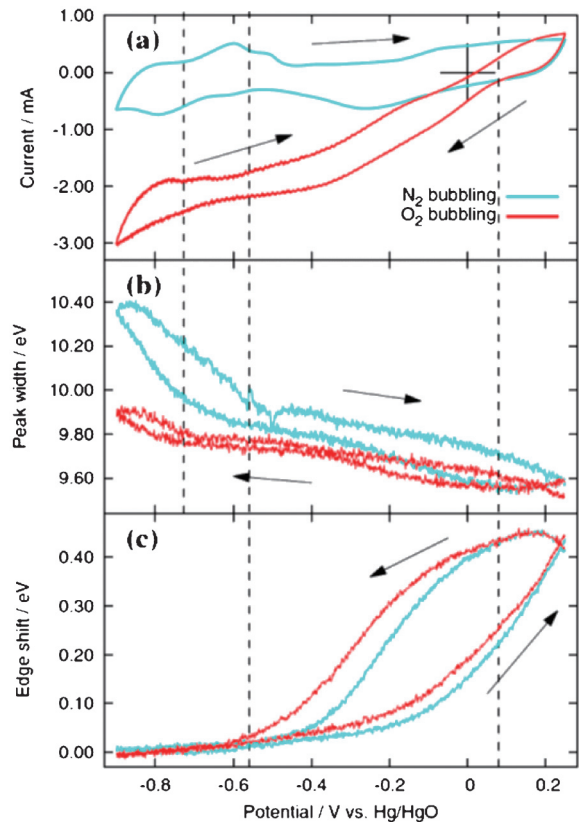


Fig. 15 (Color online) Results of CV-XAFS: (a) cyclic voltammogram, (b) width of the white-line peak, and (c) edge shift at 2 mV/s²⁸⁾.

とが課題解決に不可欠となってきています。これらを満足させてくれるのが、まだまだ光源が進歩している放射光 X 線です。今後がますます楽しみです。

参考文献

- 1) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho: J. Appl. Phys. **50**, 6927 (1979).

- 2) K. Akimoto, T. Ishikawa, T. Takahashi and S. Kikuta: J. J. Appl. Phys. **22**, L798 (1983).
- 3) J. Mizuki, K. Akimoto, I. Hirose, K. Hirose, T. Mizutani and J. Matsui: J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 31 (1988).
- 4) J. Matsui and J. Mizuki: Annual. Rev. Mat. Sci. **23**, 295 (1993).
- 5) K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Hirayama, J. Mizuki and J. Matsui: Appl. Phys. Lett. **56**, 1225 (1990).
- 6) D. J. Tweet, K. Akimoto, T. Tatsumi, I. Hirose, J. Mizuki and J. Matsui: Phys. Rev. Lett. **69**, 2236 (1992).
- 7) H. Stragier, J. O. Cross, J. J. Rehr, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik: Phys. Rev. Lett. **69**, 3064 (1992).
- 8) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin and T. Matsushita: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 203 (1993).
- 9) T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, K. Shimada, T. Ichitsuho, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara: J. Synchrotron Rad. **21**, 1247 (2014).
- 10) H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Kimura and K. Dohmae: Topics in Catalysis, Kluwer Academic, Plenum Publishers **16/17**, 63 (2001).
- 11) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto and N. Hamada: Nature **418**, 164 (2002).
- 12) T. Akao, Y. Azuma, M. Usuda, Y. Nishihata, J. Mizuki, N. Hamada, N. Hayashi, T. Terashima and M. Takano: Phys. Rev. Lett. **91**, 156405 (1-4) (2003).
- 13) Y. Murakami *et al.*: Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998), Y. Murakami *et al.*: Phys. Rev. Lett. **81**, 582 (1998).
- 14) M. Takahashi, Y. Yoneda, H. Inoue, N. Yamamoto and J. Mizuki: Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6247 (2002).
- 15) M. Takahashi and J. Mizuki: Phys. Rev. Lett. **96**, 05506 (2006).
- 16) M. Takahashi, T. Kaizu and J. Mizuki: Appl. Phys. Lett. **88**, 101917 (2006).
- 17) Review paper として, K. Ishii, T. Tohyama and J. Mizuki: J. Phys. Soc. Jpn. (Special Topics) **82**, 021015 (1-24) (2013).
- 18) A. Q. R. Baron, Y. Tanaka, S. Goto, K. Takeshita, T. Matsushita and T. Isahikawa: J. Phys. & Chem. Solid **61**, 461 (2000).
- 19) T. Fukuda, J. Mizuki, K. Ikeuchi, K. Yamada, A. Q. R. Baron and S. Tsutsui: Phys. Rev. B **71**, R060501 (2005).
- 20) K. Ikeuchi, K. Isawa, K. Yamada, T. Fukuda, J. Mizuki, S. Tsutsui and A. Q. R. Baron: Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 1594 (2006).
- 21) L. Pintschovius and M. Braden: Phys. Rev. B **60**, R15039 (1999).
- 22) O. Rösch and O. Gunnarsson: Phys. Rev. Lett. **92**, 146403 (2004).
- 23) M. Yoshida, K. Ishii, I. Jarrige, T. Watanuki, K. Kudo, Y. Koike, K. Kumagai, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei and J. Mizuki: J. Synchrotron Radiation **21**, 131 (2013).
- 24) Y. Yamamoto, H. Yamaoka, M. Tanaka, H. Okazaki, T. Ozaki, Y. Takano, J.-F. Lin, H. Fujita, T. Kagayama, K. Shimizu, N. Hiraoka, H. Ishii, Y.-F. Liao, K.-D. Tsuei and J. Mizuki: Scientific Reports **6**, 30946 (2016).
- 25) L. J. P. Ament, G. Ghiringhelli, Marco M. Sala, L. Braicovich and J. van den Brink: Phys. Rev. Lett. **103**, 117003 (2009).
- 26) K. Ishii, M. Fujita, T. Sasaki, M. Minola, G. Dellea, C. Mazzoli, K. Kummer, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, T. Tohyama, K. Tsutsumi, K. Sato, R. Kajimoto, K. Ikeuchi, K. Yamada, M. Yoshida, M. Kurooka and J. Mizuki: Nature Comm. **5**, 3714 (2014).
- 27) K. Ishii, T. Tohyama, S. Asano, K. Sato, M. Fujita, S. Wakimoto, K. Tsutsui, S. Sota, J. Miyawaki, H. Niwa, Y. Harada, J. Pelliciari, Y. Huang, T. Schmitt, Y. Yamamoto and J. Mizuki: Phys. Rev. B **96**, 115148 (2017).
- 28) S. Kusano, D. Matsumura, K. Asazawa, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka and J. Mizuki: Journal of Electronic Materials **46**, 3634 (2017).

著者紹介



水木純一郎

関西学院大学理工学部 学部長
E-mail: mastery@kwansei.ac.jp
専門：放射光 X 線構造物性研究

【略歴】

1980年東北大学大学院理学研究科博士課程修了（理学博士）。2011年4月より関西学院大学理工学部。現在に至る。

Materials Science advanced by X-rays — From static to dynamic —

Jun'ichiro MIZUKI School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University
2-1 Gakuen, Sanda, Hyogo 669-1337, Japan

Abstract Synchrotron (SR) X-rays in the hard X-ray region does great contribution for development of the materials science. In the late 20th century to be early in the use, surface/interface structures, phase transitions under high pressure, defects in the crystal, and so on, which had not been uncovered at that time were investigated by using advantages of SR X-rays, such as high flux, directivity, polarization property, and energy tunability. In the 21th century since the development of the SR source brought the advent of brilliance and coherence to the SR characters, the study of dynamics of molecules, atoms and electrons in materials have been accelerated by newly developed scattering and spectroscopic techniques. Furthermore, since operand measurements using real materials, not ideal and model crystals have been enabled to carry on the experiment, SR X-rays come to be used as a probe for not only the basic research, but also the problem solution type research. In this article, I will show the materials studies using SR X-rays which I was concerned from the late 20th century to the present, and look into the future.