

# ■第19回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

## 超高分解能軟 X 線発光分光を用いた磁性半導体の電子構造解析

小林正起 (高エネルギー加速器研究機構)

### 1. はじめに

軟 X 線発光分光 (SXES) は、内殻励起を引き起こすエネルギーを持つ軟 X 線を照射した後、試料から放出される光のエネルギー分析であり、特に吸収端近傍での X 線発光分光を共鳴非弾性散乱 (RIXS) と呼ぶ<sup>1,2)</sup>。Fig. 1 に SXES の励起・発光過程を示す。SXES の中間状態は内殻からの X 線吸収であり、終状態は伝導帯に一つの電子を価電子帯に一つの正孔を持つ。SXES の長所として、内殻励起を利用するため元素選択的であり、光のエネルギー ( $h\nu$ ) や運動量の損失から素励起に関する情報を得られ、偏光の利用により軌道の対称性やスピン状態を調べることができ、発光を検出するため検出長が深く、絶縁体から金属まで液体も含むあらゆる物質の電子構造を観測できる点などが挙げられる<sup>1,3-7)</sup>。これまで標準的な SXES のエネルギー分解能 ( $E/\Delta E$ ) は 2,000 以下であり、低エネルギー励起の観測にはより高い分解能が切望されていた。そして、2009 年にエネルギー分解能に関して大きな躍進があった。Swiss Light Source (SLS) にある軟 X 線

ビームライン ADDRESS では、5 m もの大きさを持つ発光分光器が完成し、分解能  $E/\Delta E > 10,000$  を達成することに成功した<sup>8)</sup>。その後、世界中で超高分解能発光分光器の開発が精力的に進められている。現在、SLS ADDRESS を除けば、SPring-8 BL07LSU に建設された“HORNET”は、超高分解能発光分光器を唯一実現している軟 X 線発光分光器である。本稿では、超高分解能を達成した分光器のデザインをどのように決定したか<sup>9)</sup>、また、HORNET で得られた成果の一つとして磁性半導体における RIXS 測定の結果<sup>10)</sup>について紹介する。

### 2. BL07LSU における超高分解能軟 X 線発光分光器の設計

SPring-8 BL07LSU の軟 X 線発光分光器 HORNET (Fig. 2(a)) は、350–750 eV のエネルギー範囲において超高分解能  $E/\Delta E \sim 10,000$  の達成を目標に、2007 年から建設が進められた<sup>9)</sup>。HORNET は全長 2.5 m のアーム長を有し、固体物質だけではなく溶液の測定を可能にするシス

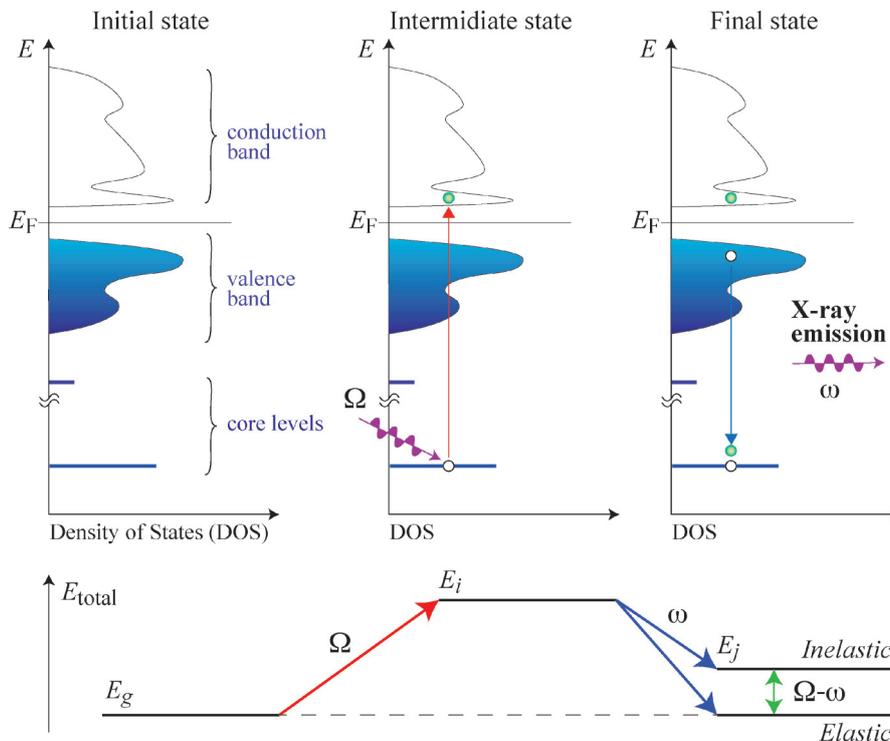
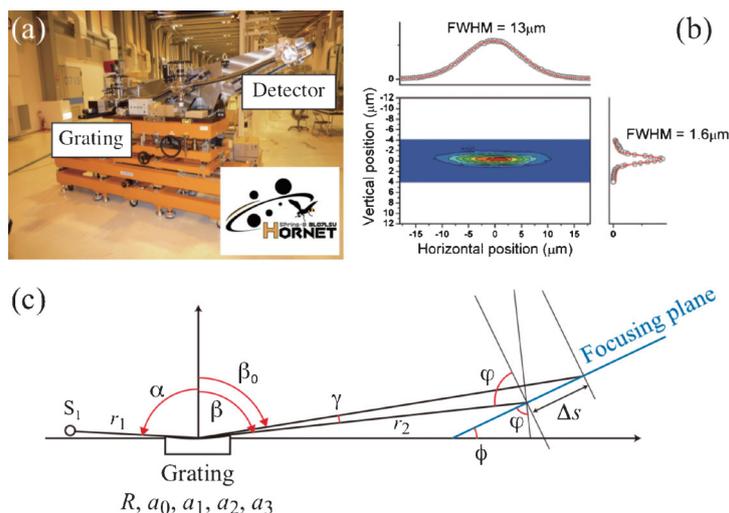


Fig. 1 (Color online) Schematic diagram of soft x-ray emission spectroscopy. (left) Initial state. (Middle) Intermediate state corresponding with the x-ray absorption. (Right) Final state of x-ray emission process.



**Fig. 2** (Color online) Ultrahigh resolution soft x-ray emission spectrometer HORNET at BL07LSU in SPring-8. (a) Picture of HORNET. (b) Measured focal spot of the incident beam at the sample position obtained for an exit slit width of  $40 \mu\text{m}$ . (c) Schematic diagram of optical system of the soft x-ray emission spectrometer.

テムを常設していることが特徴である。発光分光器のエネルギー分解能には、試料上でのスポットサイズ、入射光のエネルギー分解能、検出器、アーム長、回折格子、といった要素が大きく影響する。超高分解能の達成のため、HORNETでは、(1)入射光の試料位置における極限集光<sup>9)</sup>、(2)高効率・高分解能を備えた斜入射平面型分光器、(3)単純化された coma-free モード (コマ収差のない配置) の適用<sup>11)</sup>を重要な点として設計された。

(1)のスポットサイズの極限集光に関しては、水平方向と鉛直方向への2枚の集光ミラーを用いた K-B 配置を採用した。出口スリットから集光ミラーまでの距離を長く、ミラーから試料までの距離を短くすることで、150倍の光学縮小比を達成、横  $13 \mu\text{m}$  × 縦  $1.6 \mu\text{m}$  という極小のスポットサイズを実現した (Fig. 2(b))。

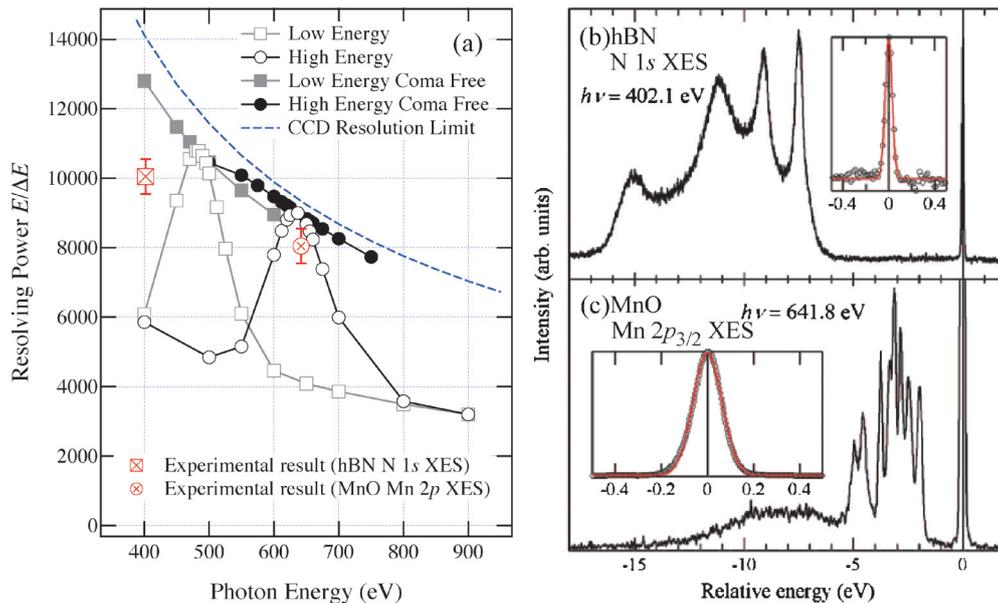
斜入射平面型分光器の設計に関して、Fig. 2(c)に分光器の概略図を示す。試料を発光点  $S_1$  として放出された光が、斜入射配置の回折格子で分光され、検出器で観測される様子を表している。円筒型等刻線間隔回折格子の場合、Rowland 円上に集光するために、集光面は曲率を持つ。ここでは、平坦な検出器の表面上での収差を減らすために、集光面が平面になる不等刻線間隔回折格子を用いた。回折格子の刻線  $n$  を不等間隔にすることで、Rowland 円が歪み、線形な集光面を実現することが可能となる。不等間隔回折格子の仕様は、円筒の半径  $R$  及び刻線密度  $n(w)$  で指定される；

$$n(w) = a_0 + a_1 w + a_2 w^2 + a_3 w^3 + \dots$$

ここで、 $a_i$  は刻線パラメータである。CCD 検出器に関して現状では、光子が検出器に入射した後に、入射表面から検出面に到達するまでに電荷雲の広がりが生じることが原

因で、そのピクセルサイズに依らず、検出器の空間分解能が約  $24 \mu\text{m}$  に制限されてしまう<sup>12)</sup>。HORNETでは、検出器の空間分解能制限と全アーム長 ( $r_1 + r_2$ ) が  $2.5 \text{ m}$  という制約の中で、(I)  $h\nu = 600 \text{ eV}$  でエネルギー分解能  $E/\Delta E = 10,000$ 、(II) 回転軸を持たない回折格子と検出器による簡便な調整機構、という要求を満たすよう、レイトレースにより分光器の仕様を決定した。レイトレースでは、刻線パラメータや  $r_1$  と  $r_2$  の比などの条件を固定して、発光エネルギーを変えることで、分解能曲線を見積もることができる。我々は、パラメータを変えて様々な条件下でレイトレースを行った結果、刻線パラメータ  $a_3$  のみを変化させることで、光学系の配置をそのままに、分解能曲線のピーク位置を変えられることを見いだした。そこで、広いエネルギー領域に適用するために、HORNETでは低エネルギー用と高エネルギー用の2つの回折格子を切り替えられるシステムを採用した。Fig. 3(a)に示すように、レイトレースから見積もられたこれら回折格子の分解能曲線は、それぞれ  $500 \text{ eV}$  及び  $650 \text{ eV}$  にピークを持ち、超高分解能となることが期待される。更に、コマ収差を補正する配置にすることで<sup>11)</sup>、CCDの空間分解能制限を考慮した限界曲線に近い性能が得られることが、レイトレースから示唆された (Fig. 3(a))。

回折格子の仕様決定や、K-Bミラーの設置などを経て、2010年にHORNETの性能評価を行った。Fig. 3(b), 3(c)は、HORNETにて得られた、hBNのN 1s発光スペクトル及びMnOのMn 2p発光スペクトルをそれぞれ示している。弾性散乱ピーク幅から見積もられた装置分解能は、N 1sにおいて  $E/\Delta E \sim 10,000$  ( $\sim 40 \text{ meV}$ )、Mn 2pにおいて  $E/\Delta E \sim 8,500$  ( $\sim 76 \text{ meV}$ ) となり、我々はHORNETにおいて世界最高水準の超高分解能の達成に成功した (Fig. 3(a))。



**Fig. 3** (Color online) Achievement of the ultrahigh energy resolution in the soft x-ray emission spectrometer HORNET. (a) Energy resolution of the spectrometer estimated by ray tracing using low- and high-energy gratings. The dashed line is the resolution limit determined by the limit of spatial resolution of the CCD detector. (b), (c) Performance of the spectrometer for N 1s edge of hBN and Mn 2p edge of MnO, respectively.

現在、数多くのユーザーが HORNET を利用しており、固体<sup>10)</sup>から液体<sup>13)</sup>、また触媒材料の Operado 測定<sup>14,15)</sup>、などの研究成果が報告されている。次に、成果の一例として、磁性半導体における RIXS 測定結果について述べる。

### 3. 磁性半導体 (Ga, Mn)As における RIXS による電子構造解析

III-V 族磁性半導体 (Ga, Mn)As は、1996年に日本で発見された、典型的な強磁性半導体である<sup>16)</sup>。この (Ga, Mn)As は、Mn の添加により強磁性を発現し、そのキュリー温度がキャリアであるホール濃度に比例することから、本質的なキャリア誘起強磁性体と考えられている<sup>17)</sup>。実際に、このキャリア誘起強磁性の特性を用いることで、新しい性能を有するデバイスの作製が報告されている<sup>18,19)</sup>。

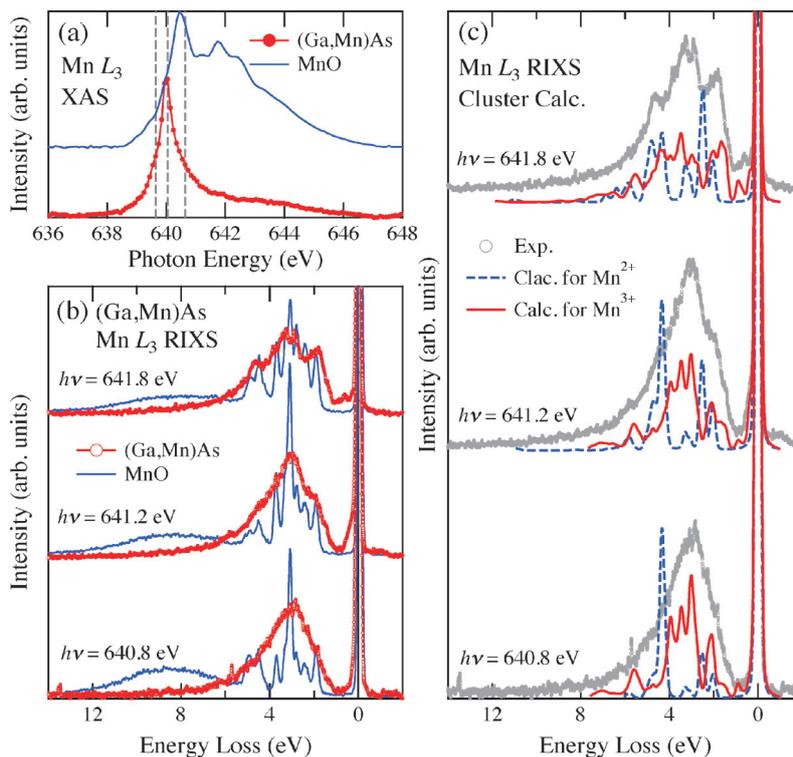
(Ga, Mn)As における強磁性の発現機構は、理論的・実験的に十年以上も議論が続いている<sup>20)</sup>。(Ga, Mn)As のキャリア誘起強磁性発現について、大きく分けて次の二つのモデルが挙げられている：一つは、キャリアが母体 GaAs のバンドの性質を持つ Zener  $p$ - $d$  交換モデル<sup>21)</sup>。この場合、GaAs のバンドがフェルミ準位をよぎっており、Mn はアクセプターとして働きその価数は二価と予想される。もう一つは、キャリアが Mn 3d 軌道由来の不純物バンドの性質を持つ不純物バンドモデル<sup>22)</sup>。この場合、Mn 3d 不純物バンドがフェルミ準位をよぎり、Mn の価数は三価と予想される。このことから、(Ga, Mn)As の強磁性発現機構

を明らかにするためには、電子構造に関する知見が重要と考えられる。RIXS スペクトルは、 $d$  軌道内での励起である  $d$ - $d$  励起や、 $d$  軌道と配位子との混成を通じた電荷移動励起を反映している。これらの励起を含んだ RIXS スペクトルを解析することで、 $d$  電子に関する詳細な情報を得ることが可能となる。

**Fig. 4 (a)** は、(Ga, Mn)As において蛍光収量法で測定された X 線吸収 (XAS) スペクトルを表す。光検出により得られたスペクトルは、酸化物を含まない、(Ga, Mn)As の電子構造を反映していることが見て取れる。よって、光を検出する RIXS では、表面の酸化物などの外因的な影響を受けず、本質的な情報が得られることが示唆される。

**Fig. 4 (b)** は、いくつかの励起エネルギーで測定された (Ga, Mn)As の RIXS スペクトルを表す。ここでは、参照として MnO のスペクトルを重ねている。MnO のスペクトルに着目すると、エネルギー損失 1~6 eV の領域にある  $d$ - $d$  励起を明確に分離するほど、エネルギー分解能が高いことが分かる。しかしながら、(Ga, Mn)As で得られた RIXS スペクトルは、分解能よりも幅の広い構造を示した。この結果は、Mn  $d$  軌道と配位子との混成による影響を反映しているものと考えられる。

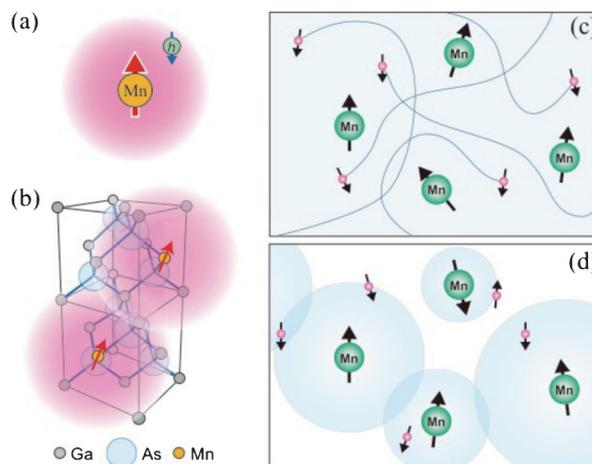
半導体内にドーパされた Mn は、配位子に四面体配位で囲まれたクラスターの構造を取っている。このクラスターの電子構造に対して、 $Mn^{2+}$  と  $Mn^{3+}$  の基底状態を仮定して、配置間相互作用を取り入れた計算を行った。配置間相互作用は、イオンの状態 ( $d^n$ ) に加え、配位子から電荷移動した状態 ( $d^{n+1} \underline{L}$ ,  $\underline{L}$  は配位子の正孔) を基底状態



**Fig. 4** (Color online) Mn  $L_3$  RIXS of the (Ga, Mn)As thin film. (a) Mn  $L_3$  XAS spectra. (b) Mn  $L_3$  RIXS spectra. The excitation energies are 639.6, 640.0, and 640.6 eV. The spectra of MnO are also shown as a reference. (c) Comparison of experimental RIXS spectra with configuration-interaction cluster calculations for Mn $^{2+}$  and Mn $^{3+}$  states.

に含め、共有結合性を取り入れることに対応している。XAS スペクトルとの比較では、Mn $^{2+}$  と Mn $^{3+}$  に対する計算結果で優位な差が見られなかった<sup>10)</sup>。Fig. 4 (c) は、クラスター計算結果と観測された RIXS スペクトルとの比較を表す。XAS とは対照的に、RIXS では Mn $^{2+}$  と Mn $^{3+}$  に対して計算で得られたスペクトル形状は大きく異なった。Mn $^{2+}$  に対するスペクトルは、実験結果と明らかに一致していないことが分かる。一方、ピーク幅の広がりを除けば、Mn $^{3+}$  の計算結果は、実験でのスペクトルに近いことが見て取れる。この時の Mn $^{3+}$  基底状態における電子状態の比は、 $d^4: d^5 \underline{L}: d^6 \underline{L}^2: d^7 \underline{L}^3 = 9\%: 68\%: 21\%: 1\%$  であり、電荷移動した状態 ( $d^5 \underline{L}$ ,  $d^6 \underline{L}^2$ ) が支配的であることが明らかとなった。

Mn  $3d$  と配位子の混成があり、電荷移動状態が支配的であることから、Mn イオンは、周りにホールキャリアを弱く束縛した、磁気ポーラロンの状態になっていることが予想される (Fig. 5 (a))。この磁気ポーラロンは、高温超伝導体における、Zhang-Rice 一重項と類似した状態である<sup>23)</sup>。二つの磁気ポーラロンが近くに存在した場合、Mn に束縛されたホールの軌道が重なることで、離れている Mn イオン同士の磁気モーメントが揃うと考えられる (Fig. 5 (b))。以上の結果から、(Ga, Mn)As におけるキャリア強磁性発現機構として、Fig. 5 (c) に示す自由なキャリアが磁気相互作用を媒介する描像 (Zener  $p$ - $d$  交換モデル)



**Fig. 5** (Color online) Origin of the ferromagnetism in (Ga, Mn)As. (a) Zhang-Rice singlet-like bound magnetic polaron around the doped Mn ion. (b) Schematic image of overlap among the magnetic polarons in (Ga, Mn)As. (c) Valence-band conduction model. (d) Mn  $3d$ -derived impurity band model.

よりも、Fig. 5 (d) に示す磁気ポーラロンのパーコレーションによる描像 (不純物バンドモデル) で理解できることを明らかとした。

#### 4. まとめと今後の展望

本稿では、軟 X 線発光分光器の超高分解能化するための設計、及び建設した軟 X 線発光分光器 HORNET を用いた磁性半導体 (Ga, Mn)As の電子構造に関する研究を報告した。(Ga, Mn)As における RIXS から得られた知見は、(Ga, Mn)As の高性能化や、理論モデルによる希薄磁性半導体の物質設計に貢献することを期待する。また、SXES を利用することで、Mn だけでなく他の磁性元素を含む磁性半導体の電子状態を明らかとし、スピントロニクス of 更なる発展につながることを期待する。SXES では、あらゆる物質の測定が可能である。実際に、HORNET では、固体から液体、触媒の Operando 測定まで様々な成果が報告されており、生体物質や溶質などの、これまで電子構造解析が行われていなかった系への更なる発展が大きく期待される。例えば、金属タンパク質中のヘム鉄は、磁性半導体における磁性イオンと類似しており、金属タンパク質の SXES 測定により、その機能を電子構造の観点から議論できると考えている。SXES の超高分解能化は、様々な素励起の観測を可能とし、将来、超伝導状態のギャップやスピン波励起などを議論できるエネルギースケールに到達すると思われる。今後は、強相関遷移金属酸化物薄膜、磁性半導体や金属タンパク質などを対象に、軟 X 線発光分光及び相補的な放射光分光を用いて、*in situ* 測定などを組み合わせて、物質の機能解明・機能創成を目指して研究を進めていきたいと考えている。

#### 謝辞

本研究は私が東京大学 工学系研究科に所属していた時の成果であり、多くの方々にご指導・ご支援を頂きました。軟 X 線発光分光器の立ち上げには、現場で指導して下さいました原田慈久准教授（現：東京大学 物性研究所）、このような得難い機会を与えて下さいました尾嶋正治教授には大変感謝しております。軟 X 線発光分光器の設計は、理研/SPring-8 との共同研究で行われ、堀川裕加研究員、徳島高研究員、辛埴教授には多くのご指導、ご協力を頂きました。BL-07LSU については、東京大学物性研究所の山本達助教、松田巖准教授に、ビームラインの光学系に関しては、JASRI 仙波泰徳 研究員、大橋治彦副首席研究員に大変お世話になりました。また、本研究は東京大学 理学系研究科の藤森研究室との共同研究であり、藤森淳教授には、学生時代から現在に至るまで、大変お世話になりました。議論に関しては、JAEA/SPring-8 の竹田幸治副主任研究員にご協力を頂きました。配置間相互作用を取り入れたクラスターモデル計算は、広島大学の田中新助教にお願いいたしました。高品質の磁性半導体薄膜試料

は、東京大学 工学系研究科の田中雅明教授よりご提供いただきました。本研究では、多くの学生やスタッフの方々によるご支援によるところが大きく、この場を借りて皆様に深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- 2) L. J. P. Ament *et al.*: Rev. Mod. Phys. **83**, 705 (2011).
- 3) F. Gel'mukhanov and H. Ågren: Phys. Rev. A **49**, 4378 (1994).
- 4) T. Tokushima *et al.*: Chem. Phys. Lett. **460**, 387 (2008).
- 5) O. Fuchs *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **80**, 063103 (2009).
- 6) F. Hennies *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104**, 193002 (2010).
- 7) J. Schlappa *et al.*: Nature **485**, 82 (2012).
- 8) G. Ghiringhelli *et al.*: Eur. Phys. J. Special Topics **169**, 199 (2009).
- 9) Y. Harada *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **83**, 013116 (2012).
- 10) M. Kobayashi *et al.*: Phys. Rev. Lett. **112**, 107203 (2014).
- 11) V. N. Strocov *et al.*: J. Synchrotron Radiat. **18**, 134 (2011).
- 12) G. Ghiringhelli *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **77**, 113108 (2006).
- 13) Y. Harada *et al.*: Phys. Rev. Lett. **111**, 193001 (2013).
- 14) H. Niwa *et al.*: Electrochem. Commun. **35**, 57 (2013).
- 15) D. Asalira *et al.*: Electrochem. Commun. **50**, 93 (2015).
- 16) H. Ohno *et al.*: Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
- 17) F. Matsukura *et al.*: Phys. Rev. B **57**, R2037 (1998).
- 18) H. Ohno *et al.*: Nature **408**, 944 (2000).
- 19) D. Chiba *et al.*: Nature **455**, 515 (2008).
- 20) T. Jungwirth *et al.*: Rev. Mod. Phys. **78**, 809 (2006).
- 21) T. Dietl *et al.*: Science **287**, 1019 (2000).
- 22) S. Ohya, K. Takata and M. Tanaka: Nat. Phys. **7**, 342 (2011).
- 23) F. C. Zhang and T. M. Rice: Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).

#### ● 著者紹介 ●



#### 小林正起

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所特任助教

E-mail: masakik@post.kek.jp

専門：固体物理、強相関電子系、軟 X 線発光分光、X 線磁気円二色性、X 線吸収分光、光電子分光、パルスレーザー堆積法

#### 【略歴】

2008年3月、東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修了、博士（理学）。

2008年4月～2010年3月東京大学大学院工学系研究科特任研究員。

2010年4月～2012年12月日本学術振興会特別研究員（PD）。

2013年1月より現職。