

ナフタレン薄膜の 2 光子光電子分光と STM による局所電子状態計測

(阪大院理) ○山田剛司, 磯部美緒, 渋谷昌弘, 加藤浩之, 宗像利明

【序】有機分子が固体表面に吸着すると、気相とは異なった新たな電子状態が形成される。分子-基板界面における電子状態を正確に計測することは、基礎科学としての重要性にとどまらず、有機デバイス開発を目指した応用分野からも求められている。なかでも非占有準位の計測については、実験上の困難も手伝って測定手法が限られ、得られている情報量が少ないという問題がある。また、一口に非占有準位計測と言っても、測定原理が異なる場合には何を観測しているのかということが問題になるため、各測定手法を比較する際には慎重に議論する必要がある。本研究では HOPG 表面上に吸着したナフタレンをモデルとし、非占有準位計測に焦点を当てて実験を行った。走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて電圧・距離依存性を測定することでナノメートルスケールにおける電子状態を計測(z-V 分光)した。さらに巨視的スケール($\sim \mu\text{m}^2$)での電子状態を 2 光子光電子分光(2PPE)で計測し、両者を比較した。

【実験】HOPG は大気中で劈開後、超高真空容器中に導入し、675 K で 60 時間程度の加熱を行って清浄表面を得た。STM 測定では探針に電解研磨したタングステンをを用いた。ナフタレン吸着時の基板温度は約 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($h\nu = 4.04 \sim 4.77 \text{ eV}$)を用い、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 88K 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決定した。

【結果と考察】STM 観察で得られたナフタレンの吸着構造を Fig. 1(右)に示す。単層膜形成までは広範囲にわたり均一なアイランドが形成され、その構造は $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ であった。一方、厚膜ではナフタレンの層状成長が観測された。多層膜で見られる構造の周期性は $(5 \ 2, \ 2 \ 3)$ のマトリックスで表記される。どちらの超構造も LEED で報告されている単結晶グラファイト上の超構造の周期性と矛盾しないものであった [1]。Fig. 1(左)では z-V スペクトルを数 10 スキャン計測し、その平均値を数値微分して表示した。走査トンネル分光(STS)でも局所電子状態を計測することは可能だが [2]、z-V 分光ではトンネル電流値を小さく設定することが出来る(最小 2 pA)。本系では基板-分子間相互作用が弱く、概ね 0.3 nA 以上のトンネル電流を与えると超構造が破壊されてしまうため、z-V 分光を採用した方が局所電子状態計測に適している。また、z-V 分光ではフィードバック ON 条件のまま電圧掃引するため、STS と比較して高い試料電圧まで測定でき、1 スキャンあたりの測定時間を長くすることができる利点もある。

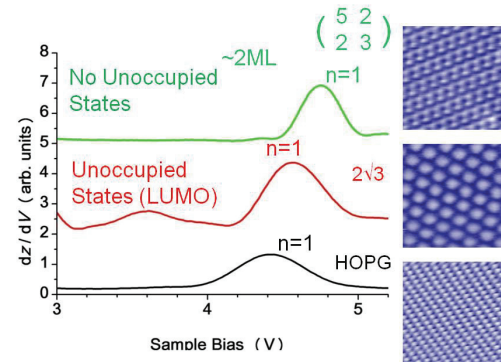


Fig. 1 吸着構造の STM 像(右、各 5.4 nm^2)と各表面上で計測した z-V スペクトルの数値微分(左)。それぞれ下から HOPG 清浄表面、 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$ (単層膜以下)、 $(5 \ 2, \ 2 \ 3)$ (多層膜領域)。

Fig.1 で得られた z-V 分光の結果を 2PPE と比較する。Fig. 2 ではナフタレン吸着量依存 2PPE スペクトルを示す。波長依存測定を行うことにより、多層膜由来の占有準位を除き、出現したピークがすべて非占有準位であることを確認した。吸着分子由来の準位のほかに、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)が観測されている。IPS(n=1)に着目すると、0.4~0.6 ML 付近では HOPG 上の IPS_{clean} とナフタレン膜上の $IPS_{<1ML}$ が約 0.15 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予想される。また IPS が 0.8~1.0 ML で約 0.1 eV、2 ML 以上でさらに約 0.2 eV 高エネルギー側にシフトすることから、吸着量の増加に伴って吸着構造が段階的に変化していることが示唆される。2PPE で見られた 0.4~0.6 ML 付近のアイランド成長と、2 ML 以上での構造変化の様子は STM の結果とも矛盾しない。Table1 に両手法で観測されたピーク位置をまとめた。z-V 分光で得られた IPS に関しては、探針-基板間に印加された電圧による影響が同様であると考えたと 2PPE の結果と整合している。見積もられるシュタルクシフトの値は 0.8~0.9 eV 程度となり、他の清浄金属表面においても同様な値が報告されている[3]。なお、2PPE で観測された 0.8~1.0 ML 領域のシフトに相当する構造の変化や IPS のピークシフトは STM や z-V 分光では検出されなかった。この被覆率領域では構造変化を伴わない電子状態の変化が起こっている可能性が考えられる。

($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) R 30°構造上では、IPS の低エネルギー側に測定手法を問わずブロードなピークがみられ、この超構造に固有な吸着分子誘起の非占有準位(LUMO 相当)が形成されたことがわかる。一方、多層にするとこのピークは観測されない。2PPE で励起された光電子の平均自由行程は膜厚よりはるかに長いため、多層膜形成によって LUMO が検出不能になったとは考え難い。膜をトンネルする電子をプローブとしている z-V 分光の特性から考えても、厚膜になったために LUMO が観測されなくなったわけではないと考えられる。多層膜では LUMO の位置が $2\sqrt{3}$ 構造から大きく変化し、新たな準位を形成している可能性がある。

以上、本研究では 2PPE と z-V 分光を併用することにより、吸着構造と対応する電子状態を同時に理解できることがわかり、ナノメートル~マイクロメートルスケールで見た非占有準位の情報は互いによく対応していることを明らかにした。

[1] U. Bardi *et al.*, *Langmuir*. **3**, 159 (1987).

[2] S. Bose *et al.*, *New. J. Phys.* **12**, 023028 (2010).

[3] D. B. Dougherty, *et al.*, *Phys. Rev.* **B76**, 125428 (2009).

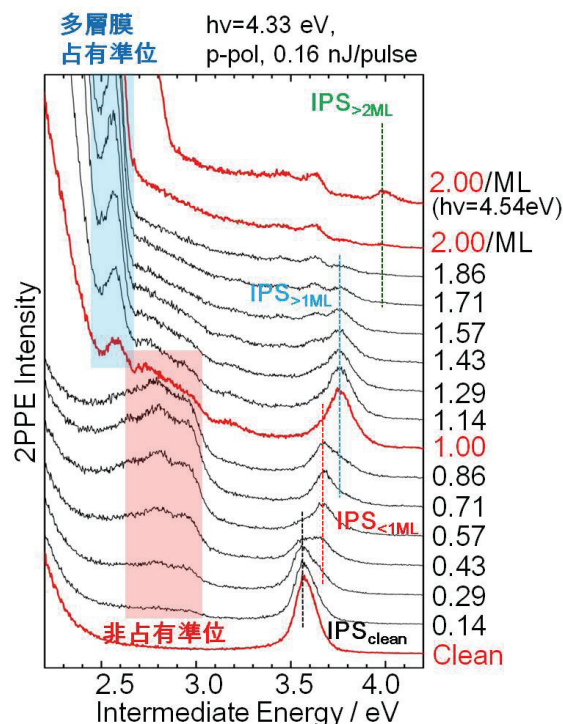


Fig. 2 吸着量依存 2PPE スペクトル。

| | 2PPE/eV | z-V/eV |
|----------------------|---------|---------|
| HOPG IPS(n=1) | 3.55 | 4.45 |
| $2\sqrt{3}$ IPS(n=1) | 3.7 | 4.6 |
| $2\sqrt{3}$ LUMO | 2.6~3.0 | 3.4~3.8 |
| (5 23)IPS(n=1) | 4.0 | 4.8 |

Table1 2PPE と z-V 分光で得られた非占有準位のエネルギーの比較(フェルミ準位を基準とし eV 単位で表示)。