

ショックレー準位の線形解析による 有機/金属局所界面相互作用の定量的評価

(分子科学研究所) ○山根 宏之、小杉 信博

Quantitative Analysis of Site-Specific Organic/Metal Interfacial Interaction using Shockley-Type Electronic State

(Institute for Molecular Science) ○Hiroyuki Yamane, Nobuhiro Kosugi

【はじめに】

バルク結晶の構造周期性や対称性が表面の存在で破綻し、それによりバルクバンドギャップ中に形成される表面特有の電子状態をショックレー準位と呼ぶ。ショックレー準位は、実験的には角度分解光電子分光法 (ARPES) による波数分解した電子状態観測で評価が可能である。近年の希ガス放電管・レーザー光・放射光などの高輝度紫外光源や電子エネルギー分析器の発展により、ARPES のエネルギー分解能、角度 (波数) 分解能、検出感度は飛躍的に向上し、スピン軌道分裂や電子-格子相互作用などの新しい表面物性研究が展開されており [1]、表面吸着系におけるショックレー準位も観測されうる。実際、金属/金属、希ガス/金属、分子/金属界面などの系で、表面吸着種による表面電子系の変動 (界面における電荷移動相互作用や交換相互作用など) の影響を直接反映したショックレー準位が観測されている [1,2]。

本研究では、分子内での局所界面相互作用が期待される金属フタロシアニン (MPc) /Au(111) 界面に対する ARPES 測定でショックレー準位の観測に成功し、放射光による ARPES で得られる内殻・価電子状態の知見に基づき、分子内サイトに依存したショックレー準位の変調を明らかにした。また、変調ショックレー準位の分子依存性や温度依存性を調べることで、有機/金属界面における局所界面相互作用 (吸着エネルギー) の定量的評価に成功した。

【実験】

実験は分子科学研究所 UVSOR 施設の高輝度アンジュレータービームライン BL6U で行った。清浄化処理を行った Au(111) および高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 表面に、MPc の単層膜を真空蒸着 ($\leq 1 \text{ \AA}/\text{min}$) で作製し、高感度低速電子線回折 (MCP-LEED) および内殻光電子分光による試料評価を行った後、高分解能 ARPES 測定を行った。

【結果】

図 1 に CoPc/HOPG, CoPc/Au(111), H₂Pc/Au(111) の ARPES スペクトルを示す。弱く物理吸着した CoPc/HOPG では、C 2p 由来の最高被占軌道 (HOMO) が 1.2 eV 付近に、Co 3d 由来の HOMO-1 が 2.1 eV 付近に現れる。これらのピーク強度は、始状態波動関数の空間的広がりを反映した強い光電子放出角 (θ) 依存性を示しており、HOMO は $\theta = 32^\circ$ で最大強度を示している。

CoPc/Au(111) では、 $\theta = 32^\circ$ で最大強度を示すピーク H が 0.6 eV 付近に現れていることから、C 2p 由来の分子軌道によるピークと帰属できる。同様の θ 依存性を示すピーク H は H₂Pc/Au(111) でも

観測される。一方、CoPc/HOPGで観測されたCo 3d由来のHOMO-1と同様のピークはCoPc/Au(111)では観測されず、ピークHよりも低束縛エネルギー側にCoPc/Au(111)特有のピークH'を観測した。ピーク強度の θ 依存性や励起波長依存性および内殻準位測定の結果から、ピークH'はCoPc分子内のCoサイトとAu(111)の相互作用で発現した π -d軌道と考えられ、STM/STSの結果とも良く一致する[3]。

CoPc/Au(111)およびH₂Pc/Au(111)で観測した0.3 eV付近のピークS'は、Au(111)のショックレー準位がMPc単層膜により変調を受けた電子状態である。また、CoPc/Au(111)においてのみ、フェルミ準位(E_F)直下にピークXを観測した。ピークXの成因には、基板からCoPcへの電子移動による最低空軌道(LUMO)の被占準位化や、脱水素化CoPc/Au(111)における近藤共鳴[4]などが考えられるが、これらの可能性についてはARPESの θ 依存性や内殻準位測定の結果から否定できる。

$\theta = 0 \sim \pm 6^\circ$ におけるARPESから得られた電子状態の波数空間マップを図2に示す。Au(111)清浄表面のショックレー準位(S)には、スピン軌道相互作用に由来するラシュバ分裂が観測され、 $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ におけるショックレー準位の底(E_0)は0.46 eVに存在する。CoPcおよびH₂Pc単層膜が形成されると、変調を受けたショックレー準位S'はSよりも低束縛エネルギー側にシフトするが($E_0 = 0.34 \sim 0.35 \text{ eV}$)、スピン軌道分裂幅や分散曲率は変化していないことが分かった。一方、CoPc/Au(111)でのみ観測されたピークXは、 E_F 直下で分散挙動を示しているものの、S'とは異なり、分散曲率が大きく変化していることが分かった。以上の結果より、ピークXは、CoPc分子のCoサイトにおける局所的に強い界面相互作用によって変調を受けたショックレー準位であり、ピークS'はMPc分子のPcサイトにおける弱い変調を受けたショックレー準位だと考えられる。

ここで、文献[2]に従って、得られたショックレー準位の変調量からCoPc/Au(111)界面での吸着エネルギーを推定すると、Coサイトでは 45.9 meV/\AA^2 、Pcサイトでは 13.6 meV/\AA^2 という値が得られた。講演では、内殻光電子分光やショックレー準位の温度依存性などのデータを加えて、有機/金属界面での局所相互作用に関する議論を行う。

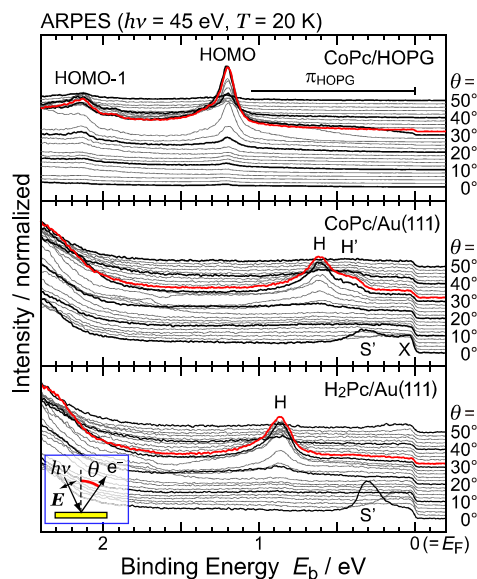


図1. CoPc/HOPG, CoPc/Au(111), および H₂Pc/Au(111)界面のARPESスペクトル。

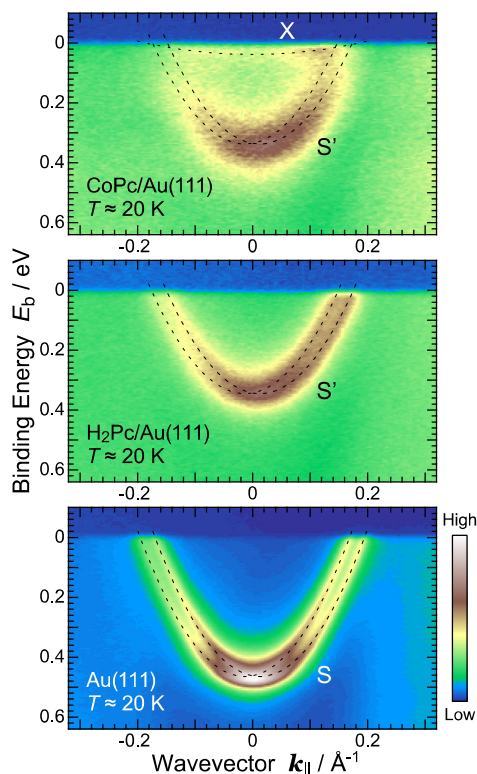


図2. CoPc/Au(111), H₂Pc/Au(111), および Au(111)清浄面のショックレー準位。

- [1] S. Hüfner, F. Reinert, S. Schmidt, G. Nicolay, and F. Forster, *Z. Phys. Chem.* **222**, 407 (2008).
- [2] J. Ziroff, P. Gold, A. Bendounan, F. Forster, and F. Reinert, *Surf. Sci.* **603**, 354 (2009).
- [3] M. Takada and T. Tada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5332 (2005).
- [4] A. Zhao *et al.*, *Science* **309**, 1542 (2005).