

高輝度放射光で電子状態をさぐる — 光電子分光法 —

放射光利用で発展した光電子分光

物質に光をあてると、表面から電気を帯びた粒子が飛び出すことは古くから知られています。この現象のナゾは、1905年にアインシュタインにより解き明かされ、光電効果と呼ばれています。飛び出すのはイオン化で発生した電子（光電子：こうでんし）です。

光電子には、物質の性質（物性）を決めている電子状態情報がたくさんつまっています。そこで、エネルギーが $h\nu$ の単色の軟X線や真空紫外光を照射し、真空中へ飛び出す光電子の運動エネルギー

（ E_k ）を測定して、電子が物質中で結合していたときのエネルギー（ E_b ）を求め、酸化状態や結合状態、電子状態密度などを解析します（図1）。これが光電子分光法です。

1970年代の放射光利用で、共鳴光電子分光（プラスワン講座参照）の有効性が明らかにされました。その後1986年に始まった高温超伝導ブームは、光電子分光の測定・解析技術に大きな進歩をもたらしました。 $h\nu$ の中がせまいほど得られる情報も精密になります。SPring-8は高輝度であるため、他のどの放射光施設よりも $h\nu$ の中をシャープに切り出して光電子分光に利用できます。現在、4本のビームラインで10台の光電子分光装置が整備され、固体電子物性、表面反応、原子・分子分光、ナノテクノロジーなどの研究に使われています。

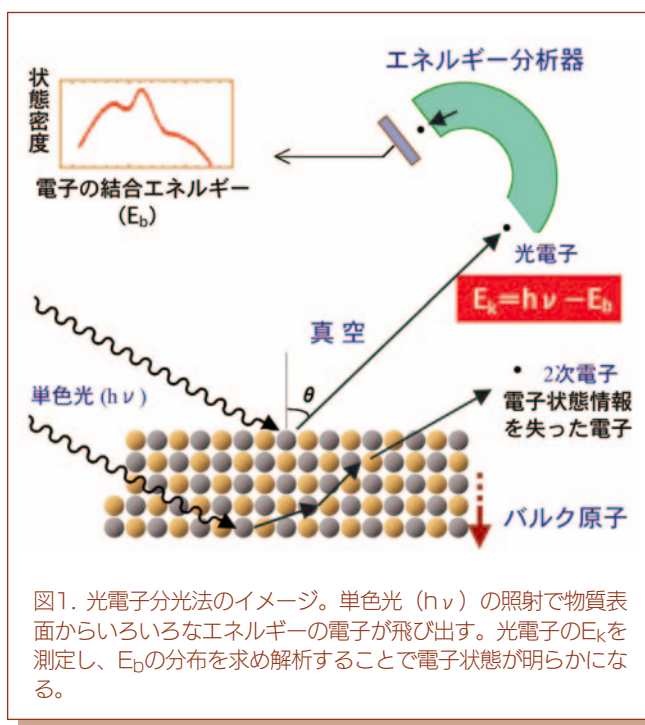
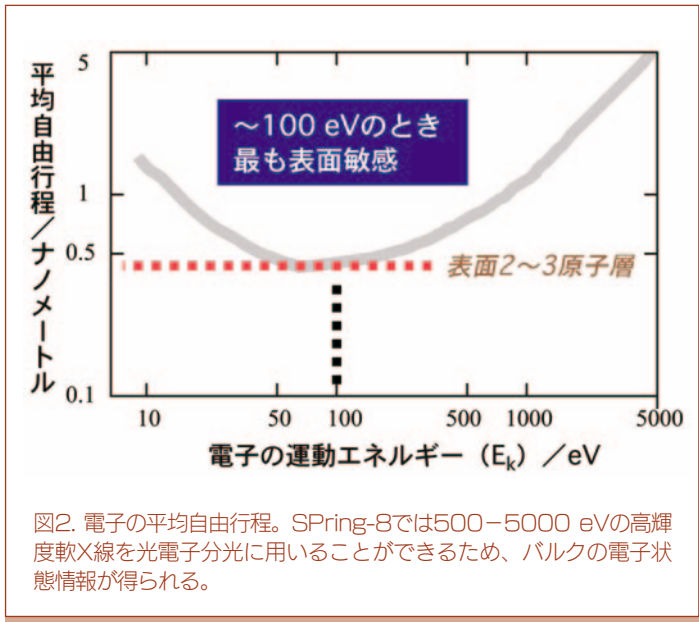


図1. 光電子分光法のイメージ。単色光 ($h\nu$) の照射で物質表面からいろいろなエネルギーの電子が飛び出す。光電子の E_k を測定し、 E_b の分布を求め解析することで電子状態が明らかになる。

光電子分光は表面敏感

表面原子からの光電子は、 $h\nu - E_b$ の運動エネルギーを得て表面を飛び出します。しかし、物質内部（バルク）で発生した光電子は、他の原子に次々と衝突して2次電子をつくり、初めの運動エネルギー情報を完全に失います。

電子が次の衝突まで進む距離を平均自由行程と呼びます。平均自由行程は、電子の運動エネルギーや物質の種類によって異なります。多くの固体では、運動エネルギーが100 eV位のときに、平均自由行程は最小値の0.5ナノメートル（1ナノメートルは1mの10億分の1）程度となります（図2）。すなわち、~100 eVの光電子は最



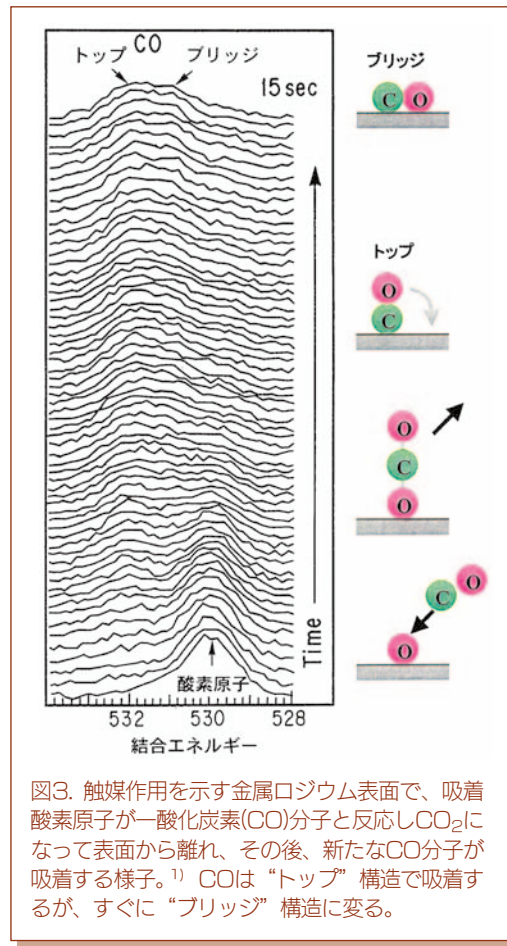
も表面の状態に敏感で、表面に特有の電子状態情報を与えます。放射光を用いると、 E_k が100 eVになるよう望みの $h\nu$ を利用できます。このため、放射光光電子分光は、触媒、薄膜、ナノテク物質などの表面電子状態を観るための強力なツールになるのです。

光電子分光の最大の懸念は試料表面の“よごれ”です。表面は活性が高く、吸着や反応によって容易に化学変化します。“よごれ”を防ぐため、宇宙空間と同じ真空度に保った金属容器内で、試料をへき開し保存するなどの工夫が必要です。

表面反応をリアルタイムで観測

時々刻々の変化をリアルタイムで追いかける、そんなことができれば反応過程の理解は大きく前進します。励起光に高輝度放射光が用いられるようになったことで、表面反応をリアルタイムで観測することができるようになりました。

図3はイタリアの軟X線高輝度放射光施設で観測された表面反応の例で、0.2秒毎に光電子スペクトルを測定してならべたものです。¹⁾ このスペ



クトル変化は、一酸化炭素 (CO) にさらされた金属ロジウムの触媒作用がどのように進むかに明確な解答を与えました。SPring-8でも、金属や半導体の表面酸化反応、高温反応などをリアルタイムで追いかけるため、さらに高速で光電子分光測定するための技術の開発を進めています。

SPring-8 が可能にした バルク対応光電子分光

価電子帯は物性を支配する電子状態を担っているので、ここを調べることが物性を解き明かすカギになります。表面の場合、まわりの原子数はバルクの半分になるため電子どうしの反発力が弱まって、電子の結合エネルギーはバルクの場合よりも少し大きくなります。表面敏感な光電子分光法は、バルク物性の分析に向かないと考えられてきました。ところが、SPring-8放射光はこの懸念を一掃しました。励起光に500–5000 eVの高エネルギー域の軟X線を用いることで E_k を大きくし、バルクの電子状態を調べることができるようになったのです。また、高輝度であるために、

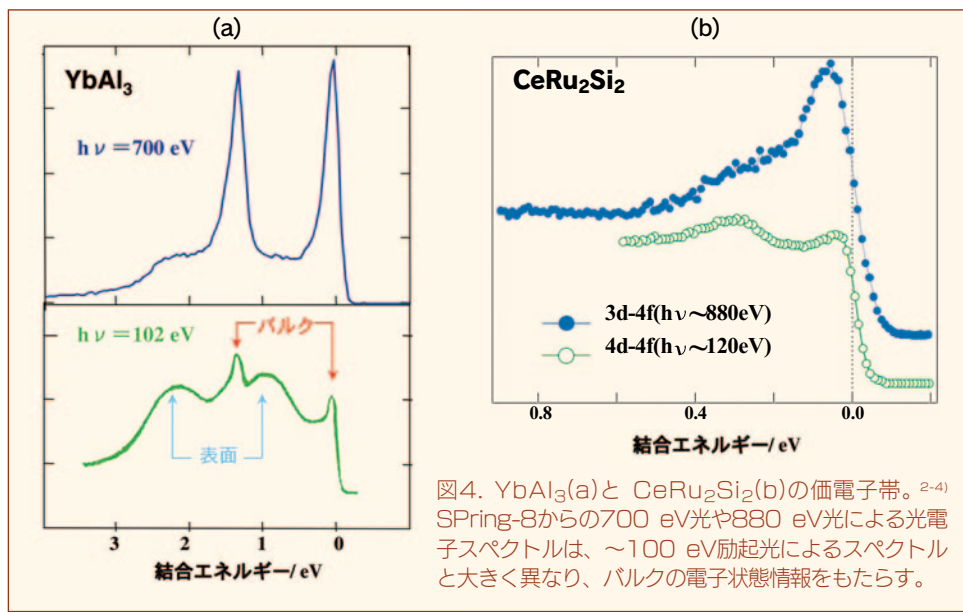


図4. YbAl₃(a)と CeRu₂Si₂(b)の価電子帯。²⁻⁴⁾ SPring-8からの700 eV光や880 eV光による光電子スペクトルは、~100 eV励起光によるスペクトルと大きく異なり、バルクの電子状態情報をもたらす。

高エネルギー軟X線利用でスペクトル強度が大きく低下するという欠点を補うこともできました。

図4(a)は、代表的な近藤物質* YbAl₃について、表面敏感な102 eV光とバルク敏感な700 eV光で測定した光電子スペクトルです。^{2,3)} 102 eV光で見られる二つの巾広いピークは表面原子の電子状態を反映しています。²⁾ これに対し、700 eV光ではほとんどがバルク原子の電子状態であることがわかります。³⁾ 図4(b)においても、Ce4d→4f共鳴 (120 eV光) よりもはCe3d→4f共鳴 (880 eV光) を採用することで、バルク敏感な電子状態が得られています。⁴⁾ 図4のデータは、他のバルク物性測定法で得られたデータともよく一致することが確かめられています。

さらなる高度化をめざして

新機能性物質やナノテクノロジーの研究開発を効率よく進めるためには、放射光光電子分光技術のさらなる高度化が必要です。そしてその一つは、微小な領域の情報を得るための顕微分光法の開発です。

超LSIや高密度記録材料 (磁性薄膜) などのナノ・デバイスにおける化学状態、磁性状態のマッピングに光電子顕微鏡 (図5) が大変有効であることが証明されました。国外の放射光施設では、15 ナノメートルの位置分解能で微小な領域を観察できる光電子顕微鏡が実用の段階に入っています。人工的に作られるナノスケール厚さの多層磁

性薄膜や、ナノスケールサイズのドット状記憶素子は、実用化が飛躍的に加速すると予想されます。このような微細な構造体の化学状態や磁性構造を解析し機能性をさらに高めるためには、高輝度放射光を用いる光電子顕微鏡観察が必要で、SPring-8ではそのための準備を進めています。

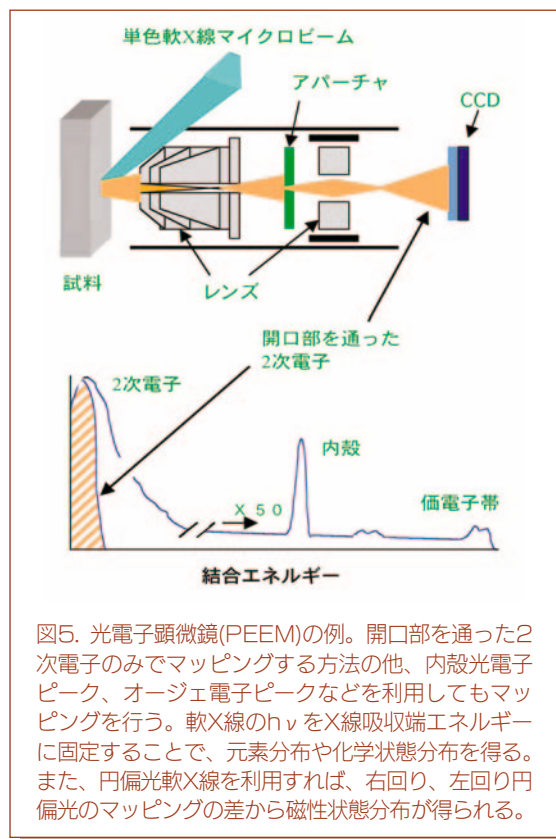
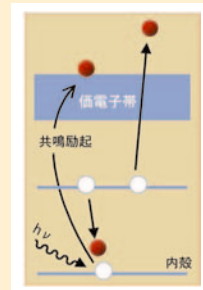


図5. 光電子顕微鏡(PEEM)の例。開口部を通った2次電子のみでマッピングする方法の他、内殻光電子ピーク、オージェ電子ピークなどを利用してマッピングを行う。軟X線の $h\nu$ をX線吸収端エネルギーに固定することで、元素分布や化学状態分布を得る。また、円偏光軟X線を利用すれば、右回り、左回り円偏光のマッピングの差から磁性状態分布が得られる。

プラスワン講座

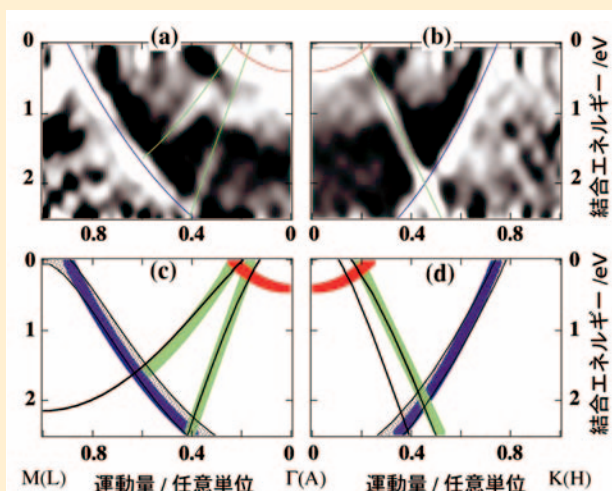
— 共鳴光電子分光 —

X線吸収端エネルギーに等しい $h\nu$ の光で励起(共鳴励起)すると、光電子スペクトルの強度が数倍～数10倍にもなります。外側の軌道からたくさんの電子がオーージェ効果*によりたたき出されるため、吸収端以外の $h\nu$ 光の照射ではノイズにかけられていた電子状態が見えるようになります。



— 角度分解光電子分光 —

電子の結合エネルギー、運動量、スピンは電子状態を表す大切な要素です。よく知られるように、電子は光励起により光子エネルギーを受け取りますが、電子の運動量は保存されます。この法則と、結晶表面に平行な運動量成分は結晶の内外で保存されるという仮説をもとに、結晶中の電子について、結合エネルギーと運動量(結合の方向)を解析するのが角度分解光電子分光(ARPES)です。光電子はあらゆる方向に放出されますが、ARPESではある特定の角度に放出された光電子のみを検出します。



— 263℃における超伝導体 MgB_2 結晶のバンド分散 ($h\nu$ は28 eV)。⁵⁾
 (a)、(b)は結晶表面の異なる方位で θ を変えて測定した光電子スペクトルからのピーク強度分布(明るいほど強度大)。(c)、(d)は、電子状態の理論計算から得られた(a)、(b)に対するバンド分散。実験と計算がよく一致している。(超電導工学研究所 内山裕士 主任研究員 提供)

結晶のように原子が規則正しく並ぶ空間では、電子軌道も空間的にくり返し構造となり、その空間構造は物性と密接に関わっています。光電子は軌道間の遷移に伴って放出されるので、光電子がどの結合軌道からのものかを知るためには、ARPESの測定が威力を発揮します。また、結晶の電子状態についてのコンピューターシミュレーションとも照し合わせます。図は、2001年に発見された超伝導体 MgB_2 結晶(臨界温度39K)の価電子帯について、結合エネルギーと運動量の関係(バンド分散)を調べたもので、 MgB_2 がBCS型超伝導体*であることを示唆しています。⁵⁾

用語解説

近藤物質

電気抵抗が温度低下とともに減少する通常の金属に対し、低温で電気抵抗の極小を示し、さらに低温になると抵抗が増加する物質。鉄などの磁性不純物を少量含んだ金、銀や、希土類元素を含むある種の合金などで認められます。

オーージェ効果

光電効果などによって内殻軌道の電子がたたき出されると、電子の空孔ができ、ここへ外側の浅い軌道から電子が落ちこみます。このとき、放出されるエネルギーを受け取って浅い軌道にある別の電子が飛び出す現象を指します。

BCS型超伝導体

結晶の格子振動を仲立ちとして、2個の電子間に引力が生じ、クーロン反発力に打ち勝って電子対(クーパーペア)を形成することで低温において超伝導状態となる物質。パーディーン(B)、クーパー(C)、シュリーファー(S)の3人が、理論的に説明することに成功しました。

参考文献

- 1) A. Baraldi et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 76, 145(1996).
- 2) L.H. Tjeng et al., Phys. Rev. Lett. 71, 1419(1993).
- 3) S. Suga and A. Sekiyama, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 114-116, 659(2001).
- 4) A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki and S. Suga, Nature 403, 396(2000).
- 5) H. Uchiyama et al., Phys. Rev. Lett. 88, 157002(2002).