
共鳴電子エネルギー損失分光法による
元素選択的バルクプラズモンの観測
Observation of Element-Specific Bulk Plasmons by
Resonant Electron-Energy-Loss Spectroscopy

H31助自25

代表研究者 木村真一 大阪大学 大学院生命機能研究科 教授
Shin-ichi Kimura Professor, Graduate School of Frontier Biosciences, Osaka University

We have developed resonant electron-energy-loss spectroscopy (rEELS), which directly observes element-specific bulk plasmon excitations of electronic materials. The purpose of this study is to develop a methodology for the observation of bulk plasmons and direct observation of spin-polarized currents (spin currents) with selected elements.

Strongly correlated electron systems, which are being studied as materials for next-generation electronics and spintronics, have new functionalities and properties that cannot be explained by the one-electron approximation of band theory. These properties are thought to originate from the interactions between electrons and collective excitations of charge, magnetism, and lattice, such as electron-electron, electron-lattice, and electron-magnon interactions. Angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) is mainly used to observe interacted electrons (quasiparticles), and inelastic neutron scattering and inelastic X-ray scattering are mainly used to observe magnons and phonons. Especially in the case of synchrotron radiation x-rays, element-selective observation of quasiparticles, magnons and phonons is possible by adjusting the energy of the incident light to the core level absorption. However, there has been no method for element-specific observation of bulk plasmons. This is because Electron-Energy-Loss Spectroscopy (EELS), which can observe plasmons, can be performed either by observing surface collective excitations using low energy (several tens of eV) electrons or by transmission electron microscopy using very high energy (several tens of keV) electrons.

In this study, we have constructed an EELS system in the vicinity of 1 keV, which is intermediate energy between conventional EELS, and examined the feasibility of rEELS in the 3d-4f core excitation (800-1500 eV) for rare earth compounds and the 2p-3d core excitation (400-900 eV) for transition metal compounds. The GaAs/GaAsP strained superlattice photocathode electron source was used to generate highly monochromatic electron beams, and the EELS spectra were obtained using an electron analyzer used in photoelectron spectroscopy.

研究目的

エレクトロニクスやスピントロニクスの起源である伝導性や磁性は、物質の量子力学的な特性、特に物質中の電子の振る舞いに由来している。この電子の振る舞いは、運動量とエネルギー固有値の関係および電子スピンの偏極を記述するバンド理論で基本的には記述され、従来のGeやSiなどの半導体の物性や磁気メモリに利用されている巨大磁気抵抗物性では大きな成果が得られている。

一方で、最近では電子間相互作用（電子相関）が強い物質、いわゆる強相関電子系を新たなエレクトロニクスやスピントロニクスの材料に使う基礎研究が進められている。その理由は、一電子近似であるバンド理論を超えた新しい機能性・物性をもつためである。このような物性の起源は、電子・電子間、電子・格子間などの多体効果で生み出される準粒子や電荷・磁気の集団励起であり、新奇物性の起源になっている。そのため、物性の起源を明確にするためには、元素選択的に、準粒子だけではなく集団励起を含む電子構造を観測・決定することが必要である。

そこで本研究の目的は、エレクトロニクス材料などの電気伝導性の起源である電荷集団励起（プラズモン）を元素選択的に直接観測する共鳴電子エネルギー損失分光法（resonant Electron Energy-Loss Spectroscopy: rEELS）を開発し、エレクトロニクス材料の物性研究への応用へ展開することである。

概 要

エレクトロニクス材料などの電気伝導性の情報を持った物質内部の電荷集団励起（バルクプラズモン）を、元素選択的に直接観測する共鳴電子エネルギー損失分光法（resonant Electron

Energy-Loss Spectroscopy: rEELS）を開発し、これまで不可能だった元素を選択したプラズモンの観測、さらには、スピン偏極電流（スピンの直接観測の方法論を作り出すことが本研究の目的である。

次世代のエレクトロニクスやスピントロニクスの材料として研究されている電子間相互作用（電子相関）が強い物質、いわゆる強相関電子系は、一電子近似であるバンド理論では説明がつかない新しい機能性・物性をもつ。このような物性の起源は、電子・電子間、電子・格子間、電子・マグノン間など、電子と電荷・磁気・格子の集団励起との相互作用であると考えられている。相互作用した電子（準粒子）の観測には角度分解光電子分光、マグノンやフォノンの観測には中性子非弾性散乱やX線非弾性散乱が主に用いられている。特に放射光のX線を用いた場合には、入射光のエネルギーを内殻吸収に合わせることで、元素選択的な準粒子やマグノンやフォノンの観測が可能である。しかしながら、バルクプラズモンを元素選択的に観測する手段はこれまでなかった。その理由は、プラズモンを観測できる電子エネルギー損失分光（Electron-Energy-Loss Spectroscopy: EELS）は、低エネルギー（数10eV）の電子線を使った表面集団励起の観測か、高エネルギー（数10keV）の電子線を使った透過電子顕微鏡によるバルクの観測が主に行われてきたからである。

そこで本研究では、従来のEELSの中間のエネルギーである1keV近傍でのEELS装置を建設し、希土類化合物の3d-4f内殻励起（800～1500 eV）や遷移金属化合物の2p-3d内殻励起（400～900 eV）でのrEELSが可能かどうか検証を行った。ここでは、高い単色性の電子線を発生できるGaAs/GaAsP歪超格子フォトカソード電子源を用い、EELSスペクトルは、光電子

分光で用いる電子分析器を用いた。

まず、電子源のエネルギー幅のエネルギー依存性を測定した。その結果として、0.3～1.5keVのエネルギー全体で、約0.1eVのエネルギー幅であることが分かった。このエネルギー幅は、カソードが室温であることによる熱揺らぎ ($4k_B T$) の幅にはほぼ一致しており、プラズモン観測には十分なエネルギー分解能が期待できる。

その後、この電子源と光電子分析器を組み合わせてrEELS装置の建設を行った。テストとして金薄膜および銀薄膜のEELSを測定したところ、プラズモンピークがエネルギー・ロス約2.5eV、約3.8eVに観測された。これらのエネルギーおよび形状は、光反射スペクトルから計算される損失関数スペクトルと一致しており、バルクプラズモンが観測できることが実証された。

さらに、共鳴効果を実証するため、六硼化サマリウムSmB₆のSm 3d-4f吸収に相当するエネルギー (約1080eV) 近傍で、電子線のエネルギーを変化させた際のスペクトルの変化を調査したところ、1084eVのスペクトルで約2eVに観測されるプラズモンピークが共鳴増大していることが観測された。この物質の伝導電子はSm³⁺ 5dバンドに由来すると考えられており、1084eVはSm³⁺の吸収領域に相当するため、この結果は従来の推測と一致しており、プラズモンでも共鳴効果が実際に起こることが分かった。

また、角度分解EELS (AR-EELS) の実証もおこなった。結果として、わずかに角度分解できているが、分解能が悪く、さらに改良して分解能をあげる必要があることが分かった。このために追加の電子集束レンズおよびエネルギーフィルターを導入する計画である。

以上のように、本研究では、rEELSの実証および角度分解EELSのテストを主に行い、問題点を洗い出すことができた。本研究の発展として、スピン方向を分離してプラズモンを観測す

るスピン分解EELS、光励起後のプラズモンの時間発展を観測する時間分解EELS などへの展開を想定しており、本研究は、さらなる方法論開発への一歩である。

— 以下割愛 —

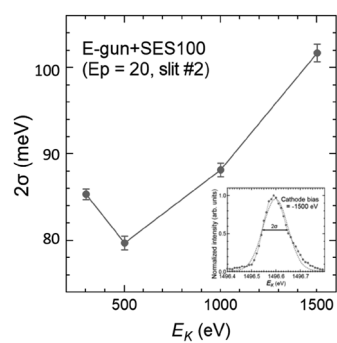


図1 本研究で立ち上げた励起用電子線のエネルギー幅の運動エネルギー依存性。挿入図は、 $E_k=1.0\text{keV}$ での電子線のピークのエネルギー幅。

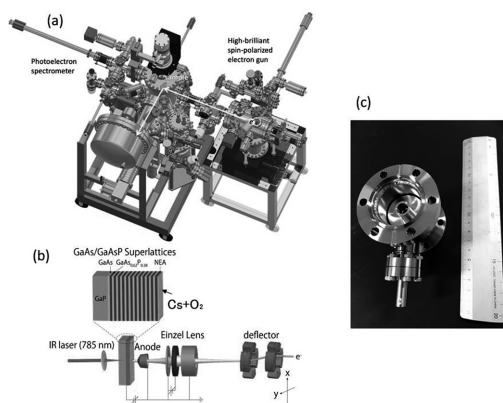


図2 (a) rEELS装置の図。(b) 電子源中の電子レンズの配置図。(c) 本研究経費で取り付けられた試料への電子線収束用のアインツェルレンズ。

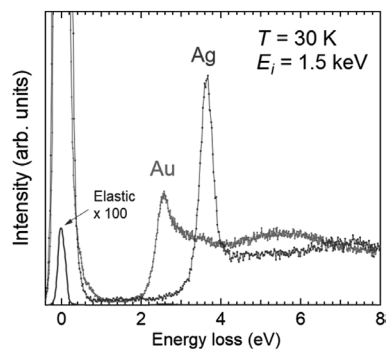


図3 金 (Au) と銀 (Ag) 蒸着膜のEELSスペクトル ($E_i=1.5\text{keV}$)。

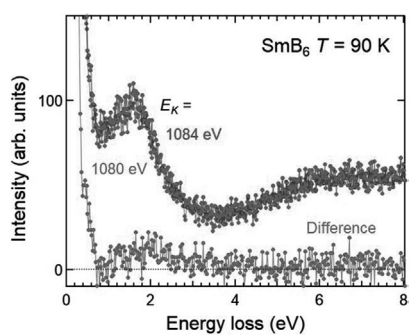


図4 SmB_6 のSm 3d-4f共鳴・非共鳴EELSスペクトル(上)とその差分(下)。

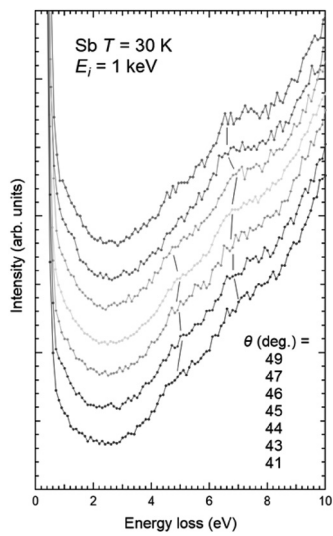


図5 アンチモン (Sb) 単結晶(111)面の角度分解EELSスペクトル。角度 $\theta = 46^\circ$ が $q = 0$ (ブリルアンゾーン中心)、 $\theta = 44^\circ$ がブリルアンゾーン境界付近と考えられる。

