

## 2P068

### 2光子光電子分光と低速電子線回折によるナフタレン/Cu(111)表面の電子状態と吸着構造の研究

(阪大院理) 阿弥 曜平, 高野 康弘, 渋谷 昌弘, 宮久保 圭祐, 山田 剛司, 宗像 利明

#### 【序論】

金属表面に分子が吸着すると金属と分子の相互作用で新しい電子状態ができる。分子吸着表面での多様な反応性、機能性はこの吸着誘起の電子状態に左右される。本研究室ではこれまでにナフタレン/Cu(111)表面において2光子光電子分光法(2PPE)によってフェルミ準位近傍の占有・非占有準位の電子状態を明らかにし、また走査トンネル顕微鏡(STM)で局所的な分子吸着構造を明らかにしてきた。しかし、STMと2PPEではプローブ範囲が異なり、STMで観測できた吸着構造と2PPEで測った電子状態を対応づけることは難しい。本研究では2PPEと観測領域の大きさが近い低速電子線回折(LEED)を用いて、その吸着構造ごとの電子状態と対応づけることを目的とした。

#### 【実験】

2PPEの光源はTi:Saレーザー(780~920 nm, 80 MHz, 100 fs)の第三高調波(4.04~4.77 eV)を用い、表面垂直方向に放出された光電子を半球型アナライザー(VG:CLAM2,  $\Delta E \sim 30$  meV)で検出した。LEED測定は試料の損傷を避けるために入射電子のエネルギー( $E_p$ )を10~40 eV、サンプル電流( $I_s$ )10~70 nAの範囲で測定した。Cu(111)表面は $Ne^+$ スパッタ(15 min,  $\sim 1 \mu A$ )、アニール(400 K, 5 min)を数十サイクル繰り返すことで清浄化した。ナフタレンは基板を一定温度(80~120 K)に保ち、パルスドーズを用いて導入した。2PPEおよびLEED測定はすべて80 Kで行った。

#### 【結果】

Fig.1に基板温度120 Kでナフタレンを導入した2PPEスペクトルを示す。導入量の増加と共に基板由来のShockley state(SS)は消失した。さらに仕事関数の低下とともに鏡像準位(IPS)は低エネルギー側にシフトした。またdバンドの強度が増加し、最大となった後、徐々に強度が弱くなった。これは分子吸着由来の占有準位が第1層で形成されたことを示している。Fig.2にナフタレンの導入量(Shot数)に対する仕事関数変化と真空準位からのIPSの位置を示す。仕事関数の変化が小さくなる場所でIPSが最も安定化した。このことはZhuらの報告[1]を再現している。従来、TPDの結果と併せて、これを1 MLと定義していた。Fig.3には得られたLEEDパターンを示す。120 Kでナフタレンを導入したときは $< 1$  MLでは構造(A)が確認され、 $> 1$  MLでは構造(C)が確認された。また1 ML近傍では(A)と(C)が混在したようなLEEDパターンが確認された。構造(B)は導入時の基板温度で80 K、 $> 1$  MLの条件で

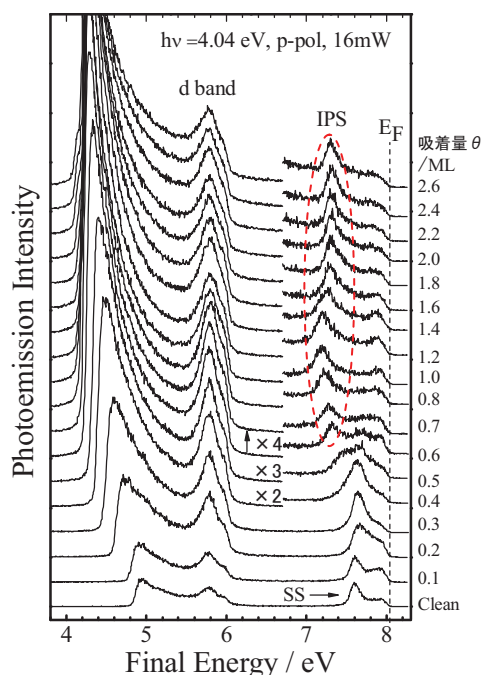


Fig.1 ナフタレン/Cu(111)の2PPEスペクトル

確認されたが単一の成分として観測されることは稀であり、再現性はあまり良くなかった。構造(A), (B), (C)はSTMで観測された $(5\sqrt{3}\times 5\sqrt{3})R30^\circ$ ,  $(2\sqrt{3}\times 3)$ rect,  $(-4\ 1\ 1\ -4)$ 構造にそれぞれ対応する。

### 【考察】

低被覆率( $\ll 0.7$  ML)では長距離の規則的な吸着構造をとることがなく、STMでは単一分子として存在していることが確認される。被覆率が増すと $> 0.7$  ML付近からIPSのシャープなピークとして観測されたことは、 $0.7$  ML付近からLEEDで構造(A)が表れ始めることと対応しており、規則構造が形成されることを示している。Zhuらの定義する1 ML付近から(C)の混在が始まった。このことから、(A)が飽和する被覆率を1 MLと定義することができた。1 MLで、IPSが大きく安定化することは多層膜の逆光電子分光の結果[2]から負イオン準位との共鳴といわれている。しかし、 $> 1$  MLで共鳴から外れるこ

とは原因不明である。吸着構造でエネルギー準位が大きく変化する可能性を考える必要がある。このため $> 1$  MLでの構造を特定する必要がある。しかし、同じサンプル作成条件(120 K導入)で測定したSTMでは、 $> 1$  ML以上で(B)が観測された。LEEDでは(B)の再現性が得られなかったが、測定時の電子線によって(B)から(C)に構造変化していると考えられる。またここでは示していないが基板温度90 Kで導入したときの2PPEでは1 ML以上でブロードなIPSが観測される。したがって、このときは(B)や(C)の吸着構造が混在していると考えられるが、2PPEでは(B)と(C)の区別ができない。これらのことから(B)については広範囲のドメインを作ることができず、熱や電子線に対して不安定であることがわかった。当日は、2PPEで得られた吸着誘起の電子状態について、対応するLEEDパターンと比較しながら詳細に議論する。

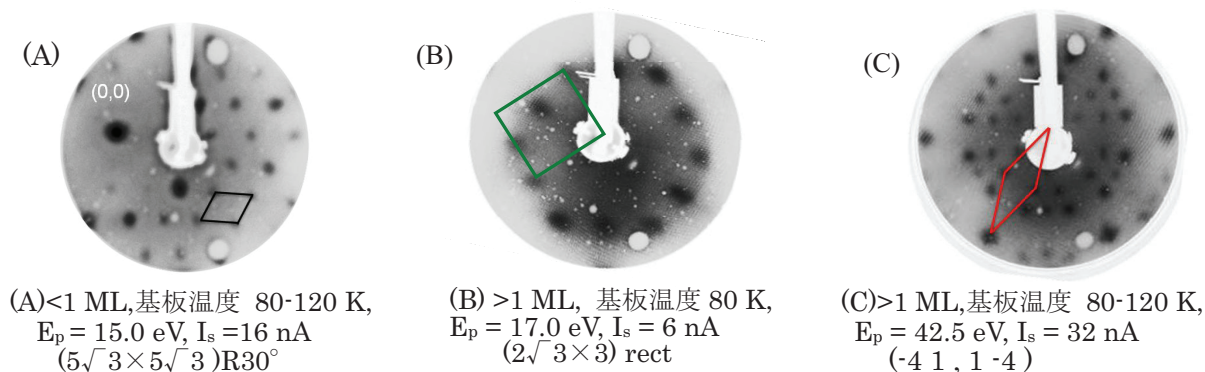
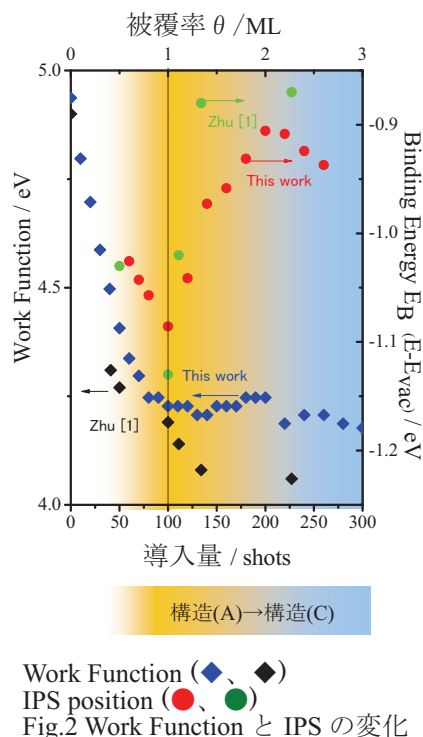


Fig.3 LEED patterns

### 文献

[1] H. Wang, G. Dutton, and X.-Y. Zhu, J. Phys. Chem. B 104, 10332 (2000).

[2] K. H. Frank, P. Yannoulis, R. Duddle, and E. E. Koch, J. Chem. Phys. 89, 7569 (1988).