

機関番号：84502

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23600017

研究課題名(和文)高輝度放射光軟X線による微小結晶・三次元角度分解光電子分光法の開発

研究課題名(英文)Development of three-dimensional angle-resolved photoemission system for small crystals using high-brilliance soft-x-ray synchrotron radiation

研究代表者

室 隆桂之(MURO, Takayuki)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・主幹研究員

研究者番号：50416385

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：角度分解光電子分光(ARPES)は固体中の電子のエネルギー分散を観測するための有力な手法である。しかし、従来のARPESでは、数mm以上の大きさを持つ単結晶しか測定できず、研究対象が制約されるという問題があった。本研究では、この問題を解決するため、高輝度放射光によって10 μ m程度の試料の測定を実現することを目標に、必要となる要素技術の開発を行った。具体的には、微小試料の結晶方位を装置内で確認して方位出しをする方法の開発や、冷凍機の低振動化対策を進めた。

研究成果の概要(英文)：Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is a powerful tool to study electronic band structures in solids. However, materials applicable to ARPES have been restricted so far, because conventional ARPES requires large crystal sizes of more than a few millimeters. In this study, we have developed techniques required for ARPES measurements of 10 micrometer size crystals, which includes crystal orientation in-situ and low vibration sample cooling.

研究分野：放射光軟X線分光

科研費の分科・細目：量子ビーム科学

キーワード：角度分解光電子分光 ARPES 微小結晶

1. 研究開始当初の背景

角度分解光電子分光 (ARPES) は、固体中の電子状態におけるエネルギーバンド分散やフェルミ面を観測するための手法である。これまで、銅酸化物高温超伝導体などを含む物質群に対し、ARPES を用いた多くの研究報告がなされてきた。しかし、従来の ARPES は数ミリメートル以上の大きな単結晶を必要とするため、測定対象が制限されるという問題があった。

この問題を解決し、ARPES の測定対象を広げるためには、より小さな結晶の測定を可能にする必要がある。求められるサイズに関しては、例えば、新物質が合成された場合、初期に生成される単結晶は 100 μm 以下の大きさであることが多い。また、有機伝導体などの単結晶も概ね 100 μm 以下の大きさである。そのため、ARPES で 10 μm 程度までの大きさの結晶が測定できるようになれば、研究対象を格段に広げることができると期待される。しかし、その様な微小な結晶を測定するためには、以下の様な技術的な課題がある。

- (1) 試料サイズ以下に集光された励起光が必要である。
- (2) 微小結晶の清浄表面を in situ で得る必要がある。
- (3) 集光スポットに微小結晶を正確に位置合わせしなければならない。
- (4) 試料冷却による振動を、試料サイズより十分小さく抑える必要がある。
- (5) 光電子分析器に対し、微小結晶の方位出しをしなければならない。

我々はこれまで、(2)に関して、パルスモータ駆動による精密劈開器を開発した。また、(3)に関し、光学顕微鏡を用いた試料ポジショニング法を開発した。微小試料の測定を可能にするためには、残る 3 つの課題を解決する必要があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「1. 研究開始当初の背景」で述べた残る 3 つの課題を解決し、10 μm 程度の微小結晶の測定が可能な ARPES 法を確立することである。本研究では、そのための技術開発に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 微小試料上への集光に関しては、高輝度放射光施設 SPring-8 の軟 X 線による実現を目指す。既存の ARPES 装置が設置されている軟 X 線ビームライン BL25SU における、本研究の申請時点での集光サイズは、半値幅で縦が 40 μm 、横が 65 μm であった。10 μm の試料を測定するためには、光の集光サイズを縦横ともに半値幅で 3 μm 以下にする必要がある。これには、既存の集光鏡よりも高縮小率の集光素子を備えた、新たな ARPES 装置の導入が必要となる。また、既存のビームライン

は鉄骨構造の架台の上に置かれており、集光鏡および試料は床から約 3m の高さに位置している。光をミクロンサイズまで集光する場合、このような構造に起因する試料および光学素子の振動が問題になると予想される。本研究期間では、集光素子の導入計画やビームラインの架台構造の抜本的な改善のための検討を行うこととした。

(2) ARPES でフェルミ準位近傍の電子状態を観測するためには、試料の冷却が必要であるが、これに伴う試料の振動が微小試料の測定では問題となる。冷却による試料の振動を低減する方法の一つとして、現状で我々が用いている He 循環式冷凍機を、He フロー型冷凍機に交換する案が考えられる。しかし、He は枯渇が懸念される貴重な資源であるため、本研究では He 循環式冷凍機の振動対策を試みることにした。既存の He 循環式冷凍機による試料の振動は水平 30 μm 、鉛直 10 μm 程度である。これを改善するための除振器を製作することとした。

(3) ARPES 測定では、測定する試料の結晶方位をあらかじめ確認し、光電子分析器に対して方位出しする必要がある。結晶方位は、通常、X 線ラウエによって確認する。しかし、10 μm 程度の試料の方位を実験室光源の X 線ラウエで確認することは非常に難しい。そこで、本研究では、ARPES に用いる軟 X 線集光ビームを利用し、光電子回折によってその場で結晶方位を確認する方法を検討することにした。光電子回折を方位確認の目的に使うには、低速電子線回折 (LEED) の様に、回折像を二次元的に観測する分析器が必要になる。また、ARPES に用いる光電子分析器と真空槽内で共存することができる、小型の分析器が必要である。そこで、本研究では光電子回折用の二次元光電子分析器の開発と性能確認を試みた。

4. 研究成果

(1) 放射光の高集光化に関しては、まず、既存ビームラインの架台構造を改善する必要があった。SPring-8 の BL25SU では、この目的のため、2013 年の 12 月からビームラインの大幅な改造が行われた。この改造自体は、本申請の予算によるものではないが、本研究の目的を達成する上で重要な改造であるため、以下に検討の過程と今後の集光計画を述べる。

ビームラインの架台構造の改善策としては、二つの案が考えられた。一つは、鉄骨構造の架台を、コンクリートあるいは石でできた堅固な架台に替える案である。二つめは、ビームラインの光学系全体を、架台を必要としない構造に抜本的に改造する案である。第一案は、第二案ほど大規模な改造ではない。しかし、機器が依然として高所に置かれるためにアライメントの難しさが残り、また、装

置の設置場所が架台上に制限されるために将来の拡張性が低いなどのデメリットがある。第二案の場合は、機器を床上に直接設置することができるため、振動対策としては第一案よりもシンプルかつ効果的であり、機器のアライメントも容易である。また、第一案に比べてビームラインの拡張性が格段に高く、さらに将来においてナノスケールの集光が必要となる場合にも対応が容易となる。関係者による検討が行われた結果、第二案が採用された。

改造工事は、本研究期間が終了する 2013 年度末に終了し、ビームライン全体が床上に設置される構造となった。2014 年の 4 月からは、ビームライン光学系の調整が行われる予定である。集光に関しては、まず、既存の ARPES 装置を用いて 100 μm の試料の測定が問題なく行えるようにするため、数十 μm の集光を行う予定である。そして、100 μm の空間分解能での実験を進めつつ、高縮小率の集光系を備えた新たな APRES 装置の検討を進める。この装置は、2016 年度に導入予定であり、10 μm 以下の空間分解能の測定が 2017 年度に実現する計画である。

(2) He 循環式冷凍機の除振対策として、まず、除振方法の検討を行った。まず、冷凍機のモーター部に外側から磁気バネを取り付け、冷凍機全体の制振を行う案を検討した。しかし、この方式では、冷凍機内部の蓄冷器のピストン運動に伴う振動までを除去することは難しいと考えられた。そこで、冷凍器内の蓄冷器が駆動する部分と試料との間の熱伝導部に、He ガスが充填された振動ダンパーを設ける方法を試みた。He ガスは、冷媒と振動緩衝の二つの役割を担う。しかし、実際に製作した振動ダンパーを既存の He 循環式冷凍機に組み込み、冷却試験を行ったところ、試料が 200K 程度までしか冷却されず、目標とする 20K 以下の冷却までは到達できなかった。これは、既存の冷凍機の真空槽の内壁と、真空中の冷却部分との間の隙間が狭く、そこに振動ダンパーを組み込んだことによって熱流入が発生したことによる。残念ながら今回は冷却目標に達しなかったが、He ダンパーの製作上の問題点を洗い出すことができた。冷却の問題は、将来的に内部のクリアランスを確保できる冷凍機に交換することによって解決することができる。引き続き振動ダンパーによる低振動化を試みる予定である。

一方、冷凍機自体の低振動化と並行し、冷凍機のラディエーションシールドを機械的に保持することによって振動を軽減する取り組みも行った。これにより、水平 30 μm 、鉛直 10 μm であった試料の振動のうち、水平方向の振動を数 μm 以下に軽減することができた。これにより、水平方向に関しては 10 μm の測定に十分な振動レベルとなったが、縦の振動が依然として大きい。やはり、冷凍機本体の除振の取り組みが引き続き必要で

ある。

(3) 光電子回折によって試料の結晶方位をその場で観測するため、光電子回折の二次元観測が可能な阻止電位型分析器 (Retarding Field Analyzer: RFA) の開発を進めた。二次元型の光電子分析器としてはいくつかのタイプが提案されているが、RFA は電子光学系がシンプルであるために小型に設計することができ、ARPES に用いる半球型光電子分析器と同じ真空槽内に共存させることができる。しかし、RFA は光電子回折には一般には用いられておらず、実用性を検証する必要がある。

RFA の基本構造は、複数の球面グリッド、マイクロチャンネルプレート (MCP)、蛍光スクリーン、CCD カメラから成る。球面グリッドは 3 枚あるいは 4 枚の構成であることが多い。3 枚構成の場合には、1 枚目と 3 枚目のグリッドを接地し、2 枚目のグリッドに阻止電位を印加する。これらのグリッドの球面の中心は、試料上の放射光スポットに置かれる。試料から放出された光電子は、1 枚目のグリッドを通過した後、2 枚目の阻止グリッドによって減速され、阻止電位を越えることができる運動エネルギーを持つ光電子だけが阻止グリッドを通過する。これらの光電子は再び加速されて 3 枚目のグリッドを通過し、試料からの放出角度を保ったまま MCP に到達する。そして MCP で増幅された電子が蛍光スクリーンに映し出され、これが光電子放出強度の角度分布像となる。これを CCD カメラで観測する。光電子回折では、ある内殻からの光電子を観測する必要がある。RFA はハイパス型の分析器であるため、内殻光電子の回折像をバンドパス検出するためには、その内殻光電子が通過できる阻止電位と通過出来ない阻止電位で 2 枚の像を観測し、それらの差分を取る必要がある。

実際に 3 枚グリッド構成の RFA を用い、BL25SU の ARPES 装置に接続して放射光を用いた性能評価を行った。まず、Au の 4f 内殻光電子を前述のバンドパス検出で測定し、エネルギー分解能を評価したところ、 $E/\text{E}=200$ 程度のエネルギー分解能を確認した。これは、方位観測を目的とした光電子回折には十分なエネルギー分解能である。また、角度分解能を評価するために、試料から RFA の入り口までの間にスリットを挿入して光電子像の観察を行ったところ、 2° 以下の角度分解能を確認することができた。次に、Si を用いて 2p 内殻の光電子回折像を観測したところ、[111] 方向の 3 回対称の光電子回折像を観測することに成功した。これらの結果から、RFA が将来の微小試料の測定の際に、方位観測のツールとして有効であることを確認することができた。

試料の方位を観測した後、ARPES を行うためには、APRES 用の光電子分析器に対して試料を方位出しする必要がある。数 mm のサイ

ズの試料を真空の外でX線ラウエによって方位確認をする場合は、真空中に試料を搬送するための試料搬送台の上に、予め方位を出して試料をマウントする。しかし、RFAによって真空槽内で微小試料の方位を確認する場合は、試料の方位を真空中で調整する必要がある。既存の試料マニピュレータの回転軸は1軸であるが、試料の方位出しを行うためには回転軸を増やす必要がある。しかし、回転軸の増加は、試料の冷却効率の低下を伴う。この問題の解決策として、試料の面内回転が可能な試料搬送台を製作した。試料の回転は、試料を接着した円盤を、真空の外から操作できるウォブルスティックで回転させることによって行う。回転操作が終われば、円盤を試料搬送台にネジ締め固定して熱接触を得ることができる構造にしたので、冷却効率はほとんど低下しない。この面内回転の試料搬送台によって、マニピュレータに必要とされる回転軸を1つ減らすことができるため、将来の微小試料測定用の装置設計が容易になると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

T. Muro, Y. Kato, T. Matsushita, T. Kinoshita, Y. Watanabe, H. Okazaki, T. Yokoya, A. Sekiyama, S. Suga
“Development of a soft X-ray angle-resolved photoemission system applicable to 100 μm crystals”
J. Synchrotron Rad. , 査読有,
Vol. 18, Part 6, 2011, 879-884
DOI:10.1107/S0909049511034418

室 隆桂之、微小試料の角度分解光電子分光、放射光学会誌、査読有、Vol. 25、No. 1、2012、22-28
<http://www.jssrr.jp/journal/pdf/25/p22.pdf>

〔学会発表〕(計1件)

室 隆桂之、松下 智裕、泉 雄大、加藤 有香子、木下 豊彦、藤原秀紀、阻止電位型電子分析器による光電子回折像の観測、第26回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム、2013年1月14日、名古屋大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

室 隆桂之 (MURO, Takayuki)
公益財団法人高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門・主幹研究員
研究者番号：50416385