

光電子運動量顕微鏡による電子物性材料表面の微小領域分析法の開発

自然科学研究機構分子科学研究所
松井文彦

1. テーマ設定の背景

物性は原子の並び方と価電子の振る舞いによって決定づけられる。光電子分光は、光で試料中の電子を取り出して計測し、組成や価電子帯分散を原子レベルで解明する分析法である。興味深い物質や有用なデバイスは往々にして数 μm 以下の多結晶組織や微細構造から構成される。そのため、大きな視野の総和構造しか捉えることができない従来の分析器ではなく、顕微機能を併せ持った高性能電子状態計測装置が待ち望まれていた。光電子運動量顕微鏡は静電レンズで微小領域に焦点を合わせ、その重要な部分の物性を司る価電子帯分散をつぶさにイメージングする新しい分析器である。筆者らは分子科学研究所・極端紫外光研究施設 (UVSOR) で得られる物性研究に最適なエネルギーの光を用いた光電子運動量顕微鏡の世界最先端の拠点を建設した¹⁾⁻³⁾。そこで、超伝導や触媒活性を発現させる電子のイメージングなど、従来にない視点からの物性研究・機能解析を目指している。

2. 素形材分野との関連性

本装置を用いると、表面・薄膜・配向分子・化合物結晶試料の元素種を分別した顕微像が得られる。特に不均一試料の、選択した微小部分を拡大して観察できる顕微 (microscope) 機能と、試料の物性と直結する価電子帯分散を可視化する機能を、1つの装置で同時に実現する。光電子運動量顕微鏡は組成・原子構造・電子状態がどのように物性・機能と結びつくかを原子レベルで研究する有力な手段となる。

3. 研究開発の成果

光電子運動量顕微鏡はドイツにて先行して開

発されてきたが、放射光を活用した事例は欧州でも数件にとどまる。本研究は分子研UVSORで培ってきた放射光・電子分光技術^{4),5)}を基盤として、日独共同研究の展開により実現した。筆者らは2020年春にUVSORの軟X線ビームラインを最大限活かした光電子運動量顕微鏡システムを構築した。

本装置にて、位置分解能 50 nm、運動量分解能 0.01 \AA^{-1} 、エネルギー分解能 20 meVを達成した。制限視野 $2\mu\text{m}$ からの価電子帯分散やFermi面を測定することができる。観測時の試料温度を 9 K (-264°C) から 400 K (127°C) まで自在に変えられる点は本装置の大きな特徴で、物質の状態変化をその場観察することができる¹⁾。

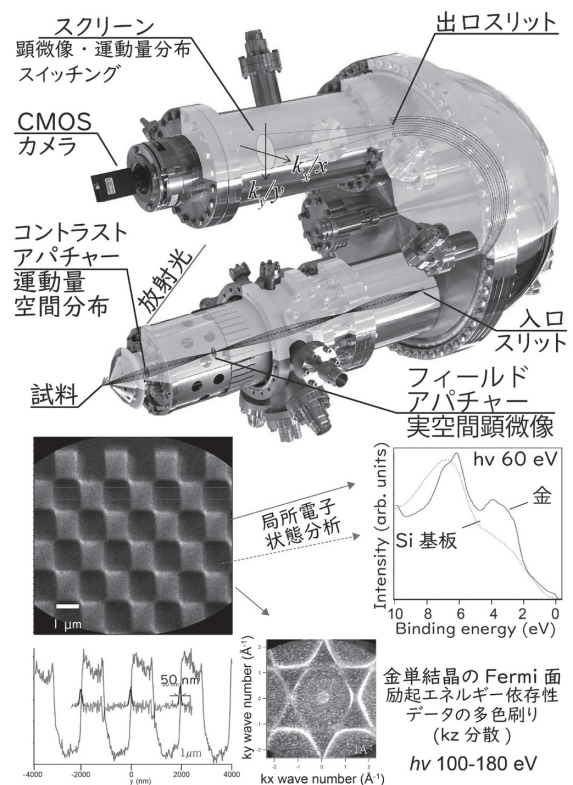


図1 光電子運動量顕微鏡の概略と顕微・運動量の各モードによる測定例

これまで結晶試料の価電子帯分散を計測する高分解能電子分析器や微細構造を観察する光電子顕微鏡が個別に開発されてきたが、本装置はこれらを組み合わせて実空間・運動量空間の両方で対象領域に焦点を合わせて計測できる点がユニークである。また放射光施設にて稼働する軟X線光電子運動量顕微鏡としては国内外でも先駆けとなるものである。UVSORならではの展開として、炭素・酸素やTiなどの主要元素の内殻励起を利用した原子軌道選択的な共鳴光電子分光を開発している⁶⁾。現在、超伝導体の相転移に伴うFermi電子の挙動や表面有機分子特有の電子状態の観察など共同研究を推進している。

4. 訴求点

下記に本研究の独自性・優位性を列挙する。

- (1) 顕微観察の視野を調整し、試料の不均一性や試料劣化を確認しながら精緻な電子状態(価電子帯分散)測定ができる。
- (2) 価電子と内殻電子をそれぞれ励起し、同一装置で電子物性と組成分析が行える。特に軽元素(CNO)に高感度となる光エネルギーを選び、効率的な測定で放射線損傷を受けやすい有機分子を研究対象にできる点がユニークである。
- (3) 価電子と内殻電子を同時に共鳴励起し、元素選択的な電子物性計測を行う新たな共鳴光電子回折・分光法を開発を展開している。原子サイト選択的な内殻励起光電子回折と物性を司る原子軌道にアクセスする光電子分光を組み合わせた回折分光法は、筆者が独自に考案した測定手法である⁶⁾。
- (4) 測定対象として結晶性・導電性が良好な試料で超高真空下への導入が可能な場合に本測定手法の強みが発揮される。実用試料については被覆グラフェンの局所分析や鉄多結晶・微細構造⁷⁾を通じた展開の具体例がある。

現在、UVSORを光電子運動量顕微法の世界的拠点とすべく、アジアでの研究ネットワーク構築

にも取り組んでいる。基礎科学・応用研究への波及効果だけではなく、この新しく開拓された分析器・分析法が測定技術の革新の先端事例となることを目指している。

参考文献

- 1) F. Matsui, S. Makita, H. Matsuda, T. Yano, E. Nakamura, K. Tanaka, S. Suga, S. Kera, Photoelectron Momentum Microscope at BL6U of UVSOR-III synchrotron, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 067001 (2020).
- 2) 松井文彦, 牧田誠二, 岡野泰彬, 松田博之, 解良聡, 光電子運動量顕微鏡: UVSORでの拠点構築と展開, *表面と真空* **64**, 262 (2021).
- 3) S. Makita, H. Matsuda, Y. Okano, T. Yano, E. Nakamura, Y. Hasegawa, S. Kera, S. Suga, and F. Matsui, Contrast Inversion of Photoelectron Spectro-microscopy Image, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **19**, 42 (2021).
- 4) H. Yamane, F. Matsui, T. Ueba, T. Horigome, S. Makita, K. Tanaka, S. Kera, and N. Kosugi, Acceptance-cone-tunable electron spectrometer for highly-efficient constant energy mapping, *Rev. Sci. Instrum.*, **90**, 093102 (2019).
- 5) F. Matsui and H. Matsuda, Projection-type electron-spectroscopy collimator analyzer for charged particles and X-ray detections, *Rev. Sci. Instrum.*, **92**, 073301 (2020).
- 6) 松井文彦, 松下智裕, 大門寛, 光電子分光詳論 丸善出版 2020.
- 7) F. Matsui, K. Yasuda, N. Maejima, H. Matsui, T. Matsushita, and H. Daimon, Chemical and magnetic properties of poly-crystalline iron surface revealed by Auger electron holography, spectroscopy, and microscopy" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, 110602 (2019).