シンクロトロン放射光とレーザーの組み合わせによる 光電子分光実験

高橋 和敏, 東 純平, 鎌田 雅夫

佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター (〒840-8502 佐賀市本庄町1)

Photoemission Study Using a Combination of Synchrotron Radiation and Laser

Kazutoshi TAKAHASHI, Junpei AZUMA, and Masao KAMADA

Synchrotron Light Application Center, Saga University, 1 Honjo-cho, Saga 840-8502

(Received May 19, 2006)

Photoemission spectroscopy using a combination of synchrotron radiation (SR) and a laser is fascinating since various laser-induced phenomena occurring on solids and surfaces are directly observable. A pump-probe technique using SR and a Ti:sapphire laser that is synchronized with the SR can provide time-resolved photoemission spectra in the nanosecond region. Using this system, we have studied the surface photo-voltage effects on an n-GaAs(100) surface. We have also constructed an experimental system that enables time-resolved photoemission spectroscopy in the microsecond region. Time-resolved photoemission spectra in the microsecond region can be obtained using a laser light from Ti:sapphire regenerative amplifier with a frequency of 10-300 kHz and a gate system with a time window in the range of 10 ns to 50 ms for the photoemission signal.

Key Words: Photoemission spectroscopy, Synchrotron radiation, Pulsed laser, Time-resolved technique

1. はじめに

シンクロトロン放射光とレーザーは、50年余りの歴史の中で共に優れた光源として発展し、今日では基礎科学研究のみならず応用面においても広く利用されている。放射光には遠赤外からX線にいたる波長連続性、高繰り返しの短パルス性、安定性、指向性、清浄性、偏光性などの優れた特徴があり、レーザーには単色性、短パルス性、指向性、高強度、偏光性などの優れた特徴があるが、両者を組み合わせた研究は、1980年のSaileの報告¹⁾に端を発し、今日までいくつかの放射光施設において行なわれてきている。光電子分光法は、試料にその仕事関数よりも大きなエネルギーを持つ光を照射した際に放出される光電子のエネルギー分布を測定することにより、物質の占有電子状態についての知見を直接的に得ることができる実験手法である。放射光を励起光源として用いた場合には励起エネルギーを自由に選択できることや励起光の偏光状態による励起選択則を利用できることなどの理由により、光電子分光法は放射光の利用とともに発展してきた。また、固体中での励起電子の平均自由行程が短いために、軟X線領域の光を励起光として用いた場合、光電子分光法は表面敏感な測定手法となる。放射光とレーザーの組み合わせによる光電子実験の例としては、

レーザー照射により新たな秩序状態が形成される光誘起相転移物質での相転移における価数などの電子状態の変化や、半導体表面における光誘起起電力を内殻光電子ピークのエネルギーシフトから調べた例が報告されている。Longらは米国のNSLSにおいて、Si(111)表面での光誘起起電力についてSi 2p内殻準位の光電子測定から20 nsの時間分解能で測定している²⁾。フランスのsuper-ACOでは、自由電子レーザー(パルス幅60 ps)と放射光(パルス幅500 ps)の組み合わせにより、半導体表面の光誘起起電力についての光電子分光実験が行なわれている³⁻⁵⁾。また、ドイツBESSYにおいては、SiO₂/Si(100)表面での光誘起起電力について時間分解能60 psでの光電子分光実験が行なわれている^{6,7)}。このほか、ALS, ESRF, Spring-8などの高輝度放射光施設においても、組み合わせ実験が計画・進行中である。本稿では、これまでに我々が行ってきた半導体表面におけるレーザー励起現象の実験例および九州シンクロトロン光研究センター内に建設した専用ビームラインでの放射光とレーザーの組み合わせによる時間分解光電子実験システムについて紹介する。

2. 半導体表面における光誘起起電力の観測

半導体表面における光誘起起電力効果は、表面における

エネルギーバンドの曲がりと密接に関係するものである。Fig. 1に半導体表面における光誘起起電力の概念図を示す。半導体表面においては表面準位などのバンドギャップ中に固有エネルギーを持つ局在準位の存在のためにフェルミ準位がピン止めされる。この表面の余剰な電荷を補償するようにバルクの電荷が移動することによりエネルギーバンドの曲がりが生ずる。この空間電荷層の厚さは典型的な場合には100 nm程度である。レーザー光の照射によりこのバンドベンディング領域に電子・正孔対が生成されると、n-型半導体の場合は、正孔は表面方向へ、電子はバルク方向へと表面のポテンシャルカーブに沿って移動する。この光励起された電荷の空間的分離は、表面の空間電荷領域に新たな電場を生じさせることになり、表面領域でのバンドベンディングを部分的に補償することとなる。十分に強い光を照射した場合には、表面の余剰電荷を完全に遮蔽するほどのキャリアが励起されバンドベンディングが完全に解消されるとの仮定に基づき、飽和状態での表面光誘起起電力の測定からバンドベンディング量の絶対値を求めることが行なわれている⁸⁾。また、20 K程度以下の低温下においては、プローブ光である放射光の照射のみで飽和状態に近い表面光誘起起電力が生じることが報告されている⁹⁾。このような半導体表面におけるバンドベンディングや光誘起起電力効果はよく知られた半導体の特性であり1950年台から興味を持たれている課題である^{10,11)}。また、近年においては光エレクトロニクスなどへの応用的観点からも、表面での励起キャリアのダイナミクスについて研究が進められている。ここでは、放射光とレーザーの組み合わせによるポンプ-プローブ光電子実験を用いてGaAs(100)表面における光誘起起電力をナノ秒の時間領域で調べた結果について紹介する。

Fig. 2に実験配置の概略を示す。実験は分子科学研究所

Fig. 1 The schematic diagram of the surface photo-voltage effect on n-type semiconductor surface.

Fig. 2 The schematic diagram of pump-probe photoemission measurement with SR and Laser in nano-second region.

UVSORのビームラインBL5A^{12,13)}において行なった。試料は、n-型ドープ(Si, $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)のGaAs(100)単結晶である。試料表面の清浄化は、超高真空雰囲気下でのアニールとAr⁺イオンスパッタリングの繰り返しにより行なった。偏向電磁石からの放射光は、SGM-TRAIN型分光器で分光した後、試料へ入射される。放射光の繰り返し周波数はマルチバンチ運転時は90.115 MHz、シングルバンチ運転時は5.63 MHz(マルチバンチ運転時の1/16)である。光電子分光測定には静電半球型の電子エネルギー分析器を用いている。励起光のエネルギー幅も含めた光電子分光測定のエネルギ分解能は約0.2 eVである。ビームラインに設置されたモードロックTi:Sapphireレーザー装置は、電子蓄積リングのマスターオシレータからの信号を用いることにより放射光と完全同期している。ナノ秒領域での時間分解光電子測定は、いわゆるポンプ・プローブ法により行なった。レーザー光は光ファイバーを用いて測定チャンセルまで運ばれ、覗き窓の直前に設置したレンズにより放射光が照射される範囲である光電子分光測定の観測範囲を完全に覆うように試料上へ集光した。また、測定においては、レーザーの光路上に設置したシャッターをスペクトルのデータ点1点でのため込み時間に同期させて開閉しながら、レーザー照射・非照射下での測定を交互に行なっており、表面酸化などのスペクトルの経時変化の影響が打ち消されるようにしている。放射光とレーザーの同期は、両者の試料からの反射光をMCP-PM/TACシステムを用いて測定することにより確認した。マルチバンチ運転時の遅延時間範囲は11ナノ秒までとなる。この時間範囲は、シングルバンチ運転時の放射光と、放射光の繰り返しと同期したAOモジュレータでレーザーパルスの一部を切り出すことにより、178ナノ秒まで広げることができる。この実験における時間分解能は約1.5ナノ秒であり、放射光のパルス幅によって制限されているものである。

Fig. 3 (a)にGa 3d内殻準位のナノ秒領域での時間分解光電子スペクトルを示す。シングルバンチ運転時の放射光と、放射光の繰り返しと同期したAOモジュレータでレーザーパルスの一部を切り出すことにより178ナノ秒までの時間分解測定を行なっており、励起放射光のエネルギーは100 eV、レーザーの波長は770 nm、レーザーの平均パ

Fig. 3 (a) Time-resolved Ga 3d photoemission spectra in nano-second region measured by pump-probe technique and (b) time response of the SPV effect in n-GaAs(100) surface.

ワーは試料上で約120 mWである。レーザー照射・非照射におけるスペクトルをそれぞれ実線と破線で示している。また、図には放射光とレーザーの時間差を併せて示している。図に示したように、Ga 3d準位のピーク位置はレーザー光の照射により低運動エネルギー側へシフトしている。また、レーザー光の照射によるスペクトル形状の変化はS/N比および分解能の範囲内で観測されていない。一般に、内殻光電子ピーク位置のシフトの原因としては、着目している表面光誘起起電力によるもののほかに、表面組成の変化、試料のチャージアップ、レーザー照射による熱的な効果、光励起による価数の変化などの効果も考えられる。しかしながら、今回これらの外的な効果については、スペクトル形状の変化が無いことや、過去に行なったp型ドーパの試料での結果との比較などから無視できるものと考えられる。光励起により生成されるキャリアの量が元々の熱励起されたキャリアの量に比べて多くない場合には、光誘起起電力効果はバンドベンディング描像に光励起による余剰キャリアを組み入れたモデルにより定量的に説明できることを報告している¹⁴⁾。図に示したように、Ga 3d準位のピークシフトの大きさは、放射光とレーザーの時間差が大きくなるとともに減少している。この時間依存性をより詳しく見るために、Ga 3d準位のピークシフトの大きさを放射光とレーザーの時間差に対してプロットした結果をFig. 3 (b)に示す。図に示したように、放射光とレーザーの時間差がゼロのとき、最大0.12 eVの光誘起起電力を示している。この大きさは時間とともに減少する。また、放射光とレーザーの時間差が負の領域においても、約0.09 eVのシフトが観測されており、これは先のレーザーパルスにより生成されたキャリアが完全には緩和していないことに対応している。これらのことから、n-GaAs(100)表面における光誘起起電力は室温下において数100 ns以上残存していることがわかり、より遅い時間領域についても測定を行なうことが必要である。

3. 九州シンクロトロン光研究センターにおける放射光とレーザーの組み合わせによる時間分解光電子実験

九州シンクロトロン光研究センターは九州地区で初のシンクロトロン放射光源として佐賀県により建設が進められ、2006年2月にオープンを迎えた。電子蓄積リングの周長は75.6 mの中規模リングであり、蓄積エネルギー1.4 GeV、臨界エネルギー1.9 keV、エミッタンスは25.5 nm-radである。我々のグループでは、ここに平面型アンジュレータからの放射光とレーザーとの組み合わせによる高分解能光電子分光法を中心とした手法により、表面および界面におけるダイナミクスを調べることを目的とした専用ビームラインを建設した。ここでは、本ビームラインにおけるサブマイクロからマイクロ秒領域での時間分解光電子分光測定のための実験システムについて紹介する。

ビームラインは九州シンクロトロン光研究センターのBL13に建設された。Fig. 4にビームラインの概略図を示す。不等間隔刻線平面回折格子を用いた分光器が前置光学系と後置光学系の間に設置されている。ビームラインの全長は約30 mであり、分光器のアーム長は約4 mである。分光器は4枚の球面鏡と3枚の回折格子の組み合わせにより、4種類の偏角(174, 170, 167, 15°)で使用できるようにしている。これにより、高次光や迷光を抑えながら真空紫外から軟X線領域におよぶ広い範囲をカバーすることが可能である。分光器のエネルギー分解能はスリット幅10 mmのときに15-600 eVのエネルギー範囲で $E/\Delta E > 10000$ を達成できることが、光源追跡法を用いたシミュレーションにより見積もられている。また、試料位置でのスポットサイズは横方向が30-100 mm、縦方向が5-30 mm、フォトン数は $1 \times 10^{10} \sim 5 \times 10^{12}$ photons/sec/300 mAと見積もられている¹⁵⁾。

ビームラインのエンドステーションには高分解能光電子分析装置を中心とした測定システムが設置されている。Fig. 5にエンドステーションの概略図を示す。エンドステーションは3つの真空槽から構成されている。試料分析槽には電子軌道半径200 mmの高分解能光電子エネルギー分析器(MBS-TOYAMA製, A-1)、循環型ヘリウムクライオスタット、高輝度型ヘリウムランプおよびツイーンアノードX線管が備えられている。試料は循環型ヘリウム

Fig. 4 The schematic layout of the beamline. The monochromator in the beamline is based on VLSPGM consisted of four spherical mirrors and three gratings.

Fig. 5 The schematic layout of the end-station at BL13U.

クライオスタットの先端部に固定され、ヒーターとの併用により試料温度10-450 Kでの光電子測定が可能である。光電子分析装置のエネルギー分解能は、パスエネルギー2 eVにおいて約1.6 mVが達成できていることをHe I共鳴線での励起によりキセノンガスの5p内殻準位のピーク幅を測定した結果から確認している。試料分析槽は超高真空ゲートバルブを介して試料準備槽と接続されている。試料準備槽にはイオンスパッタ銃、試料加熱・冷却機構、電子ビーム蒸着源、水晶振動子膜厚計、低速電子回折装置などが備えられており、試料のクリーニングや金属薄膜をはじめとする多種の薄膜試料の作製を行なうことができる。測定する試料は、試料準備槽に取り付けられたロードロック槽から真空中に導入される。また、ロードロック室にはグローブボックスが接続できるようになっており、溶液中などで調製した試料についても大気にさらすことなく光電子測定を行なうことが可能である。エンドステーションの近くには、シンクロトロン光とレーザー光との組み合わせによる光電子実験を行なうために、モードロックのチタン-サファイヤレーザーおよび再生増幅器からなるレーザーシステムを2基設置している。これらの実験システムにより、半導体表面における表面光誘起起電力効果や光誘起相転移現象について、価電子帯や内殻準位の光電子測定から調べることができる。特に、光電子エネルギー分析器の検出器部にはゲート機能が備えられており、これを用いてサブマイクロからマイクロ秒領域での時間分解光電子分光測定を行なう。

Fig. 6にゲート検出器を用いた時間分解光電子測定の実験配置の概略を示す。アンジュレータからの放射光は不等間隔刻線平面回折格子分光器(VLS-PGM)により単色化され、試料に入射される。また、レーザーは試料分析槽の覗き窓の手前まで光ファイバーを用いて輸送しレンズで集光されて試料に入射される。レーザーのスポットサイズは放射光のスポットサイズを覆うように調整される。レーザーの繰り返し周波数10-300 kHzに対して、放射光の繰り返し周波数はマルチバンチモードでの運転においては500 MHzであるので、放射光はほぼ連続光とみなすことができる。光電子エネルギー分析器の検出器はマイ

Fig. 6 The schematic diagram of time-resolved photoemission measurement with gated detector in micro-second region.

クロチャンネルプレート(MCP)-蛍光スクリーン-CCDカメラによる2次元検出器である。通常、MCPの初段には光電子エネルギー分析器のパスエネルギーに対して80%の大きさの阻止電圧が印加されており、ノイズを抑えるためにアナライザ内の電極で発生する散乱電子がMCPに入射しないようにされている。時間ゲート検出機能は、この阻止電圧をレーザー装置からのTTL信号に同期させて変化させることにより、エネルギー分析器の半球部を通過した光電子のうち特定の時間領域の光電子のみが検出器に入射できるようにすることにより実現している。ゲート検出器の時間幅は0.01-50 μs 、遅れ時間は0-100 μs の範囲で可変である。また、測定用PCから制御可能なシャッターをレーザーの光路上に設置している。これによって、ゲート検出器の時間幅、遅れ時間、レーザー照射の有無などの測定条件を複数設定しての光電子測定を1つの測定ルーチンで行なうことができる。

ゲート機能の試験は、気体分子の光電子分光実験において一般的に使用されている電極付のガスセルを用いてXe $5p_{3/2}$ ピークを測定することにより行なった。ガスセル内の電極に、パルス発生器からの繰り返し周波数300 kHzの矩形波の電圧を印加し試料位置における電位をパルス的に変化させる。これにより観測されるXe $5p_{3/2}$ ピーク位置が周期的に変化するので、その立ち上がり付近を時間分解測定することによりゲート機能の試験を行なうことができる。Fig. 7にゲート機能の試験測定の結果を示す。Fig. 7において、一番下に示したスペクトルはゲート機能を用いずに通常の光電子測定によって得られた時間積分測定でのスペクトルである。このスペクトルにおいて9.371と9.392 eVの運動エネルギー位置に観測されるピークは、それぞれ電極がアース電位の時と電極に電圧が印加されているときの信号に対応する。9.392 eVのピークがブロードになっているのは、ガスセルの光電子分析装置側の電極はアース電位に固定されており背面の電極のみにパルス電圧を印加しているために、Xe分子がイオン化される空間に電位勾配があることに起因する。時間分解スペクトルは時間幅50 nsに固定し、遅れ時間を50 nsずつ変化させながら測定した。Fig. 7において、遅れ時間2100 nsからXe $5p_{3/2}$ ピークの運動エネルギー位置が変化している。2100 nsの遅れ時間は試料位置から検出器までの光電

Fig. 7 Xe $5p_{3/2}$ photoemission spectra measured using the present gated-detector with the time-window of 50 ns.

子の飛行時間に対応する。また、エネルギーシフトの立ち上がり付近においてはピーク位置が大きく振れる振る舞いを示し、2300 ns以降では9.392 eVの運動エネルギー位置にピークが観測されている。エネルギーシフトの立ち上がり付近においてピーク位置が大きく振れる振る舞いを示しているのは、電極への印加電圧にはガスセルの静電容量のためにパルスの立ち上がりにおいて減衰振動する成分が重なっており、Xe $5p_{3/2}$ ピークの運動エネルギー位置は印加しているパルス電圧と同じように矩形波的には変化しないためである。このため、今回のゲート機能の試験ではピーク位置の時間変化の急峻さから時間分解能を厳密に求めることは困難である。しかしながら、Fig. 7に示したように遅れ時間2100 nsから2300 nsまでのスペクトル形状は明確に異なっており、50 nsの時間分解能は達成できていると考えられる。

以上に示したゲート機能を用いてのサブマイクロからマイクロ秒領域での時間分解光電子分光測定を放射光とレーザーの組み合わせによって行なうことに加えて、より早い時間領域に対しては、放射光と同期させたレーザーとの組み合わせによるポンプ-プローブ測定によりナノ秒領域の時間分解測定ができるシステムを構築することを進めている。また、レーザーシステム単独で基本波と3倍高調波のフェムト秒レーザーパルスを用いたポンプ-プローブ測定により、サブピコ秒領域での時間分解測定

ができる環境も整えることができた。今後はこれらの組み合わせにより、半導体表面でのレーザー励起現象をはじめとする種々のダイナミクス研究を進めていきたいと考えている。

4. おわりに

本稿では放射光とレーザーを組み合わせた固体ならびに表面における研究例として、半導体表面におけるレーザー励起現象の光電子実験と、九州シンクロtron光研究センター内に建設した専用ビームラインでの放射光とレーザーの組み合わせによる時間分解光電子実験システムについて紹介した。物質の占有電子状態についての知見を直接的に得ることができる実験手法である光電子分光測定を、放射光とレーザーのパルス性を用いて時分割で行なうことは固体および表面におけるレーザー励起現象の研究に有益なものと考えている。現在までに、これらの組み合わせ実験を行なえる環境を九州シンクロtron光研究センター内の専用ビームラインとして整えつつあり、今後は、半導体表面でのレーザー励起現象をはじめとする種々のダイナミクス研究を進展させたいと考えている。

参考文献

- 1) V. Saile: Appl. Opt. **19** (1980) 4115.
- 2) J. P. Long, H. R. Sadghi, J. C. Rife, and M. N. Kabler: Phys. Rev. Lett. **64** (1990) 1158.
- 3) M. Marsi, M. E. Couprie, L. Nahon, D. Garzella, T. Hara, R. Bakker, M. Billardon, A. Delboulbe, G. Indlekofer, and A. Taleb-Ibrahimi: Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 895.
- 4) M. Marsi et al.: J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **94** (1998) 149.
- 5) M. Marsi et al.: Phys. Rev. B **61** (2000) R5070.
- 6) W. Widdra et al.: Surf. Sci. **543** (2003) 87.
- 7) D. Brocker, T. Gieel, and W. Widdra: Chem. Phys. **299** (2004) 247.
- 8) L. Kronik and Y. Shapira: Surf. Sci. Rep. **37** (1999) 5.
- 9) J. E. Demuth, W. J. Thompson, N. J. DiNarde, and R. Imbihl: Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1408.
- 10) C. G. B. Garrett, and W. H. Brattain: Phys. Rev. **99/2** (1955) 376.
- 11) E. O. Johnson: Phys. Rev. **111** (1957) 153.
- 12) M. Kamada, K. Sakai, S.-i. Tanaka, S. Ohara, S.-i. Kimura, A. Hiraya, M. Hasumoto, K. Nakagawa, K. Ichikawa, K. Soda, K. Fukui, Y. Fujii, and E. Ishiguro: Rev. Sci. Instr. **66** (1995) 1537.
- 13) M. Kamada, S. Tanaka, K. Takahashi, Y. Doi, K. Fukui, T. Kinoshita, Y. Haruyama, S. Asaka, Y. Fujii, and M. Itoh: Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **467/468** (2001) 1441.
- 14) S. Tanaka, S. D. More, J. Murakami, M. Itoh, Y. Fujii, and M. Kamada: Phys. Rev. B **64** (2001) 155308.
- 15) K. Takahashi, Y. Kondo, J. Azuma, and M. Kamada: J. Electron Spectr. Relat. Phenom. **144-147** (2005) 1093.

レーザーワード

光電子分光法(photoemission spectroscopy)

物質にその仕事関数よりも大きなエネルギーを持つ単色光を照射し、外部光電効果により真空中へ放出される電子の運動エネルギー分布を測定することにより、物質の電子状態を調べる実験手法。真空紫外光により励起された光電子の運動エネルギーは通常10~100 eVである。こ

のエネルギー領域の電子は固体内で非弾性散乱を受けやすく、非弾性散乱を受けずに放出される光電子は表面近傍で励起されたものに限られる。このため真空紫外光を励起光として用いた場合には、光電子スペクトルは表面領域の電子状態を反映したものとなる。(高橋 和敏)