

## レーザー励起超高分解能光電子分光

木須孝幸・富樫 格・辛 埴・渡部俊太郎

東京大学物性研究所 ☎ 277-8581 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

(2005年9月20日受理)

## Laser Excited Ultrahigh Resolution Photoemission Spectroscopy

Takayuki KISS, Tadashi TOGASHI, Shik SHIN and Shuntarou WATANABE

Institute for Solid State Physics, University of Tokyo  
5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8581

(Received September 20, 2005)

We introduce our laser excited ultrahigh resolution photoemission spectrometer constructed at ISSP. Using a newly developed laser system and an analyzer, we have achieved an energy resolution of 360  $\mu\text{eV}$  that is the highest one in the world. This system has many advantages, high intensity, bulk sensitivity, etc. No differences were observed in the photoemission spectra of Nb samples with and without surface treatment. Many advantages of laser and its high-energy resolution and bulk sensitivity demonstrate the potential of photoemission spectroscopy.

## 1. はじめに

固体で発現する諸物性はフェルミ準位 ( $E_F$ ) 近傍の電子構造と深い関わりを持つ。その電子構造を知ることは、物性研究を遂行する上で非常に重要な要素である。光電子分光法 (photoemission spectroscopy: PES) は物質にその仕事関数よりエネルギーの大きい光を入射して、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直接的に観測できる実験手法である<sup>1, 2)</sup>。他に占有準位を測定する手法としてはトンネル分光などがある。光電子分光法はトンネル分光と比較してエネルギー分解能・低温性能で大きく劣っていたが、近年の光電子分光の進歩により高分解能化・低温化が進められている。また光電子分光には角度分解光電子分光 (Angle resolved photoemission spectroscopy: ARPES) という物質の電子状態を運動量にまで分解して測定できる他に類を見ない非常に強力なプローブを持っており、他の実験手法では行えない独特の研究を行うことができる。10年程前までは光電子分光のエネルギー分解能は良くても0.1 eV程度であり、数 eV のバンド幅を持つ Si などの価電子帯のバンド分散の決定などには ARPES が威力を発揮したが、この分解能で

は物質の基本的な物性を特徴付ける  $E_F$  近傍の微細な電子構造を観測することはできなかった。

1986年に高温超伝導体が発見されると、ARPESを用いてそのフェルミ面形状や超伝導ギャップとその異方性の直接観測を行うことへの要望が強くなり、さまざまな研究と共に光電子分光の性能向上への試みが行われた。その結果、光電子分光のエネルギー分解能は飛躍的に向上し、光源としてヘリウム放電管を用いたシステムで1 meVに迫る分解能が得られるようになってきている<sup>3, 4)</sup>。このような高いエネルギー分解能は物質の基本的な物性を特徴付ける  $E_F$  近傍の電子構造の研究に大きな威力を発揮し、それまで光電子分光による報告のなかった単体金属などの  $T_c$  が低く、超伝導ギャップの小さな超伝導体の超伝導電子状態などの直接観測に成功し、これまで光電子分光が解明してきた高温超伝導体をはじめとするさまざまな物質における電子状態の結果の正当性に関する疑念と、光電子分光法自体の限界についての憂慮を払拭してきた。

また、光電子分光法は表面の状態に非常に敏感な実験手法であることが知られており、物質のバルクの電子状態の研究を行うためには、表面の取り扱いが非常に重要であったが、この特徴を用いて表面電子状態の研究にも盛んに用いられている。励起光のエネルギーによって、放出される光電子の脱出深さが変化することは広く知ら

E-mail: kisu@issp.u-tokyo.ac.jp

れており、(ユニバーサルカーブ<sup>5)</sup>)この特徴を用いることでスペクトルに現れてくる光電子分光の表面敏感な成分を変化させることができる。

実験室光源としてよく用いられるヘリウム放電管のエネルギーはHeI $\alpha$ で20.218 eV, HeII $\alpha$ で40.814 eVであり、この光源を用いた場合の脱出深さは $\sim 5 \text{ \AA}$ 程度であり原子層にして数層である。しかし真空中に接する最上層の原子層はdangling bond等の固体中では存在しない化学結合の存在のため、その構造も電子状態も固体バルクのものとは異なっているが、その1原子層下の原子層ではほとんどバルクの電子状態が実現されているということが、多くの実験的・理論的研究から裏付けられている。このため、バルクの電子状態を測定した光電子分光においては常に表面の電子状態の寄与が議論の対象となってきた<sup>6)</sup>。この条件はグラファイトや酸化物高温超伝導体のような層状物質では、その劈開表面にdangling bondが存在しないため容易にバルク電子状態の測定を行うことができる。

また、ユニバーサルカーブより放出光電子の平均自由行程を見積もってみると、10 eV以下もしくは1,000 eV以上の励起光源を用いれば、よりバルクの電子状態を反映した光電子スペクトルを得られるであろうことが読み取れる。これを用いて、高エネルギーの放射光を用いることによってほぼ完全なバルク電子状態の研究を行うことができたことも報告されている<sup>6)</sup>。今回、説明するレーザー光電子分光<sup>7, 12)</sup>においてはレーザーのエネルギーが低いことから、やはりバルク敏感な光電子分光が期待される。

一方、光電子分光において重要となってくる要素の1つにエネルギー分解能がある。この値が小さくなれば小さくなる(エネルギー分解能が高い)ほど、より微細な電子構造を観測することができるようになってくる。光電子分光装置全体のエネルギー分解能( $\Delta E$ )は光源の自然幅( $\Delta E_i$ )と電子分析器の分解能( $\Delta E_a$ )によって決定され、 $\Delta E = [(\Delta E_i)^2 + (\Delta E_a)^2]^{1/2}$ で与えられる。先にも述べたように光電子分光のエネルギー分解能は高温超伝導体の発見以来飛躍的に向上してきている。その中でも超高分解能光電子分光の中核を担っていた光源であるヘリウム放電管の自然幅は1 meV程度であり、この光源を用いる以上先にあげた式により、どれだけ光電子分析器の性能を向上させても全体として1 meVの分解能を切ることは不可能である。そこで波長が非常に良くそろった光源であるレーザーを用いることで、光電子分光装置のエネルギー分解能は更に向上することが期待される。

これらの大きな2つの目標のほかにも様々な利点がレ

ーザーを励起光として用いることで得られると考えられ、今回レーザーを励起光源とした光電子分光装置の開発を行うことになった。

## 2. レーザー励起光電子分光装置

光電子分光装置のエネルギー分解能は、先に述べたとおりアナライザーの分解能と光源の自然幅で決定される。アナライザーの分解能は工作精度を高くし、パスエネルギーを小さくしたり、用いるスリットの幅を小さくすることで向上が見込める。光源についてもヘリウム放電管より自然幅の小さなものを導入しなくては全体としての性能向上は見込めない。これについては以前(8年ほど前)より励起光源として自然幅の非常に小さい真空紫外レーザーを用いることが考慮されてきた。レーザーを光電子分光装置の励起光として用いる考えはそれほど新しいものではないが、高分解能を得られたという報告はなかった。レーザーで高分解能を得ることができるようになるまで、我々は様々な試行錯誤を繰り返すこととなった。本節ではこのレーザーを励起光源とした光電子分光装置の開発について述べる。

レーザーを光電子分光装置の励起光源とすることで光電子分光装置のエネルギー分解能は飛躍的に向上すると期待される。更に光強度の面でも大きいとされるヘリウム放電管の十倍から数百倍の光子数を得ることができ、測定時間の短縮、ヘリウムガスを導入しないことによる試料劣化の抑制、理論上スポットサイズを回折限界にまで絞れることによる顕微分光の可能性または新規物質群(発見当初は非常に小さいサイズのものしかできないのが一般的、ヘリウム放電管のスポットサイズは直径約3 mmと微小試料の測定には向かない)の測定、レーザーの偏光を用いた偏光依存性の研究など、光電子分光にとっては非常に理想的な光源である。

光電子分光に用いる上で必要なレーザーの条件としては、光電子が仕事関数を越えて出てくるものであることから、一般的な仕事関数より大きい6~7 eV以上が必須である。当初レーザーとして、Xe二光子共鳴四波混合<sup>8, 9)</sup>の $5\omega$ (8 eV)を用いることを計画していた。しかし、シミュレーションの結果、この光源を用いた場合space charge effect(空間電荷効果)(Fig. 1)の影響により、エネルギー分解能が大きく落ちてしまうことが明らかになった<sup>10)</sup>。space charge effectとは真空中に短時間に大量に出射した光電子同士の間で、長距離相互作用が働き本来のエネルギーや運動量情報を失ってしまう現象であり、エネルギー分解能の悪化として現れる。スペースチャージが発生するとエネルギー分解能は数十~数百meVも悪化することがあり、高分解能光電子分光装置

Table 1. Specification of the laser.

Property	
Spot size	0.2 $\mu\text{m}$ (diffraction limit)–0.5 mm
Photon energy	6.994 eV
Line width	260 $\mu\text{eV}$ ( $>100 \mu\text{eV}$ : using etalon)
Photon numbers	$2.2 \times 10^{15}$ photons/sec (several 100 times of He lamp)
Repetition ratio	80 MHz
Polarization	vertical, horizontal, circular

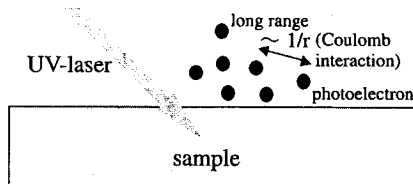


Fig. 1. Diagram of space charge effect. Increase of photoelectrons, causes long range interaction between photoelectrons, and thus the photoelectrons lose information of the initial state.

の光源としてはとても実用的とはいえなくなってしまう。従来からパルスレーザーを用いた光電子分光は試みられているが、高分解能を達成した例がないのは原因としてこの効果が大きいことが考えられる。このXe二光子共鳴四波混合レーザーは高調波を効率よく得るために、パルス幅を非常に狭くした上でピークにおけるフォトン数を大きく取らなくてはならず、その結果発生する高調波も非常にパルス幅の小さいものとなってしまう。このようなパルス光が試料に照射されると、光電子はパルス幅ほどの短時間のうちに大量に放出されてしまい、その光電子同士の間でスペースチャージが発生してしまう。

このような事項を踏まえて改めて必要とされるレーザーの諸性能を吟味した。その結果、フォトンエネルギーについては前述のとおり6 eV以上とし、space charge effectを避けるため1つのパルスあたりのフォトン数を小さくし、時間あたりのフォトン数を確保するため(ヘリウム放電管： $2 \times 10^{13}$  photons/sec, 以上)に繰り返し周波数を高くした、擬似連続光(Quasi continuous wave: quasi-CW)であること、メンテナンスが比較的容易であること、などを条件とすることにした。これらの条件を満たすレーザーは長く存在しなかったが、新しい非線形光学結晶 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF)がChinese Academy of ScienceのChuangtian Chenらによって初めて作成され、また折りよくSpectra Physics社からスイッチ1つで簡単に扱えるNd:YVO<sub>4</sub>レーザー(1,064 nm: 1.165 eV)の三次高調波(354.7 nm: 3.497 eV)のquasi-CWレーザー

(Vanguard)が発売され、これらを組み合わせることでレーザー光電子分光の計画は一気に進歩することとなった。また新しく合成されたばかりのKBBFの結晶は非常に薄く高調波を発生させるためのマッチングアングル(位相整合角)で切り出すのが非常に困難なため、オプティカルコンタクトを取ったCaF<sub>2</sub>プリズムで挟んで位相整合角を得てレーザー光を発生させることに成功した<sup>1)</sup>。基本波はSpectra Physics社のVanguardであり、Nd:YVO<sub>4</sub>レーザーの3倍波(3.497 eV)を80 MHzの繰り返し周波数で発振するquasi-CWレーザーである。この基本波をKBBFに入射して2倍波(Nd:YVO<sub>4</sub>の6倍波)の6.994 eVのquasi-CWレーザーを得ている。このレーザーの自然幅は260  $\mu\text{eV}$ であり、従来の光源と比べて高分解能化に大きく寄与することができる。また、この自然幅は基本波にエタロンを導入することによって更に狭くすることができ、将来の更なる高分解能化を期待することができる。この光源の各性能をTable 1に示す。

一方、電子分析器はスウェーデンのGAMMADATA-SCIENTIA社と共同で開発を進めてきた、半径200 mmの静電半球型電子エネルギー分析器(R4000 WAL)を用いた。電子分析器のエネルギー分解能 $\Delta E_a$ は静電半球の半径 $R$ とパスエネルギー $E$ 、入射スリット幅 $w$ を用いて $\Delta E_a = Ew/2R$ で与えられる。理論的には最小パスエネルギー1 eV、入射スリット幅100 mmの状態でも250  $\mu\text{eV}$ のエネルギー分解能が得られることになる。実際にはアース電位の不安定性や電源の精度などによって理論どおりの分解能を得ることはできないが、電源の全ての部位に高精度の電子部品を用い(0.5 mV<sub>p-p</sub>, 1 ppm)、アースを正しく取って試料部分からアナライザーにいたる全ての部位の電位を等しくすることによって、ほぼ理論どおりのエネルギー分解能を得ることに成功した。また、このエネルギー分析器はスリットが狭くなったことによる光電子収量の低下とARPESにおける実用性(ARPESにおける光電子放出角 $\theta$ と波数 $k_{//}$ の関係は光電子の運動エネルギー $E_{kin}$ を用いて $k_{//} \sim 0.51(E_{kin})^{1/2} \sin\theta$ で与えられ、同じ角度でも励起エネルギーが低く光電子のエネルギーが小さいと波数は小さくなってしま

う)を考慮して従来の取込角 15 度の電子レンズに変えて取込角 38 度の電子レンズを新たに開発し用いている。現在これらのシステムは開発と検証を終えて市販されている。

光電子分光装置は 2 段連結されたターボ分子ポンプとカートリッジポンプおよびクライオポンプによって排気されており、測定時の真空度は現在用いているイオンゲージでは測定ができない領域 ( $<8.0 \times 10^{-12}$  Torr) となっている。試料の受ける熱輻射に対する対策もクライオポンプを用いて行われており、試料の最低到達温度は実用域で 2.7 K となっている。測定槽内部は  $\mu$ -metal でシールドされており、光電子が地磁気の影響を受けないように考慮されている。このあたりの手法については過去の記事において述べている<sup>3, 4)</sup>。

完成したレーザー励起超高分解能光電子分光装置の写真と概略図を Fig. 2, 3 に示す。この装置の諸性能はエネルギー分解能 360  $\mu$ eV, 角度分解能  $\pm 0.1$  度, 最低到達温度 2.7 K となっており, 現時点で最高の光電子分光装置であり従来よりも一桁の高分解能化を達成している。本装置のエネルギー分解能を決定するために測定した金のフェルミ準位近傍の光電子スペクトルを Fig. 4 に示す。丸が測定結果であり, 実線が 2.7 K のフェルミ分布関数を半値幅 360  $\mu$ eV のガウス関数で畳み込んだ数値解析結果である。これが測定結果を良く再現することから, 本装置において 360  $\mu$ eV の分解能が得られていることがわかる。この値と光源の自然幅 260  $\mu$ eV より, 光電子アナライザーの分解能は 250  $\mu$ eV と求められ, 光電子アナライザーが理論値どおりの分解能を発揮していることもわかる<sup>12)</sup>。

レーザーを用いた光電子分光装置で初めて超高分解能を達成したわけであるが, レーザーを用いる利点は高分

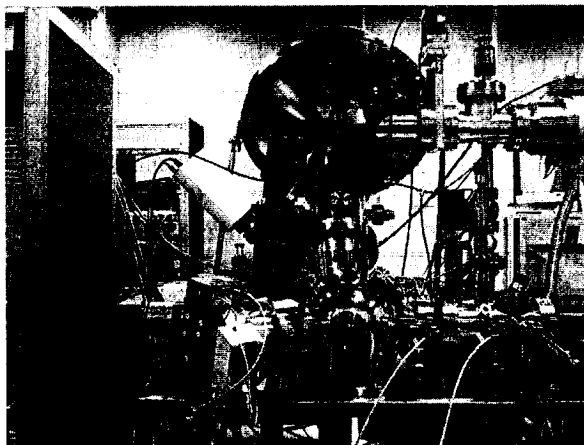


Fig. 2. Laser excited photoemission spectrometer built at ISSP, University of Tokyo.

解能化のみではなく, その他にも従来の光電子分光にはない特徴が多くある。その 1 つが, 先に述べたようなバルク感性である。このバルク感性を確認するために表面処理を行った Nb (黒実線) と表面処理を行わない Nb (灰実線) でスペクトル形状の比較を超伝導状態において行った (Fig. 5)。試料の表面処理をしないものにおいては表面処理を行ったものと比べて光電子量が少ないため, 表面処理を行わないものでも十分な S/N 比が得られる測定時間, エネルギー分解能の測定条件で両者とも測定を行った。表面処理を行わない Nb でも表面処理を行ったものと同様のスペクトルを得ることができ, 表面の状態に左右されない実験結果が得られることがわかる。このことはレーザー光電子分光を用いてバルクの電子状態の測定を行えることを表しており, 一方では表

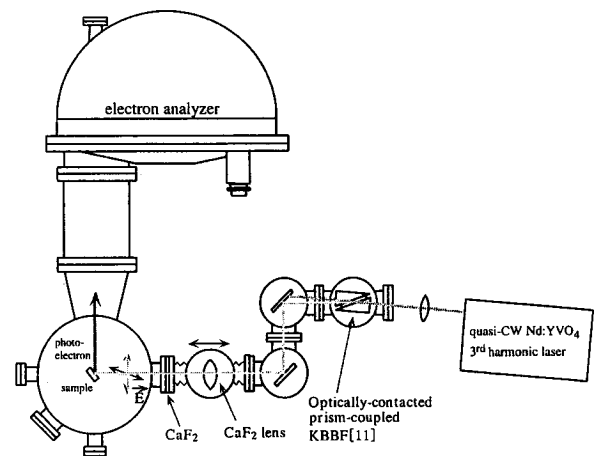


Fig. 3. Schematic diagram of laser excited photoemission spectrometer.

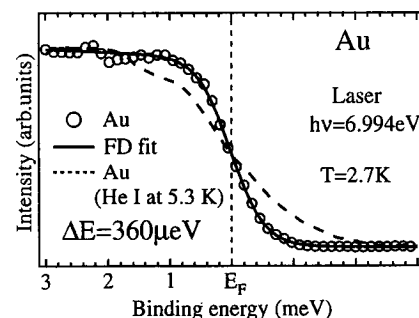


Fig. 4. (circle) Photoemission spectrum of gold near Fermi level using laser excited photoemission spectrometer. (solid line) Calculated spectrum of Fermi-Dirac function at 2.9 K convoluted by the Gaussian that FWHM of 360  $\mu$ eV. Broken line shows the spectrum of gold at 5.3 K ( $\Delta E = 1.4$  meV) using photoemission spectrometer with He discharge lamp built at ISSP in 1999, which had the world highest energy resolution of 1.4 meV (present record is 1.3 meV).

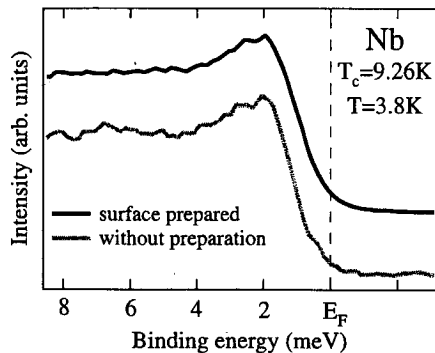


Fig. 5. Photoemission spectra of niobium at the superconducting state. (black line) Spectrum with surface preparation by scraping. (gray line) Spectrum without surface preparation (As it was in the atmosphere).

面に対する電子状態の研究にとってレーザー光電子分光はあまり向かない実験手段であることもあらわしている。ただしこれは試料とアナライザーの位置関係を適切に設定することで解決することができると思われる。一方で、ユニバーサルカーブから読み取れる数十～数百Åにわたる光電子の脱出長を用いれば、基盤とその上に積層された薄膜との界面の電子状態の研究には威力を発揮すると思われる非常にユニークな研究を行うことができる。

このようにレーザー光電子分光には長所も多いが、一方で短所も存在する。それらは励起光のエネルギーが低いことに原因がある。1つは得ることのできる光電子スペクトルの範囲が非常に狭くなり、せいぜい2 eVの範囲しか得ることができず、 $E_F$ 近傍の電子状態の研究には威力を発揮するもののバレンス全体の形状などはつかみにくく、得られたスペクトルに対する評価（特にノーマライズ）には細心の注意が必要となってくる。もう1つは波数空間における問題点で、試料表面に対して $\theta = 90$ 度の放射角度を持つ光電子を取り込んだとしてもこの光電子の運動量は $E_F$ 上において $0.8 \sim 1 \text{ \AA}^{-1}$ に過ぎず、物質によってはブルリアンゾーン全体をカバーすることが不可能なものが出てくることになり、解析にあたって困難が伴う場合がある<sup>12)</sup>。

このようにレーザー光電子には長所・短所ともに存在するが、超伝導ギャップなどの微細電子構造の研究には非常に大きな威力を発揮しており、 $\text{MgB}_2$ の2つの超伝導ギャップの詳細な研究<sup>13)</sup>やf電子系超伝導体 $\text{CeRu}_2$ の超伝導ギャップとその異方性の研究<sup>12)</sup>など、これまで光電子分光では難しかった研究を行えるようになった。こ

のように、光電子分光法のエネルギー分解能の大幅な向上と、従来からの問題であった表面の状態による測定条件の束縛が非常に緩くなり、超伝導状態のみならず固体電子物性一般の、より詳細かつ本質に迫ることのできる研究がレーザー光電子分光法を用いることで可能となってきたと思われる。

### 3. 終わりに

東京大学物性研究所において建設を行ったレーザー光電子分光装置についての説明を行った。その結果、レーザー光電子はエネルギー分解能の面で大きな進歩を遂げ、従来よりも一桁の性能の向上を得ることができた。また、レーザーを用いることでバルク敏感な測定を行うことができ、バルク、界面の研究に力を発揮するものと思われる。今後はこれらに加えて、時間分解・顕微・偏光依存などの研究も行っていく予定である。

このように光電子分光法の進歩によって、今後も物性研究における光電子分光の役割はますます大きくなると考えられる。

### 文 献

- 1) S. Hüfner: "Photoelectron Spectroscopy" (Springer-Verlag, 1995).
- 2) 高橋 隆: 固体物理 30, 23 (1995).
- 3) 木須孝幸, 横谷尚睦, 辛 埴: 固体物理 36, 83 (2001).
- 4) 横谷尚睦, 木須孝幸, 辛 埴: 表面科学 20, 890 (1999).
- 5) M.P. Seah and W.A. Dench: Surf. Interface Anal. 1, 3 (1979).
- 6) A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Onuki and S. Suga: Nature 403, 396 (2000).
- 7) 木須孝幸, 富樫 格, 辛 埴, 渡部俊太郎: 固体物理 40, 353 (2005).
- 8) R. Hilbig and R. Wallenstein: IEEE J. Quant. Elect. 19, 194 (1983).
- 9) 富樫 格: 博士論文 (2001).
- 10) P. Balzer: personal communications.
- 11) T. Togashi, T. Kanai, T. Sekikawa, S. Watanabe, C. Chen, C. Zhang, Z. Xu and J. Wang: Opt. Lett. 28, 254 (2003).
- 12) T. Kiss, F. Kanetaka, T. Yokoya, T. Shimojima, K. Kanai, S. Shin, Y. Onuki, T. Togashi, C. Ahang, C.T. Chen and S. Watanabe: Phys. Rev. Lett. 94, 057001 (2005).
- 13) S. Tsuda, T. Yokoya, T. Kiss, T. Shimojima, S. Shin, T. Togashi, S. Watanabe, C. Zhang, C.T. Chen, S. Lee, H. Uchiyama, S. Tajima, N. Nakai and K. Machida: Phys. Rev. B 72, 064527 (2005).