

共鳴軟 X 線回折法の新展開

山崎裕一^{1,2}, 中尾裕則³

¹ 東京大学大学院工学系研究科量子相エレクトロニクス研究センター 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

² 理化学研究所創発物性科学研究センター 〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

³ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

要旨

物質中の電子同士が互いに強く相関した強相関電子系では電子の持つ自由度が多様な秩序状態を形成し多様なマクロ物性が発現するため、電子状態の空間秩序構造を解明することは物質の特性を理解するうえでとても重要な情報となる。共鳴 X 線回折は、対象とする元素の異常散乱因子を活用することで、価電子の空間秩序構造を観測できる手法である。特に軟 X 線領域では 3d 遷移金属元素の L 吸収端があるため 3d 軌道の価電子状態を直接的に観測でき、強相関電子系や磁性体の物性を解明するうえで重要な実験手法となる。しかし、軟 X 線は高真空中で扱う必要があり、回折計などの計測システムを真空チャンバー内で構築するという技術的な困難さがあった。真空関連技術の発展に伴い、この二十年弱の間に共鳴軟 X 線回折の測定技術は大きく発展し、近年では時分割計測や非弾性散乱に応用され、物性解明の重要な実験プローブとしての地位を確立している。本稿では、共鳴軟 X 線回折の新たな研究展開として、グレーディングインシデンス散乱によって観測した試料表面の電子状態、及び透過型小角散乱によって観測した磁気スキルミオン格子について紹介する。

1. はじめに

共鳴 X 線散乱の原理

X 線が物質に照射されると X 線光子と物質中の電子の相互作用によって X 線の散乱や吸収が起きる。光子と電子の相互作用は、X 線光子のベクトルポテンシャル A と内殻電子の運動量ベクトル p の相互作用ハミルトニアンで記述され、 $A \cdot p$ 項の一次摂動論から光電吸収が、 $|A|^2$ 項の一次摂動論からトムソン散乱が説明される。 $A \cdot p$ 項を二次摂動論まで考慮すると、光子が光電吸収によって消失して電子が中間状態へと遷移し、その電子が同じエネルギーの光子を放出して初期状態に戻るという共鳴散乱プロセスが発現する¹⁾。共鳴散乱プロセスは中間状態への遷移を伴うので、元素の非占有電子状態を分光学的に計測できる。3d 遷移金属元素の場合には、X 線領域である 4 keV から 10 keV では 1s 軌道から 4p 軌道への遷移に対応する K 吸収端が、軟 X 線領域である 500 eV から 1000 eV では 2p 軌道から 3d 軌道への遷移に対応する L 吸収端がある。軟 X 線の L 吸収端における共鳴軟 X 線散乱では、中間状態が 3d 軌道を介するため物性発現に直接関係する価電子状態を観測できる。

散乱ベクトル Q における X 線散乱因子は、原子の吸収端近傍のエネルギー E をもつ X 線のときは共鳴散乱の効果により、X 線散乱因子にトムソン散乱因子（原子形状因子） $f_0(Q)$ に加えて X 線異常分散項（共鳴散乱項）が加わり次式のように書ける。

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f'_{\epsilon\epsilon}(E) + if''_{\epsilon\epsilon}(E) \quad (1)$$

共鳴散乱項は、中間状態の非占有電子状態と入射 X 線と散乱 X 線の偏光 $\epsilon, \epsilon' = \sigma, \pi$ に依存するため、X 線の偏光を選択的に観測することで、電荷変調や軌道の異方的な電子雲分布、磁気モーメントの方位を分離して決定することができる。

共鳴 X 線回折の応用研究

共鳴 X 線散乱は電荷や軌道、スピンといった電子の自由度の空間秩序構造を観測できる。代表的な例に層状ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ における電荷・軌道・スピン秩序の観測がある。Mn イオンの K 吸収端（ ~ 6.6 keV）に 1s 軌道から 4p 軌道への遷移が起きるため 4p 軌道の電子状態を観測できる。3d 軌道の電荷変調により化学シフトが変調したり、3d 軌道の軌道秩序により配位場が変調すると、4p 軌道の電子状態も変調を受けるので、4p 軌道の電子状態を観測すると 3d 軌道の電子状態を間接的に観測できる^{2,3)}。一方で、Mn イオンの L 吸収端（ ~ 640 eV）では 2p 軌道から 3d 軌道への遷移が起こるため 3d 軌道の電子状態が直接的に観測可能となる⁴⁾。共鳴効果によって X 線散乱因子はスピン偏極にも依存するため、共鳴軟 X 線散乱では軌道と電荷秩序に由来した磁気秩序も観測できる⁵⁾。

本稿では、X 線で発展してきた散乱・回折技法を軟 X 線領域にも拡張することで新たな共鳴軟 X 線回折の計測技法を開発し、それによって得られた研究結果について紹

介する。第2章では、軟X線をすれすれ角で試料に入射するグレージングインシデンス (Grazing-incidence;GI) で試料の表面における電子状態秩序の観測を、第3章では透過型の共鳴軟X線小角散乱によるスキルミオン格子と呼ばれる磁気テクスチャの観測について示す。最後に、第4章では、共鳴軟X線散乱の将来展望とまとめを示す。

2. グレージングインシデンス共鳴軟X線散乱による表面電子状態の観測

物質表面の電子状態

均一な結晶であれば、結晶の並進対称性のため物性は試料のどの位置を切り取っても同じである。しかし、試料の表面では表面に垂直方向の並進対称性が破れており、さらに、鏡映対称性がなく空間反転対称性も破れているため、試料の内部に比べ低対称性な状態となる。この対称性の低下は、物質の内部とは異なる物性が試料表面に引き起こされる要因になることがある。例えば、トポロジカル絶縁体と呼ばれる物質では、試料の内部はエネルギーギャップを持つ絶縁体であるのに、試料の表面においてはギャップレスな金属状態が発現する現象が観測されている⁶⁾。また、試料の表面と内部が異なる相転移を示す現象や、表面と内部で同じ相転移が起きるものの相転移温度が異なるという現象も観測されている。例えば、3d電子状態の電荷-軌道秩序が起きる層状マンガン酸化物 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ では、表面の電荷-軌道秩序が試料内部の転移温度より低温から融解する現象が表面X線CTR散乱の実験によって観測されている^{7,8)}。表面では原子間の結合が切れるため格子が不安定化し、エントロピーが増大するため、試料の内部よりも低い温度で表面の電荷-軌道秩序が相転移したと考えられる。試料の表面と内部の相転移が起きるそれぞれの温度の間では、試料の内部では電荷-軌道秩序があるが表面は秩序が溶けた状態である“表面融解 (surface melting)”が実現していることになる。一方で、その状態とは逆に、試料の内部では電荷-軌道秩序などの電子状態秩序がなく表面では秩序している状態である“表面秩序 (surface ordering)”の観測例はこれまでに無く、物理的に起こりうる現象かも未解明であった。本章では、試料表面の電子状態を観測することが可能なグレージングインシデンス共鳴軟X線回折法によって、 LaCoO_3 薄膜における電子軌道の表面秩序状態を観測した研究結果について紹介する。

LaCoO_3 の諸物性

3d電子系の遷移金属化合物では、遷移金属イオンの最外殻電子を5つの3d電子軌道にどのように埋めていくかという自由度がある。この埋まり方は、遷移金属イオンに配している配位子イオンによって生じる配位子場や、隣接する遷移金属イオンとの相互作用や協力的な格子変形によってエネルギーが最も安定になるように決定される。本稿で

対象とするペロブスカイト型 LaCoO_3 は、3d電子が6個ある3価の Co^{3+} イオンが、酸素イオンが作る正八面体 (O_h) による配位子場の影響下に置かれている。配位子場によって二重縮退の e_g 軌道と三重縮退の t_{2g} 軌道に分裂し、そのエネルギー差は $10Dq$ となる。この状態に6個の電子を配置する場合、図のように低スピン状態 (Low spin-state, LS, $S=0, t_{2g}^6$)、中間スピン状態 (Intermediate spin-state, IS, $S=1, t_{2g}^5e_g^1$)、高スピン状態 (High spin-state, HS, $S=2, t_{2g}^4e_g^2$) の3つの可能性が考えられる (Fig. 1a)。3つのスピン状態のうちどの状態がエネルギー的に最も安定な基底状態かは、孤立した正八面体 CoO_6 のクラスター内では配位子場の大きさとフント結合で決定され、Fig. 1bのような田辺-菅野ダイヤグラムにまとめられている。これからわかるように配位子場の値を大きくしていくと、ある値で高スピン状態から低スピン状態へと入れ替わる。その一方で、中間スピン状態は基底状態となることが分かる。しかし、実際の物質中では、ヤーン・テラー (Jahn-Teller) 効果や交換相互作用の影響も考慮しなければならない。

バルク結晶の LaCoO_3 (室温での空間群は $R\bar{3}c$) は高温では磁化率の温度変化から高スピン状態、30 K以下の低温で非磁性体となることから低スピン状態になることが示唆され、温度変化によってスピン状態の連続転移であるスピנקロスオーバーが発現していると考えられている。スピנקロスオーバーが起きる中間の温度領域においては、低スピン状態と高スピン状態がランダムに分布した状態や田辺-菅野ダイヤグラムでは基底状態にならない中間スピン状態が存在するとする主張がある。最近では、X線の非弾性散乱から高スピン状態と低スピン状態がランダムに分布した状態であるという主張もある⁹⁾。また、酸素欠損層を持つペロブスカイト型コバルト酸化物 $\text{Sr}_3\text{YCo}_4\text{O}_{10.5}$ では、 Co^{3+} イオンの異方的な電子分布がCoのK吸収端 (~ 7.7 keV) における共鳴X線散乱によって観測されて

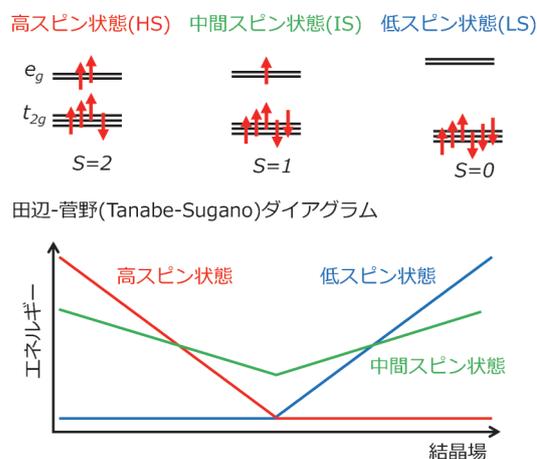


Fig. 1 (Color online) a. Diagrams for the spin-states in Co^{3+} ion. b. Tanabe-Sugano diagram for d^6 system.

おり、中間スピン状態の e_g 軌道の軌道自由度が空間的に秩序していることを示唆している¹⁰⁾。さらに、最近の LaCoO_3 の強磁場実験ではいくつかの新たな磁気相が発見され、低スピン状態のバンド絶縁体と高スピン状態のモット絶縁体の中間領域に現れるエキシトニック絶縁体の可能性も理論的に提唱されている¹¹⁾。このように LaCoO_3 のスピン状態に関しては未解明な点も多く、また新しい電子状態の発見・提唱もされており、研究の余地を未だに多く残している。

LaCoO₃ におけるエピタキシャル歪効果

バルク結晶の LaCoO_3 は上述のように低スピン状態が基底状態で 30 K 以下の低温において非磁性体となるが、 LaCoO_3 を基板上にエピタキシャル成長させた薄膜試料では強磁性が発現する¹²⁾。薄膜化することで面内の格子が基板にロックされてしまい、配位子場がバルク試料ほど変化せず、最低温まで高スピン状態（もしくは、中間スピン状態）が存在できるため強磁性が発現したと考えられる。 LaCoO_3 では微小なホールドーピングによって金属的になり強磁性が発現することが知られているが、 LaCoO_3 薄膜は最低温まで絶縁体的な振る舞いを示す。絶縁体において強磁性が発現する機構には軌道秩序によるものがあり、有名な例では BiMnO_3 の例が知られている。 Mn^{3+} イオンの e_g 軌道にある軌道自由度が長周期で変調するように秩序化し、異なる軌道間の磁気相互作用が強磁性的になるため、絶縁体においても強磁性が発現する¹³⁾。(110)面の LSAT 基板 ($\text{LSAT} = (\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}$) にエピタキシャル成長させた LaCoO_3 薄膜では、115 K 以下において試料の面内方向に変調ベクトル $Q = (1/4, -1/4, 1/4)$ を持つ電子状態の変調構造が発現し、 K 吸収端 (~ 7.7 keV) における共鳴 X 線散乱実験では異方的な電子分布が観測され、軌道秩序によって強磁性（もしくはフェリ磁性）が発現したと考えられる¹⁴⁾。共鳴 X 線散乱の偏光依存性や飽和磁化などを総合すると高スピン状態と中間スピン状態が長周期にスピン状態が変調し、中間スピン状態の e_g 軌道自由度が秩序したモデルが提唱されている (Fig. 2a)。また、軌道秩序やスピン状態秩序の空間秩序に由来した超格子反射を観測することにより、LSAT 基板の方位によって変調波数や変調方向が変化することが観測されている¹⁵⁾。

$\text{LaCoO}_3/\text{LSAT}(110)$ 薄膜の場合、Fig. 2a のようなスピン状態、及び軌道秩序が実現していると、高スピン状態と中間スピン状態が反対方向に向いたフェリ磁性なると推定されるが、このモデルを検証するためにはスピンも同じ変調ベクトルを有するかどうかを確認する必要がある。スピンの秩序状態は Co の K 吸収端における共鳴 X 線散乱では観測できなかったため、Co の電子状態をより直接的に観測できる軟 X 線領域の Co の L 吸収端における共鳴軟 X 線散乱によって観測することを試みた。しかし、共鳴

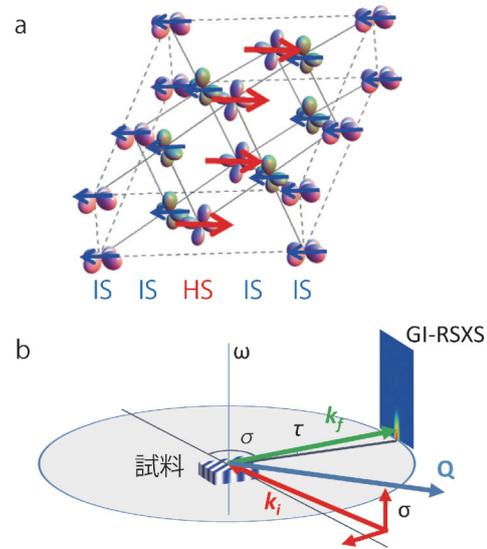


Fig. 2 (Color online) a. The proposed orbital order model: the intermediate spin (IS)/high spin (HS)-state ordered state. The lobes denote the e_g orbitals ($y^2 - z^2/z^2 - x^2$) of IS state. b. Schematic drawing of the grazing-incidence resonant soft x-ray scattering (GI-RSXS). The diffracted soft x-rays (k_f) were observed with the incident soft x-rays (k_i) being in the grazing angle condition. The scattering plane were tuned nearly parallel to the sample surface.

軟 X 線散乱によって超格子反射を観測しようとする場合、電子状態秩序の変調ベクトルが薄膜試料の面内方向にあることが問題になる。共鳴軟 X 線散乱の場合、波数ベクトルが小さいため結晶のブラッグ反射回りに現れる衛星反射には散乱ベクトルが届かず、原点回りに発現する衛星反射のみが観測可能となる。そのため、通常の反射配置での実験では面内方向の変調ベクトルは観測できず、軟 X 線をすれすれ角で入射するグレージングインシデンスで回折を観測する必要となる。 L_3 吸収端における軌道秩序の共鳴散乱は面内の高角に観測されるため、Fig. 2b のように、軟 X 線をすれすれ角で入射し、試料面内の高角に試料面からすれすれ角で散乱される共鳴散乱を観測するという配置で実験を行った¹⁶⁾。

共鳴軟 X 線回折装置

共鳴軟 X 線散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設フォトンファクトリーで開発した共鳴軟 X 線散乱装置を用いた。本装置は、試料を水平面に対して垂直な軸回りに回転させる ω 軸、検出器を ω 軸と同一軸回りに回転させる σ 軸に加え、検出器を垂直方向に変位させる τ 軸によって構成されている¹⁷⁾。通常の 4 軸回折計では試料方位制御の θ, χ, ϕ 軸の 3 軸と検出器位置制御の 2θ 軸の 1 軸で構成されるが、本装置は、試料方位制御 ω 軸の 1 軸と検出器位置制御の σ と τ の 2 軸で構成されるため、S1D2 回折計 (S は sample, D は detector を指す) と呼ばれる。それぞれの回折計の大きな違いは、4 軸

回折計の場合には回折面が固定され、それに合わせるように試料を回転させるのに対し、S1D2回折計は検出器を動かすことで水平面から傾いた散乱面へとアクセスする点である。そのため、S1D2の σ 軸は散乱角という意味での 2θ 軸とは一致しないことに注意しなければならない。試料への入射角は回折計を支える架台に取り付けられた独立に上下方向へと動作できる4本の足を制御することで変えることができ、試料表面と入射軟X線が平行になるように調整したのちに目的の角度で軟X線を入射できるように架台を傾けて測定した。検出器はエネルギー分解能が100 eV程度のシリコンドリフト検出器を使用しており、Co吸収端(～770 eV)における共鳴X線散乱の信号と酸素からの蛍光発光の信号(～530 eV)を分離できるためバックグラウンドが抑えられ、高い信号/バックグラウンド比での計測が可能になる。

Co-L吸収端における共鳴X線回折の観測

Fig. 3aには、CoのL吸収端近傍の775.8 eVの軟X線を使ってLaCoO₃/LSAT(110)薄膜で観測した面内の($H-H$)方向のラインスキャンを示している。75 Kにおいて $H \sim 0.25$ で超格子反射を観測し、200 Kに昇温すると消失することから軌道秩序に由来した電子状態の空間変調を観測している。Fig. 3bには共鳴軟X線回折のスペクトルを示しているが、スペクトル形状が温度によって大きく変化しており、温度変化によってCoイオンの電子状態が変化していることを示唆している。ここでは、スペクトルの特徴的なピークとしてP1とP3に着目し、その温度変化を米国カンタムデザイン社のMPMSで計測した磁化とX線回折で計測した軌道秩序による格子変調の反射強度

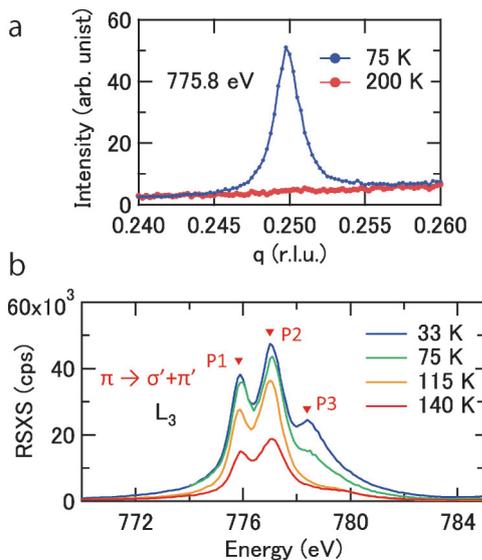


Fig. 3 (Color online) a. Temperature variation of resonant soft x-ray diffraction at $Q = (1/4 - 1/4 1/4)$ measured with soft x-rays of 776 eV. b. Temperature variation of GI-RSX spectra for $\pi \rightarrow \sigma' + \pi'$ processes.

と比較して Fig. 4a, 4b に示している。低温から温度を上げていくと、P3の強度は70 Kで急激に減少するが、その強度は150 Kまで残っている。一方で、P1の強度は70 K付近ではあまり強度変化せず150 Kで強度が消失している。CoイオンのL吸収端における共鳴軟X線回折はスピン秩序も敏感に検出できるため、75 Kの強度変化は磁気秩序に由来すると考えられる(磁化の観測された転移温度である95 Kよりも20 K程度低い値となっているが、この原因については後述する)。この結果は、スピン秩序構造も変調ベクトルが $Q = (1/4, -1/4, 1/4)$ となる長周期構造であり、磁化の起源が単純な強磁性ではなくスピンが変調したフェリ磁性体であるとする磁気秩序モデル (Fig. 2a) を支持する結果となっている。一方で、P1とP3ともに軌

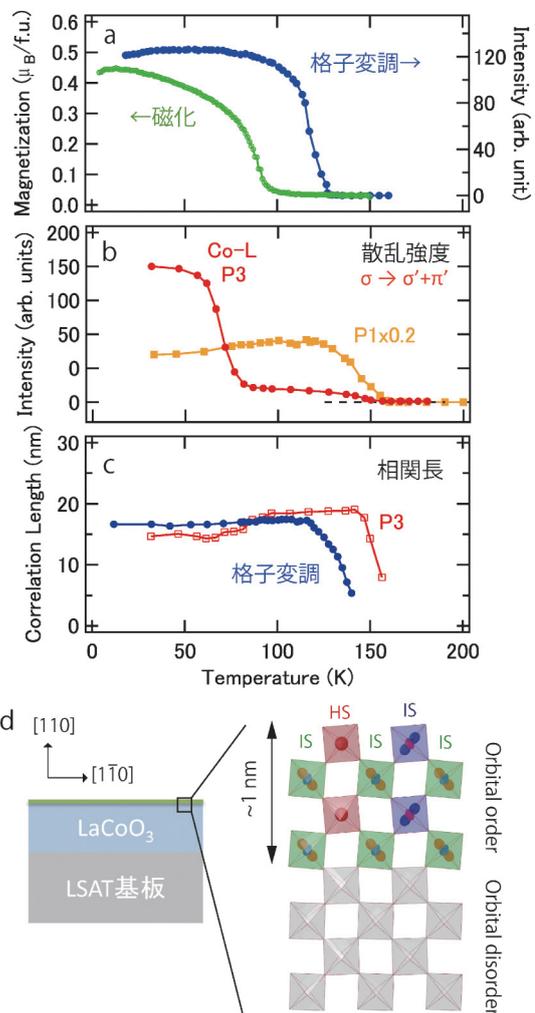


Fig. 4 (Color online) Temperature dependence of a. magnetization and intensity of super-lattice peaks measured by hard x-ray diffraction, b. intensities of super-lattice peaks at $(q-q)$ for P1 and P3 of GI-RSX, and c. correlation lengths obtained by reciprocal of the full width at half maximum of the super-lattice reflections for super-lattice and P3. d. Schematic image of the surface order and bulk disorder of the orbital degree of freedom, as realized in the temperature region between T_O and T'_O .

道秩序に由来した超格子反射と推定されるものの、150 K まで散乱強度が観測されている。ピークの半値幅から見積もられる秩序状態の相関長を Fig. 4c に示しているが、秩序の短距離化が始まっている温度から転移温度は145 K と見積もられ、X 線散乱で観測された超格子の相転移温度120 K よりも25 K 程度高温になっている。このように、硬 X 線と軟 X 線の測定では、同じ試料を用いたにも関わらず、軌道秩序の転移温度が大きく異なるという現象が観測された。これらの実験結果の違いは、それぞれの測定手法が観測している試料領域の違いに由来するものと考えられる。X 線の侵入長を考慮すると膜厚60 nm の薄膜試料全体を観測する一方で、一方で軟 X 線は減衰長が短いうえに試料表面に対してすれすれ角で入射しているため、より試料への侵入長は限られ試料の表面のみを観測している可能性がある。軟 X 線の入射角は全反射の臨界角よりも低いため、軟 X 線は試料表面をエバネッセント波として伝搬し散乱される。その時、試料表面からの侵入長 L は次式から見積もることができる¹⁸⁾。

$$L = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{2}{\sqrt{(\alpha_0^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_0^2 - 2\delta)}} \quad (2)$$

ここで、 λ は軟 X 線の波長、 α_0 は入射角を表し、 $1 - \delta$ 、 β は X 線の複素屈折率 ($n = 1 - \delta - i\beta$) の実部と虚部に対応する物理量である。軟 X 線領域の屈折率の虚部は、X 線吸収スペクトル (XAS) が X 線散乱因子の虚部に比例することから導出され、実部は XAS をクラマース・クロニッヒ (Kramers-Kronig) 変換することにより導出できる。この計算式から、共鳴軟 X 線回折を観測した777 eV における侵入長は4 nm 程度と見積もられる。試料表面には不純物の吸着などもあるため、実際の試料への侵入長はこれよりも短いものと推定される。軌道秩序に由来する超格子反射強度の温度変化を詳細に観測すると、薄膜試料の内部と表面の軌道秩序の転移温度に対応する二段階の転移が確認される¹⁶⁾。試料の内部と表面における軌道秩序が同じ変調振幅と仮定すると、その強度比からそれぞれの相の体積比率が見積られ、試料表面から1 nm の領域において異なる転移温度を持つ軌道秩序が発現していると推定される。

本結果を総合すると、試料表面の軌道秩序は試料の内部の軌道秩序よりも高い温度から秩序化しており、二つの転移温度の間では試料の表面だけが軌道秩序した表面秩序状態が実現している。つまり、ある温度領域においては、Fig. 4d にあるように試料表面のみが軌道秩序している状況が実現していることになる。一方で、磁気秩序温度については、磁化測定で推定される試料全体の磁気秩序温度よりも低温で発生している。このような軌道秩序と磁気秩序の転移温度における相反性はペロブスカイト型遷移金属酸化物で観測されている。例えば、マンガン酸化物 $RMnO_3$ 系

(R は La や希土類イオン) やバナジウム酸化物 RVO_3 系では、希土類イオンを変化させていくと、軌道秩序の転移温度は上昇し、磁気秩序の転移温度は下降する振る舞いが観測されている^{19,20)}。これは、希土類イオン半径が小さくなり、その隙間を埋めるように結晶が歪むため、軌道秩序と磁気秩序の転移温度が変化したと考えられている。このように軌道秩序と磁気秩序の転移温度は、ある種の格子歪みによって相反的な変化を示すことになる。試料の表面では、並進対称性や空間反転対称性の破れによって、希土類イオン半径変化と同じような格子の再構成が起き、それによって試料内部とは異なる相転移現象が発現したと考えられる。

3. 共鳴軟 X 線小角散乱によるスキルミオンの観測

物質中のスピンは、さまざまな相互作用、磁気異方性、外場などの要因によって、強磁性、反強磁性、らせん磁気構造といった多彩な磁気構造を作り出す。強磁性や反強磁性といったスピンの空間秩序構造を解明したいとき、はじめに想定される実験手法は中性子散乱であろう。物質中の電子が作る磁場と物質に入射される中性子スピンの間で電気磁気力が働き中性子を散乱させる。この散乱能は、核散乱と同程度となるため、物質中の磁性を観測する強力な実験手法である。一方で、X 線も電磁波であり電場と磁場が振動しておりスピンの作る磁場によって散乱 (非共鳴磁気散乱) されるが、その散乱能は電荷散乱と比較して6桁程度弱いものであり、X 線の磁気磁気散乱は高輝度の放射光を用いても観測は容易ではない。しかし、異常散乱項がスピンの方位によって変化することを使うと、共鳴 X 線回折によってスピンの秩序状態を格段に高感度で観測することが可能になる。例えば、3d 遷移金属を含む強磁性体であれば軟 X 線領域の L 吸収端において左右円偏光の X 線吸収の差である X 線磁気円二色性 (XMCD) が観測される。これは、X 線吸収の遷移確率がスピン (及び、軌道磁気モーメント) 方位によって変化することによって由来し、異常散乱因子の虚部が X 線吸収係数と比例関係にあることから、共鳴軟 X 線回折によってスピンの変調構造を検出することが可能になる。本節では、この共鳴軟 X 線散乱の特性であるスピンに対する高感度性を活用して、磁気スキルミオン格子を観測した研究結果を紹介する²¹⁾。

磁気スキルミオン

磁気スキルミオンは、磁性体中において Fig. 5a のようにスピンの渦のように回転しながら配列している構造体を指す。スキルミオンとは、元々、素粒子のメソン粒子とバリオン粒子を統一的に記述するための理論モデルとして1960年代にイギリスの素粒子理論物理学者トニー・スキ

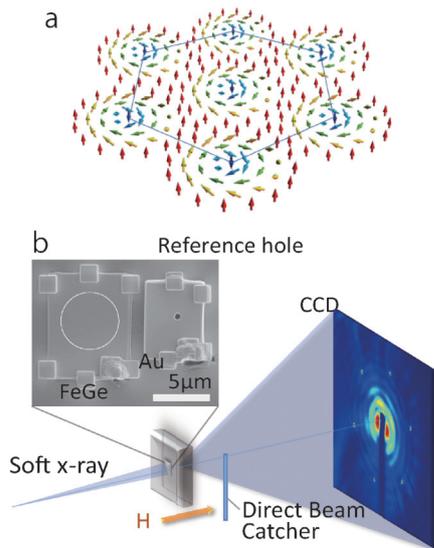


Fig. 5 (Color online) a. Schematic illustration of magnetic structure of skyrmion crystal. b. Schematic of small-angle resonant x-ray scattering and picture of sample.

ルム (Tonny Skyrme) によって提唱されたものである。そのモデルでは、アイソスピンベクトルがその動径ベクトルと平行になる“はりねずみ (hedgehog)”のような配位となる状態がバリオンの状態を記述する解として存在し、この状態がスキルミオンと呼ばれている。これを磁性体に置き換えて考えたものが磁気スキルミオンであり、スピンベクトルが動径ベクトルと平行になり球全体 (立体角 4π) を覆い尽くすようにスピン方位が空間的に配位した状態が実現している。

2009年にはドイツのPfeiderグループにより、カイラル結晶構造を有するB20型合金MnSiにおける中性子小角散乱実験によって6回対称な磁気散乱が観測され、磁気スキルミオンが物質中で三角格子を形成することが提唱された。その後、ローレンツ型電子顕微鏡(LorentzTEM)により磁気スキルミオンが三角格子を形成していることが実空間観測から直接的に解明され、強磁性体中においてスキルミオンが孤立して存在する状態も観測された^{22,23)}。スキルミオンはトポロジカルに安定な構造をとっているため外乱因子に対して強く、不純物を避けるように動けるため低電流によってスキルミオンを駆動できることも報告されている²⁴⁾。磁気スキルミオンは磁性体中で結晶とはあまり相関なく独立な粒子として振る舞い、強磁性体中を運動するソリトン(孤立波)とも見ることができる。そのような特性から、スピントロニクスデバイスへの応用が期待され、物性物理のホットなトピックの一つとして近年、世界的に盛んに研究されるようになった。最近では、スピン偏極走査型トンネル電子顕微鏡(Spin-polarized STM)²⁵⁾、磁気力顕微鏡(MFM)²⁶⁾など、様々な実験手法でスキルミオンが観測され多角的な観測手法で研究が展

開されている。共鳴軟X線散乱によって観測できれば、元素選択性や軟X線の偏光依存性、スペクトロスコピー計測、パルス特性といった放射光の特性を活用し、他の実験プローブでは検出できない新たな現象や物理量が観測可能になると期待される。

スキルミオン格子が観測されているB20型合金(空間群は $P2_13$)は、キラルで立方晶の結晶構造であり反転中心が無い。そのため、スピン-軌道相互作用によりスピンを回転させるように作用するジャロシンスキー・守谷(Dzyaloshinskii-Moriya; DM)相互作用が存在する。この相互作用が、スピンを平行に揃えようとする強磁性的な相互作用と競合するため、結果としてスピんがらせん階段のように回転しながら空間的に変化するヘリカル磁気構造となる。スピんが一回転する周期(磁気変調波長)は、DM相互作用の強さ D と強磁性相互作用の強さ J の大きさの比で決まる。ヘリカル磁気構造の変調ベクトルは磁気異方性が弱い場合にはあらゆる方向を向いているが、磁場を印加するとその変調方向が磁場と平行になるように揃い、スピんが円錐のように変調するコニカル磁気構造になる。この状態にさらに磁場を印加していけば、最終的にスピんの方向がすべて揃った強磁性状態となるが、その途中のある温度・磁場の条件下においてはスキルミオンが発現し、それらが三角格子となるスキルミオン格子を形成する。スキルミオン格子は、試料の2次元性が高いほど安定化するため、3次元的なバルク結晶に比べて2次元的な薄膜結晶ではスキルミオン格子の温度・磁場領域が拡大することが知られている²³⁾。

試料加工と実験手法

軟X線透過実験を行うには測定する吸収端近傍の軟X線が透過できるような薄い試料を準備する必要がある。透過型の共鳴軟X線散乱強度は、試料の体積 $V=Sx$ (S :試料面積, x :厚さ)に試料の吸収による減衰率 $I_1/I_0=\exp(-x/a)$ (a :減衰長)を乗じたものに比例するので、試料の厚さが減衰長と一致するとき($x=a$)に最大となる。そのため、磁気散乱をより強く観測するためには、試料の厚さをできるだけ減衰長に近づけたほうが良い。今回の実験で用いたB20型合金FeGeでは減衰長が200nm以下となるため、透過型電子顕微鏡用などのマイクロサンプルを製作するのに使用されている収束イオンビーム(FIB)加工装置を用いて、試料の減衰長に近い250nm程度の厚さで、6 μm 角程度の薄片試料を製作した。その試料を、軟X線を通わせるために直径約4 μm の穴をあけたSi基板の上に置き、試料の端をタングステンでデポジットすることで固定した(Fig. 5b)。本実験では結果的には使わなかったが、試料の隣には軟X線ホログラフィー計測で散乱波と干渉させるための参照波を散乱させるピンホール(金プレートに1 μm の穴が開けられたもの)も設置してある。この試料を冷凍機のサンプルフォルダにセットし真空チャ

ンバー内に投入する。磁場は真空チャンバー外に設置されたヘルムホルツコイルで印可し、試料を透過・散乱してきた軟 X 線は直接検出型の CCD カメラで計測する (Fig. 5b)²⁷⁾。

共鳴軟 X 線散乱の磁気散乱能は入射軟 X 線の偏光ベクトル ϵ と散乱軟 X 線の偏光ベクトル ϵ' を用いて次式のように表される²⁸⁾。

$$f_{\epsilon'\epsilon} = (\epsilon' \times \epsilon) \cdot \hat{m} f_m(E) \quad (3)$$

ここで、 $f_m(E)$ は入射軟 X 線のエネルギー E に依存した磁気散乱因子のスペクトル、 \hat{m} は磁気モーメント \vec{m} の単位ベクトル ($\hat{m} = \vec{m}/|\vec{m}|$) である。磁気散乱因子の虚部は X 線円二色性 (XMCD) のスペクトルに対応し、その実部は XMCD スペクトルを Kramers-Kronig 変換により導出できる。共鳴軟 X 線磁気散乱強度は入射と散乱 X 線の偏光の外積に比例するため、 σ - σ' 散乱プロセス (入射 X 線が σ 偏光で散乱 X 線が σ 偏光となる散乱プロセス、以下同様) は起きない。また、小角領域の散乱を対象とするため散乱角 2θ が微小であり、散乱強度が $\sin \theta$ に比例する π - π' プロセスでの散乱も弱いものになる。そのため、軟 X 線の小角散乱に寄与する散乱は、偏光が 90 度回転する σ - π' プロセス、もしくは π - σ' プロセスの散乱が支配的となり、入射 X 線に平行なスピンを主に観測することとなる。共鳴軟 X 線小角散乱では薄膜試料を使っているため磁気散乱のブラッグスポットは試料面に垂直な方向に伸びている (スポットの伸びは膜厚の逆数に比例する)。そのため、バルク試料で測定する中性子小角散乱と比較して、共鳴軟 X 線散乱の磁気散乱は試料の回転角やおり角に鈍感であり、試料を揺動せずに 6 つの磁気散乱が観測される。

共鳴軟 X 線小角回折によるスキルミオン格子の観測

Fig. 6 には Fe の L 吸収端である 707 eV ので観測した磁気散乱像を示している。無磁場で発現するヘリカル磁気構

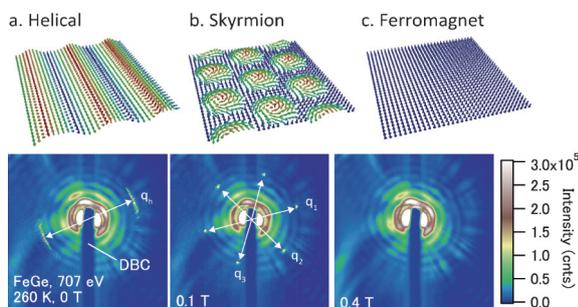


Fig. 6 (Color online) Observed CCD images of small-angle RSXS and corresponding schematic illustrations of magnetic structures for a. helical, b. skyrmion crystal, and c. field-polarized spin-collinear (ferromagnetic) phase.

造では、Fig. 6a に示す矢印の先にあるような三日月状の磁気散乱 ($q = \pm q_h$) が観測されている。中心に見えている棒状の影はタングステンで作製したダイレクトビームキャッチャーである。入射軟 X 線方向に磁場を徐々に印加すると、磁場に平行方向に磁気変調ベクトルを有するコニカル磁気構造への変化に伴って磁気散乱は一旦消失し、0.1 T では Fig. 6b のようにスキルミオン格子の形成に由来する 6 個の磁気散乱 ($q = \pm q_1, \pm q_2, \pm q_3$) が観測される。磁場を 0.4 T まで印可すると最終的には強磁性となり Fig. 6c にあるように磁気散乱は消失する。磁場に依存しない同心円状の信号は、1 μm ピンホールからのフラウンホーファー回折像である。

Fig. 7a にはヘリカル相とスキルミオン相で観測されている磁気散乱に関してそのラインプロファイルを示している。放射光軟 X 線は発散角が小さいため回折ピークの角度分解能が高くなり、高 q 分解能での磁気散乱観測が可能となる。そのため、ヘリカル相とスキルミオン相での磁気散乱ピーク位置が変化していることが明確に観測されている。中性子小角散乱ではヘリカル相とスキルミオン相で磁気変調波数の違いは観測されていなかったが、放射光の高 q 分解能により二つの相で微小な磁気変調波数の変化が観測することができた。また、ピークの半値幅から見積られる磁気秩序の相関長は試料と同程度のサイズと見積もられ、観測されたスキルミオンは試料全体で単一ドメインであることを示唆している。さらに、高 q 分解能のおかげでスキルミオン相において q_1 ベクトルと q_2 ベクトルのサイズが異なることも観測され、スキルミオンの三角格子が正三角形から少し歪んだ三角格子を形成していることがわかる。今回の試料では、薄片試料 FeGe を Si 基板に固定しており、それぞれの熱膨張率の違いから FeGe に引張り応力が印加され、DM 相互作用や磁気異方性が変化し、結果としてスキルミオン格子が変形したものと考えられる。また、ヘリカル磁気構造では試料の引張り方向に変調ベ

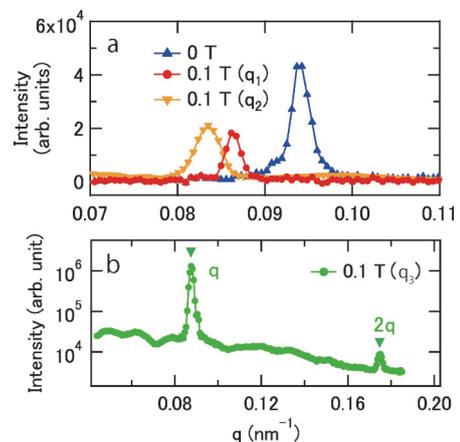


Fig. 7 (Color online) Q dependence of small-angle RSXS intensities for a. the helical and the SkX phases, b. q_3 reflection in the SkX phase including high- q region.

クトルが向きやすくなっていることも観測されており、この点からも引っ張り応力が DM 相互作用や磁気異方性を変化させていることが推定される。今回の試料と同じ様な試料形状で引っ張り方向にスキルミオン格子が伸びている様子はローレンツ電子顕微鏡でも実空間観測されている²⁹⁾。

Fig. 7b には q_3 方向のラインスキャンプロファイルを示しているが、基本磁気反射 q_3 に加えて高次反射である $2q_3$ の位置にも回折像が観測されていることが分かる。変調ベクトルが固定されたヘリカル磁性体の垂直方向に磁場を印可すると磁気ソリトン格子が形成され、基本反射に加えて高次の反射が現れることと対応している。この結果は、スキルミオン格子が三方向に変調ベクトルを持つ単純なサイン波の重ね合わせではなく、ソリトン（孤立波）的になったスキルミオンが三角格子を形成していると捉えられることを示している。磁気秩序が格子に歪みを与える効果である交換歪効果によって磁気変調波数に対して倍の変調波数を持つ格子変調の可能性もあるが、非共鳴散乱では高次反射が観測されていないのでこの可能性は除外できる。

本手法の高 q 分解能とスピンに対する高感度性により、ヘリカル磁気構造とスキルミオン格子の間の相転移における微小なスキルミオン格子の変形ダイナミクスの観測も可能になっている。**Fig. 8** には、0 T のヘリカル相から 0.1 T の磁場を印可してスキルミオン相に入り、一定時間後、磁場を 0 T に戻した時の磁気散乱の挙動を示している。**Fig. 8b** にはスキルミオンの散乱ベクトルの方位角、**Fig. 8c** には散乱ベクトルの大きさの挙動を示しているが、スキルミオンとヘリカルの間で磁気構造相転移が起きる時には、スキルミオン格子の格子定数や角度が変化の様子が見られる。ヘリカルからスキルミオンに変化したときには、スキルミオンが形成された後に、回転しながら格子定数が増大している振る舞いが見られる (**Fig. 8d**)。一方で、スキルミオン格子からヘリカル磁気構造になるときは、スキルミオンの格子定数が急峻に減少し、その後回転しながら格子定数が広がっている様子が観測できる (**Fig. 8e**)。これから、スキルミオンとヘリカルの磁気構造変形過程においてはスキルミオン格子の回転が起きていることが分かり、スキルミオン格子が回転するためにはスキルミオンの格子定数が減少 ($|q|$ が増加) することが必要であると考えられる。スキルミオン格子が全体的に回転しようとする試料端の方にあるスキルミオンは大きく動くことになるので現実的には起こり得ない。スキルミオン格子が回転するために、スキルミオンが集まる中心が試料中にいくつかあり、そこを中心としたドメイン内でスキルミオンの格子間隔が減少し、スキルミオンが回転するようなことが起きていると考えられる。

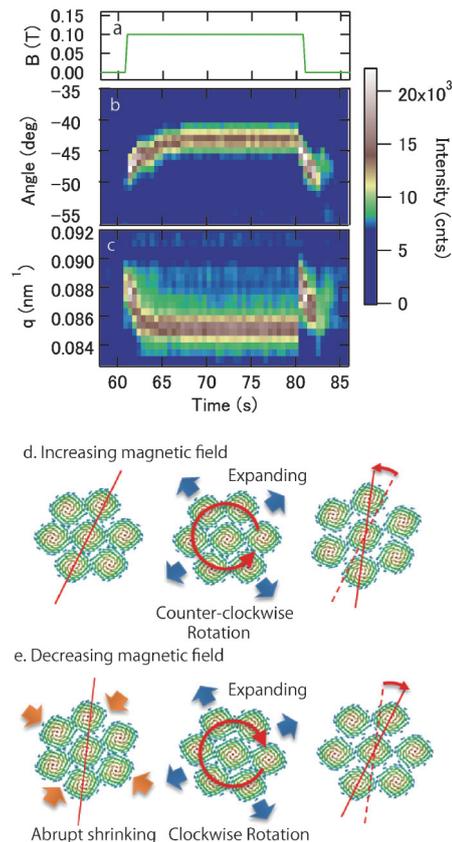


Fig. 8 (Color online) Temporal change of applied magnetic field (a), the azimuthal angle β (b), and the magnitude of q -vector ($q = |q|$) (c) of magnetic scattering from helical and Sk X magnetic structures. The schematic pictures of transient variation in SkX structure d from helical to Sk X as increasing magnetic field and e from the SkX to helical magnetic structure as decreasing magnetic field.

4. まとめ

将来展望

今後の共鳴軟 X 線回折の研究展開としては、放射光軟 X 線の特性であるコヒーレント性やパルス性を活用することが挙げられる。近年では、第三世代軟 X 線放射光施設や X 線自由電子レーザー施設における高性能な軟 X 線光源によって、高いコヒーレントフラックスやナノビームによる磁気イメージング、高いエネルギー分解能を有する非弾性共鳴軟 X 線散乱、短パルス軟 X 線による時分割計測などの先端的な実験手法が開発されている。例えば、自由電子レーザー施設 LCLS では 0.25 ps のパルス幅の軟 X 線を用いた共鳴軟 X 線散乱により、マルチフェロイクス TbMnO_3 の THz 周波数領域に発現する反強磁性共鳴の一種であるエレクトロマグノンの直接的な観測を実現している²⁸⁾。第三世代の軟 X 線放射光施設では、高いコヒーレントフラックスを使った磁気テクスチャの可視化が行われている。散乱波と参照波の干渉を使ったホログラフィ測定やオーバーサンプリング条件を満たす試料からの散乱像を

使い位相回復アルゴリズムによって実像観測が行われる^{31,32}。位相回復アルゴリズムによる実像回復は統計情報処理技術との関連性が高いので、画像解析技術やベイズ推定などの情報科学技術を計測技術に応用・活用することで更なる進展も期待される。コヒーレント共鳴軟 X 線回折を利用したイメージング計測は、Photon-In-Photon-Out 実験であるため、磁場や電場などの外場印可と干渉せず、ある程度深い試料領域まで観測できることも利点として挙げられる。そのため、スピントロニクス技術に使われるデバイスに近い形の試料に対して、デバイス動作中における試料の電子状態をオペランド観測することも可能になるかもしれない。さらに、パルス状のコヒーレント軟 X 線を活用した Pump-probe 時分割実験を行えば、磁気テクスチャの外場応答をカメラのフラッシュ撮影のように経時変化観測できるようになるであろう。これにより、外場印可によって試料中を運動するスキルミオンや強磁性体を伝播するマグノンの観測なども実現できるかもしれない。

まとめ

本稿では、共鳴軟 X 線回折の新しい研究展開として、グレーティングインシデンス共鳴軟 X 線散乱による試料表面の電子状態秩序観測、及び、透過型共鳴軟 X 線小角散乱による磁気テクスチャの観測について紹介した。どちらの結果も、軟 X 線の試料に対する侵入長が短いこと（翻せば、試料と軟 X 線の相互作用が強いこと）を活用し、試料の微小な領域の電子状態を選択的に、もしくは微小な試料の電子状態を観測することができたと言える。本稿では触れられなかったが、共鳴軟 X 線散乱には偏光特性の活用や元素選択性、分光学的な計測ができるといった利点が多くある。それらをうまく組み合わせれば、他の実験プローブでは見過ごされていた物性が、まだまだ発見できるのではないかと期待している。

謝辞

本研究は、本田孝志（高エネ機構）、岡本淳（台湾 NSRRC）、須田山貴亮（産総研）、村上洋一（高エネ機構）、森川大輔（理研）、藤岡淳（東大）、金澤直也（東大）、中村優男（理研）、有馬孝尚（東大/理研）、川崎雅司（東大/理研）、十倉好紀（東大/理研）の各氏との共同研究である。また、本研究の一部は、日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラム（FIRST）及び科研費（21224008, 22740243, 24224009(S), 25286090, 15H05456）より助成を受けている。本研究における実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 Photon Factory の研究課題（課題番号：2009S2-008, 2011G597, 2012S2-005, 2013G733, 2015S2-007）のもと BL-3A, 4C, 16A, 19B で行った。

参考文献

- 1) M. Blume: *J. Appl. Phys.* **57**, 3615 (1985).
- 2) Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1932 (1998).
- 3) 村上洋一, 川田肇, 田中雅彦, 小山一郎, 河田洋, 有馬孝尚, 守友浩, 十倉好紀: *放射光* **11**, 30 (1998).
- 4) S. B. Wilkins, P. D. Spencer, P. D. Hatton, S. P. Collins, M. D. Roper, D. Prabhakaran and A. T. Boothroyd: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 167205 (2003).
- 5) S. B. Wilkins, N. Stojić, T. A. W. Beale, N. Binggeli, C. W. M. Castleton, P. Bencok, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, P. D. Hatton and M. Altarelli: *Phys. Rev. B* **71**, 245102 (2005).
- 6) 安藤陽一: *トポロジカル絶縁体入門* (講談社) (2014).
- 7) Y. Wakabayashi, M. Upton, S. Grenier, J. Hill, C. Nelson, J.-W. Kim, P. Ryan, A. Goldman, H. Zheng and J. Mitchell: *Nature materials* **6**, 972 (2007).
- 8) S. B. Wilkins, X. Liu, Y. Wakabayashi, J.-W. Kim, P. J. Ryan, H. Zheng, J. F. Mitchell and J. P. Hill: *Phys. Rev. B* **84**, 165103 (2011).
- 9) A. Doi, J. Fujioka, T. Fukuda, S. Tsutsui, D. Okuyama, Y. Taguchi, T. Arima, A. Q. R. Baron and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **90**, 081109 (2014).
- 10) H. Nakao, T. Murata, D. Bizen, Y. Murakami, K. Ohoyama, K. Yamada, S. Ishiwata, W. Kobayashi and I. Terasaki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 023711 (2011).
- 11) A. Sotnikov and J. Kunes: arXiv preprint arXiv:1604.01997 (2016).
- 12) D. Fuchs, C. Pinta, T. Schwarz, P. Schweiss, P. Nagel, S. Schuppler, R. Schneider, M. Merz, G. Roth and H. v. Lohneysen, *Phys. Rev. B* **75**, 144402 (2007).
- 13) C.-H. Yang, J. Koo, C. Song, T. Y. Koo, K.-B. Lee and Y. H. Jeong: *Phys. Rev. B* **73**, 224112 (2006).
- 14) J. Fujioka, Y. Yamasaki, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **111**, 027206 (2013).
- 15) J. Fujioka, Y. Yamasaki, A. Doi, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, T. Arima and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **92**, 195115 (2015).
- 16) Y. Yamasaki, J. Fujioka, H. Nakao, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, T. Arima and Y. Tokura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 023704 (2016).
- 17) H. Nakao, Y. Yamasaki, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Takahashi, K. Kobayashi, R. Kumai and Y. Murakami: *J. Phys.: Conf. Ser.* **502**, 012015 (2014).
- 18) 桜井健次: *X 線反射率法入門* (2009).
- 19) T. Kimura, S. Ishihara, H. Shintani, T. Arima, K. T. Takahashi, K. Ishizaka and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **68**, 060403 (2003).
- 20) S. Miyasaka, Y. Okimoto, M. Iwama and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **68**, 100406 (2003).
- 21) Y. Yamasaki, D. Morikawa, T. Honda, H. Nakao, Y. Murakami, N. Kanazawa, M. Kawasaki, T. Arima and Y. Tokura: *Phys. Rev. B* **92**, 220421 (2015).
- 22) X. Yu, Y. Onose, N. Kanazawa, J. Park, J. Han, Y. Matsui, N. Nagaosa and Y. Tokura: *Nature* **465**, 901 (2010).
- 23) X. Yu, N. Kanazawa, Y. Onose, K. Kimoto, W. Zhang, S. Ishiwata, Y. Matsui and Y. Tokura: *Nature materials* **10**, 106 (2011).
- 24) X. Z. Yu, N. Kanazawa, W. Z. Zhang, T. Nagai, T. Hara, K. Kimoto, Y. Matsui, Y. Onose and Y. Tokura: *Nature Communications* **3**, 988 (2012).
- 25) S. Heinze, K. Von Bergmann, M. Menzel, J. Brede, A.

- Kubetzka, R. Wiesendanger, G. Bihlmayer and S. Blügel: Nature Physics **7**, 713 (2011).
- 26) P. Milde, D. Köhler, J. Seidel, L. Eng, A. Bauer, A. Chacon, J. Kindervater, S. Mühlbauer, C. Pfleiderer, S. Buhrandt *et al.*: Science **340**, 1076 (2013).
- 27) Y. Yamasaki, T. Sudayama, J. Okamoto, H. Nakao, M. Kubota and Y. Murakami: Journal of Physics: Conference Series **425**, 132012 (2013).
- 28) J. P. Hannon, G.T. Trammell, M. Blume and D. Gibbs: Phys.Rev. Lett. **61**, 1245 (1988).
- 29) K. Shibata, J. Iwasaki, N. Kanazawa, S. Aizawa, T. Tanigaki, M. Shirai, T. Nakajima, M. Kubota, M. Kawasaki, H. Park *et al.*: Nature Nanotechnology **10**, 589 (2015).
- 30) T. Kubacka, J. Johnson, M. Hoffmann, C. Vicario, S. De Jong, P. Beaud, S. Grübel, S.-W. Huang, L. Huber, L. Patthey *et al.*: Science **343**, 1333 (2014).
- 31) S. Eisebitt, J. Lüning, W. Schlotter, M. Lörger, O. Hellwig, W. Eberhardt and J. Stöhr: Nature **432**, 885 (2004).
- 32) S. Flewett, S. Schaffert, J. Mohanty, E. Guehrs, J. Geilhufe, C. M. Günther, B. Pfau and S. Eisebitt: Phy. Rev. Lett. **108**, 223902 (2012).

著者紹介



山崎裕一

東京大学大学院工学系研究科
附属量子相エレクトロニクス研究センター
特任講師

理化学研究所創発物性科学研究センター
統合物性科学研究プログラム
創発超構造研究ユニット ユニットリーダー

E-mail: yamasaki@ap.t.u-tokyo.ac.jp

専門：構造物性

【略歴】

2009年 東京大学工学系研究科物理工学
専攻博士課程修了。

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 助教を経て、2014年4月より
現職。



中尾裕則

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
准教授

E-mail: hironori.nakao@kek.jp

専門：構造物性

【略歴】

1999年東京大学大学院理学系研究科博士
課程修了，博士（理学）。

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 助手，

東北大学 大学院理学研究科 助教を経て、
2009年より現職。

Novel development of resonant soft X-ray scattering

Yuichi YAMASAKI^{1,2}, Hironori NAKAO³

¹Quantum-Phase Electronics Center (QPEC), University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656, Japan

²RIKEN Center for Emergent Matter Science 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

³Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

Abstract In strongly correlated materials, the various physical properties emerge from the various order of electron degrees of freedom, thus the elucidation of the spatial distribution of electronic order is crucial to the understating of material physics. Resonant x-ray diffraction is a sensitive probe for the spatially modulated electronic states in materials by utilizing the anomalous scattering factors of the target atoms. In the soft x-ray region, resonant x-ray scattering that can directly probe the spatially modulated electronic states with utilizing the *L*-edge absorption edges of the *3d* transition metals has become an indispensable tool to probe the emergent physical properties of strongly correlated materials and magnetic materials. In this review, we report recent research results obtained by novel techniques of resonant soft x-ray scattering, the distinct surface state of electric order as seen via the grazing-incidence scattering and the formation of magnetic skyrmion crystal as seen via the transmission-type small-angle scattering.