

赤外・テラヘルツ高精度反射スペクトルの温度依存性測定の自動化

自然科学研究機構 分子科学研究所 極端紫外光研究施設 木村 真一

Automated measurement equipment of temperature-dependent reflectivity spectra with high accuracy in the infrared and terahertz regions

Shin-ichi Kimura

UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences

Abstract

Near-normal-incident reflectivity spectra in the infrared and terahertz regions give us important information of electronic structure and of lattice vibrations. To obtain the temperature-dependent reflectivity spectra with high accuracy of absolute reflectivity, we have constructed an automated measurement equipment of temperature-dependent reflectivity spectra. Using the equipment, we can obtain substantial reflectivity spectra without extrinsic effects such as surface roughness, waviness and so on. The design concept of the equipment and the obtained performance are reported.

Keywords

Reflectivity, Automated equipment, Strongly correlated electron systems, Quasi-particles.

1. はじめに

赤外・テラヘルツ（遠赤外）分光法は、原子や分子の結合に由来する振動モードが観測できるため、物質の物理化学的な性質を調べるのに最適な手法の1つである。例えば、試薬等の分析や膜の評価に広く使われているなど、現在では広く一般に利用されている。一方で電子の励起を見た場合、この領域には半導体のエネルギーギャップや伝導電子に由来する構造が観測できる。そのような電子励起は、電子ダイナミクス (electrodynamics) または電荷ダイナミクス (charge dynamics) と呼ばれ、物性物理学の基本である固体中の電子状態に密接にかかわっている。そのため、赤外・テラヘルツ領域の反射・吸収スペクトルを測定することは、物性の起源を解明することにつながる。

近年の物性物理学の中心課題の1つに、強相関電子系の物理[1]がある。この物質群は、電子と電子の間に働くさまざまな相互作用が拮抗することによって、金属絶縁体転移や超伝導などの興味深い物性が現れる。その物性の起源を電子状態から調べ理解することは、さらに高い機能性を持った物質を設計する上で重要である。そのため、世界各地で赤外・テラヘルツ分光を用いた電子状態の研究がおこなわれているところである。

赤外・テラヘルツ分光は、反射分光と透過分光が主な測定手段である。それらのうち、強相関電子系の電子状態を赤外・テラヘルツ分光で調べるためには、主に直入射反射分光法が用いられる。その理由は、強相関電子系の興味深い物性の多くが伝導と磁性との相関であるため、強相関電子系そのものは金

属物質であり、薄膜にするなどの特殊な加工をしない限り、赤外・テラヘルツ領域では透過しないためである。また、複素誘電率や光学伝導度などの光学定数が電子状態に直接対応するため、それらを得る手法として、クラマース・クローニヒ変換 (KKA) を使うのが一般的である[2]。直入射反射率スペクトルから光学定数を得る際のKKAは簡単な式で表わすことができ使いやすいため、この方法が広く用いられている理由である。

金属の反射スペクトルは、低エネルギー（長波長）に向かって反射率が1に近づく構造を示す。これはドルーデ型の反射率と呼ばれ、20世紀初頭に出された古典的な金属電子論で基本的には説明できる[3]。この古典論では、伝導電子は原子から遊離して金属中を自由に動き回り、残った金属イオンとの散乱のみが取り込まれている。そのため、伝導電子の有効質量と緩和時間が一定とみなされている。しかしながら、実際の系では電子・電子間および電子・格子間の相互作用が物性に重要な役目をはたしているため、それらの相互作用が有効質量と緩和時間のエネルギー依存性として現れ、ドルーデ型の反射スペクトルがわずかに形を変える[2]。その変形を調べることで、物性の起源となる相互作用を特定することができることになる。

ドルーデ型の反射スペクトルの低エネルギー側は、反射率が1に近づくために、高い精度で反射率を決定する測定技術が要求される。具体的には、光源および分光装置の安定性と試料の設置精度が重要である。また、通常は測定試料と絶対反射率が既知の参照試料との比で測定試料の反射率を決定するが、その際には測定試料と参照試料の形状や表面荒さが完全に一致していなければならない。しかしながら、強相関電子系などの新規物質は、小さな試料しか育成できない上に試料表面に凹凸があることが多い。また、測定試料と参照試料を完全に同じ位置に設置するのは難しい。そのため、測定試料や位置のずれの形状によるスペクトル変化を補正する必要がある。そこで我々は、測定試料と参照試料のスペクトルの比を測定した後に、測定試料に金を蒸着し、それと参照試料との比を測定することで測定試料形状や位置ずれによる部分の補正を行っている。

また、強相関電子系の物性は数 K～数 10K 程度の低温で発現することが多く、その温度前後での電子状態の変化を調べるのが重要である。さらに、測定精度を上げるためには、測定者の主観が入らずに機械精度で測定できることが望ましい。我々は、これらの要求をすべて取り入れること、つまり、温度変化させた赤外・テラヘルツ反射スペクトル測定を自動化することにより、反射スペクトルの温度依存性の測定精度の向上を行った。

このレポートでは、我々が開発した赤外・テラヘルツ反射スペクトルの温度依存性測定自動化装置の概要と、それを用いて測定した例を示す。

赤外・テラヘルツ反射スペクトル温度依存性の自動測定装置

我々は、固体物質のテラヘルツから真空紫外領域（主に $h\nu = 1 \text{ meV} \sim 30 \text{ eV}$, $8 \sim 240,000 \text{ cm}^{-1}$ ）の直入射反射スペクトルを測定し、KKAを施すことによって電子状態に対応する光学伝導度を導き出し、その温度依存性や磁場・圧力依存性を議論する研究を行っている。この広いエネルギー範囲の中で、1 meV付近および2 eV以上の領域では、分子科学研究所のシンクロトロン光UVSOR-IIを用いて測定を行っている[4]。それ以外の領域は、通常光源を用いた分光を行っている。60 ~ 12000 cm^{-1} の領域の反射スペクトルの測定には、日本分光社製マイケルソン型フーリエ干渉分光計FTIR610V、15 ~ 200 cm^{-1} の領域には日本分光社製マーチンパレット型フーリエ干渉分光計FARIS-1を用いる。2つの干渉分光計のど

ちらも、パソコンからTTLレベルのトリガー信号を入力するとスキャンがスタートする回路およびソフトウェアを日本分光社において組み込んでいます。

FTIR610Vを用いた場合の測定系の配置図を図1、実際の装置の写真を図2に示す。FARIS-1を使った光学系も基本的には同じである。ここで用いている光学系は、試料を取り付けた真空槽の真空を破らずに、FTIR610Vがカバーする広い波数範囲を測定できるように我々が独自に開発したものである。具体的には、この広い領域をカバーするには、表1に示したような検出器、光学窓、ビームスプリッター、光源を組み合わせながら測定する必要がある。ビームスプリッターと光源はFTIR内で簡単に換えることができ、検出器は試料からの反射光を再度集光して真空外に光学窓を通して取り出した位置にセットされている。そのため、これらは試料槽の真空には影響しない。しかしながら、光学窓はFTIRの低真空（ $\sim 10^0$ Pa）や検出器側の大気圧（ 10^5 Pa）と試料槽の高真空（ $\leq 10^{-6}$ Pa）を切り離すために必要であるが、1枚の光学窓で全領域はカバーできないために交換する必要がある。ここで開発した装置は、試料槽を高真空に保ったまま窓を切り替えることを可能にした。そのために、通常使われているような試料直前に光学窓を入れるのではなく、試料への集光するための鏡より上流に光学窓を設置した。検出器側も同様に試料から離れた位置に光学窓を設置している。つまり、この集光鏡および試料からの反射光を再集光するための鏡を含めて高真空仕様にし、大型のターボ分子ポンプ（300Liter/sec）で排気することとした。このことによって、通常使われている試料直前の光学窓による干渉や反射の効果がなくなった上に、試料周りの真空度が向上（ 10^{-6} Pa以下）した。真空度の向上は、低温での試料への残留ガスの吸着を抑える効果があり、低温における絶対値の測定精度を上げるために重要である。

試料は、無冷媒クライオスタット（岩谷瓦斯社製 Cryo Mini M310）に取り付けられており、8～300 Kの間を温度制御器（Scientific Instruments社製 Model9650）でコントロールされている。このクライオスタットは、縦方向（z方向）の移動と水平面内での回転が操作できる超高真空用マニピュレータに取り付けられており、試料の位置調整が並進と回転の2軸で可能である。縦方向の移動はパルスモータによって駆動され、一方で回転は手動によるものである。回転は試料の反射角度を光学系に合わせるためのもので、測定開始時の調整のみに使用されるため、手動でよい。それに対して、縦方向の移動は、PCからコントロールできるようにパルスモータ制御が必要である。その理由は、測定試料と参照試料（ガラス基板に金を数 μm 程度蒸着したもの）はクライオスタット先端の試料ホルダーに縦に2つ取り付けられており、それらをパーソナルコンピュータ（PC）駆動によって自動で交互に測定していくためである。

FTIRは、測定用のPCとSCSIで接続されている。ここでは、それに加えてPCからデジタルI/Oボードを通してスタート用のTTL信号をFTIRに入力し、測定を開始させる。別のTTL信号は、無冷媒クライオスタットのスイッチのon/offにも用いられている。さらに、PCはGPIBによってマニピュレータの縦方向駆動のためのパルスモータコントローラ（ツジ電子社製 PMCD-05XZ）、試料温度を設定するための温度制御器（SI9650）、縦方向の試料基準位置の検出に使うデジタルボルトメータ（アドバンテスト社製 R6550）と接続されている。これらを1台のPCで制御することにより、反射スペクトルの温度依存性の自動測定をした。

温度依存性を測定するにあたり、温度によるクライオスタットの伸縮が問題になる。実際に、クライオスタットの全長の約400 mmに対して、低温で1～2 mm程度縮む。そこで、温度を変化させても試料の縦方向の位置が決定できるシステムを開発した。それは、試料ホルダーの裏面に基準位置となる幅0.3 mm程度の鏡を貼り付け、ラディエーションシールドに開けた穴を通して入射したレーザー光を反射させ、

その反射光強度の縦方向の座標に対する依存性をフォトダイオードで検出するというものである。このことによって、低温でクライオスタットの長さが縮んでも基準位置の座標を決定できることになる。GPIBによって接続されたデジタルマルチメータは、この信号をPCに取り込むためのものである。基準位置の鏡と測定試料や参照試料との距離は10~15 mm程度である。この距離は、温度の変化によって25~50 μm 程度伸縮するが、mmサイズの試料に比べて無視できるほど小さいため、温度によらず一定とみなすことができる。また、参照試料と測定試料の間隔は、試料ホルダーの加工精度で決まっているため、厳密な値としてよい。そのため、測定開始時に室温で位置基準の鏡と参照試料の相対距離を調べておき、温度によって変化した基準位置が決定できれば、参照試料と測定試料の各温度での位置は一意に決めることができる。

測定は、図3に示したフローチャートに従って、以下の手順で行う。まず、通常の反射分光を行う要領で、参照試料の位置とすべてのミラーの角度、検出器の位置を最適化する。その後、位置基準の鏡にレーザー光を当てることができるようにクライオスタットを移動させ、その反射光強度をフォトダイオードで検出できるように設置する。これらを行う際に、参照試料および位置基準の鏡の縦方向の位置を記録しておく。

その後、FTIRのインターバル測定プログラムとLabVIEWを使って自作した自動測定プログラム(図4)を立ち上げる。自動測定プログラムでは、温度の設定、基準位置の検出、参照試料・測定試料への移動、FTIRへのスタート信号、無冷媒クライオスタットのon/offが可能であり、それらを実行するコマンドを測定の手順で並べたジョブファイルをテキストエディタで書き、プログラム上にロードすることで実行できるようになっている。そのため、測定手順の変更は容易に行えるようになっている。なお、この画面は定期的にホームページサーバーにアップし、Web上から現在の測定の進捗状況が見られるようになっている。

自動測定の手順は、温度の設定 → 基準位置の決定 → 参照試料への移動 → FTIRへのスタート信号 → スペクトル測定・終了 → 測定試料への移動 → FTIRへのスタート信号 → スペクトル測定・終了 → 温度の設定 → …、といったように繰り返して測定する。標準的には1つの温度で3回程度繰り返し、得られた反射スペクトルを平均してその温度でのスペクトルとしている。

以上のようにして測定した反射スペクトルは、参照試料に比較した測定試料の反射強度分布であり、そこには、測定試料・参照試料間の位置の再現性や表面の凹凸の違いなどの情報も含まれている。このような外的要因を取り除くために、金薄膜を測定試料上に蒸着し、その反射率の温度依存性を再度測定して補正している。具体的には、試料の横に取り付けられた金蒸着のための抵抗加熱蒸着装置(図1参照)を用い、クライオスタットを回転させることで試料を蒸着装置に正対させ、金を測定試料上に蒸着し、再度反射率の温度依存性を測定することで外的要因のみのスペクトルを得ている。測定試料のスペクトルを金蒸着後のスペクトルで割ることで、測定試料本来のスペクトルが得られることになる。

測定例

この装置の性能を知るために、希土類強相関電子系の1つである YbIr_2Si_2 の反射スペクトルの温度依存性を測定した。この試料は、希土類元素であるイッテルビウム(Yb)を含んでおり、 Yb^{3+} の1つの4fホールが物性に重要な役目を果たす。この試料は、ドイツ・ドレスデンにあるマックスプランク固体化学物理研究所で育成されたものである。強相関4f電子系は、4f電子が磁性を示す局在性と磁性を示さず

に重い準粒子が出現する遍歴性の2つの特徴を併せ持ち、それらの性質が現れる境界で従来とは違った超伝導などの現象が現れる。 YbIr_2Si_2 は局在と遍歴のちょうど中間にいると考えられており、その電子状態を調べることは、局在性と遍歴性の出現の起源を明確にすることにつながる。そこで、電子状態を反映した赤外領域の反射スペクトルの測定をマックスプランク固体化学物理研究所との共同で行っているところである。

ここで測定した YbIr_2Si_2 は単結晶試料であるが、試料の育成は大変困難であり、かつ、結晶構造が層状であることを反映して、厚さ0.1 mm程度、面内の大きさは $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 程度の薄片試料しか得ることができない。薄い試料であるために、表面は平らではなく波うっており、さらに0.1mm以下の穴が無数に開いている。このような試料でも、ここで開発した装置を用いることで反射スペクトルの測定が可能である。

は温度8, 30, 60 Kでの遠赤外領域の反射スペクトルを図5に示す。下の3本のスペクトルは、試料の反射強度を参照試料である金ミラーの反射強度で割ったもの($I_{\text{sample}} / I_{\text{reference}}$)であり、通常はこれを反射スペクトルとしている。 YbIr_2Si_2 は金属であるが、得られた反射率は0.6程度であり、金属物質特有なドルーデ構造にはなっていない。その理由は、試料表面のうねりや表面に開いた穴によって反射率が下がっているためである。このような電子状態以外の外的要因を排除するために、試料に金薄膜を蒸着し、同様の測定を行ったものが中間のスペクトル($I_{\text{Au/sample}} / I_{\text{reference}}$)である。もし試料の表面が理想的なものであったのなら、このスペクトルは全体的に1になるべきものであるが、実際の測定では0.65 ~ 0.7である。つまり、表面粗さの効果が反射率で0.35 ~ 0.3程度あることを表している。また、 $I_{\text{Au/sample}} / I_{\text{reference}}$ のスペクトルは、試料に蒸着した金薄膜のスペクトルを参照試料である金ミラーのもので割ったので、なめらかな曲線にならなければならない。しかしながら、実際には細かな構造が表れている。この構造は、参照試料と測定試料のそれぞれの測定位置がわずかにずれることで干渉を起こしたために生じたものである。

これら外的要因を排除するために、下のスペクトル($I_{\text{sample}} / I_{\text{reference}}$)を中間のスペクトル($I_{\text{Au/sample}} / I_{\text{reference}}$)で割り算し、測定試料の反射強度を測定試料に蒸着した金薄膜の反射強度で割ったスペクトル($I_{\text{sample}} / I_{\text{Au/sample}}$)を求めた。その結果が図3の上のスペクトルである。このスペクトルは、下と中間のスペクトルに比べてなめらかな曲線になっており、低波数側が1に近づいているドルーデ型の反射スペクトルになっていることがわかる。このことは、測定試料表面の粗さや測定位置のずれを完全に排除でき、試料本来のスペクトルが得られたことを示している。このような処理を行うことで、 $I_{\text{sample}} / I_{\text{reference}}$ でははっきり見えていなかった 360 cm^{-1} のピークや温度8 Kでは 150 cm^{-1} の折れ曲がりが見事に観測できた。このような構造は、電子状態や格子振動を反映したものであり、 YbIr_2Si_2 の物理を理解する上で重要な情報である。

おわりに

反射スペクトルや透過スペクトルの測定は、それ自体極めて単純で古くからの実験測定であるが、得られる情報は最も基本的な電子や格子振動の状態であり、すべての物性の基本となるものである。最近では、Quantum Design社のPPMSやMPMSなどの物性測定装置を使うことで、電気抵抗や帯磁率などの物理量が簡単に得られる。ここで行った反射スペクトル測定の自動化は、これらの簡便な物性測定装置の光学測定版とみなすことができ、少ない労力で精度の高いスペクトルを得ることができる。実際に、我々

はここで得られた光学スペクトルを元にして、高圧下や磁場下などの極限環境下での電子状態の変化の研究を行っているが、このような特殊な測定は時間や労力が必要である。温度依存性だけでも自動化したことで、極限環境下での測定に集中することができる。ここで開発した赤外・テラヘルツ反射スペクトル自動測定装置は、今後、さらに改善を進めていき、完全自動化を目指していく方針である。

本研究の一部は、ドイツ・マックスプランク固体化学物理研究所の J. Sichelschmidt 博士, C. Geibel 教授, F. Steglich 所長との共同研究である。また、この研究の一部は、科学研究費補助金・基盤研究 B (No. 18340110) のサポートを受けて行われた。

表の説明

表 1. 我々が用いている赤外・テラヘルツ分光装置の干渉分光計，光源，ビームスプリッター，検出器のそれぞれの測定範囲に対する組み合わせ。

図の説明

図 1. 温度依存赤外・テラヘルツ反射スペクトル測定装置の光学系と構成図。この図中の説明は以下の通り。PC：測定用パーソナルコンピュータ，PMC：Z 軸駆動用パルスモーターコントローラー，Temp. Controller：温度調整器，Digital Voltmeter：試料ホルダー裏面に取り付けられている位置基準の鏡からの半導体レーザー（Laser diode）の反射鏡をシリコンフォトダイオード（Photo diode）で検出し，その強度を表示・PCに読み込む，Cryostat switch：クライオスタットコンプレッサーのスイッチを on/off する。使用法などは，本文参照。

図 2. 温度依存赤外・テラヘルツ反射スペクトル測定装置の写真。

図 3. 自動測定フローチャート。最初のパス合わせの際に参照試料の z 座標を R_0 とし，基準位置を S_0 とする。自動化測定プログラムで測定温度を設定し，その際の基準位置を S_1 とすると，参照試料の位置は $R_0 - S_0 + S_1$ ，参照試料と測定試料間の距離を Δ とすると，測定試料の位置は $R_0 - S_0 + S_1 + \Delta$ になる。

図 4. 自動測定プログラムを動かした際の PC の画面。左上は測定パラメータを設定するウィンドウ，右は，上から温度設定，基準位置探索，測定の残り時間が表示されている。左下は，FTIR のインターバル測定プログラムの画面。

図 5. YbIr_2Si_2 の反射率の温度依存性。測定温度は 8, 30, 60 K。下のスペクトルは，測定試料の反射強度を参照試料である金ミラーで割ったもの ($I_{\text{sample}} / I_{\text{reference}}$)，中間は，試料に金薄膜を蒸着し，同様の測定を行ったもの ($I_{\text{Au/sample}} / I_{\text{reference}}$)，上は，それらの下のスペクトルをそれぞれの温度で中間のスペクトルで割ったもの ($I_{\text{sample}} / I_{\text{Au/sample}}$) である。この図で，斜線の領域は装置のわずかな振動でスペクトルにスパイク構造がのっている領域である。

表 1

波数範囲 (エネルギー範囲)	15 - 200 cm ⁻¹ (2 - 25 meV)	60 - 660 cm ⁻¹ (7.5 - 83 meV)	500-8000 cm ⁻¹ (0.063 - 1 eV)	2100-12000 cm ⁻¹ (0.26 - 1.5 eV)
干渉分光計	FARS-1	FTIR610V		
光源	高圧水銀灯	セラミック光源		ハロゲンランプ
ビームスプリッター	ワイヤーグリッド	多層膜マイラー	KBr/Ge	CaF ₂
検出器	Si ボロメータ		MCT	

図1

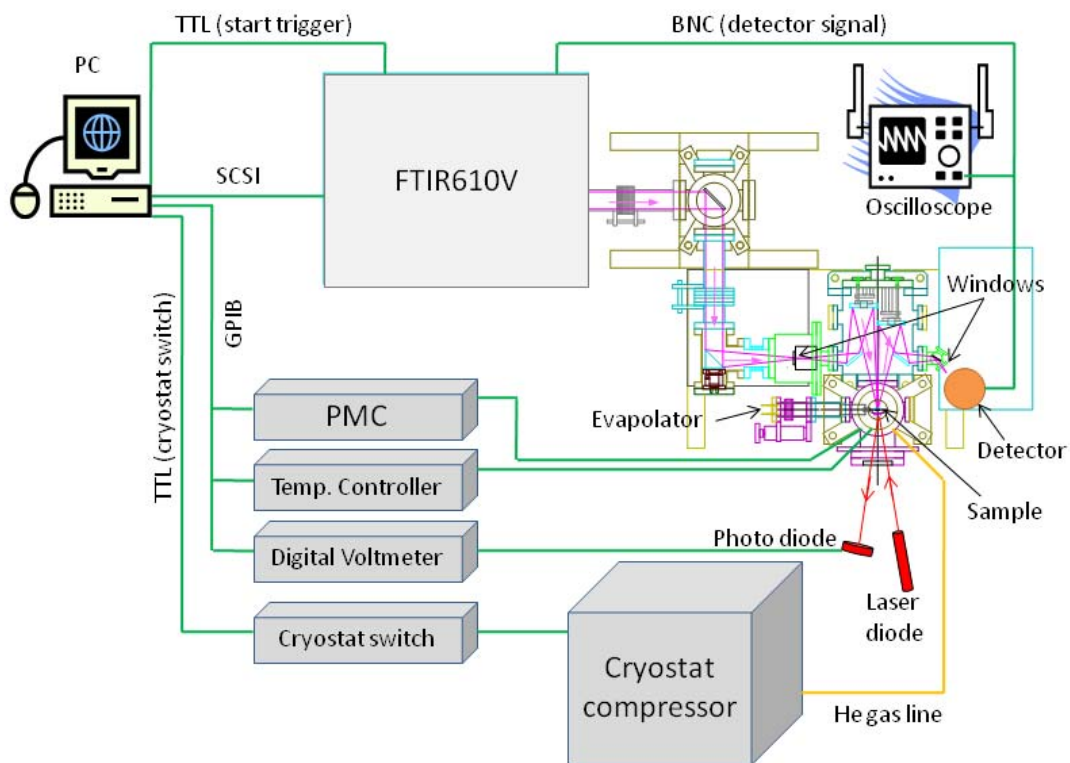


図2

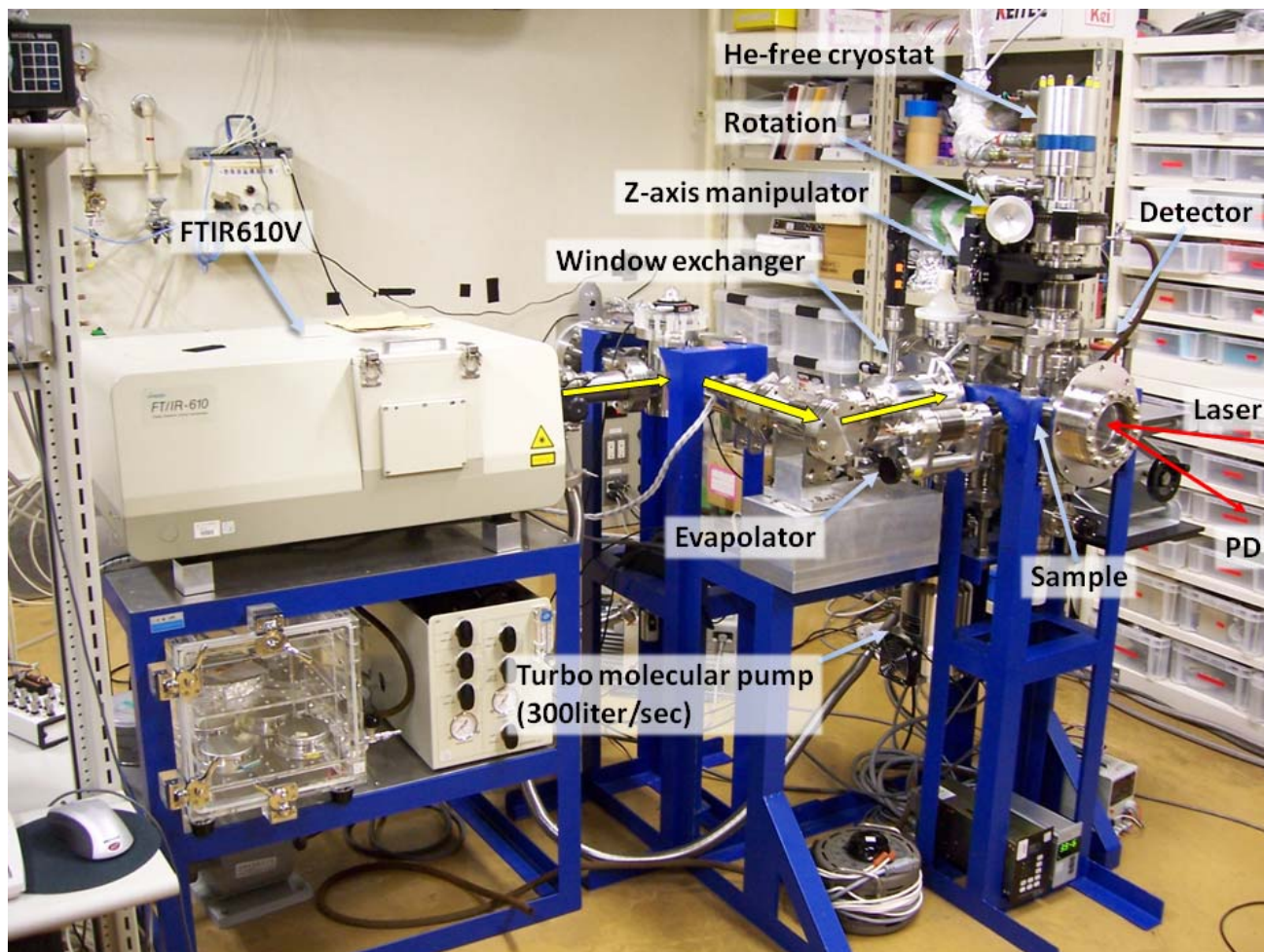


図3

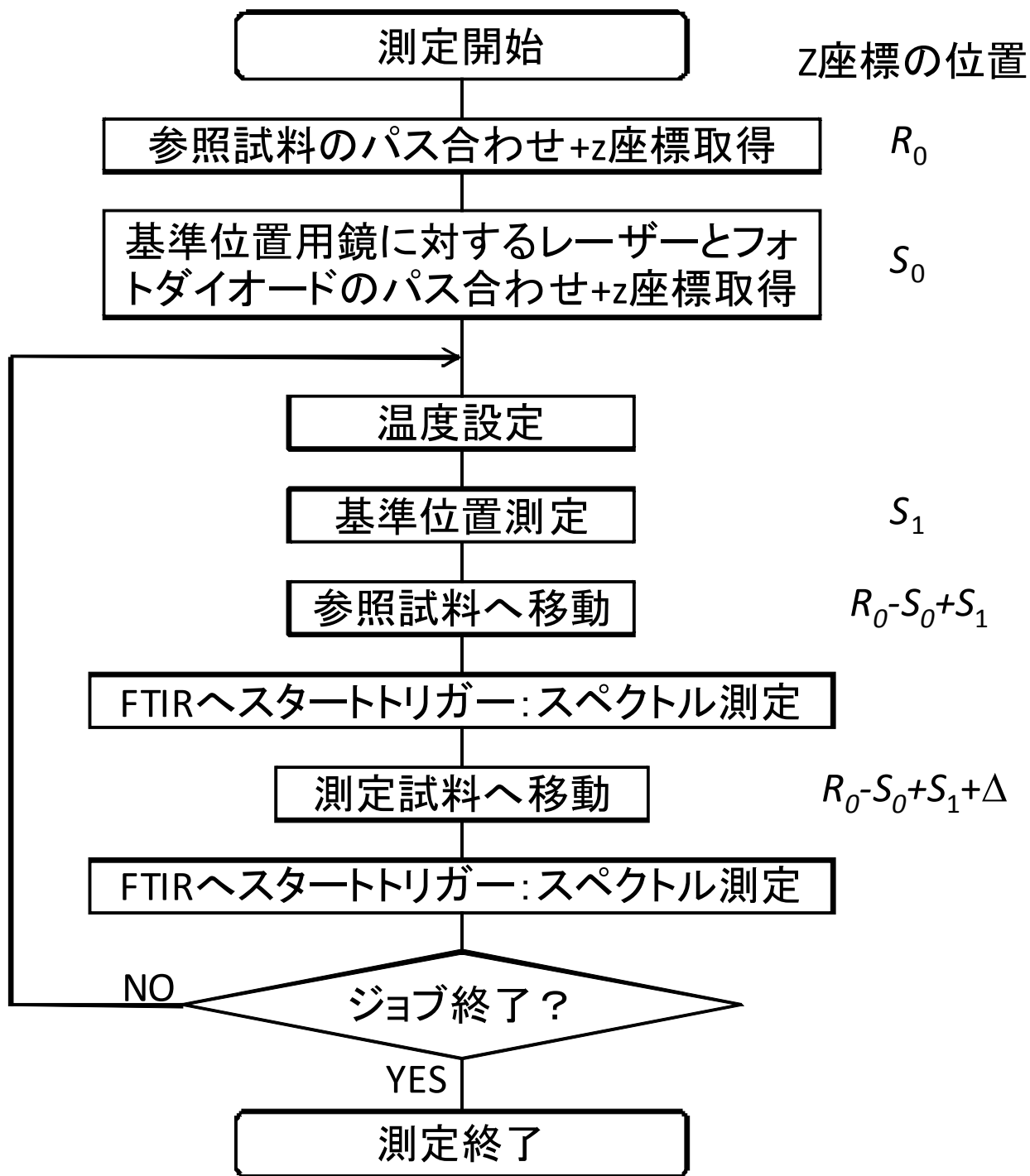


図 4

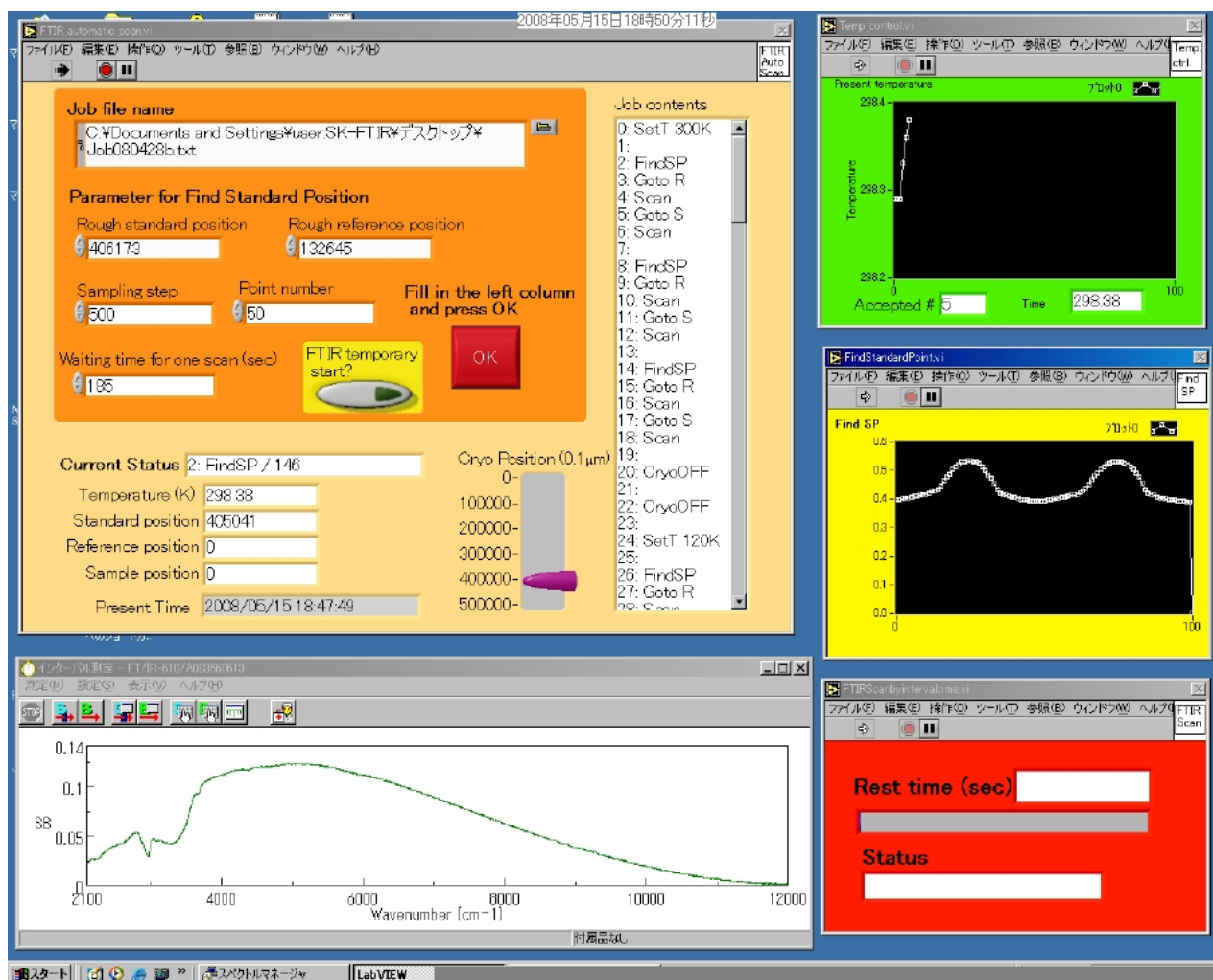
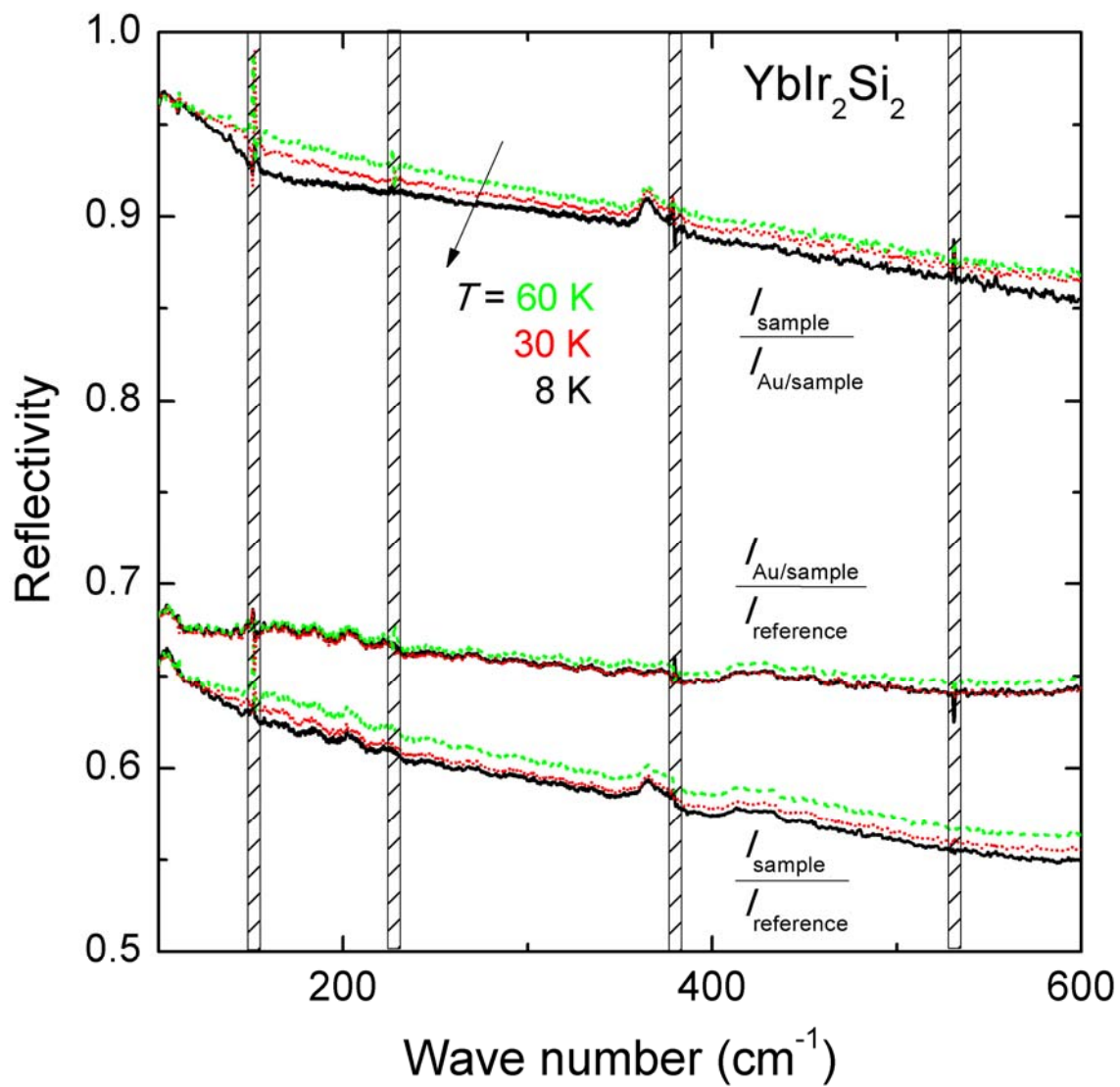


図5



-
- ¹ 例えば, 上田和夫, 大貫惇睦, 「重い電子系の物理」, (裳華房, 1998).
 - ² M. Dressel and G. Grüner, *Electrodynamics of Solids* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2002).
 - ³ P. Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566 (1900); *ibid* **3**, 369 (1900).
 - ⁴ S. Kimura, E. Nakamura, T. Nishi, Y. Sakurai, K. Hayashi, J. Yamazaki, and M. Katoh, *Infrared Phys. Tech.* **49**, 147 (2006).