

高分解能内殻光電子分光で観た表面と吸着分子の研究

東京大学物性研究所 吉信 淳

1. はじめに

再構築された BL-13A を用いて、2009 年後期より「有機分子-電極系の構造・電子状態と電荷移動ダイナミクス」(2009S2-007) という 6 大学・7 研究室からなる共同プロジェクトを行っている。BL-13A は $h\nu = 30\sim 1000$ eV をカバーするアンジュレータービームラインである。リノベーションによりビームラインおよびエンドステーションが整理され、現在は 3 つのエンドステーションが串刺しで設置できる様になっている(間瀬氏の報告参照)。我々は上記の S2 課題のビームタイムを使って、3 つのエンドステーションの整備と立ち上げを行い、並行して、それぞれのエンドステーションの特徴を活かした実験を進めている。

1 番目のエンドステーションはシエンタ社の SES200 半球型電子分光器を中心とした光電子分光システムで、試料清浄化/構造評価用の超高真空チェンバー(LEED チェンバー)と、試料導入/有機分子蒸着用の真空チェンバー(有機蒸着チェンバー)がゲートバルブを介して串刺し配置で設置されている。LEED チェンバーは「表面 ARPES」ユーザーグループの協力を得て構築された。有機蒸着チェンバーは物性研究所の所長裁量経費で構築した。SES200 ステーションは固体表面および基板に成長させた有機薄膜の角度分解光電子分光および内殻光電子分光、X 線吸収分光(XAS)を行うことができ、常設ステーションとして一般の共同利用に供されている。

2 番目のエンドステーションは、我々の研究室が保有する SPECS 社の Phoibos100 半球型電子分光器、LEED、XAS 用検出器が装備された超高真空システムで、気体導入システム、有機分子蒸着サブチェンバー(ロードロックチェンバーとしても利用可能)なども装備されている。Phoibos100 の検出器は 5 個のチャンネルトロンであり、定量的な高分解能内殻光電子分光に向いている(詳しくは後述)。準常設のステーションとして、我々の研究室が管理しており、共同研究も進めている。

3 番目はフリーポートであり、本 S2 課題では、長谷川研究室(東大物性研)が放射光 STM システムを持ち込んで先端的な実験を行っている(江口・長谷川の記事を参照)。また、慶応大学・近藤グループは、準大気圧光電子分光装置を持ち込み実験を行っている(近藤の記事を参照)。

第 1 および第 2 ポジションの光電子分光装置は最新鋭の電子分光器ではないが、有機蒸着装置などを工夫することにより、最先端の表面科学研究を行いやすいシステムになっており、気の利いた実験やサンプル調製が比較的簡単にできる。

本稿では、SES200 と Phoibos100 のシステムを用いた実験の現状を紹介する。実質的なデータが出始めたのは 2010 年後期以降のため、多くは論文投稿前の生データを示し内容の詳細には立ち入らない報告になるが、ご容赦いただきたい。

2. 高分解能内殻光電子分光で観た固体表面

我々のグループはシリコン表面における化学反応(特に吸着)の研究を系統的に行ってきた[1,2]。PF では過去に、旧 BL-16B や B-7A で高分解能内殻光電子分光や NEXAFS の測定を行った。Si(100)c(4x2) 表面の Si 2p 光電子スペクトルは、システムの能力を見積もるのに良く利用される。図 1(a) と (b) は同じ Phoibos100 システムを用いて測定した Si 2p 光電子スペクトルである。図 1(a) は旧 BL-16B [3]、図 1(b) は新 BL-13A で測定を行った。Si(100)c(4x2) 表面は図 1(a) のインセットに示したような再構成構造をとる。

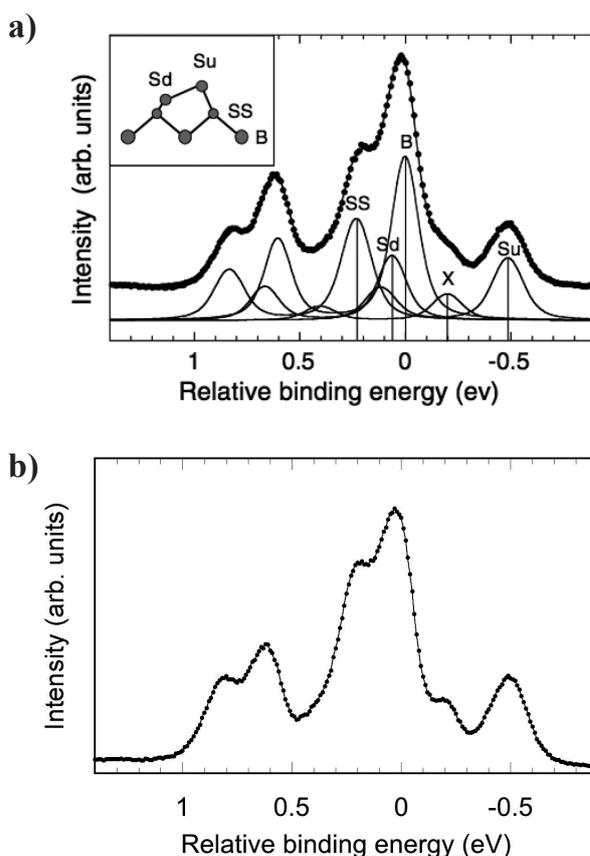


図 1 Si(100)c(4x2) の Si 2p 光電子スペクトル。(a) $h\nu=128$ eV, 30 K, 旧 BL-16B における測定。(b) $h\nu=150$ eV, 100 K, BL-13A における測定。

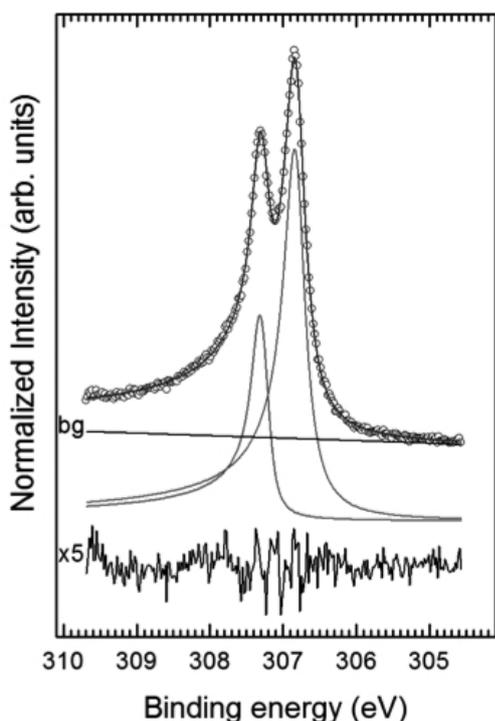


図2 Rh(111) 清浄表面の Rh 3d_{5/2} の光電子スペクトル。hv=380 eV, 90 K, BL-13A における測定。白丸は実験値。実線は表面コンポーネント (右) +バルクコンポーネント (左) +バックグラウンド (bg)。最下段は実験値とフィッティングの差。

表面コアレベルシフトに由来する複数のピーク（およびそのスピン軌道分裂）が観測される。それぞれのコンポーネントの帰属は文献 [4] を参照してほしい。光エネルギー、測定温度、分解能などの条件が同一でないで直接の比較はできないが、BL-13A では十分に分解能の良い Si 2p スペクトルを数分で測定することができる ($\Delta E < 50$ meV)。

図2は、BL-13A で Phoibos100 を用いて測定した Rh(111) 清浄表面の Rh 3d_{5/2} 光電子スペクトルである。表面内殻準位シフトにより、表面コンポーネント (右ピーク) が浅い結合エネルギー側にはっきりと分離されている。左のコンポーネントはバルク由来である。海外の第3世代高輝度放射光施設で測定されたスペクトル [5] と比べても遜色の無い結果である。なお、高結合エネルギー側への非対称なテーリングは基板の金属性に由来し、一般的に Doniach・Sunjic 関数でフィッティングされる [6]。清浄表面に原子や分子を化学吸着させると、表面コンポーネントは大きく影響を受けるが、バルクピークはほとんど変化しない。吸着による表面コンポーネントの変化から分子と基板の間の電子的相互作用（電荷移動など）についての議論ができる。

以上の様に、BL-13A に設置された高分解能内殻光電子分光システムを用いると、内殻準位シフトやピーク幅を数 10 meV 程度の精度で観測し議論できるので、基板の表面状態を定量的に研究することができる。吸着による基板の電子状態変化だけではなく、温度に依存した表面構造相転移なども研究対象になると考えられる。

3. 高分解能内殻光電子分光で観た吸着分子と有機薄膜

高分解能内殻光電子分光は元素を特定した分光であるので、吸着分子の状態分析に向いている。ここでは、BL-13A に設置された光電子分光システムを用いた例をいくつか示す。

図3は、Pt(997) に吸着させた CO 分子の C 1s 光電子スペクトルである [7]。Pt(997) 表面は、20Å 幅の Pt(111) テラスと (111) ファセットを持つ 1 原子層ステップが交互に現れる良く規定されたステップ表面である。Pt(111) 表面に CO を吸着させるとオントップサイトとブリッジサイトに CO が吸着することが知られているが、Pt(997) ではステップのオントップサイトにも CO が吸着することが赤外反射吸収分光で分かっている [8]。高分解能 C 1s 光電子スペクトルでも 3 本のピークが観測される。帰属は図中に示した。

図4は、(a)Rh(111) 清浄表面および、(b) 水素をあらかじめ飽和吸着させた Rh(111) 表面にシクロヘキサン (C₆H₁₂) を飽和吸着させたときの高分解能 C 1s 光電子スペクトルである [9]。水素修飾により金属表面の電子状態が変わり（不活性になる）、C 1s が低結合エネルギー側にシフトしたことがわかる。並行して行った価電子帯光電子分光と合わせて判断すると、シクロヘキサンの分子軌道のアラインメントが浅いエネルギー側へ全体にシフトしたことがわかった。また、図4(a)のピークはいくつかのショルダー構造が観測され、2つのコンポーネントとそれぞれの振動構造でフィッティングすることができる。この表面の STM 観察を行うと、輝度の異なる分子像が観察された。これらの結果から、Rh(111) 清浄表面に飽和量吸着したシクロヘキサンには、2種類の吸着状態があることが分かった。

以上の様に高分解能内殻光電子分光を用いると、吸着サイトや状態の違いを分解することが可能になる。

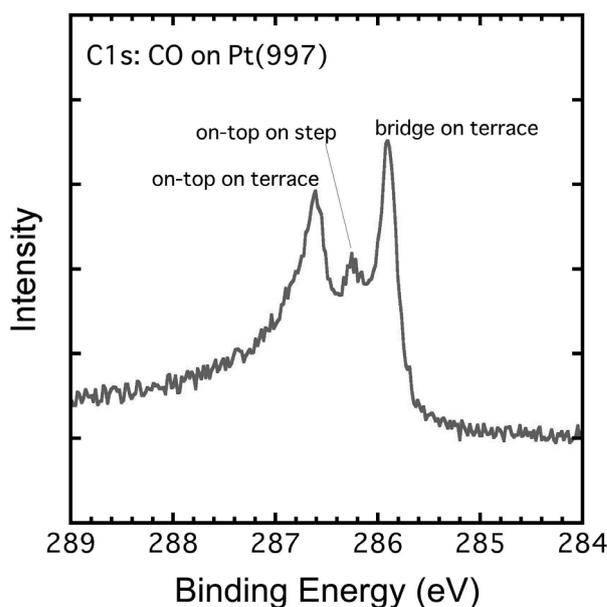


図3 Pt(997) に吸着させた CO の C 1s 光電子スペクトル [7]。hv=380 eV, 90 K, BL-13A における測定。

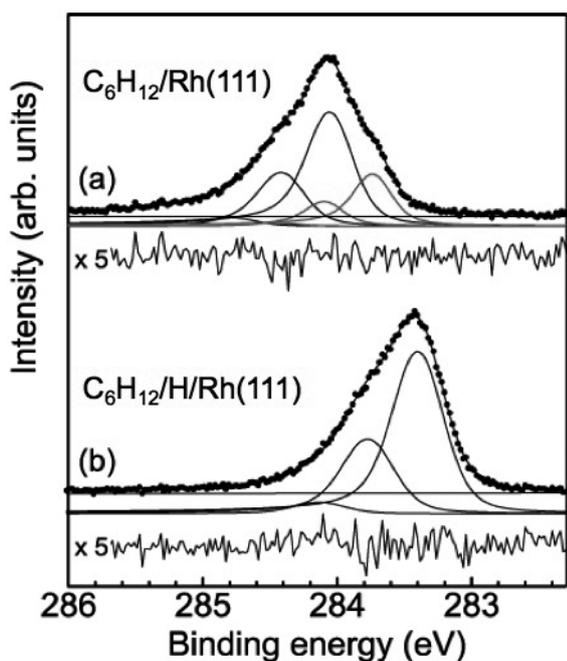


図4 Rh(111)に飽和吸着させたシクロヘキサンのC 1s光電子スペクトル [9]。 $h\nu=380$ eV, 90 K, BL-13Aにおける測定。

他にも、Phoibos100システムを用いて、金属表面に吸着した有機アクセプター分子およびドナー分子の化学状態や、Si(111)-H表面に液相化学反応で結合させた有機分子の表面分析を行っている。後者の実験では、PFの化学実験室を活用した。化学薬品、合成用ガラス器具、ポータブル・グローブボックスを持ち込んでSi(111)表面を有機分子で化学修飾し、すぐにサンプルをPhoibos100システムに設置したロードロックチェンバーから本チェンバーに移送し分析を行った。表面汚染をさけるためには操作をできるだけ手際よく行い、ロードロックチェンバーの排気はノンオイルのドライポンプとターボポンプで排気することが肝要であった（油回転ポンプを粗排気に用いると確実に表面が汚染される）。

一方、SES200を用いた内殻光電子分光実験では、このシステムの機動性を活かして、トピカルなサンプルを対象として他の研究室との共同研究を進めている。具体的には、米ノースウェスタン大学 Hersam 研・群馬大学 M. Z. Hossain 博士とのグラフェン表面の化学反応、物性研究所リップマー研・小森研との可視光応答光触媒 Rh ドープ SrTiO₃ の分析と表面化学反応、北陸先端科技大学高村由起子研とのシリセン表面の化学反応などである。これらの成果は投稿中・投稿準備中のものが多く、ここで具体的な結果を示すことを控えるが、近い将来別の機会があれば報告したいと考えている。

謝辞

BL-13Aを管理運営されているPFスタッフの方々、特に間瀬先生と技術職員の豊島さん、田中さん、菊地さんおよびソフトウェアを作成していただいている永谷さんに感謝したい。SES200システムの立ち上げと整備では、多大なご尽力をいただいている東工大の小澤さんに感謝したい。また、BL-13へのPhoibosシステムの設置・立ち上げと運転には吉信研のメンバーが献身的に働いてくれた。

引用文献

- [1] J. Yoshinobu, Prog. Surf. Sci. 77, 37 (2004); 吉信淳, 固体物理 39, 631 (2004).
- [2] 赤木和人, 常行真司, 吉信淳, 表面 .47, 348 (2008).
- [3] S. Machida, M. Nagao, S. Yamamoto, Y. Kakefuda, K. Mukai, Y. Yamashita and J. Yoshinobu, Surface Science. 716, 532 (2003).
- [4] E. Landemark, C. K. Karlsson, Y.-C. Chao and R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. Lett. 69, 1588 (1992).
- [5] A. Baraldi et al. Phys. Rev. B 67, 205404 (2003).
- [6] S. Doniach and M. Sunjic, J. Phys. C3, 285 (1970).
- [7] S. Shimizu, S. Yoshimoto, K. Mukai and J. Yoshinobu, in preparation.
- [8] J. Yoshinobu, N. Tsukahara, F. Yasui, K. Mukai and Y. Yamashita, Phys. Rev. Lett. 90, 248301 (2003).
- [9] T. Koitaya, S. Yoshimoto, K. Mukai and J. Yoshinobu, in preparation.