1C05

STM によるルブレン/HOPG 界面の超構造観察と局所電子状態計測

(阪大院理)○山田剛司、渡辺 悠、木下真梨子、上羽貴大、加藤浩之、宗像利明

Superstructures and STM-based Local Spectroscopy at Rubrene/HOPG Interface

(Osaka Univ.) ○T. Yamada, Y. Watanabe, M. Kinoshita, T. Ueba, H. S. Kato, and T. Munakata

【序】 有機薄膜の電子状態は、分子の吸着状態や構造と密接な関係があるため、両者を切り離して議論することはできない。本研究ではグラファイト表面上に蒸着したルブレン薄膜を対象とし、2 光子光電子(2PPE)分光と走査トンネル顕微鏡(STM)を併用することで、ナノスケールにおける吸着構造と電子状態との相関を議論した。2PPE では、占有準位のみならず、非占有準位を非破壊・同時計測できるという利点があり、マクロスケールにおいて電子状態を知ることが出来る。STM では、超構造観察にとどまらず、表面上の任意の 1 点での局所分光や、そのマッピングを通してナノスケールにおける電子状態も知ることが出来るものの、2PPE との比較の際には基板-探針間に印加される電場効果も考慮に入れて議論することが必要となる。本研究では、2PPE と STM 局所分光の結果を 1 対 1 で対応させたのち、STM を用いた電子状態マッピングを行い、観測された非占有準位の局在・非局在性について議論を行う。

【実験】 実験はすべて超高真空中(1×10^{-10} Torr 程度)で行った。2PPE の光源には波長可変・チタンサファイヤレーザー(パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz)の第 3 高調波(4.13 eV－4.64 eV)を用い、静電半球型電子エネルギー分析器(VG-CLAM4)を用いて測定を行った。2PPE 測定はすべて室温にて行っている。基板には高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用い、加熱・清浄化した後に使用した。2PPE における蒸着量は水晶振動子計を用いて計測し、仕事関数の変化量から膜厚を見積もった[1]。STM 像はすべて定電流モードで取得し、局所分光は基板温度 78K にて電圧-距離依存測定(zV 分光)を行っている[2]。

【結果と考察】 HOPG 基板上のルブレン薄膜における 2PPE では、分子由来の占有・非占有準位間の共鳴励起が著しく増強される。2PPE 検出光の偏光依存測定の結果(Fig.1)を見ると、共鳴励起における強度増強は p 偏光のみにて観測され、さらに単分子層以下の膜厚で顕著であることが分かった[1,3]。この結果より、非占有準位である Ln は、空間的に広がった節の少ない原子様軌道(SAMO : Super Atom Molecular Orbital [4])を形成し、表面鏡像準位 (IPS : Image Potential State)との相互作用によって 2PPE の強度増強が観測されると考えられる。IPS は基板のバンドギャップと鏡像ポテンシャルに支えられて形成される表面非占有準位であり、表面平行方向に自由電子的に振る舞う。

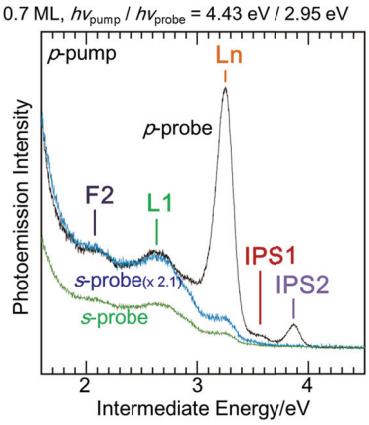

Fig.1 ルブレン(0.7 ML)/HOPG におけるプローブ光の偏光依存 2PPE スペクトル。

HOPG 基板上にルブレンを蒸着させて STM 観察を行うと、1 ML 以下の被覆率では島状成長することが確認された。これは Fig.1 で見られるように、基板由来の IPS1 とルブレン 1 層膜に由来する IPS2 が共存して観測される結果と矛盾しない。1 ML 形成時には Fig. 2(a)の STM 像が示す単分子層が形成された。2 ML 形成時にはジグザグ鎖構造で表面が埋まり、1 ML とは全く異なる構造を取る。また、基板に単結晶グラファイトを用いた低速電子線回折(LEED)の結果においても、これらの超構造に由来する周期性が見られ、超構造は局所のみならず表面全体に広がっていることが確認された。

構造が規定されたルブレン膜に対し局所分光を行った結果をFig.2(d)に示す。一般的な局所分光である電流−電圧測定(STS)を用いてフェルミ準位から数 eV 離れたエネルギー領域までを測定する場合、高バイアス領域では大きなトンネル電流が流れ、分子膜が壊れやすくなる問題がある。本研究ではフィードバックON 状態のまま微少電流(10 pA 程度)を維持し、掃引電圧(V)に対する探針−試料間距離(z)を計測することで局所分光を行った(zV 分光[2])。Fig.2(d)は Fig.2(c)の STM 像で見られる 1 ML/2 ML 共存領域で、同一探針を用いて局所分光を行った結果であり、局所分光がナノスケールの空間分解能で行われたことを示している。HOPG 基板上 +3.90 V に見られるピークは基板の鏡像準位(IPS1)に相当するが、2PPE で観測される IPS1(E_F + 3.60 eV)と比べて探針−試料間電場効果によるピークシフトがみられる[2]。1 ML 領域で観測された 2 つのピークについては、2PPE との比較により、空間的に広がった非占有軌道であるLn(+ 3.95 V)と、膜由来の鏡像準位である IPS2(+ 4.45 V)にそれぞれ帰属した。Ln は、HOPG 基板由来の IPS1 と相互に近いエネルギー位置にあるため、両者の帰属を混同しやすいが、完全な 1ML 膜では基板の IPS は存在できず、Ln と同定できる。膜厚増加に伴い、IPS 自体は高エネルギー側に段階的にシフトしていくが、2PPE でも同様の傾向が見られ、2PPE と局所分光の結果は 1 対 1 で対応していることがわかった。

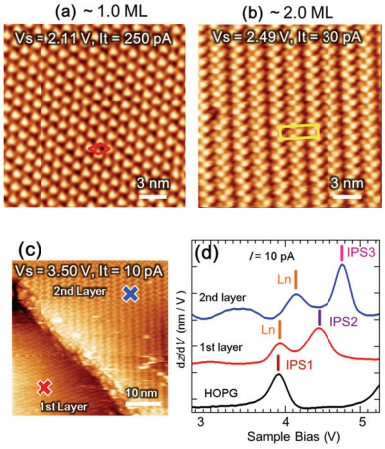

Fig. 2 (a)1 ML (b)2 MIL (c)1 ML/2 ML 共存領域における STM 像。(d)(c)上の 1 ML/2 ML 領域(X 印)における zV 分光の結果。

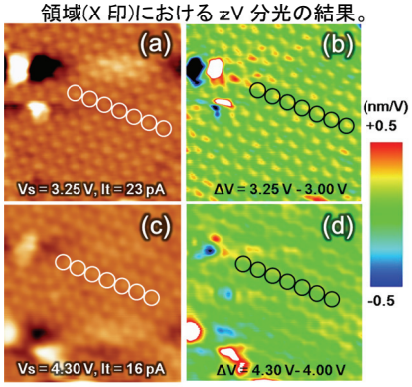

Fig. 3 膜厚 1ML における STM 像(15 nm×15 nm) (a)分子由来の非占有準位 (c)Ln 準位近傍の試料電圧における STM 像。(b)および(d)は(a)および(b)に対応する dz/dV 像。(b)(d)は同一のスケールで強度表示。

電子状態の空間的広がりを議論するため、1 ML 膜上で zV 分光の可視化を試みた例を Fig.3 に示す。Fig.2(d)で示した1点計測の局所分光スペクトルを取得する際には、電圧掃引に時間を要するために装置の熱ドリフトの影響を無視することができず、Ln や IPS 以外のピークが出現することがある。実際に、Fig.3(a)の STM 像を取得した + 3.25 V 付近は、2PPE では Ln 以外にも分子由来の非占有準位が複数観測される領域に相当する(Fig.1 の L1、F2 等)。そこで、異なる試料電圧で取得した STM 像の差分を取り、熱ドリフトによる影響を抑えて dz/dV 像を作成した。Fig.3(b)の dz/dV 像では、分子が存在する位置でその強度が大きくなっている様子が観測され、対応する非占有準位は分子上に局在している様子がわかる。一方、Fig.3(d)に示した Ln 準位付近の dz/dV 像では、Fig.3(b)に比べると分子の像コントラストが弱い。これは電子状態が非局在化した兆候であると考えられ、2PPE で議論された SAMO の存在を支持する結果である。同様に dz/dV 像中のコントラストが一様となる傾向は膜上の IPS が存在する電子準位付近で取得した dz/dV 像でも見られた。前頁で述べたように、IPS は表面上で 2 次元自由電子的にふるまうため、dz/dV 像では Ln 同様にその非局在性が可視化されたと考えられる。

講演では、2 層膜における dz/dV 像の結果も踏まえて報告する予定である。

【参考文献】

[1] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata, J. Phys. Chem. C 116, 5821 (2012).
[2] T. Yamada, M. Isobe, M. Shibuta, H. S. Kato and T. Munakata, J. Phys. Chem. C 118, 1035 (2014).
[3] T. Ueba, R. Terawaki, T. Morikawa, Y. Kitagawa, M. Okumura, T. Yamada, H. S. Kato and T. Munakata, J. Phys. Chem. C 117, 20098 (2013).
[4] M. Feng, J. Zhao, and H. Petek, Science, 320, 359 (2008).