

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610085

研究課題名(和文) VUVSX放射光を用いたマイクロイメージング分光システムの創成

研究課題名(英文) Development of micro-imaging-spectroscopy system utilizing VUVSX synchrotron radiation source

研究代表者

伊藤 孝寛 (Ito, Takahiro)

名古屋大学・シンクロトロン光研究センター・准教授

研究者番号：50370127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：VUVSX放射光のマイクロフォーカスと元素選択性を利用した「VUVSXマイクロイメージング分光」という新たな分光手法の開発を行なった。表面不均一性を有するSm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>Sおよび試料サイズが微小なBa<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(C03)0.7において開発した手法を用いることにより、その準粒子バンド構造の直接決定を行い、前者のBlack金属相において、Sm 4f 電子が遍歴と局在の共存状態にあることを見いだした。また、後者においてはt<sub>2g</sub> 反結合軌道による幅の狭いバンド分散がCo06 - C03分子鎖間相互作用の効果により形成されることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：We have developed a new spectroscopic research technique “VUVSX-micro-imaging spectroscopy” utilizing micro-focus and elemental selectivity of the VUVSX synchrotron radiation source. We applied the technique to Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>S in which existence of the micrometer scale surface domain has been expected and to quasi-one dimensional micrometer size crystal of Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(C03)0.7. As results, we have found that the coexistence of localized and itinerant Sm 4f electrons in black-metallic Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>S and the narrow band dispersion of t<sub>2g</sub> AB orbital below the Fermi level originating from the effect of Co06 - C03 inter-chain interactions in Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(C03)0.7.

研究分野：数物系科学

キーワード：光物性 放射光 強相関電子系 ARPES XAS VUVSX

## 1. 研究開始当初の背景

近年のナノテクノロジーの発展により、数 nm～数 μm 微小領域における材料の特性を電子状態の立場から理解することの重要性が急速に高まっている。しかしながら、光電子顕微鏡などを用いた計測手法の進展にも関わらず、未だ、微小領域の実空間構造が機能性と電子状態にどのように関わるのかについては、そのメカニズムがほとんど明らかになっていない現状にある。

放射光角度分解光電子分光法 (ARPES) は、物質におけるフェルミ準位近傍の準粒子バンド構造を実験決定することができることから、強相関電子系の特異な機能性発現メカニズム研究をするための強力な手段として知られている。しかしながら、 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  のように(1)置換量の不均一性が生じる系や擬一次元コバルト酸化物のように(2)試料サイズが微小な系においては、表面微小領域の構造と電子状態の関わりが明らかになっていないことから未だ機能性発現メカニズムに迫ることができていない。

また、VUVSX 放射光は、ほぼすべての材料開発戦略元素/強相関遷移金属・希土類元素における内殻吸収端を網羅することから、元素選択した電子状態研究に最適なエネルギー領域であることが知られており、吸収分光法を用いた材料における化学状態の研究に広く利用されている。

以上の背景から、数十 μm サイズまでフォーカスした VUVSX 放射光における元素選択性を利用した実空間イメージング手法を数十 μm スケールの実空間ドメイン構造単位における高分解能 ARPES と組み合わせた新たな分枝手法を開発することが、これまでほとんど明らかになっていない「実空間表面構造が機能性と電子状態にあたえる影響」に対する新たな知見を得る上で必要不可欠であるという着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究は、VUV から SX までの広いエネルギー領域でマイクロフォーカス放射光を利用可能なあいちシンクロトロン光センター (あいち SR) BL7U において、機能性発現メカニズム研究において重要な準粒子バンド構造を直接観測する高分解能 ARPES と実空間 μm ドメイン構造を元素選択して明らかにするマイクロイメージングを組み合わせた「VUVSX マイクロイメージング分光」という新たな分光手法を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

VUVSX マイクロフォーカス放射光を用いて化学結合状態および電子状態を微小実空間ドメイン単位で得るイメージング分光を実現するために行った研究方法を以下に示す。

平成 26 年度は第一段階としてクライオポンプなどによる装置架台振動の除去を行なった。更に、試料位置走査によるイメージング分光測定を実現するために必要なパルスモータ制御系の改良を行なった。

平成 27 年度はビームライン整備およびイメージング分光測定用のソフト開発を主として行った。さらに、構築したシステムを利用して不均一系希土類化合物  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  や微小試料サイズコバルト酸化物  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$  における電子状態の直接決定を行なった。

## 4. 研究成果

### [主な成果]

#### ①. VUVSX イメージング分光システムの開発

VUVSX イメージング分光システム構築は大きく 3 段階に分けて開発を行なってきた。

(1)振動除去などの環境整備: 光電子分光装置における超高真空用クライオポンプによる架台全体の振動を軽減することを目的としてクライオポンプ用ゲートバルブ直上フランジおよびクライオポンプ支柱に防振ダンパの設置を行なった。また、試料回転機構排気用スクロールポンプからの振動を除去することを目的としてフレキシブルホースの取り回し最適化および防振おもりの設置を行なった。以上の対策により、室温測定における試料位置における目に見える振動はほぼ観測されない状態まで軽減することに成功した。

(2)パルスモータ試料位置制御系の導入: 試料位置制御用のパルスモータコントローラを LabVIEW 制御可能な PM16C (ツジ電子製) に更新した。それに伴い、試料位置制御用ソフトウェアの導入を行った。これまでに、試料位置二次元走査用ソフトの導入は完了し、吸収端 XAS 実空間イメージング測定の実施が可能な状態にある。共鳴光電子強度の実空間イメージングを行うためのソフトについては、開発ビームラインにおけるユーザー利用数の著しい増加による調整時間の不足等により自動イメージング測定の段階までは現状までおらず、平成 28 年度中旬の導入を目指して光電子強度シグナル同期系の開

発を継続している。

(3) VUVSX放射光のフォーカス向上: 分光光学系の調整を行い、アンジュレタギャップとエネルギーの関係について厳密な校正を行なった。その結果、試料測定位置における光フラックスを、平成26年度末と比べて2~3倍程度まで向上させることに成功した。さらに、試料測定位置に設置した十字タングステンワイヤー( $\phi = 0.05 \text{ mm}$ )を用いて試料位置モニタ用超焦点距離マイクロSCOPEおよびアナライザレンズ焦点位置に対して、放射光フォーカス位置の最適化を行った。その結果、試料位置スポットサイズの向上に成功した。詳細のスポットサイズ見積もりについては平成28年度前期調整期間内に実施予定であるが、試料位置に設置した蛍光板を用いた観察結果から最低でも  $H \times V < 100 \mu \times 50 \mu \text{ m}^2$  程度のフォーカスが実現しているものと予測している。

以上の3段階の開発を経て、試料表面上において  $100 \times 100 \mu \text{ m}^2$  領域の空間ドメイン単位に分解した化学結合状態の変化とそれに対応する測定位置におけるARPES測定結果を組み合わせた「VUVSXマイクロイメージング分光」を実施可能な環境を実現した。

## ②. Black金属相 $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ における重いフェルミ面のY置換量依存性

希土類強相関電子系  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  は、 $\text{Sm} \rightarrow \text{Y}$  置換に伴い、Black絶縁体相 ( $x = 0$ ) からBlack金属相 ( $0 < x < 0.17$ ) を経てGolden金属相 ( $x > 0.17$ ) へと相転移する系である。この系における特異な相転移は申請者のこれまでの研究から Black-Golden相転移前後でSm 4f 電子の性質が遍歴から局在へと変化することに起因することが明らかになってきた【業績論文④、⑥】。しかしながら、エネルギー分解能および空間分解能が不十分であったために、Black金属相における遍歴的なSm 4f 電子が形成する重い準粒子状態の定量評価が難しく、この系における詳細な電子状態の理解が求められてきた。そのため、開発したシステムを用いてBlack金属相  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  におけるARPES測定を行った。

その結果、Black金属相においてY置換量が増加することに伴いX点電子ポケットを形成するd-f混成バンドの有効質量が系統的に減少するのに対して、 $\text{Sm}^{2+}$  多重項構造における分散幅はほとんど変化しないことを見

いだした。このことは、Black金属相においてSm 4f 電子が、遍歴性と局在性が共存した状態で存在していることを示唆していると結論づけた。

## ③. 擬一次元コバルト酸化物 $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$ における準粒子バンド構造の決定

擬一次元コバルト酸化物  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$  は優れた高温熱電特性をもつことから新たな熱電材料として注目されている系である。しかしながら、微小な試料サイズ ( $0.3 \times 1 \text{ mm}^2$ ) や電子状態計算の困難からその熱電特性の発現メカニズムの理解が求められてきた。そこで、開発したシステムを利用して微小試料劈開面におけるARPES測定を行った。

その結果、明確なバンド分散の観測に成功し、フェルミ準位近傍430 meVにおいて、 $t_{2g}$ 反結合軌道に起因する幅の狭い分散と電子状態における擬二次元的な異常が存在することを見いだした。さらに、 $T = 60 \sim 90 \text{ K}$  においてCo 3d状態と $\text{CO}_3$ 状態の強度の急激な変化を見いだした。以上の結果は、この系における優れた熱電特性の起源を理解する上で、 $\text{CoO}_6\text{-CO}_3$ 分子鎖間相互作用の効果が重要であることを示唆していると結論づけた。

## 【得られた成果の国内外における位置づけとインパクト】

本研究で開発した「VUVSX マイクロイメージング分光系」は、あいちSR BL7Uにおいてすでに企業・大学研究者ユーザーにより広く利用されている。国内外のシンクロトロン光施設においてVUVSX領域において  $100 \times 100 \mu \text{ m}^2$  領域のドメイン構造単位に分解した電子状態研究をARPES測定と組み合わせて実施可能なビームラインはほとんどなく、特徴的なインパクトがあるシステムが構築されたと考えている。実際に、システムを設置したビームラインのユーザー利用数は急激に増加してきており、平成27年度末においてはユーザー利用希望が配分可能マシンタイムに対して超過する段階まで至っている。

## 【今後の展望】

開発した「VUVSX マイクロイメージング分光」は空間分解能やARPES測定の精度向上の観点から目標性能をある程度達成していると考えている。しかしながら、同様のイメージング分光系の開発は国内外で競合が今後予測されることから、更なるハイスループット化を進めていく必要がある。具体的には、未だ達成されていない光

電子強度同期型の試料位置制御系を早期に導入し、次期計画として光入射角度/光電子放出角度と試料位置イメージング範囲をパラメータとした自動イメージング測定系へとシステムをビルトアップしていくことを予定している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ①. T. Hajiri, T. Ito, M. Matsunami, B. H. Min, Y. S. Kwon, K. Kuroki, S. Kimura, “Orbital-dependent electron correlation in LiFeAs revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy”, *PHYSICAL REVIEW B* **93**, 024503 (2016) (5 pages) 査読有 [http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.024503].
- ②. F. Ichihashi, D. Shimura, K. Nishitani, T. Kawaguchi, M. Kuwahara, T. Ito, S. Harada, H. Katsuno, M. Tagawa, T. Ujihara, “Direct measurement of conduction miniband structure in superlattice by visible-light photoemission spectroscopy”, *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) 2014 IEEE 40<sup>th</sup>*, 2882-2885 (2015) (4 pages) 査読無 [http://dx.doi.org/10.1109/PVSC.2014.6925534].
- ③. T. Hajiri, T. Ito, M. Matsunami, B. H. Min, Y. S. Kwon, S. Kimura, “Polarization-Dependent Three-Dimensional Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of  $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$ ”, *JPS Conference Proceedings (SCES 2013 proceedings)* **3**, 015028 (2014) (6 pages) 査読有 [http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.3.015028].
- ④. M. Kaneko, M. Saito, T. Ito, K. Imura, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, H. S. Suzuki, N. K. Sato, “Angle-Resolved Photoemission Study on Insulator-to-Metal Transition of  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ”, *JPS Conference Proceedings (SCES 2013 proceedings)* **3**, 011080 (2014) (6 pages) 査読有 [http://dx.doi.org/10.7566/JPSCP.3.011080].
- ⑤. T. Hajiri, T. Ito, M. Matsunami, B. H. Min, Y. S. Kwon, S. Kimura, “Anomalous Superconducting-Gap Structure of Slightly Overdoped  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ”, *Journal of Physical Society of Japan* **83**, 093703L (2014) (4 pages) 査読有

[http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.83.093703].

- ⑥. K. Imura, M. Saito, M. Kaneko, T. Ito, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, K. Deguchi, H. S. Suzuki, N. K. Sato, “Origin of the black-golden transition in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$ ”, *Journal of Physics: Conference Series* **592**, 012028 (2015) (6 pages) 査読有 [doi:10.1088/1742-6596/592/1/012028].
- ⑦. Fermi Surface Variation of Ce 4f-Electrons in Hybridization Controlled Heavy-Fermion Systems H.J. Im, T. Ito, H. Miyazaki, S. Kimura, Y.S. Kwon, Y. Saitoh, S.-I. Fujimori, A. Yasui, H. Yamagami *Solid State Communications* **209-210**, 45 (2015) (4 pages) 査読有 [http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2015.03.005].

[学会発表] (計 16 件)

- ①. 山本功樹, 伊藤孝寛, 包健峰, 乗松航, 松田敬太, 楠美智子, “成長後急冷型バッファ層フリー単層グラフェンの角度分解光電子分光”, 日本物理学会第 71 回年次大会 (東北学院大学泉キャンパス、2016 年 3 月 21 日、21pPSA-8) .
- ②. 河内章吾, 伊藤孝寛, 羽尻哲也, 松波雅治, 木村真一, 清水康弘, 小林義明, 伊藤正行, “三次元角度分解光電子分光による擬一次元コバルト酸化物  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$  の電子状態の研究”, 第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (オークビレッジ柏の葉、2016 年 1 月 11 日、5E003).
- ③. 杉原伸太郎, 伊藤孝寛, 井村敬一郎, 羽尻哲也, 松波雅治, 木村真一, 鈴木博之, 佐藤憲昭, “Black-Metallic 相  $\text{Sm}_{1-x}\text{Y}_x\text{S}$  の 3 次元角度分解光電子分光”, 第 29 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (オークビレッジ柏の葉、2016 年 1 月 11 日、5E001)
- ④. 河内章吾, 伊藤孝寛, 羽尻哲也, 松波雅治, 木村真一, 清水康弘, 小林義明, 伊藤正行, “擬一次元コバルト酸化物  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0.7}$  の三次元角度分解光電子分光”, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大学千里山キャンパス、2015 年 9 月 19 日、19aPS-61)
- ⑤. 杉原伸太郎, 伊藤孝寛, 井村敬一郎, 羽尻哲也, 松波雅治, 木村真一, 鈴木博之, 佐藤憲昭, “3 次元角度分解光電子分光による  $\text{Sm}_{0.915}\text{Y}_{0.085}\text{S}$  の電子状態の研究”, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大学千里山キャンパス、2015 年 9 月 18 日、18pPSA-12) .
- ⑥. 長崎一也, 伊藤孝寛, 木村真一, 仲村

- 愛, 富崇裕, 大貫惇睦, 播磨尚朝, “TaSi<sub>2</sub> の角度分解光電子分光”, 日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大学千里山キャンパス、2015 年 9 月 18 日、18aCE-6) .
- ⑦. [招待講演] 伊藤孝寛, “あいちシンクロトロン光センター真空紫外軟 X 線ビームライン BL7U の現状”, 日本真空学会東海支部 7 月研究例会「大型真空装置の極み・シンクロトロン光の利用 技術」(あいちシンクロトロン光センター会議室、2015 年 7 月 24 日) .
- ⑧. T. Ito, S. Kouchi, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, Y. Shimizu, Y. Kobayashi, M. Itoh, “Angle-resolved photoemission study of a quasi-one dimensional thermoelectric material Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub>”, International Conference on Magnetism (ICM2015) (Barcelona, July 9, 2015, Poster).
- ⑨. 羽尻哲也, 伊藤孝寛, 松波雅治, W. J. Choi, Y. I. Seo, Y. S. Kwon, 木村真一, “3 次元角度分解光電子分光による鉄系高温超伝導体 Ca<sub>10</sub>Pt<sub>3</sub>As<sub>8</sub>(Fe<sub>2-x</sub>Au<sub>x</sub>As<sub>2</sub>)<sub>5</sub> の電子状態の研究”, 日本物理学会第 70 回年次大会 (早稲田大学早稲田キャンパス、2015 年 3 月 24 日、24aPS-51)
- ⑩. 伊藤孝寛, 中村永研, 高野琢, 杉山陽栄, 鎌田雅夫, 曾田一雄, 野本豊和, 渡辺義夫, 竹田美和, 馬場嘉信, “あいち SR 真空紫外・軟 X 線分光ビームライン BL7U の現状”, 第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2015 年 1 月 11 日、11P006).
- ⑪. 田中清尚, 大野祐貴, 松波雅治, 酒井雅弘, 近藤直範, 堀米利夫, 藤澤正美, 羽尻哲也, 伊藤孝寛, 平原徹, 宮崎秀俊, 阿達正浩, 許斐太郎, 加藤政博, 木村真一, “新ビームライン UVSOR BL5U におけるスピン・軌道対称性・運動量分解光電子分光”, 第 28 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (立命館大学びわこ・くさつキャンパス、2015 年 1 月 11 日、11P003).
- ⑫. [シンポジウム講演] 伊藤孝寛, “角度分解光電子分光による Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>S および YbPtSb の電子状態の研究”, UVSOR シンポジウム 2014 (分子科学研究所研究棟 201 号室、2014 年 11 月 15 日、S3-3) .
- ⑬. 立木恵美理, 伊藤孝寛, 羽尻哲也, 木村真一, 松波雅治, 井村敬一郎, 鈴木博之, “角度分解光電子分光による LuPtSb の電子状態の研究”, 日本物理学会 2014 年秋季大会 (中部大学春日井キャンパス、2014 年 10 月 10 日、10aPS-14) .
- ⑭. 伊藤孝寛, 細川知希, 羽尻哲也, 松波雅治, 木村真一, 清水康弘, 小林義明, 伊藤正行, “Ba<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub> の角度分解光電子分光”, 日本物理学会 2014 年秋季大会 (中部大学春日井キャンパス、2014 年 10 月 9 日、9pAJ-11) .
- ⑮. [Invited] Takahiro Ito, “Angle-resolved photoemission study of Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>S and YbPtSb”, ALS User Meeting 2014: Workshop on Strongly Correlated Topological Insulators (Berkeley, October 7, Oral).
- ⑯. T. Ito, M. Kaneko, M. Saitoh, K. Imura, T. Hajiri, M. Matsunami, S. Kimura, H. S. Suzuki, N. K. Sato, “Anomalous change of electronic structure of Sm<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>S due to black to golden phase transition”, International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2014) (Grenoble, July 7, 2014, Poster).
- [その他]
- ① 伊藤孝寛, “硫化サマリウム (SmS) における Black-Golden 相転移の起源に電子構造の直接観測から迫る”, 分子研レターズ 71、共同利用研究ハイライト (2015) (2 pages) [執筆].
- ② 伊藤孝寛, “夢の光「シンクロトロン光」で見てくる材料のしくみ”, 岡崎北高等学校「大学講座」(岡崎北高等学校、2015 年 10 月 27 日) [講演].
- ③ 伊藤孝寛, 出羽中学校閉校記念式典パネルディスカッション講師 (由利本荘市立出羽中学校、2015 年 11 月 23 日) [アウトリーチ活動].

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 孝寛 (Takahiro Ito)

名古屋大学・シンクロトロン光研究センター・准教授

研究者番号 : 50370127