

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 19 年度

修士論文

金属表面上のトリス (8-ヒドロキシキノリン)
アルミニウムの吸着構造と電子状態

2008年1月29日提出
指導教員：高木 紀明 准教授



66112 : 片山 覚嗣

第 1 章 序論 4

第 1 節 はじめに 4

第 2 節 有機・金属界面の電子状態 5

第 3 節 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) 8

第 4 節 本研究の目的 15

第 2 章 実験 17

第 1 節 超高真空装置 17

第 2 節 電極表面の清浄化 17

第 3 節 HREELS (High resolution electron energy loss spectroscopy) 19

第 4 節 STM (Scanning Tunneling Microscopy) 20

第 5 節 Alq_3 の蒸着 24

第 3 章 測定原理 26

第 1 節 STM 26

第 1 項 STM とトンネル電流 26

第 2 項 STM の仕組み 28

第 3 項 STS (Scanning Tunneling Spectroscopy) 30

第 2 節 HREELS 33

第4章 Au(111)面上における Alq₃ の吸着状態 __ 37

第1節 Au(111)清浄表面の構造と電子状態..... 37

第2節 Alq₃ 吸着表面の HREELS 測定..... 42

第3節 Alq₃ 吸着表面の STM 測定..... 48

第5章 Ag(111)面上における Alq₃ の吸着状態 __ 55

第1節 Ag(111)清浄表面の構造と電子状態..... 55

第2節 Alq₃ 吸着表面の STM・STS 測定..... 57

第6章 Al(111)面上における Alq₃ の吸着状態 __ 63

第1節 Al(111)清浄表面の構造と電子状態..... 63

第2節 Alq₃ 吸着表面の STM・STS 測定..... 64

第3節 Alq₃/電極界面の構造と電子状態比較..... 69

第7章 まとめ _____ 72

第1節 本研究のまとめ..... 72

第2節 今後の展望..... 73

謝辞 _____ 74

第1章 序論

第1節 はじめに

この50年エレクトロニクスの発展に伴い、半導体は我々の生活に欠かせないものとなった。特に、集積回路(IC)の高性能化はすさまじく、シリコンを中心とする無機半導体素子では素子を微細化することで応答速度の向上、消費電力の低減、集積度の向上を同時に実現している。

しかしながら、生産プロセスの微細化につれてICの集積度は指数関数的に上昇した結果、この微細化によるトップダウン方式のアプローチは原理、加工技術ともに限界を迎えつつある。例えば、トランジスタのゲート長が5nmほどになるとゲート電圧をかけなくとも、ソース・ドレイン間をトンネル効果によって電流が流れ、トランジスタが制御不能となる。このリーク電流を減らすためにシリコン酸化物に代わる絶縁体が模索されている。また、シリコンにドーピングされている不純物の分布は均一とみなされてきた前提が崩れ、同様のプロセスで作っても、出来上がりに違いが現れ歩留まりが悪くなるといった現象がすでに起こっている。

このような限界を越える取り組みの一つとして、特定の機能を持つ有機分子を組み合わせるボトムアップ方式でのデバイス作成が注目されている[1]。有機半導体は、材料由来の軽量性、柔軟性、耐衝撃性と自己組織化やウェットプロセスを利用することによる低コスト化などが期待されている。また、有機物を用いる利点は、材料を比較的安価に手に入れられ、目的とする性質の分子構造を設計して合成できることである。

近年、有機分子をベースとした電子デバイス実現に向け、様々な機能を持つ有機物が合成されている[1]。

例えば実用段階に入った有機ELディスプレイ[2,3]は、近年急速にブラウン管と取って代わっている液晶ディスプレイと比べて次のような特徴から次世代のフラットパネルディスプレイとして期待されている。

- (1) 自発光型であるため視野角依存性がなく、視認性に優れている
- (2) 応答速度が非常に速いため、動画表示に適している
- (3) 構造が簡単であるため、非常に薄く軽くできる
- (4) 製造プロセスが単純であるため、低コストが期待できる

以上の特徴は、液晶ディスプレイがバックライトの光を液晶分子の配向によってさえぎることに対して、有機ELでは分子自体がエネルギー準位を使って光ることによる。さらに、発光に必要な有機層は基材の厚さに比べ無視できるほど薄いので、フレキシブル基板を用いて丸めて収納し

たり、使ったり曲面ディスプレイとして使ったりと応用も期待されている。また、様々な色の発光材料を発光層に混ぜることで白色や任意の色を作り照明として使うことも期待されている。デバイスの原理としての長所に加えて、開発の上でもアドバンテージがあり、有機 EL の発光原理は無機 LED と似ており無機半導体での研究を土台として発展していくことができる。

有機エレクトロニクスは従来の無機エレクトロニクスに取って代わるものではなく、それぞれの利点と欠点を補い合い、更なる発展を促すものである。つまり、全てを有機物で作るわけではないので、有機物と無機物のつなぎ目が必要となる。現在研究されている有機デバイスでも、機能を持たせた有機物以外は金属の電極や配線を用いる。そのため有機・金属界面が生じる。しかし、有機・金属界面の電子構造は未知の部分が多い。基礎的な理解が必要であり、開発へのフィードバックが望まれる。

第2節 有機・金属界面の電子状態

十分な導電性を持つ有機・金属界面では電極から電子やホールが注入される過程が律速段階となる。注入には電極のフェルミ準位や有機分子の分子軌道が大きな役割を果たすと考えられている。この注入律速モデルでは、有機・金属界面に電圧が印加されると、カソード電極から LUMO 軌道へ電子が注入され、アノード電極から HOMO 軌道へホールが注入される。よって電極のフェルミ準位と注入される軌道のエネルギー差は注入障壁と呼ばれ、電荷注入効率に大きく影響している。電荷注入効率の改善は作動電圧の低下などデバイス全体の性能をおおいに向上させる。電荷注入効率を向上させるためには分子軌道と金属の電子バンドの相対的なエネルギー配置が重要となる。そのため有機・金属界面の電子状態の研究は盛んに行われている。

有機・金属界面の電子状態モデルとして図 1.1(a)の様に初期には考えられていた。これは金属と有機分子は接触しても、別々に存在しても、共通真空準位を保ったままであるというモデルである。金属・無機半導体界面では接触時にフェルミ準位が一致するように電荷再分配が起こりショットキー障壁を形成するのに対して、有機物ではキャリアが少ないことや、HOMO-LUMO ギャップが熱エネルギーよりもはるかに大きいため電荷再分配やバンドの曲がり起こらないという仮定である。

1990年代から、有機・金属界面の電子状態を調べるために光電子分光による研究が多数行われた。光電子分光では、光を当てて試料表面の電子を励起し、飛び出してきた電子のエネルギーを測定することでフェルミ準位近傍の電子状態を調べる。これを有機分子に対して行うと HOMO のエネルギー位置を測定することができる。

図 1.2 に金属蒸着膜に対して光電子分光を行った場合と、金属蒸着膜上に有機分子を蒸着して光電子分光を行った場合の模式図を示す。有機分子の蒸着によるスペクトルの変化から、真空準

位差 Δ と金属のフェルミ準位に対する有機分子の HOMO の位置 ϕ_B^p がわかる。真空準位差 Δ は有機分子の蒸着による仕事関数の変化である。 ϕ_B^p は有機 EL デバイスでのホール注入障壁に相当する。この測定手法では電子注入障壁を直接知ることは出来ないが、吸着による有機分子の電子状態の変化が小さいという仮定の下で、ホール注入障壁と有機分子の HOMO-LUMO ギャップを合わせて電子注入障壁を見積もることができる。

これらは 1999 年 H.Ishii らによってまとめられ、この図 1.1(a) のモデルは図 1.1(b) のように修正された[4]。図 1.1(b) のモデルは光電子分光の研究で明らかにされた真空準位差 Δ が含まれている。真空準位差 Δ は様々な有機・金属界面に対して測定され[4,5]、この真空準位差 Δ モデルは広く認識された。

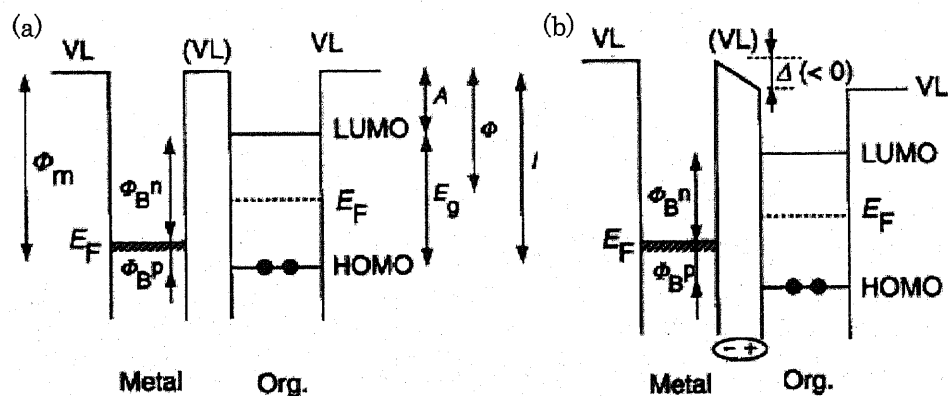


図 1.1 有機・金属界面のモデル (a) 共通真空準位 (b) 真空準位差有り

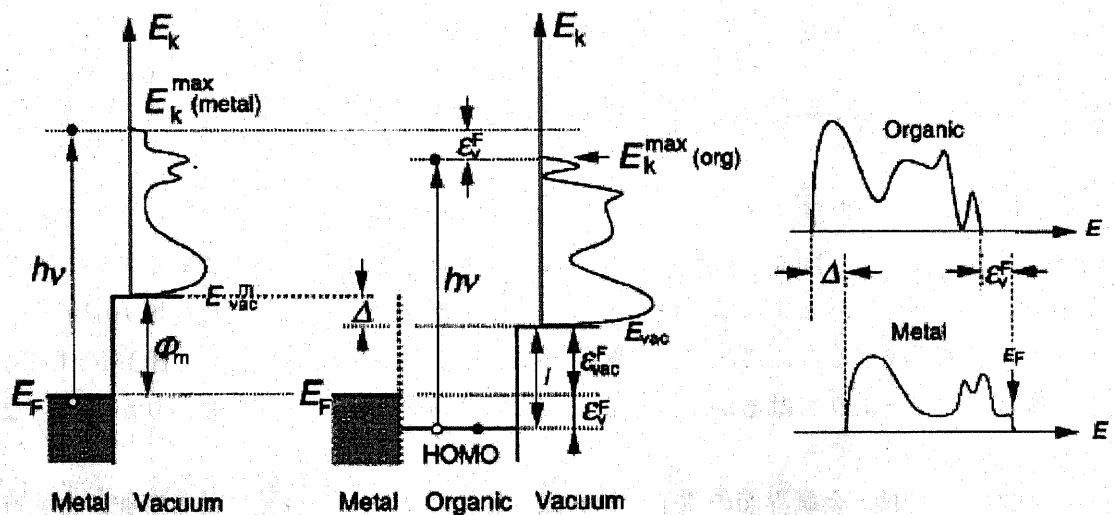


図 1.2 有機分子蒸着前後の光電子分光スペクトルの変化の模式図

多くの場合、有機分子の吸着により仕事関数が小さくなり Δ は負の値をとる。そのためこの真空準位差 Δ モデルで考えると、従来よりも電子注入障壁は小さく、ホール注入障壁は大きく見積もられるようになった。

共通真空準位モデルでは仕事関数の小さな電極を用いると電子注入障壁を限りなく小さく、場合によっては障壁を無くすこともできると予想された。そのためカソードでは積極的に低仕事関数の電極が用いられた。しかし真空準位差 Δ モデルでは、電極と有機分子の組み合わせによって Δ が変化するために電極の仕事関数と有機分子の分子軌道から電荷注入障壁を見積もることが困難であった。実際に、仕事関数の小さな電極に対してはホール注入障壁がほぼ一定の値を示すようになることが測定されていた。これはフェルミ準位のピン止めと呼ばれている。

J.X.Tangらは様々な金属蒸着膜上の有機分子の光電子分光測定を行い、真空準位差 Δ を二つの要因から説明しようと試みた[9]。界面での電気二重層の形成(Δ_1)と電子雲のプッシュバック(Δ_0)である(図 1.3)。前者は、有機-金属間でのフェルミ準位差を小さくするために電荷の移動が起こることで説明される。後者は、金属表面から真空方向へ広がっている自由電子の空間分布が、有機分子の蒸着により金属の内側へ押し込まれることで説明される。電子雲の広がりの違いで仕事関数が異なることは、単結晶金属の仕事関数が面指数によって異なることなど良く知られている[10]。

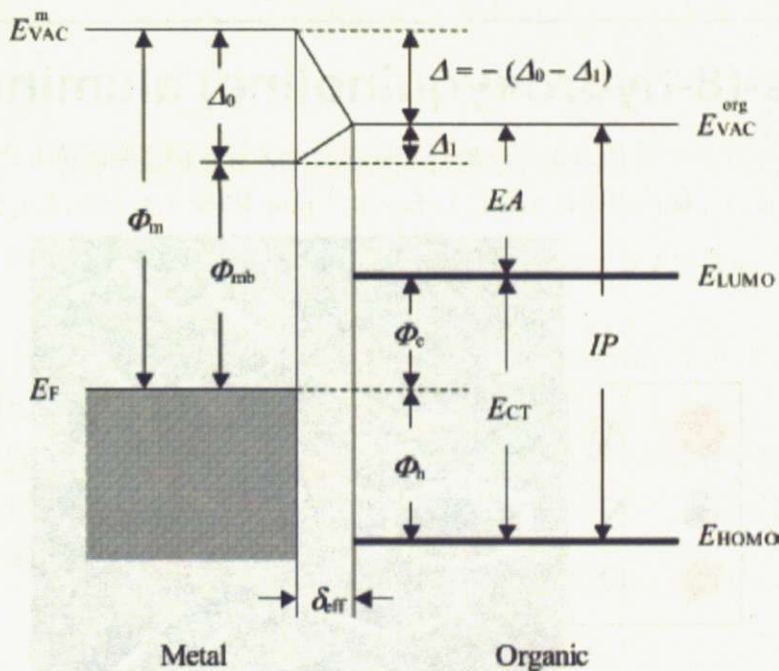


図 1.3 真空準位差についての考察

この考察から、有機分子の吸着によって金属表面の電子分布が変わるため、電荷注入障壁の見積もりに仕事関数を用いることが不適切であるとした。しかし、金属表面の電子雲の広がりを除いた”内部の”仕事関数を得ることは困難である。そのため、代替りの指標として電気陰性度を用いて、ホール注入障壁が電気陰性度とリニアな関係にあることを見出した[5]。

この電気陰性度を用いた電荷注入障壁の見積もりは、無機半導体・金属界面や異なる無機半導体同士のヘテロ界面での電荷注入障壁に対して提案され議論されている[6]。一般的に、電気陰性度の差は、二種類の元素からできる結合の電荷の偏りを表している。この電荷の偏りが大きい場

合はイオン結合と呼ばれる。そのため、界面での電荷の移動は電気陰性度の差と比例するはずである。一方、界面に電気二重層ができるためには界面に局在した電子状態を考える必要がある。金属表面では電子の波動関数は真空側に向けて指数関数的に減少する。界面でも金属側の波動関数が半導体側に染み出していると考えられる。この波動関数の染み出しによって現れる界面準位は MIGS(Metal-Induced Gap States)と呼ばれている[7]。電気陰性度の差によって MIGS に金属の電子が流れ込む度合いが変わり、界面で電気二重層ができるとされている。また、電荷注入障壁(ϕ_B)を電気陰性度の差($\chi_{\text{metal}} - \chi_{\text{semiconductor}}$)に対してプロットした傾きは MIGS の状態密度 D_{MIGS} によると説明される。即ち、次のように表される。

$$\phi_B \propto D_{\text{MIGS}}(\chi_{\text{metal}} - \chi_{\text{semiconductor}}) \quad (1.1)$$

MIGS はフェルミ準位近傍のギャップ中に U 字型と近似できる状態密度を持ち、フェルミ準位では状態密度が小さく、伝導帯近くでは大きな状態密度となる[8]。

有機・金属界面において電荷注入障壁と電気陰性度がリニアな関係で表せることは、有機・金属界面においても無機半導体と同様に MIGS ができていることが予想される。

第3節 tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3)

Alq_3 は、アルミニウムの周りに3つの8-ヒドロキシキノリンが二座配位した錯体である。3つの配位子の配置によって構造異性体が存在し fac 体と mer 体(図 1.4)と呼ばれる。

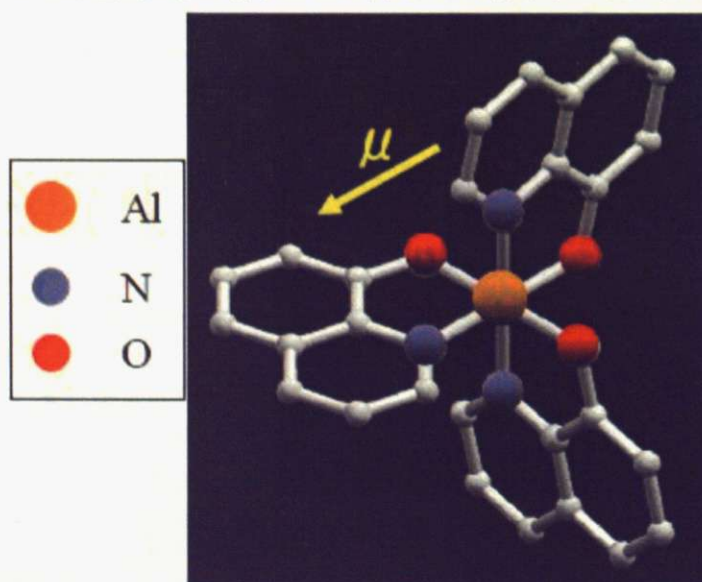


図 1.4 Alq_3 の構造(H 原子は省略)

1987 年 C.W.Tang らは図 1.5 に示す有機 EL デバイスを作成し発光させた[11]。従来からアントラセン単結晶に対して高電圧をかけての電界発光[12]や真空蒸着による有機物の薄膜で 12V の低電圧での発光は確認されていた[13]。しかし、異なる機能を持つ有機薄膜による積層構造により、わずか 10V 程度の印加電圧で 1000cd/m^2 もの発光強度が得られた点が画期的であった。

この研究によって有機 EL 実用化への道が開け、現在のように研究が盛んになった。このデバイスで用いられて以来 Alq_3 は有機 EL 材料として盛んに使われている。このデバイスでは Alq_3 は電子輸送層と発光層をかねている。

Alq_3 は有機 EL の研究の初期から発光分子として期待され使われてきたが、 Alq_3 の発光は黄緑色で、ディスプレイとして使う際には光の三原色である緑からずれた色であるため、最近では直接発光層として利用されることは減っている。しかし電極から注入された電子を輸送する性能に優れ、他に優秀な代替物が少ないこともあり、電子注入層や電子輸送層、発光層のホスト材料として使用されている[2]。

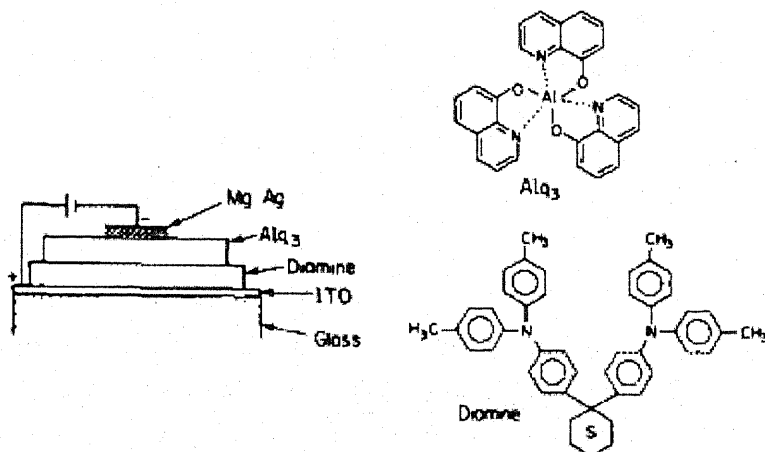


図 1.5 C. W. Tang の積層構造デバイス

Alq_3 は可視光を出す発光層として使えるエネルギー準位を持つ分子であること以外に次の長所を持つ。

- (1) 薄膜で結晶化しにくい、つまりアモルファス性が高い材料であること
- (2) ガラス転移温度が高い材料であること(170°C)

一つ目は、多結晶薄膜は多くの結晶粒界や欠陥が存在するため不安定性の要因と考えられ、長期的に安定に駆動するには均一アモルファス薄膜が良いとされている。二つ目は、人間が活動する様々な環境で変質せずに使うために重要である[2]。

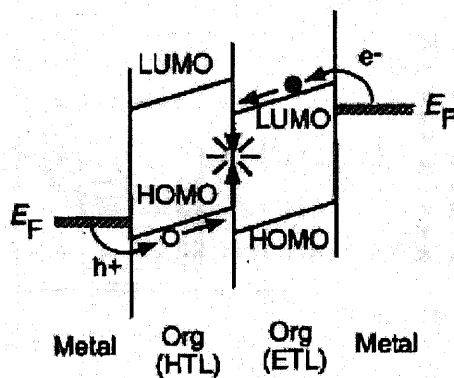


図 1.6 低分子系有機 EL デバイスの概念図

有機 EL デバイスの模式図を示す(図 1.6)[4]。有機 EL デバイスは大きく分けて 3 つの機能を持つ部分に分けられる。それぞれ、電極、電荷輸送、発光である。特に低分子量の分子を用いたデバイスでは、それぞれの機能ごとに異なる物質を用いた層状構造のデバイスを作る。電圧を印加すると、カソード側は電極から電子輸送層(Electron Transport Layer)の LUMO 軌道へ電子が注入され、アノード側は電極から正孔輸送層の HOMO 軌道へホールが注入され発光層へ輸送される。発光層で輸送されてきた電子とホールが再結合し余ったエネルギーを光として出す、というのが発光原理である。

発光原理からもわかるように、これは有機物を用いた LED である。そのため英語では OLED(Organic Light Emitting Diode)と呼ばれる。有機物を用いた発光現象の研究は C. W. Tang らの積層構造デバイス以降の OLED と従来からの有機 EL で原理が異なるが日本ではまとめて有機 EL と呼ばれている。

以下に過去の有機・金属界面での Alq_3 についての研究を紹介する。

第二節でも説明したように、有機・金属界面では界面双極子によって真空準位差 Δ が現れることが知られている。J. X. Tang らは Δ を電荷移動と電子雲の分布の変化と考えたが、一方、M.A.Baldo らは別のモデルを提唱している[14]。彼らは真空準位差 Δ の起源を Alq_3 分子の持つ永久双極子にあると考えた。永久双極子を持つ分子は相互作用により LUMO にガウス分布で近似できるばらつきが生まれることが知られている[15]。これが金属表面に吸着することで金属表面に鏡像双極子が生まればらつきはより大きくなると予測した(図 1.7)。この効果により、金属から Alq_3 への電荷注入障壁は小さくなるという考えである。

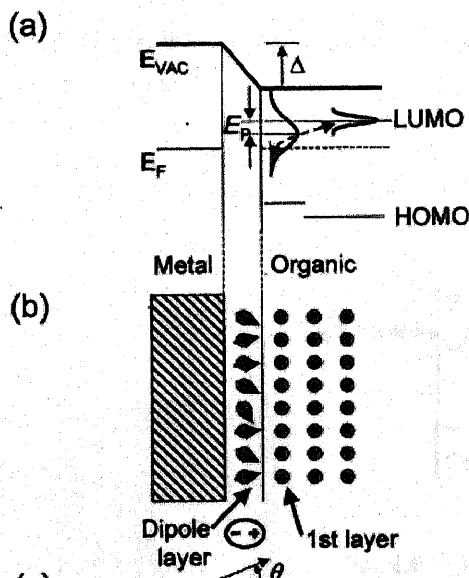


図 1.7 永久双極子により LUMO のばらつくモデル

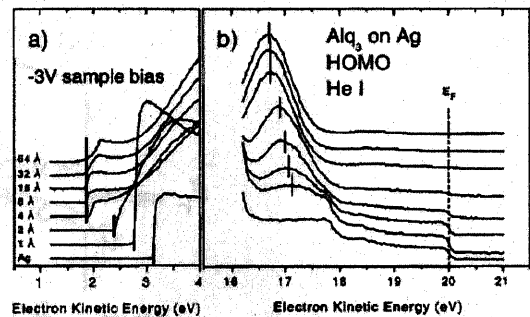


図 1.8 界面での準位の変化

図 1.7 で E_p と描かれているものは金属に吸着したことによる LUMO 位置の変化である[16]。分子がアニオンになる際、周囲の電子分布がその変化を遮蔽するように変化するが、 Alq_3 よりも金属の方が、遮蔽効果が大きいためバルクの状態よりもアニオンの状態が安定して存在できるというものである。この効果は表面第一層目の Alq_3 の HOMO に対して測定されており(図 1.8)、LUMO に対しても同様の効果が現れると考えられている。

Alq_3 では分子軌道や吸着構造についても理論計算も行われている[17,18,19]。 Alq_3 は 3 つのキノリンを持つため、エネルギーの近い分子軌道が 3 つセットで存在する。特に対称性の高い *fac*- Alq_3 では、ほぼ三重に縮退した HOMO を持つと考えられた。実際には、安定化のために構造をゆがめ完全な三回対称ではなくなっているため、3 つの軌道は縮退が解け分裂する(図 1.9)。そのため、この三つをまとめて HOMO と呼ぶグループと、HOMO、HOMO-1、HOMO-2 と呼ぶグループが存在する。本論分では後者の呼び方をする。非占有軌道においても同様に縮退が解け各々のキノリンごとに分子軌道を持つ。混乱を避けるために、3 つの軌道をセットは Alessandro Curioni らの論文[17]に習って、縮退していた状態での HOMO 由来の軌道には(0)、LUMO 由来の軌道には(I)、LUMO+1 由来の軌道には(II)を付けて表す。

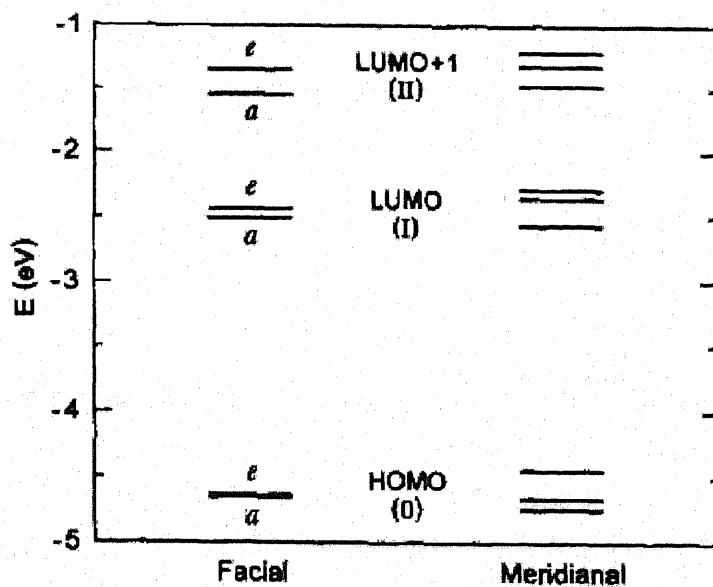


図 1.9 Alq_3 分子軌道のエネルギー準位の計算

これらのフロンティア軌道はそれぞれ異なる特徴的な空間分布を持つ(図 1.10)。HOMO(0)由来の軌道は 3 つのキノリンのフェニル側に分布している。一方、LUMO(I)由来の軌道はキノリンのピリジル側に分布している。そして、LUMO+1(II)由来の軌道は各キノリン全体に広がっている。いずれも中心のアルミニウム原子の周囲には電子分布を持たない[17,18]。

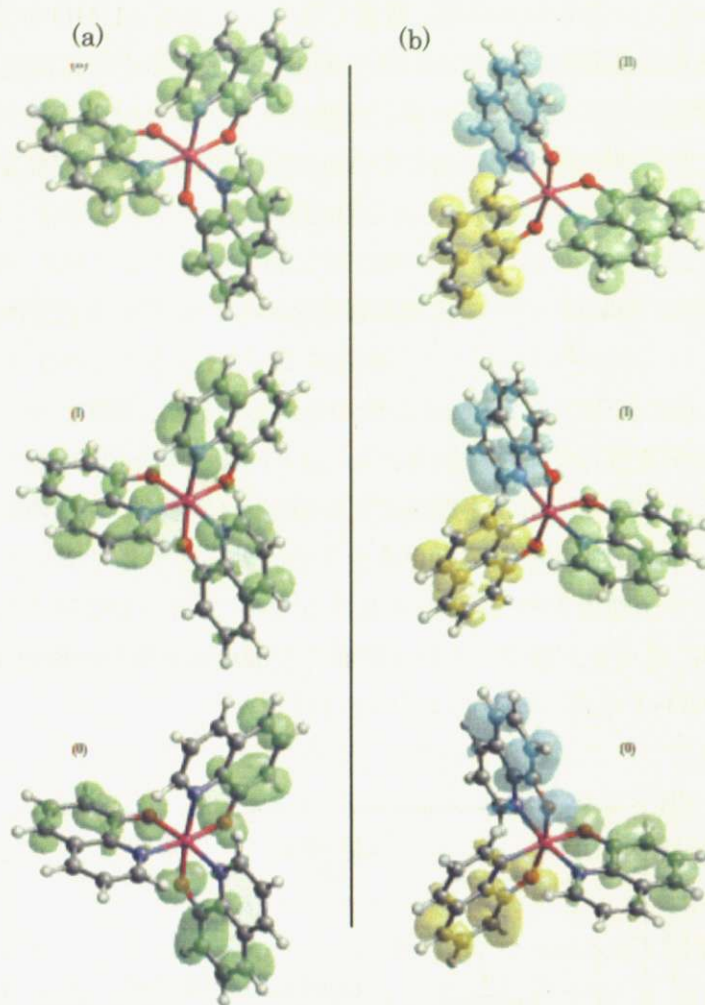


図 1.10 Alq₃ 分子軌道の空間分布の計算(上から順に LUMO+1(II)、LUMO(I)、HOMO(0))
(a) fac-Alq₃ (b) mer-Alq₃)

また、中心のアルミニウム原子はキノリンに電子を渡し Al³⁺となり、キノリンでは受け取った電子が主に酸素原子に局在して δ⁻となる。そのため Alq₃は永久双極子を持つ。特に、酸素原子がアルミニウム原子に対して同じ側にそろった fac-Alq₃では大きな永久双極子を持つ[19]。

アルミニウム表面上の Alq₃の安定吸着構造の計算結果[19]では、吸着サイトと永久双極子の向きの違いによって整理されている。いずれの吸着サイトでも、基板アルミニウム原子と Alq₃の酸素原子の相互作用が安定な吸着に貢献し、永久双極子が真空側を向く吸着が安定であるとされている。この論文では吸着サイトと構造の違いによって、基板のフェルミ準位に対する Alq₃のエネルギー準位が変わることの計算されている。そのため、電荷注入障壁は一意に決まらず、吸着サイトと構造の違いによってばらつくことが予想される。

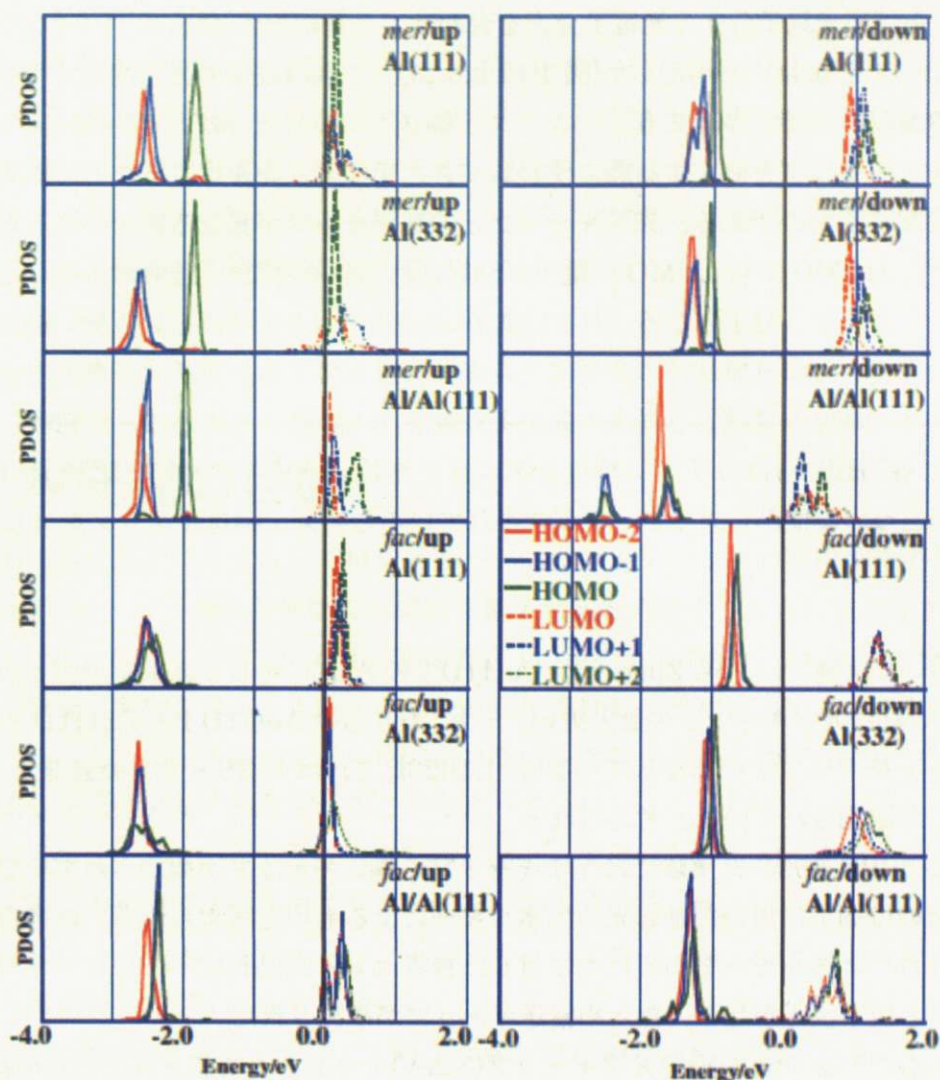


図 1.11 吸着サイトと構造によるエネルギー準位の違い

実際に動いているデバイスの中では、例えば電子輸送層では、分子の LUMO 軌道に電子が入ることで空軌道である本来の電氣的に中性な分子での LUMO 軌道とは少し異なる状態をとると考えられる。本論分では、この軌道を分子に電子が注入されアニオンになった状態での最高占有軌道の意を込めてアニオン準位と呼ぶ。同様に正孔側では HOMO ではなくカチオン準位と呼ぶ。例えば、光電子分光で測定される HOMO はカチオン準位である。電子は、電極からアニオン準位に注入され、アニオン準位を伝って輸送される。そのためアニオン準位について詳しく研究することが重要である。特にアニオン準位とカソード電極のフェルミ準位の差は電子注入障壁と呼ばれ電子の注入効率に大きく影響する。電子注入効率の改善は作動電圧などデバイス全体の性能をおおいに向上させる。

光電子分光などでカチオン準位が精力的に研究されている一方[4,5,9]、アニオン準位について実験による研究は例が少ない。ここでは逆光電子分光(IPES)と二光子光電子分光法(2PPE)による結果を紹介する。

I. G. Hill らは逆光電子分光と光電子分光を合わせて金基板上の Alq_3 のアニオン準位とカチオン準位のギャップを 5.4eV と測定した(図 1.12)[20,21]。これは従来の光学測定で得られていた光学ギャップ(3.2eV)と大きく異なる値だったので、輸送ギャップと呼ばれている。光学測定は無機半導体のバンドギャップを測定する際に使われてきた手法で、光を当てることで価電子帯の電子を伝導帯へ励起するものである。光学ギャップと輸送ギャップが異なる値を与える理由は、終状態の差で前者は HOMO から LUMO に電子が励起された分子となり、後者は十分に離れた位置のアニオン分子とカチオン分子となる。両者は電子・ホール这对を分子内という狭い範囲から引き離す分のエネルギー、つまり励起子の束縛エネルギー分違ってくる。カチオン準位と光学ギャップを足してアニオン準位を見積もる従来の方法より電子注入障壁が大きいことが判明した。

加えて、I. G. Hill らはカチオン準位とアニオン準位のピークには、それぞれ HOMO(0)、LUMO(1)の三つの準位から来るピークが含まれていると考え、輸送ギャップを 4.6eV と見積もった。

2PPE を用いた実験では、W. Zhao らが $\text{Cu}(111)$ 上の Alq_3 に対して 3.8eV のギャップを測定している[22]。これは光学ギャップの値と近い。一方、Ino らは $\text{Au}(111)$ 上と $\text{Cu}(111)$ 上の Alq_3 に対して共に 5.5eV のギャップを測定している(表 1.1)[23]。これは IPES を用いた結果とよく一致し、輸送ギャップが観測されていると考えられる。

このように 2PPE を用いた実験では光学ギャップと輸送ギャップが観測されている。それぞれが観測されたのは測定に用いた励起光のエネルギーによるものと考えられる。前者は分子内励起に十分な大きさのエネルギーであったのに対し、後者は分子内励起に不十分なエネルギーで、電極から分子への電子注入が起こったため輸送ギャップが観測された。

W. Zhao らのギャップ(3.8eV)が光学ギャップ(3.2eV)より大きく観測されているのは、I. G. Hill らの解析と同様に HOMO(0)、LUMO(1)それぞれ三つの準位からのピークがまとまって観測されたためと考えられる。また、I. G. Hill らと W. Zhao らの結果ではアニオン準位より上 1eV にも準位が観測されている。これは、LUMO+3, 4, 5(II)が測定されていると考えられる。

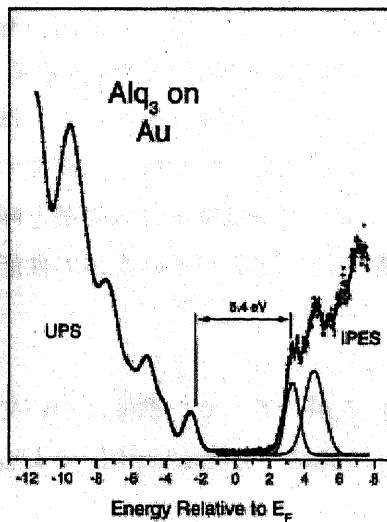


図 1.12 IPES の結果

| Surface | HOMO (eV) | Anion (eV) | Φ (eV) | IP (eV) | EA (eV) |
|---------|-----------|------------|-------------|---------|---------|
| Cu(111) | -2.63 | 2.85 | 3.75 | 6.38 | 0.90 |
| Au(111) | -1.84 | 3.71 | 4.65 | 6.49 | 0.96 |

表 1.1 2 PPE の結果

Au(111)上の結果は、2PPE と IPES でギャップの大きさはほぼ等しいがアニオン準位位置が異なっている。金属蒸着膜を用いた実験とよく規定された表面を用いた実験との差と考えられる。金属蒸着膜を用いた光電子分光の実験でカチオン準位の位置にばらつきが出ているように[9]、膜質によって変化すると考えられるので有機 EL についての理解を深めるためにはより詳細なデータとなる規定された表面での更なる研究が望まれる。

第4節 本研究の目的

第1節～第3節にも述べたように有機分子をベースとするデバイスの実用化や更なる発展をするために、動作特性に深く関わる界面での構造や電子状態を研究することは重要である。有機 EL で説明したように、デバイス中では界面が多数存在し、使われる物質のバルクでの物性に加えて、界面での分子軌道と電極のフェルミ準位の相対的な位置関係が電荷注入に大きく影響していると考えられている。ところが光電子分光を用いたカチオン準位についての研究に比べて、アニオン準位を直接測る研究は少なく推定されるにとどまっていた。

本研究ではアニオン準位がキーとなる電気輸送層として用いられる Alq₃ をよく既定された金属表面に吸着する。本研究では以下のことを目的として実験を行った。

1. 明らかになりつつある光学ギャップと輸送ギャップの違いを、測定例の少ないアニオン準位を多くの金属表面で測定することで示す。
2. 光電子分光ではわからない分子ごとのアニオン準位の違いを、STM を用いて単分子で測定し、分子の吸着サイトや構造による変化を調べる。
3. 電子注入障壁の小さくなる特定の吸着構造と基板の組み合わせを発見し、デバイス開発へ貢献する。
4. カチオン準位で注目されている電気陰性度による整理をアニオン準位でも行い、この整理法の是非を問う。

第1章の参考文献

- [1] J. M. Shaw et al., IBM J. Res. Dev. **45**(2001)3.
- [2] 内田龍男 「図解 電子ディスプレイの全て」 工業調査会
- [3] 吉野勝美 「SCIENCE AND TECHNOLOGY 有機 EL のはなし」 日刊工業新聞社
- [4] Hisao Ishii et al., Adv. Mater. **11**(1999)605.
- [5] J. X. Tang et al., Appl. Phys. Lett **87**(2005)252110.
- [6] C. A. Mead, Solid State Electron. **9**(1966)1023.
- [7] V. Heine, Phys. Rev. **138**(1965)A1689.
- [8] Manabu Kiguchi et al., Phys. Rev. Lett. **90**(2003)196803.
- [9] J. X. Tang et al., Chem. Phys. Lett. **396**(2004)92.
- [10] Herbert B. Michaelson, J. Appl. Phys. **44**(1977)4729.
- [11] C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett. **51**(1987)913.
- [12] W. Helfrich and W. G. Schneider, Phys. Rev. Lett. **14**(1965)229.
- [13] P. S. Vincentt et al., Thin Solid Films **94**(1982)171.
- [14] M. A. Baldo and S. R. Forrest, Phys. Rev. B **64**(2001)0852011.
- [15] A. Dieckmann et al., J. Chem. Phys. **99**(1993)8136.
- [16] I. G. Hill et al., Appl. Phys. Lett. **77**(2000)1825.
- [17] Alessandro Curioni et al., Chem. Phys. Lett. **294**(1998)263.
- [18] A. Curioni and W. Andreoni, IBM J. Res. Dev. **45**(2001)101.
- [19] Susumu Yanagisawa and Yashitaba Morikawa, Chem. Phys. Lett. **420**(2006)523.
- [20] I. G. Hill et al., Chem. Phys. Lett. **327**(2000)181.
- [21] I. G. Hill et al., Chem. Phys. Lett. **317**(2000)444.
- [22] W. Zhao et al., Chem. Mater. **16**(2004)750.
- [23] Daisuke Ino et al. Phys. Rev. B **71**(2005)115427.

第2章 実験

第1節 超高真空装置

実験は2つの超高真空装置で行った。それぞれSTM、HREELSが装備されている。STM測定は大気圧下でも可能であるが、 Alq_3 の吸着状態や電子状態を詳しく測定するためには超高真空下極低温(6k)がより適している。HREELSはその測定自体に超高真空が必要となる。また、より正確な試料表面の状態を測定するため、清浄表面の保持に真空が役立つという側面も持つ。

第2節 電極表面の清浄化

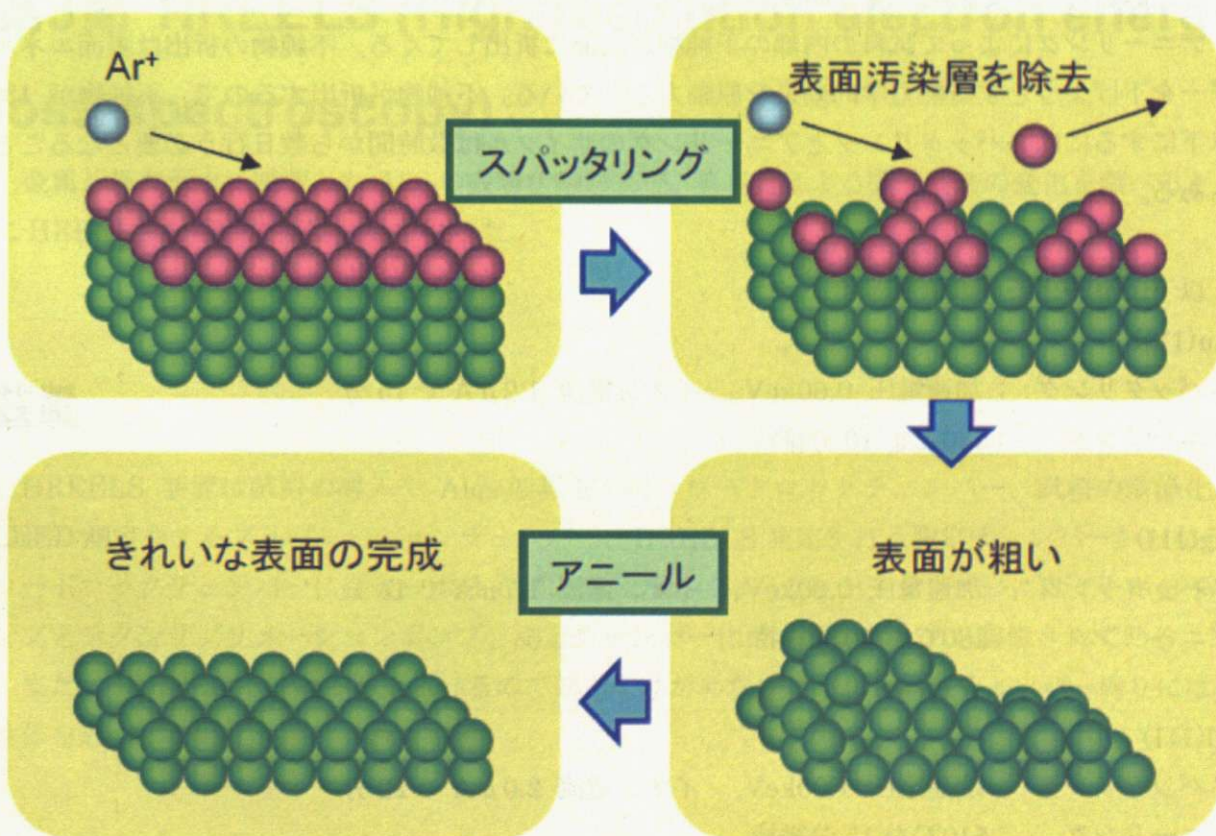


図 2.1 スパッタ・アニールのサイクルのイメージ

使用した試料は単結晶 Au(111)、Ag(111)、Cu(111)面でもいずれも純度 99.999%である。試料表面の清浄化は、イオンスパッタリングとアニーリングの繰り返しによって行った(図 2.1)。[1,2]

スパッタリングとは、固体表面に高エネルギーの粒子が照射されたときに、その粒子の運動量が固体を構成する原子に次々と伝達され、表面近傍の原子に伝達されたときにその原子が表面から真空中に放出される現象をいう。本実験で行ったイオンスパッタ法は、入射粒子に希ガスイオン、特にアルゴンイオンを用いてスパッタリングを行う方法であり、イオン銃を用いて希ガスイオンをつくり、それを固体表面に照射することによって固体表面に吸着した不純物を除去し、清浄化を行う方法である。

スパッタリングの後にアニーリングを行うと、イオンスパッタリングでトラップされた希ガスイオンが除去されるとともに、融点近くまで加熱することによって、傷ついた試料表面原子の再配列が起きて欠陥の少ない理想的な表面を得ることができる。

アニーリングは、試料裏面に配置したフィラメントからの放射熱による加熱と電子衝突加熱によって行った。アニーリング用フィラメントはタングステン($\phi 0.15\text{mm}$ または 0.2mm)を螺旋型やS字型に成形して用いた。

電子衝撃加熱とは、白熱したフィラメントから放出される熱電子を、図 2.2 に示すように試料との間に印加された電圧で加速して試料に衝突させ、電子のもっている運動エネルギーを熱に変換して試料温度を上昇させる方法である。電子衝撃加熱の特徴は、熱放射加熱に比べて供給熱量が熱放射率に左右されないこと、電界分布を工夫すれば特定の部分のみに電子照射ができること、また、試料をフィラメントより高温にできることが挙げられる。

アニーリングによって試料の内部の不純物が表面に析出してくる。不純物の析出は表面エネルギーを下げようとする熱力学的効果を原動力としている。不純物が析出するので、不純物が 1%以下にするにはスパッタリングとアニーリングのサイクルは数時間から数日行う必要となることもある。

以下に清浄化条件の例を示す。

Au(111)

スパッタリング : 加速電圧 0.60keV、イオン電流 $1.2\mu\text{A}$ で 15 分

アニーリング : 530°C を 10 分維持

Ag(111)

スパッタリング : 加速電圧 0.60keV、イオン電流 $1.7\mu\text{A}$ で 15 分

アニーリング : 480°C を 10 分維持

Al(111)

スパッタリング : 加速電圧 1.00keV、イオン電流 $2.0\mu\text{A}$ で 20 分

アニーリング : 510°C を 15 分維持

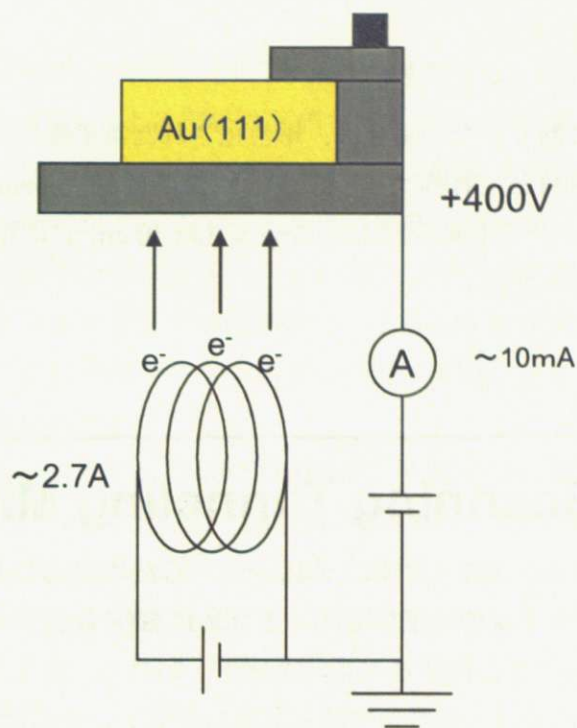


図 2.2 アニーリングの模式図

第3節 HREELS (High resolution electron energy loss spectroscopy)

金属基板表面上に吸着した Alq_3 の吸着状態および、蒸着量による吸着構造の変化を調べるために HREELS を用いて振動分光を行った。

装置

HREELS 装置は試料の導入や Alq_3 の蒸着を行うロードロックチェンバー、試料の清浄化や LEED 測定をするプリパレーションチェンバー、HREELS 測定を行う測定チェンバーからなる。ロードロックチェンバーにはターボ分子ポンプ、プリパレーションチェンバーにはターボ分子ポンプとチタンサブリメーションポンプ、測定チェンバーにはイオンポンプが装備されている。

また、HREELS では電子線を用いるので軌道をゆがめないように、測定チェンバー周りには磁性体を近づけないよう注意されている。

HREELS 測定

今回の実験において特に断りがない場合は、単色化された電子線のエネルギーは 3.5eV 、電子線の試料表面に対する入射角と反射角はともに 60° （鏡面反射、specular angle）である。エネルギー分解能（弾性散乱ピークの半値全幅）は約 5meV （約 40 cm^{-1} に相当する）であった。また、測定は室温超高真空下で行った。

第4節 STM (Scanning Tunneling Microscopy)

単分子レベルでの吸着構造や基板との相互作用を調べるために STM を用いて微細構造を測定した。同時に、吸着構造と電子状態の関係を調べるために STS を行い状態密度のエネルギー分布を測定した。

装置

本研究では、超高真空・極低温・強磁場下で測定可能な STM 装置（ユニソク社製）を用いた。この項では STM 装置の詳細について述べる。

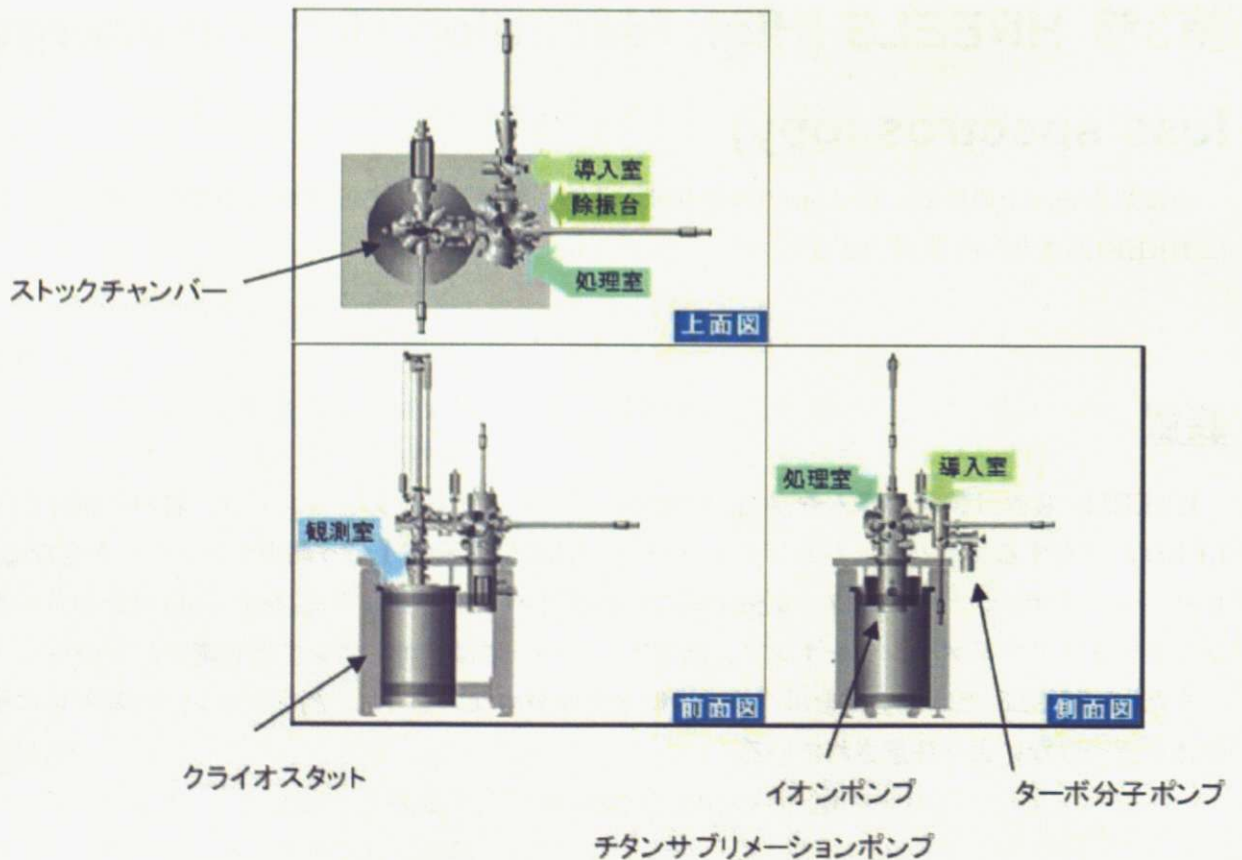


図 2.3 STM 装置の模式図

図2.3はSTMシステムの模式図である。試料や探針を導入するためのロードロックチェンバー、試料の清浄化やAlq₃蒸着、FIMによる探針の評価を行うプリパレーションチェンバー、試料や探針を保管しておくストックチェンバー、STM測定を行うSTMチェンバーの4つで構成されている。ロードロックチェンバーにはターボ分子ポンプ、プリパレーションチェンバーにはターボ分子ポンプとイオンポンプ・チタンサブリメーションポンプのコンビネーションポンプ、ストックチェンバーにもコンビネーションポンプが装備されている。STMチェンバーにポンプは付いていないが、極低温で測定する際は冷却システム自体がクライオポンプとして働いていると考えられるため、測定室は超高真空に保たれている。

STMチェンバーはクライオスタット(CRYOGENIC社製)の中に納まっており、超伝導磁石で最大9 Tの磁場を印加することができる。この超伝導磁石は、液体He温度において超伝導状態になったNbTiのコイルに大電流を流すことによって磁場を作り出す。また、クライオスタットに液体Heを入れて冷却した場合、He残量にもよるが、STMチェンバー内はSTM測定中に安定して6.2Kを保つことができる。これは、実験上非常に重要なことである。第1章で述べた通り、STM・STSは原理的に距離に対して非常に敏感な測定手法だといえる。温度がゆらぐことによって、ピエゾやサンプルホルダーの膨張や収縮が起こると、試料・探針間の距離が変わり得られる信号が変化する。特にSTS測定ではフィードバック回路を切るため、1秒間の間に0.001 K程度以内の温度変化でなければ、安定したスペクトルをとることはできない[2]。

STM・STSは微小信号を検出するためノイズに弱い。機械的ノイズを減少させるために装置全体が除振台に乗っており、STM測定時は除振台を窒素ガスで加圧して浮かして地面から切り離す。また、機械的な回転運動を伴うターボ分子ポンプやロータリーポンプを止めて振動の少ないイオンポンプを使用する。さらに、測定に必要な配管は地面からの振動が入らないように、取り外すなどの対策を行っている[3]。

さらに、STMの検出するトンネル電流はpAオーダーであるために、電気的ノイズを防ぐことも非常に重要である。電源周りを工夫し、STM測定に必要な機器とそうでない機器に分けて、必要な機器にはノイズカットトランスを通して電力を供給し、外部からのノイズの進入を極力減らすようにしている。

測定

測定手順は、試料の清浄化、清浄表面の確認、Alq₃の蒸着、Alq₃蒸着表面の測定のサイクルを繰り返し、データの蓄積と再現性の確認を行った。サイクルの途中で不具合を生じた場合は試料の清浄化に戻ったり、探針を作り直したりした。また、Alq₃の蒸着やSTM測定前にはそれぞれ試料温度が室温、ヘリウム温度になるよう一時間以上置いて行った。

STM測定は 1×10^{-10} Torr以下の超高真空下、6.2Kの極低温で行った。STMのアプローチはピエゾ素子にパルスを加えて行うが、1回あたり512パルス相当に設定し手動で30回ほど粗動を行った後に、1パルスずつ自動アプローチを行った。粗動の際は試料に探針が突き刺さらない

ように注意する必要がある。粗動中試料に交流電圧を加え探針に流れる電流から試料-探針間の静電容量を測定し、安全な距離まで近づけることができる。

STS 測定においては、I-V 曲線と dI/dV 曲線を得た。S/N 比よく微分スペクトルを得るためにロックイン検波法を用いた。直流掃引電圧に微小な交流電圧を加えて、ロックインアンプでトンネル電流の 1 回微分に対応する信号を検出する変調法による測定である。

測定は、探針を測定位置に移動し、フィードバック回路を切断し、バイアス電圧を掃引してトンネル電流を計測する。このとき、試料-探針間距離によって信号が弱すぎてノイズに埋もれたり、近づきすぎて針先の状態が変わったりするので、フィードバック回路切断前のセットポイントを調整する必要がある。

STM 像は、特に断りのない限りトポグラフィイ像である。また、STM の測定条件は図のキャプションに(試料電圧 V_s 、トンネル電流 I 、スキャンサイズ)の順で書いた。STS の探針固定位置も図のキャプションに(試料電圧 V_s 、トンネル電流 I)の順に書いた。

探針の作成

一章でも述べたように、STM 測定で用いる探針は原子レベルで鋭くとなっている必要がある。測定中の調整も必要ではあるが、きれいな測定データが取れるか否かは探針作成時にかかっているため手間をかけて慎重に作成した。

STM 測定で用いる探針は電界研磨により作製した。まず直径 0.3 mm のタングステンワイヤを研磨紙により、表面の汚れや酸化膜を取り除き滑らかにして、さらに超音波洗浄を行う。図 2.4 は電界研磨による探針作製の模式図と化学反応である[4]。2 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液中に、環状に固定した白金ワイヤを液面が表面張力で少し持ち上げるような位置に固定し、その中心にタングステンワイヤを設置する。陽極がタングステンワイヤ、陰極が白金ワイヤになるように電流を流すと陽極のタングステンワイヤの液面付近が集中的に電解研磨される。しばらくすると液面下部分のタングステンワイヤは細く研磨され、重みにより引き伸ばされ切断される。切断後は針先がそれ以上に研磨され鈍くならないよう直ちに研磨が終了される必要がある。電界研磨後は出来上がった探針全体を超純水に浸して NaOH 溶液を十分に洗い流す。最後に残った水分を除去するために、エタノールで軽く洗浄し揮発乾燥させる。大気に晒されていると研磨した探針が再び酸化膜に覆われていくので、手早く真空装置内に入れるようにする。

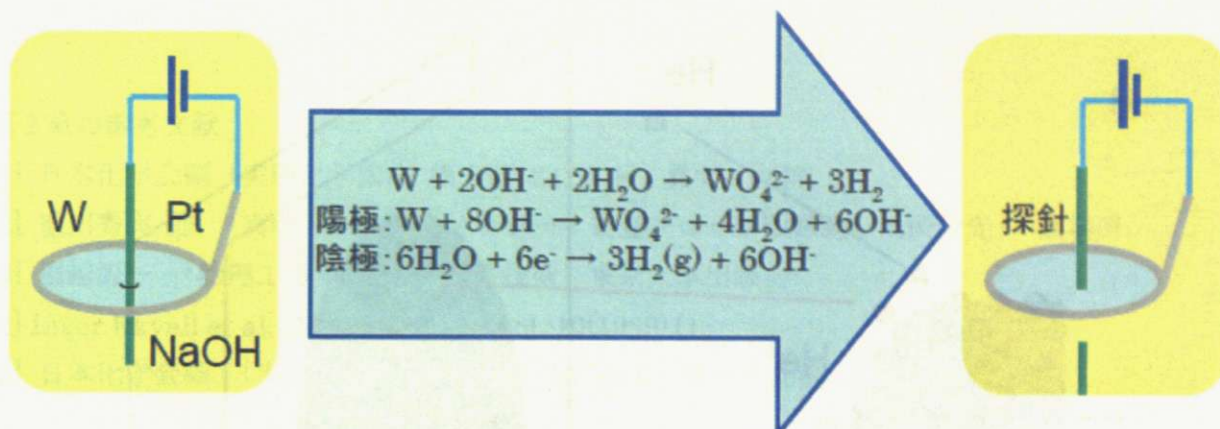


図 2.4 電解研磨による探針作成の模式図と化学反応

さらに電界イオン顕微鏡(FIM: Field Ion Microscope)を用いて、探針の清浄化と評価を行った[5]。図 2.5 は FIM の模式図である。結像ガスとして最も高い分解能の得られるヘリウムを用いた。探針を入れた超高真空チャンバー内にヘリウムガスを 2×10^{-5} Torr 程度になるよう導入した。探針に高電圧を加えると結像ガスが探針表面で分極し、針先表面の突出した原子など電界の高いところで電界イオン化によってイオン化し、スクリーン方向に放射状に加速される。ヘリウムイオンがマイクロチャンネルプレートと呼ばれる二次元の電子増倍管で増倍された後、蛍光スクリーン上に探針表面の原子配列を投影した像が得られる。FIM 観測では針先を評価することに加えて、電解蒸発によって探針表面の酸化膜を取り除くことができる。タングステン探針の FIM 像で、(110)面のパターンが見えるか、少なくとも蛍光スクリーンが光る程度に鋭い探針であることを確認して STM 測定に望んだ。

実際の STM 測定では、測定中に針先の形状が変化してしまうことが往々にある。特にクリーン化しきれていない基板表面上の不純物や蒸着した Alq_3 を走査する際に針を引っ掛けて、針先が変わってしまうことが多い。針の状態の変化は、STM 画像や STS スペクトルの形の変化より推定することができ、ステップやアイランド淵が二重に見えたりする場合には針の状態は良くないと判断できる。

第 1 章で述べた通り、STM や STS のデータは探針の状態に大きく左右され、探針の状態をよく保ち、正確なデータを取れる状態に保つことは、この実験において最も大事なことであった。針の状態を調整する方法として、いろいろな工夫を行った。ひとつとしては、フィードバックの応答を下げた状態で針を高速に走査させることでわざと探針を基板にぶつけて、探針の形状を変化させる方法を行った。この方法では、針を走査しながら針先の変化ができる為に、現在走査している STM 画像を見ながら、リアルタイムに針が良くなったか、悪くなったかがわかる利点がある。(例えば、ステップが二重に見えていたのが、一重に見えるようになると針の状態が良くなったと判断できる。) 但し、探針の形状変化はランダムなので、ぶつかることによって針先がつぶれてしまい、使い物にならなくなってしまう可能性もある。また、針に数 V 程度の短パルス電圧を印加することによって針先の形状変化を期待する方法なども組み合わせて行った。

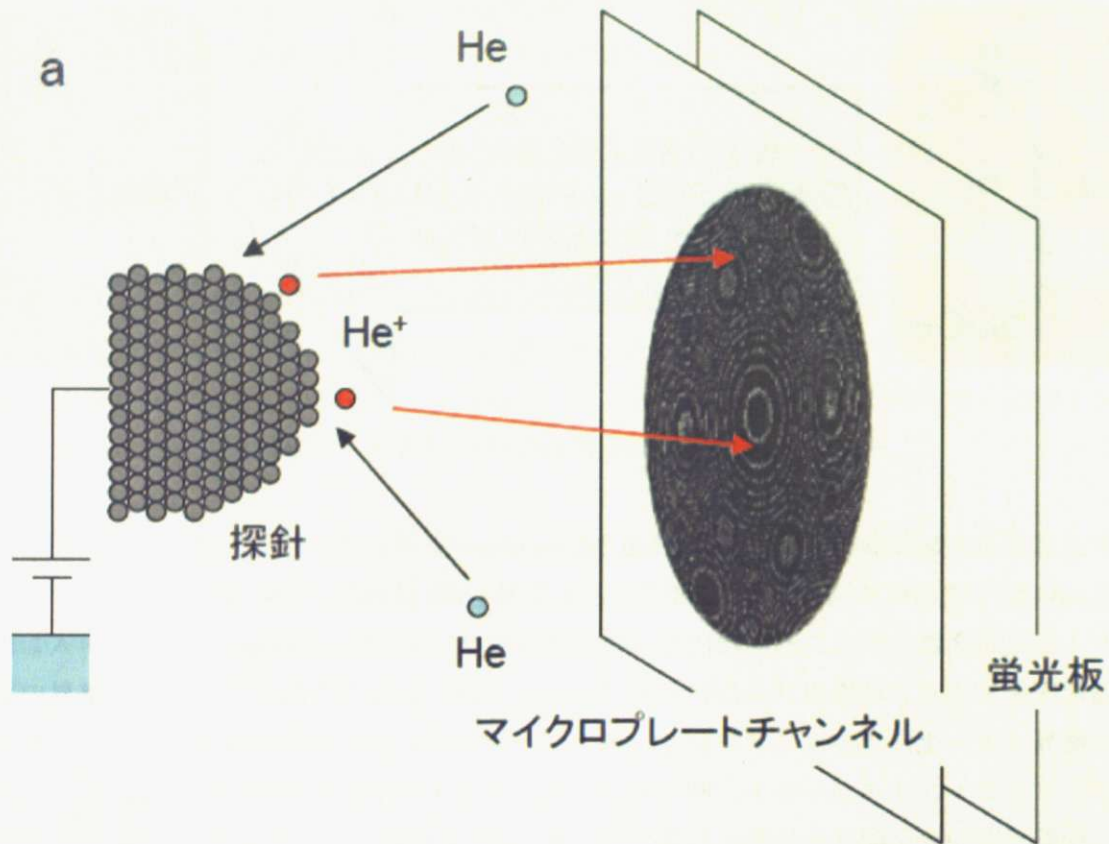


図 2.5 FIM の模式図

第5節 Alq₃ の蒸着

Alq₃ の蒸着は超高真空チャンバー内で試料は室温で行った。Alq₃ はタングステンフィラメントを巻いた筒状のセラミックに詰められ、フィラメントを通電加熱することで Alq₃ を昇華させ試料に蒸着した。加熱温度は K タイプの熱電対を用いておよそ 440K に調整した。吸着量は蒸着時間によって分単位で制御した。

第2章の参考文献

- [1] 日本化学会編「実験化学講座 第5版 24 表面・界面」丸善
- [2] 重川秀実 他 「実戦 ナノテクノロジー 走査プローブ顕微鏡と局所分光」 裳華房
- [3] 堀越源一 「物理工学実験 4 真空技術」東京大学出版会
- [4] Inger Ekvall et al., Meas. Sci. Technol. 10(1999)11.
- [5] 日本化学会編 「実験科学講座 第4版 13 表面・界面」丸善

第3章 測定原理

第1節 STM

STM(走査トンネル顕微鏡)はIBMのGert BinnigとHeinrich Röhrerによって1982年に発明された[1]。固体表面の構造を原子レベルで観測でき、しかも、一つ一つの原子や分子を操作できる画期的な手法である。その後STMの動作機構を利用した一連の装置が開発され、それらの手法は総称してSPM(走査プローブ顕微鏡法)と呼ばれている。この技術の発展により半導体から生体材料まで幅広い分野の材料を対象として、多様な物理量の精密評価が可能になっている[2]。

STMの原理は、量子効果によって流れるトンネル電流を測定し画像化することにより表面形状を表すものである。具体的には、原子レベルで鋭くとがった探針を導電性材料の表面から数ナノメートルの距離まで近づけ、試料と探針の間に電位差を与えることで流れるトンネル電流を測定する。[3]

第1項 STM とトンネル電流

探針を試料と比べ正の電位にした場合は、電子のポテンシャルエネルギーが下がるように、試料から探針へ電子が移動するようなポテンシャル勾配が生じる。この電流が流れるためには、電子が真空領域を通り抜けなければならない。電子は試料中に束縛されていて、電子が出て行くには少なくとも試料の仕事関数ほど(多くの場合は数eV)のエネルギーが必要となる。また、室温での平均熱エネルギーは10meVのオーダーで仕事関数よりも二桁ほど小さいため、熱的励起により電流が流れることは無い。しかし、両者の間隔を1nm程度にすると、電子の波動関数の裾部分が重なり合い、ポテンシャル障壁をすり抜けてトンネル電流が流れるようになる。これは、系の状態が量子力学的効果によって、ある有限の確率で、古典力学ではエネルギー的に許されない経路を経て別の状態に移るという、トンネル効果によるものである。

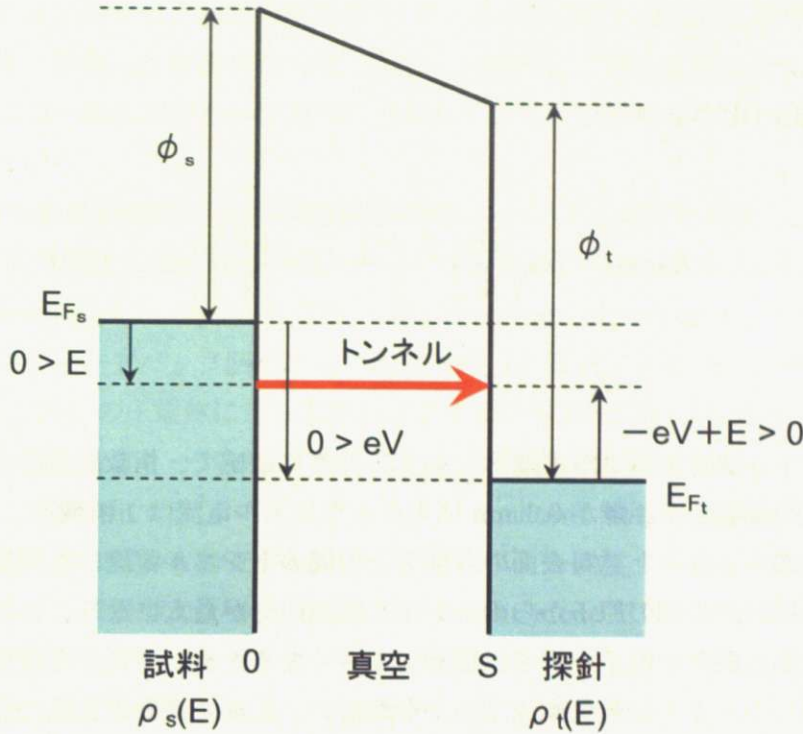


図 3.1 トンネル効果の概念図

単純化された金属のモデルでは、金属中の電子は井戸型のポテンシャルに束縛されている。図 3.1 のように、試料 (s) と探針 (t) 二つの金属が十分に広い平行平板と仮定し (一次元近似)、真空領域をはさんで極めて接近して、その間隔を S 、印加電圧を V 、試料と探針それぞれの仕事関数を ϕ_s 、 ϕ_t とする。試料と探針それぞれのフェルミ準位 E_{Fs} 、 E_{Ft} を基準として測ったエネルギー E の準位にある電子の表面電子状態密度を $\rho_s(E)$ 、 $\rho_t(E)$ とする。両者の間に流れるトンネル電流 I は、弾性的な遷移過程だけを考慮すれば、試料側のエネルギー準位 E にある電子が探針側の準位 $-eV + E$ に移る過程だけが対象になるので、

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(-eV + E) T(E, eV) dE \quad (3.1)$$

と表せる。ここで考えている電子の統計的フェルミ分布は、系が十分低温であるとして 0 K 近似を用いている。また、 $T(E, eV)$ は、トンネル障壁に V なる電位差が印加されているときにエネルギー準位 E にある電子が他方へトンネルする確率である。 $T(E, eV)$ は真空トンネル障壁における傾いた角型ポテンシャルを平坦な角型ポテンシャルで近似すれば、一次元ウェンツェル・クラマー・ブリルアン (WKB: Wentzel Kramers Brillouin) 近似では

$$T(E, eV) \cong \exp\left(-2S \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_s + \phi_t}{2} - E + \frac{eV}{2}\right)}\right) \quad (3.2)$$

で与えられる。

この式(3.2)を式(3.1)に代入すると

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(-eV + E) \exp\left(-2S \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_s + \phi_t}{2} - E + \frac{eV}{2}\right)}\right) dE \quad (3.3)$$

が得られる[2]。

この式(3.3)は、トンネル電流 I が距離 S に対して非常に敏感で、指数関数的に変化することを示している。典型的な場合、距離が 0.1 nm 増えるとトンネル電流は 1 桁減る。

同様に、探針先端の各部分と試料表面の各部分との間のトンネル電流にも同様の距離依存性があると考えると、探針最先端の原子からのトンネル電流成分が最大になり、この原子よりも格子定数分だけ後方にある個々の原子の寄与は極めて小さくなるため、そのような原子の数が多くてもトンネル電流成分の大きさは最先端原子にかなわない。結局、探針の先端の原子以外での電子のやり取りは無視でき、検出されるトンネル電流のほとんどは探針試料間の最短距離で決定することになる。

STM では、探針と試料間を流れるトンネル電流が距離に対して指数関数的に変化することを利用して、特に、探針先端が原子 1 個からなる理想的な状況では、電子のトンネル過程がその原子に局在する原子軌道を通して起こると考えられるため、空間分解能が高くなり、表面の原子一つ一つを観測することができる。

STM では、トンネル効果を利用するためにレンズを必要とせずに、垂直方向 0.1 \AA 以下、水平方向 1 \AA という非常に高い分解能が得られている。レンズを用いた光学顕微鏡では分解能は波長で制限されるため、光学顕微鏡や超音波顕微鏡ではたかだか数千 \AA にとどまる。また、真空中でなくてもトンネル効果以外による電子の移動を無視できるトンネル障壁が働く環境であれば STM は使用できるため、空気中、ガス中、液体のような環境下においても、原子分解能が得られる。

第2項 STM の仕組み

図 3.2 は STM 回路の概略図である。装置には、探針や試料に振動が伝わり衝突することがないように工夫がなされている[2,3]。最も簡単な方法としては、装置をシート状のゴムの上に乗せて振動を減衰させたり、バネでつるしたりすることで除震を行っている。大掛かりなものでは、装置の乗っている床と建物の床を切り離し振動が伝わらなくする。他にもガスの圧力で装置を持ち上げ振動を伝わりにくくしたり、装置の大きさや材質に気を使い、周囲のノイズと共鳴しないようにしたりする。

探針を極めて正確に動かすためには圧電体(ピエゾ素子)が用いられる。圧電体はかかる電圧に応じて伸縮し、非常に精密に位置決めが可能である。一般的に、装置は探針を x, y 方向へ動かすための圧電体と z 方向へ動かすための圧電体に分かれていて、探針は z 方向へ動かすための圧電体に取り付けられている。

STM 測定では探針試料間にバイアス電圧を印加してトンネル電流を計測し、局所的な構造情報を引き出す。測定方式として、電流一定モード (constant current mode) と高さ一定モード (constant height mode) の二通りがある(図 3.3)。constant current mode では、トンネル電流が一定になるようにフィードバック回路により垂直方向 (Z 方向) の圧電体の伸び縮みを制御し、面内方向 (X, Y 方向) の圧電体に走査電圧を加えて探針を表面に沿って 2 次元的に走査する。 Z 方向の圧電体に印加するフィードバック電圧変化から探針-試料間の距離を求め、それを 2 次元の場所の関数として画像化する(トポグラフィー像)。constant height mode では、探針-試料間の距離を一定にしたまま探針を走査する。表面の形状により変化するトンネル電流を計測し 2 次元に画像化することで表面形状を得る。constant height mode では、constant current mode に比べて早い速度で探針を走査できるので、表面で起こる動的過程、吸着分子の表面拡散、表面反応による構造変化、等を時間の関数として追跡する際には便利である。しかし constant height mode では、トンネル電流を定量的な距離情報に変換するのが困難なため、構造を詳細に測定するには不向きである。constant current mode は、探針-試料間の距離から表面構造の高さ情報を定量的に引き出すことが可能である。このため、constant current mode がよく用いられる。

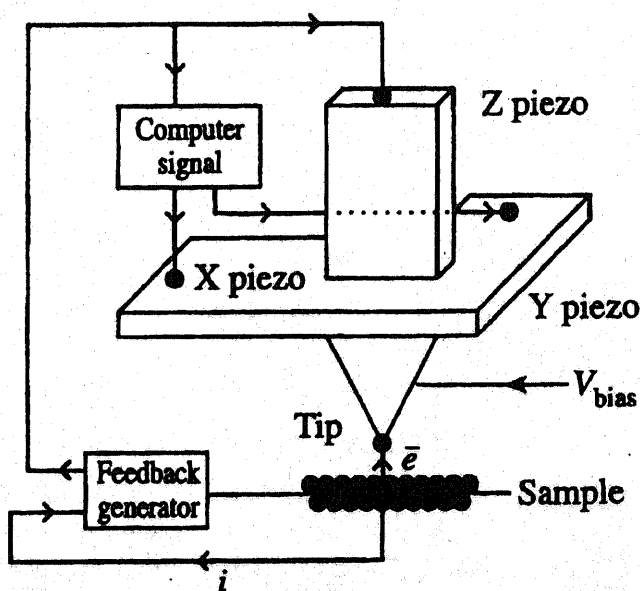


図 3.2 STM 回路の概略図

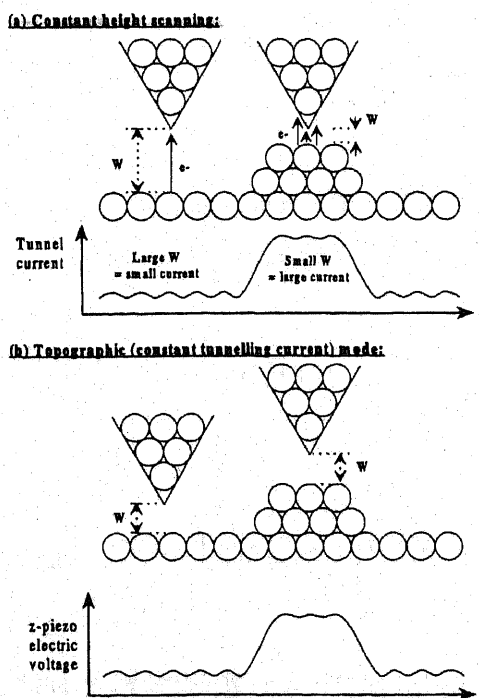


図 3.3 二つの測定方式

第3項 STS (Scanning Tunneling Spectroscopy)

STS(走査トンネル分光法)は、試料と探針の間に印加するバイアス電圧を変化させ、対応するトンネル電流の変化を測定することにより表面電子状態のエネルギー分布を調べる手法である。本項では、局所構造に対する電子状態計測法の基礎となる STS について述べる[2]。

図 3.1 のように、探針-試料間にバイアス電圧を加えるとフェルミ準位に差が生じ、差の部分からの寄与を加えた形でトンネル電流が流れる。したがって、トンネル電流を印加電圧 V_s で微分して得られる曲線は、表面電子状態密度を反映した構造を表すものと考えられる。そこで、式(3.1)を印加電圧 V_s で微分すると、

$$\frac{dI}{dV_s} \propto e\rho_s(eV_s)\rho_t(0)T(eV_s, eV_s) + \int_0^{eV_s} \rho_s(E)\rho_t(-eV_s + E) \frac{dT(E, eV_s)}{dV_s} dE \quad (3.4)$$

を得る。いま、 V_s がトンネル障壁に比べて十分に小さい範囲だけを考えると、 $T(eV_s, eV_s)$ は一定であり、第 2 項はほぼ 0 とみなせる。この式の第 1 項は ρ_s に比例するので

$$\frac{dI}{dV_s} \propto e\rho_s(eV_s) \quad (3.5)$$

となる。 V_s がトンネル障壁に比べて小さくないときは、トンネル確率 T が印加電圧によって変化する。したがって、表面電子状態密度 ρ_s のエネルギー分布を単純に求められるためには、測定された電流-電圧特性からトンネル確率 T の影響を取り除いた“量”を求める必要がある。そこで式(3.4)を次の様に規格化して

$$\begin{aligned} \frac{dI/dV_s}{I/V_s} &\propto \frac{e\rho_s(eV_s)\rho_t(0) + \int_0^{eV_s} \frac{\rho_s(E)\rho_t(-eV + E)}{eT(eV_s, eV_s)} \frac{dT(E, eV_s)}{dV_s} dE}{\frac{1}{eV_s} \int_0^{eV_s} \rho_s(E)\rho_t(-eV + E) \frac{T(E, eV_s)}{T(eV_s, eV_s)} dE} \\ &= \frac{\rho_s(eV_s)\rho_t(0) + A(V_s)}{B(V_s)} \quad (3.6) \end{aligned}$$

を得る。探針の表面電子状態密度 ρ_t は一定であると仮定しているので、分子の第 1 項は試料の表面電子状態 ρ_s に比例する。他の項、 $A(V_s)$ 、 $B(V_s)$ にはそれぞれ $T(E, eV_s)$ 、 $dT(E, eV_s)$ と $T(eV_s, eV_s)$ の比が含まれているので、 T に起因した指数関数としての振る舞いは打ち消され、 $A(V_s)$ と $B(V_s)$ は V_s に対して穏やかに変化する関数となると考えられる。同様に、トンネル確率 T に起因した探針と試料の間隔 S の依存性も除去できると考えられる。この式(3.6)では、 $A(V_s)$ は求めるべき量 ρ

ρ_s に対して穏やかに変化するバックグラウンドとして残り、一方、 $B(V_s)$ は、区間 $(0, eV_s)$ でトンネル確率の比 $T(E, eV_s)/T(eV_s, eV_s)$ で“重み”をつけた ρ_s の平均であり、式(3.6)の分子 ρ_s を規格化しているとみなされる。結局、 $(dT/dV_s)/(I/V_s)$ を V_s に対してプロットすれば、この曲線は全体として、求めるべき $\rho_s(eV_s)$ の特徴をよく反映したものとなる。この近似は、フェルミ準位近傍の ρ_s がバンドギャップをもつ材料のようにきわめて 0 に近い場合を除き、よく成立することが確かめられている[2]。したがって、数 V にわたって表面電子状態密度のエネルギー分布を表すスペクトルとして、

$$\frac{dI/dV_s}{I/V_s} \propto \rho_s(eV_s) \quad (3.7)$$

を用いることができる。式(3.7)から、トンネル電流を印加電圧で微分し規格化した値が、表面電子状態密度に比例していることが分かる。

ここで STS をふくめたトンネル分光測定 of の注意点を述べる。I-V 特性から表面電子状態を求める式(3.6)では「探針表面の電子状態密度はエネルギーに対して滑らかで特別な構造はもたない」という仮定があるため、得られたスペクトルの議論は近似の範囲を超えてないことに注意が必要である。つまり、実際の測定に用いられる探針の表面電子状態密度は、異なる原子・分子の吸着、原子の配列の構造変化によって、理想的な状態と異なる。実際にトンネル分光で得られるスペクトルの再現性は必ずしも高くなく、特に表面電子状態が未知の場合に、どのスペクトルが真の表面状態密度を反映しているのか判断が難しい。また、探針の先を基板表面にぶつけたり、高電圧を印加して形を変えて測定すると、STM 観察で同じような分解能が得られる探針でも異なるスペクトルが得られることがほとんどである。そのため、STM が測定対象の周辺環境を原子分解能で確認できることを利用して、ステップ・欠陥などの存在しない理想的な環境にある構造に対し、異なる探針 - 試料のセットで同じ測定を行ったりすることでデータを蓄積し、データの再現性を確認することが必要である。

ロックイン検波法

STS 測定においては、I-V 曲線と dI/dV 曲線を得た。S/N 比よく微分スペクトルを得るためにロックイン検波法を用いた。直流掃引電圧に微小な交流電圧を加えて、ロックインアンプでトンネル電流の 1 回微分に対応する信号を検出する変調法による測定である。ここではロックインアンプを用いて微分コンダクタンスを得る原理を説明する。

掃引電圧を微小電圧で変調すると、このとき試料バイアス電圧として印加されるのは

$$V = V_0 + \Delta V \sin \omega t \quad (3.8)$$

となるので、検出されるトンネル電流 $I(V)$ は

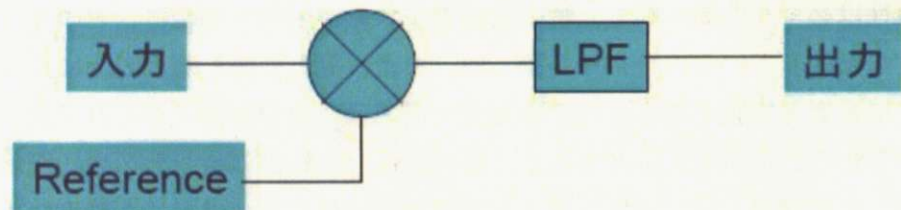
$$I(V) = I(V_0 + \Delta V \sin \omega t) \quad (3.9)$$

と表せ、これを Taylor 展開すれば

$$\begin{aligned} I(V) &= I(V_0) + \left(\frac{dI}{dV}\right) \Delta V \sin \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2I}{dV^2}\right) (\Delta V \sin \omega t)^2 + \Lambda \\ &= I(V_0) + \left(\frac{dI}{dV}\right) \Delta V \sin \omega t + \frac{(\Delta V)^2}{4} \left(\frac{d^2I}{dV^2}\right) (1 - \cos 2\omega t) + \Lambda \end{aligned} \quad (3.10)$$

となる。振動成分 ω の振幅を取り出すことができれば、トンネル電流の微小コンダクタンス dI/dV に対応する信号を得ることができる[2]。

ロックインアンプではこのトンネル電流を入力信号として受け取る。一方、変調電圧を試料バイアス電圧に加えると同時に参照信号としてつなぐ。二つの信号を乗算器に入れ、ローパスフィルター(LPF)で高周波成分をカットすることで入力信号の ω 成分(トンネル電流のコンダクタンス)のみが得られる(図 3.4)。



$$\sin(\omega t + \alpha) \times \sin(\omega t + \beta) = \frac{\cos(\beta - \alpha) - \cos(2\omega t + \alpha + \beta)}{2} \rightarrow \frac{\cos(\beta - \alpha)}{2}$$

図 3.4 単相ロックインアンプのモジュールと数式

しかし得られる ω 成分の信号の大きさは入力信号と参照信号の位相差によって変わるので、位相差を調節して得られる信号を大きくする必要がある。ここで二相ロックインアンプを用いると調節無しに常に最大の信号を得ることができる。二層式ロックインアンプでは参照信号から $\pi/2$ 位相をずらして乗算器へ入れることで \sin 信号を得て、これと \cos 信号を合わせることで極座標での R と θ が得られ、位相差に関わらず ω 成分を得られる(図 3.5)[4]。

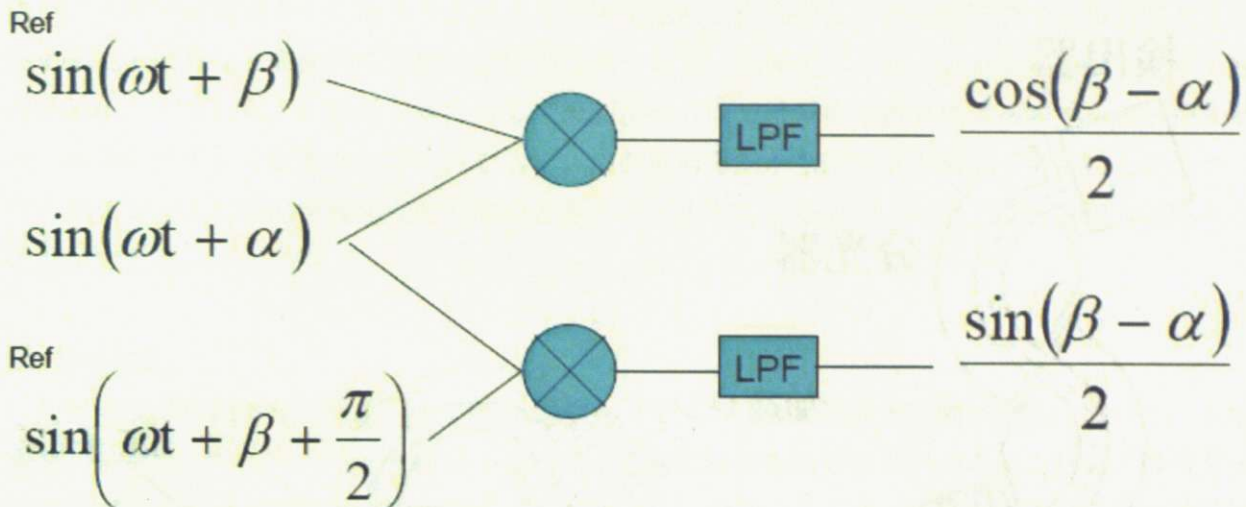


図 3.5 二相ロックインアンプのモジュールと信号

第2節 HREELS

HREELS では、単色化された電子線を固体表面に入射し、散乱された電子のエネルギースペクトルを測定する。弾性散乱した電子はエネルギーを失うことなく検出器に到達するが、散乱の際に表面吸着種の分子振動を励起した電子は、その分子振動励起エネルギーに相当するエネルギーを失い検出器に到達する。HREELS はこの振動励起に伴う電子線のエネルギー損失の値を測定することで、表面吸着種の振動分光を行う手法である。分子の振動励起エネルギーはおよそ数十から数百 meV であり、入射する電子線は 10meV 以下のエネルギー幅に単色化されている必要がある。表面原子構造およびその動力的性質、吸着種間相互作用、表面電子状態などに関する微視的情報が得られる分光法である。電子線を用いるので超高真空中でしか測定できないが、未知の吸着種の同定にもっとも強力な振動分光法のひとつである[5,6,7,8]。

図 3.6 に HREELS の模式図を示した。電子銃から出てきた電子はモノクロメーターを通過することで 10meV 以下の幅にまで単色化される。加速レンズで加速・収束した電子線は試料の表面で散乱する。減速レンズを通り、分光器（アナライザー）スリットに入射した電子はエネルギー値ごとに検出器まで到達し、カウントされる。モノクロメーター、分光器ともに二段構えになっているのは分解能を向上させるためである。

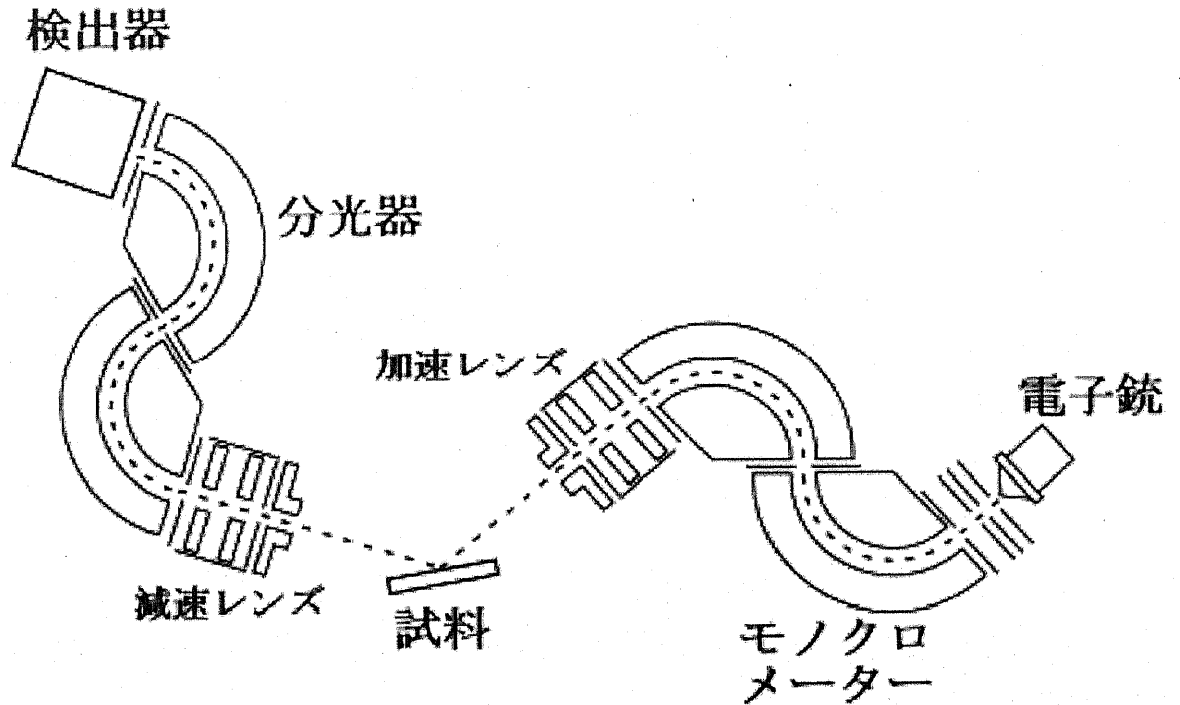


図 3.6 HREELS の模式図

以下に表面での非弾性散乱の際に、電子がエネルギーを損失する過程について述べる。
エネルギー損失の過程は大別して3つある[7,8]。

(a) 双極子散乱

これは分子振動する電荷がつくる電気双極子の揺らぎと入射電子の電場による長距離相互作用を通じて起こる励起過程である。電子が入射され、ほぼ鏡面反射方向に散乱されていく時、入射電子とその鏡像電荷は吸着子近傍に表面垂直方向の電場を形成し、動的電気双極子を励起する。電子は表面における電気双極子とのクーロン力による長距離相互作用により前方散乱される。双極子散乱では、散乱電子の角度分布はほぼ鏡面反射方向 (specular angle) に強い極大をもつ、入射電子エネルギーに対し $1/\sqrt{E}$ に比例して散乱断面積が変化するなどの特徴がある。

電子の応答は吸着子の振動に比べると圧倒的に速いので、高い誘電率をもつ金属や半導体表面上では生じた動的双極子の作る電場は遮蔽され鏡像双極子が基板に誘起される。この場合、入射電子が見る双極子モーメントは表面平行方向では打ち消しあうが、垂直方向の場合にはほぼ倍の大きさとなる。よって電子は吸着子の動的雙極子モーメントの表面垂直方向の成分とのみ相互作用する。これを表面垂直双極子選択則と呼ぶ。

(b) 衝突散乱

衝突散乱は入射電子が吸着原子のイオンコア (核) 近傍で散乱される、短距離相互作用による励起過程である。衝突散乱の場合は、入射電子エネルギーを大きくすると散乱断面積も増加する。また、衝突散乱では短距離相互作用および表面層での散乱電子の角度分布はほぼ等方的である。

よって角度分布測定をおこなうことにより双極子散乱と衝突散乱の識別が可能である。また、双極子散乱とは異なり表面垂直双極子選択則は成立せず、表面平行方向に振動する振動モードも励起される。すなわち、入射電子線に対して鏡面反射方向では双極子散乱によるエネルギー損失ピークの強度が大きく観測されるのに対して、鏡面反射方向からずらすと双極子散乱によるエネルギー損失ピークの強度が鏡面反射方向のときよりも小さくなるので、二つの散乱過程を区別することができる。

(c) 共鳴散乱

共鳴散乱は短距離相互作用による散乱である。電子・吸着分子間の非弾性散乱において、入射電子が特定のエネルギーのときに分子振動が共鳴的に励起されることがある。これは、吸着分子のポテンシャルに入射電子が共鳴的にとらえられ、一時的に負イオンを形成する。再び中性状態に戻る時吸着分子は色々な振動準位に落ち着く。その際、電子は振動励起に対応したエネルギーを失う。共鳴散乱の特徴として、(1)散乱電子は負イオン共鳴状態を反映した角度分布を示す、(2)振動励起断面積が共鳴的に大きくなる入射電子のエネルギー領域が存在する、というものがある。この特徴から、他の散乱過程と区別可能である。

第3章の参考文献

- [1] G. Binnig et al., Surf. Sci. 126(1983)236.
- [2] 重川秀実 他 「実戦 ナノテクノロジー 走査プローブ顕微鏡と局所分光」 裳華房
- [3] Gary Attard and Colin Barnes "Surfaces" OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS
- [4] 遠坂俊昭 「計測のためのフィルタ回路設計」 CQ 出版
- [5] 日本化学会編「実験化学講座 第5版 24 表面・界面」丸善
- [6] Gary Attard and Colin Barnes "Surfaces" OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS
- [7] 西嶋光昭 「表面反応の微視的機構-ナノテクノロジーの基礎-」 アイピーシー
- [8] 小間篤 「表面物性工学ハンドブック」 丸善