

## 多結晶銅表面における(111)結晶粒塊の顕微光電子分光

(理研・千葉大院自然) ○杉山武晴、相田真己榮、宗像利明

〔序〕 表面微小領域の物性は、マクロな表面特性を左右するとともに、量子サイズ効果による特異な現象を有する近年極めて重要な研究対象である。光電子放射顕微鏡(PEEM)に代表される顕微手法により、表面構造とそこでの電子状態が明らかにされつつある。しかしながら、従来の顕微手法はエネルギー分解能を高くすることが困難である。微小な電子状態の差異を見分けられる高いエネルギー分解能を持つ顕微手法の登場が待たれている。

我々は、フェムト秒 VUV 光を光源に用い、空間分解能とエネルギー分解能に優れた試料走査型のマイクロスポット光電子分光装置を開発した。これにより、空間分解能 $\Delta x < 0.3 \mu\text{m}$ 、およびエネルギー分解能 $\Delta E < 20 \text{meV}$  を、顕微測定において同時に実現した。本装置は、2光子光電子分光(2PPE)による非占有準位の測定も行える。試料にした多結晶銅表面で(111)面を持つ結晶粒塊の光電子スペクトル測定、表面準位および鏡像準位の表面における空間分布を画像化することができた。また、銅フタロシアニン(CuPC)を多結晶銅表面に蒸着させた系において、場所によるスペクトル変化を観測した。

〔実験〕 Ti:Sapphire レーザー( $\lambda=840\text{nm}$ ;  $\Delta t=100\text{fs}$ )の第6高調波(VUV;  $\lambda=140\text{nm}$ ;  $8.9\text{eV}$ )をUPSに、第3高調波(UV;  $\lambda=280\text{nm}$ ;  $4.4\text{eV}$ )を2PPEに用いた。超高真空中の試料にレーザー光を開口数0.3の反射型対物鏡で集光し、光電子を飛行時間型エネルギー分析器(TOF)および半球型分析器で検出した。試料表面におけるVUV光のスポットサイズは、 $0.3 \times 0.5 \mu\text{m}$ である。高精度ステージに取り付けた試料は、 $0.1 \mu\text{m}$ の精度で走査できる。試料には、一般的な無酸素銅を用い、鏡面研磨した後、 $\text{Ar}^+$ スパッタ( $0.7\text{kV}$ )およびアニール( $650\text{K}$ )を繰り返してクリーニングした。CuPCは、昇華精製したものをを用い、 $0.1\text{nm/分}$ の速度で蒸着した。表面各ポイントでの光電子スペクトル測定とともに、表面準位を指標とした走査測定から電子状態の空間分布を画像化した。

〔結果と考察〕 銅は、(111)においてバンドギャップがフェルミ準位下まで広がっている。バンドギャップと鏡像ポテンシャルに挟まれて、占有表面準位(ショックレー準位)と非占有表面準位(鏡像準位)が存在する。一方、多結晶ではバンドギャップが無い場合、これら表面準位は存在しない。UPS測定では、典型的な多結晶銅のスペクトルが観測される一方で、場所により(111)面特有のショックレー準位が観測された。この信号強度を指標として、走査測定から得られた顕微画像を図1に示す。 $3 \mu\text{m}$ ステップで走査し縦横50点の測定点で構成されている。ショックレー準位での信号強度を

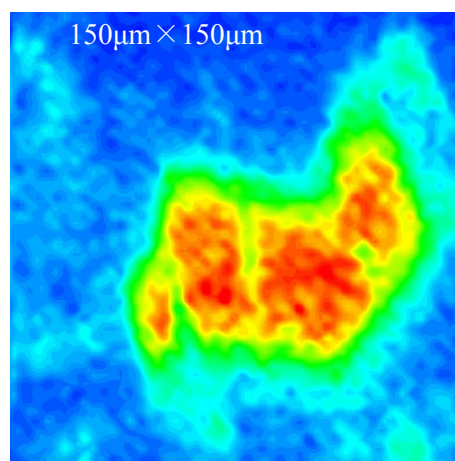


図1 多結晶銅のショックレー準位顕微画像

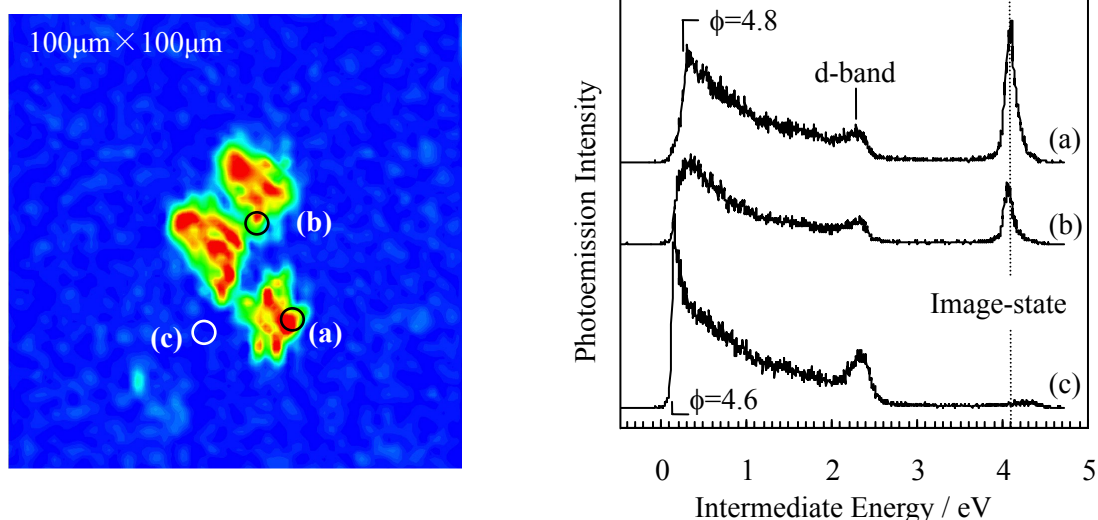


図 2 多結晶銅の鏡像準位顕微画像とスペクトル

強い赤から弱い青まで色分けして示した。100 $\mu\text{m}$  四方の島状の像が確認できる。島での光電子スペクトルにショックレー準位が観測されること、仕事関数が(111)の 4.9eV に近い 4.78eV であったことから、島が(111)面を持つ結晶粒塊であることがわかった。同様に(111)結晶粒塊が多数観測された。各結晶粒塊で得られたショックレー準位のピークには、エネルギーおよび幅に数百 meV 程度のばらつきがあった。これは平均テラス長 (数 nm) が粒塊ごとに異なることを反映している。

2PPE 測定では、二つの表面準位間の差に等しいエネルギーを持つ UV 光により、共鳴過程による強いピークが観測される。図 2 に、鏡像準位の信号強度を指標とした顕微画像および各点での光電子スペクトルを示す。顕微画像は、2 $\mu\text{m}$  ステップで走査し縦横 50 点の測定点で構成されている。50 $\mu\text{m}$  四方の島状の像が確認できる。島の中央部分(a)で鏡像準位が現れていることから、この島が(111)結晶粒塊であることがわかる。鏡像準位ではショックレー準位に比べ、粒塊によるピーク位置や幅のばらつきが小さかった。これはショックレー準位では比較的粗い面でも観測されるが、鏡像準位では(111)テラスの大きいところを選択的に観測されていると考えられる。高いエネルギー分解能により、 $\mu\text{m}$  スケールの画像情報だけではなく、nm スケールでの表面形状の考察を可能にした。

CuPC 単分子膜で異なる場所から得られた UPS 結果を図 3(a)と(b)に示す。同じ膜厚にも関わらず、仕事関数および CuPC 由来の HOMO の位置が異なっている。これは、電子状態が微小領域において不均一であることを示している。基板原子配列などによる吸着状態の違いを反映した結果と考えられる。

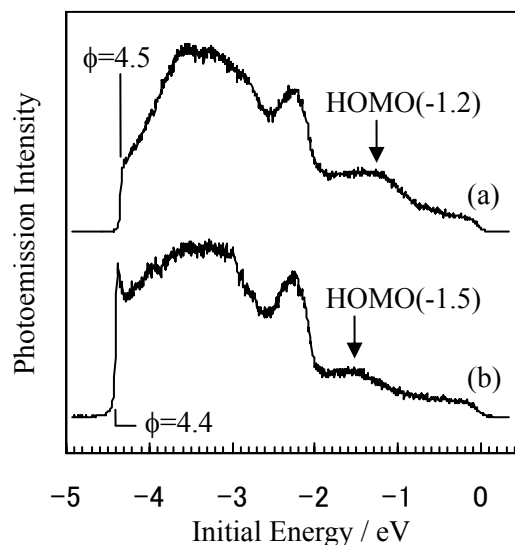


図 3 CuPC 膜における HOMO の場所依存