

2 光子光電子分光法によるベンゼン/Cu(110)界面電子状態の観測

(理研¹, 阪大院理²) 園田康幸¹, 宗像利明^{1,2}

【序】原子や分子が金属基板に吸着すると、吸着誘起の電子状態が新たに形成される [1]。この吸着誘起の電子状態を調べることは、表面で起こる化学反応の素過程、また有機分子デバイスの分子/基板界面でのキャリア移動原理などを理解する上で重要である。そこで本研究では、2光子光電子分光法 (2PPES) と紫外光電子分光法 (UPS) を併用し、有機分子/金属界面のプロトタイプの一つであるベンゼン/Cu(110)界面の電子状態を観測した。

2PPES ではポンプ光で占有状態の電子を非占有状態に励起し、そこからプローブ光で光電子放出を誘起するため、フェルミ準位を基準として占有・非占有状態両方のエネルギーを特定できる。さらに UPS で得られる占有状態の情報と合わせることで、界面での電子状態を総合的に捉えることができる。

【実験】光源は、UPS では He I 放電ライン ($h\nu=21.2$ eV)、2PPES ではパルス幅 100 fs の Ti:Sa レーザー光の 3 倍波 ($h\nu=3.9\sim 4.2$ eV) を用い、光電子の運動エネルギーを半球型エネルギー分析器 ($\Delta E < 30$ meV) で分析した。ベンゼンはパルスバルブを通して供給し、試料温度 90 K 下で吸着させた。吸着量はベンゼン供給量に対する仕事関数減少の折曲り点から、1 層と 2 層を定義した。

【結果と考察】図 1 (a) にベンゼン 1 層吸着時の 2PPES スペクトルを示す。 $E_F - 2.2$ eV にベンゼン吸着で新たな吸着誘起構造 A が出現した。図 1 (b) の UPS スペクトルでも同じエネルギーに吸着誘起構造が出現した。2PPES と UPS で励起光エネルギーが異なっていることを考慮すると、この結果は構造 A が表面垂直方向に分散を持たないことを意味している。また角度分解 UPS 測定から、構造 A には表面平行方向に対しても分散のないことが分かった。このことから構造 A は表面に局在化した電子状態である。さらにベンゼン供給量に対する構造 A の UPS 強度を調べると、1 層吸着で最大値をとることから、構造 A は 1 層吸着由来の占有状態である。

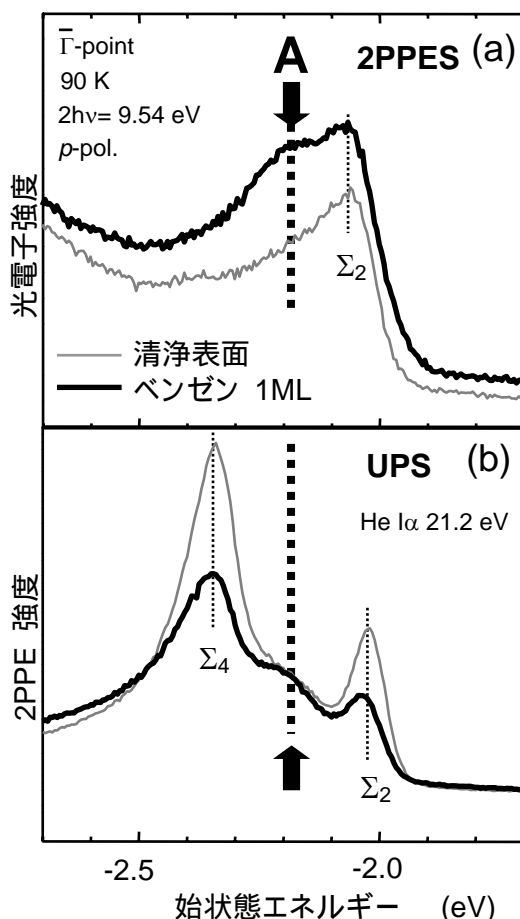


図1 ベンゼン1層吸着時の2PPES及びUPSスペクトル

ベンゼン 2 層吸着時の 2PPES スペクトルの励起光エネルギー依存性を図 2 に示す。ベンゼン吸着により新たな構造 B、C が出現する。占有状態の d バンド Σ_2 と Σ_4 は $h\nu$ を大きくすると高エネルギー側へシフトしていくが、構造 B、C のエネルギーは $h\nu$ を変えても一定である。これは構造 B、C がそれぞれ、 $E_F+0.9$ 、 $+0.5$ eV の非占有状態であることを示している。また時間分解実験で構造 C の寿命を調べると、緩和定数 $T_1=120$ fs のポンププローブ特性が観測された。これからも構造 C が非占有状態であることが確認された。清浄表面 Cu(111) の $E_F+0.5$ eV で観測された励起電子の寿命は 100 fs である [2]。構造 C の励起電子の寿命は、清浄表面と同程度であった。

ベンゼン/Cu(100) の DOS の理論計算から、吸着誘起の占有状態が $E_F - 2$ eV 付近に出現し、その対の非占有状態が E_F から $E_F + 2$ eV にかけてのブロードな構造として出現するという結果が得られている [3]。本研究で観測された吸着誘起構造 A~C は、理論研究の結果と一致しているように思われる。しかし、吸着誘起構造のエネルギー幅や位置の詳細は、理論研究の結果と必ずしも一致しておらず、また寿命の意味についても検討が必要である。

講演では、この理論研究と既存の分光法で得られている結果との比較を行う。

【参考文献】

- [1] R. Hoffmann, Rev. Mod. Phys. **60**, 601 (1988).
- [2] T. Hertel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **76**, 535 (1996).
- [3] N. Lorente *et al.*, Phys. Rev. B **68**, 155401 (2003).

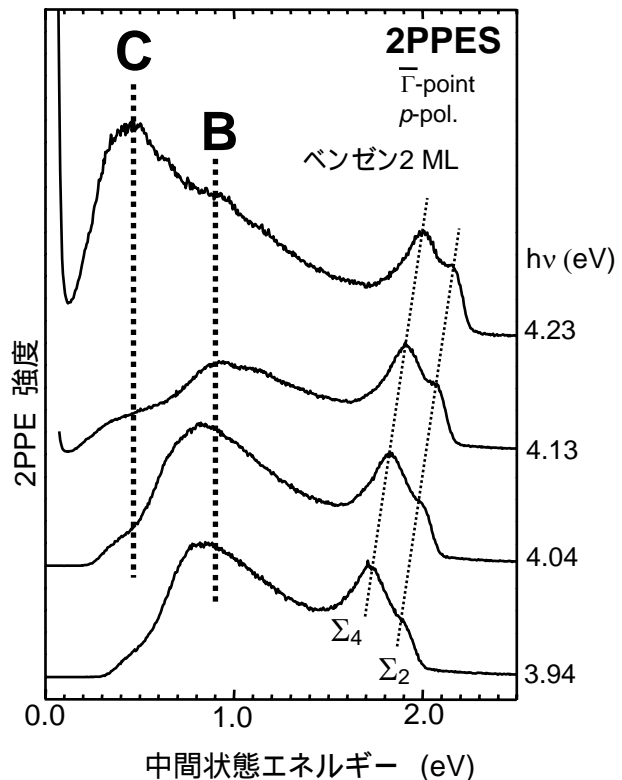


図 2 2PPES スペクトルの励起光エネルギー依存性