

微小試料の角度分解光電子分光

室 隆桂之 財団法人高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1-1

要旨 試料上で良く集光できる放射光の特長を利用し、角度分解光電子分光 (ARPES) で小さな単結晶 ($\sim 100 \mu\text{m}$) を測定するための技術を開発した。ARPES で対象とする試料サイズは、通常は数 mm 以上であり、 $100 \mu\text{m}$ 程度の試料を扱うには、それに対応するためのいくつかの技術が求められる。ここでは、真空中での劈開による清浄表面出しや、集光ビームへの試料の位置合わせ等に関して、我々が SPring-8 で開発した技術を紹介する。

1. はじめに

角度分解光電子分光 (ARPES) は、固体電子状態のバンド分散を観測する手法である¹⁾。Si 等の典型物質への適用例が多いが、銅酸化物高温超伝導体の研究成果²⁾も良く知られている。また、最近の鉄系超伝導体でも多くの成果が報告されており³⁾、電子状態観測の有力なツールとなっている。しかし、ARPES では一般に数 mm 以上の大きな単結晶が求められるため、対象物質が制限されるという問題がある。例えば、鉄系超伝導体の様な新規物質では、初期に生成される単結晶が小さく (概ね $100 \mu\text{m}$ 以下)、大型の単結晶の成長を待たねばならないケースが多い。また、有機伝導体の多くは結晶成長が難しく、大きな単結晶でも $100 \mu\text{m}$ 程度ということが多いため、バンド分散観測が望まれるにも関わらず ARPES の測定が困難である。 $100 \mu\text{m}$ 以下の小さな単結晶が測定できれば、新物質の電子状態を速やかに解明することができ、ARPES の適用範囲を広げることができる。

ARPES の試料サイズを制約する要因の一つは、励起光のスポットサイズである。例えば実験室光源 (He 放電管等) を利用する場合、通常のスポットサイズは数 mm 程度であり、それより小さな試料の測定は難しい。一方、最近の放射光施設では集光鏡により数 $10 \mu\text{m}$ 以下の光スポットが、また、ゾーンプレートにより数 100nm 以下のスポットが得られるようになってきている。しかし、放射光利用の場合でも、試料サイズの報告例は世界的に見ても数 $100 \mu\text{m}$ までに留まっている。例えば、鉄系超伝導体の発見⁴⁾の直後は、その電子状態観測の即時的な報告が望まれたと思われるが、初期に行われた ARPES 測定でも試料サイズは $200 \sim 400 \mu\text{m}$ と報告されている^{5,6)}。放射光の集光サイズに試料サイズが追従しないのは、小さな試料に対応する測定技術が新たに要求されるためである。例えば、試料のマウント、結晶方位出し、真空中での清浄表面出し、試料の位置合わせ等に従来用いられてきた方法は数 mm 以上

の試料を前提としており、目視による手作業が多く含まれる。その様な方法で測定可能な試料サイズは、数 $100 \mu\text{m}$ 程度が限界である。我々は、まず $100 \mu\text{m}$ の試料の測定を第一の目標とし、将来的に $10 \mu\text{m}$ 程度の試料まで対応することを目指した ARPES の測定技術の開発を進めている。本稿では、我々がこれまでに開発した技術を紹介する。また、開発した技術と SPring-8 の集光軟 X 線を用いて行った、 $120 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ の Si 単結晶の ARPES 測定の結果も紹介する。

2. ARPES の原理と BL25SU での測定法

装置を紹介する前に、ARPES の原理を簡単に説明する (Fig. 1)¹⁾。試料に励起光を照射すると光電子が放出される。その際、ある方向 (試料法線からの角度: α) の微小立体角内に放出される光電子を、光電子アナライザーで運動エネルギー (E_K) を分解して検出する。価電子帯の光電子スペクトルを観測したとき、ある E_K にピークが現れたとする。このピークは、電子の励起前の固体内での状態 (始状態) を反映し、その結合エネルギー (E_B) は光エネルギー ($h\nu$) と E_K から、以下の式で求めることができる。

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (1)$$

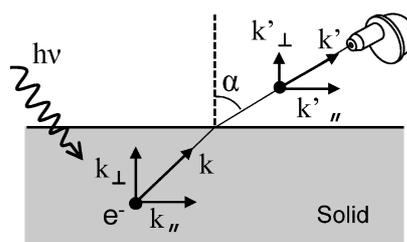


Fig. 1 Schematic of ARPES.

ここで、 ϕ は試料の仕事関数である。一方、光電子が自由電子であれば（軟 X 線のような高エネルギー光の励起で良く成り立つ）、その波数の大きさ (k') は次の関係から求まる。

$$E_K = \hbar^2 k'^2 / 2m \quad (2)$$

ARPES では、 k' を試料表面に垂直な成分 (k'_\perp) と平行な成分 (k'_\parallel) に分離して考える。固体内で励起されて表面へ向かう電子の波数 (k) は、表面から脱出する際、そのポテンシャルにより屈折する。もし表面が平坦であれば、表面に垂直な成分 (k_\perp) は保存しないが、平行な成分 (k_\parallel) は保存する。このとき、以下の関係が成り立つ。

$$k_\parallel = k'_\parallel = k' \sin \alpha \quad (3)$$

また、電子の励起を直接遷移と仮定すると、 k は始状態の波数を保存する。結果として、(1), (2), (3) 式から、始状態での k_\parallel と E_B の対応が求まる。

$$k_\parallel = \hbar^{-1} \sqrt{2m(\hbar v - E_B - \phi)} \cdot \sin \alpha \quad (4)$$

そこで、 α を変えながら角度分解スペクトルを測定していけば、 k_\parallel 方向のバンド分散を求めることができる。例えば、fcc 構造を持つ (100) 面の単結晶に対し、ブリルアンゾーンの Γ -X 方向の分散を観測したい場合、(011) 面内で α を振って測定すればよい。ただし、 $k_\parallel = 0$ のときに k_\perp が Γ 点になるようにする必要がある。 k_\perp は電子が表面から脱出する際に保存しないと述べたが、このときのエネルギー損失を V_0 (内部エネルギーと呼ぶ) とすると、

$$\hbar^2 k_\perp^2 / 2m - V_0 = \hbar^2 k'_\perp^2 / 2m \quad (5)$$

と表される。(1), (2) 式および $k'_\perp = k' \cos \alpha$ を用いると、(5) から、

$$k_\perp = \hbar^{-1} \sqrt{2m\{(\hbar v - E_B - \phi) \cos^2 \alpha + V_0\}} \quad (6)$$

となる。(6) から、 $k_\parallel = 0$ ($\alpha = 0^\circ$) のときに k_\perp が Γ 点になるようにするには、 V_0 を考慮して $\hbar v$ を調整すればよいことがわかる。よって、特に 3 次元的な結晶構造で k_\perp 方向に分散を持つ試料の場合、 $\hbar v$ 可変の放射光が必要となる。

Fig. 2 に、SPring-8 の BL25SU^{7,8)} に設置された ARPES 装置の概略を示す。この装置では、従来の VUV 励起光より高エネルギーの軟 X 線励起光を用いることによりバルク感応性を高めた測定が、主に強相関系物質や超伝導体を対象として行われている⁹⁻¹¹⁾。放射光 ($\hbar v = 0.12 \sim 2$ keV) は、水平方向から試料に入射する (**Fig. 2(a)**)。放射光の

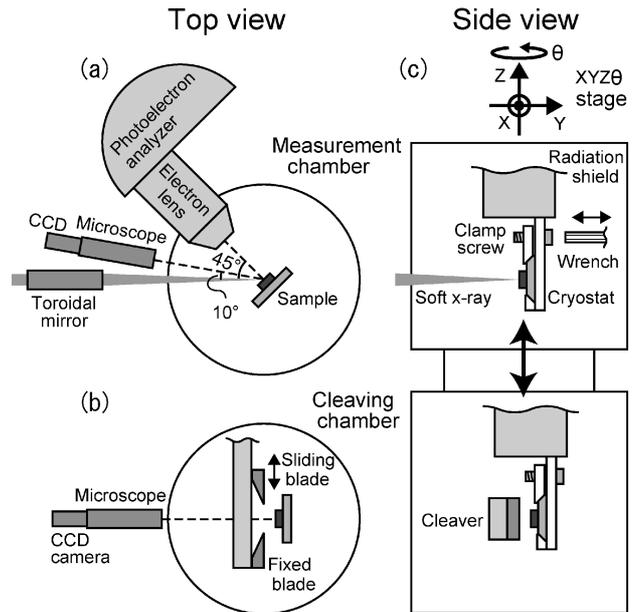


Fig. 2 Layout of the ARPES system at BL25SU: (a) top view at the measurement level; (b) top view at the cleaving level; and (c) side view of the measurement and cleaving chambers.

エネルギー分解能は $E/\Delta E \sim 10,000$ である。集光はトロイダル鏡で行う。現状の光スポットは、試料表面に直入射の条件で、鉛直方向の半値全幅 (FWHM) が $40 \mu\text{m}$ 、水平方向が $65 \mu\text{m}$ である。光電子アナライザーは VG シエンタ社の SES200 で、電子レンズの軸が水平面内で光軸に対して 45° の角度で接続されている。このアナライザーは、電子レンズ軸を含むある面内の $\pm 5^\circ$ の範囲に試料から放出される光電子を、一度に角度分解して検出できる^{12,13)}。BL25SU では、この取込角が鉛直面内となっている。前述の ARPES の原理に対応させると、 α が鉛直面内で $\pm 5^\circ$ の範囲ということになる。軟 X 線 (~ 1 keV) 励起の場合、この $\pm 5^\circ$ の取込角で、ほとんどの物質において第一ブリルアンゾーンをカバーする測定が可能である。(4) 式から、 $\hbar v$ が大きいと、 α が小さくても広い k_\parallel の範囲をカバーできることがわかる。これは、軟 X 線励起の、VUV 励起と比べた場合のメリットの一つである。**Fig. 2(c)** に示すように、試料位置はパルスモーター駆動の XYZ θ ステージで操作する。回転軸は θ の 1 軸である。本稿では、放射光が試料に直入射する角度を $\theta = 0^\circ$ とする。アナライザーの $\pm 5^\circ$ の取込角と試料の θ 回転により、ARPES の二次元マッピングによるフェルミ面観測も可能である⁹⁻¹¹⁾。

試料は、試料キャリアと呼ぶ搬送台の上にマウントし、真空内に導入する。それを測定槽に運び、He 循環式試料冷凍機のホルダーに装着する。ホルダー先端の最低温度は約 8 K である。ホルダーは真空外からねじ締め固定が可能であり、試料キャリアと冷凍機の熱接触を取ることができる (**Fig. 2(c)**)。この状態で、測定すべき結晶方

位がアナライザーの取込角方向(鉛直方向)を向くように、事前に試料を試料キャリアーにマウントする必要がある。

3. 微小試料の測定技術

3.1 求められる技術要素

前節の ARPES の測定を $100\ \mu\text{m}$ 以下の試料で行うには、困難な点がいくつかある。例えば、そのような小さな試料を、方位を出して試料キャリアーにマウントしなければならない。また、真空中で清浄表面出しを行う必要がある。光電子の脱出深度は E_K が $\sim 1\ \text{keV}$ のときでも数 nm 程度であり¹⁴⁾、未処理の表面では表面汚染の影響を受ける。ARPES では、清浄表面を得るために劈開を行うことが多い。劈開面は、清浄かつ平坦(式(3)の条件)なので、ARPES に有効である。さらに、試料を集光スポット位置に正確に、効率良く合わせる必要がある。方位出しは4節で具体例を述べることにし、ここでは、我々が開発した微小試料の劈開法¹⁵⁾と位置決め法¹⁶⁾を紹介する。

3.2 劈開法

真空中での劈開には、一般に2つの方法がある。1つは、試料キャリアーにマウントした試料の上に金属板等を接着し、それを真空中で剥す方法である。層状物質の場合、この方法で比較的容易に劈開できる。しかし、例えば Si の様に劈開性はあるものの層状でない物質の場合、上記の方法は難しい。この場合、劈開面に沿って硬質の刃を押し込む方法が取られる。ここでは、より汎用性のある後者の方法で、微小試料の劈開法を開発した¹⁵⁾。Fig. 2(b), (c)に示すように、測定槽の下の劈開槽内にある精密劈開器を用いる。試料は接着剤で固定するため、1枚の刃で片側から押すだけでは試料が接着面から剥がれてしまう。そこで、この劈開器では2枚の刃で試料を挟み込むようにした。真空槽内の $100\ \mu\text{m}$ の試料に刃先を位置合わせするのは目視では困難なため、試料前面のビューポートから光学顕微鏡(Infinity社, K2/S)で観察する方法を取っている。顕微鏡は $160\ \text{mm}$ の長作動距離だが、13インチモニター上で310倍に拡大視できる。試料と刃の接触は、両者の電気的な接触でもわかる。この装置では試料はグランドから絶縁されており、電流導入端子に接続されている。刃はグランドなので、試料との接触を検知できる。顕微鏡の焦点深度の方向は、試料と刃の相対位置が分かりにくいので、この方法が有効である。

Fig. 3(a), (b)に劈開器を示す。これは、数 $10\ \mu\text{m}$ の試料を想定してパルスモーター駆動にしたものである¹⁵⁾。現在、BL25SUでは手動タイプを装備しているが、基本構造は同じである¹⁷⁾。 $100\ \mu\text{m}$ の試料なら、手動操作でも対応できる。Fig. 3(b)の部分が真空内に入る。刃は、市販の工作用のものを用いている。刃の1つは劈開器のフレームに固定され、もう一方の刃がリニアガイドでスライドす

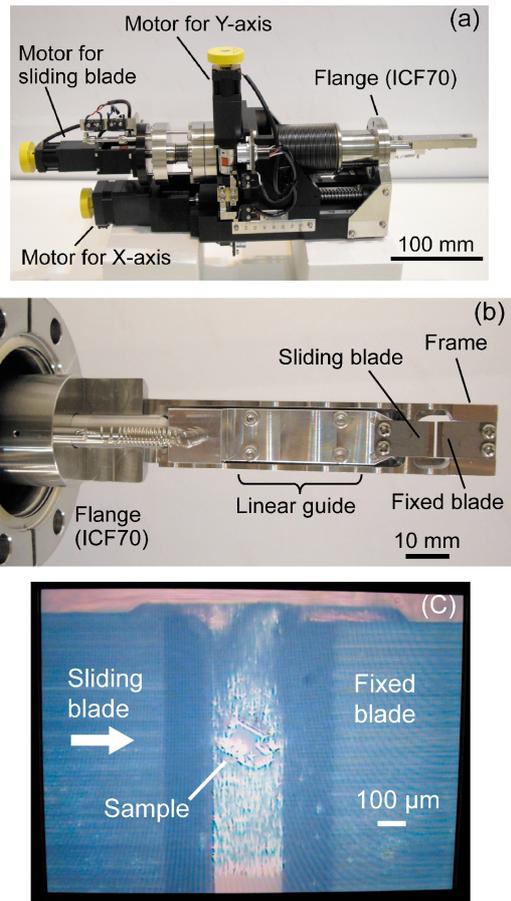


Fig. 3 a) Photo of the microcleaver. b) Magnified view around the blades. c) View of the cleaver blades adjusted to a single crystal of Si $180\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ in size.

る。劈開の際は、まず固定刃を試料に当て、逆側からスライド刃を押し込む。Fig. 3(c)は、試料サイズはやや大きいですが、劈開槽内の Si 単結晶 ($180\ \mu\text{m} \times 130\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$) に対し、劈開器の刃を顕微鏡で観察しながら位置合わせした様子である。スライド刃のリニアガイドは、スライド面に垂直方向の変位が $\pm 5.5\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $100\ \mu\text{m}$ の試料を挟むには十分な精度である。2枚の刃は、刃先のラインが互いに平行になるように、また、Fig. 2(c)の Y 方向の刃先のずれが $10\ \mu\text{m}$ 以下になるように調整されている。我々は Fig. 3 の劈開器で、約 $80\ \mu\text{m}$ 角の Si の劈開に成功している¹⁵⁾。劈開の具体例は4節でも紹介する。

3.3 位置決め法

劈開後、試料表面を測定位置に合わせる必要がある。ARPES では試料の角度を頻繁に変える必要があるので、それに追従して位置の再調整を効率よく行う必要もある。 $100\ \mu\text{m}$ の試料の場合、劈開と同様に、目視での位置合わせは難しい。そこで、光学顕微鏡(Infinity社, K2/S)を用いた位置決め法を開発した¹⁶⁾。Fig. 2(a)の様に、顕微鏡は放射光の光軸を含む水平面内で、光軸から 10° の角度で

ビューポートに設置されている。作動距離は410 mm あるが、13インチモニターで約210倍に拡大できる。試料の位置決めは以下の手順で行う。まず、試料ホルダーに蛍光板を装着する。この蛍光板の表面を、放射光と光電子アナライザーの電子レンズ軸の交点、つまり測定位置に合わせる(詳細は文献16)を参照)。この状態で、顕微鏡のフォーカスを蛍光板表面に合わせ、蛍光スポット(鉛直 $40\ \mu\text{m}$ ×水平 $65\ \mu\text{m}$)の位置を顕微鏡のモニター上にマークする。これで、顕微鏡が測定位置を観察する状態になる。試料の位置合わせは、まず、モニター上のマークに試料を合わせる。顕微鏡は水平方向から試料を観察するので、上下方向(Fig. 2のZ方向)の位置はこれで決まる。しかし、顕微鏡の焦点深度の方向に位置の曖昧さがある。そこで、光電子カウントをモニターしながら、試料位置を顕微鏡の軸方向にスキャンする。光電子カウントが最大になる場所が、測定位置である。SES200では、結像モードの電子レンズで、半球アナライザーの入口スリットが $0.2\ \text{mm}$ のとき、試料($\theta=45^\circ$)の表面上で光電子を捕集できる領域の水平幅(つまり水平方向の空間分解能)は約 $40\ \mu\text{m}$ である。前述の光電子カウントの最大値を探す操作は、試料を顕微鏡と電子レンズの2方向から観察して位置決めすることに相当する。Fig. 4に、位置合わせした試料の例を示す。Fig. 4(a)のSi単結晶の先端を真空中で劈開し、その劈開面を測定位置に合わせたのがFig. 4(b)である。劈開性の低い(011)面での劈開を試みたため表面に凹凸が見られるが、その様子も顕微鏡像で確認することができる。ここで述べた位置決め法は、アナライザーの水平方向の空間分解能(約 $40\ \mu\text{m}$)が、現状の光スポットサイズ(水平 $65\ \mu\text{m}$)とマッチングが良いことを利用している。しかし、将来、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の試料の測定を目指してさらに集光($<10\ \mu\text{m}$)したとき、アナライザーの空間分解能が不足し、試料上での放射光の照射位置を特定するのが難しくなると想定される。そこで、詳細は割愛するが、放射光と同軸方向からの試料観察法も開発している¹⁸⁾。この場合、顕微鏡観察だけで放射光の照射位置を決めることができる。

顕微鏡は、微小な試料だけでなく、比較的大きな試料表面から測定領域を選ぶ場合にも有効である。数mm角の試料でも、劈開に成功する領域が数 $100\ \mu\text{m}$ ということが

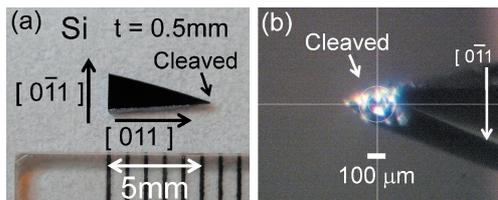


Fig. 4 a) Single crystal of Si used for the positioning. b) View of the sample surface from the microscope. The tip of the Si crystal was cleaved and adjusted to the measurement position.

よくある。この際、顕微鏡を用いれば劈開領域を容易に選択して測定できる。また、試料が結晶性等に場所的なむらを持つ場合もある。この場合、光電子スペクトルを見て質の良い表面領域を選ぶが、試料角度を変えると選択した領域が測定位置からずれる。顕微鏡で試料をモニターすれば、常に選択領域を測定位置に最適化できる。

4. 微小試料の ARPES 測定

4.1 試料マウント

ここでは、3.節の技術を用いて行った、微小試料に対する ARPES 測定の例を紹介する¹⁷⁾。試料は、 $120\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ のSi単結晶である(Fig. 5(a))。まず、試料の方位観測を、Cu回転対陰極X線源のラウエカメラで行った。一般的なラウエカメラの試料ステージは、小さな試料(～ $100\ \mu\text{m}$)の位置合わせには不向きである。そこで今回は、Fig. 5(b), (c)のように、アルミ製の筒(X線コリメータに装着)と粘着テープを用い、試料を光軸上に置いた。透過法によるラウエスポットは微弱であったが、

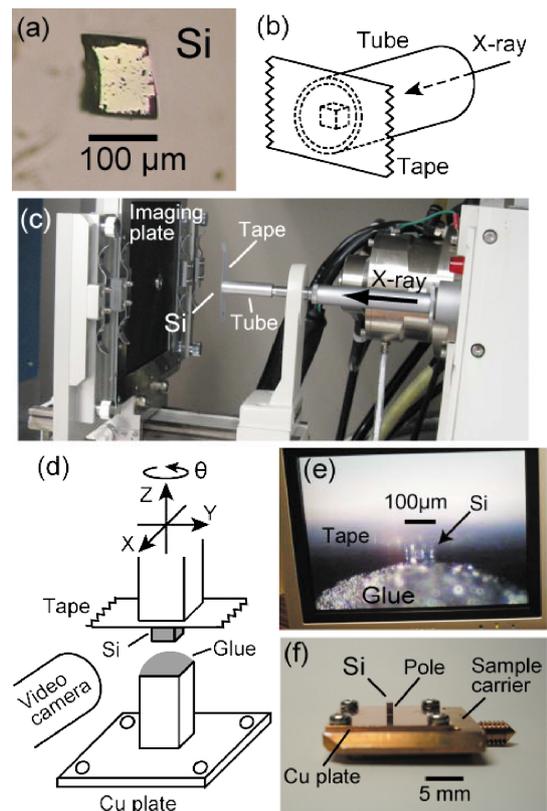


Fig. 5 (a) Single crystal of Si of $120\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ in size for the ARPES measurement. (b) Schematic of the tape and aluminum tube used for the Laue measurement. (c) Photo of the Laue camera system with the tube. (d) Schematic of the system for mounting the sample. (e) Camera monitor showing the sample, where its lower half was embedded in the electroconductive glue. (f) Sample carrier with the Cu plate screwed on it.

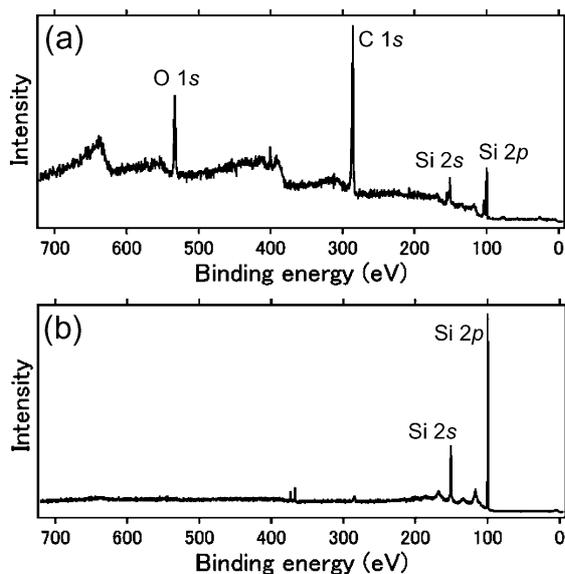


Fig. 6 Angle-integrated photoemission spectra measured (a) before cleaving and (b) after cleaving.

テープに接着した試料面 (Fig. 5(a)) が(111)面であることが確認できた。次に、試料付きのテープを Fig. 5(d)のようにXYZ θ ステージに装着し、試料台へ試料を移した。試料台は、銅板の上に、劈開を容易にするために1 mm角のポールを立てたものである。ポールの上部に導電性接着剤を塗布し、拡大カメラで観察しながら、試料の下部を接着剤の中に挿入した (Fig. 5(e))。試料の銅板に対する面内角度は、挿入前にラウエパターンを元に合わせた。この状態で接着剤を凝固させ、試料を接着した。Fig. 5(f)は、試料台を試料キャリアに装着した状態である。試料の方位は、 $[0\bar{1}1]$ 方向が光電子アナライザーの取込角の方向に沿うようにマウントした。

4.2 光電子分光測定

まず、劈開前の試料の角度積分光電子スペクトルを測定した (Fig. 6(a))。励起光は $h\nu = 898$ eV である。試料の位置決めは、3.3の方法で行った。スペクトルには、表面の汚染、酸化による C 1s, O 1s 内殻のピークが顕著に見られる。次に、3.2の方法を用い、(111)面に沿って劈開を行った (Siは(111)面に劈開性が有る)。良質の劈開面を得るため、試料を100 Kに冷却した。この装置の配置 (Fig. 2(c))では、試料を冷却状態で劈開できるのが利点である。Fig. 7は、劈開前に大気中で観察した試料と、劈開直後にビューポートから観察した試料である。鏡面状の劈開面が確認できる。Fig. 5(e)で、接着剤の外にある試料の厚みは約40 μm だったが、劈開器はこれを挟む精度を持つことがわかる。Fig. 6(b)は、劈開後の光電子スペクトルである。C及びOの信号がほぼ消失し、清浄表面が得られたことがわかる。

このSi(111)劈開面に対し、 $[0\bar{1}1]$ 方向に沿って

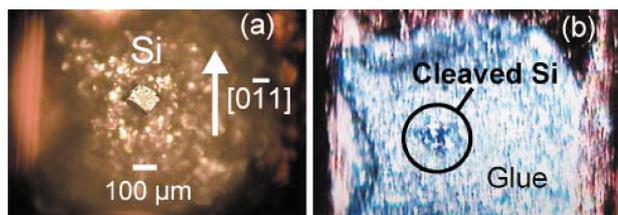


Fig. 7 (a) Si crystal mounted on the electroconductive glue. (b) Si crystal observed through a viewport after cleaving.

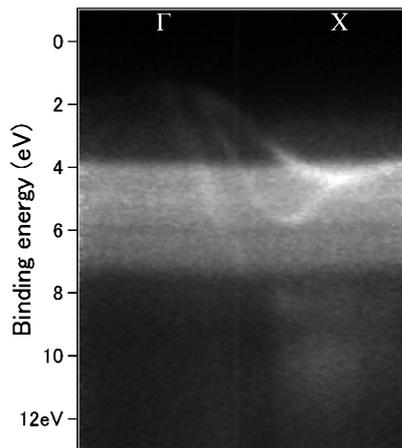


Fig. 8 Intensity map of ARPES spectra measured for the cleaved Si shown in Fig. 7(b).

ARPES スペクトルを観測した。励起光は $h\nu = 879$ eV とした。これは、観測されるエネルギー分散が Γ -X 方向となるように選択したものである。Siのバンド分散は室温でも観測できるが、冷凍機とヒーターによる温度調整下においても測定可能かどうかをテストするため、試料温度は100 Kに設定した。Fig. 8は、観測されたARPESスペクトルの強度マッピングである。これは、2節で述べた光電子アナライザーの $\pm 5^\circ$ の取込角によって、試料とアナライザーの相対角度を変えずに得られたものである。測定中、顕微鏡で試料をモニターしたが、温度調整下でも試料位置の目立ったドリフトはなかった。Fig. 8には、 E_B が約1~9 eVの領域に分散が確認できる。この結果は、BL25SUで約5 mmのSi結晶 (Fig. 4)で観測した Γ -X方向のバンド分散¹⁶⁾と良く対応している。これは、4.1の方法で、試料の方位出しが適切に行われたことを示している。

以上の結果から、我々が開発した技術により、100 μm 角の試料でもARPESによるバンド分散観測が可能であることがわかった。しかし、Fig. 8には、約4~7.5 eVの範囲に、本来のSiのバンド構造には存在しないはずの分散を持たない帯状の構造も見られる。これは、試料周辺の導電性接着剤に含まれるAgの価電子帯(4dバンド)の信号である。この原因として、まず、集光がまだ十分ではない点がある。2節で述べた様に、光のスポットサイズ(FWHM)は $\theta = 0^\circ$ のとき、鉛直が40 μm 、水平が65 μm

である。鉛直方向に関しては、 $100\ \mu\text{m}$ の試料の外に広がる光の強度は十分小さいと期待できる。しかし、水平サイズは、ARPESの測定条件の $\theta = 45^\circ$ ではFWHMが $\sqrt{2}$ 倍の $92\ \mu\text{m}$ に広がり、光強度分布としてガウス分布を仮定すれば約20%の光強度が試料周辺を照射することになる。さらに、Agの4*d*軌道のイオン化断面積は、Siの3*p*軌道の90倍、3*s*軌道の23倍であるため¹⁹⁾、Fig. 8でAg 4*d*の信号が強調されたと考えられる。この装置では集光にトロイダル鏡を用いているため、水平集光と鉛直集光を同時に最適化することが難しく、現状ではそれぞれの焦点は試料上に厳密には位置していない。そこで対策の1つとして、試料に向かって集束する(あるいは集光鏡が取り込む)放射光の角度広がりをスリットで制限することにより、試料周辺部に照射する光を遮断する方法が考えられる。この方法は、現状のスポットサイズを考慮すると、 $100\ \mu\text{m}$ 程度の試料には有効であると期待される。しかし、今後の目標である $10\ \mu\text{m}$ 程度の試料にこの方法を用いた場合、光強度の大部分を損失することになり、ARPESの測定が困難になる。よって、将来的には、水平集光と鉛直集光を独立に最適化することができ、より高い縮小率を持つ集光鏡(KBミラー等)を導入する必要があると考えている。

もう1つの原因として、冷凍機による試料の振動がある。用いたHe循環式冷凍器は、約2.5 Hzで内部のピストンが駆動する。前述のように温度調整による長周期の位置のドリフトはなかったが、この冷凍機の駆動による試料の振動は顕微鏡による観察で確認できた。その大きさは、鉛直が約 $\pm 5\ \mu\text{m}$ 、水平が約 $\pm 15\ \mu\text{m}$ であった。スポットサイズを考慮すると、縦振動は $100\ \mu\text{m}$ の試料にとって許容範囲内と思われる。しかし、水平振動がやや大きく、試料周辺の信号に寄与した可能性がある。水平振動に関しては、最近、冷凍機のラディエーションシールドを機械的に挟み込む除振器を製作した¹⁷⁾。この除振器により、試料の水平振動が数 μm 以下に抑えられることを確認しており、試料周辺の信号が軽減できると期待される。SPring-8ではHe回収ラインが整備されていないため、我々はHeの消費量を抑えるために循環式冷凍機を用いている。循環式冷凍機の場合にも、Heガス冷媒部を設けて試料への振動を絶縁する方法や、低振動のパルスチューブ冷凍機が開発されている。将来は、そのような低振動の冷凍機を導入したい。

5. おわりに

放射光の集光ビームを用い、ARPESで微小な試料($\leq 100\ \mu\text{m}$)を測定するためにSPring-8のBL25SUで開発してきた技術を紹介した。より小さな集光スポットの達成といった課題が残るものの、 $100\ \mu\text{m}$ 角の試料のバンド分散が観測できるところまで来ている。今後、新物質等の小さな単結晶への適用が期待される。一方で、 $100\ \mu\text{m}$ の試

料は、他の物性測定(例えばX線構造解析等)で扱える試料に比べ、まだまだ大きなサイズである。ここで紹介した顕微鏡による試料位置決め法や劈開法などの技術は、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の試料まで適用できるものと考えている。現在の放射光施設では数 μm 程度のマイクロビームが集光鏡で作られるようになってきており、これと開発した技術を組み合わせれば、将来は $10\ \mu\text{m}$ の試料のARPES測定も可能と期待される。今後、更なるサイズダウンに取り組みたい。ただし、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の試料では、実験室のX線ラウエでの方位観測が難しいという問題がある。この問題を解決するため、我々は現在、放射光を用いた光電子回折により、ARPESの測定槽内で方位観測を行う手法を開発中である。これが実現できれば、多結晶の結晶粒($\sim 10\ \mu\text{m}$)に前述のマイクロビームを照射して方位観測を行うことにより、多結晶でもARPESが測定できるようになると期待される。機会があれば、方位観測法の成果も報告したい。

謝辞

本稿で紹介した微小試料測定技術は、高輝度光科学研究センターの加藤有香子協力研究員(現、AIST)、松下智裕主幹研究員、木下豊彦主席研究員、渡辺義夫主席研究員(現、慶応大学、JST-ERATO)、大阪大学の関山明教授、菅滋正教授、岡山大学の横谷尚睦教授との共同開発である。軟X線ARPES装置は、菅教授、関山教授、松下主幹研究員、日本原子力研究開発機構の斎藤祐児副主任研究員らを中心に建設された。大阪大学の杉山浩史氏、木村雅仁氏、小森聡氏にはARPESの実験にご協力頂いた。岡山大学の岡崎宏之氏(現、NIMS)には、ARPESデータの解析にご協力頂いた。理化学研究所の田中良和専任研究員にはラウエ測定にご協力頂いた。以上の方々に厚くお礼を申し上げる。

参考文献

- 1) S. Hüfner: Photoemission Spectroscopy. Springer, Berlin, 1995.
- 2) A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen: Rev. Mod. Phys. **75**, 473 (2003).
- 3) D. C. Johnston: Adv. Phys. **59**, 803 (2010).
- 4) Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono: J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296 (2008).
- 5) D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher and Z.-X. Shen: Nature **455**, 81 (2008).
- 6) T. Kondo, A. F. Santander-Syro, O. Copie, C. Liu, M. E. Tillman, E. D. Mun, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, M. A. Tanatar, P. C. Canfield and A. Kaminski: Phys. Rev. Lett. **101**, 147003 (2008).
- 7) Y. Saitoh, T. Nakatani, T. Matsushita, T. Miyahara, M. Fujisawa, K. Soda, T. Muro, S. Ueda, H. Harada, A. Sekiyama, S. Imada, H. Daimon and S. Suga: J. Synchrotron Rad. **5**, 542 (1998).
- 8) Y. Saitoh, H. Kimura, Y. Suzuki, T. Nakatani, T. Matsushita, T. Muro, T. Miyahara, M. Fujisawa, K. Soda, S. Ueda,

- H. Harada, M. Kotsugi, A. Sekiyama and S. Suga: Rev. Sci. Instrum. **71**, 3254 (2000).
- 9) A. Sekiyama, S. Kasai, M. Tsunekawa, Y. Ishida, M. Sing, A. Irizawa, A. Yamasaki, S. Imada, T. Muro, Y. Saitoh, Y. Ōnuki, T. Kimura, Y. Tokura and S. Suga: Phys. Rev. B **70**, 060506(R) (2004).
- 10) T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Yakano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada and T. Oguchi: Nature (London) **438**, 647 (2005).
- 11) M. Yano, A. Sekiyama, H. Fujiwara, T. Saita, S. Imada, T. Muro, Y. Onuki and S. Suga: Phys. Rev. Lett. **98**, 036405 (2007).
- 12) N. Mårtensson, P. Baltzer, P. A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg and B. Wannberg: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **70**, 117 (1994).
- 13) 木村昭夫: 放射光 **24**, 188 (2011).
- 14) W. S. M. Werner: Surf. Interf. Analysis **31**, 141 (2001).
- 15) T. Muro, Y. Kato, T. Kinoshita and Y. Watanabe: Rev. Sci. Instrum. **81**, 043901 (2010).
- 16) T. Muro, Y. Kato, T. Matsushita, T. Kinoshita, Y. Watanabe, A. Sekiyama, H. Sugiyama, M. Kimura, S. Komori, S. Suga, H. Okazaki and T. Yokoya: Rev. Sci. Instrum. **80**, 053901 (2009).
- 17) T. Muro, Y. Kato, T. Matsushita, T. Kinoshita, Y. Watanabe, H. Okazaki, T. Yokoya, A. Sekiyama and S. Suga: J. Synchrotron Rad. **18**, 879 (2011).
- 18) T. Muro, Y. Kato, T. Kinoshita and Y. Watanabe: J. Synchrotron Rad. **16**, 595 (2009).
- 19) J. J. Yeh and I. Lindau: Atom. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).

● 著者紹介 ●



室 隆桂之

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

E-mail: muro@spring8.or.jp

専門: 放射光分光実験

【略歴】

1999年大阪大学大学院基礎工学研究科
博士後期課程修了。博士(理学)。1999
年財団法人高輝度光科学研究センター研
究員, 2007年より現職。

Angle-resolved photoemission spectroscopy of small samples

Takayuki MURO Japan Synchrotron Radiation Research Institute
1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

Abstract The technique of angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) for samples as small as $100\ \mu\text{m}$ has been developed by using focused soft x-ray synchrotron radiation. An optical microscope is used to adjust samples to the measurement position. Samples can be cleaved *in situ* with a microcleaver to obtain clean surfaces. The result of the ARPES measurement for a single crystal of Si of $120\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ in size is described.