

広角駆動可能な高精度試料ゴニオメータ A wide-angle drivable and high-precision sample goniometer

相浦義弘^{1,*}, 簗原誠人¹, 小澤健一²

¹産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門

〒305-8568 茨城県つくば市梅園 1-1-1

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Yoshihiro AIURA^{1,*}, Makoto MINOHARA¹, and Kenichi OZAWA²

¹Electronics and Photonics Research Institute,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

1-1-1 Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

²Institute of Materials Structure Science,

High Energy Accelerator Research Organization,

1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

物質構造科学研究所 放射光実験施設 (Photon Factory, PF) BL-13B は、X 線光電子分光法 (XPS)、X 線吸収分光法 (XAS)、角度分解光電子分光法 (ARPES) 用の軟 X 線アンジュレータービームラインとして 2010 年から稼働している。近年、顕微 XPS、XAS、ARPES を可能にするために、ビームラインの更新[1]、エンドステーションに高精度トランスレーター[2]が導入され、顕微測定が可能となり、貴重な研究成果が報告されるようになった。

軟 X 線を用いた ARPES (SX-ARPES) は、試料表面から放出された光電子を狭い取得角度で広範囲の運動量空間の電子構造を観察できるため、全体像を把握するのに適している。しかし、微細な電子構造の変化を捉えるには、狭い角度空間で放出される光電子を細かい角度間隔／高い角度再現性で測定する必要がある。つまり、SX-ARPES で歪みの無い詳細な電子構造を観測するためには、試料ゴニオメータの高精度化が求められる。

SX-ARPES のもう一つの使い方は光電子の放出角度の依存性に基づく電子構造の深さプロファイリングである。この手法は、表面付近およびバルク内の電子構造を分離するための重要な非破壊ツールとして古くから良く知られている。光電子の放出角度を制御するには、極回転とチルト回転の 2 つの制御方法がある。従来の深さプロファイリングの解析では、光電子の短い平均自由行程のみが考慮されてきた。つまり、表面付近の電子構造を観測するには、放出角度の大きな光電子、つまり、表面をかすめて放出される光電子の検出が必要とされ、入射光の入射角に関してはほとんど考慮されてこなかった。しかし、放出角度の大きな光電子を検出する場合、極角回転による放出角制御では入射光が試料に対してほぼ垂直で入射されることに対して、チルト回転による放

出角制御では表面をかすめて入射される。故に、固体内部で光電子励起される電子は、極角回転では主にバルクに由来することに対して、チルト回転においては光電子励起される電子は光電子の放出角の増加とともに徐々にバルク成分が弱まり表面から励起される電子が増加することを意味する。つまり、極角回転制御よりチルト回転制御による深さプロファイリングの方が、より表面敏感な電子構造に関する情報を得ることが出来る。更に、軟 X 線が固体内部に侵入しない／固体内部の励起された電子が真空中に放出されないような条件 (全反射条件) で測定すれば、表面近傍で無く表面のみの電子構造を調べることが出来るものと期待される。このことを実現するには、試料法線方向から最大 90° まで試料を傾けることができる広角駆動可能な試料ゴニオメータが必要不可欠である。

更新した PF BL-13B の軟 X 線の特徴 (高分解能性、偏光特性、集光性) を余すことなく活かした ARPES を実現するために、新たに広角駆動可能な高精度試料ゴニオメータを開発した[3]。

2 実験

図 1 に、開発した広角駆動可能な高精度試料ゴニオメータを示す。図 2 に、試料ゴニオメータの先端部を示す。最大 90° まで試料を回転させることが可能な小型の撓み継手を開発[4]、試料ゴニオメータに組み込むことにより、

- ・面内回転とチルト回転の独立制御
- ・回転制御範囲の広角駆動化
- ・回転精度の高精度化

を同時に実現にした[3]。この撓み継手を用いることによりギア機構が簡素化され、初期の試料ゴニオメータ[5]と比較して、取付フランジサイズが ICF203 から ICF114 へと大幅な小型になっているにも関わ

らず、堅牢な構造となっている。図3に、チルト回転を行った時の試料ゴニオメータのレンダリングを示す。図4に、開発した試料ゴニオメータの回転範囲/精度をまとめた。試料の極角回転制御に関しては、高精度中空回転導入機により行った[6]。

試料ゴニオメータの回転精度の有効性は、Au(111)表面のスピノ軌道相互作用によるショックレー表面状態の分裂およびSnOの薄膜の伝導バンドの形状により実証した。広角駆動の有効性に関しては、大気暴露後のSnO膜の放出角依存性により実証した。SX-ARPES測定は、PF BL-13Bにおいて、VG-Scienta SES-200分析器を用いてSX-ARPES測定を行った。

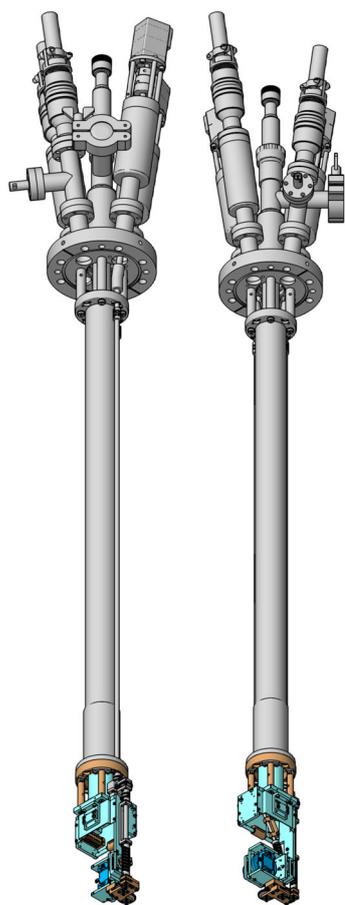
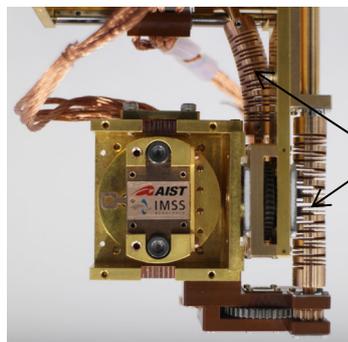


図1：開発した広角駆動可能な試料ゴニオメータ



撓み継手

図2：試料ゴニオメータの先端構造

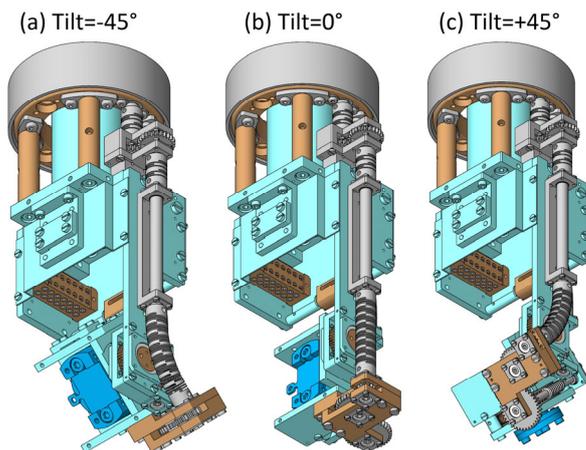


図3：チルト回転を行った時の試料ゴニオメータ

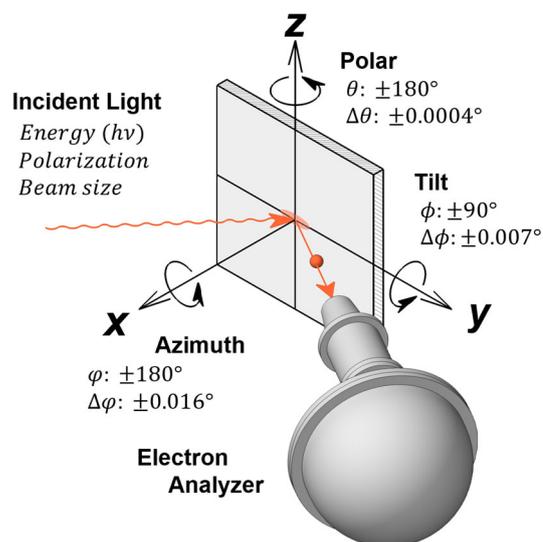


図4：試料ゴニオメータの回転範囲/回転精度

3 結果および考察

図5の左図に、100 eVの放射光を用いて測定したAu(111)のショックレー準位を示す。反転中心を持たないAu(111)表面は、スピノ軌道相互作用によってショックレー表面状態が分裂することが以前から良く知られている。我々のSX-ARPESにおいても、ショックレー状態が分裂し、歪みの無い同心円の2重のフェルミ面を形成することが明瞭に示された[3]。軟X線を励起光に用いてAu(111)のショックレー準位のような小さなフェルミ面を歪みなく詳細に観測するには、高精度なチルト回転の制御が不可欠である。図5の右図は、SnO(111)薄膜の-1.0 eVの結合エネルギー(B.E.)の等エネルギー面を示す。その形状は等方的ではなく、ほぼ正方形となっている。このことは、Gamma X方向とGamma M方向において(ホール)キャリアの移動度の強い異方性を示唆している。このSX-ARPES測定に基づくキャリアバンドの情報は、今後のSnO薄膜の物性解明の手掛かり/デバイスの設計指針を与えるものと期待される[7, 8]。

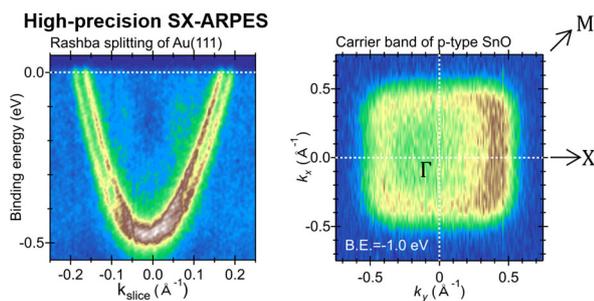


図5：試料ゴニオメータの高精度を活かした測定例
(左) Au(111)のショックレー状態 (右) SnO(111) 薄膜の結合エネルギー-1.0 eVの等エネルギー面

図6左図に、大気暴露後のSnO膜のチルト回転によるSn 3d_{5/2}内殻スペクトルの放出角依存性を示す。右図の黒線は、チルト回転における光電子の放出角と入射光の入射角の関係を示す。チルト回転においては、光電子の放出角の増加とともに入射光の入射角も単調に増加する。特に、表面をかすめて放出される光電子を検出する際には、表面をかすめて入射光が入射されることになる。一方、図6右図の赤線は、極角回転における光電子の放出角と入射光の入射角の関係を示す(光の入射方向と分析器の成す角が65°の場合で計算)。この図から示されるように、極角の増加に伴い、最初は入射光の入射角が減少、直入射となり、その後、増加する。表面をかすめて放出される光電子を観測する場合でも入射光の入射角は25°とほぼ試料に垂直に入射されることになる。つまり、極角回転による深さプロファイリングでは、入射光がバルクの深くまで侵入することから、主に固体内部の電子が励起される(その一部が表面から放出され、観測される)。一方、チルト回転においては、入射光はバルクの深くまで侵入できず、表面近傍の電子が励起されることになる。このことは、極角回転よりチルト回転による深さプロファイリングの方が、遥かに表面敏感であることを意味する。更に、軟X線が固体内部に侵入しないような条件(放射光側からみた全反射条件)もしくは、固体内部から光電子が放出されないような条件(光電子放出側からみた全反射条件)で測定出来れば、(バルク成分を全く含まない)表面からのみの電子構造を調べることが可能となる。

図6の左図に示されるように、観測された大気暴露後のSnO膜は、直入射条件では非対称で低運動エネルギー側に肩構造を現れている。試料を徐々に傾け、放出角を増加させると、主構造が弱まり、肩構造の強度が増加する。最終的には、肩構造のみとなり対称なスペクトルとなる。このSnOの対称的なSn 3d_{5/2}内殻スペクトルは、SnO₂のSn 3d_{5/2}内殻スペクトルの形状やエネルギー位置が完全一致する。このことから、大気暴露により、SnO表面は完全に酸化され、SnO₂となっていることを示唆している[3]。

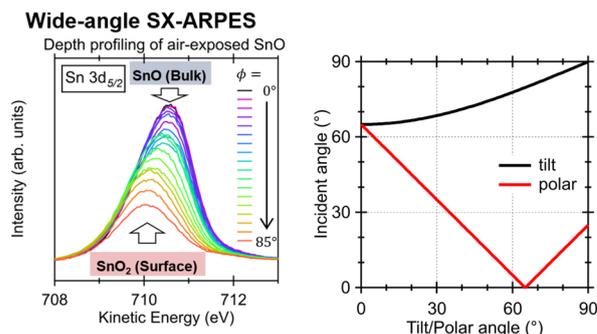


図6：(左) 大気暴露後のSnO膜のチルト回転によるSn 3d_{5/2}内殻スペクトルの放出角依存性、(右) 励起光の入射角のチルト角(黒)／極角(赤線)依存性

4 まとめ

更新したPF KEK-13Bの軟X線の特性を余すことなく活かしたARPESを実現するために、広角駆動可能な高精度試料ゴニオメータを開発した。開発した試料ゴニオメータの角度精度は、エネルギー分析器の角度分解能より1桁以上良い。Au(111)のショックレー準位やSnO薄膜のキャリアバンドの測定から示されたように、試料ゴニオメータの高精度化により軟X線を用いた場合でも歪みのない詳細な電子構造の測定が可能になった。加えて、広角駆動化により、極めて表面敏感な電子構造の観測が可能となった。今後は開発した試料ゴニオメータを用いて、全反射条件での表面のみの電子構造の研究が進むものと期待される。図6の右図で示したように、チルト回転では広角側の光電子測定では、入射光を表面にかすめて入射することになる。この場合、入射光が試料表面に照射される面積が急激に増加し、従来の入射光のサイズでは試料よりも大きくなることから深さプロファイリングの測定を困難にしていた。しかし、更新後のBL-13ではビームスポットサイズが小さくなり、原理的にはチルト回転による放出角依存性の測定には支障が無い[1]。しかし、現実には、放出角の増加とともに試料の位置合わせが急激に困難になる。このことは、位置再現性のある高精度トランスレータが組み込むことにより[2]、軟X線を精度よく正確に試料に入射可能となることにより解決できる。これら実験技術の進歩とともに、今回開発した広角駆動可能な高精度試料ゴニオメータの導入により、SX-ARPES測定の高度化が加速するものと期待される。

今後の課題としては、極低温特性(最低到達温度、液体ヘリウム消費量)の向上である。この課題は、熱輻射シールドを向上させることが不可欠である。現在報告されている多軸試料ゴニオメータの最低到達温度は2.8Kである[9]。今後、装置全体を含めた熱輻射シールドの強化、および超高純度銅[10]を用

いることにより、低温特性は飛躍的に向上するものと期待される。

最後に、今回の試料ゴニオメータの高度化（広角駆動化および高精度化）が、今後の PF BL-13B の材料研究の進歩の一助になることを期待する。

謝辞

試料ゴニオメータの開発に協力していただいた産業技術総合研究所 小林知己、株式会社アールデック 森 貴広および岡田 弘に感謝する。試料ゴニオメータを含めた PF BL-13B での SX-ARPES の高度化計画は、間瀬教授の指揮のもと進められたものである。心より感謝します。

参考文献

- [1] K. Ozawa *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **29**, 400 (2022).
- [2] Y. Aiura *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **27**, 923 (2020).
- [3] Y. Aiura *et al.*, *Measurement* **217**, 112866 (2023).
- [4] 相浦義弘 & 小林知己、特開 2022-91418 (2022).
- [5] Y. Aiura *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 3177 (2003).
- [6] Y. Aiura *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 035106 (2012).
- [7] M. Minohara *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 1165 (2022).
- [8] M. Minohara *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 5985 (2023).
- [9] M. Hoesch *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 013106 (2017).
- [10] K. Mimura *et al.*, *Mater. Trans., JIM* **38**, 714 (1997).

* 現住所：産業技術総合研究所 TIA 推進センター
E-mail: y.aiura@aist.go.jp