

実験技術

高分解能光電子分光

横谷 尚睦, 高橋 隆

東北大学理学部

High-Resolution Photoemission Spectroscopy

Takayoshi YOKOYA and Takashi TAKAHASHI

Department of Physics, Tohoku University

We explain the high-energy-resolution angle-resolved photoemission spectrometer constructed at Tohoku University, with particular stress on the experimental techniques necessary for achieving the high energy resolution of 10 meV. The experimental result of an oxide high-Tc superconductor obtained with the spectrometer is shown as an example to exhibit the performance of the spectrometer. In order to see the present status of the high-resolution photoemission spectrometer in the world, we describe the ultrahigh-energy-resolution photoemission spectrometer at Wisconsin Synchrotron Radiation Center which yields the energy resolution of 6 meV.

1. はじめに

光電子分光のエネルギー分解能向上は現在急速な勢いで進展している。数年前までの固体光電子分光のエネルギー分解能は、0.1-1eVであった。それは、価電子帯の構造やコアレベル形状を議論することはできても、物質の基本的性質を支配するフェルミ準位近傍の詳細な電子状態を調べる事は難しかった。しかし、酸化物高温超伝導体の研究を契機として事態は一変した。超伝導機構解明のため、超伝導ギャップの直接観測の必要性から高エネルギー分解能化の要請が一気に高まった。エネルギー分解能はここ数年飛躍的に上昇して、現在ではエネルギー分解能10meVを切る所まで来ている。ほんの数年間で分解能が一桁から二桁も

上昇したことになる。

本稿では、東北大学に建設を進めてきた低温・高エネルギー分解能光電子分光装置の概要と、高エネルギー分解能化のための技術について解説する。そしてどのような成果が上がっているのかを、その測定例をあげて説明する。最後に、外国におけるこの種の装置の現状について示す意味で、筆者らが最近実験を行った米国ウィスコンシン放射光実験施設の超高エネルギー分解能ビームラインと低温・超高エネルギー分解能角度分解光電子分光装置についても紹介する。

2. 低温・高エネルギー分解能光電子分光装置(東北大学)の概要

Fig. 1に、我々が東北大学において建設を進めてきた低温・高エネルギー分解能光電子分光装置の概略図を示す。装置は大きく2つの部分より成る。一つは、半径150mmの静電半球型電子エネルギー分析器(アナライザー)で、電子検出器はシングルチャンネルトロンを用いている。他の一つはその下に位置する測定室である。この二つの真空槽は、4段の電子レンズを納めた真空パイプで接続している。測定室には光電子励起用の希ガス放電管、試料をマウントするHe循環型クライオスタット、蒸着源、試料研磨用のダイヤモンドヤスリ等がある。真空槽は、500 l/secおよび50 l/secの2台の直列連結ターボ分子ポンプと、クライオポンプとして用いている別個のHe循環型クライオスタットで排気しており、到達真空度約 3×10^{-11} Torrを達成している。分析槽とこのクライオポンプを連結している配管は、分析槽排気のためのパイパ

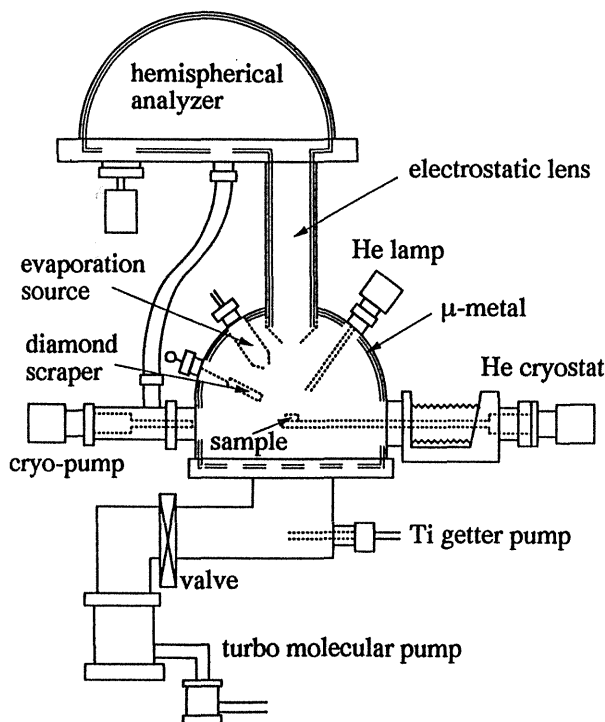


Fig.1 Schematic diagram of a low - temperature high - energy - resolution photoemission spectrometer constructed at Tohoku University.

スである。真空槽全体は地磁気の影響を防ぐため、2重のミューメタルで磁気遮蔽されている。また、ビューポート等の内部ミューメタル遮蔽が使えない部分は、真空槽外部からミューメタルのカバー(キャップ)を被せている。試料は、ヒーター同時使用により20Kから500Kまでの温度コントロールが可能である。

元来、本装置は角度積分型として設計したものであったが、スリットを絞り角度分解能を上げるにより角度分解測定を可能としている。アナライザーが固定されているため、試料に対しそれを回転させる従来の角度分解測定はできない。そのため角度分解測定は、電子エネルギー分析器に対し試料自体を回転させることにより達成される。角度分解モードでは、劈開により得た単結晶試料清浄表面または蒸着により得た単結晶試料に対して角度分解測定ができる。一方、角度積分モードを用いると、ヤスリがけで清浄表面を得た単結晶及び多結晶試料、または蒸着により得た多結晶試料に対して角度積分測定ができる。

以下、高エネルギー分解能化のために必要なこと、またその際どのような問題に良くぶつかるかといったことについて述べる。

3. 高エネルギー分解能化技術

光電子分光装置のエネルギー分解能は光源の自然幅、アナライザーのエネルギー分解能、電源のふらつき等で決定される。実験室系で主に用いられる光源He I (21.2eV), He II (40.8eV)はその自然幅がそれぞれ約3meV, 17meVである。したがってHe Iでは高エネルギー分解能測定が可能である。放射光の場合、これまで一般に光の強度は大きいものの、そのエネルギー幅が大きく高エネルギー分解能測定には向かなかった。しかしこれはモノクロメータの改善で克服できる。

アナライザーのエネルギー分解能は、エネルギー分解能、パスエネルギー、スリットの幅、アナライザーの平均半径をそれぞれ、 $\Delta E(\text{eV})$, E

(eV), $w(\text{mm})$, $R(\text{mm})$ とすると

$$\Delta E = Ew/2R$$

で表される。本装置では $R=150\text{mm}$ なので $E=1\text{eV}$, $w=1\text{mm}$, とすると $\Delta E=3.3\text{meV}$ となる。式からわかるように, R を大きくするとアナライザのエネルギー分解能はそれに比例して向上する。エネルギー分解能の向上と光電子強度はほぼ反比例の関係にあるので, 放電管強度の向上による放出光電子強度の向上が必要である。地磁気の影響による放出光電子軌道の変化を低減することにより, 光電子の収量を多くすることも重要である。またフェルミ準位付近の状態密度はフェルミ-ディラック関数の影響を受け $3\text{--}5\text{kT}$ 程度 (T : 温度) の幅でブロードになるため, 試料温度を下げるのが不可欠である。しかし, 試料温度の低下により残留ガスの表面吸着が増加するため, 試料槽の真空度を向上させなければならない。

以上のことを考慮して, 次の基本理念に基づいて本装置を設計した。(1)高エネルギー分解能を得るため, アナライザの直径をできるだけ大きくする。(2)地磁気の影響を抑えるため, 真空槽をミュメタルで遮蔽する。試料槽のポートを少なくするとともに, これにもミュメタルの蓋を被せる。(3)超高真空を得るために, ターボ分子ポンプを直列に二段連結する。ターボ分子ポンプを用いたのは, イオンポンプの漏洩磁場の影響を考慮したためである。さらに試料槽の容量を小さくする。(4)高輝度のヘリウム放電管を用いる。(5)冷凍機をマニピュレーターに直接連結することにより, 試料温度が十分下がるようにする。

しかしながらこれまでの経験から, 分解能悪化の主原因は電源のふらつきなど“その他の要因”に大きく依存していることがわかってきた。電源のふらつきを抑えるために, 計測系の電源は, できるだけリップルノイズの少ない高性能安定化電源を使用する必要がある。またこの電源のふらつき

は, 装置のアースの取り方や外部ライン (100V) との接続方法で改善されることがわかってきた。さらに外部ライン自体のわずかなノイズにより, 測定スペクトルにばらつきが入ることが判明した。これらの対策として, 測定系のすべての電源を外部ラインと切り放し, さらに, 各電源, 測定系および装置のアースを試行錯誤で最適条件に合わせてある。今後さらに高エネルギー分解能を狙うためには, 電源系自体の抜本的な改良が必要であろうと考えている。

電子レンズの焦点と試料位置, 励起光のスポット位置の調整も重要である。これは高エネルギー分解能だけでなく高強度にも結びつくからである。これと関係して, 試料上のスポットを絞るため, 放電管のキャピラリーを長くした。現在のところ試料上のスポットサイズは約 1mm である。この改良は角度分解モードにおいて角度分解能向上にも効果をあげている。

試料の劣化も測定には重要な問題である。試料マニピュレータ自身は一種のクライオポンプになっており, 試料表面への残留ガスの吸着は免れない。これを改善するため同型の He 循環型クライオスタットを別個, 測定室の対面部に直付けしてクライオポンプとし, 残留ガスの排気を行っている。クライオポンプとして使用しているクライオスタットをフルパワーで運転し, 試料をマウントしたクライオスタットはわずかに出力を落とすなどの工夫を行っている。またアナライザを収容している大容量の分析槽に排気系がついていないため, そこからの残留ガスが, 電子レンズの入り口を通り試料表面を直撃する恐れがある。そのため分析槽にバイパスを取り付け, クライオポンプで排気するようにした。希ガス放電管から流入する He ガス中の不純物が試料表面に吸着する事も考えられる。本装置では, 純度 $6N$ の He ガスを使用し, これをソープションポンプに通して不純物を除いてから用いている。また上で述べたキャピラリーの延長により測定中の真空度が改善された。

それに伴い不純物の流入も抑えられていると思われる。今後、差動排気系を強力にすることも必要になると考えている。

その他気付いた点として、He循環型クライオスタットをマニピュレータに直接連結している結果、試料が若干振動してしまう。しかしその振動はマニピュレータの温度が低下するに従い減少する傾向にあるし、これのエネルギー分解能への影響は観測されていない。

本装置を用いて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. 2 に示す。測定温度は 20K、励起光は He I である。黒点が測定結果であり、実線は状態密度をステップ関数とし、それを半値幅 15meV のガウス関数でコンボリューションしたときの結果である。これが測定点を良く再現していることから、本装置ではエネルギー分解能 15meV を達成している事が分かる。つぎに本装置を用いて得られた測定例を紹介する。

4. Bi系酸化物高温超伝導体の超伝導ギャップ異方性の直接観察

酸化物高温超伝導体の超伝導発現機構は超伝導ギャップの対称性と密接に関わっているため、超伝導ギャップの対称性を実験的に決定することは超伝導機構の解明に重要な意味を持つ。s波の対称性の場合には電子間の引力の原因にはフォノンが関与し、 dx^2-y^2 波の場合にはスピンの関与が考えられている。一方ブリルアンゾーン中の各点に分解して超伝導ギャップの大きさを見積もることができるのは、角度分解光電子分光のみであり超伝導ギャップの対称性決定に対して重要な実験手段となっている。Fig. 3 は本装置角度分解モードで、Bi系酸化物高温超伝導体単結晶 ($T_c=86.4K$) の超伝導ギャップの異方性を直接観測したものである(測定温度は常伝導状態が 100K, 超伝導状態が 25K, エネルギー及び角度分解能がそれぞれ 25meV, 2°)。実験は常伝導状態において ΓX , ΓY , $\Gamma \bar{M}$ 方向の角度分解測定により、バ

ンドがフェルミ準位を切る位置で行った。これが挿入図で示した A, B, C 点である。図より ΓX , ΓY 方向では、 T_c の上下でスペクトルの立ち上がりの中点がフェルミ準位上にあり、超伝導ギャップは殆ど開いていないことが分かる ($\Delta \sim 0-2meV$)。一方それと 45° 傾いた Cu-O の結合方向である $\Gamma \bar{M}$ 方向では T_c 以下でスペクトルが大きく変化し、大きな超伝導ギャップ ($\Delta \sim 20meV$) が開いている事が分かる。この実験結果は、大きな超伝導ギャップの異方性が存在すること、それが x^2-y^2 の対称性と合致することを示している。

5. 低温・超高エネルギー分解能角度分解光電子分光装置(ウィスコンシン大)

最後に、現在世界最高の分解能を持つビームラインと角度分解光電子分光装置について紹介する。Fig. 4 に、我々がアルゴン国立研究所との協同研究で使用した低温・超高エネルギー分解能角度分解光電子分光装置の概略図を示す。我々はこの装置を米国ウィスコンシンの放射光施設 SRC の超高エネルギー分解能ビームライン 4m-NIM (4 meter

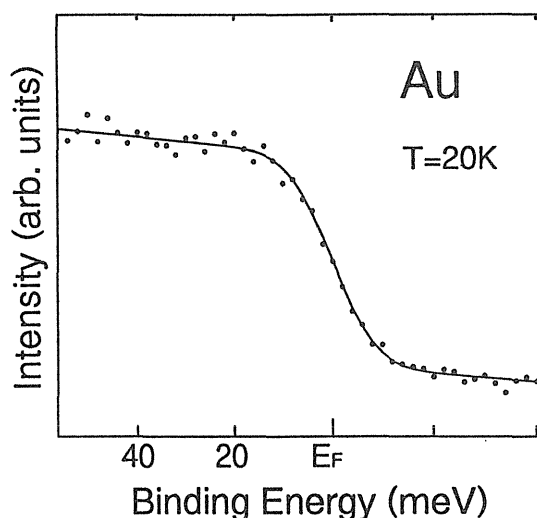


Fig.2 Photoemission spectrum of gold in the vicinity of the Fermi level measured at 20K (dots). The solid line shows the result of a numerical simulation, where a step function is convoluted by a Gaussian with the width (FWHM) of 15meV.

Normal Incidence Monochromator) に連結することにより、エネルギー分解能 6meV を達成した。

これまで放射光は、強度は高いものの光のエネルギー幅が大きく高エネルギー分解能測定は困難と考えられていた。しかし 4m-NIM では、McPherson 型の直入射型モノクロメータを採用し、高エネルギー分解能、高フラックスを実現している。性能は、使用エネルギー範囲が $4\text{--}50\text{eV}$ 、最小バンドパスが $0.1\text{--}3\text{meV}$ 、フラックスが 41eV の光において $6 \times 10^{10}\text{photons/sec}$ である

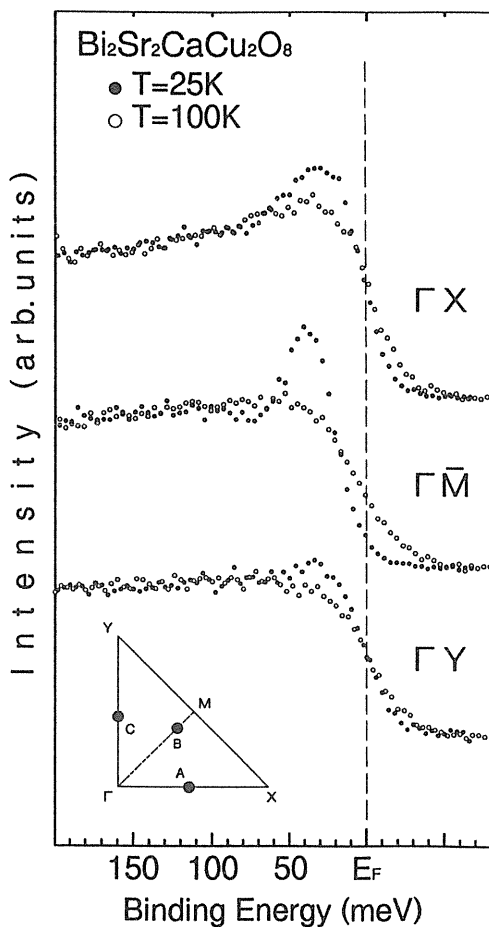


Fig.3 High-resolution angle-resolved photoemission spectra of a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystal ($T_c=86.4\text{K}$) in the vicinity of the Fermi level measured at 100K (normal state, shown by open circles) and 20K (superconducting state, solid circles). Photoemission spectra were recorded at the three points in the Brillouin zone (see the inset, points A, B, and C for the ΓX , ΓM , and ΓY directions, respectively), where a series of photoemission spectra with respect to the polar angle in normal state show the Fermi-level crossing of a band.

(この時 $\Delta E = 30\text{meV}$)。アンジュレータを取付ける計画も進行中であり、その場合フラックスは現在の 10 倍になるという。さらに、現在ウイスコンシン SRC において 2 本目の超高エネルギー分解能ビームラインを建設中である。その性能は筆者らには不明であるが、現在のものに比べはるかに良くなる事が期待される。分光系は、現在のものと同様の直入射型であり、超高エネルギー分解能測定には、直入射型が最適である事を示している。

Fig. 4 の低温・超高エネルギー分解能角度分解光電子分光装置は、2 軸の角度調節機能を持った試料槽からなる。試料槽は 2 重のミュンメタルで遮蔽されている。真空は 2 台のイオンポンプを用いて排気され $3 \times 10^{-11}\text{Torr}$ での測定が可能である。マニピュレータにはヘリウム循環型の冷凍機が取付けられている。これには熱シールドもとりつけられている。ヒーターにより測定温度は 13K 以上で可能である。一般に角度分解光電子分光装置では、アナライザーを試料槽の内部に納める必要があり、その直径を大きくすることが難しい。その

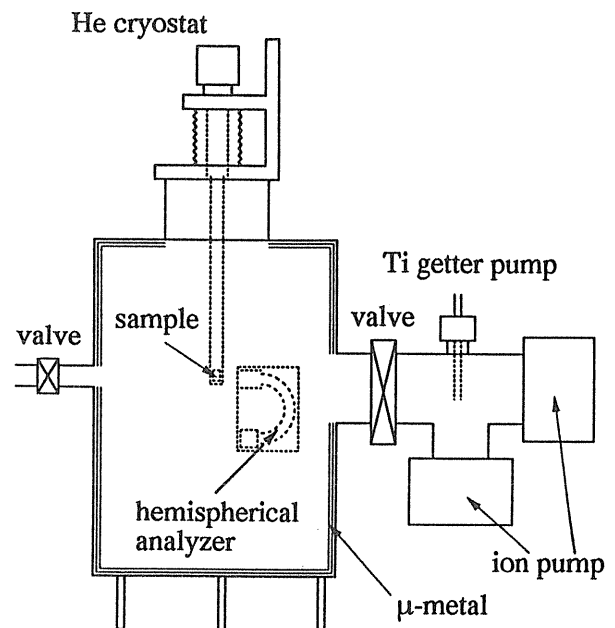


Fig.4 Schematic diagram of a low-temperature ultrahigh-energy-resolution angle-resolved photoemission spectrometer at Wisconsin Synchrotron Radiation Center.

点をカバーするため、本装置においてはシングルチャンネルトロンに代わりマルチチャンネルプレートを用い、パスエネルギーを小さくしても十分なカウント数が得られ、さらにエネルギー分解能向上を達成している。角度分解光電子分光装置の光電子検出器としてマルチチャンネルプレートを用いる試みは他のグループでも行われており、これからの超高エネルギー分解能装置には不可欠のものと思われる。

6. まとめ

東北大学において建設を進めてきた低温・高エネルギー分解能光電子分光装置とその高エネルギー分解能化技術、測定例を紹介した。この実験手段は酸化物高温超伝導体にとどまらず、他の物質についても適用され多くの成功を収めている。

我が国においても、高エネルギー分解能測定の重要性が認識され始め、現在数台の装置が建設

中、および建設予定である。しかし、残念ながら稼働中の装置は、我々のものを含めて実験室系装置の2台にとどまっている。米国では、酸化物高温超伝導体研究の初期からその重要性が認識され、いち早くその開発に着手していた。現在では、本稿で紹介したような低温・超高エネルギー分解能角度分解光電子分光装置が数カ所の放射光実験施設において稼働中である。

我が国においても、放射光施設において超高エネルギー分解能ビームラインの建設と低温・超高エネルギー分解能光電子分光装置の建設が急務と考えられる。本稿に説明した我々の高エネルギー分解能光電子分光装置及びその実験技術が少しでも役に立てば幸いである。

東北大学における低温・高エネルギー分解能光電子分光装置の建設は、文部省科学研究費の援助の下に行なった。ここに感謝いたします。