

## 時間・スピン分解電子散乱法の開発

西原快人<sup>1</sup>, 渡邊浩<sup>2,1</sup>, 木村真一<sup>2,1,3</sup>

<sup>1</sup> 大阪大学理学研究科, <sup>2</sup> 大阪大学生命機能研究科, <sup>3</sup> 分子科学研究所

### Development of time-, spin-resolved electron scattering (TSR-rEELS, -RHEED)

Kaito Nishihara<sup>1</sup>, Hiroshi Watanabe<sup>2,1</sup>, Shin-ichi Kimura<sup>2,1,3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Osaka University

<sup>2</sup> Graduate School of Frontier Bioscience, Osaka University

<sup>3</sup> Institute for Molecular Science

#### Abstract

It is well known that collective excitations such as plasmon and magnon often play an essential role in the emergence of unique properties in strongly correlated electron systems, for instance, the high-temperature superconductivity of cuprates. To measure these properties, we have developed a method of spin-resolved resonant electron energy-loss spectroscopy with low-energy electrons (SR-rEELS), with which electron properties with corrective excitations can be probed with high resolution in angle, energy, spin, and element. For further progress, we develop time- and spin-resolved resonance electron inelastic and elastic scattering measurements (TSR-rEELS and -RHEED) for the dynamics of lattice and electron structure. For the first step to realize this method, we establish time- and spin-resolved electron diffraction measurement (TSR-RHEED) and measure the time evolution of photo-induced change of lattice structure. To realize the temporal matching of our low-energy electron beam to a pump pulse laser, a 40 – 100 ns delay time is needed. To realize a long optical path, we have developed a new optical delay line. Additionally, we are now developing an automatic finding method for the time origin of the probing electron beam from the pump pulse with a machine-learning technique. In this paper, we report our developing methodology, a delay line, and the concept of the automatic time origin finding method and their present statuses.

## 1 Introduction

強相関電子系の特異な物性の出現にはプラズモン [1] やマグノンなどの集団励起モードが重要な役割を果たしている。例として、銅酸化物における高温超伝導では面直方向に振動するギャップレスな音響プラズモンが電子対生成を仲介していると予想されており [2] 波数分解での測定が求められている。しかしながら、代表的な集団励起モードの一つであるプラズモンは縦波であるため、光（横波）では直接的な励起や測定はできない。表面プラズモンに限れば共鳴非弾性 X 線散乱法 (RIXS) など光を用いた測

定も可能だが [3]、光子の運動量は電子と比べて小さいため、ブリルアンゾーン全体にわたって波数分解測定を行うためにはアナライザーの配置位置を大きく変更しながら繰り返し測定する必要があるという欠点がある。一方で、低エネルギー電子を用いた非弾性電子散乱 (EELS) の場合はモノクロメーターによって光よりも高いエネルギー分解能を得られるという利点や [4]、出射電子における運動量に対する運動量変化の割合が高エネルギー電子よりも大きいことによって高い角度（波数）分解能が得られるという利点がある。更に、内殻励起に共鳴させることでピークが強調されるため、元素分解での測定が可能となる。そのため我々は高い運動量・エネルギー分

解能かつスピン・元素分解で集団励起モードを測定可能な低エネルギー電子非弾性散乱法 (SR-rEELS) を開発し、物性研究を展開している [5]。

電子非弾性散乱分光法 (EELS) とは非弾性に反射された電子のエネルギー損失から試料の電子状態を測定する手法である。試料に入射した電子の多くは弾性的に散乱されるが、一部は試料中の電子を励起させるなど相互作用をしてエネルギー・運動量を損失しながら散乱される。このように非弾性的に散乱された電子をエネルギー・角度分解で測定することで試料の占有電子状態だけでなく非占有電子状態も測定することができる。更に入射電子のエネルギーを内殻励起エネルギーに共鳴させると、励起されてバンド間遷移した電子が緩和する際に電子-電子相互作用によってオージェ電子を発生させる。そのため、共鳴させた場合は共鳴させていない場合よりもオージェ電子の分だけ検出されるピークの強度が上昇する。この際の相互作用は原子サイト内で行われるため、入射電子エネルギーを変えながら測定すれば、ピークがどの元素に由来したものかを知ることができる [5] (共鳴電子非弾性散乱分光法 (rEELS))。我々は遷移金属や希土類元素の内殻吸収を共鳴に利用するために、0.3 ~ 1.5 keV の電子線を用いている。また、電子源 (フォトカソード) として GaAs などのスピン偏極電子源を用いることで、スピン偏極した電子線を入射電子として用いることができる。スピン偏極した電子が試料に入射すると、試料の磁気構造を反映したスピン軌道相互作用や交換相互作用などから、散乱方向によって散乱強度にコントラストが生まれる。したがってスピン分解測定 (SR-rEELS) によってマグノンなどの磁気構造の測定が可能となる [6]。この方法論はジュール熱によるエネルギー散逸のないエネルギー輸送を可能とするスピントロニクス素子の開発などへの貢献も期待される [7]。

一方で、超伝導と密接な関わりのある電荷密度波の発現などにおいてマクロな格子構造の変化が見られることがある [8]。また結晶表面にはバルクとは異なる周期性が現れることが多く、表面に敏感な電子線回折法 (RHEED) などを用いて表面構造を観測

することが求められる。更に、電子構造変化や格子構造変化の時間発展を測定することは現象の起源やダイナミクスの解明につながる [9]。そのため、集団励起を含む電子構造の測定が可能な EELS と、格子構造の測定が可能な RHEED を組み合わせ、更にそれらの時間分解測定を実現することが重要になる。本研究ではその前段階として、時間分解電子散乱法 (TSR-RHEED) の開発を行った。

近年、測定器や高輝度光源などの発達により、短時間のうちに多くのデータが取得されるようになった。それらのデータに対して適切な解析が行われることで物理的な情報を得ることができるが、手動による解析では測定に追いつかないことが問題となっており、機械学習の手法等を用いた自動処理が求められるようになってきている [10]。時間分解測定においては、励起レーザー光とプローブ電子線が同時に試料に到達する条件 (時間原点) を探索する必要がある。その際、測定は自動で行うことができる一方で、得られたデータから時間原点を得るためには膨大な時間と熟練者の判断が必要なため非効率であり、熟練していない者が行う場合では正確性も疑われる。そのため本研究では k-means 法と呼ばれる機械学習 (教師無し) の手法を用いた時間原点探索法の開発を試みた。

## 2 Method and Results

### 2.1 Time-Resolved Measurements and Construction of 12 ~ 30 m Optical Delay Line

パルスレーザー光によって励起された電子やフォノンなどはフェムト秒~ナノ秒のタイムスケールで緩和する。励起光が試料に照射してからパルス電子線が試料に到達するまでの時間差を制御しながら測定を行うことで、この励起と緩和の時間発展を測定することができる。一般には図 1(a) のように、励起用のレーザー光とフォトカソード (電子源) を照射するレーザー光の光路差を調整することで到達時間の差を調整する。

我々が rEELS 測定に用いる電子線は 0.3 ~ 1.5 keV の低速でフォトカソードから試料まで約 1 m 飛行するため、レーザー光と電子線を同時に到達させるには約 12 ~ 30 m の長い光路差が必要となる。そのため我々は図 1(b) のような光学遅延回路を開発している。この遅延回路では、ミラー A の下を通してレーザー光が入射し、4 枚のミラー A~D で反射されて正方形上を周回する。この際、ミラー B とミラー C を僅かに傾けておくことで 1 周回ごとに光路が高くなり (B: 跳ね上げる、C: 平行に戻す)、上がり切るとミラー D の上から出射される。出射側ミラーが上下移動することで周回数が変わり、光路長を変更することができる。これにより、2 m 間隔で 12 ~ 30 m の光路差が得られている (図 1(c))。

一方、この遅延回路を通過することで入射強度の約 87% が損失しているという問題がある (図 1(d))。原因としてはミラー反射率が約 98% と低いことが挙げられ、30 m 飛行する場合では反射によって 54% が損失する。今後は反射率 99.5% のミラーに変更することで改善を図る予定である。

## 2.2 Reflection High-Energy Electron Diffraction (RHEED)

試料に低速電子線あるいは試料面にほとんど平行に進む電子線を入射すると、侵入長が短いために、多くは試料表面において弾性的に反射される。その際、試料表面の格子構造の周期性を反映して、X 線回折の場合と同様にブラッグの反射条件を満たす方向に強く反射される。したがって、図 2(a) のような電子回折像から、試料表面の格子構造の周期性や格子定数を得ることができる。この手法を用いて、レーザー光の照射による格子構造の変化を観察することも可能である。

## 2.3 Time-Resolved RHEED and Time Origin Search System

時間分解測定を行うには、試料を励起するレーザーパルスと測定に用いるパルス電子線が試料に同

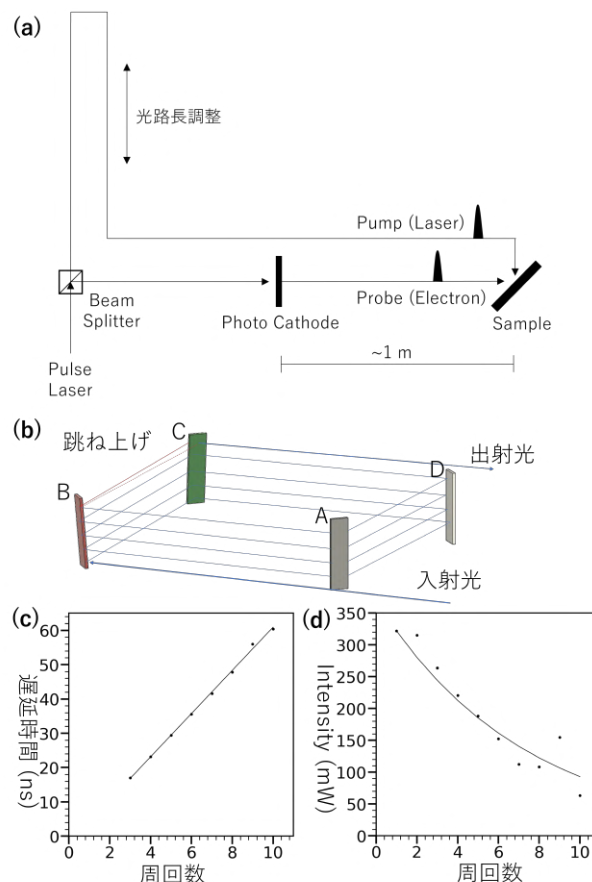


図 1: (a) 時間分解測定光路図例。(b) 12 ~ 30 m 光学遅延回路概略図。(c) オシロスコープで測定した周回数に対する遅延時間。間隔は約 6 ns (2 m)。(d) パワーメーターで測定した周回数に対するレーザー強度 (Intensity)。

時に到達する光路差 (時間原点) を探索する必要がある。本研究では自動で時間原点を探索するため、k-means 法と呼ばれる機械学習の手法を用いた探索法の開発を行った。

まず、励起光と電子線の光路差を変えながら RHEED 測定を行う。励起光によって格子構造が変化し緩和するまでに測定された回折像は、基底状態とは異なるピークを持つ。例として、高強度のレーザー光を照射した場合には、温度上昇に伴うデバイ・ワラー効果により、ピーク強度の低下とピーク幅の増大が見られることがある。図 2(a) にそのような状況を模したシミュレーション用回折像 (実際は試料蒸着中の RHEED 像) を示す。得られた回折像から

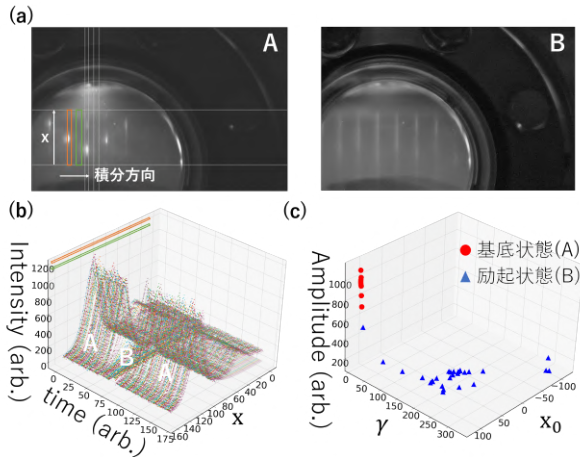


図 2: 機械学習を用いた時間原点探索法シミュレーション  
 (a) A: 基底状態の RHEED 像。B: 励起状態の RHEED 像。(b) フィッティング結果; 左側橙色枠内を横方向に積分し、右側緑色枠内をバックグラウンドとして差し引いたものをローレンツ関数 (式 1) でフィッティング。点は回折像から得た強度、実線はフィッティング曲線。(c) クラスタリング結果; クラスタ間の境界が時間原点に相当する。 $\gamma$ 、 $x_0$ 、Amplitude はそれぞれフィッティングで得たピーク幅、ピーク位置、ピーク強度。

ピークをひとつ取り出し (橙色で囲んだ範囲を横向きに積分)、次に示すローレンツ関数でフィッティングすると図 2(c) のようになる。

$$f(x) = A \cdot \frac{\gamma^2}{(x - x_0)^2 + \gamma^2} (A: \text{Amplitude}) \quad (1)$$

図 2(b) 中に B で示した励起状態スペクトルのピーク強度が基底状態の A に比べて減少していることが見て取れる。このフィッティング結果をピーク強度 A、ピーク位置  $x_0$ 、ピーク幅  $\gamma$  で張られる 3 次元空間にプロットし、k-means 法を用いて 2 クラスタに分類すると図 2(c) のように分類された。ピーク強度が変化している領域にクラスタの境界が見られ、時間原点をクラスタの境界として見出すことに成功している。

### 3 Conclusion

時間分解電子散乱法の開発を目標に、12 ~ 30 m 光学遅延回路の開発、機械学習 (k-means 法) を用いた時間原点探索法の開発、時間分解 RHEED 装置の開発を行った。光学遅延回路については強度について改善点があるものの、12 ~ 30 m の光路差を得ることに成功している。機械学習を用いた時間原点探索法についてはシミュレーションにおいて時間原点の探索に成功した。この方法については、時間分解 RHEED 装置の完成後に実際のデータを用いたテストを行う予定である。

### 参考文献

- [1] J. Fink *et al.*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **117-118**, 287-309 (2001).
- [2] V. Z. Kresin *et al.*, *Phys. Rev. B* **37**, 7854 (1988).
- [3] K. Kajikawa, *表面技術* **62**(6), 280 (2011).
- [4] M. Mukai *et al.*, *顕微鏡* **48**(2), 128 (2013).
- [5] S. Kimura *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **92**, 093103 (2021).
- [6] Y. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B* **81**, 094438 (2010).
- [7] Y. Onose *et al.*, *Science* **329**, 5989 (2010).
- [8] K. Cho *et al.*, *Nature Communications* **9**, 2796 (2018).
- [9] A. Hanisch *et al.*, *Ultramicroscopy* **127**, 2-8 (2013).
- [10] H. Iwasawa *et al.*, *npj Quantum Material* **7**, 24 (2022).