レーザーによるマイクロビーム顕微光電子分光

宗像 利明^{*, **}・杉山 武晴^{**}^{*}大阪大学大学院理学研究科 ☎ 560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-16^{**}理化学研究所 ☎ 351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

(2005 年 6 月 1 日受理)

Time-Resolved Microbeam Photoemission Microspectroscopy

Toshiaki MUNAKATA^{*, **} and Takeharu SUGIYAMA^{**}^{*}Department of Chemistry, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-0043^{**}RIKEN, 2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

(Received June 1, 2005)

We have developed a laser-based photoemission microspectrometer which achieved an energy resolution of <30 meV and a lateral resolution of $0.3\ \mu\text{m}$. The light source was fs-coherent radiation at a wavelength of $140\ \text{nm}$ ($8.9\ \text{eV}$). The images based on the intensity of the Shockley-surface-state feature clearly showed that many crystalline grains with (111) surfaces were formed on a polycrystalline copper plate. The high-energy-resolution spectroscopy allows detailed insights on the nm-scale morphology. Another feature of the spectrometer is the measurement of unoccupied states by employing time-resolved two-photon photoemission. Surface images based on the unoccupied image-potential state were successfully measured. We have applied the spectrometer to copper phthalocyanine films grown on a polycrystalline copper substrate. The results demonstrate that a large inhomogeneity exists in the interface electronic structure.

1. はじめに

表面微小域の電子状態を解明するための「顕微光電子分光法」は近年、急速に進展、普及している。顕微光電子分光を実現する手法には、光電子発生点のイメージを拡大投影する放射光電子顕微鏡 (PEEM: Photoelectron Emission Microscope) と光を微小スポットに集光する方法 (Microbeam 法) とがある¹⁾。本特集で Heun 博士が紹介するように、PEEM は表面のビデオ画像を記録できることや、高い空間分解能が得られる点で優れている。光電子のエネルギー分析も可能であるが、高電圧で光電子を引き出すので光電子のエネルギー分解能を高めることは難しい。一方、マイクロビーム法では、空間分解能は光のスポット径で決まり、PEEM ほどの空間分解能の実現は難しい。また、試料を 2 次元走査して画像を得るので、高速で画像を記録するのに適さない。しかし、高い光電子エネルギー分解能を実現できることが大きな利点である。He 放電管の光を集光する試みも報告されているが、光を微小スポットに十分な強度で集光するこ

とは通常光源では難しい。このため、マイクロビーム法は主として高輝度放射光施設で開発が進められてきた。ここでは、真空紫外域のフェムト秒レーザーを光源とすることで、エネルギー分解能と時間分解能に優れたマイクロビーム光電子分光装置を開発し、有機薄膜の電子状態の空間的不均一性を明らかにした。

2. レーザー光源

光を微小スポットに集光する場合の問題点は光の空間的コヒーレンスである。通常光源を集光する場合には、スリットの縮小像までしか絞ることができない。このため、スポット径を小さくすると強度の損失が大きく、回折限界で決まるスポット径まで絞ることは難しい。これに対して、コヒーレント光では強度の損失なしに回折限界のスポット径を実現できる。したがって、レーザーを光源とすれば、回折で決まる空間分解能と高いエネルギー分解能を兼ね備えた光電子分光が可能になる^{2, 3)}。

光電子分光用光源に必要な真空紫外域のコヒーレント光を発生させる手法はいくつか知られている。ここでは、Xe を媒体とした 3 倍波発生により、フェムト秒チタンサファイアレーザー (Ti:Sa) の第 6 高調波 (波長 140

E-mail: munakata@ch.wani.osaka-u.ac.jp

Fig. 1. Schematics of the laser-microbeam photoemission microspectrometer. The inset at the right-bottom side shows a PEEM image of the Ta-striped Si sample with which the spot size of the light beam was measured.

nm, 8.9 eV) を光源として用いた。

開発したレーザー顕微光電子分光装置を **Fig. 1** に示す。波長 840 nm, パルス幅 100 fs の Ti : Sa レーザー光を繰り返し周波数 250 KHz の再生増幅器で増幅し, 倍波を発生させる。強度 $1 \mu\text{J}/\text{pulse}$ 程度の倍波 (波長 420 nm) を 300~600 Torr の Xe ガス中に集光すると倍波の 3 倍波 140 nm の真空紫外光が発生する。Xe では波長 147 nm に 6 s への共鳴吸収があるが, その短波長側では, 異常分散のために屈折率が小さくなり, 入力光である可視光と 3 倍波である真空紫外光との位相整合条件が成立する⁴⁾。このために小規模なレーザーでも十分な強度の真空紫外光が発生する。ここでの高調波発生は, 近年研究が盛んな, 高出力レーザーによる X 線にまでわたる高次高調波発生⁵⁾とは機構が異なる。高次高調波による X 線はアト秒パルスの有力な候補であるが, 一方で, スペクトル幅は広くなり, 高エネルギー分解能での光電子分光には適していない。

3. 光電子分光装置

Fig. 1 に示すように, 真空紫外光を発生させた後, 基本波である 420 nm 光をフィルターで除去し, 真空紫外光だけを LiF 窓を通して超高真空容器に導く。光は反射型集光器 (Schwarzschild 対物鏡) で試料面に集光される。反射型集光器はアルミ球面鏡で構成され, 銅ベリリウム製の鏡筒に固定されている。開口数は 0.29, 作動距離は 40 mm である。試料から放出された光電子は分解能 20 meV の半球型エネルギー分析器で検出される。飛行時間型 (TOF) 電子エネルギー分析器を用いる場合もある。TOF は全エネルギー領域の電子をレーザーのパルスごと一度に検出できるので効率的であり, 試料を移

Fig. 2. Photoemission spectra around the E_F feature of copper cooled to 30 K. The diameters of the light spots are 500, 50, and 0.3 μm for (a-c), respectively. The broadening of the E_F feature is due to the space charge effect.

動しながら測定点ごとの光電子スペクトルを全て記録することができる。試料は分解能 $0.1 \mu\text{m}$ のステージで位置を掃引する。**Fig. 1** には示していないが, エネルギー分析器の反対側に市販の PEEM (OMICRON) が取り付けられている。**Fig. 1** の挿入図は Si 上に Ta のパターンを描いた試料の PEEM 画像である。この試料を掃引しながらマイクロビームで場所ごとの光電子スペクトルを測定をしたところ, パターンのエッジでは, スペクトルは Ta 特有のものから Si に $0.3 \mu\text{m}$ で変化した³⁾。このことから, 光のスポット径は $0.3 \mu\text{m}$ であり, これが装置の空間分解能を与える。回折限界で決まるスポット径を $0.61 \times (\text{波長}) / (\text{開口数})$ で計算すると $0.29 \mu\text{m}$ となる。本装置では回折限界にほぼ等しい微小スポットが実現した。また, 集光スポットに広がった裾がないことも光電子スペクトルから確認できた。

4. エネルギー分解能と空間電荷

試料面上の光のスポット径を変えながら測定した光電子スペクトルを **Fig. 2** に示す⁶⁾。試料は, 30 K に冷却した銅多結晶である。フェルミ端 (E_F) での強度が 10 % から 90 % まで変化する幅からエネルギー分解能を見積もると, スポット径が大きいとき (a) には, 約 30 meV である。半球型アナライザーの分解能 20 meV とフェルミ分布の幅 (約 4 kT~10 meV) を考慮すると光源のスペクトル幅は 20 meV 程度と見積もられる。このスペクトル幅はパルス幅 100 fs のフーリエ変換である 18 meV に近い値である。高調波発生過程で幅の広がりが起こっておらず, この光源が高分解能測定に適していることを示している。一方, スポット径が小さくなるに従い, エ

エネルギー分解能は急速に低下している。これは、光電子の空間電荷による影響である。Fig. 2 の条件での全放出光電子数は、 ~ 100 個/pulse であるが、サブミクロン領域で 100 fs の時間内で光電子が発生すると、これだけ大きな影響が表れる。しかも、本来 E_F に出るべき電子が、運動エネルギーの大きな側に“押し出されて”いるのは興味深い。レーザーの強度は、Fig. 2 の条件の数倍まで大きくすることができるが空間電荷の影響は、急激に大きくなる。空間電荷の影響を抑えるためには、本特集の辛先生のような、繰り返しが早く、パルス幅の広い光源が望ましい。しかし、後述の 2 光子光電子分光や時間分解分光では、短パルスが不可欠である。通常の実験条件では、光強度を Fig. 2 の 1/3 程度まで小さくし、集光しても分解能低下が問題にならないようにしている。これが、本装置の感度の限界を決めている。

5. 銅多結晶の顕微測定

装置の性能評価のために、多結晶銅の顕微測定を行った⁷⁾。鏡面研磨した無酸素銅板を Ar スパッタとアニールを繰り返して清浄化した。Fig. 3 に光電子スペクトルを示す。多くの場所では、a に示す構造の少ないスペクトルが得られるが、場所により、b のスペクトルが得られる。 E_F 付近の鋭いピーク (SS) は、(111) 結晶面特有なショックレー表面準位に由来する。また、d バンドの立ち上がりにある肩 (sp) は、sp バンドのうち、s、p_z 軌道を主成分とする構造であり、これも (111) 面特有である。光の偏光は、Fig. 3 では p 偏光であるが、s 偏光にすると SS と sp は消失することからも帰属を確認できる。スペクトル左端のカットオフから仕事関数を求めると、a では 4.6 eV であり、b では 4.83 eV が主で 4.6 eV

Fig. 3. Photoemission spectra measured with p-polarized light. The spot size of the light is $0.3 \times 0.5 \mu\text{m}^2$. An expanded trace of (b) is overlapped to show that the low-energy cutoff is composed of two components with work functions of 4.83 and 4.60 eV.

の成分が少しあることがわかる。銅の (111), (110), (100) 面の仕事関数は、4.9, 4.5, 4.6 eV であることから、b の測定点が (111) 面であることが確認できる。電子分光器を SS のピーク位置に固定し、試料を 2 次元走査すると、Fig. 4 の画像が得られる。島状に観測されているのは (111) 面が出た結晶粒塊である。多結晶中に結晶粒塊があることは電子顕微鏡等でも測定できるが、表面電子状態で画像を得ている点が特徴である。Fig. 3 (b) でカットオフが 2 成分であることや、SS ピークの右側に欠陥による肩 (defect) が観測されることから、Fig. 4 で島状に観測されているのは、高品質な (111) 単結晶ではない。ショックレー準位は、テラスの大きさに敏感であり、テラスが広いと安定化する⁸⁾。このため、検出する光電子エネルギーを 0.1 eV 変えただけで画像は顕著な変化を示す⁹⁾。すなわち、画像と、光電子スペクトルから平均的テラス長分布を知ることができる。Fig. 4 の島の中央部での平均テラス長は 5 nm 程度と見積もられる。島の周辺部ではテラスがより狭くなっているが、欠陥による構造との区別が不明瞭になりテラス幅の定量的な推定は難しい。

6. 顕微 2 光子光電子分光

本装置のもう 1 つの特徴は、光源を紫外光に変えることで、2 光子光電子 (2 PPE) 分光法を顕微化することである。2 PPE 分光では、励起光で非占有準位に電子を励起し、検出光で励起電子の光電子放出を誘起する。光電子のエネルギー分布から非占有準位を知ることができる。Cu(111) 面では、 Γ 点近傍のバンドギャップに支えられて、非占有鏡像準位が存在する。ショックレー準位から鏡像準位に共鳴する光 (4.43 eV) を光源とした 2 PPE スペクトルを Fig. 5 に示す^{6, 7)}。この波長では、

Fig. 4. Surface image based on the intensity of the Shockley-state feature. The black and dark gray islands surrounded by white and light gray regions are composed of Cu(111).

Fig. 5. Two-photon photoemission spectra measured with p-polarized light of 4.43 eV photon energy. The spot size of the light was $0.6 \times 1.0 \mu\text{m}^2$. The spectra A-C were measured at the positions shown in Fig. 6.

光スポット径は回折から $0.6 \mu\text{m}$ となる。(111) 結晶面では、A の IS で示すように、鏡像準位に由来した鋭いピークが現れる。(111) 面以外では、C のように、IS ピークは現れず、仕事関数は小さい。A で d バンドの強度が弱いのは、バンドギャップ中には中間状態となる準位がないためである。IS の強度で画像を測定すると、Fig. 6 が得られる。Fig. 4 と同様 (111) 結晶面が島状に観測される。IS ピークの幅や位置は SS ピーク同様に (111) テラス面の広さに相関している。IS と SS のピークの幅、位置は互いに定量的に関連しており、2 PPE では平均テラス長が 5 nm 以上の領域だけを捉えていることが高分解能スペクトルから結論される。鏡像準位は上部ギャップ端に近いので、表面粗さにより、容易に消失するためと考えられる。非占有準位での画像測定は、他の手法にはない著しい特徴である。

2 PPE で、励起光と検出光の間に遅延をつければ、非占有準位に励起された電子の動的過程を追跡することができる。PEEM を用いた時間分解 2 PPE がごく最近に報告され、ナノ粒子間のコヒーレントな励起移動が捉えられるなど興味深い展開が始まろうとしている。マイクロビームでの時間分解測定も可能であり、現在、整備を進行中である。

7. 有機薄膜の電子状態

有機薄膜を発光素子、トランジスタなどのデバイスに利用する研究は、急速に進展している。有機/金属界面では、有機分子の最高占有軌道 (HOMO) と電極フェルミ準位とのエネルギー差が正孔注入障壁になると考えられている¹⁰⁾。しかし、分子の配向や基板との相互作用

Fig. 6. Surface image based on the intensity of the image-potential state. The spectra in Fig. 5 were measured at the positions shown by A-C.

Fig. 7. Position dependence of microbeam photoemission spectra for the CuPc monolayer film. The spot size of the light was $0.3 \times 0.5 \mu\text{m}^2$. Spectra a-f were measured at different positions with the light polarization indicated at the right-hand side, and (g) at the same position as (f). The HOMO band peaks strongly at 1.2 eV for (e)-(g) while it appears weakly at 1.6 eV for (a)-(c).

および分子集合状態が及ぼす界面電子状態への影響は不明な点が多い。そこで、有機薄膜の微小域での光電子分光を行った。上述の多結晶銅基板に銅フタロシアニン (CuPc) 単層膜を作成した。スポット径 $0.3 \mu\text{m}$ で場所を変えて測定した (1 光子) 光電子スペクトルを Fig. 7 に示す¹¹⁾。試料上のほとんどの場所では a-c に示したように、弱い HOMO のピークが 1.6 eV にあり、仕事関数は 4.3 eV であった。これらと異なるスペクトルを与える場所を探していくと、数十 μm の特定の領域では、e-g に示すように、HOMO ピークが 1.2 eV に強く現れ、仕事関数は 4.5 eV であった。HOMO の立ち上がりは、 E_F の 0.7 eV まで近づいている。顕著な偏光依存性は見られなかった。CuPc の吸着により、仕事関数が 0.3 eV

減少することを踏まえると、a-c および e-g の測定点での基板は、それぞれ多結晶表面、(111) 面領域である。試料の場所により、HOMO ピークが 0.4 eV、仕事関数が 0.2 eV ずれていることは、CuPc の HOMO が真空準位に対して固定されていないことを示している。HOMO ピーク位置の差異は、基板と分子の相互作用の差異により、分子配向と電子状態に差が生じたことを示している。(111) 面上では分子は寝て弱く吸着し、結晶化していない部分では立って吸着していると思われる。a-c では e-g に比べて、基板銅の d バンドが強く、HOMO ピークは弱い。(111) 面上で寝て配向した CuPc では、基板表面を効率良く覆っているために、基板からの光電子は吸着分子により散乱され減少することを反映していると考えられる。e-g での HOMO ピークの幅は単結晶上の場合に比べて広い。ここでの (111) 面では前述のようにテラス長は 5 nm 以下である。テラス長が狭いので、ステップ端との相互作用により分子配向と吸着様式が乱れ、幅が広がったと考えられる。また、偏光依存性が弱いのも配向の乱れのためと考えられる。配向性の良い CuPc 膜では、顕著な偏光依存性が観測される¹²⁾。

多結晶基板上の有機薄膜の電子状態は、基板の表面構造に依存して変化することが実験的に明らかとなった。実用上重要な多結晶基板上で、正孔の注入障壁および仕事関数が場所により異なることは、極めて重要である。有機薄膜の電子状態を解明する上で、エネルギー分解能の高い顕微光電子分光が有効である。さらに、有機薄膜での電子移動に関与する非占有準位を顕微 2 光子光電子分光で測定することも計画している。

8. ま と め

レーザーを光源としたマイクロビーム顕微光電子分光は、まだ緒に就いたばかりであり、高輝度放射光施設での成熟した設備と成果を競う段階には至っていない。しかし、エネルギー分解能が高く、実験室規模の小型装置

であることのほか、非占有準位の測定や、フェムト秒時間分解測定など多くの特徴を備えている。今後、応用範囲を広く開拓できると期待している。最後に、本研究は、千葉大学工学部上野信雄教授との共同研究で行った。また、科学技術振興調整費総合研究「顕微光電子分光法による材料デバイスの高度分析評価技術の研究」の補助を受けた。

文 献

- 1) S. Gunther, B. Kaulish, L. Gregoratti and M. Kiskinova: *Prog. Sur. Sci.* **70**, 187 (2002).
- 2) T. Munakata, E. Ishikawa, I. Kinoshita and T. Kasuya: *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 2572 (1991).
- 3) T. Munakata, T. Masuda, N. Ueno, A. Abdueyem and Y. Sonoda: *Surf. Sci.* **507-510**, 434 (2002); T. Munakata, T. Masuda, N. Ueno, S. Sakaya, T. Sugiyama, N. Takehiro and Y. Sonoda: *Surf. Sci.* **532-535**, 1140 (2003).
- 4) “第 4 版実験化学講座 7 巻「分光 2」”(丸善, 1992) pp 116-119.
- 5) M. Drescher, M. Hentschel, R. Kienberger, M. Uiberacker, V. Yakovlev, A. Scrinzi, Th. Westerwalbesloh, U. Kleineberg, U. Heinzmann and F. Krausz: *Nature* **419**, 803 (2002).
- 6) T. Sugiyama, T. Masuda, M. Aida, N. Ueno and T. Munakata: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137-140**, 193 (2004).
- 7) T. Munakata, T. Sugiyama, T. Masuda and N. Ueno: *Phys. Rev. B* **68**, 165404 (2003).
- 8) Th. Fauster, Ch. Reuß, I.L. Shumay, M. Weinelt, F. Theilmann and A. Goldmann: *Phys. Rev. B* **61**, 16168 (2000).
- 9) T. Sugiyama, M. Aida, N. Ueno and T. Munakata: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 1167 (2005).
- 10) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki: *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- 11) T. Munakata, T. Sugiyama, T. Masuda, M. Aida and N. Ueno: *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3584 (2004).
- 12) T. Munakata, T. Sugiyama and Y. Sonoda: *Surf. Sci.* **593**, 38 (2005).