

2 光子光電子分光法によるナフタレン/Cu(111)の非占有準位の観測

(阪大院理) ○渋谷 昌弘, 宮久保 圭祐, 宗像 利明

【序】 固体表面に分子が吸着すると、界面での相互作用によって、吸着誘起の新しい占有・非占有準位ができる。基板-分子界面に局在する HOMO や LUMO の位置の特定は、表面での反応性や機能性を理解する上で非常に重要であるが、特に非占有準位の高分解能測定は例が少なく、未開拓な部分が多い。2光子光電子分光法(2PPE)は、フェルミ準位近傍の占有・非占有準位を同時に測定できることが大きな特徴である。これまで当グループでは、Cu(111)および Cu(110)表面にベンゼンを吸着させた系での 2PPE 測定の報告を行ってきた。本研究では多環芳香族への発展として、Cu(111)表面上のナフタレンについての結果を報告する。

【実験】 光源には繰り返し 76 MHz、パルス幅 100 fs の Ti:Sa レーザーを用い、非線形結晶光学系によって第 3 高調波($\lambda = 260\sim 315$ nm)を発生させ、石英窓を通して UHV チャンバー(ベース圧力 1×10^{-10} Torr)内のサンプルにレンズで集光した。空間電荷の影響を避けるため、レーザー出力は ~ 10 mW 程度に調整した。サンプルから表面垂直方向に放出された光電子は、分解能 $\Delta E = 20$ meV の電子エネルギー分析器によって検出した。基板の Cu(111)表面は Ne^+ スパッタ、アニールを繰り返すことで清浄化した。ナフタレンの導入は、パルスドーズを用い、さらに試料を一定温度でアニールすることにより均一な分子膜の作製を図った。ナフタレン導入時および測定時の試料温度は 90 K であった。

【結果と考察】 i)吸着量依存性

ナフタレンの吸着量に伴う 2PPE スペクトルの変化を Fig. 1 に示す。吸着量の増加に伴い、Cu(111) 面特有の表面準位(Shockley State)は消失した。さらに仕事関数の低下と共に、鏡像準位(Image State)は低エネルギー側にシフトした。これらの傾向は Harris らによる Ag(111)表面での報告とほぼ一致している[1]。本研究では紫外プローブ光を用いたことにより、これらに加えて新たに構造 A および B が現れた。また、仕事関数や鏡像準位の位置が 160 shot 付近で一定となることから、この付近の吸着量が 1ML に相当すると判断した。その状態の基板を 140 K で 5 min アニールすることで、ナフタレン分子が基板に均一に吸着したスペクトルを再現性よく得ることができた。1 ML までは d バンドの強度が増加し、それ以上の被覆率ではほとんど変化しない。このことから、この付近に吸着誘起の占有準位ができていると考えられる。また、高被覆率では、1ML 由来の鏡像準位は消え、2ML 由来の鏡像準位

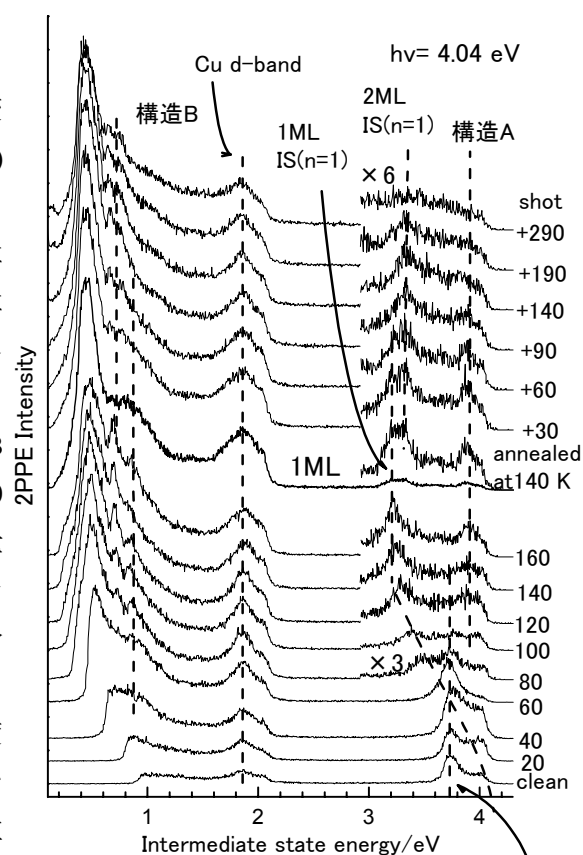


Fig. 1 ナフタレン/Cu(111)の2PPE 吸着量依存性

が現れた。構造Bについても2 ML由来のピークが、低エネルギー側に現れた。アニール後290 shotではナフタレンの多層膜ができ、どの構造も強度が弱くなった。

ii) スペクトルの帰属

構造AおよびBの由来を明らかにするために、ナフタレン1 MLでの2PPEスペクトルの入射エネルギー依存性をとった(Fig. 2)。 E_F 付近の構造AはCuのdバンドと同様にシフトしていくことから、 E_F 直下の占有準位であることがわかる。一方、構造Bは鏡像準位と同様のシフトを示し、 $E_F + 0.8$ eV付近の非占有準位であることがわかった。結果をまとめるとFig. 3に示したエネルギーダイアグラムを得る。逆光電子分光の報告[2]によると、ナフタレン分子のAffinity levelである b_{2g} および b_{3g} は、 E_F からそれぞれ+3.0、3.8 eVにあり、構造Bの位置とは大きく異なっている。従って構造Bはナフタレン分子のaffinity levelではない。また、Fig. 2において $h\nu = 4.04$ eVのスペクトルで構造Bがはっきりと現れている点が特徴的である。ナフタレン分子の中性励起状態(S1)は、基底状態から約4 eVの位置にあることから、構造BはS1由来の可能性が考えられるが、ベンゼン吸着表面の場合においても構造Bのような非占有準位は今回の観測と近い位置に現れる。従って構造Bは、基板-分子間の相互作用の結果生じた新しい状態である可能性もあり、検討が必要である。

iii) 仕事関数と鏡像準位のシフト

吸着量の増加に伴う仕事関数の低下と、鏡像準位の E_F からの位置の変化をFig. 4に示す。0.5 ML付近までは仕事関数と鏡像準位は等しい変化を示す。しかし、1 MLに近づくと、鏡像準位が真空準位に対して、さらに低エネルギー側へシフトした。この結果から、分子が密になるにつれて、ナフタレンのaffinity levelと鏡像準位との相互作用を示していることを示唆している。

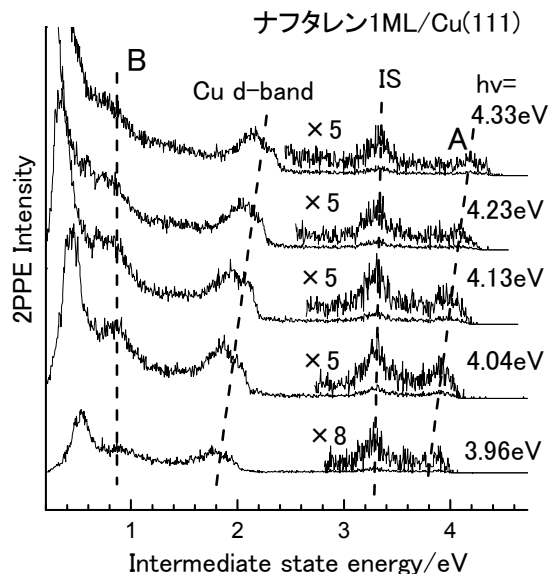


Fig. 2 ナフタレン/Cu(111)の2PPE入射エネルギー依存性

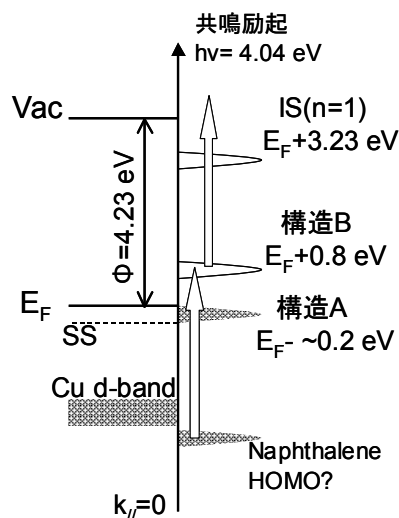


Fig. 3 ナフタレン1ML/Cu(111)エネルギーダイアグラム

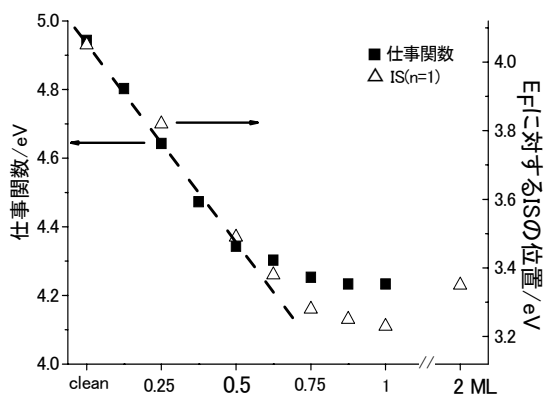


Fig. 4 吸着量に対する仕事関数と鏡像準位の変化

【文献】 [1] K. J. Gaffney, A. D. Miller, S. H. Liu, and C. B. Harris, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 9031.
 [2] K. H. Frank, P. Yannoulis, R. Dudde, E. E. Koch, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 7569.