

平成 21 年度指定パワーユーザー活動報告 (6)

赤外放射光の次世代利用研究推進：高圧・低温での強相関電子構造研究および赤外近接場イメージング分光法の開発

神戸大学大学院 理学研究科
岡村 英一

(1)

指定時 PU 課題番号/ビームライン	2009A0089/BL43IR											
PU 氏名 (所属)	岡村 英一 (神戸大学)											
研究テーマ	赤外放射光の次世代利用研究推進：高圧・低温での強相関電子構造研究および赤外近接場イメージング分光法の開発											
装置整備	BL43IR の高圧赤外分光装置の整備・高度化、近接場分光装置の開発・整備											
利用研究支援	当該装置を用いた共同利用研究の支援											
利用期	09A	09B	10A	10B	11A	11B	12A	12B	13A	13B	合計	
PU 課題実施シフト数	36	48	48	48	48	33	48	54	45	39	447	
支援課題数	2	0	0	1	0	0	0	0	4	2	9	

(2) PU 活動概要

(2-1) 本 PU 課題の全体構想について

放射光 (Synchrotron Radiation; SR) の利点である高輝度性を長波長の赤外領域で活用する赤外 SR 利用研究は、1990 年代以降世界各地で急速に発展し、本 PU 課題申請時では、赤外 SR 研究はもはや珍しいものではなくなっていた。すなわち回折限界で、波長程度 (中赤外で 10 μm 程度) の空間分解能での顕微赤外分光は世界各地の SR 施設で可能になっていた。そこで本 PU 課題では、赤外 SR の高輝度性が威力を発揮する応用として以下の 2 つの研究テーマ、

- ・ 高圧・低温での赤外分光による強相関物質のフェルミ端電子構造研究
- ・ 100 nm 程度の空間分解能と広いスペクトル領域を併せ持つ「赤外近接場イメージング分光」の開発

を選び、5 年間というまとまった期間にわたって集中的に研究を行い、SPring-8 における赤外 SR 利用研究を大きく発展させることを目標とした。以下に 2 つの研究テーマの構想、課題開始時の状況や具体的技術目

標などをより詳しく述べる。なお本研究課題のうち実験技術開発については、(公財)高輝度光科学研究センター (JASRI) の BL43IR 担当スタッフである池本夕佳氏、森脇太郎氏と共同研究として行った。

(2-2) 研究構想：高圧・低温での赤外分光による強相関物質の電子構造研究

高圧力の印加は、原子間距離やイオン半径を等方的に縮めることで、様々な物性を連続的に制御できる。特に強相関電子系では圧力が劇的な物性変化を誘起する機会が多いため、その起源が強い関心を集めている。物性の起源となるフェルミ準位近傍の電子構造 (バンド構造、状態密度) をエネルギーの関数として調べるためには、赤外分光、光電子やトンネル分光などの手法が必要である。しかし光電子、トンネル分光は高圧実験が技術的に困難である。赤外分光についても高圧発生装置ダイヤモンドアンビルセル (DAC) では 0.1 mm 程度の微小試料しか使えないため、従来の低輝度な赤外光源 (黒体放射光源) による実験は容易でなかった。本研究では SPring-8 の高輝度赤外 SR による分光実験を行い、強相関 f 電子系や d 電子系が高圧・低温で示す興味深い電子状態を明らか

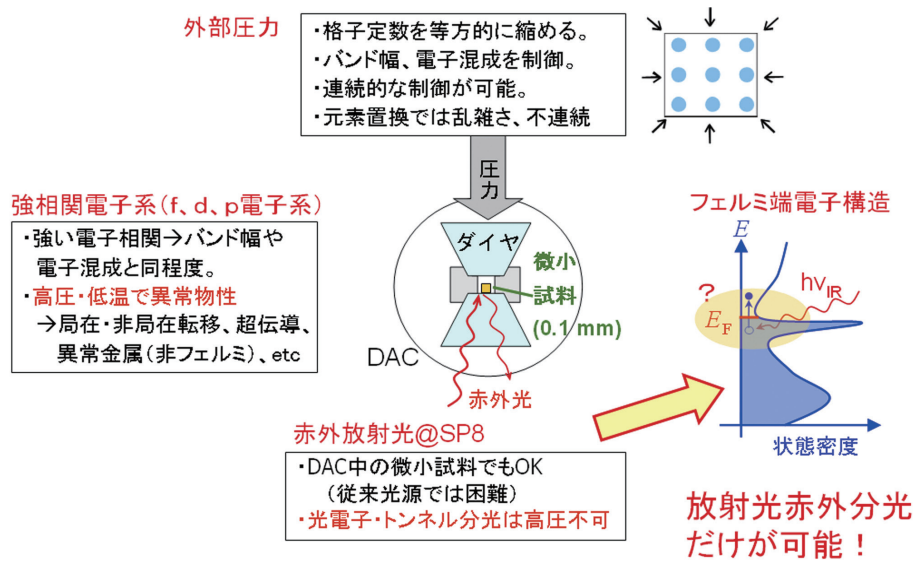


図1 高圧・低温での赤外分光による強相関物質のフェルミ端電子構造研究の概要

にすることを旨とした。図1に以上の概念図を示す。

<当初の具体的技術目標>

課題開始当初、既に BL43IR の顕微赤外分光装置と DAC を用いて高圧赤外分光を行っていたが、室温での測定が中心であり、低温測定はまだ本格的に行っていなかった。また DAC での反射率 $[R(\omega)]$ 測定は、通常と異なり、試料とダイヤモンドの境界面で行われるため、従来のフィッティングや Kramers-Kronig 変換などのデータ解析法はそのまま使えない。そこで以下を具体的技術目標とした。

- (i) DAC を用いて試料に高圧を印加した状態で、かつ液体ヘリウム温度に至る低温において、金属的な強相関 f 電子系や d 電子系物質の $R(\omega)$ を数% かそれ以上の精度で測定する測定技術の確立。
- (ii) DAC で測定した $R(\omega)$ から $\epsilon(\omega)$ や $\sigma(\omega)$ を導出するためのデータ解析手法の開発。
- (iii) 以上により、様々な強相関 f 電子系、d 電子系の高圧赤外分光実験を系統的に行う。

(2-3) 研究構想：赤外近接場イメージング分光法の開発

顕微フーリエ変換赤外分光法 (顕微 FT-IR) は広い振動数範囲にわたる分子の指紋振動数を同時測定することができ、かつ空間分解でマッピング測定ができるため、特に有機デバイスの強力な分析法として、基礎科学・産業界で広く普及している。しかしその空

間分解能は波動光学の回折限界により波長程度の約 10 ミクロンに限られていた。一方、近年急速に発展した近接場光学 (NSOM) 技術を用いれば回折限界を超える空間分解能が可能だが、NSOM 信号は微弱なため、強力だが単色のレーザー光源が必要になり、FT-IR のような広いスペクトル領域が得られない問題があった。本研究では以上の問題を解決するため、高輝度な赤外 SR と散乱型 NSOM および FT-IR を用いることで、回折限界を超えて従来より 2 桁高い 100 nm 程度の空間分解能と広いスペクトル領域の両方を兼ね備えた「赤外近接場イメージング分光法」の開発を目指した。当初の研究構想図を図2に示す。

<当初の具体的技術目標>

- (i) プロブ先端からの散乱光は弱く、しかも有機物の指紋領域 (中赤外領域) では、FT-IR のビームスプリッターが可視光を通さないため、赤外光が目に見えない。この条件で散乱光を検出器で検出するための、光学系調整手法の模索と確立。
- (ii) 検出した散乱光のほとんどは単純な散乱光であり、近接場光は微弱である。ロックインアンプを用いた変調分光により、近接場光成分を抽出する手法を確立する。

なお、この近接場分光テーマは JASRI との共同研究に加えて、大阪大学理学研究科の石川迪雄、中嶋悟 両氏とも共同研究を行った。

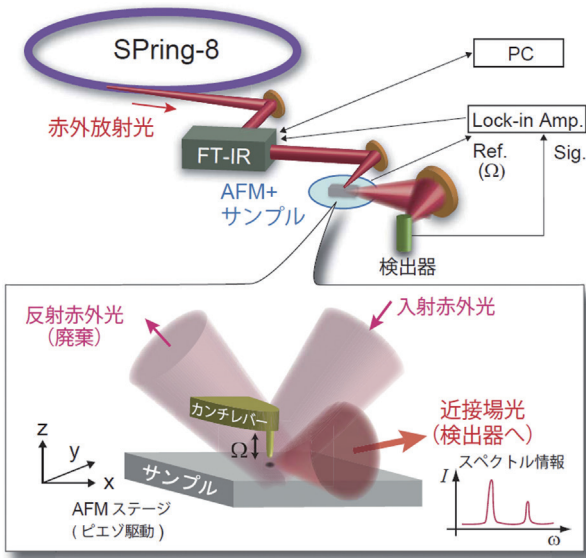


図2 赤外近接場分光実験の構想概念図。AFMは原子間力顕微鏡の略。AFMのプロブを振動数 Ω で振動させて散乱光をロックイン検出し、 Ω と同期した近接場信号と単純な散乱光を区別する。

(2-4) 実施した研究・支援の内容

(2-4-1) 高圧・低温での赤外分光による、強相関物質の電子構造研究

<高圧・低温での反射スペクトル $R(\omega)$ の測定精度向上>

図3(a)に概要を示すBL43IRの長作動距離顕微鏡で、試料位置に図3(b)のようにDACと液体Heフ

ロー型クライオスタットを挿入した。またこの顕微鏡は圧力モニタのためのルビー蛍光測定光学系も内蔵しており、「その場」でルビー蛍光測定を行える。またクライオスタットはモーター駆動のXYZステージに載っており、試料位置を微調整できる。本研究の対象物質はほとんどが金属的物質で、透過測定が困難なため、図4のように試料をダイヤモンド面に密着させ、反射率 $R(\omega)$ を測定した。

以上の配置で、当初測定対象とした CeRhIn_5 、 CeCoIn_5 の両物質に対して低温で $R(\omega)$ を実際に測定した。ところが温度や圧力を変えると、 $R(\omega)$ の温度変化は小さいはずなのに $R(\omega)$ が大きく変化してしまう。スペクトルの再現性も悪い。PU課題の1年目から2年目にかけては、どうすれば上手く測定できるか、試行錯誤を繰り返し、様々な方法を試した。その結果、かなり再現性良く、また数%程度の精度で $R(\omega)$ を測定できるようになった。最も効果のあった改善点は、圧力や温度を変える際に「試料の高さ (Z) を一定に保つ」という、言わば当たり前のことであったが、これが難しかった。クライオスタットは温度を変化させると当然クライオスタットの軸 (X) に沿って伸縮するが、この時 Z も同時にかなり動いてしまう。クライオスタットの窓とダイヤモンドを通して観察する試料像は不明瞭で、試料像のピントだけを頼りに試料高さを一定に保つのは難しい。結局、試料上に見えるSRビームのスポット形状をモニタ上にマーカーペンでスケッチしておき、それが同じ形状になるように毎回 Z を調整する

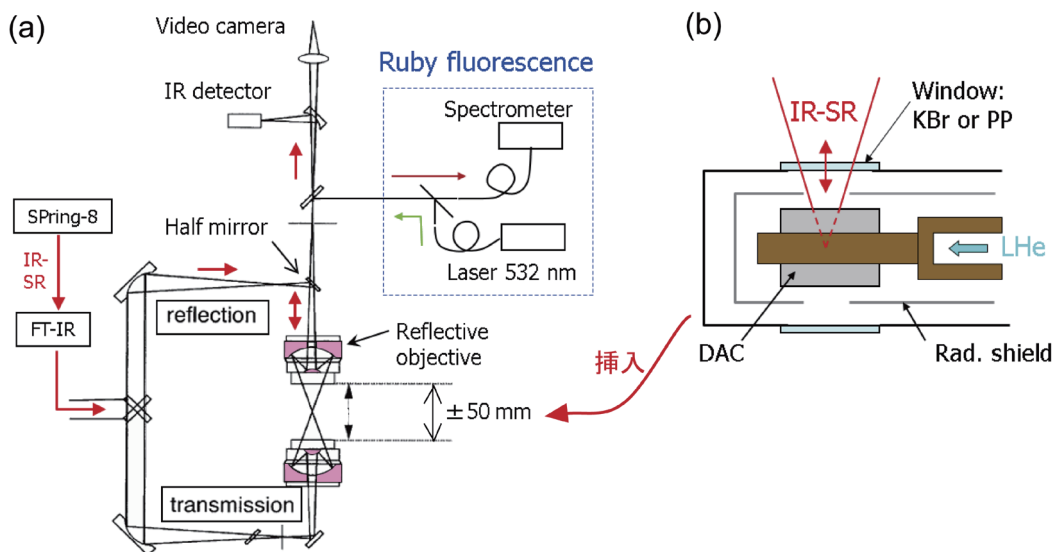


図3 (a) BL43IRの赤外顕微鏡の概念図、および、(b) クライオスタットの拡大図。

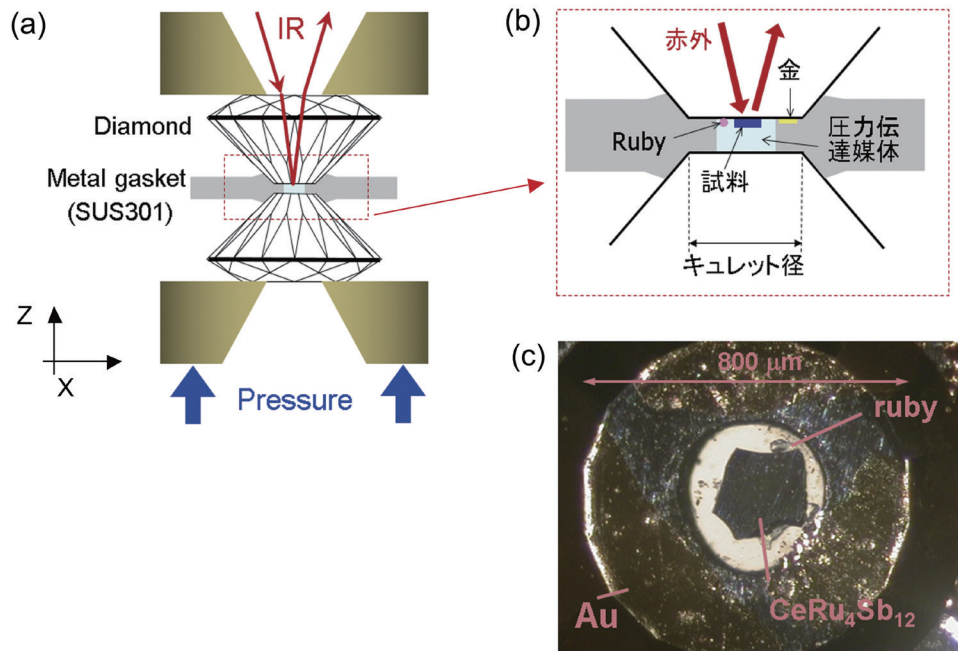


図4 DAC を用いた $R(\omega)$ 測定 の概念図。(a) 全体図。(b) 試料部分の拡大図。(c) 実際に試料を取り付けて、上方から顕微鏡で撮影した写真。なおキュレット面とガスケットに挟んだ金 (Au) フィルムは、 $R(\omega)$ 測定の際の反射標準として用いる。

ことで、試料の高さを保つ方法に行き着いた。これでPU 課題2年目からはデータの再現性および $R(\omega)$ 測定精度が向上し、金属物質でも温度変化を数%程度以上の精度で測定できるようになった。

< DACで測定した $R(\omega)$ のデータ解析手法について >

DAC での反射スペクトル測定では、通常の空气中や真空中での実験と異なり、 $R(\omega)$ が試料とダイヤモンドの境界面で測定されるため、データ解析には注意が必要である。試料面と透明媒質の間での $R(\omega)$ は以下のように表される。

$$R(\omega) = \left| \frac{n_0 - \hat{n}(\omega)}{n_0 + \hat{n}(\omega)} \right|^2 = \frac{(n_0 - n_1)^2 + n_2^2}{(n_0 + n_1)^2 + n_2^2} \quad (1)$$

ここで、 $\hat{n}(\omega) = n_1(\omega) + in_2(\omega)$ は試料の複素屈折率、 n_0 (実数) は媒質の屈折率である。この式より同じ試料を測定しても、 $n_0 = 1$ である真空の場合と、 $n_0 = 2.4$ であるダイヤモンドの場合で、 $R(\omega)$ が顕著に異なる場合があることがわかる。また $R(\omega)$ から複素誘電関数 $\epsilon(\omega)$ や光学伝導度 $\sigma(\omega)$ などの光学関数を導出する際によく用いられる Kramers-Kronig (KK) 関係式について、ダイヤモンドのような媒質との境界で測定された場合は従来の式と異なってくることも知られていた。そこで本研究では、ダイヤモンドの影響を考慮し

た $R(\omega)$ の解析法として、以下の2つを用いた。

- ダイヤの屈折率を考慮した Drude-Lorentz (DL) フィッティング。自由電子に対する Drude モデルや束縛電子に対する Lorentz モデルを使って、(1) 式でダイヤモンドの屈折率 $n_0 = 2.4$ を用いて $R(\omega)$ を計算し、測定された $R(\omega)$ データをフィッティングして光学関数を求めた。
- 修正 KK 解析。本PU 課題において、ダイヤモンドに対して測定された反射スペクトル $R_D(\omega)$ にも用いることができる「修正 KK 解析法」を考案した。この方法は、ダイヤモンドに対して測定された $R_D(\omega)$ から従来の (本来 $R_D(\omega)$ には使えない) KK 関係式で求めた $\sigma(\omega)$ が、真空中で測定された $R_0(\omega)$ から求めた正しい $\sigma(\omega)$ に一致するように、 $R_D(\omega)$ にある修正を施す、近似的方法である。金属や絶縁体など様々な物質のデータで本手法を試したが、1 eV よりも低エネルギー領域では正しい結果が得られた。本研究で対象とする強相関電子系では、 $R(\omega)$ の温度変化、圧力変化はほぼ 1 eV 以下の領域に限られており、本手法は有効である。この修正 KK 解析手法については、研究成果の論文4に詳しく報告している。

＜以上の実験方法、解析手法で得られた結果＞

以上の実験手法を用いて、様々な物質の高圧・低温における赤外分光実験を行った。すなわち、圧力下で半導体へクロスオーバーする $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ 、圧力誘起超伝導体 CeRhIn_5 、高圧下で $T_c = 34 \text{ K}$ の超伝導を示す SrFe_2As_2 、常圧での金属絶縁体転移が高圧で消失する $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 、加圧により低温で金属→絶縁体→金属というリエントラント挙動を示す Pr 化合物 $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ 、高圧で磁気秩序する重い電子系 YbNi_3Ga_9 、エキシトニック絶縁体である可能性が指摘される Ta_2NiSe_5 などについて、高圧・低温での赤外分光を行い、その電子状態を考察した。ここでは例として、 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の結果を簡単に紹介する。

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は充填スクッテルダイト構造を持つ物質で、常圧・室温では金属だが、60 K 以下で絶縁体に転移する。相転移の機構は、f 電子の結晶場状態と cf 混成が深く関わる、非従来型の電荷密度波 (CDW) 形成による。電気抵抗の測定結果より、この絶縁体状態は高圧下で抑制されることが報告されていた。そこで常圧から 14 GPa の圧力範囲、室温から 9 K の温度範囲で、 $R(\omega)$ の測定を行った。図5に示すように、常圧では 60 K での金属絶縁体転移に対応して、低温で $\sigma(\omega)$ にギャップが成長している。しかし、8 GPa では 9 K でもギャップは完全に開かず、部分的なギャップとなっている。さらに高圧の 14 GPa では、60 K → 30 K でギャップ成長の兆候が見えるが、その後、9 K では Drude 的な成分が表れて、明確に金属化していることがわかる。14 GPa かつ 9 K という極限的環境で光学伝導度を測定したこの結果は、*Phys. Rev. B* (2012) で報告した。

(2-4-2) 赤外近接場イメージング分光法の開発
＜課題初期の結果＞

まず、図2の概念図とおり、BL43IR の FT-IR からの赤外 SR を AFM 先端に照射し、信号を測定することから始めた。非常に強い単純散乱光から近接場光を抽出するため、AFM のプローブを、 $\Omega = 32 \text{ kHz}$ で振動させ信号をロックイン検出した。ここで検出した信号が近接場光であるかの判断基準として、以下2点をチェックした。

- ・ アプローチカーブ、すなわち試料とプローブ先端の距離に対する信号強度の依存性。近接場信号の場合アプローチカーブは、試料・プローブ間距離が我々のプローブ先端直径 (100 nm) 程度の距離で急激に変化するはずである。

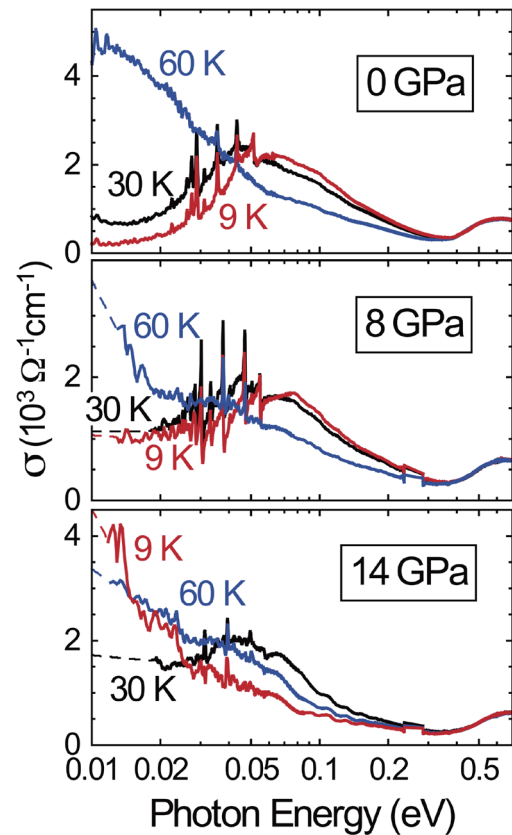


図5 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の高圧における $\sigma(\omega)$ 。圧力増加により、低温でのエネルギーギャップが抑制されていく様子が、明確に捉えられている。

- ・ エッジスキャン、すなわち絶縁体基板上に形成した金属膜のエッジに垂直に1次元スキャンしながら信号を記録する。近接場信号であればエッジにおいて、プローブ先端径程度の空間スケールで、信号が急激に変化するはずである。

アプローチカーブとエッジスキャンのいずれも、信号が単純散乱光であれば、波長 (10 μm) 程度の空間スケールでゆっくり信号が変化するはずである。測定を行った結果を図6に示す。

ここで検出に用いたのは、ロックインアンプの高調波 2 Ω 成分である。基本波 1 Ω の場合は、変化がずっと緩やかであり、単純散乱光がほとんどであることがわかった。これは、プローブの先端以外から散乱される光も、プローブ全体が振動するために Ω で変調を受けるからである。一方近接場光は試料・プローブ間距離に対する依存性が非常に非線型なため、2 Ω で近接場成分がよく分離できたと考えられる。しかし図6(a) から明らかなように、スペクトル

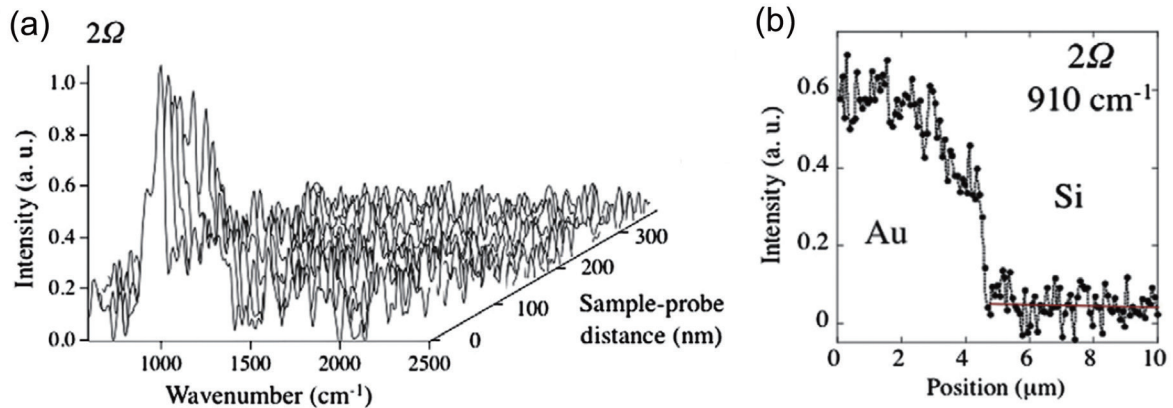


図6 金ミラーに対する (a) アプローチカーブ、および (b) エッジスキャン。検出したのは Ω の2倍波成分である。(a)、(b) いずれも、プローブ先端直径である100 nm程度で強度が急激に変化しており、近接場信号が検出できていることがわかる。Opt. Commun. (2012) より。

にはノイズが非常に多く、実用的な測定を行うにはS/N比は大きく不足している。

<非対称 FT-IR への変更>

以上の結果より、BL43IRの装置の抜本的な改良が必要と思われた。ちょうどこの頃ドイツのNeaspec社が、赤外レーザーを光源に用いたテーブルトップ型の赤外近接場装置を強力にマーケティングし始めており、我々の知るところとなった。この装置ではこの分野のパイオニアであるFritz Keilmannのデザインである「非対称 FT-IR」を採用していた。この配置では、FT-IRのマイケルソン干渉計の内側にAFMのプローブを入れ、先端から散乱された近接場光と、鏡から反射された参照光を干渉させてインターフェログラムを得る。この手法の利点は大きく2つある。すなわち、

- (a) 参照光と近接場光を干渉させることにより、従来の方法（我々が初期に用いた、FT-IRの外側にAFMをおく方法）に比べて、2桁程度の信号増強が見込まれた。
- (b) 散乱光の強度だけでなく位相シフトも測定でき、誘電関数などの光学関数が求まる。

そこでBL43IRの近接場分光装置にも、この非対称 FT-IR配置を採用することにした。FT-IRは光学ベンチの上に、光学部品を並べて自作した。FT-IRの可動鏡はNeaspec社の製品で使われているのと同じメーカーのピエゾステージを用いた。ロックインアンプから得られた2倍波成分でアプローチカー

ブを測定したところ、プローブ先端径である100 nm程度で消える信号が得られることから、近接場成分を検出できていることがわかった。これをフーリエ変換して得られたスペクトルは、以前の対称 FT-IRのデータと比べて数倍のS/N比の改善が得られている（未出版データ）。しかし現状では、実用的分光法とするにはまだS/N比が大きく不足しており、大幅な改善が必要である。

<近接場スペクトルのS/N比が改善しない原因について>

非対称 FT-IR配置でもS/N比が大きく改善しない原因について、以下2点を考えている。

- ・ビームの振動：2012年後半から2013年にかけて、実験ステーションでSRビームが顕著に振動する現象が頻繁に見られた。肉眼でもわかるぐらいビームスポットが揺れており、光学チョッパーを前に立てて観察したところ、約29 Hzで振動していることがわかった。JASRIスタッフのその後の調査により、この揺れはフロントエンド冷却水の振動に起因しており、さらに、ビーム輸送系に接続されたイオンポンプの固定が不十分なために、振幅が増大していることがわかった。イオンポンプを固定するなどの対策を行った結果、顕著なビーム振動は低減した。しかし従来のビーム振動は残っている。
- ・FT-IRの干渉効率の不足：2012年頃より、米国Advanced Light Source (ALS)でも赤外近接場分光の実験が開始された。ALSでは我々と同

様、非対称 FT-IR 方式の装置を用いたが、我々と異なり市販の FT-IR の可動鏡と制御ソフトを用いて、非対称 FT-IR を構築した。その結果、高い S/N 比で、ブロードバンドな近接場スペクトルを得ることに成功している。市販の FT-IR の可動鏡は非常に安定でビームスプリッターの干渉効率も高く、また FT-IR 附属ソフトがそのまま使えるためデータのフーリエ解析も精度が高い。このことより推測すると、我々の装置では可動鏡の駆動精度が低く、これが S/N 比を下げているのであろう。

今後は以上の問題を改善して S/N 比を向上させる必要がある。ビーム振動を完全になくすのは不可能であるため、ビーム強度をモニタして active feedback をかけるビームスタビライザーを導入するしかないと考え、2013 年度に購入を済ませている。また FT-IR の性能向上について、将来的には ALS 同様に市販の FT-IR を改造して装置に組み込みたい。今後は、ビームスタビライザーで光強度を安定させること、そして干渉計の干渉効率を向上させること、そして中赤外レーザー (CO₂ レーザー) を副光源として組み込み、SR のビームタイム以外の時間に NSOM 装置自身の調整を十分行うことなどにより、実用的な分光法へ近づけていきたいと考えている。

(3) 成果リスト (査読有り論文)

SPring-8 利用研究成果登録データベースに登録済みで、PU 課題番号が関連づけられた査読付き論文のみを掲載します。(その他、PU として支援した一般課題の発表論文やポスター発表、受賞歴など多数の成果がありますが、掲載スペースの都合上割愛しています。)

- [1] SPring-8 publication ID = 18624
Y. Ikemoto *et al.*: “Near-Field Spectroscopy with Infrared Synchrotron Radiation Source” *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **9** (2011) 63-66.
- [2] SPring-8 publication ID = 19551
H. Okamura *et al.*: “Optical Conductivity and Electronic Structure of CeRu₄Sb₁₂ under High Pressure” *Journal of the Physical Society of Japan* **80** (2011) 084718.
- [3] SPring-8 publication ID = 19552
H. Okamura *et al.*: “Suppression of Metal-Insulator Transition in PrRu₄P₁₂ under High Pressure Studied by Infrared Spectroscopy” *Journal of the Physical*

Society of Japan **80** (2011) SA092.

- [4] SPring-8 publication ID = 21568
H. Okamura: “A Simple Method for the Kramers-Kronig Analysis of Reflectance Spectra Measured with Diamond Anvil Cell” *Journal of Physics: Conference Series* **359** (2012) 012013.
- [5] SPring-8 publication ID = 21578
H. Okamura *et al.*: “Pressure suppression of unconventional charge-density-wave state in PrRu₄P₁₂ studied by optical conductivity” *Physical Review B* **85** (2012) 205116.
- [6] SPring-8 publication ID = 21656
Y. Ikemoto *et al.*: “Development of scattering near-field optical microspectroscopy apparatus using an infrared synchrotron radiation source” *Optics Communications* **285** (2012) 2212-2217.
- [7] SPring-8 publication ID = 23656
S. Kimura and H. Okamura: “Infrared and Terahertz Spectroscopy of Strongly Correlated Electron Systems under Extreme Conditions” *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 021004.
- [8] SPring-8 publication ID = 24485
H. Okamura *et al.*: “Pressure Suppression of Spin-Density-Wave Gap in the Optical Conductivity of SrFe₂As₂” *Journal of the Physical Society of Japan* **82** (2013) 074720.

岡村 英一 OKAMURA Hidekazu

神戸大学大学院 理学研究科
〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1
TEL : 078-803-5650
e-mail : okamura@kobe-u.ac.jp