

Title	顕微光電子分光による有機薄膜表面微小域の電子状態
Author(s)	宗像,利明
Citation	大阪大学低温センターだより. 2007, 140, p. 3-10
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/8714
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

顕微光電子分光による 有機薄膜表面微少域の電子状態

理学研究科 宗像 利明(内線6082)

1.はじめに

有機薄膜を電子デバイスとして利用とする試みは世界中で進行中であり、有機合成、薄膜物性、 デバイス開発、理論など多岐に渡る分野の研究者が、有機薄膜研究に集結している。特に、ディス プレイの実用化が開始されたのにともない、研究開発に一段と拍車がかかっているようである。そ の中にあって、本稿では、現実のデバイス開発には知識も技術もない者が表面化学の観点から有機 薄膜と電極との界面を考える視点を紹介する。電極と有機薄膜界面での電気伝導では、空孔(電子) は有機分子の最高占有軌道(HOMO) 最低非占有軌道(LUMO))を通して伝達され、電極のフェル ミ準位と各準位とのエネルギー差が電荷注入障壁を決めるとされる[1-2]。しかし、界面でのエネ ルギー準位は吸着結合の影響を受けて孤立分子とは大きく異なっている。さらに、孤立分子には存 在しない、吸着結合を反映した占有・非占有準位が形成される「3-5」。界面の電子状態を分子の性 質から簡単に推定することはできない。また、分子は基板との相互作用や分子間相互作用の影響を 受けて吸着し、膜は空間的に不均一に成長する。電子状態や、電荷伝達のダイナミクスも空間的に 不均一となる[6-8]。界面での電気伝導機構を理解するには、界面でのエネルギー準位を知り、そ こでの電荷の動的過程を知ることが必要である。しかも、空間的不均一性が避けられないので顕微 測定が不可欠である。これらを克服して界面電子状態を解明することを目指して、種々の実験手法 が行われているが、ここでは「光電子分光法」に集中する。光電子分光法で上記の点を解明する には、 相互作用を分離できるだけの高エネルギー分解能、 微少な結晶領域を観測する顕微能 力、 非占有準位の測定、さらに、 電荷伝達を実時間で捉えるフェムト秒時間分解能が求めら れる「9,10」。筆者らはレーザーを光源とした顕微光電子分光法でこれらを同時に実現する事が可能 と考え研究を進めている。上記 ~ は、有機薄膜に限らず、単分子の電気伝導、表面化学反応な ど電子励起を伴う多くの表面現象に共通に求められることである。

^{*}この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

2. 顕微光電子分光

まず、有機薄膜の界面での電子状態の空間的異方性を捉えるのに必要な条件を考える。薄膜の電 子状態は、分子の集合状態や基板との相互作用に敏感に依存するため、スペクトル構造が良く分離 され、再現性の良い光電子スペクトルを得ることができるのは均質性が非常に高い膜を作ることが できる場合だけである。電子状態に与える分子の集合状態の効果は解決を急がれる課題である^[6-8]。 いくつかの系に対して分子間相互作用などで薄膜のHOMOは、100 meV程度シフトすることが知ら れているが^[11-14]、分子の置かれた環境の微妙な変化による電子状態の変化を追跡するには30 meV 程度のエネルギー分解能が求められる。空間分解能は高ければ高い程良いが、有機分子集合体がし ばしばµm程度の島を作ることから、サブミクロンの空間分解能が意味のある最低条件として考え られる。

顕微光電子分光を実現するには、画像を拡大結像する方法と、光を絞り測定点を掃引する方法と がある。電子レンズで画像を拡大結像する光電子放射顕微鏡(PEEM)は市販品でも20 nm、高性能 機では5 nmの空間分解能が得られる^[15]。しかし、エネルギー分解能を高めるのは難しく、30 meV のエネルギー分解能は現実的には困難である。一方、光を収束するマイクロビーム法では空間分解 能は光の回折で制限されるため、PEEMほどの空間分解能は難しいが、高いエネルギー分解能が得 られる^[16]。それぞれ特徴的であるものの、マイクロビーム法は、高輝度放射光施設で試みられて いるだけで、実験室規模では実現していなかった。これは、放電管など実験室内の光源からの光に は、空間的コヒーレンスがないため回折限界まで絞ることが困難なためである。ここでは、レーザ ーを光源としてマイクロビームによる光電子分光(micro-UPS)を開発した。

図1.に装置の略図を示す^[9]。フェムト秒レーザーの第2高調波(パルス幅100 fs,繰り返し 250 KHz、波長 420 nm、~1µJ/pulse)をXe気体中に集光すると、Xe原子の共鳴線の短波長側での 異常分散のために、入射光(420 nm)とその3倍波(140 nm,8.86 eV)の間で位相整合条件が成立し、 真空紫外域の140 nm光が効率よく発生する。フィルターで入射光を除き、真空紫外光だけを超高

真空容器に導き、反射型対 物鏡で試料面上に集光し た。コヒーレント光である ので、強度の損失無しに回 折限界のスポットを作るこ とができる。光電子を半球 型エネルギー分析器で検出 し、試料は、0.1µmの精 度で走査した。パターン試 料を用いた測定から光のス ポット径は0.3µmであっ た。この値は、集光系の回 折で制限されている。また、



図1.マイクロビーム光電子分光装置。空間分解能0.3 µ m、エネルギー分解能 30 meV エネルギー分解能は、光パルスの幅(100 fs)で制限される値に近い30 meVが実現した。エネルギー 分解能が高いことは、大きな特徴である。

3. 有機薄膜の電子状態の空間的不均一性

界面での電子状態を理 解するには、基板との相 互作用と分子間相互作用 を区別して観測すること が重要である。基板との 相互作用の効果を見るた めに、多結晶銅基板上に 銅フタロシアニン(CuPc) の単層膜を作成し、場所 毎の光電子分光を行った 結果を図2に示す^[17]。 大部分の測定点((111)面 ではない場所)では、 CuPcの最高占有軌道



図 2 . 多結晶銅上のCuPc単層膜のmicro-UPS。各スペクトルは異なる場所での 測定結果。

(HOMO)は1.6 eVに弱く現れるが、特定の測定点((111)面上の場所)では、0.4 eVシフトした1.2 eV に比較的強く現れる。このとき、左端のカットオフから求められる仕事関数の差異は、0.2 eVであ った。HOMOの位置や仕事関数の差異は、分子と基板の相互作用の差異を反映している。HOMO と仕事関数のシフト量が異なることは、HOMOのイオン化ポテンシャルが基板の構造で異なるこ とを示し、表面での電子状態が分子の個性だけで決まるのではないことを明示している。また、 HOMOピークの強度は、(111)面とそれ以外の場所での分子配向の差異を反映していると考えられ る。

さらに、電子状態に 与える分子間相互作用 の影響を見るために、 高配向性グラファイト (HOPG)上に作成した CuPc薄膜のmiro-UPSの 結果を図3に示す^[14]。 光のスポット径は0.3× 0.5 µ mである。平均膜 厚が0.1 MLのとき、 HOMOバンドは と



図3.HOPG上のCuPc膜のmicro-UPS。単層(1ML)以下の膜厚ではHOMOバン ドが分裂する。

の二つに分裂した。膜厚の増加に伴い ピークは に近づき、1 MLでは ピークに収斂した。 は単層膜に近い分子集合体、 は孤立あるいはごく少数分子のクラスターのHOMOに由来すると 考えられる。すなわち、 と のエネルギー差0.1 eVは面内での分子間相互作用を反映している。

膜厚を増やした場合 を図4に示す。1.5 ML では1層目のHOMOピ ーク に加え、 ピー クが現れた。これは、2 層目のHOMOに由来し ている。層間の相互作 用がHOMOのピーク位 置の差異に反映されて いる。さらに厚くなる と各層毎の成分は分離 できなくなり、HOMO バンドは幅の広い単一 ピークとなる。 、、



Binding Energy (eV)

図 4 . > 1ML のCuPc膜のmicro-UPS。1 層目()と2 層目()のHOMOバンドが 分離して観測された。黒丸、赤丸はそれぞれp-偏光、s-偏光での結果。

のピークを分離して観測できた事がマイクロビームの特徴である。サブミクロンの比較的均一性 の高い領域だけを観測したのでピークの分裂が観測された。特に、2層膜の生成は、3層膜の生成 と競争する事が多く、2層膜のHOMOを3層膜に邪魔されずに観測することは通常では容易ではな い。広い面積に種々の分子集合体が混在するのをまとめて観測したのでは、面内、層間の相互作用 を分離することはできない。

図4では入射光の偏光依存性を合わせて示す。1層目の ピークはs偏光ではp偏光より強度が 減少する。2層目の ピークもs偏光で強度が減少するが、減少の程度は1層目の方が顕著である。 多層膜では、偏光依存性は見られない。これは、分子配向を反映している。1層目では分子面を基 板に平行にして吸着するので光電子放出の遷移双極子の方向が揃い、顕著な偏光依存性が現れる。 2層目では分子面がわずかに傾くために遷移双極子の配向が乱れ、偏光依存性が弱くなり、多層膜 では分子は斜めに立つために偏光依存性が消える。種々の手法で知られている分子配向の傾向と一 致している。偏光依存性から分子の配向を定量的に求めるのは今後の課題である。図3の挿入図に 0.1 ML膜のHOMO領域を拡大して示す。偏光依存性を黒丸と白丸で示すが、顕著な偏光依存性は 観測されない。これは、分子集合体、少数分子のクラスターともに分子が基板に平行に配向してい るのではないことに対応する。すなわち良くアニールされた膜とは異なる集合状態の分子集団がで きている事を示している。最近では、特定のエネルギーの光電子での画像測定も可能になり、第1 層目での分子集合状態と電子状態の関係が次第に明らかになってきている。

4. 顕微 2 光子光電子分光

この装置のもう一つの特徴は、顕微2光子光電子分光である^[10]。有機薄膜の機能性を理解する のに非占有準位の情報は不可欠であるが、逆光電子分光、X線吸収などの分光法には種々の問題点 が指摘されている。これに対して、試料の仕事関数よりもエネルギーの小さな光を励起光として非 占有準位に電子を励起し、もう一つの検出光で光電子放出を誘起する2光子光電子分光は、非占有 準位の分光法として期待がもたれている^[3]。図1での光源を波長可変フェムト秒レーザーに変え るだけで顕微2光子光電子分光が可能である。光源にフェムト秒光を用いて、励起光と検出光に時 間差をつけることで、超高速な電子・空孔ダイナミクスを追跡することもできる。顕微2光子光電 子分光の例を図5.に示す^[18]。試料である多結晶銅の表面には、部分的に(111)結晶面が出ている。 (111)面では、表面垂直方向の電子に対するバンドギャップに支えられて、占有表面準位(Shockley state, SS)と非占有鏡像準位(Image potential state, IS)ができる。この準位間に共鳴する280 nm(4.43 eV)の光を励起光・検出光にすると、図5(左)のように、ISからの光電子が強く観測される。一方、 (111)面ではない場所からは、この信号は全く検出されない。そこで、電子分光器をISのピークに 固定し、試料を2次元で走査すると、図5(右)の顕微画像が得られる。赤い島が(111)結晶面であ

る。赤い島は、均一な 単結晶面ではなく、幅 数nmの(111)テラス面 から構成されているこ とがISピークの位置と 幅から推定される。図 5の緑の領域は、(111) 面のサイズが小さく密 度も低いことを示して いる。空間分解能は、 約0.4 µmであった。 集光系の回折で決まる スポット径は波長280 nmに対して0.6 µmで あるが、2光子過程で あるので、空間分解能



図5.(a)銅多結晶の2光子光電子スペクトル。(111)結晶面では、鏡像準位由来の ピーク(IS)が観測される。(b)ISの強度を2次元表示した顕微画像。(b)下の 拡大が上の像であり、横線に沿った強度変化から空間分解能は0.4 µmである。

は、光スポット径の1/2となる。

ベンゼン吸着Cu(110)面の2光子光電子分光を図6に示す^[19]。ここでは空間分解はしていない。 2光子光電子分光には、パルス幅100 fsのチタンサファイアレーザーの第3高調波を光源として用 いた。以前にベンゼン吸着Cu(111)面の2光子光電子分光を報告した^[5]が、吸着誘起の非占有準 位が他の研究結果では再現しないと言われていた^[3]。一方、Cu(110)面に吸着したベンゼンのX線 吸収、発光分光は我々の2光子光電子分光と近い結果であった^[4]。ベンゼン吸着Cu(110)面の2 光子光電子スペクトルを波 長を変えて測定すると、図 6(a)のように、占有dバン ドからのピークはシフトす るが、フェルミ準位の上 0.5 eVにシフトしないピー クBが現れる。これは、吸 着誘起の非占有準位による ピークである。このピーク の強度が4.0 eVより大きな 光子エネルギーで強くなる のは、共鳴励起のためと思 われる。時間分解測定の結



図 6 . (a) ベンゼンが0.9 ML吸着したCu(110)面の2光子光電子スペクトル。 光子エネルギーを右に示す。Bが非占有準位によるピーク。(b)ピークB の時間変化。レーザーパルスの自己相関は、細い実線(半値全幅200 fsの ガウス曲線)で近似される。

果を図 & b)に示すように、非占有準位に励起された電子の寿命は120 fsであった。吸着第1層の非 占有準位での寿命は20-30 fs以下と考えられることが多い^[3]のに比べ、例外的に長い。得られた寿 命はむしろ、Cu(110)面の伝導帯での電子寿命の値に近い。この非占有準位以外に、-2.2 eVに吸着 誘起の占有準位が観測された。また、Cu(111)面で-0.3 eVに観測された占有準位はCu(110)面では 観測されなかった。理論計算を参考にすると、-2.2 eVの占有準位と+0.5 eVの非占有準位は、銅の バンドとベンゼンの 軌道の混成により生じたと考えられる。混成軌道への銅の寄与が大きいため に、非占有準位での電子寿命が銅のものに近い値となった。Cu(111)面で+1.0eVに観測された非占 有準位も同様の起源と思われる。また、Cu(111)で-0.3 eVに観測された占有準位は、ショックレー 表面準位が吸着でシフトしたものと考えるとCu(110)面で同様な準位が観測されなかったことが理 解できる。ナフタレン吸着Cu(111)面の2光子光電子分光からは、以上の考察を支持する結果が得 られた。

以上のように吸着誘起の非占有準位を捉えることができたが、実験の再現性を確保するのが難し く、表面電子状態が空間的に不均一であることが示唆される。そこで、マイクロスポットでの2光 子光電子分光(micro-2PPE)を鉛フタロシアニン(PbPc)膜を試料として試みた^[20]。グラファイト上 のPbPc薄膜のmicro-2PPEでは、予想通り顕著な場所依存性が見られ、特定の場所を選んだ結果、 再現性の高いスペクトルを得ることができた。占有準位とLUMOなど非占有準位を同時に測定する ことが可能となり、従来から問題とされてきた非占有電子状態を解明する糸口を捉えることができ た。また、非占有準位での表面顕微画像の測定も可能になった。非占有電子状態での顕微画像測定 は、他にはない著しい特徴である。

6.まとめ

以上のようにレーザーを光源とした顕微光電子分光により、分子集合状態による電子状態の差異 を捉えることが可能となった。界面の電子状態は、未解決な問題を多く含んでいて、有機薄膜の特 性に大きな影響を与えていることが知られているが、ここでの測定法は、問題を解く鍵になると考 えている。顕微光電子分光が、多くは高輝度放射光施設で試みられているのに対して、レーザーを 用いることで実験室規模の小型装置で測定が可能なことは利点である。マイクロスポットの空間分 解能は回折限界に達していて向上させることはできない。しかし、マイクロスポットでの測定と PEEM測定とを組み合わせることで50 nm以下の領域の電子状態の議論が可能になる見込みも得ら れている。STMなどによる原子分解能の顕微測定と空間分解しない光電子分光との間を顕微光電 子分光で繋ぐことが可能になると期待している。

参考文献

- [1] W. R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn, and J. J. Pireaux, Conjugated Polymer and Molecular Interfaces (Marcel Dekker, New York, 2002).
- [2] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, Adv. Mater. 11, 605 (1999).
- [3] X. -Y. Zhu, Surf. Sci. Rep., 56, 1 (2004).
- [4] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, Surf. Sci. Rep. 55, 49 (2004).
- [5] T. Munakata, T. Sakashita, M. Tsukakoshi and J. Nakamura, Chem. Phys. Letters, 271, 377-380 (1997).
- [6] J. Fu and S. Urquhart, Langumuir, 23, 2615 (2007).
- [7] B. H. Frazer, M. Girasole, L.M. Wiese, T. Franz, G.De Stasio, Ultramicroscopy 99, 87 (2004).
- [8] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz, Nature, 444, 350 (2006).
- [9] T. Munakata, T. Masuda, N. Ueno, A. Abdueyim, and Y. Sonoda, Surf. Sci., 507-510, 434 (2002)
- [10] T. Munakata, T. Sugiyama, T. Masuda, and N. Ueno, Phys. Rev. B 68, 165404 (2003).
- [11] H. Yamane, H. Honda, H. Fukagawa, M. Ohyama, Y. Hinuma, S. Kera, K. K. Okudaira, and N. Ueno, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 137-140, 223 (2004).
- [12] E. V. Tsiper, Z.G. Soos, W. Gao, A. Kahn, Chem. Phys. Lett., 360, 47 (2002).
- [13] W.R. Salaneck, Phys. Rev. Lett. 40, 60 (1978).
- [14] T. Sugiyama, T. Sasaki, S. Kera, N. Ueno, T. Munakata, Appl. Phys. Lett., 89, 202116 (2006).
- [15] S. Heun: 表面科学, 26, 721 (2005).
- [16] 宗像利明、杉山武晴: 表面科学, 26, 729 (2005).
- [17] T. Munakata, T. Sugiyama, T. Masuda, A. Aida, N. Ueno, Appl. Phys. Lett. 85, 3584 (2004).
- [18] T. Munakata, M. Shibuta, M. Mikamori, T. Yamada, K. Miyakubo, T. Sugiyama, Y. Sonoda, Proc. SPIE 6325, 63250M (2006).
- [19] Y. Sonoda, T. Munakata, Chem. Phys. Lett., 445, 198 (2007).
- [20] I. Yamamoto et al., to be published.

用語解説

p-偏光

光の進行方向と試料面の垂線を含む平面(入射面)に対して、光の電気ベクトルが平行に直線 偏光している場合をp-偏光、垂直な場合をs-偏光という。s-偏光では表面垂直方向の電場成分が ない。

回折限界

光を集光したときの最小スポット径は回折で決まる。屈折率nの媒質の中で波長の光を集 光する場合、入射光の半径が張る角をとすると、焦点での光強度の半値全幅は、近似的に 0.61× n・sin となる。これが回折限界のスポット径である。このとき、焦点深度は (n・sin) なる。光の波面が揃っていない通常の光では、回折限界まで絞ることはできず、光源の縮小像が 最小径を与える。光源を小さくすると像も小さくなるが光強度が減少する。