

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) ○ 磯部美緒, 高野康弘, 洪田昌弘, 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誘起する。電子状態と吸着構造の相関は有機分子膜の機能性解明に重要である。

我々は、有機分子吸着構造を走査トンネル顕微鏡(STM)により明らかにし、2光子光電子分光(2PPE)の結果と併せて検討してきた。以前には最も単純な多環芳香族分子であるナフタレンをCu(111)面に吸着させた系を調べた。結果、2PPEにより膜厚によって電子状態が変化する様子を捉え、各電子状態に対応する吸着構造をSTMと低速電子線回折(LEED)で捉える事に成功した。

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)表面におけるナフタレン分子の吸着構造をSTMによって調べ、2PPEの結果と比較、検討した。また、STMを用いて電流を一定にしてサンプルバイアスを変化させながら探針 - 試料間の距離をピエゾ電圧から計測することで $z - V$ スペクトルを取得し、ナフタレン膜形成時の局所状態密度を近似的に測定した。

【実験】

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。

STM測定では探針にW-tipを用いた。ナフタレン吸着時の基板温度は150 K、測定温度は80 Kである。2PPE測定では、光源にパルス幅が100 fs、くりかえし周波数80 MHz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。測定温度は88 Kである。2PPEでの膜厚は鏡像準位(IPS)の吸着量変化と仕事関数の変化量から規定した。

【結果と考察】

STM測定で得られたナフタレン吸着構造をFig. 1に示す。tipの状態や試料バイアス電圧によって1つの分子が2つに割れて観測されることがあり、Fig. 1はa、bどちらも割れて観測された像である。Fig. 1の画像はHOMOの形状を反映していると考えられる。低被覆率(Fig. 1a)では広範囲にわたり均一な

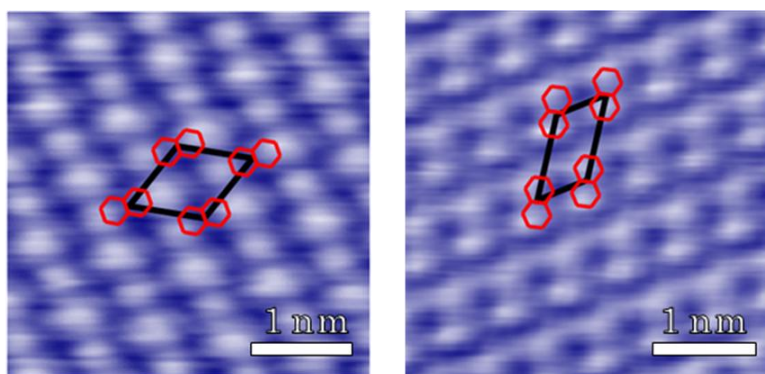


Fig. 1 (a) 低被覆率の吸着構造 (約 0.7 ML) : 3.6×3.6 nm², $V_s = -3.1$ V, $I = 0.15$ nA (b) 厚膜の吸着構造 (約 2.5 ML) : 3.6×3.6 nm², $V_s = -3.4$ V, $I = 0.2$ nA

アイランドが形成されることが明らかとなり、その超構造の周期性は $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R 30^\circ$ であった。一方、厚膜(Fig. 1b)ではナフタレンの多層構造が観測され、層状成長することが明らかとなった。その周期性は $(5 \times 2, 2 \times 3)$ のマトリックスで表記される構造と考えられる。どちらの結果も LEED で報告されている測定結果と矛盾しない [1]。

ここで以前得た 2PPE の結果と今回の結果について比較、検討する。Fig. 2 にナフタレン吸着量依存 2PPE スペクトルを示す。表面近傍に形成される鏡像ポテンシャルに由来する鏡像準位(IPS)は表面の平坦さに敏感な非占有準位である。Fig. 2 より IPS に着目すると、0.6 ML では HOPG 上の IPS_{clean} とナフタレン膜上の IPS_{subML} が ~ 0.1 eV 離れて共存したことから、大きなアイランドが形成されていることが示唆される。また、IPS が 0.8 \sim 1.0 ML で ~ 0.1 eV、2 ML 以上でさらに ~ 0.2 eV シフトすることから、吸着量の増加に伴い構造が段階的に変化していることが示唆される。2PPE での 0.6 ML でのアイランド成長、2 ML 以上での構造変化は STM の結果と矛盾しない。しかし、0.8 ML のシフトに対応する構造は STM では検出されなかった。

STM を用いた $z - V$ スペクトル測定も行った。サンプルバイアスを変化させながら流れるトンネル電流を計測する STS に比べると、測定によるナフタレン膜の破壊が抑えられ、再現のよいデータが得られた。また、このデータを数値微分して dz / dV スペクトルを得た。現在までに HOPG 上では 4.4 V 付近に IPS に由来すると考えられるピークが観測された。また、ナフタレン低被覆率 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R 30^\circ$ 上では < 4 V の領域に新たなピークが出現し、2PPE との対応を検討している。詳細については当日発表する予定である。

【参考文献】

[1] U. Bardi, S. Magnanelli, G. Rovida, Langmuir **3**, 159 (1987).

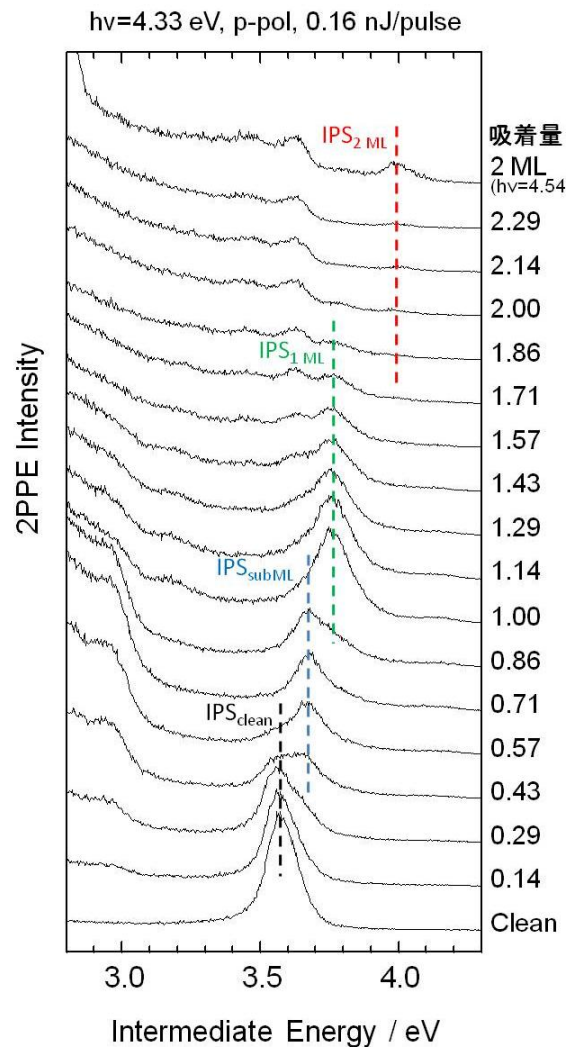


Fig. 2 2PPE スペクトルのナフタレン吸着量依存性. 横軸は $E_F = 0$ とした時の中間状態エネルギー.