

ADRESS の現状と SLS 滞在記

小林正起 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻
 東京大学放射光連携研究機構兼務
 日本学術振興会特別研究員 (PD) 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

要旨 近年、軟 X 線発光分光の分野においてエネルギー分解能の飛躍的な向上が達成され、分子における振動励起や固体における電子、磁気及び格子に関わる低エネルギー励起についての情報を軟 X 線発光分光から得ることが可能となった。本記事では軟 X 線発光分光におけるエネルギー分解能のブレークスルーの発端となった Swiss Light Source の ADRESS ビームラインの軟 X 線発光分光装置と、ADRESS のもう一つのエンドステーションである新しい軟 X 線角度分解光電子分光装置を紹介する。最後に、海外滞在を通じて得た著者の所感を述べる。

1. はじめに

私は 2011 年 4 月より、Swiss Light Source の軟 X 線ビームライン ADRESS に日本学術振興会特別研究員として滞在し、現在、軟 X 線発光分光装置について学びながら強相関電子系を中心とした研究を行っています。本記事では、前半に ADRESS の装置について紹介し、後半は海外における研究活動を通して私が感じた外国と日本との違い等の所感を述べます。ADRESS ビームライン自体に関しては既に論文として公開されておりますので¹⁾、ここでは実験手法と各エンドステーションを中心に紹介いたします。後半は、海外での研究活動に至った経緯やスイスでの仕事や生活を紹介します。特にこれから留学を考えている学生や博士研究員の方々に、海外での研究生活の様子を少しでも伝えられればと思います。

2. ADRESS ビームライン

軟 X 線は 100–2000 eV 程度のエネルギーを持つ X 線であり、このエネルギー範囲には磁性や強相関電子系の主役となる開殻構造を持つ 3d 遷移金属の 2p 内殻準位や酸素及び窒素等の軽元素の 1s 内殻準位が存在しており、金属絶縁体転移や超伝導並びに巨大磁気抵抗などの特異な物性を示す 3d 遷移金属を用いた化合物の物性研究において非常に重要なエネルギー領域である。日本における KEK Photon Factory に代表される、真空紫外–軟 X 線領域の輝度が高い中型の放射光施設はヨーロッパにも多く存在している：イギリスの Diamond、フランスの SOLEIL、イタリアの ELETTRA、ドイツの DESY-HASYLAB、スイスにある Swiss Light Source (SLS) などが例として挙げられる²⁾。さらに現在は台湾の National Synchrotron Radiation Research Center (TPS) とブルックヘブンの National Synchrotron Light Source (NSLS-II) で約 3 GeV の第 3

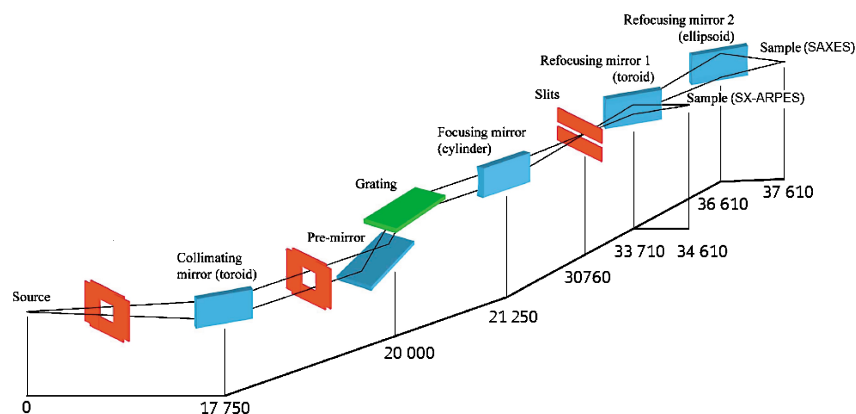


Fig. 1 Optical layout of the ADRESS beamline¹⁾.

世代放射光施設の建設が進められている。

スイスにある Paul Scherrer 研究所の放射光施設である SLS には全部で12のビームラインがあり、ADDRESS (ADvanced REsonance Spectroscopy) はそのうちの一つの軟X線専用ビームラインである。このビームラインではAPPLE II型の挿入光源³⁾を採用しており、縦横の直線偏光に加えて左右円偏光を利用することができる。Fig. 1にADDRESSの光学系の概略図を示す¹⁾。エネルギー分解能に関する回折格子は、現在、刻線間隔が800 line/mmのものが主に使用されており、1 keVにおいて分解能 $E/\Delta E > 10\,000$ (Cu L吸収端で100 meV以下)が達成されている。ADDRESSは軟X線発光分光 (Super Advanced X-ray Emission Spectrometer: SAXES) と軟X線光電子分光 (Soft X-ray Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy: SX-ARPES) の2つのエンドステーションを有している。これらのエンドステーションは連結した形になっており、それぞれに対して再集光ミラーが備えてある。下流にある軟X線発光分光装置での実験の際には、軟X線光電子分光装置のマニピレータ及び再集光ミラーを退避させることで光を下流まで通す仕様になっている。再集光ミラーは特徴的なHexapod (Oxford-FMB社製)と呼ばれる六本足の台で制御されており (Fig. 2)、その精度は並進移動に対して1 μm 、回転移動に対して1 mradと高精度でかつ位置の再現性も良く、エンドステーションの切り換え時に行う再集光ミラーの調整にはほとんど時間が掛からない。再集光後の試料上でのスポットサイズは、SX-ARPESで $34 \times 74 \mu\text{m}$ 、SAXESで $3.9 \times 52 \mu\text{m}$ となる¹⁾。

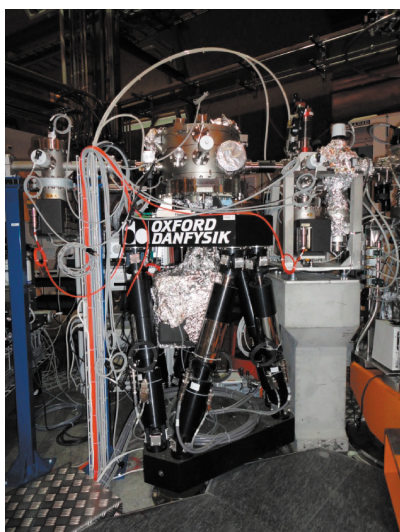


Fig. 2 Hexapod machine (Oxford-FMB) in ADDRESS beamline. The refocusing mirror is in the vacuum chamber on the machine.

¹⁾ この値はレイトレースによる計算値であるが、発光分光装置でほぼ計算通りのエネルギー分解能及び強度が得られていることから、現実的な値と大きな差はないと考えられる。

ADDRESSでは将来的により刻線密度の高い回折格子の導入による更なるエネルギー分解能の向上が計画されている。

3. エンドステーション I : 軟X線発光分光装置 SAXES

軟X線発光分光 (Soft X-ray emission spectroscopy: SXES) は内殻励起の後に試料から放出される発光を分光する実験手法であり、特に内殻共鳴を利用した共鳴非弾性X線散乱 (Resonant inelastic X-ray scattering: RIXS) では元素選択的な部分状態密度や電子相関に関する情報を得ることが可能である⁴⁾。RIXSの原理図をFig. 3に示す。中間状態は内殻準位から非占有準位へのX線吸収に対応し、終状態は価電子帯に正孔を伝導帯に電子を励起した状態となる。RIXSでは、元素選択的な占有部分電状態密度に加えて、偏光利用による軌道の対称性^{5,6)}、およびマグノンや分子振動による低エネルギー励起について調べることが可能である⁷⁾。SXES及びRIXSの利点として、物質からの発光を観測するので絶縁性に関係なく固体から液体や気体まであらゆる物質が測定対象となること、発光軟X線の長い脱出深さ (物質に依存するが $\sim 100 \text{ nm}$ 程度) による高いバルク感性、試料周りの外場印加といった自由度の高さ及び低エネルギー励起の観測が挙げられる。同様に電子状態に関する情報が得られる光電子分光と比べた時のSXESのデメリットとして、SXESは吸収 \rightarrow 発光という二次過程であるために比較的スペクトルが複雑になること、標準的なエネルギー分解能が $E/\Delta E < 2500$ 程と低いことが挙げられる。

SLSのSAXES⁸⁾ (Fig. 4) では発光分光器を巨大化する

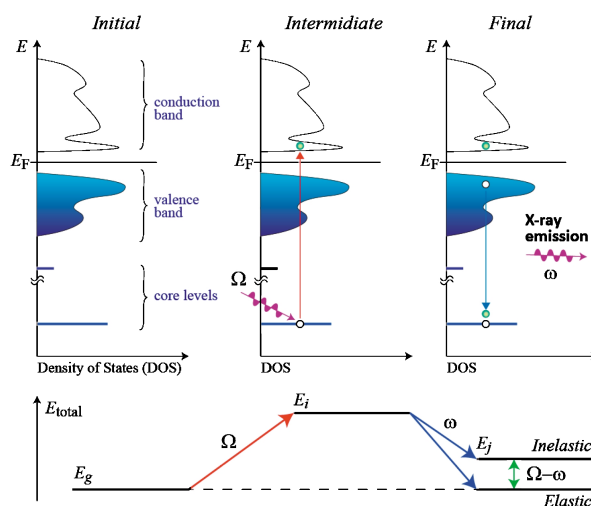


Fig. 3 Schematic diagram of RIXS process. Top left: the initial (ground) state. Top middle: the intermediate state corresponding to X-ray absorption from core-level to unoccupied state. Top right: the final state (in the case of inelastic process). Here, Ω and ω are energy of incident photon and emitted photon, respectively.

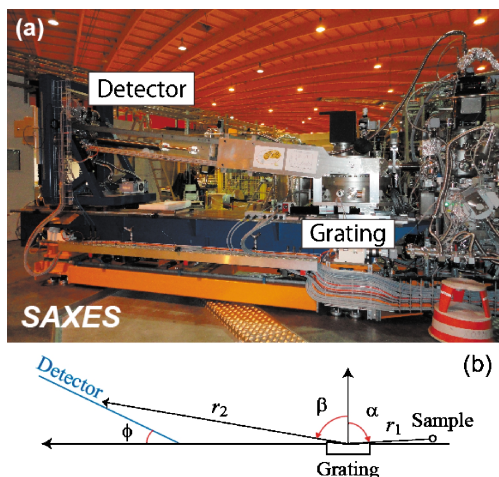


Fig. 4 SAXES spectrometer in the ADDRESS beamline. (a) Photograph of SAXES spectrometer. (b) Schematic view of the spectrometer. Here, α and β are incident and diffraction angles, respectively. Meanwhile, r_1 and r_2 are entrance and exit arm lengths, respectively. ϕ is the incident angle for the detector. The total distance from the sample position to the detector ($r_1 + r_2$) is about 5 m.

ここでエネルギー分解能の問題を解決した。**Fig. 4(b)**に発光分光器の概略図を示す。試料からの発光は、回折格子によりエネルギーに依存した角度 β で回折され、CCD で検出される。回折角 β は次の式で与えられる：

$$\sin \beta = \frac{1.239842}{1000} \frac{1}{E} kn - \sin \alpha$$

ここで、 α は回折格子への入射角、 E は回折された光のエネルギー (eV)、 n は刻線密度 (lines/mm)、 k は回折次数である。異なるエネルギーを持つ回折光は検出器上の異なる位置に到達するので、検出器の空間分解能によって発光分光器のエネルギー分解能は制約される⁵⁾。SAXES では 1 keV において装置分解能 $E/\Delta E > 10\,000$ を満たすべく、検出器の空間分解能を考慮してアーム長 r_2 [**Fig. 4(b)**] を十分に長くしている。また、検出器が平面であることから、平面に対して集光するように不等間隔刻線の回折格子が用いられている⁹⁾。分光器の調整は、光のエネルギーと回折格子の不等間隔刻線に対するパラメータから収差が最も少なくなる値を計算し [Coma-free 条件⁶⁾]、回折格子の並進移動及び回転と検出器の並進、回転、並びに高さを計算された値を元に微調整することで行われる。さらに SAXES では分光器全体を試料に対して回転することが出来て、角度分解の RIXS 測定を行うことが可能である。分光器の回転はエアを用いて発光分光器全体を浮かして行い、ビームラインとの接続の関係で角度は 15 度刻みで設置できる。

研究対象としては強相関電子系が主であり、これまでに銅酸化物超伝導体¹⁰⁾や反強磁性秩序を持つ低次元の遷移

金属化合物¹¹⁾における RIXS の結果が報告されている。また、スウェーデンとの共同研究で真空と大気を隔てる窓材を用いた気体や液体の実験も行われており、酸素分子の振動構造の観測が報告されている¹²⁾。

4. エンドステーション II : 軟 X 線角度分解光電子分光装置

光電子分光は、試料に光を照射した際に光電効果により放出される電子 (光電子) の運動エネルギー分布を調べる実験手法であり、物質内の電子状態に関する情報が得られる。光電子分光を用いることによって、内殻準位から特定元素の価数を同定することや、価電子帯からの光電子の放出角度分布からバンド構造を実験的に観測することが出来る。真空紫外光やレーザーを用いた光電子分光と比べ、SX-ARPES はエネルギー及び角度分解能の面で劣るが、運動量 (k) 空間で Brillouin 域をカバーする広い領域を一度に測定できること、終状態が自由電子に近いために遷移行列要素の効果を受けにくいこと、比較的長い検出長及びそれに付随する高い面直運動量 (k_{\perp}) 分解能¹³⁾が利点として挙げられ、これらの利点は固体におけるバルクの三次元的なバンド構造の実験的な観測を可能にする。また、X 線吸収に対応する入射光エネルギーを選ぶことで価電子帯における特定元素の部分状態密度・バンド分散を増大することも出来る (共鳴角度分解光電子分光)。

ADDRESS の SX-ARPES 装置は 2011 年度からユーザーの一般課題の受付を開始した新しいエンドステーションである。**Fig. 5** に SX-ARPES 装置を示す。半球型の光電子分析器 Phoibos 150 (SPECS 社製) を採用しており、広い運動エネルギー範囲に渡って均一な角度分解光電子分光イメージを得ることが可能である (**Fig. 6**)。X 線の侵入長と光電子の検出深さを考慮して光電子放出量を稼げるように、分析器は鉛直から 20 度の角度 (つまり、試料に対して入射角が 70 度) で設置されている [**Fig. 5(b)** での $\alpha = 20^\circ$]。また、分析器が取り付けられたチェンバーは回転軸があり試料の方位角方向に回転することが出来る。試料を乗せるマニピレータは PSI とアムステルダム大学の共同によって設計された CARVING を用いており²⁾、独立した三軸の併進移動と三軸の回転 [**Fig. 5(b)** の $x, y, z, \text{Tilt, Theta, Phi}$] が可能でその精度は並進に対して $10\ \mu\text{m}$ 、回転に対して 0.05 度である。液体ヘリウムを用いた最低到達温度は約 10 K であり、理想的にはこのマニピレータは熱による収縮の影響を受けない構造になっている。測定チェンバーと連結している輸送チェンバーには低エネルギー電子回折器 (LEED) が分析器と同じ角度で備えてあり、ARPES の実験前後に試料の方位を確認することが可能である。また、輸送チェンバーには他に準備チェンバーと繋

²⁾ 商業用の CARVING は SPECS 社から販売されている。

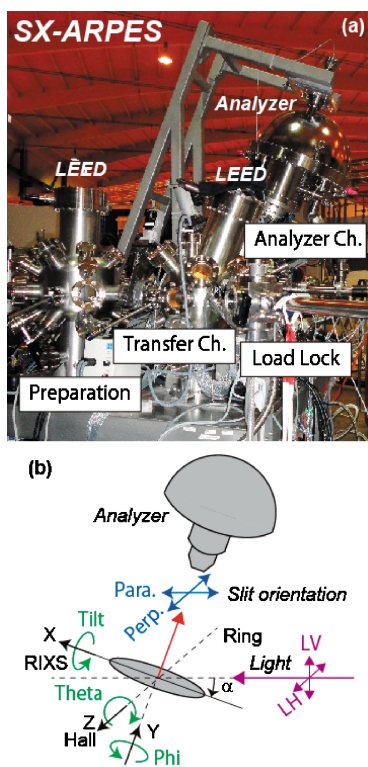


Fig. 5 SX-ARPES spectrometer in the ADDRESS beamline.

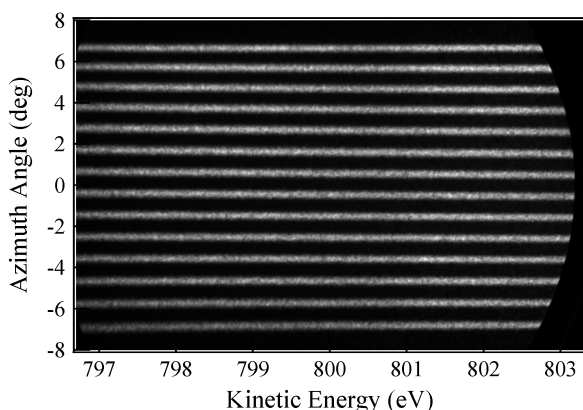


Fig. 6 Spectral image of photoemission using a slit array.

がっており、そこではガス雰囲気下での加熱やイオン銃によるスパッタリングを行うことが可能である。

SX-ARPESでの研究対象も多くは固体の強相関電子系であり、現在は超伝導体や電荷秩序を持つ遷移金属化合物、及び薄膜における界面状態などに対する測定が進められている。

5. 海外研究活動を通して

始めに私がスイスで研究活動をするに至った経緯を述べます。私は2008年から博士研究員として東京大学工学系研究科応用化学専攻尾嶋研究室に所属し、SPring-8で新

たに建設する東京大学専用ビームラインBL07LSU³並びに同研究室の原田慈久特任准教授を中心としたエンドステーションの一つである軟X線発光分光装置⁴の立ち上げスタッフとしての仕事を開始しました。その後2010年から幸いにも軟X線発光を利用する研究テーマで日本学術振興会の特別研究員に採用され、縁あって発光分光装置についての理解を深め、かつネットワークを広げる目的で2011年春からSLS ADDRESSにおける研究の機会を得ました⁵。

次に私が海外生活で感じた日本とスイスの違いについて述べたいと思います。SLSでの研究活動を開始した後、まずその研究体制の違いに驚きました。私が所属する2つのビームラインを管理している分光グループには、テクニカルスタッフ(技官)が3名常駐しており、彼らが装置の修繕や実験の要請に合わせた改良および実験に必要な冷却材の手配や真空系のベーキングまでを行っています。私の印象では、日本では研究者はとても幅広く仕事をしているのに対して、SLSでは科学と装置に関わる仕事の間で明確に線引きがされて分業化されています。専属テクニカルスタッフが常駐しておりマシンショップが施設内にあるためと予想しますが、装置を支える架台から真空中で試料を扱うウォーブルスティックの細部にまで渡って非常に良く設計・作製されていて、専門家による洗練された仕事が多いように私には思えました。専属のテクニカルスタッフがいるためか、ビームラインで働く博士研究員の人は、日本と同様に放射光の共同利用でのユーザーサポートはしますが、装置の改良についてはほとんど関わっていない様に見受けられます。また、SLSにはソフトウェアを得意とする研究員(おそらく特定のビームラインの専属ではない)の方がいて、それらの方々と協力してビームラインでの測定プログラムが開発されていました⁶。担当者が別の所属としてもその対応は素早く、ユーザーから従来のプログラムでは対応していない測定の要望があった際も、次の日には担当者呼びビームタイム中にプログラムを更新して希望の測定が出来るようにしたということもありました。もちろん分業化には一長一短があり、担当者がいなければ対応不可能です⁷、そこで研究する学生等は装置

³ BL07LSUは既に稼働しており、2011年の現在は一般のユーザー課題の受付も開始されている：<http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/labs/sor/koubo.htm>

⁴ BL07LSUにはその他に時間分解光電子分光、三次元ナノESCA、フリーポートの3つのステーションがある。

⁵ 日本学術振興会特別研究員(PD)は研究の必要性に応じて一時的に海外の研究機関で研究を行うことが認められている。

⁶ ビームラインによって用いるソフトウェアが異なるが、ADDRESSではMat labで測定プログラムが組まれている。SLSでは、基本的にビームラインから真空系に至る信号系統がEPICSとEPSによって統一的に制御されている(引用文献1の4参照)。

⁷ 長期のシャットダウンがある時は、多くの方は2週間から1ヶ月程度の休暇を取っている。

に手を触れる必要があまりなく装置の取り扱いに関して経験不足になりがちです。その一方、特にビームランの様な複雑な装置を扱う施設においては、テクニカルスタッフの存在は科学者が研究そのものに費やす時間を確保することに大きく貢献しているように思えました。

仕事のスタイルに関して、日本で働いていた時と感覚の違いがあり始めは少し戸惑いました。スイスでは、朝は比較的早く8時には多くの人が働いており、大体18時には帰宅し始めています⁸。またお昼は、休憩というよりは皆でゆっくり食事を取りながらラフなミーティングやディスカッションをしている印象で、コーヒーも含めて大体1時間位をランチタイムにあてています。私は日本では電子メールを活用して物事を進めることが多かったのですが、スイスでは対話を通じて物事が進んでいくことが通例のように思います。ビームタイム中においても、データが取れた後には皆で集まり、多少の時間がかかっても議論を進めていくことが多いです。

海外に滞在することで、日本人であるということにより意識するようになりました。SLS ではスイス国外からの研究者も多く働いており、半数以上のビームラインサイエンティストは国外研究員で構成されているという話を聞きました。所属する分光グループにおいても、メンバー約15名の内で学生を含めてもスイス人は5名ほどで、後のメンバーはドイツ、ロシア、イタリア、アメリカ、中国など多岐に渡ります。研究室のリーダー曰く、スイスは国が小さいため、国が発展するには外国から人を集める必要があります、SLS は立ち上げ当初10ヶ国以上から人を集めてスタートしたとのことでした。実際にスイスはとても国際的で、スイスの物理学会での講演ではスイスの公用語（ドイツ語、フランス語、イタリア語）ではなく英語が用いられており、学会は国際会議に近い形で行われていました。ただ、国が小さいこともあるとは思いますが、スイス物理学会の参加者数は日本と比較して一割以下と非常に少なく、日本ではたくさんの研究者と意見交換ができ、とても恵まれた環境にいたということに気づきました。そのようなスイスでも、日本を意外と身近に感じる出来事が多々ありました。多くの日本製の車がスイスでも走っており、日本製の電化製品が店頭で陳列されていて、施設のパソコンはほぼ日本のメーカー製です。日本文化に興味がある外国の方は少なくなく、ロシア人とイタリア人が日本の車メーカーの車種について熱く議論する姿、日本の漫画やアニメを好むフランス人やスウェーデン人が日本の絵画を部屋に飾っていることなどは、私が海外で生活する前にはあまり想像できていませんでした。また、東日本大震災時においても暴動を起こさずにお店で列を成していたニュースの写真を見た外国の方が自分の国ではそのようなこ

とはありえないという話をされていて、日本人であることをとても誇らしく思いました。これらの出来事を通じて私は日本という国が渡航前よりも好きになりました。

現在は、軟X線発光分光装置について学ばせて頂きながら、強相関系物質の研究をADDRESSの装置で行っています。特に、諸外国とのADDRESSでの共同実験を通して、欧州やアメリカの研究員と知り合いになり、研究の進め方や狙い目に関して議論できる貴重な機会を得ています。日本人として恥ずかしくないよう振る舞えるように心がけ、海外で研究をさせて頂ける経験が価値あるものになるように、1日1日を大切に過ごして行きたいと思います。

謝辞

本記事の作成に関して、Paul Scherrer InstitutのDr. V. N. Strocov氏、Dr. T. Schmitt氏、東京大学の尾嶋正治教授にご協力頂きました。また、海外での研究生活はJASRI/SPring-8の木下豊彦先生、Paul Scherrer InstitutのDr. C. Quitmann氏、東京大学の原田慈久特任准教授にそのきっかけを与えていただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。最後に、ここまで自分の至らない文章を読んで下さった読者の皆様に心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) V. N. Strocov *et al.*: J. Synchrotron Radiation **17**, 631 (2010).
- 2) <http://www.lightsources.org/cms/>
- 3) S. Sasaki *et al.*: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **331**, 763 (1993).
- 4) A. Kotani and S. Shin: Rev. Mod. Phys. **73**, 203 (2001).
- 5) Y. Harada *et al.*: Phys. Rev. B **61**, 12854 (2001).
- 6) Y. Horikawa *et al.*: Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 9165 (2010).
- 7) F. Hennies *et al.*: Phys. Rev. Lett. **104**, 193002 (2010).
- 8) G. Ghiringhelli *et al.*: Rev. Sci. Instrum. **77**, 113108 (2006).
- 9) V. N. Strocov *et al.*: J. Synchrotron Radiation **18**, 134 (2011).
- 10) M. Le Tacon *et al.*: Nat. Phys. **7**, 725 (2011).
- 11) M. Guarise *et al.*: Phys. Rev. Lett. **105**, 157006 (2010).
- 12) A. Pietzsch *et al.*: Phys. Rev. Lett. **106**, 153004 (2011).
- 13) V. N. Strocov *et al.*: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **130**, 65 (2003).

⁸ スイスでは夕方からお店が閉まり始める。また、日曜日にはお店は軒並み閉店している。

● 著者紹介 ●



小林正起

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻尾嶋研究室

東京大学放射光連携研究機構兼務

日本学術振興会特別研究員 (PD)

E-mail: mkoba@sr.t.u-tokyo.ac.jp

専門: 軟 X 線分光, 物性物理, 強相関電子系

【略歴】

2008年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了 [博士 (理学)]。その後, 東京大学工学系研究科での2年間の博士研究員を経て, 2010年より日本学術振興会特別研究員となり現在に至る。軟 X 線発光分光や光電子分光を用いて電子状態の観点から物性を理解することに興味を持ち, 希薄磁性半導体や遷移金属酸化物を対象に研究を進めてきた。将来は, 物質の電子状態研究を進めると共に新しい装置開発や若手研究者の育成に関わる仕事に携わりたいと願っている。

The present situation of ADDRESS beamline and my sojourn in SLS

Masaki KOBAYASHI Department of Applied Chemistry, School of Engineering,
The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Abstract Recently, the remarkable progress of the energy resolution has been achieved in soft X-ray emission spectroscopy, which visualizes vibrational excitation in molecules and low-energy electronic, magnon and phonon excitations in solids. In this article, I would introduce the two end-stations of ADDRESS beamline in Swiss Light Source: soft X-ray emission spectrometer, which has significantly contributed to a breakthrough in achieving ultra-high energy resolution soft X-ray emission spectroscopy and soft X-ray angle-resolved photoemission spectrometer. Finally, I would like to state my impressions through my stay in Switzerland.
