

超高分解能光電子分光装置の 試料低温化技術と 単体金属の超伝導ギャップ観測

東京大学物性研究所 木須孝幸・横谷尚睦・辛 埴

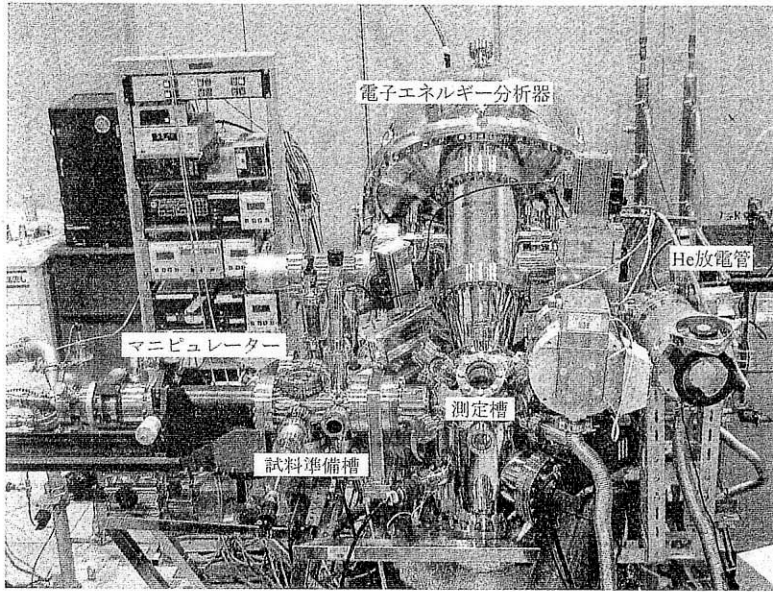
§1 はじめに

固体で発現する諸物性はフェルミ準位(E_F)近傍の電子構造と深い関わりを持つ。光電子分光は物質の占有電子状態を直接的に観測できる実験手法であり、ここ10年ほどの間に、分解能の飛躍的な向上(最近では、エネルギー分解能 5 meV での実験も報告されている)によりフェルミ準位極近傍の微細な電子構造を詳細に研究できるようになった¹⁾。特に酸化物高温超伝導体の研究においては、運動量に分解した電子状態を測定できる特徴を活かし $d_{x^2-y^2}$ 波超伝導ギャップ²⁾や異方的な擬ギャップ³⁾の電子状態を明らかにしてきた。しかしその反面、単体金属や A15 といった典型的な超伝導体の研究結果が無かったため、高温超伝導体の光電子分光研究結果を心から信用することのできない人もいた。これらの研究のためにはエネルギー分解能が不十分であった。

ごく最近、更に分解能の高い光電子分光用の電子エネルギー分析器⁴⁾や半値幅 1 meV にせまる実験室光源も市販されるようになり、条件さえそろえば、これまでより小さなエネルギースケールを持った(換言すれば、より低温で相転移を起こす物質の)電子状態の研究もできる時代を迎えた。これを固体電子状態の研究に用いる上で重要な要因の一つが、試料温度の低温化ということであろう。いくら分解能を上げたところで、温度が下がらなければ得られる電子状態は温度による熱励起($\sim 5 k_B T$, 10 K で約 4 meV)でぼけてしまい、

相転移以下に試料を冷やすことができなければ、当然のことながらそれに伴う電子状態変化を測定することはできない。これまでも冷凍機を用いて試料冷却は行われているものの、光電子分光では試料に励起光を当て出てくる電子を取り込む必要があるため、試料を完全に熱遮蔽することはできない。室温の試料槽内壁からの輻射熱が実際の最低温度を決めていたといえる。

そこで、われわれはより低温で起こる相転移による電子状態の変化を研究するために、高分解能かつより低温まで測定できる光電子分光装置の開発を行った。その結果、光電子分光では夢のまた夢と思われていた単体金属超伝導体の超伝導ギャップの観測に世界で初めて成功した^{5,6)}。さらに YNi_2B_2C の異方的超伝導ギャップ⁷⁾、 $Ba_{1-x}K_xBO_3$ の超伝導ギャップと擬ギャップ⁸⁾についても観測している。これらの研究から典型的超伝導体の光電子分光による結果が他の手法によるものと一致することを確認し、小さなエネルギースケールを持つ物質に対しても光電子分光が有効であることを示した。本稿では、東京大学物性研究所に建設を進めてきた低温・超高分解能光電子分光装置の概要、低温化のための技術、測定例として Pb と Nb の超伝導ギャップについて説明する。特に低温化技術については、低温を専門的に扱っている方々から見ればあたりまえのことであるが、光電子分光やそれと同様の実験上の制約を持つ実験手法を用いている人の参考になればと思いきなり具体的に説明した。なお、装置の超高分解能化のノウ



第1図
 東京大学物性研究所に建設した低温・超高分解能光電子分光装置の全景。
 写真中央が測定槽。写真中央上に GAMMADATA SES2002 静電半球型電子エネルギー分析器が見える。写真左に He 連続流型クライオスタットを用いたマンビュレーター。写真右は He 放電管。

ハウについては最小限の記述にとどめたので、興味のある方は他の文献を参考にしてください^{1,9)}。

§2 低温・超高分解能光電子分光装置

第1図に低温・超高分解能光電子分光装置の全景を示す。装置は大きく分けて5部分から構成される。電子エネルギー分析器、励起光源、マンビュレーター、試料準備槽、測定槽である。電子エネルギー分析器として、われわれは半径(R)が200 mmの静電半球型電子エネルギー分析器(GAMMADATA-SCIENZA社製 SES2002)を用いた。この分析器では、光電子の検出はマルチチャンネルプレートで効率的に行われる。この型の分析器の分解能(ΔE)を簡単に表わすと、 $\Delta E = Ew/2R$ (E : パスエネルギー, w : 入射スリット幅)となるため、たとえば、 E を1 eV, w を0.2 mmに設定すると ΔE は0.5 meVとなる。われわれは、高分解能を目指すため最低パスエネルギーを通常の SES2002より低く設定できるようにした。パスエネルギーとスリット幅を絞り分解能を上げようとする、それに反比例して光電子強度は小さくなる。それを補うために、励起光源には高強度・高分解能 He 放電管(GAMMADATA-

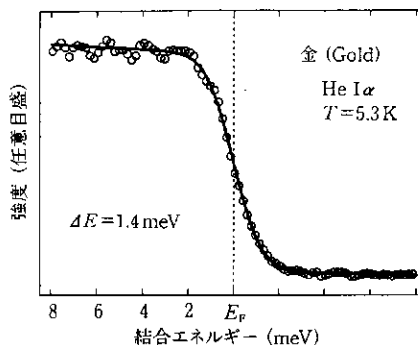
SCIENZA社製 VUV5000)を用いている。この放電管では、マイクロ波により空洞共振器中で電子をサイクロトロン運動させることにより、低い He 分圧でも大きな散乱断面積(つまり高強度)を得られるようになっている。放電部分を狭くすることにより分解能を決めている自己吸収効果を減少させ高分解能(1.1-1.2 meV)が達成される。励起光はいくつかの成分を含んでいるため、測定の際はトロイダル回折格子を用いて必要とされるエネルギーの光だけを選択し用いている。この放電管の場合 He II の強度が従来の放電管より強い(He II/He I ~ 0.13)ため、分光器を用いない場合それが He I で測定された価電子帯にかかるると解析が難しくなるので注意しなければならない。放電用の He は 6N のものを純化装置を通してから用いており、放電管から測定槽に流入する He ガスと残留不純物をできるだけ抑えるために3台のターボ分子ポンプ(50 l/sec, 250 l/sec, 500 l/sec)で差動排気系を構成している。測定時の真空度は 10^{-9} Torrの半ばであるが、その主成分は He ガスであり減圧を行わない測定(5.3 K)においては問題にならない。しかし、 H_2 ガスも極微量ながら含まれておりこれがより低温(<4 K)での測定の際に問題となってくる。これを解決するためには、差動排気系を強力にすることと、放電に用い

る He ガスを液体 He トラップにより純化することなどが有効であろう。さらに放出光電子強度の向上に加えて、地磁気の影響を排して放出光電子の収量を大きくすることも重要である。そのため測定槽の内部は μ -metal で遮蔽されており、ポート部には μ -metal で襟をつくりできるだけ外部磁場の影響を受けないようにしている。さらに電子エネルギー分析器も μ -metal で遮蔽されており、遮蔽効果を大きくするため測定槽と電子エネルギー分析器の μ -metal はしっかりと電気接触を取っている。

試料準備槽・マニピュレーターは、試料の交換などの作業のしやすさを考慮して横置きとした。クライオスタットは超高真空仕様の He 連続流型クライオスタット (International Cryogenics 社製 CT-420-UHV) を用いており、この先端に試料を固定する。準備槽では劈開やすり掛けて試料清浄表面を得るためのオーブルスティック・ダイヤモンドやすり、フェルミ準位の参照物質である金の蒸着源、試料の固定されたホルダーを延長棒にねじ止めするための六角レンチが取り付けられている。

放電管からの光は、トロイダル回折格子で単色化および集光されて、クライオスタットの先端に取り付けられ測定槽の中央に置かれた試料に照射される。外部光電効果によって試料内部から放出された光電子は、電子レンズ (測定槽から斜め上方に延びた筒状の真空槽の中に収められている) で加速または減速・収束され電子エネルギー分析器に入る。そこでエネルギーを選別され、マルチチャンネルプレートで計測される。

装置の排気系としては、到達真空度を向上させるため二段連結したターボ分子ポンプを測定槽と電子エネルギー分析器に取り付け、それに加えてクライオポンプ、イオンポンプ、カートリッジポンプを用いている。測定槽の真空度は 4×10^{-11} Torr を達成している。ターボ分子ポンプに繋がる部分には電磁弁が設置されており、不意の停電などでターボ分子ポンプが停止した際にはターボ分子ポンプだけを切り離し、イオンポンプとカートリッジポンプで排気を行い真空が汚れないような配慮がなされている。



第2図 本装置で測定した金のフェルミ準位近傍の光電子スペクトル (丸印)。実線は5.3 Kのフェルミ関数に半値幅1.4 meVのガウス関数を畳み込んだ数値解析結果。

装置の現時点での諸性能は、エネルギー分解能1.4 meV、角度分解能 ± 0.1 deg、到達最低温度2.3 Kを達成している。これらは固体の光電子分光装置として現時点で世界最高である。本装置を用いて前述の設定で測定した金のフェルミ準位近傍の光電子スペクトルを第2図に示す。白丸が測定結果であり、実線が5.3 Kのフェルミ分布関数を半値幅1.4 meVのガウス関数で畳み込んだ数値解析結果である。これが測定点をよく再現することから本装置がエネルギー分解能1.4 meVを達成していることがわかる。この値はHe共鳴線の半値幅1.1-1.2 meVを含んでいるため、光源を除いた装置の分解能は約0.8 meVとなっている。この値が先に求めた値よりも悪くなる主要因は、電子エネルギー分析器の工作精度や電源のふらつきによるものと考えられる。

§3 低温化について

この節では試料温度のより低温化を達成する方法について説明する。一般に、低温化を進めていく上で留意すべき点としては、

- (1) 冷却能力が大きく到達温度が低いクライオスタットを用いる。
- (2) 試料の受ける輻射熱を小さくする。
- (3) 試料へ至る部分の熱伝導を良くする。
- (4) クライオスタット先端の延長棒の熱容量を小さくする。

第1表 He循環型クライオスタットとHe連続流型クライオスタットの比較.

	連続流型クライオスタット	循環型クライオスタット
冷却能力	5-15 W at 4 K	1 W at 4 K
冷却時間	1時間弱(予冷を含めて), 10分(予冷含めず)	数時間(延長棒の熱容量による)
減圧	可能	不可能
取り扱い	煩雑	簡便
ランニングコスト	高い(物性研の場合 ¥1000/h at 4 K)	安い(電気代のみ)

(5) 減圧する。(液体 He を用いるクライオスタットの場合)

(6) 温度を正確に把握する。

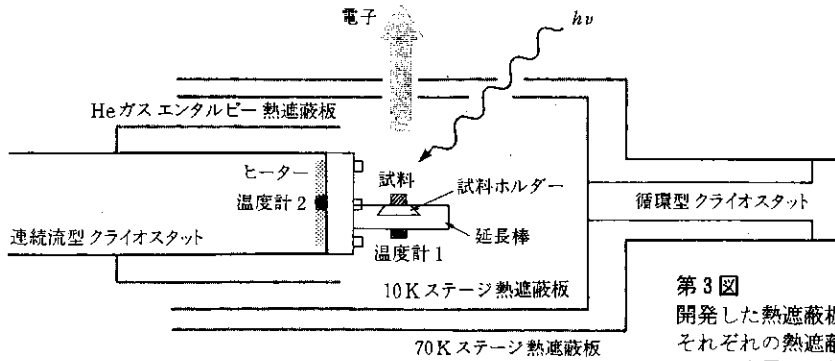
といったことが挙げられる。以下これらの点と関連させてわれわれが行ったことについて具体的に述べる。

冷却能力の大きさは試料の到達温度に深く関わっており、この冷却能力を上回る熱流入が試料を含む冷却部分にあったとき試料はクライオスタットの最低到達温度に達することができない。循環型の場合冷却能力は 1 W であり熱流入の効果を考えると到達温度 4 K のクライオスタットを用いても 4 K に到達するのは非常に難しくなる。これまでの光電子分光装置では、取り扱いのより簡単な He 循環型クライオスタットが多く用いられてきたが、より低温を狙うためには循環型のものに比べて10倍以上もの冷却能力を得ることができる He 連続流型クライオスタットを用いることが必須である。第1表に He 循環型クライオスタットと He 連続流型クライオスタットの比較を示す。He 連続流型クライオスタットを用いることで取り扱いの煩雑さやコストの問題が出てくるにしても、その冷却能力を考えると物性研究におけるメリットは欠点を補って余りあるものだといえる。そこでわれわれは He 連続流型クライオスタット (International Cryogenics 社製 CT-420-UHV) を用いた。このクライオスタットは超高真空用に設計されたものであり、4 K において 5-15 W の冷却能力を持つ。その先端より 10 cm ほど後方から熱遮蔽板を取り付けたり、先端部分を銅製にするなどの改良を施した。

熱遮蔽に関してであるが、光電子分光では実験上の制約から試料全体を熱遮蔽板で覆うことは難

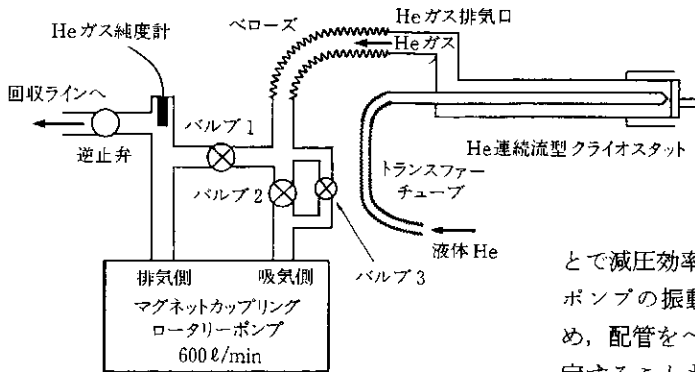
しく、試料の大部分は室温の測定槽内壁に開放されることとなる。さらに、遮蔽板を試料冷却用のクライオスタットに取り付けると、熱容量が上がると共に表面積が大きくなることによって熱流入が大きくなり、かえって試料の最低到達温度が上がってしまう。われわれは、低温化を達成する上でこの点が最も重要と考え、光電子分光用熱遮蔽板を開発した。第3図にその模式図を示す。試料とそれを取り付けるクライオスタットからの延長棒が室温の測定槽をできるだけ見ないように、円筒状の銅製熱遮蔽板をマニピュレーターの対面に取り付けた熱遮蔽板専用の He 循環型クライオスタットの 10 K ステージと 70 K ステージにそれぞれ取り付けてある。これでこのクライオスタットはクライオポンプであると同時に熱遮蔽板を冷やすための機構として有効に活用することができる。また He 連続流型クライオスタットにおける気化した He のエンタルピーを有効に使うため、クライオスタットの先端から 10 cm ほど後方からも熱遮蔽板を取り付けた¹⁰⁾。それぞれの熱遮蔽板には光の入射用と光電子放出用そして試料観測用の穴だけがあいている。低温化の達成のためにはおそらくこの熱遮蔽板が最も重要かつ簡便な方法ではないかと思われる。冷却部すべてを室温に向けていると仮定して 4 K における輻射熱を計算してみると、おおよそ W オーダーもの輻射熱を受けている計算になる。しかし熱遮蔽板をうまく設計しその温度を 20 K 以下に保つことができれば He 循環型クライオスタット (4 K まで到達が可能なもの) でも 6 K 程度は十分達成できるはずである。

熱伝導と熱容量についてはある意味背反する内容である。われわれは熱伝導を重視することにし



第3図

開発した熱遮蔽板の模式図。それぞれの熱遮蔽板は円筒であり、光入射および光電子出射用の穴があいている。



第4図

減圧装置の模式図。

てクライオスタットの先端に取り付ける延長棒として銅製のものを作り、取り付ける際クライオスタット先端と延長棒の間に金箔をはさんで熱接触を大きく取るようにしている。銅のホルダーに銀ペーストで固定された試料はこの延長棒にねじでしっかりと取り付けられきちんと熱接触を取るようにになっている。そしてこれらの構造をできる限り小さくまとめることで熱容量の低下を図っている。これらの構造は当然のことであるが熱遮蔽板によって完全に覆われなければならない。またクライオスタット先端から試料へ至る部分の熱伝導および熱接触は非常に重要であり、試料ホルダーのねじを締めないだけでも冷却効率は半減する。

減圧装置に関しては現在600 l/minのマグネットカップリング式ロータリーポンプを用いている。マグネットカップリング式のロータリーポンプを用いているのはHeガスの回収の際にロータリーポンプの油が混入しないようにするためである。減圧装置とクライオスタット間のコンダクタンスを上げ、排気速度の大きなポンプを用いるこ

とで減圧効率は大きく上昇する。またロータリーポンプの振動をクライオスタットに伝えないため、配管をベローズで作成しベローズの一部を固定することも重要である。第4図にこの減圧装置の模式図を示す。通常の測定時(最低温度5.3 K)にはロータリーポンプは作動させずにバルブ1のみを開き他は閉じてHeガスをそのまま回収する。減圧時(最低温度2.3 K)はバルブ1を閉じてロータリーポンプを作動させバイパス用のバルブ3を徐々に開き、差圧計を見て圧力差が小さくなってからバルブ2を開く。このときバルブ2とバルブ3の開き具合を調整することで減圧能力(到達温度)を微調することができる。

温度測定については、測定対象の温度が10 Kを下回るようになると従来使われてきた金-鉄クロメル熱電対による温度測定では対応しづらくなる。また熱電対の温度精度の悪さも精密測定に対して大きな障害となる。そのためわれわれは温度計として校正されたシリコン-ダイオードセンサーを用い、更にそれを試料の近傍とクライオスタットの先端部の2箇所に取り付けてその間の熱勾配を計算することによって、この種の装置では異例とも言える ± 0.1 Kの温度精度で試料の温度を把握することに成功した。

以上のことについて、熱遮蔽板を取り付けるだ

けでもそれなりの効果は上げられるが、最適化を図るためには事前にある程度の計算が不可欠である。クライオスタットの最低到達温度とその温度における冷却能力、冷却部分の熱容量、そこが受ける輻射熱などの熱流入を考慮してその装置にとって最も有効な熱遮蔽板を設計しなくてはならない。この節で述べた事柄の詳細な情報は低温技術に関する本¹¹⁾を参考にさせていただきたい。

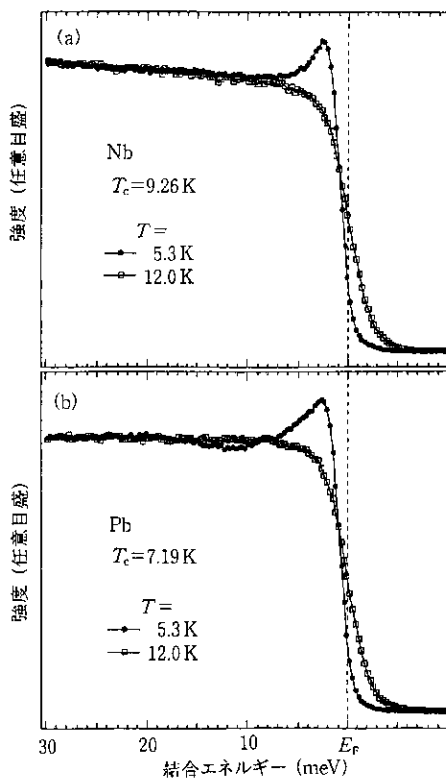
このようにして本装置では最低到達温度2.3 Kを達成している。減圧能力を大きくすることとそれに見合った液体 He 流量を確保することで、この冷却方式でも1.5 Kまでは大過なく達成できるものと考えている。しかし現在のわれわれの装置の分解能では、温度をこれ以上上げることのメリットは少ない。実際には、コストの面から試料の転移温度によって用いる温度を決めており、減圧を行わない5.3 Kにおける測定でも十分な結果が得られている。

§4 単体金属超伝導体の超伝導ギャップ測定

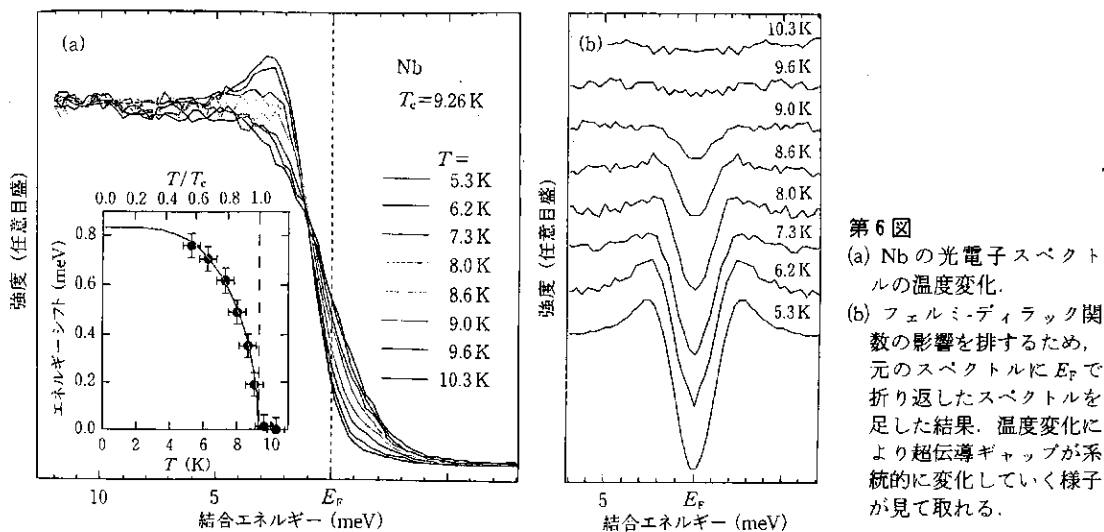
次に、本装置を用いて行った実験の中から単体金属の超伝導ギャップ観測を取り上げ説明する。単体金属超伝導体の電子状態の研究は、トンネル分光を用いてすでに1960年代から行われており、BCS理論で予測された超伝導ギャップの直接観測や、BCS理論では説明できず強結合理論の必要性を示したフォノン誘起微細電子構造などが明らかにされている。しかし、そのような構造が果たして光電子分光で観測できるのかを明らかにすることは、酸化物高温超伝導体の電子状態の研究に用いられてきた光電子分光実験の地位を確固たるものとするためには不可欠である。また、実験的には、金属の種類を替え超伝導ギャップを観測することでどこまで冷えているか確認ができるという利点もある。われわれは単体金属で、最も超伝導転移温度(T_c)の高いNb($T_c=9.26$ K)とそれより T_c が少し低い強い電子-フォノン相互作用で知られているPb($T_c=7.19$ K)を選び測定を行った。清浄試料表面は超高真空中でヤスリがけを行うことによって得た。そのため得られるスペク

トルは状態密度にはほぼ対応している。

Nbの常伝導状態と超伝導状態の光電子スペクトルを第5図(a)に示す。常伝導状態のスペクトル端は、その中点がフェルミ準位上にありフェルミ分布関数で良く説明できる。一方 T_c 以下では、スペクトルは大幅に変化しており、2.7 meV付近に準粒子によるピークを示すと同時にスペクトル端も高結合エネルギー側に移動し、超伝導ギャップが開いている様子がよくわかる。更にNbのスペクトルの温度依存性から、超伝導ギャップが温度の低下と共に大きくなっていく様子がわかる(第6図)。このギャップの温度変化はBCSによる理論曲線と一致しており、光電子分光が単体金属超伝導体の電子状態に対しても正しい結果を与えることを示している。一方、Pbの常伝導状態と超伝導状態のスペクトル変化(第5図(b))はNbのものと同様に良く似ており、 T_c の少し低いPbについてもその超伝導ギャップが観測できることが

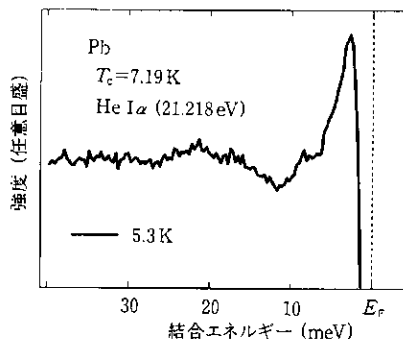


第5図
(a) Nbの超伝導状態と常伝導状態の光電子スペクトル。
(b) Pbの超伝導状態と常伝導状態の光電子スペクトル。



第6図
(a) Nbの光電子スペクトルの温度変化。
(b) フェルミ-ディラック関数の影響を排するため、元のスペクトルに E_F で折り返したスペクトルを足した結果、温度変化により超伝導ギャップが系統的に変化していく様子が見て取れる。

わかる。しかし、両者の超伝導状態におけるスペクトルを比較してみると、Pbのスペクトルでは、準粒子ピークより高結合エネルギー側に微細構造があることがわかる。Pbの超伝導状態の光電子スペクトルの強度の拡大図を第7図に示す。準粒子によるピークに続いて13 meV付近の窪み(dip)と20 meV付近の盛り上がり(hump)が明瞭に観測される。さらに、よく見ると、5 meV, 9 meV, 17 meV, 21 meV付近にも小さな構造がみえる。トンネル測定からも同様の微細構造が観測されており¹²⁾、強結合理論との比較から、これらがフォノンに誘起された微細電子構造であることが確認された。電子とフォノンの結合の強さを示すパラメータである $2\Delta(0)/k_B T_c$ を実験データから計算するとそれぞれ3.7(Nb), 4.9(Pb)となる。この値は比熱の実験から得られた値¹³⁾ 3.8(Nb), 4.5(Pb)とよく一致している。微細構造がPbにおいてははっきりと見えるのはPbがNbと比べて電子とフォノンが強く結びついている物質であるからである。一方、このような peak-dip-hump 構造は、酸化物高温超伝導体においても観測されており、電子とマグノンの強結合で説明されている¹⁴⁾。Pbにおいては超伝導は電子-フォノンの相互作用によっていることが知られていることから、その起源にかかわらず peak-dip-hump 構造が強結合超伝導体に特有の電子構造であること



第7図 Pbのスペクトルの拡大図。

が示された。

光電子分光によって単体金属の超伝導ギャップおよびフォノンに誘起された微細電子構造を直接観測したのは初めてのことである。この実験結果は光電子分光が小さなエネルギースケールを持つ物質の研究にも力を発揮しうることを示す。

§5 おわりに

東京大学物性研究所において建設を進めてきた低温・超高分解能光電子分光装置と低温化のための技術、単体金属超伝導体を例にとり実際の測定結果を説明した。今後も光電子分光の分解能は、電子エネルギー分析器と光源の分解能と共に向上すると考えられ、それに伴って試料温度の低温化

の必要性がますます大きくなるはずである。現在われわれは半値幅の小さい光源として、物性研究所の渡部研が開発した紫外線領域のレーザーの高調波を用い、これを本装置に組み合わせて分解能 1 meV 以下を達成する計画を進めている。その分解能を活かすためには当然のことながら試料温度を下げるのが必須である。1.5 K 以下を狙うためには溜め置き式のクライオスタットや場合によっては ^3He を用いた他の冷却機構を用いなくてはならず、現在そのような機構について設計中である。これらが完成すれば、たとえばウラン化合物のような重い電子系超伝導体や多くの有機伝導体の電子状態を測定することが可能となる。さらに角度分解測定ができれば、これらの物質の波数空間における電子状態が解明できることとなり、光電子分光の物性研究における役割はますます大きくなるであろう。

ここで紹介した低温化のための手法は、光電子分光のみならず、真空中で試料を室温に向けて測定を行う他の実験手法に関しても有効であると考えられる。本稿がその際の一助になれば幸いである。

最後に、本内容のうち単体金属超伝導体の超伝導ギャップ測定はインド Institute for Plasma Research, 物性研究所客員研究員の A. Chainani 氏との共同研究であり、ここに感謝する。また、本研究の一部は文部省科学研究費奨励研究(A)の

助成を受けて行ったものである。

【参考文献】

- 1) 高橋 隆, 佐藤宇史, 組頭広志: 固体物理 35 (2000) 346.
- 2) Z. -X. Shen, D. S. Dessau, B. O. Wells, D. M. King, W. E. Spicer, A. J. Arko, D. Marshall, L. W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. Dicarolo, A. G. Loeser, and C. H. Park: Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1553; T. Yokoya, T. Takahashi, T. Mochiku, and K. Kadowaki: Phys. Rev. B 53 (1996) 14055.
- 3) H. Ding, T. Yokoya, J. C. Campuzano, T. Takahashi, M. Randeria, M. R. Norman, T. Mochiku, K. Kadowaki, and J. Giapintzakis: Nature 382 (1996) 51; A. G. Loeser, Z. -X. Shen, D. S. Dessau, D. S. Marshall, C. H. Park, P. Fournier, and A. Kapitulnik: Science 273 (1996) 325.
- 4) N. Martensson, P. Baltser, P. A. Bruhwiler, J. -O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, and B. Wannberg: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 70 (1994) 117.
- 5) A. Chainani, T. Yokoya, T. Kiss, and S. Shin: Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1966.
- 6) T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani, and S. Shin: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (in press).
- 7) T. Yokoya, T. Kiss, T. Watanabe, S. Shin, M. Nohara, H. Takagi, and T. Oguchi: Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 4952.
- 8) A. Chainani, T. Yokoya, T. Kiss, S. Shin, T. Nishio, and H. Uwe: submitted.
- 9) 横谷尚陸, 高橋 隆: 放射光 7 (1994) 57.
- 10) 横谷尚陸, 木須孝幸, 辛 壇: 表面科学 20 (1999) 68.
- 11) たとえば 小林俊一著「低温技術」(東京大学出版会, 1976).
- 12) W. L. McMillan and J. M. Rowell: Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 108.
- 13) J. P. Carbotte: Rev. of Modern Physics 62 (1990) 1027.
- 14) A. Abanov and A. V. Chubukov: Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 1652.