

Title	レーザー超高分解能光電子分光と試料冷却
Author(s)	木須, 孝幸
Citation	大阪大学低温センターだより. 155 p.15-p.19
Issue Date	2011-07
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/11740
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

レーザー超高分解能光電子分光と試料冷却

基礎工学研究科 木須 孝幸 (内線6421)

E-mail: kiss@mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

筆者が本稿でとりあげる「光電子分光 (Photoemission spectroscopy : PES)」と出会ったのは、1999年のことであった。当時の光電子分光の情勢について述べる前に、簡単に光電子分光について説明をする。

固体において発現する諸物性、これらの中でも特に電気的な物性はフェルミ準位 (E_F) 近傍の電子構造と非常に深い関わりを持っている。つまり、物質を構成する電子を取り出して、その状態を調べれば物性についての知見が得られるわけである。光電子分光法とは物質に光を入射して、外部光電効果によって真空中に飛び出した電子のエネルギーを測定することにより、物質の占有電子状態を知ることができる手法である。励起光としては物質の仕事関数以上のエネルギーを持つ紫外線から硬X線までの領域の光が用いられ、光源の種類によってUltraviolet Photoemission Spectroscopy (UPS)、X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS) 等とも呼ばれる。更に放出された光電子のエネルギーだけでなく放出角度も合わせて測定することで、電子状態を運動量にまで分解して測定できる角度分解光電子分光 (Angle Resolved Photoemission Spectroscopy : ARPES) という非常に強力なプローブを持っており、これによって電子のエネルギーの波数依存性、つまりバンド分散を得ることができる。固体電子物性研究においては切り札ともいえる実験手法であり、様々な研究において大きな成果を上げている。光電子分光についての簡単なものから詳しい解説は他著を参考にされたい。^[1]

話を戻して1999年頃の光電子分光におけるトピックスはなんだったかということ、高温超伝導体の擬ギャップ構造についてであった。^[2]1983年の高温超伝導体の発見以降、先に挙げた光電子分光の特色を生かして超伝導ギャップの異方性を直接見たい、というニーズにこたえて光電子分光の性能は飛躍的に向上し、ついには擬ギャップ構造の波数依存性を直接捉えるところまで進化したというわけである。当時のエネルギー分解能の世界記録は5 meV、到達最低温度は十数K程度であった。このとき筆者は新M1として柏に移転した直後の東京大学物性研究所辛研究室に在籍することとなっていた。当時辛研究室では光電子分光は行っておらず、自分より半年前に着任された横谷尚睦助手 (現岡山大学教授) の元、初めての光電子分光装置建設に携わることとなった。その半年前、配属先となった辛研究室に挨拶に行った際、当時着任したばかりの横谷さんから「木須君は液体ヘリ

ウムを使えますか？」との質問を受け「使える」と答えたところ、液体ヘリウムを試料冷却に使いたいのだが機器や液体ヘリウム自体を扱ったことがない、とのことでその場でカタログを広げて意見交換をしたのが光電子分光における低温化の始まりであった。

光電子分光装置の性能は主にエネルギー分解能と測定温度で決まる。超伝導ギャップのような小さな電子構造を見ようと思ったら、エネルギー分解能をその構造のサイズに合わせて高くしないと見えないが、温度が十分に下がっていないと熱によってその構造がなまってしまい構造が見えなくなってしまふ。そもそも超伝導ギャップの場合、超伝導転移温度以下に試料を冷却しないことには始まらない。1999年当時の光電子分光装置のエネルギー分解能と測定温度は高温超伝導体の超伝導ギャップを測定することはできるが、それ以外の超伝導体には適用できなかった。この頃、光電子分光の限界はここまでで、これ以上の詳細な電子状態の研究は光電子分光では不可能ではないかという疑念が非常に大きくなっていった。そのため、光電子分光のエネルギー分解能と冷却能力の向上は喫緊の課題であった。最初に建設した装置はヘリウム放電管を光源とし、冷却には液体ヘリウム連続流クライオスタット（筆者も信じられなかったのですが、なんとこれが世界で初めて液体ヘリウムを光電子分光の試料冷却に導入した事例だったそうです）とヘリウム循環型クライオスタットにより冷却された輻射熱シールド（こちらも初めて）を用いて、エネルギー分解能1.4 meV、最低温度4.2 Kを達成し、従来の4～5倍の性能を持つ装置となり、初めて高温超伝導体以外の超伝導体の超伝導ギャップの直接観測に成功^[3]するなど大きな成果を上げ、光電子分光が微細な電子構造の研究にも非常に大きな力を発揮することを証明した。筆者は特に低温の専門家ではなく、やったことは低温の基本をごく普通に守っただけで、特に真新しい技術を用いたわけでもないのに、本誌を購読されておられる方々には当たり前すぎて申し訳ないですが、しばらくお付き合いをお願いいたします。

本稿では、従来試料の冷却に無頓着であった光電子分光の世界に初めて本格的に低温の概念を持ち込み、さらに超高分解能化を目指して励起光減として真空紫外レーザーを用いたレーザー超高分解能光電子分光装置について述べる。

2 . レーザー超高分解能光電子分光装置と試料の冷却

前述の装置により、高温超伝導体以外の超伝導体の超伝導ギャップが測れるようになると、アンコンベンショナルな超伝導体の超伝導ギャップ構造（異方性、バンド依存性など）の詳細な測定によってこれらの超伝導発現のメカニズムを明らかにしたい、もちろん超伝導体に限らず強相関が引き起こす様々な異常物性の本質に迫りたいという欲求と期待が非常に大きくなってきた。光電子分光装置のエネルギー分解能 E は電子アナライザーの分解能 E_a と光源の自然幅 E_l を用いて以下のように表される。

$$E = [(E_a)^2 + (E_l)^2]^{1/2}$$

つまり、どちらか一方を向上させても、もう一方の分解能が悪ければ総合分解能を向上させることができない。当時もっとも自然幅の狭い光源はヘリウム放電管のHeI（21.218 eV）共鳴線であり、その自然幅は1.1 meVであった。つまり、ヘリウム放電管を光源として用いる以上1 meVを切る工

エネルギー分解能の達成は不可能であった。そこで、自然幅の狭い光源を検討したところ真空紫外レーザーに行き着いた。ご存じのとおりレーザーは時間・空間コヒーレンスに非常に優れた光であり、光電子分光の超高分解能化にあたってレーザーを選択するのはある意味当然の帰結であった。もちろんこのアイデアは誰にでも思いつくものであり特に新しいものではなく、実行した光電子分光グループもいくつかあった（2002年頃のことらしい）。しかし、それらのレーザーを用いた超高分解能化の試みはすべて失敗に終わっていた。噂ではmeVはおろかeV程度の分解能しか得られなかったそうである。辛研究室においてレーザー光電子分光の計画が立てられたのは前述の装置建設と並行しての時期であり、すでに東京大学物性研究所の渡部研究室と共同で研究計画を立て予算の申請を行っていた。しかし、たまたまほとんど気まぐれで行って見た5 kHz繰り返しのレーザーを用いた場合の光電子放出シミュレーションによって大きな問題があることを発見することになった。それはスペースチャージと呼ばれるもので、パルスあたりの光子数が大きいため光電子数も大きくなり、放出された光電子雲の中で光電子同士がクーロン力による相互作用のため元の情報を失ってしまい分解能の悪化を招くというものであった。これを避けるためには、パルス強度を落としたうえでトータルの光子数を確保するために繰り返し数を上げた連続あるいは疑似連続レーザーでなくてはならないという結論になった。疑似連続レーザーはピーク強度が小さいため、高調波発生のためには非線形光学結晶を用いる他なく、当時この条件を満たす真空紫外レーザーはなかったため計画はお蔵入りとなってしまった。当時申請していた予算も落ちてしまったが、辛先生によると予算が落ちてほっとしたのは初めてだったそうである。当時もし予算が通ってしまい、強引に真空紫外レーザーで光電子分光装置を建設していたとしたら、大変なことになっていたかもしれない。これ以降、条件に合うレーザーの登場を待つことになった。

ブレイクスルーは2002年にやってきた。中国科学院の陳創天博士が新しい非線形光学結晶（ $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$; KBBF）を持って渡部研究室に共同研究に来たのである。KBBFは非線形光学結晶として最も高い8 eVまで高い透過率を持った結晶であり、ちょうど同じころスペクトラ・フィジックス社から発売された工業用の80 MHz繰り返し疑似連続レーザーVanguard（355nm : 3.497 eV）と組み合わせることで光電子分光に適した疑似連続真空紫外レーザーができるということで早速レーザーの建設を行い、自然幅260 μeV を持つ疑似連続レーザーとして世界最高エネルギーの6.994 eVを得ることに成功した。^[4]

並行してアナライザーの開発を行い、スウェーデンのGAMMADATA-SCIENTA社（現VG-SCIENTA社）と共同でレーザーの自然幅とほぼ等しいエネルギー分解能250 μeV を持ちつつ、従来よりも3倍高い測定効率を持つR4000を開発した。

これらのシステムによって期待されるエネルギー分解能は先に挙げた式より360 μeV となるが、これを十分に生かすためには分解能と比べてコンパライズしにくいより低い温度が必要となる。そこで、先に用いた液体ヘリウム連続流クライオスタット、ヘリウム循環型クライオスタットによる輻射熱シールドを用いたシステムをきちんと熱収支計算を行ったうえでブラッシュアップし、更に減圧することでより低い温度を目指した。これによって得られたレーザー光電子分光装置の性能はエネルギー分解能360 μeV 、到達最低温度2.7 Kと従来よりも一桁高い性能を得るに至った。^[5]ここでの

低温化もあくまで基本に忠実に行ったものであり、その模式図とシールドおよび減圧の有無の各条件における試料温度を図1に示す。

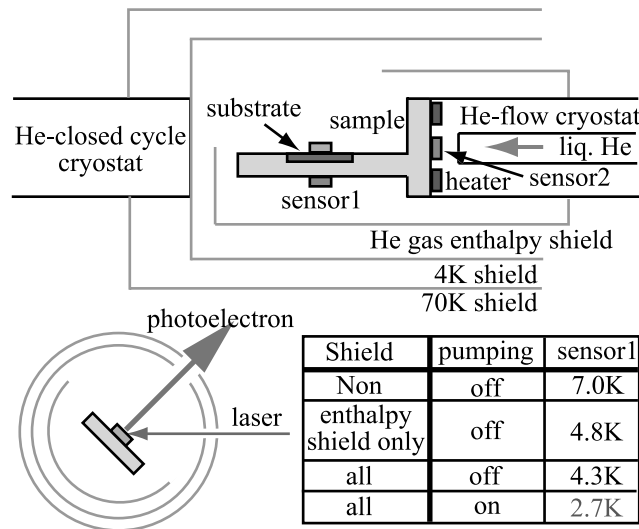


図1 光電子分光用試料冷却システムの概略図。気化したヘリウムガスのエンタルピーを用いたシールドと循環型クライオスタットの2つのステージに接続されたシールドの3重構造になっている。シールドは光入射、光電子取り込などの必要最小限の部分のみを開放している。表はシールドおよび減圧の有無による試料温度。まったく対策しない場合とでは大きな差がある。

この装置を用いてさらに低い転移温度を持つ超伝導体の超伝導ギャップの測定に成功した。さらに、従来の高温超伝導体の光電子分光研究においては他の輸送現象の研究から得られた結果と一致しない部分があったが、レーザー光電子により輸送現象と非常によく一致する結果を得ることができるようになった。つまり、従来の研究では性能の不足により、高温超伝導体の真の状態を見ていなかったのである。これらの実験結果を図2に示す。

このようにレーザー光電子分光の成功によって、より小さな電子構造まで観測できるようになり、光電子分光の物性研究における重要性がさらに大きくなった。最近では鉄系の超伝導体において軌道の相関が重要である、といった新しい超伝導発現機構の直接観測が報告されている。^[6] レーザー光電子分光装置の詳細については日本語解説があるのでそちらを参照されたい。^[7]

この光電子分光法の大きな進化には低温技術が非常に大きく寄与しており、もはや光電子分光において低温は必須のものとなっている。現在ではこの低温化の技術が光電子分光の世界で広く取り入れられて光電子分光研究全体の底上げに役立っている。筆者自身はこれまでにエネルギー分解能 150 μeV 、到達最低温度 1.8 K を達成しており、これは今後も進化していくと思われる。東京大学物性研究所在籍中に 1 K 以下を目指す ^3He クライオスタットの開発を行ったが、これは予算と自分の本学への赴任のため実現しなかったが、現在はドイツにおいて行われている。

3. おわりに

レーザー光電子分光とその低温化について述べてきたが、低温については先にも述べたようにあくまでも基本的なことしか行ってない。それが、このように光電子分光の大きな発展をもたらした

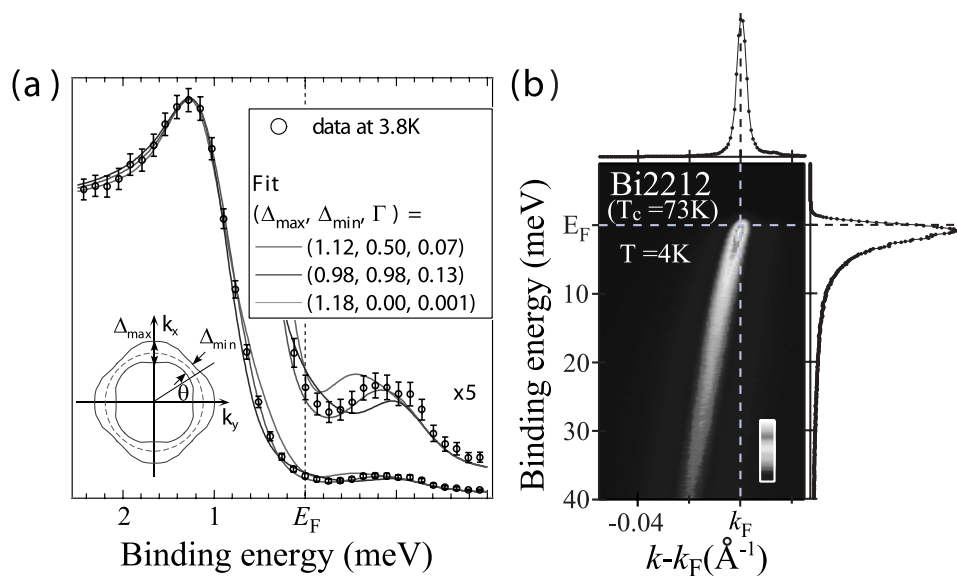


図2 (a) CeRu₂の超伝導ギャップ。数値解析によるフィッティングにより、この物質における超伝導はフェルミ面の方向によってギャップの大きさが変化する異方性を持っていることがわかる。
 (b) 高温超伝導体Bi2212の角度分解光電子スペクトル。非常にシャープなバンド分散が確認できる。フェルミ準位における運動量方向のスペクトル、フェルミ波数におけるエネルギー方向のスペクトルにピークがみられるが、このピークの幅は過去知られているものと比べて2割程度である。この幅は輸送現象から得られた物理量と一致しており、レーザー光電子によって初めて正確な高温超伝導体の角度分解スペクトルを得ることができた。

たのは、従来本格的な冷却という概念が光電子分光の世界になかったからである。当時の光電子分光と同様に初歩的な低温技術がネックで飛翔の機会を失っている実験手法があるかもしれない。筆者の場合は、学部4年生が持っている程度の低温技術の知識で一つの実験手法の性能を向上させることができた。低温とはかくも裾野の広いものであったのかと、今振り返ってみても感嘆するばかりである。さらにこの分野においても低温技術によってまだまだ発展が見込まれることは明確であり、現在も光電子分光向けに低温技術を応用することを色々と考えている。本誌を読んでいる学生の皆さんも今一度身近にある実験手法を見回してみてもどうだろうか、もしかしたらそこにはお宝の山が眠っているかもしれませんよ。

参考文献

- [1] 高橋隆, 固体物理 30, 23 (1995): S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Springer-Verlag, (1995): S. Hüfner, Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy, Springer-Verlag, (2007)
- [2] M. R. Norman *et al.*, Nature 392, 157 (1998)
- [3] A. Chainani *et al.*, Phys. Rev. Lett. 85, 1966 (2000)
- [4] T. Togashi *et al.*, Opt. Lett. 28, 254 (2003)
- [5] T. Kiss *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 79, 023106 (2008)
- [6] T. Shimojima *et al.*, Science 332, 564 (2011)
- [7] 木須孝幸他, 固体物理 40, 353 (2005): 木須孝幸他, 表面科学 26, 716 (2005)