

放射光特性を生かした角度分解光電子分光研究

堀場 弘司・組頭 広志

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所フォトンファクトリー ☎ 305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

(2017年6月20日受付; 2017年7月25日掲載決定)

Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy Utilizing Characteristics of Synchrotron Radiation

Koji HORIBA and Hiroshi KUMIGASHIRA

Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801

(Received June 20, 2017; Accepted July 25, 2017)

Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is a powerful experimental tool for revealing the electronic band structure of solids. Excellent characteristics of synchrotron radiation light enable us to achieve specialized ARPES measurements. In order to perform such experiments, we have constructed a new beamline BL-2 MUSASHI (Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis of Surface and Hetero-Interface) at Photon Factory, KEK. As examples of the specialized ARPES measurements by utilizing the advantage of this beamline, we introduce recent ARPES results on (1) three-dimensional electronic structures with changing the photon energy, (2) bulk electronic structures using high energy soft x rays, and (3) orbital-selective electronic structures by polarization dependent ARPES measurements.

KEYWORDS : synchrotron radiation, angle-resolved photoemission spectroscopy, electronic structure

1. はじめに

角度分解光電子分光 (Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy: ARPES) は、固体表面のバンド構造を直接決定する非常に強力な実験手法であり、これまで表面科学研究において多大な貢献を果たしてきたことは、今さらいうまでもないことであろう。ARPES 実験の技術は日々発展を続けており、たとえば実験室系 ARPES 装置で用いられる励起光源一つを取ってみても、従来広く用いられていた He 放電管の高分解能化に始まり、Xe ガスの利用による低エネルギー化とさらなる高分解能化¹⁾、また近年では高調波レーザーを用いた超高エネルギー分解能²⁾やフェムト秒オーダーの時間分解能の達成³⁾など、その進歩はとどまるところを知らない。このような進歩を受けて多様化していく ARPES 研究の中で、他の実験室系光源にはない優れた特性を持つ放射光は、様々な特徴的な ARPES 実験を可能とし、その果た

す役割もますます大きくなっている。本稿では、このような特徴的な ARPES 実験を行うために、フォトンファクトリーにおいて建設された新ビームライン BL-2 MUSASHI と、そこで行われたいくつかの先端的 ARPES 研究の事例について紹介する。

2. 放射光源の特性を生かした ARPES 研究

まず放射光源の特性と、それを励起光源とした場合に可能となる光電子分光の特長について簡単にまとめた。一般的に放射光源の特性としては、広いエネルギー範囲の連続光であること、高い指向性、パルス性、偏光特性、などがあげられる。これらの特性を生かして可能となる、実験室光源にはない特徴的な ARPES 実験として考えられるものには、以下のようなものがあげられる。

① 励起エネルギーを広い範囲で走査して ARPES 測定が可能である。ARPES においては、励起エネルギーを変化させることで試料表面に垂直方向の波数を変化させることができるため、励起エネルギーの走査により試料表

面に垂直方向の波数におけるバンド分散を得ることができる⁴⁾。また、各元素の原子軌道における光励起断面積が励起エネルギーにより異なるため⁵⁾、最適なエネルギーを選択することで、観測対象となる特定の軌道のバンドを強調することができる。

② 通常の実験室光源を利用した ARPES と比較して、より高エネルギーの軟 X 線を励起光として用いることが可能である。放出される光電子の脱出深さはその運動エネルギーに依存し、高エネルギー領域では運動エネルギーが高くなるほど光電子の検出長を大きくすることが可能である⁴⁾。したがって、高エネルギーの軟 X 線を励起光源とする ARPES では、埋もれた界面や物質内部のバンド構造を観測することができる。

③ 近年では放射光を発生させる挿入光源の発展により、任意の偏光（水平・垂直・左右円）を持つ放射光を発生させることや、同一光源において偏光を切り替えたりすることが可能となっている。ARPES 測定においては、原子軌道の対称性による選択則やスピン偏極などにより、励起光の偏光に応じて光励起断面積が変化する⁶⁾。このため、異なる偏光を励起光源とする ARPES 測定を行うことにより、軌道選択的なバンド構造を観測することや、バンドのスピン偏極に関する情報を得ることが可能である。

このほかにも、高い指向性を生かした微小スポットサイズ化による微小試料の測定や面内空間分布測定、パルス性を生かした時間分解測定などがあげられる。

3. 先端的 ARPES 研究のための放射光ビームライン—BL-2 MUSASHI—

フォトンファクトリーでは、このような放射光の特長を生かした様々な先端的 ARPES 実験を行うために、新しいビームライン BL-2 を建設し、共同利用実験に供用を行っている。Fig. 1 にビームラインの概略図を示す。このビームラインは Multiple Undulator beamline for Spectroscopic Analysis of Surface and Hetero-Interface (MUSASHI) と名付けられ、その最も大きな特徴は、異なる 2 台のアンジュレータ挿入光源をタンデムに配置し、実験に応じてアンジュレータを切り替えて利用することが可能となっている点である。この 2 台のアンジュレータはそれぞれ 30 eV~300 eV のエネルギー範囲の真空紫外光用と、250 eV~2000 eV の高エネルギー軟 X 線用となっている。したがってこの 2 台のアンジュレータを切り替えることで、非常に広いエネルギー範囲の放射光を利用することが可能であり、前述した①の励起エネルギーを走査した ARPES 実験や、②の高エネルギー軟 X 線を利用した ARPES 実験などが可能となっている。

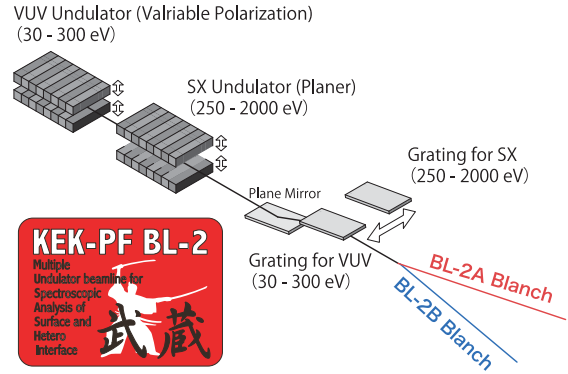


Fig. 1. (color online). Schematic layout of BL-2 MUSASHI beamline.

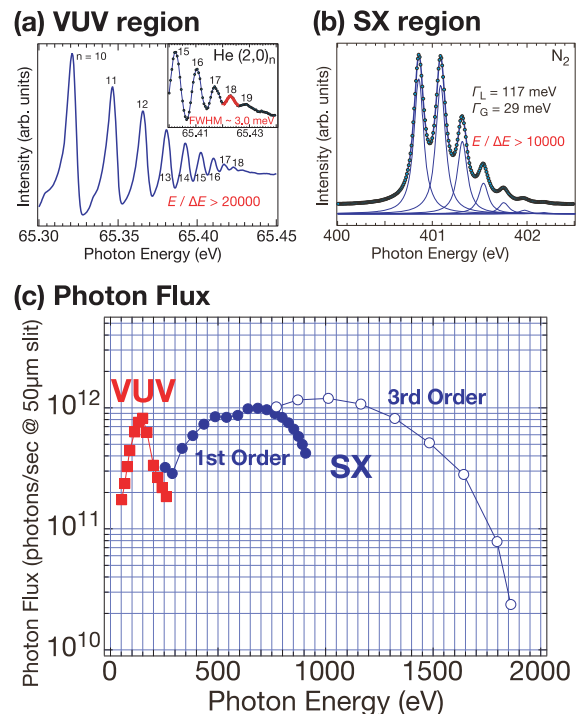


Fig. 2. (color online). Performance of BL-2 MUSASHI beamline. The photoionization spectra of (a) He in VUV region and (b) N₂ molecules in SX region. (c) Photon flux in VUV and SX regions measured with a Si photodiode.

さらに真空紫外用のアンジュレータは、磁石列の配置により水平・垂直・左右円偏光すべてのモードを切り替えて使用することが可能であり、これを用いて③の偏光依存性 ARPES 実験を行うことも可能となっている。

Fig. 2 に BL-2 MUSASHI の光源性能評価の結果を示す。光源のエネルギー分解能は希ガスの励起スペクトルにより評価を行っている。真空紫外光領域では Fig. 2 (a) に示す 65 eV 付近の He 励起スペクトルにより、エ

エネルギー分解能 $E/\Delta E > 20000$ を達成し、また軟 X 線領域では Fig. 2 (b) に示す 400 eV 付近の N_2 励起スペクトルのほか、250 eV 付近の Ar 励起スペクトル、870 eV 付近の Ne 励起スペクトルなどで評価した結果、これらのエネルギー領域すべてで $E/\Delta E > 10000$ を達成していることがわかった。また Fig. 2 (c) にはフォトダイオードにより測定した光子フラックスを示す。真空紫外光から軟 X 線に渡る非常に広いエネルギー領域で、ARPES 測定のために十分なフラックスが得られていることがわかる。

このような光源性能を持つ BL-2 MUSASHI のエンドステーションとして、A ブランチには ARPES 装置とレーザー分子線エピタキシー (Laser MBE) 装置とが超高真空中で接続された「*in situ* ARPES-Laser MBE 複合装置⁷⁾」(Fig. 3) が常設されている。放射光を利用した ARPES 実験において、励起エネルギー走査による試料表面に垂直方向のバンド分散測定という手法が特徴的な実験の一つであることは既に述べたが、この手法が必要となる物質群というのは、当然のことながら面直方向にバンド分散を持つものであり、すなわち 3 次元的な電子構造を有する物質ということになる。このような物質においては劈開面を持たない物質も多いため、清浄な単結晶表面を得るためには、超高真空中で表面が原子レベルで制御された単結晶薄膜試料を作製し、その表面を大気に曝すことなく *in situ* の ARPES 測定を行う必要がある。したがって、このような薄膜試料の *in situ* ARPES 測定というのは放射光源との相性が非常に良い。

なお、ビームラインの B ブランチには特に常設装置を設けないフリーポートエリアがあり、ユーザーが他の

特徴的な測定装置を持ち込んで実験を行うことも可能となっている。

4. BL-2 MUSASHI を用いた先端的 ARPES 研究事例

4.1 励起エネルギー走査を利用した研究例 — $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ 薄膜の 3 次元的電子状態とキック構造⁸⁾

ここからは BL-2 MUSASHI を用いた実際の研究事例についていくつか紹介したい。まず、励起エネルギーを走査した ARPES 測定を利用した研究例として、ペロブスカイト型 Mn 酸化物 $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ (LSMO) 薄膜の *in situ* ARPES の結果について紹介する。LSMO はほぼ立方形で近似できるような 3 次元的な結晶構造および電子状態を有するため、良く定義された表面を持つ単結晶薄膜試料の *in situ* ARPES 測定と励起エネルギー走査による面直方向バンド分散の測定が本質的に重要となる系である。

Fig. 4 (a) に LSMO のブリュアンゾーンと、面直方向の波数の対称点において予想されるフェルミ面形状の模式図を示す。 Γ XM 面内においては Γ 点周りの小さな電子面が存在し、面直波数の異なる ZRA 面内においては A 点周りに大きなホール面が存在することが予想さ

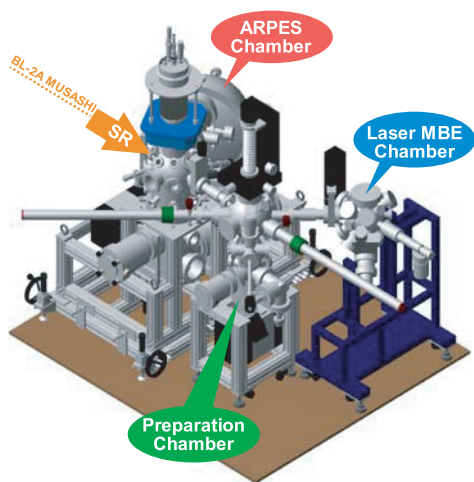


Fig. 3. (color online). Schematic illustration of “*in situ* ARPES-Laser MBE system” at BL-2 MUSASHI beamline.

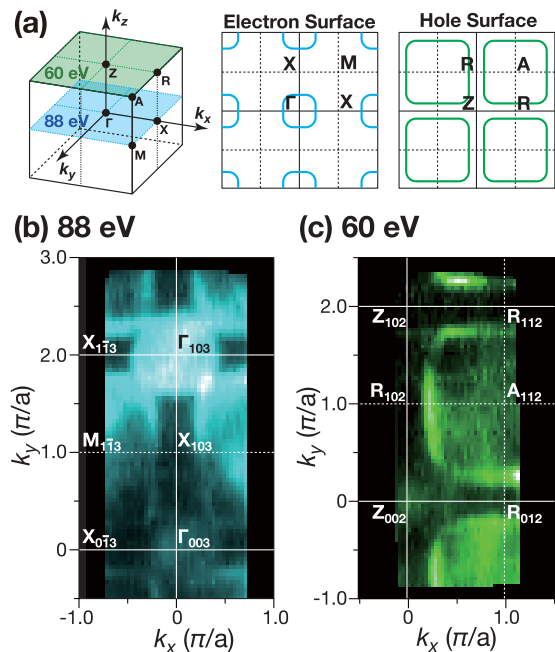


Fig. 4. (color online). (a) Schematic illustration of the Brillouin zone and the expected Fermi surface (FS) of LSMO films. (b) FS mapping for photon energies of 88 eV corresponding to the Γ XM plane and (c) 60 eV corresponding to the ZRA plane.

れる。このような電子構造について、実際に ARPES によりフェルミ面を測定した結果を Fig. 4 (b) および (c) に示す。励起エネルギー 88 eV での測定結果がおおむね Γ XM 面のトレースに対応し、一方励起エネルギー 60 eV での測定がおおむね ZRA 面のトレースに対応している。まず異なる励起エネルギーの測定結果において、得られたフェルミ面形状に大きな変化が見られることから、励起エネルギー走査により面直方向のバンド分散に起因する変化が得られていることがわかる。特に、理論計算により予測されるフェルミ面形状と比較すると、励起エネルギー 88 eV では Γ 点周りの電子面が、励起エネルギー 60 eV では A 点周りに大きなホール面が観測されていることがわかる。

このように 3 次元の電子構造を有する物質においては、励起エネルギー走査により測定している面直方向の波数を正確に規定することで、特定のフェルミ面を形成しているバンド分散の詳細な解析が可能となる。Fig. 5 にホール面を形成するバンド分散を詳細に解析した結果を示す。Fig. 5 (b) に示すように、エネルギー方向と波数方向の 2 次元マッピングとして得られた ARPES スペクトルについて、波数方向のピーク位置をフィッティングにより求め、それをエネルギー方向にプロットすることによりバンド分散を決定した。その結果、このバンド分散には 50 meV 付近にキック構造が存在することを見いだした。このキック構造は、Fig. 5 (a) に示すようなホール面の様々な位置でバンド分散を測定した結果、Fig. 5 (c)-(g) に示すようにホール面全体に等方的に存在することがわかった。このことは局在したモードとの

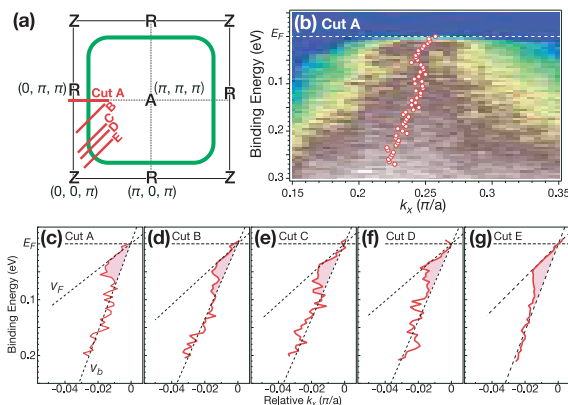


Fig. 5. (color online). (a) Schematic illustration of the hole Fermi surface, together with the measurement cuts A-E. (b) Intensity map for the band dispersion along the Cut A. Open circles indicate the peak positions of momentum distribution curves (MDCs). (c) - (g) Band dispersions obtained from the MDCs along cuts A-E, respectively.

相互作用を示唆しており、エネルギー位置からヤーンテラーフォノンとのポーラロニック相互作用によるものと考えられる。

4.2 高エネルギー軟 X 線を利用した ARPES 研究例 — 2 次元エレクトライド物質 Y_2C におけるエレクトライドバンドの直接観測⁹⁾

次に高エネルギーの軟 X 線を利用したバルク電子状態観測の研究例として、2 次元エレクトライド物質 Y_2C についての結果を紹介する。2 次元エレクトライドとは、近年 Ca_2N ¹⁰⁾ やこの Y_2C ¹¹⁾ において発見された新しい電子状態を有する新物質群である。その結晶構造は通常の 2 次元層状化合物と同様であるが、通常の 2 次元化合物の場合には 2 次元伝導を担う電子は層状の結晶格子内に存在している (Fig. 6 (a)) のに対して、2 次元エレクトライドにおいては Fig. 6 (b) に示すように、層状結晶格子が正電荷を持ち、そのカウンターとなる負イオンの代わりに電子が層間に存在しており、この層間電子が 2 次元伝導を担う。このような物質について ARPES 測定を行う場合を考える。通常の 2 次元層状化合物においては劈開表面に露出した結晶格子内の電子状態を測定すればよいので、表面敏感な ARPES 手法でも本質的な情報を得ることが可能である。一方で、2 次元エレクトライド電子は表面の結晶格子に埋もれた下部層に存在するために、この電子状態を観測するためにはバルク敏感な ARPES 手法が必須となる。

これを踏まえて、この特異な電子状態を示す 2 次元エレクトライド物質である Y_2C について、高エネルギーの軟 X 線を用いてエレクトライド電子のバンド構造を詳細に観測した結果を Fig. 7 に示す。この実験においても、励起光のエネルギーを選択することにより面直方向のフェルミ面を測定し、その対称点が存在する励起光エ

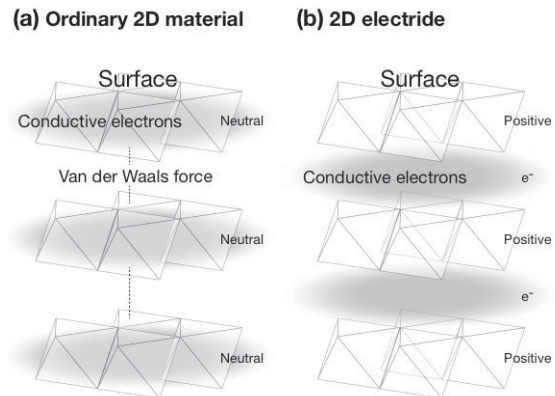


Fig. 6. Schematic illustration of the crystal and electronic structures of (a) ordinary two-dimensional (2D) materials and (b) in case of 2D electride materials.

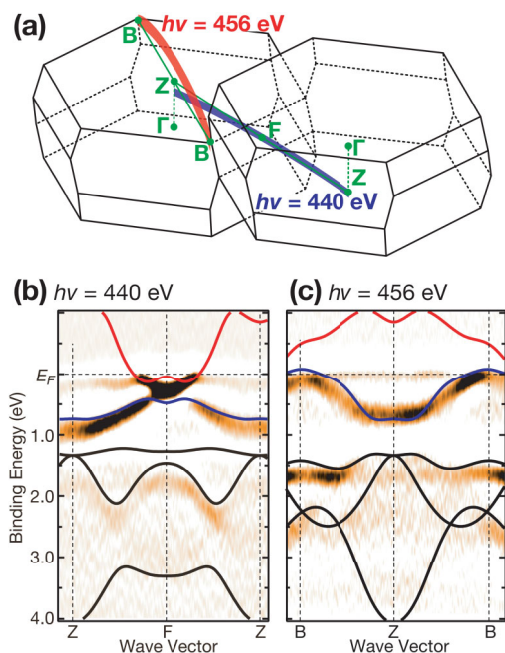


Fig. 7. (color online). (a) Brillouin zone for the rhombohedral lattice of Y_2C and k -paths for which ARPES measurements were carried out. (b) Experimental band structures measured at $h\nu = 440$ eV and (c) at $h\nu = 456$ eV. The energy bands along the Z-F-Z and B-Z-B directions calculated by the FLAPW method are superimposed by solid lines, respectively.

エネルギーから、観測している面直方向の波数を規定している⁹⁾。Fig. 7 (a) に示す Y_2C のブリュアンゾーンにおいて、励起エネルギーと試料の面内方向の角度を変化させることにより、励起エネルギー 440 eV で F 点周りのバンド構造を、励起エネルギー 456 eV で B 点周りのバンド構造を観測した結果をそれぞれ Fig. 7 (b), (c) に示す。理論計算では F 点の周りには小さな電子面、B 点の周りに小さなホール面が、それぞれエレクトライド電子由来で形成することが予想されているが、ARPES で観測されたバンド構造は、この理論計算の結果と非常に良く一致している。この結果から、 Y_2C では確かに理論計算どおりの 2 次元エレクトライド状態が実現していることが証明された。

4.3 偏光依存 ARPES による軌道選択的バンド構造の研究例— $SrVO_3$ 薄膜

最後に励起光の偏光を制御した ARPES 測定により、バンドを構成する原子軌道の対称性を分離して観測できることを示す例として、 $SrVO_3$ 薄膜における実験結果を紹介する。 $SrVO_3$ は $V 3d t_{2g}$ 軌道に電子が一つ存在する電子構造をとる。(001) 表面における t_{2g} 軌道の対称性は、Fig. 8 (a) に示すようになっており、ここに励起光を入射した際の入射方向や偏光ベクトルの方向と原

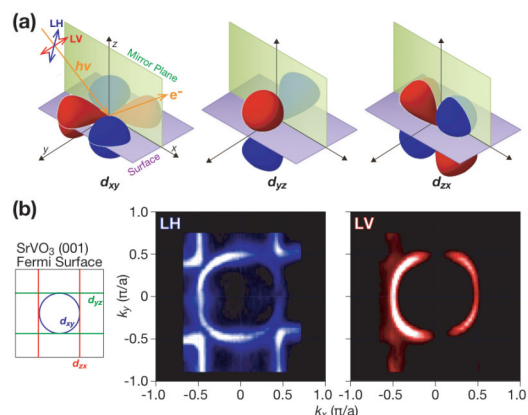


Fig. 8. (color online). (a) Schematic illustration of the configuration of experimental setup and t_{2g} orbitals of $SrVO_3$ (001) surface. (b) Schematic illustration of the expected Fermi surface of $SrVO_3$ (001) surface and the measured Fermi surface using synchrotron light with linear horizontal (LH) and linear vertical (LV) polarizations.

子軌道の対称性の関係などから、双極子選択則により導かれる遷移行列要素により、各軌道の光励起断面積に差が生じる⁶⁾。特に励起光の偏光を光源の制御により変化させることができれば、それ以外の実験配置を一切変化することなく偏光ベクトルの対称性のみを変えることに対応するため、バンド構造の軌道対称性を分離・選択する手法として非常に有用である。Fig. 8 (b) には実際に偏光を水平偏光 (Linear Horizontal: LH) と垂直偏光 (Linear Vertical: LV) にした場合の ARPES によるフェルミ面の観測結果を示す。予想されるフェルミ面と比較すると、偏光ベクトルを変えることにより、特定の原子軌道から構成されるフェルミ面の強度が変化していることがわかる。このようにして、複数のバンドが複雑に重なり合うような系においても、偏光を選択して特定のバンドのみを強調し、その電子構造を詳細に解析することが可能となる¹²⁾。

なお、我々が現在用いている ARPES 装置では、このようなフェルミ面を取得する際に試料を回転する必要があるが、その際に測定面と鏡映対称面にずれが生じるために、遷移行列要素を厳密に決定することは困難である。最近試料を回転させることなく 2 次元波数空間のマッピングを行うことができる新型の光電子分析器が開発されており、これを用いることでより正確な軌道対称性の議論が可能となる。現在フォトンファクトリーでもこのような新型の ARPES 装置を立ち上げ中である。

5. ま と め

本稿では、放射光源の特長を生かした ARPES 研究と

して、励起光エネルギー走査による表面垂直方向の波数におけるバンド分散測定、高エネルギー軟X線を利用したバルク敏感バンド分散測定、偏光依存性による軌道対称性分離バンド分散測定、の三つの研究事例について紹介した。これらの測定手法のさらなる発展のためには、光源の高度化も必要不可欠である。特に本稿では述べなかった微小スポット光源による面内の空間分解測定などは、その性能が光源の輝度に直結するような測定手法であるため、次世代の高輝度放射光源の実現が望まれるところである。

謝 辞

本稿で紹介した研究は、高エネルギー加速器研究機構組頭研究室のメンバーである、小林正起特任助教（現東京大学大学院工学系研究科准教授）、箕原誠人特別助教、湯川龍研究員、北村未歩研究員、連携大学院生（東北大学大学院理学研究科）の三橋太一氏、志賀大亮氏らとともに行ったものである。また KEK-PF BL-2 MUSASHI ビームラインの建設は、高エネルギー加速器研究機構の兩宮健太教授、柳下明名誉教授、北島義典講師、豊田智史研究員（現京都大学大学院工学研究科助教）、豊島章雄氏、田中宏和氏、菊地貴司氏、森丈晴氏、斉藤裕樹氏、濁川和幸氏、永谷康子氏、小菅隆氏らの協力を得て行った。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 薄膜の ARPES 研究は、高エネルギー加速器研究機構の吉松公平研究員（現東京工業大学大学院理学系研究科助教）、坂井延寿研究員（現東京大学大学院工学系研究科助教）、東京大学大学院理学系研究科の藤森淳教授らとの共同研究である。 Y_2C の ARPES 研究は高エネルギー加速器研究機構の村上洋一教授、物質・材料研究機構の井下猛氏（現東京工業大学元素戦略研究センター特任教授）、大谷茂樹氏、大橋直樹氏、東京理科大学の浜田典昭教授、東京工業大学元素戦略研究センターの真木祥千子研究員（現広島大学助教）、山浦淳一特任准教授、細野秀雄教授らとの共同研究である。これらの方々に感謝申し上げる。本研究の一部は文部科学省「元素戦略プロジェクト [研究拠点形成型] 電子材料領域 東工大元素戦略拠点 (TIES)」および科学

研究費 (B25287095, 16H02115, 16K05033) の支援を得て行われた。本研究は高エネルギー加速器研究機構放射光実験共同利用課題 (PF-PAC 2013S2-002, 2015S2-005, 2012G536, 2012G688) として行われた。

文 献

- 1) T. Sato, S. Souma, K. Sugawara, K. Nakayama, S. Raj, H. Hiraka and T. Takahashi : *Phys. Rev. B* **76**, 113102 (2007).
- 2) K. Okazaki, Y. Ota, Y. Kotani, W. Malaeb, Y. Ishida, T. Shimojima, T. Kiss, S. Watanabe, C.-T. Chen, K. Kihou, C.H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Hashimoto, T. Shibauchi, Y. Matsuda, H. Ikeda, H. Miyahara, R. Arita, A. Chainani and S. Shin : *Science* **337**, 1314 (2012).
- 3) Y. Ishida, T. Togashi, K. Yamamoto, M. Tanaka, T. Kiss, T. Otsu, Y. Kobayashi and S. Shin : *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 123904 (2014).
- 4) S. Hüfner : "Photoelectron spectroscopy : Principles and applications" (Springer, Berlin, 2003).
- 5) J.J. Yeh and I. Lindau : *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- 6) A. Damascelli, Z. Hussain and Z.-X. Shen : *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473 (2003).
- 7) K. Horiba, H. Ohguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki and H. Koinuma : *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3406 (2003).
- 8) K. Horiba, M. Kitamura, K. Yoshimatsu, M. Minohara, E. Sakai, M. Kobayashi, A. Fujimori and H. Kumigashira : *Phys. Rev. Lett.* **116**, 076401 (2016).
- 9) K. Horiba, R. Yukawa, T. Mitsuhashi, M. Kitamura, T. Inoshita, N. Hamada, S. Otani, N. Ohashi, S. Maki, J. Yamaura, H. Hosono, Y. Murakami and H. Kumigashira : *Phys. Rev. B* **96**, 045101 (2017).
- 10) K. Lee, S.W. Kim, Y. Toda, S. Matsuishi and H. Hosono : *Nature* **494**, 336 (2013).
- 11) X. Zhang, Z. Xiao, H. Lei, Y. Toda, S. Matsuishi, T. Kamiya, S. Ueda and H. Hosono : *Chem. Mater.* **26**, 6638 (2014).
- 12) T. Mitsuhashi, M. Minohara, R. Yukawa, M. Kitamura, K. Horiba, M. Kobayashi and H. Kumigashira : *Phys. Rev. B* **94**, 125148 (2016).