

真空紫外・軟 X 線放射光によるセラミックス関連材料の電子状態研究

— 広島大学放射光科学研究所の特色と最近の成果事例 —

Electronic-Structure Studies of Ceramic-Related Materials Using Vacuum-Ultraviolet and Soft-X-Ray Synchrotron Radiation at HiSOR: Facility Features and Recent Research Highlights

Key-words : Synchrotron radiation, Photoemission spectroscopy, Inverse photoemission spectroscopy, Soft x-ray absorption spectroscopy

島田 賢也

Kenya SHIMADA
(Research Institute for Synchrotron Radiation Science, Hiroshima University)

1. はじめに

広島大学放射光科学研究所 (HiSOR) は、紫外線から軟 X 線域の放射光を利用する小型放射光施設である¹⁾。セラミックスの結晶構造、局所構造、組織・欠陥などのバルクの性質の解析には X 線を用いた回折・散乱、吸収分光、イメージングなどが有力である。これに対し HiSOR では、紫外線から軟 X 線域の放射光を用いた光電子分光や軟 X 線吸収分光により、価電子帯、伝導帯、表面・界面、元素選択的な価数・スピン状態など、電子機能材料、半導体セラミックス、磁性材料、光機能材料、エネルギー関連材料の機能を担う電子状態の知見を得ることができる。さらに、逆光電子分光を組み合わせることで、物性に関わる包括的な電子構造解析が可能である。本稿では、HiSOR の概要と特色を紹介し、酸化物界面、層状半導体、銅酸化物高温超伝導体、交替磁性半導体の研究例を通じて、紫外・軟 X 線域放射光による精密電子状態解析がセラミックス関連材料の理解にどのように役立つのかを紹介する。

2. 施設概要

広島大学放射光科学研究所には、0.7 GeV、周長 22 m の小型放射光源 (HiSOR) があり、1997 年から 30

年近く運用を続けている (図 1)。HiSOR は小型放射光源の名称であるが、研究所の通称として広く用いられている。図 2 に HiSOR が発生する放射光のスペクトルを示す。HiSOR の 2 箇所直線部には、直線偏光アンジュレータ (Linear undulator) と APPLE-II 型可変偏光アンジュレータ (APPLE-II undulator) が設置されており、偏向電磁石 (Bending magnet) 部に比較して約 3 桁強い放射光を利用することができる。

放射光を実験装置に導く光学系をビームラインと呼ぶ。HiSOR の各ビームラインで利用可能な放射光エネルギー範囲は、BL-12 では 2 ~ 10 eV, BL-9A では 4 ~ 40 eV, BL-9B では 16 ~ 120 eV, BL-1 では 30 ~ 300 eV, BL-7 では 20 ~ 400 eV, BL-14 では 400 ~ 1200 eV となっている¹⁾。このように HiSOR では紫外線から軟 X 線域の放射光を用いた利用研究が中心である。放射光の説明を含めた HiSOR の紹介動画を研究所ウェブサイトから視聴できる¹⁾。

HiSOR ではとくに紫外線域の放射光を用いた先端的な計測技術の開発とその利用研究に特色がある。例えば BL-9A では、低エネルギー励起光を用いた世界トップレベルの高分解能角度分解光電子分光装置が設置さ

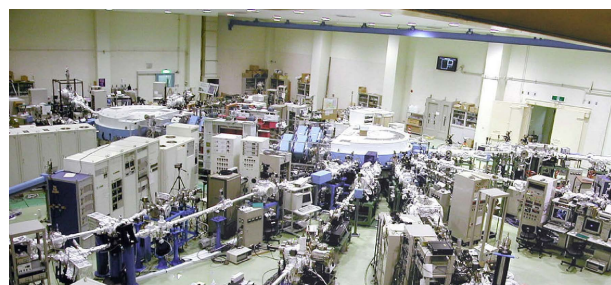


図 1 広島大学放射光科学研究所実験ホール。中央に小型放射光源 HiSOR があり、その周囲に放射光を分光し、測定装置に導くビームラインが設置されている。

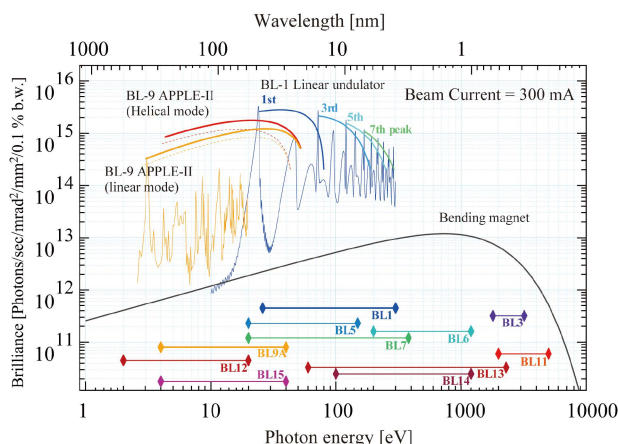


図 2 HiSOR の放射光スペクトルと各ビームラインで利用する放射光エネルギー範囲。

れ、酸化物高温超伝導体の研究に広く使われてきた²⁾。また、BL-9Bでは本研究所で開発された高効率スピン検出器を組み合わせた高分解能スピン角度分解光電子分光装置が設置され、トポロジカル絶縁体などの量子物質研究を牽引してきた^{2),3)}。一方、BL-12では真空紫外円二色性分光を溶液中の生体高分子の高次構造解析に初めて適用し、その手法が世界の放射光実験施設にも波及している⁴⁾。

HiSORは共同利用・共同研究拠点「放射光物質物理学研究拠点」に認定されており、内外に開かれた研究所である。2017～2023年の間に採択された共同利用・共同研究課題数は797、年平均114課題であり、海外からの課題申請と海外利用者は全体の約27%を占める。運転スケジュールとしては、月曜日が光源の調整運転、火曜日から金曜日までが利用運転となっている。利用運転は1日11時間、年間約155日である。見学希望、利用相談は随時受け付けているので、気軽にご連絡いただきたい¹⁾。

3. セラミックス試料計測の留意点

光電子分光(photoemission spectroscopy, PES)は、励起光の照射により試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを測定することにより、物質の占有電子状態を調べる手法である。さらに単結晶試料を準備して電子の放出角度から結晶運動量を求める角度分解光電子分光(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)を行うと、結晶構造の対称性に密接に関係するバンド分散やフェルミ面を実験的に可視化できる。一方、逆光電子分光(inverse photoemission spectroscopy, IPES)は、試料に電子を入射し、空準位へ遷移した際の発光を測定することで、非占有状態を調べる手法である。PESとIPESを組み合わせると、価電子帯から伝導帯までを実験的に明らかにできる。さらに光電子のスピンを分析するスピン角度分解光電子分光(スピンARPES)を行うと、スピン偏極したバンド構造を明らかにできる。非磁性体であっても、強いスピン軌道相互作用が働く系では波数に依存したスピン偏極が生じ、輸送特性や光応答などに影響しうる。こうしたスピン偏極電子構造を直接観測できることがこの手法の特色であり、密度汎関数理論(density functional theory, DFT)などによる計算結果と直接比較しながら物性の起源に迫ることができる。

一方、絶縁性の高いセラミックス試料の測定にはいくつか留意点がある。PES実験においては、表面帯電効果により、スペクトルのエネルギーがシフトしたりピークが広がったりするため、物性に関わる電子状

態の情報が得られなくなる。このため、バンドギャップが概ね1 eV以下程度のキャリアドープされた酸化物、半導体材料、金属基板上の酸化物薄膜、劈開により清浄表面が得られる層状半導体などが主な測定対象となっている。ただし、 CeO_2 (O 2p から Ce 4f 状態への光学的ギャップが約 3.0 eV) や $\text{c-Ce}_2\text{O}_3$ (Ce 4f から Ce 5d 状態への光学的ギャップが約 2.4 eV) などの絶縁体試料についても、薄膜単結晶を金属基板上にエピタキシャル成長させることで帯電効果を低減し、バンド構造を観測した例がある⁵⁾。電気的コンタクトがとれる基板によく定義された薄膜試料を作製できれば、バンドギャップが2 eVを超える絶縁体でも測定できる可能性はある。

軟X線吸収分光(X-ray absorption spectroscopy, XAS)については、元素ごとに吸収する光エネルギーが異なるため、元素選択的に化学結合状態を調べることができる。さらに円偏光放射光を用いれば、元素選択的にスピン角運動量や軌道角運動量を評価でき、各元素の温度に依存した磁化曲線や、外磁場を掃引したM-H曲線を描くことができる。ただし、絶縁性試料の場合、全電子収量法では帯電の影響を受ける場合があるため、試料形態や測定モードの選択が必要になることがある。

4. 成果事例

以下、酸化物や半導体などのセラミックス関連材料の研究事例を紹介する。

4.1 反強磁性酸化物 Cr_2O_3 薄膜とグラフェンの界面電子状態

Cr_2O_3 は反強磁性酸化物であり、磁気電気効果を示すことから、反強磁性メモリやスピントロニクス材料として注目されている。Houら⁶⁾は、 Cr_2O_3 /graphene界面に形成される電子状態をDFT計算で予測し、実際にこの界面を超高真空中で作製した。そして放射光を用いたARPESにより、O終端界面においてフェルミ準位近傍に新たな電子状態が現れることを観測した(図3)。DFT計算との比較により、この界面状態はCr由来のスピン偏極電子とグラフェンの伝導電子が混成した状態と解釈され、反強磁性酸化物の磁気情報をグラフェンへ伝える可能性を示す。この研究では、BL-1におけるARPESに加え、BL-14でのXASにより酸化物薄膜の化学状態を確認した。磁性酸化物と導電性材料の界面でどのような電子状態が生じるかは、酸化物スピントロニクスや磁気メモリ材料の開発にも有益な知見となる。

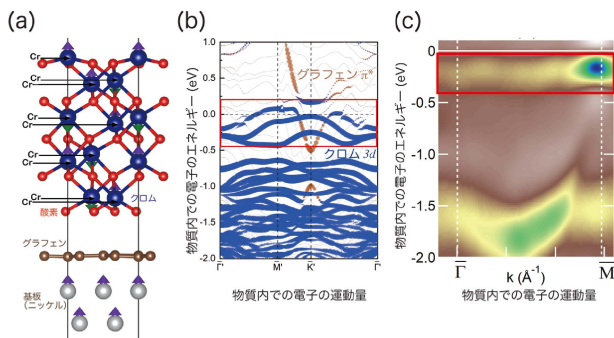


図3 (a)Cr₂O₃/graphene/Ni(111)の構造モデル. (b)DFT計算によるバンド分散. (c)放射光を用いたARPESの実験結果. フェルミ準位近傍にCr由来の電子状態とグラフェン由来の電子状態が混成することにより新たな界面電子状態が現れる((b)および(c)の赤枠部). Houらの論文⁶⁾をもとに一部改変して作成. Copyright 2022 Elsevier, with permission.

4.2 BiOI層状半導体：スピンARPESで見る隠れたスピン偏極

光触媒として注目を集めているBiOIは、I-Bi-O層がc軸方向に積層した層状半導体である。また、この物質はスピン軌道相互作用と結晶対称性によって特異なスピン偏極電子状態が生じる典型的な系でもある。Zhangらは、スピンARPESと理論計算を組み合わせ、スピン、運動量、層(図4(c)のsector αとsector β)の自由度が結びついた「スピン・運動量・層ロッキング」を初めて実験的に明らかにした⁷⁾。図4(a)はブリルアンゾーン境界のX点付近のバンド分散であり、②、③、④の波数で上向きスピンARPESスペクトルと下向きスピンARPESスペクトル、スピン偏極度を図4(b)に示す。②と④では、k_y方向のスピン偏極が符号を変えて約80%に達するのに対し、k_x方向はほぼゼロである。これは波数空間においてヘリカルなスピントクスチャをもつことと一貫している。一方、ゾーン中心付近では結晶の非共型対称性によりスピン偏極がほぼ消失することが示された。巨視的には反転対称性をもつ非磁性半導体であっても、局所的な反転対称性の破れや層構造に由来して観測可能なスピン偏極が現れることを示している。この研究は、通常の磁化測定では見えない「隠れたスピン偏極」を直接可視化し、結晶対称性に基づいてその起源を理解できることを明らかにした。

4.3 銅酸化物高温超伝導体：ARPESから見えるCuO₂面の電子状態

銅酸化物高温超伝導体は、二次元的なCuO₂面をもつ電子機能性酸化物である。HiSORではBi系銅酸化物を中心に、高分解能ARPESによる電子状態研究が長く行われてきた。Iwasawaらは、酸素同位体置換

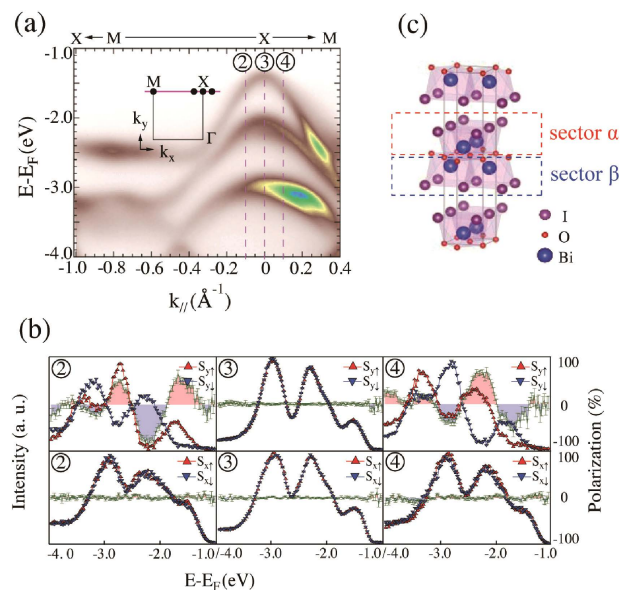


図4 (a)BiOIのX-M方向のバンド分散. (b)上向きスピンおよび下向きスピンの光電子スペクトルとスピン偏極度. 上の段および下の段はそれぞれk_yおよびk_x方向に平行なスピンを分析. (c)BiOIの結晶構造. Adapted with permission from Ref. 7). Copyrighted by the American Physical Society.

したBi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}を低エネルギーARPESで測定し、ノード方向のバンド分散の折れ曲がり構造に同位体シフトが現れることを明らかにし、電子-格子相互作用が高温超伝導に参与していることを実験的に検証した⁸⁾。また、Yamasakiらは低エネルギー励起光によりBi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}のノード準粒子の散乱率や多体相互作用を詳しく調べた⁹⁾。2025年には、Miyaiらが過剰ドーピング(Bi,Pb)₂Sr₂CuO_{6+δ}において、超伝導の起源となる多体相互作用を反映した自己エネルギーの温度依存性を解析し、奇妙な金属状態における多体結合定数を定量評価した¹⁰⁾。図5は、実験で得られたARPESスペクトルと抽出された自己エネルギーを取り入れたシミュレーションを比較したものである。さらにIdetaらは、三層系銅酸化物Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}において、極めて低いドーピング状態にもかかわらず最内層CuO₂面はノード方向に金属的な準粒子が現れる「ノード金属」状態になっていることを見出した¹¹⁾。このようにCuO₂面の枚数、局所環境、キャリア濃度によって、超伝導・磁性などの物性を担うCuO₂面の電子状態は大きく異なる。銅酸化物高温超伝導体は、酸化物のもつ特異な量子物性がさまざまな形で表れる材料であり、これを制御し応用につなげるためには、結晶構造だけでなく、CuO₂面の電子状態の精密解析にもとづく物性の理解が基礎となる。

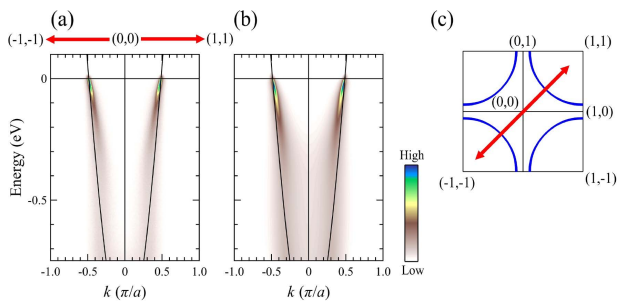


図5 (a)過剰ドーブ (Bi,Pb)₂Sr₂CuO_{6+δ}のARPESスペクトルのイメージプロット. 実線は一電子バンド分散のシミュレーション結果. (b)自己エネルギーを入れたARPESスペクトルのシミュレーション結果. (c)フェルミ面の模式図. Miyaiらの論文¹⁰⁾より一部改変して作成. CC BY 4.0ライセンスに基づき使用.

4.4 交替磁性体 MnTe の占有・非占有電子状態

MnTe はバンドギャップが 1.5 eV 程度の半導体であり, 近年「交替磁性体 (altermagnet)」として大きな注目を集めている. Martuza ら¹²⁾は, MnTe (0001) 単結晶の表面処理条件を確立したうえで, ARPES を行い, $\bar{\Gamma}$ 点近傍の正孔的バンド分散を観測した. その結果は, DFT+U 計算とよく整合する. 図6は共鳴 PES および共鳴 IPES により占有・非占有 Mn 3d 状態を抽出し, それを DFT+U 計算と比較した結果である. 占有電子状態側の Mn 3d ピークエネルギーが理論と実験で大きく異なっており, 占有状態側では多体相互作用が顕著に効いていることを示唆している. 自己エネルギーを含めた解析により, p-d 混成効果が顕著な占有状態側では強い繰り込みが生じるが, 非占有状態の Mn 3d ↓状態はバンドギャップで Te 5p 状態と隔てられているため緩和プロセスに制限がかかり, 自己エネルギー効果が小さいと解釈された. このようにバンドギャップがあっても, 適切な表面処理と帯電制御ができれば, 磁性半導体のバンド構造と相関効果を実験的に検証することができる.

謝辞 本研究を進めるにあたってお世話になった共同研究者の方々に深く感謝致します.

文 献

- 1) 広島大学放射光科学研究所ウェブページ. <https://www.hsrc.hiroshima-u.ac.jp> 施設紹介動画「広島大学放射光科学研究所」. https://www.youtube.com/watch?v=hYX8K_afPRg&t=6s (2026年4月閲覧).
- 2) 谷口雅樹, 加速器, 19, 69-77 (2022); 谷口雅樹, 放射光, 36, 87-91 (2023).
- 3) T. Okuda, K. Miyamoto, H. Miyahara, K. Kuroda, A. Kimura, H. Namatame and M. Taniguchi, *Rev. Sci. Instrum.*, **82**, 103302 (2011).
- 4) K. Matsuo and K. Gekko, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 675-689 (2013).
- 5) T. Duchon, M. Aulická, E. F. Schwier, H. Iwasawa, C.

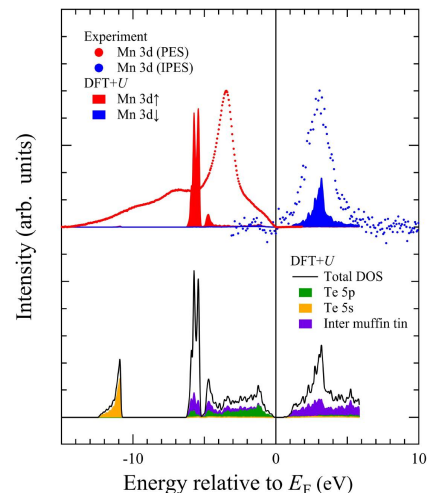


図6 交替磁性体 MnTe(0001) 単結晶の共鳴光電子分光および共鳴逆光電子分光の結果. 上のグラフの赤丸と青丸はそれぞれ実験的に得られた Mn 3d スペクトルの占有状態側 (PES) と非占有状態側 (IPES) を表す. 比較のため DFT+U 計算結果を示す. 下のグラフは DFT+U 計算結果であり, 全状態密度, Te 5p および Te 5s の部分状態密度, マフィンティン間の状態密度を示す. Martuza らの論文¹²⁾より一部改変して作成. CC BY 4.0 ライセンスに基づき使用.

- Zhao, Y. Xu, K. Veltruská, K. Shimada and V. Matolín, *Phys. Rev. B*, **95**, 165124 (2017).
- 6) X. Hou, M. Wumiti, S. Kumar, K. Shimada and M. Sawada, *Appl. Surf. Sci.*, **594**, 153416 (2022).
 - 7) K. Zhang, S. Zhao, Z. Hao, S. Kumar, E. F. Schwier, Y. Zhang, H. Sun, Y. Wang, Y. Hao, X. Ma, C. Liu, X. Wang, K. Miyamoto, T. Okuda, C. Liu, J. Mei, K. Shimada, C. Chen and Q. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **127**, 126402 (2021).
 - 8) H. Iwasawa, J. F. Douglas, K. Sato, T. Masui, Y. Yoshida, Z. Sun, H. Eisaki, H. Bando, A. Ino, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, S. Tajima, S. Uchida, T. Saitoh, D. S. Dessau and Y. Aiura, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 157005 (2008).
 - 9) T. Yamasaki, K. Yamazaki, A. Ino, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, A. Fujimori, Z.-X. Shen, M. Ishikado and S. Uchida, *Phys. Rev. B*, **75**, 140513 (R) (2007).
 - 10) Y. Miyai, S.-i. Ideta, M. Arita, K. Tanaka, M. Oda, T. Kurosawa and K. Shimada, *Phys. Rev. Research*, **7**, L012039 (2025).
 - 11) S.-i. Ideta, S. Adachi, T. Noji, S. Yamaguchi, N. Sasaki, S. Ishida, S.-i. Uchida, T. Fujii, T. Watanabe, W. O. Wang, B. Moritz, T. P. Devereaux, M. Arita, C.-Y. Mou, T. Yoshida, K. Tanaka, T.-K. Lee and A. Fujimori, *Nat. Commun.*, **16**, 9470 (2025).
 - 12) K. G. Martuza, Y. Kumar, H. Yamaguchi, S. Kumar, M. Arita, H. Sato, S.-i. Ideta and K. Shimada, *Materials*, **18**, 3103 (2025).

筆者紹介



島田 賢也 (しまだ けんや)

1996年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻修了. 博士(理学). 2010年より広島大学放射光科学研究所教授, 2024年より広島大学放射光科学研究所長. 専門は放射光を用いた光電子分光による超伝導体・磁性体の電子構造の研究. [連絡先] 〒739-0046 広島県東広島市鏡山 2-313 広島大学放射光科学研究所 E-mail: kshimada@hiroshima-u.ac.jp