

## HOPG 表面におけるナフタレン分子の吸着構造と電子状態

(阪大院理) ○高野康弘, 渋田昌弘, 磯部美緒, 山田剛司, 宮久保圭祐, 宗像利明

[序]

有機分子が固体表面に吸着すると、分子 - 基板間相互作用と分子 - 分子間相互作用を反映して吸着分子由来の新たな電子準位が形成される。これらの準位は吸着分子の多彩な吸着構造を反映し、複雑なふるまいをする。電子状態と吸着構造の相関は有機分子膜を利用したデバイスの機能性の解明に重要である。我々の研究室では、以前に最も単純な多環芳香族分子であるナフタレンを Cu(111)面に吸着させた系について、フェルミ準位近傍の占有・非占有準位を両方同時に高分解能で検出できる 2 光子光電子 (2PPE) 分光を行った。その結果、膜厚によって電子状態が変化する様子を捉え、実際に各電子状態に対応する吸着構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) と低速電子線回折 (LEED) で捉える事が出来た。

今回は分子 - 基板間相互作用がより弱い高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を基板としてナフタレンを吸着させた系について 2PPE を行った。また吸着構造の変化を明らかにするために STM を用いて膜構造を調べた。

[実験]

2PPE の実験は、光源にパルス幅が 100 fs の Ti : Sa レーザーの第 3 高調波 ( $h\nu = 4.04 \sim 4.77$  eV) を用い、超高真空容器中の試料表面に焦点距離  $f = 400$  nm の凹面鏡で集光した。表面垂直方向に放出された光電子を半球型エネルギー分析器 (SCIENTA R-3000) で検出した。また、角度分解モードで測定することで  $\pm 10^\circ$  の光電子放出角依存性を観測した。HOPG は大気中で劈開後、超高真空容器中に導入し、約 675 K で 60 h の加熱クリーニングを行って清浄表面を得た。ナフタレンはパルスバルブでドーズした。吸着の際の基板温度は 1 ML 未満では約 180 K、1 ML 以上では約 160 K である [1]。2PPE の測定は全て 88 K で行った。膜厚は鏡像準位 (IPS) の吸着量変化と仕事関数の変化量から規定した。

STM の実験では吸着の際の基板温度は約 150 K である。探針は PtIr を用いた。STM の測定は全て 80 K で行った。

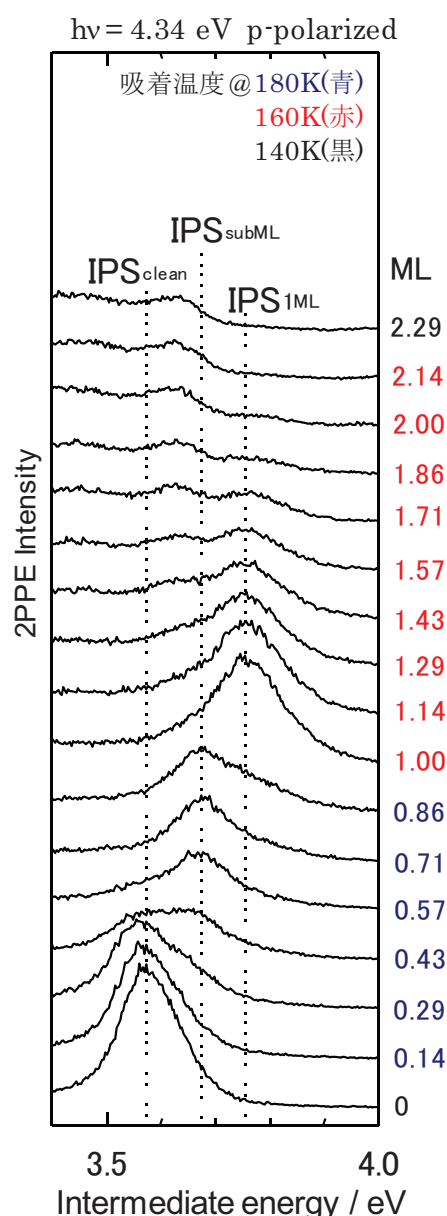


Fig.1 2PPE スペクトルのナフタレン吸着量依存性. 横軸は  $E_F = 0$  とした時の中間状態エネルギー.

## [結果と考察]

Fig.1 にナフタレン吸着量依存 2PPE スペクトルの結果を示す。表面近傍に形成される鏡像ポテンシャルに由来する IPS は表面の平坦さに敏感な非占有準位である。基板表面の  $IPS_{\text{clean}}$  ( $\sim 3.6$  eV) は被覆率が増えるにつれてブロードになり、0.7 ML 付近で新たな  $IPS_{\text{subML}}$  ( $\sim 3.7$  eV) が立ち上がった。1 ML になるとそれまでのピークは消え、より高エネルギー側に再び  $IPS_{1\text{ML}}$  ( $\sim 3.75$  eV) が現れた。1 ML 以上では  $IPS_{1\text{ML}}$  のピークが減衰した。角度分解 2PPE の結果、IPS はいずれも自由電子の分散を示した。これらのことより 0.7 ML 未満ではナフタレンはガス状吸着し、0.7 ML で周期の長い構造を形成し、1 ML では別の均一な吸着構造に変化することが明らかとなった。Fig.2 に HOPG にナフタレン分子を吸着させた STM 像を示した。低被覆率(Fig.2 (a))ではナフタレン分子はアイランドを形成せずガス状吸着しており、2PPE の結果と対応している。輝点の長軸の長さが約 1.35 nm であり、これはナフタレン分子にしては大きい、すべてが同じ長さであることより単分子で吸着していると思われる。次に 2PPE で示唆される 0.7 ML での周期構造や単分子膜の画像の取得を試みだが、分子が動き回ったり探針で膜構造が破壊されたりしたため、吸着構造を詳細に調べることができなかった。これは分子 - 基板間相互作用が弱いため、探針 - 試料間に掛けられる電場や流れるトンネル電流によって吸着構造が破壊されたものと考えられる。一方、厚膜(Fig.2(b)(c))にするとナフタレン分子の多層膜を破壊することなく超構造を確認することができた。これは厚膜になると分子 - 分子間相互作用が強くなり、構造がより強固になるためだと考えられる。Fig.2(b)で膜上にナフタレン単分子が見られないことから、ナフタレンは多層膜では層成長をすることが示唆される。0.7 ML と 1 ML の構造に関して吸着構造を破壊せずに STM 像を取得するために現在測定中であり、詳細は当日発表する予定である。

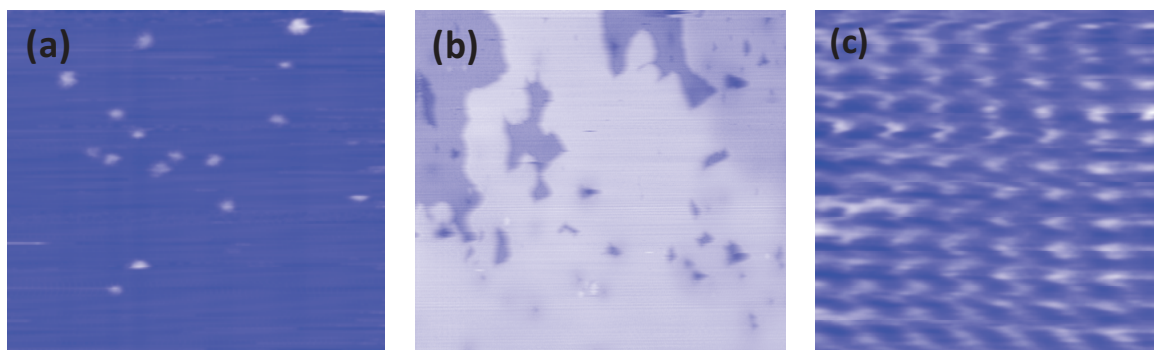


Fig.2 HOPG に吸着したナフタレン分子の STM 像(測定温度 80 K). (a)低被覆率、 $28 \times 28$  nm<sup>2</sup>、 $I = 0.15$  nA、 $V = -4.59$  V. (b)厚膜、 $140 \times 140$  nm<sup>2</sup>、 $I = 0.33$  nA、 $V = -5.00$  V. (c)厚膜における高分解能像、 $14 \times 14$  nm<sup>2</sup>、 $I = 0.27$  nA、 $V = -4.80$  V.

## 【参考文献】

[1]R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel, Phys. Rev. B 69, 155406 (2004).