

金属表面上におけるカリウム-ベンゼン系の電子状態

(東大院総合文化) ○十河 真生, 坂本 雄一, 青木 優, 増田 茂

【序論】

アルカリ金属やアルカリ土類金属は有機結晶や有機薄膜へのドーパ材として広く用いられており、電気伝導度や電荷注入障壁を制御することによりデバイス特性を向上させる重要な物質である。しかし、その金属の熱拡散や混合比に依存した電子状態は十分に理解されていない。そこで本研究では、アルカリ金属と有機分子の相互作用を理解することを目的に、K-C₆H₆系をモデルケースとして取り上げ、その価電子状態、原子・分子の拡散過程を準安定原子電子分光(MAES)[1]と紫外光電子分光(UPS)を用いて調べた。MAESは、He*(2³S)のような長寿命な励起原子を試料に照射し、放出された電子をエネルギー分析する手法である。この手法では表面最外層の電子状態を選択的に観測でき、またUPSに比べてK 4sに対するイオン化断面積が非常に大きいため、アルカリ金属を鋭敏に捉えることが可能である。試料基板には、K、C₆H₆それぞれの吸着系の電子状態がよく研究されているPt(111)表面を用いた。

【実験】

実験は超高真空電子分光装置(ベース圧: 5×10^{-11} Torr)を用いて行った[2]。Pt(111)基板はAr⁺スパッタリングとアニールを繰り返し行うことにより清浄化し、オージェ電子分光と低速電子回折により評価した。Pt(111)基板はクライオスタットにより温度制御した。K原子はSAES getterを用いて蒸着し、膜厚はオージェピーク強度から見積もった。被覆率0.33のとき($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°パターンが観測され、これを単原子層(1 ML)とした。K/Pt(111)、C₆H₆/Pt(111)、C₆H₆/K/Pt(111)、K/C₆H₆/Pt(111)系について系統的に実験を行った。He*(2³S)準安定原子、He I 共鳴線を照射し、MAES、UPSスペクトルを測定した。

【結果・考察】

Fig. 1にK多原子層(3.0 ML)上に曝露したC₆H₆多分子層(15 ML)におけるMAESスペクトルの温度依存性を示した。縦軸は放出電子の強度、横軸はフェルミ準位(E_F)を基準とした結合エネルギーである。スペクトルの解析から以下のことがわかった:

(i) 50 Kでは、C₆H₆由来の5つのバンドが観測され、低結合エネルギー側から $1e_{1g}$,

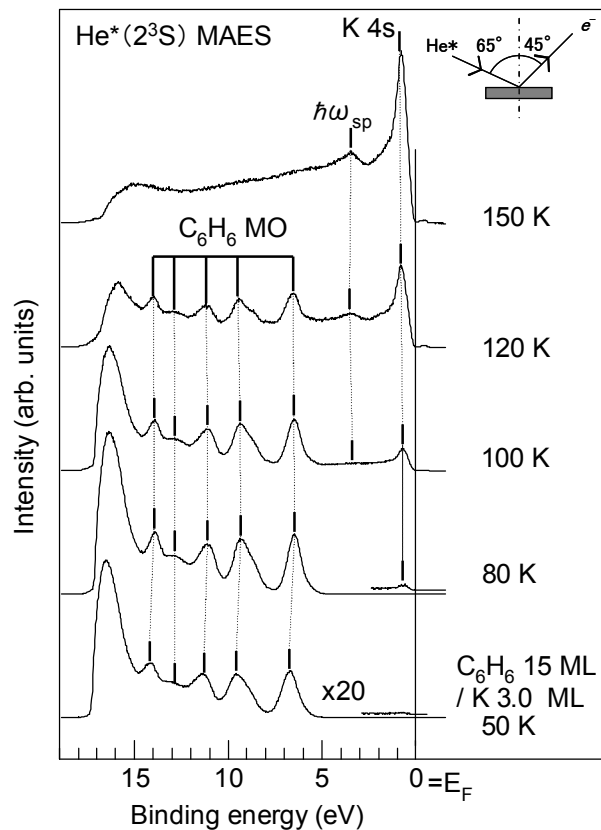


Fig. 1. C₆H₆ (15 ML) / K (3.0 ML) / Pt(111) におけるMAESスペクトルの温度依存性。

$3e_{2g}+1a_{2u}$, $3e_{1u}+1b_{2u}$, $2b_{1u}$, $3a_{1g}$ 軌道に帰属される。K 4s バンドは観測にかからないことから、K 多原子層が C_6H_6 により完全に覆われていることが分かる。

(ii) 80 K では、 E_F 直下に K 4s バンドが出現し、温度の上昇とともに強度が増大した。この結果は C_6H_6 分子が表面移動により島状構造を形成することを示す。

(iii) 150 K において、 C_6H_6 分子は全て脱離し、K 4s バンドと表面プラズモンロスピーク ($\hbar\omega_{sp}$) のみが観測された。この温度は遷移金属表面上に物理吸着した C_6H_6 分子の脱離温度とほぼ一致する[3]。すなわち、 C_6H_6 分子は K 多原子層との相互作用が弱く、全て物理吸着状態で存在する。

Fig. 2 に C_6H_6 多分子層 (10 ML) 上に蒸着した K (0.17 ML) における MAES スペクトルの温度依存性を示した。スペクトルの特徴は以下の通りである：

(i) K 原子を蒸着すると、 E_F を跨いだブロードな K 4s バンドが観測された。これは原子状で吸着した K 原子に帰属され、金属的な電子構造をとる K/Pt(111)とは対照的である。また、 C_6H_6 由来のバンドが高結合エネルギー側に 1.2 eV ほぼ一様にシフトした。これはカットオフの値から見積もった仕事関数の変化量に対応しており、K- C_6H_6 界面において電気二重層が形成されたことを示す。この結果は、Cs- C_6H_6 系の理論計算と一致する[4]。

(ii) 100 K では K 4s バンド強度が減少し、K 原子が C_6H_6 多分子層内に拡散することを示す。

(iii) 150 K では原子状 K 4s バンドは消失し、 E_F 準位から立ち上がる金属状 K 4s バンドが観測された。これは K 原子が Pt 基板に到達したためである。200 K では金属的な K 4s バンドの強度が増大し、 C_6H_6 由来のバンド強度が減少した。これは昇温により化学吸着層のみが残り、K/Pt(111)表面が一部現れたことを示す。

References

- [1] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [2] M. Aoki, Y. Koide, and S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).
- [3] P. Jakob and D. Menzel, *J. Chem. Phys.* **105**, 3838 (1996).
- [4] J. I. Martínez, M.J. López, and J. A. Alonso, *J. Chem. Phys.* **123**, 074303 (2005).

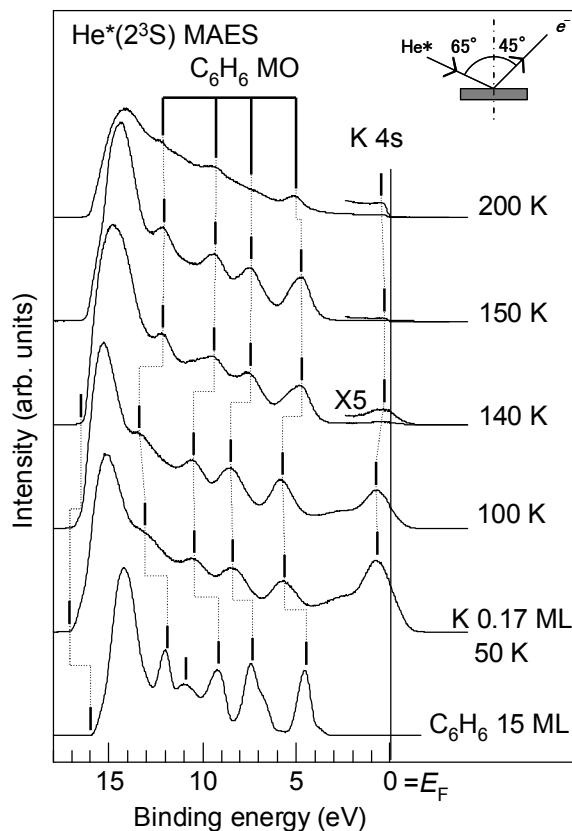


Fig. 2. K (0.17 ML) / C_6H_6 (15 ML) / Pt(111) における MAES スペクトルの温度依存性。