

令和元年6月10日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13690

研究課題名(和文)電子波照射によるバレー分極

研究課題名(英文)Valley polarization induced by electron wave

研究代表者

吉川 純(Kikkawa, Jun)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・主任研究員

研究者番号：20435754

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：透過電子顕微鏡法と電子エネルギー損失分光法(EELS)を基軸として、軌道角運動量を持つ電子波の作成と、その電子波を用いたEELSの線運動量移送依存性(=散乱ベクトル依存性)の計測に関する基盤技術を確立した。そのなかで、リチウム原子の非占有2p状態の異方性の存在など、本来の目的とは異なるものの重要な知見も得られた。本成果は今後、電磁波と電子波の、物質との角運動量の相互作用における等価性、を調べるうえで、重要な技術となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、円偏光した(スピン角運動量を持つ)電磁波や螺旋面波を持つ(軌道角運動量を持つ)電磁波や電子波が、物質中の電子の軌道角運動量やスピン角運動量とどのように相互作用し、その違いや等価性はどこにあるのか、について、特に電子波の性質を調べるための基盤技術が確立されたことであり、このことは量子力学的な観点から広く学術的意義があるといえる。電子波が持つ軌道角運動量と物質との相互作用が詳細にわかれば、将来的には、局所領域の磁性やスピン状態計測へ発展する可能性があり、材料解析レベルを向上に貢献する点で、社会的意義があるといえる。

研究成果の概要(英文)：As advanced transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy (EELS), the author achieved the production of electron wave with orbital angular momentum (OAM) and established the basic techniques for measurements of line-momentum transfer dependent EELS using the wave with OAM. Though this study, the author obtained important findings such as the presence of anisotropy of unoccupied 2p states for lithium atom, although they were different from the original purpose. The results obtained in this study will be a key technique to investigate the equivalence in the interaction of the angular momentum with substances between electromagnetic and electron waves.

研究分野：総合理工

キーワード：透過電子顕微鏡 電子エネルギー損失分光法 運動量

### 1. 研究開始当初の背景

電磁波がスピン・軌道角運動量を持つものに対して、自由飛行する電子波も角運動量を持つことが2010年に発見された(Uchida et al. Nature 464, 737 (2010))。電子波の場合、等位相面が螺旋状になった波が角運動量を運ぶ。この角運動量は、電子に内在するスピン角運動量や中心力場中に置かれた電子の軌道角運動量とは異なる。電磁波が持つ角運動量と物質波である電子波が持つその角運動量とは、性質や物質との角運動量相互作用が等価なのか不明な点が多い。一方で、遷移金属カルコゲナイド単原子層へ電磁波照射すると、左円偏光か右円偏光か、つまり電磁波のスピンに依存して、波数空間での電子励起点を選択したり、アップまたはダウンのスピン状態を選択して励起したりできる(バレー分極: Xiao et al., Phys. Rev. Lett. 108, 196802 (2012).)。このとき、アップスピンとダウンスピンが対をなした励起子(電子-正孔対)が生成し、正孔(電子)のスピン状態は同じ波長を持つ左円偏光と右円偏光とで逆である。電磁波と電子波の角運動量の性質が同じであれば、螺旋面波を持つ電子波を照射した際に、バレー分極が起きる可能性がある。

### 2. 研究の目的

本研究は、電磁波と電子波の、物質との角運動量の相互作用における等価性、について実験的に明らかにすることを最終目的としている。具体的には、電磁波照射による角運動量に依存した物理現象(バレー分極に着目する)の発現が電子波照射でも同様に起きるかどうか、を検証するための基盤技術の構築とその検証実施を目指す。特に、透過電子顕微鏡法と電子エネルギー損失分光法(EELS)を基軸として、軌道角運動量を持つ電子波の作成やその応用に関して、目的達成のために必要な解析手法の確立を目指す。

### 3. 研究の方法

フォーク型スリットを用いて、透過電子顕微鏡内で軌道角運動量を持つ電子波を作成する。そして、この電子波を利用して、単層構造の遷移金属ダイカルコゲナイドに対して、EELSを用いて、線運動量移送依存(=散乱ベクトル依存)を計測し、K点、K'点におけるEELSの軌道角運動量依存を調べる、ことが本研究のアプローチ法である。研究期間内においては、軌道角運動量を持つ電子波を作成し、実計測する前の準備計測として、線運動量移送依存EELSを他の層状材料で実施するまで達成できた。以下、この2点の成果を報告する。

### 4. 研究成果

#### ① 軌道角運動量を有する電子波の作成と確認

最初に、軌道角運動量を持つ電子ビームを作成するため、フォーク型スリットを作製した。窒化シリコン膜(厚さ100nm)の両面にチタンを各々10nm真空蒸着後、プラチナを各々200nm蒸着した。このプラチナ被膜された総厚さ約0.5 $\mu$ mの膜に、集束イオンビーム(FIB)装置を用いて、フォーク型スリットに加工した。その際、溝と格子の幅は1 $\mu$ m程度を目指して加工したが、最終仕上がりは、溝幅0.75-0.85 $\mu$ m、格子幅が約1.00-1.15 $\mu$ mとなり、おおむね格子幅/溝幅の比は1.35程度となった(図1(a))。その後、フォーク型スリットを含む領域を切り出し、透過電子顕微鏡の制限視野絞りの位置に貼り付けた。次に、透過電子顕微鏡内で、300keVの電子ビームがフォーク型スリットを通過した後の電子回折像を観察した。投影スクリーン(CCDカメラ)に対する、焦点位置を変えた際の電子回折像を調べた。十分遠方における回折は、電子ビームの入射方向(散乱角度0°方向)に、最も明るい円板状の回折点( $l=0$ )が現れ、その両隣りにドーナツ状の回折点( $l=+1, -1$ )が現れた(図1(b))。さらに、そのドーナツ状回折点の隣には回折強度は小さいものの、同様にドーナツ状の回折点が配列することが確認できた。ドーナツ状回折点の穴の直径は、円板状の回折点( $l=0$ )から遠ざかるほど、大きくなる傾向にあること確認できた。また、 $l=\pm 5$ の位置は回折強度が非常に弱く、これは格子幅/溝幅の比率に起因するものである。これらの回折点の強度分布は、先行研究例や、数値計算シミュレーションによる螺旋状の波面を持つラゲール・ガウシアンモードに代表される電子ビームの強度分布と良く対応していることから、軌道角運動量を持つ電子波が生成できていると考えられる。

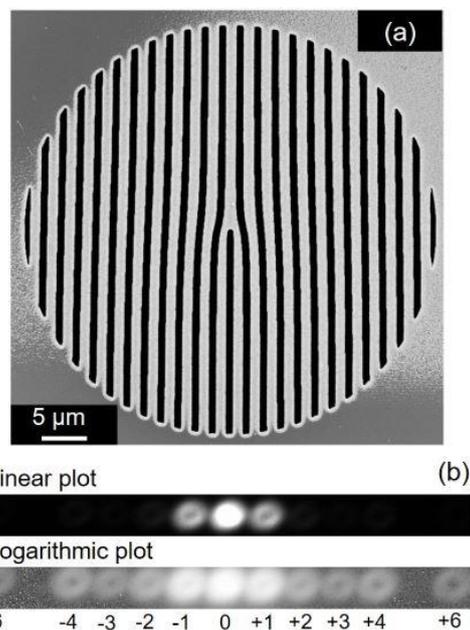


図1: (a)フォーク型スリットの走査電子顕微鏡像 (b)透過電子顕微鏡内でスリット通過後の電子波が遠方で行く干渉像

② 線運動量移送依存 EELS 計測

軌道角運動量を持つ電子波を用いて線運動量移送依存 EELS 計測する前の段階として、通常の (軌道運動量を持たない) 平面波を用いて線運動量移送依存 EELS を実施しすることで、計測条件や解析フローの整備を進めた。計測対象は層状岩塩型構造を有するコバルト酸リチウムとし、比較試料に類似構造を有するコバルト酸ナトリウムを用いた。入射電子が Li 原子中の 1s 電子と散乱する過程で、入射電子のエネルギー損失と線運動変化 (=散乱ベクトルの波数) を同時に計測することで、1s 電子の遷移先である非占有 2p 状態の異方性を調べた。入射電子方位は、コバルト酸リチウムの c 軸方位 (原子層が積層する方向) とし、エネルギー損失が 50-80eV、散乱ベクトルの波数が 0-0.84nm<sup>-1</sup> の範囲の EELS スペクトルを取得した (図 2(a))。散乱ベクトルの波数に依存して、著しく EELS スペクトル構造が変化していることが確認できる。しかし、このエネルギー損失域において、Li-K 吸収端 (1s→2p 遷移) と Co-M<sub>2,3</sub> 吸収端 (3p<sub>1/2</sub>, 3p<sub>3/2</sub>→3d 遷移) が重複しているため、主に Li-K 吸収端の異方性に起因するものか、Co-M<sub>2,3</sub> 吸収端の異方性に起因するものか、判別できない。そこで、比較試料コバルト酸ナトリウムを用いて、Co-M<sub>2,3</sub> 吸収端の異方性を同条件で計測しところ、著しいスペクトル変化はないことがわかった (図 2(b))。このことから、Li-K 吸収端は大きな異方性を持つことが実験的に明らかになった。1s 状態は球対称であることから、非占有 2p 状態に異方性がある、すなわち、2p<sub>xy</sub> 状態と 2p<sub>z</sub> 状態 (z 軸は c 軸に平行) が異なるといえる。さらに、図 2(a)において、散乱ベクトルの波数が 0nm<sup>-1</sup> の場合は、1s→2p<sub>z</sub> 遷移を強く反映し、0.84nm<sup>-1</sup> の場合は 1s→2p<sub>xy</sub> 遷移を主成分とすることから、1s→2p<sub>xy</sub> 遷移と 1s→2p<sub>z</sub> 遷移の EELS スペクトル構造が実験的に明らかになったことになる。一方で、第一原理計算による損失関数の計算から、Li-K 吸収端の異方性が Co-M<sub>2,3</sub> 吸収端の異方性よりも大きいこと、1s→2p<sub>xy</sub> 遷移と 1s→2p<sub>z</sub> 遷移における各々の吸収端ピーク構造が、実験結果 (図 2(a)) と良く一致することがわかり、理論的にも正しい結果であることがわかった。この線運動量移送依存 EELS の実験・理論計算を通して、対象材料に不変な解析技術を確認することができ、次のステップ (軌道角運動量を持つ電子波を用いた線運動量移送依存 EELS) へつながる成果が出たといえる。

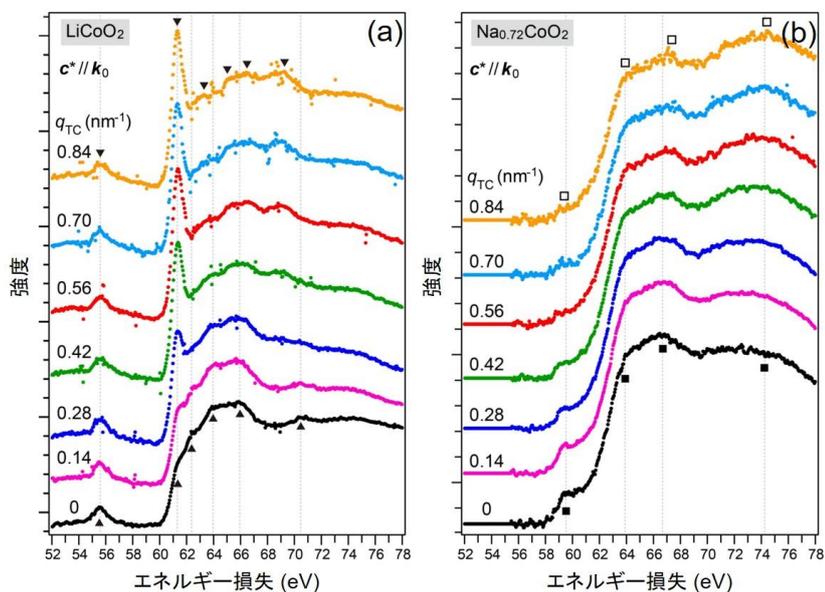


図 2 : (a) コバルト酸リチウム、(b) コバルト酸ナトリウムの EELS スペクトル

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① [Jun Kikkawa](#), Teruyasu Mizoguchi, Masao Arai, Takuro Nagai, Koji Kimoto, Identifying lithium K edge anisotropy in LiCoO<sub>2</sub>, Physical Review B, 査読有、98 巻、2018、pp. 075103 1-6

[学会発表] (計 5 件)

- ① [Jun Kikkawa](#), Teruyasu Mizoguchi, Takuro Nagai, Koji Kimoto, Anisotropy of lithium K edge in LiCoO<sub>2</sub> studied by EELS, 19th International Microscopy Congress, 2018
- ② [吉川 純](#)、トポロジカル絶縁体ナノシートの成長と評価、MI・計測合同シンポジウム、2018
- ③ [Jun Kikkawa](#), Teruyasu Mizoguchi, Takuro Nagai, Koji Kimoto, Scattering-vector dependent EELS of LiCoO<sub>2</sub>, EDGE2017: Enhanced Data Generated by Electrons, 2017
- ④ [吉川 純](#)、溝口照康、長井拓郎、木本浩司、Li-K 吸収端異方性の電子エネルギー損失分光、共用・計測合同シンポジウム、2017
- ⑤ [吉川 純](#)、長井拓郎、木本浩司、LiCoO<sub>2</sub> の価電子励起異方性の EELS 計測、第 73 回日本顕微鏡学会学術講演会、2017

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

該当事項なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

該当事項なし

(2) 研究協力者

該当事項なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。