

第4章 Au(111)面上における Alq₃ の吸着状態

Au(111)表面は不活性な表面であるため分子が吸着によって変化することが少なく、電極上の分子の研究でよく用いられる。また、マイカの上に金を蒸着することで容易に Au(111)表面を出すことができるので、真空蒸着できないような分子の自己組織化膜(SAM)の研究でも用いられる。

第1節 Au(111)清浄表面の構造と電子状態

金は面心立方格子をとる金属の(111)面で唯一室温での表面再構成を行う金属である[1,2]。図4.1は、Au(111)表面のSTM像である。このSTM像にあるようにAu(111)の表面はジグザグ模様であるためヘリングボーン構造と呼ばれる。構造の特徴は20~25nm周期で120°に曲がる二本一組である、屈曲点には二種類あり交互に現れる等である。この構造は $22 \times \sqrt{3}$ 周期の表面再構成を基本とし(図4.2)、三つの作用から説明される。一つ目は、表面原子はバルク原子に対して配位している原子が少ないために電子密度が小さくなっており、これを大きくするために原子間距離を短くし密になろうとする作用。二つ目は、表面原子が下地となる原子の作るポテンシャルの最小になる位置を取ろうとする作用。三つ目は、これら2つの作用を満たしながら全体として安定な構造となろうとする長距離相互作用である。

$22 \times \sqrt{3}$ 周期の表面再構成では、一つ目の作用はバルクで22原子分のスペースに23原子が入ることで満たしている。 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向に4.6%収縮していることになる。金が面心立方格子をとることからもわかるように、下地に対してfccサイトがポテンシャルが小さい。また、下地を一層しか考えない場合なら、hcpサイトも同様に安定なサイトである。二つ目の作用により、表面原子はfccサイト、hcpサイト、その他のサイトという順に多く存在することになる。三つ目の作用により、表面再構成の周期や形が決まる。表面原子はfccサイトとhcpサイトを主に占め、その遷移領域が畝として現れる。周期の中でfccサイトの方がわずかに安定であるためhcpサイトを占める原子よりも多く存在する。このためヘリングボーン構造は二本一組に見える。

$22 \times \sqrt{3}$ 周期の表面再構成を基本としてヘリングボーン構造はできているが、 $22 \times \sqrt{3}$ 周期の表面再構成は $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向にのみ収縮しているため、ひずみが生まれる。このひずみを等方的にするようにジグザグに曲がる。そのため、ひずみを緩和する要因が加わるとジグザグの周期が代わる

ことが知られている。ヘリングボーンは面心立方格子(111)面が三回対称であることを反映して成す角 120° で三方向に伸びる。

最後に屈曲点について述べる。屈曲点は二種類あるように見えるが、できる仕組みは同じである。図 4.3 のように fcc サイトから hcp サイトへ移る時のバーガーズベクトルに違いにより 2 つの畝は x、y の二種類が生まれる(図 4.3)[3]。y の畝はバーガーズベクトルが一方向であるため屈曲点において滑らかに曲がるが、x の畝はバーガーズベクトルの方向が異なるために滑らかに接合できなくて屈曲点において曲がり角方向に飛び出す。そのため x y が近づく屈曲点と、x y が離れる屈曲点が生まれる。

ヘリングボーンの屈曲点には様々な原子、分子が吸着することが知られており、ナノドットを作る基板として使われている[4,5]。

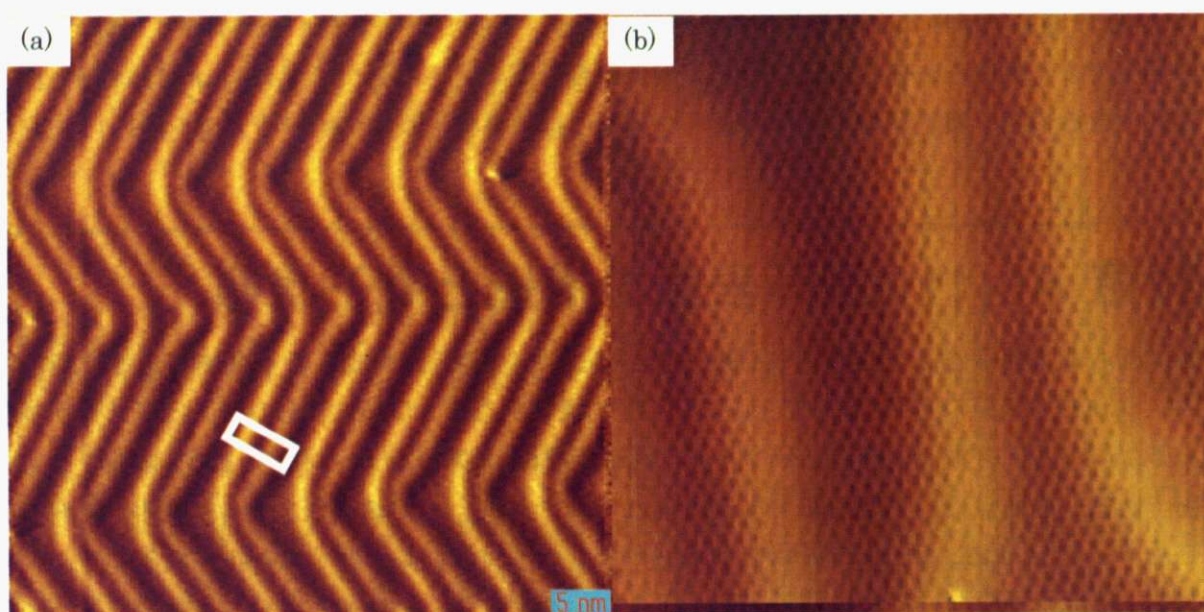


図 4.1 (a) ヘリングボーン構造 ($V_s = -0.50$ V, $I = 0.50$ nA, 40 nm \times 40 nm)
 (b) $22 \times \sqrt{3}$ 構造原子分解能 ($V_s = -202$ mV, $I = 0.5$ nA, 9.5 nm \times 9.5 nm)

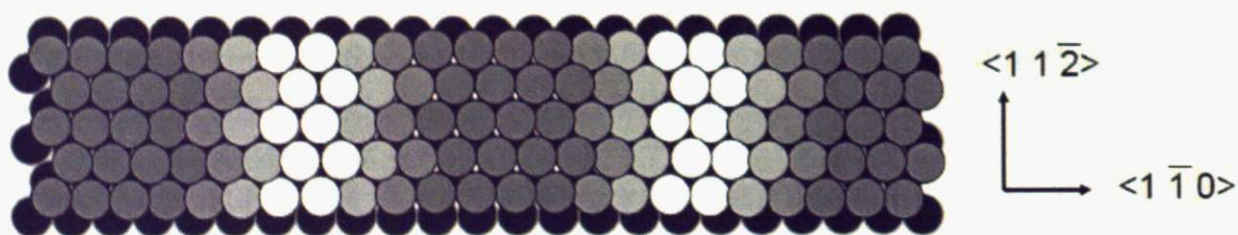


図 4.2 Au(111)表面再構成

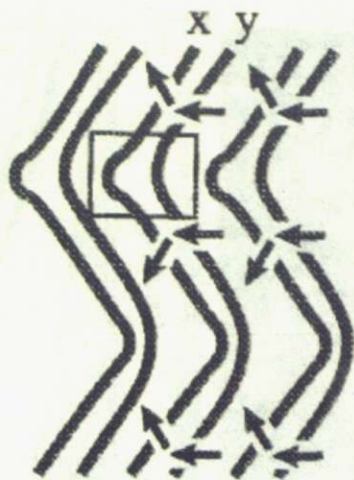


図 4.3 バーガーズベクトル

Au(111)表面ではショックレー型の表面状態が存在することが知られている[6]。電子が金属表面から僅かに外に出ていると金属内部に鏡像電荷を感じてクーロン力により金属側に引かれる(図 4.4)。このとき、このときある確率で電子が金属に入らず跳ね返されるとする。さらに両サイドで境界条件を満たす時、この表面状態が生まれる。金の場合、Au(111)表面方向、つまり Γ 点からL点方向を見たときにバンドギャップがあることによってこの表面状態が生まれる[7]。

図 4.5 は光電子分光による研究である[8]。ショックレー型の表面状態は表面垂直方向に出て行くことも入っていくこともなく表面近傍に局在する。表面平行方向には制限がないので二次元の自由電子として振舞う。そのため、光電子分光での測定結果もパラボリックな分散を示している。

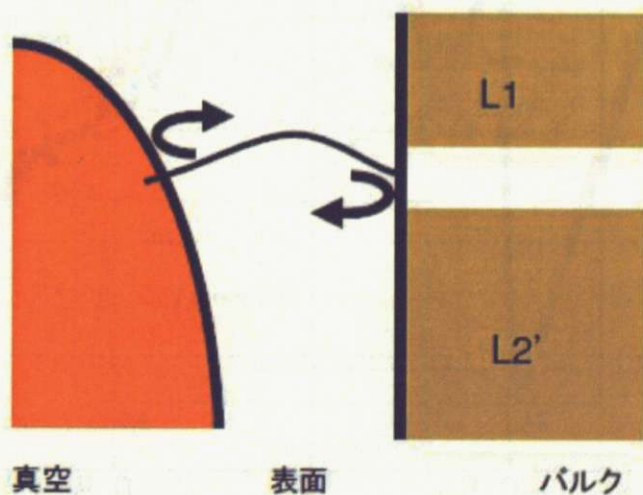


図 4.4 ショックレー表面状態の模式図

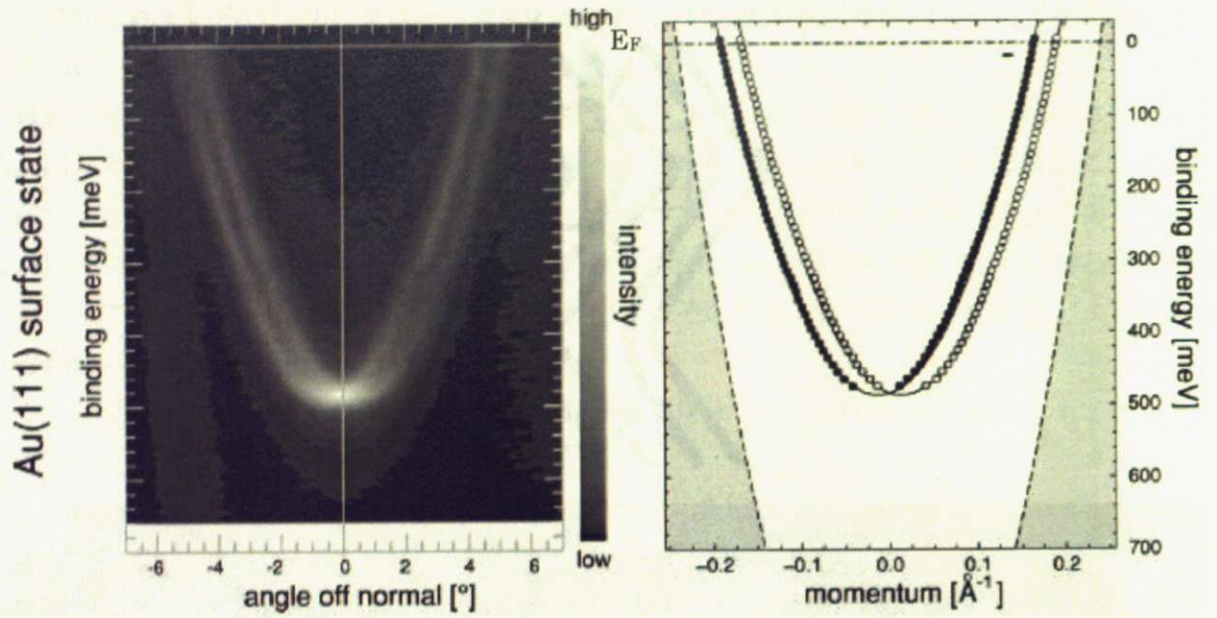


図 4.5 光電子分光で見たショックレー表面状態

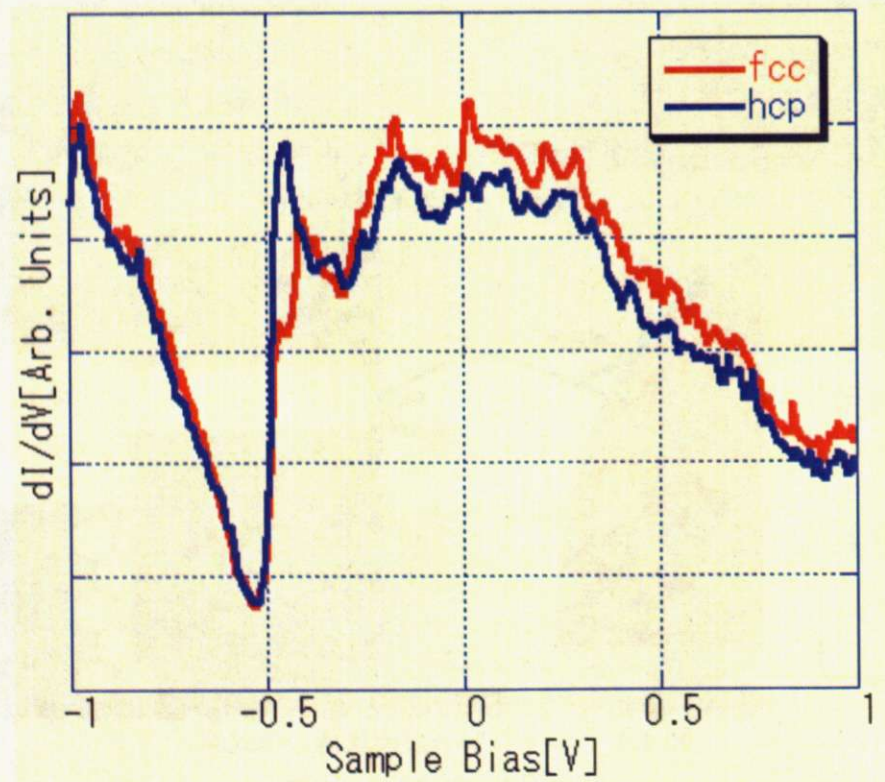


図 4.6 Au(111)清浄表面の STS スペクトル ($V_s = -0.50$ V, $I = 0.51$ nA)

図 4.6 は Au(111)表面で測定した STS スペクトルである。フェルミ準位より 0.5eV 下に急激な立ち上がりがある。光電子分光の結果より表面準位の底のエネルギー位置が僅かに低く現れている。ショックレー型表面状態のエネルギー位置は、温度に依存することが知られている[9,10]。300K で -429meV 、30K では -487meV と報告されている。試料温度が下がると表面状態の底のエネルギー

一位置は、低エネルギー側にシフトすると考えられる。光電子分光と今回の STS 測定の違いは、温度による違いであると説明される。

また、fcc サイトで測定したものは途中でくぼみ再度立ち上がるのに対して、hcp サイトで測定したものは一気に立ち上がり、fcc サイトより大きなピークとなっている。この現象は M.F.Crommie らによって報告されている[11]。彼らはこの違いが $22 \times \sqrt{3}$ 周期の表面再構成によって現れると考えた。ヘリングボーンを考えない $22 \times \sqrt{3}$ 周期の表面再構成は fcc サイトと hcp サイトの周期的なポテンシャルをなしている。そこで彼らはクローニツヒ・ペニー型のポテンシャルを拡張して二次元の KP モデルを考えた。これは図 4.7 に示したように $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向には KP ポテンシャルと $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方向では自由電子として動くというものである。このモデルを使うと fcc サイトと hcp サイトの違いがうまく説明できる。計算の結果から fcc サイトと hcp サイトでのエネルギー差は 25meV とされている。このショックレー表面状態や fcc と hcp の差が測定から探針の出来具合を確認し調整を行った。

図 4.8 に清浄面ステップでの STM 像を示した。図 4.8(b)は、図 4.8(a)の STM 像でステップをはさんで、左側のテラスの構造が強調されるようにコントラストを変えたものである。ヘリングボーン構造に加えて、ステップ近傍に定在波が立っていることわかる。これは二次元の自由電子とみなせる表面状態に束縛された電子がステップで散乱されるために起こる[12,13]。測定している電子のエネルギーによって持っている運動量が異なるので定在波の周期は変わる。

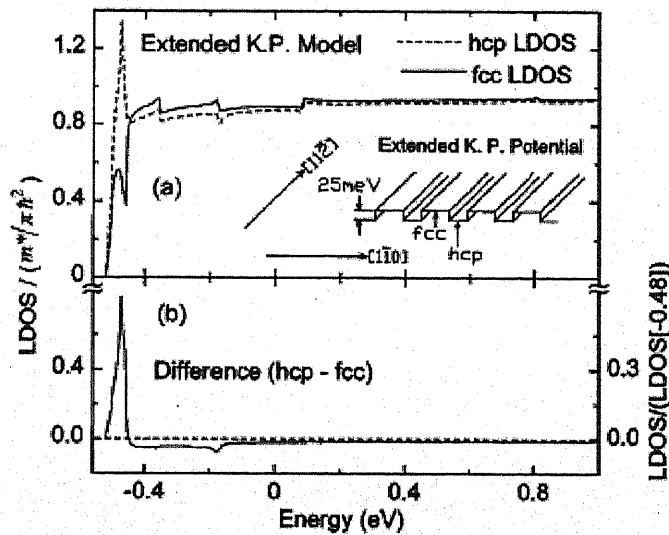


図 4.7 二次元 KP モデルによる計算

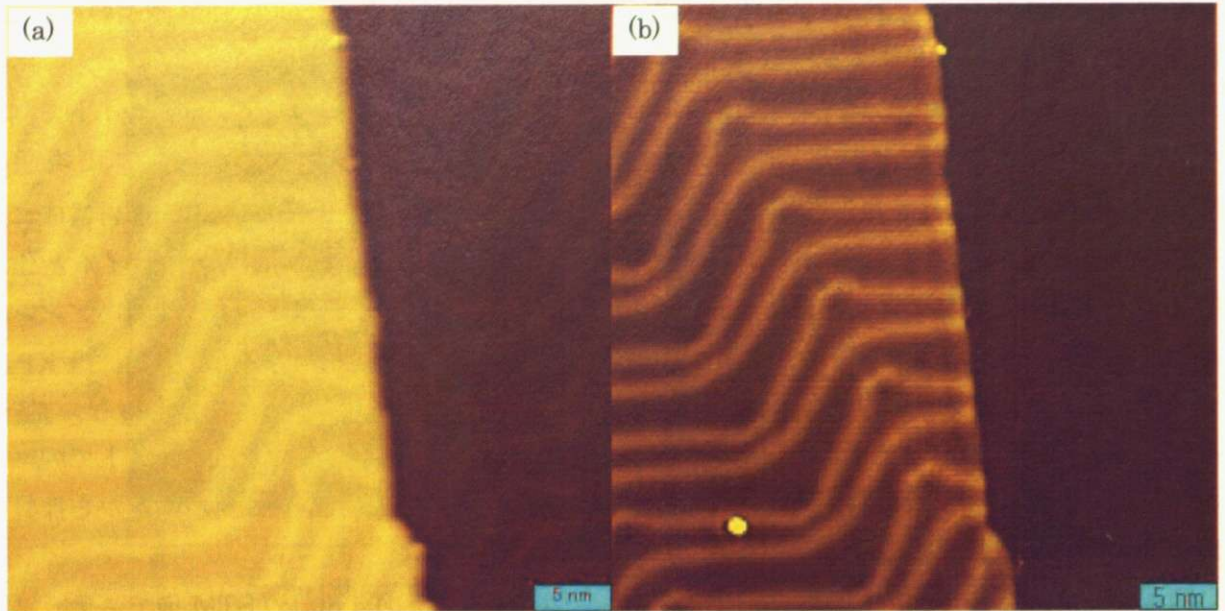


図 4.8 Au(111)清浄表面のステップ STM 像
 ($V_s =$ (a) -0.5 V (b) -0.4 V, $I = 0.50$ nA, 40 nm \times 40 nm)

第2節 Alq₃ 吸着表面の HREELS 測定

本研究では金属表面上に蒸着した Alq₃ の吸着構造と電子構造を調べるに当たって、まず、単結晶の金(111)表面で HREELS 測定を行い蒸着の確認と吸着構造の傾向を調べた。

HREELS 測定ではまず Alq₃ を蒸着する前にスパッタリング・アニーリングのサイクルを行い、LEED 及び HREELS を用いて清浄化を確認した。Au(111)清浄表面の LEED 像の写真を図 4.9 に示す。

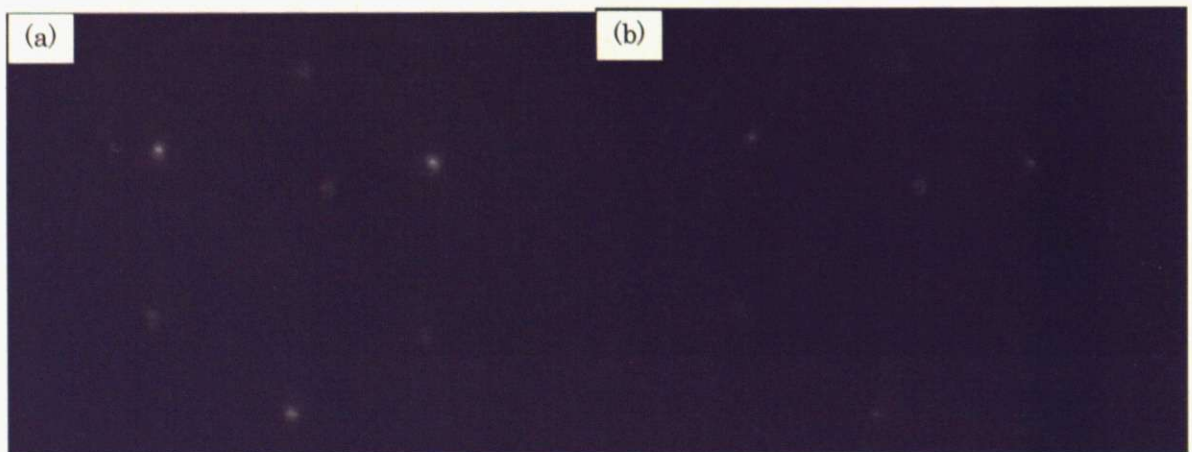


図 4.9 Au(111)面の LEED 像 (a) 清浄表面 (b) Alq₃ 蒸着後
 (測定条件：入射電子のエネルギー 130.0 eV、試料電流 1.7 μ A)

金は面心立方格子をとっており、(111)面はその最密充填面である。LEED 像では左右共に下向きの正三角形の頂点をなすように明るい3点と、それより少し暗い上向きの正三角形の頂点をなす3点が確認できる。これは最密充填面が六回対称であることと、面心立方格子を最密充填方向から見たときに三回対称であることを反映している。この像から表面の清浄化が達成されていることがわかる。Au(111)面ではヘリングボーン構造と呼ばれる特殊な表面再構成構造をとるが、それによるサブスポットは確認できなかった。なお、中央の同心円状の構造とそれから右上に延びる棒は電子銃の影である。

図 4.9(b)は Alq₃ を 40 分蒸着した後のものである。Alq₃ の蒸着により六つの LEED スポットは共に暗くなっているが、新たなスポットが現れることは無かった。このことから Alq₃ が Au(111) 面上で規則的な同期構造を作らずに吸着していることがわかった。

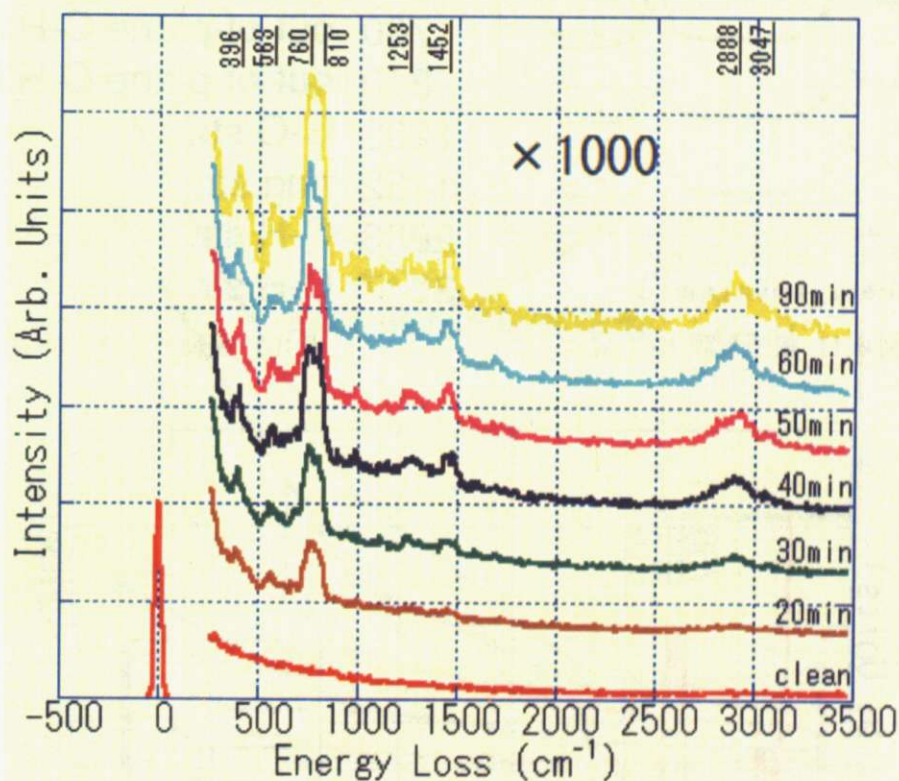


図 4.10 HREELS スペクトル_蒸着量依存

図 4.10 は Au(111)清浄表面と清浄表面に Alq₃ を吸着した面の EELS スペクトルである。吸着量は吸着時間で制御した。Alq₃ の振動ピークの強度を参照し、およその吸着量を見積もると 90 分で 1ML に相当するものと思われる。Au(111)清浄表面では、弾性散乱ピークが見られるほかには損失ピークは見られなかった。Alq₃ の吸着により、低い側から 396cm⁻¹、563cm⁻¹、760cm⁻¹、810cm⁻¹、1253cm⁻¹、1452cm⁻¹、2888cm⁻¹、3047cm⁻¹ に損失ピークが現れた。蒸着量が増えると共に各々の損失ピークは大きくなっていった。図中上方に顕著な損失ピークの位置を示した。固体 Alq₃ の赤外吸収スペクトルや銀蒸着膜上の Alq₃ に対しての HREELS の結果(図 4.11)[14]と比較して、損失ピークに対応する振動モードを同定した。同定の結果を表 3.1 にまとめた。観測さ

れたピークのエネルギー値が変わっていないことから、銀蒸着膜上の Alq_3 と同様、吸着によって分子構造が大きく変わっていないと考えられる。

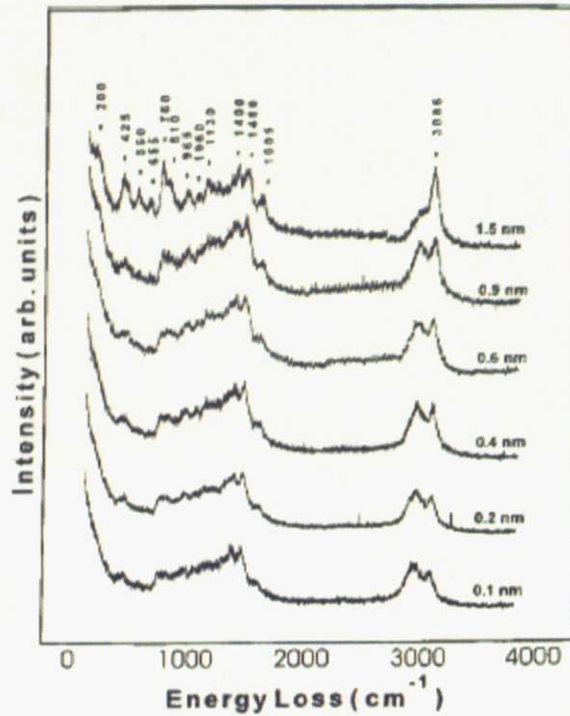


図 4.11 銀蒸着膜上の Alq_3

(cm^{-1}) Assignment

396	out-of-plane ring bend
563	in-plane ring bend, Al-O str., Al-N str
760	out-of-plane C-H bend
810	out-of-plane C-H bend
1253	C-O str.
1452	ring str.
2888	C-H str.
3047	C-H str.

表 3.1 振動ピークの同定

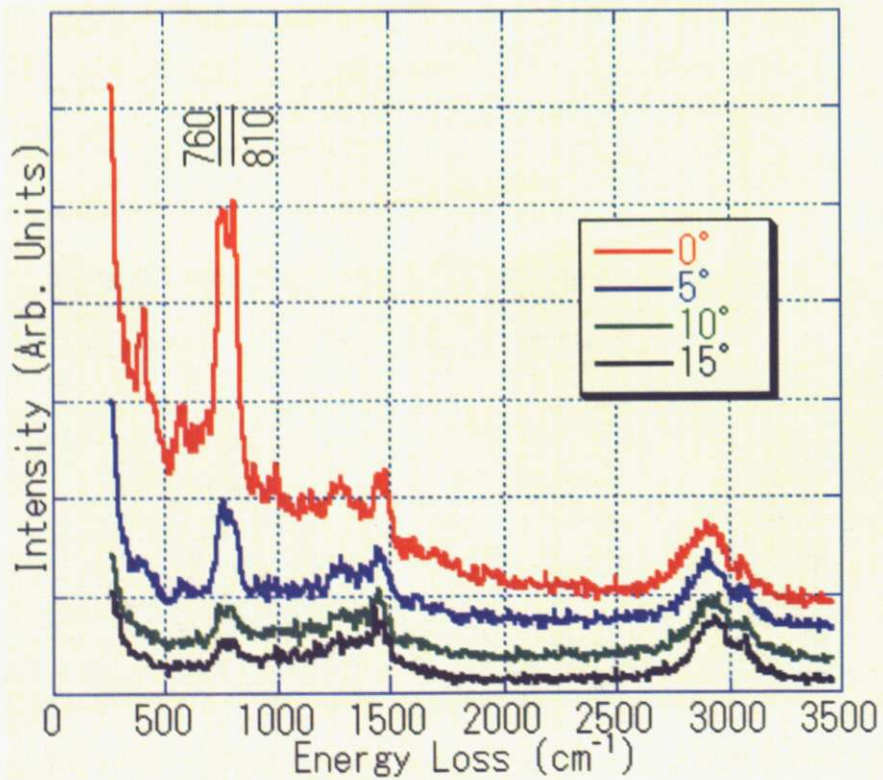


図 4.11 HREELS スペクトル_角度依存

また、 760cm^{-1} と 810cm^{-1} に大きなピークが現れた。このピークは銀蒸着膜上の Alq_3 でも確認されているが、強度が格段に大きい。このことから、 $\text{Au}(111)$ 基板に特徴的な安定吸着構造の存在が示唆される。ここから先はこの二つの特徴的なピークに注目して解析を進める。

観測された損失ピークの励起過程を決めるために、図 4.10 の蒸着量依存図の蒸着時間 40 分の状態での EELS スペクトルの角度依存性を調べた(図 4.11)。角度依存性は入射角は 60° のままで検出器を 5° おきに動かして測定した。図中の 0° が鏡面反射方向、つまり反射角 60° である。各損失ピークの強度を角度の関数としてプロットしたものが図 4.12 である。

760cm^{-1} と 810cm^{-1} の 2 つのピークは他のピークと比べ角度によって大きく変化し、単調に減少することがわかる。この特徴から 760cm^{-1} 、 810cm^{-1} の 2 つのピークは双極子散乱により励起されていることがわかる。一方他のピークは等方的に散乱していることから、衝突散乱により励起されていることがわかる。

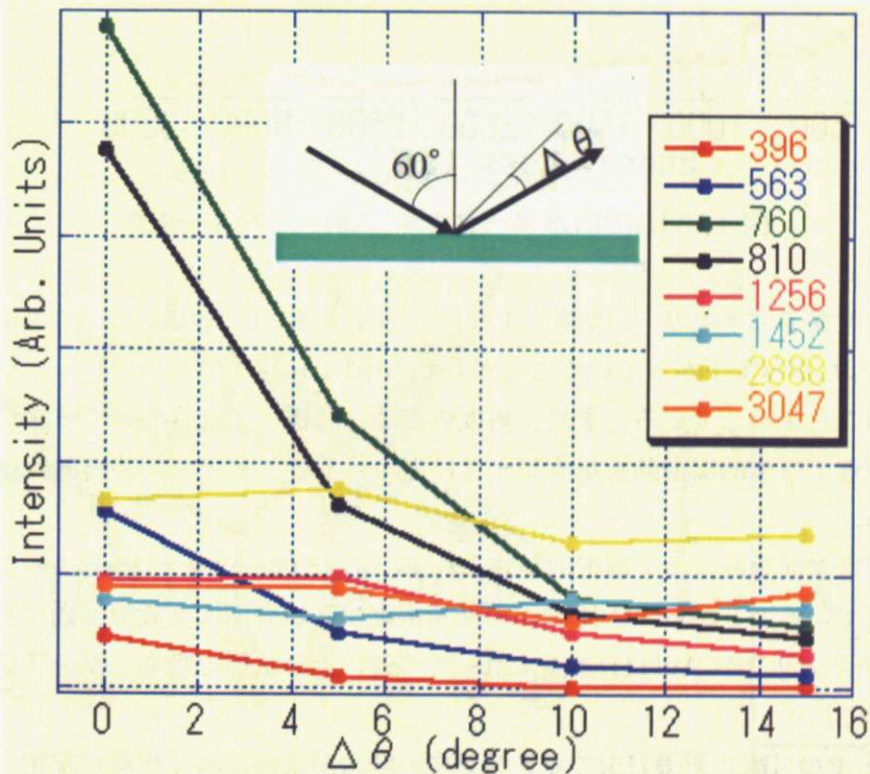


図 4.12 ピーク強度の角度依存性

さらに、損失ピークの励起過程を決めるために、EELS スペクトルの入射電子エネルギー依存性も測定した(図 4.13)。測定は入射エネルギーを 3.5eV から始め 10eV まで変化させ行った。

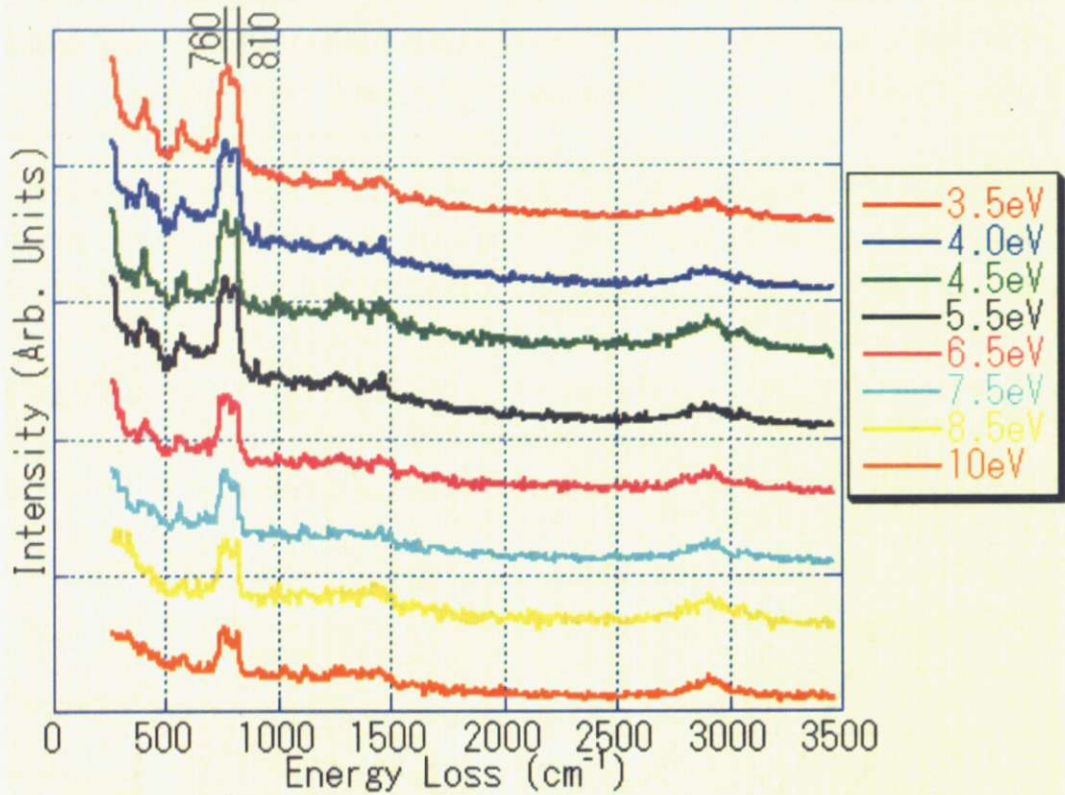


図 4.13 HREELS スペクトル_入射エネルギー依存

各ピークを入射電子エネルギーの関数としてプロットすると、 760cm^{-1} と 810cm^{-1} の2つのピークは $1/\sqrt{E}$ にしたがって下がっていくことがわかる(図 4.14)。この2つのピークは双極子散乱で励起されていることを示している。また、角度依存性と同様に、共鳴的にピークが大きくなるピークや角度依存性で特徴的な挙動を示すピークは無かったので負イオン共鳴散乱は起こっていないと考えられる。

双極子散乱では表面垂直双極子選択則が知られている。 760cm^{-1} と 810cm^{-1} のピークが双極子散乱で励起されていることから、C-Hの面外変角振動が基板表面に垂直な振動であるといえる。よって、 Alq_3 のキノリンが $\text{Au}(111)$ 表面に対して平行に近い状態で吸着した分子が多く存在することを示している。

$\text{Al}(111)$ 表面上でのDFT計算[15]でキノリン中の酸素が基板に向く吸着が安定であるという結果がある(図 4.15)。この構造では一枚のキノリンが基板に対し平行に吸着しており金基板上でも同様の吸着構造をとっていると考えても矛盾しない。さらに、図 4.15で μ と書かれた矢印は Alq_3 の持つ永久双極子モーメントを表している。このように真空側に δ^+ が向くような双極子モーメントが表面にできると仕事関数が小さくなることが知られている[16,17,18,19]。金と銅の(111)表面に Alq_3 を吸着した結果でも仕事関数の減少が報告されており 5.1D という双極子モーメントの大きが見積もられている[20]。Cu(111)表面での仕事関数の変化を図 4.16に掲載する。これらを総合すると $\text{Au}(111)$ 表面上での Alq_3 は永久双極子モーメントが真空側に向くように吸着していると考えられる。

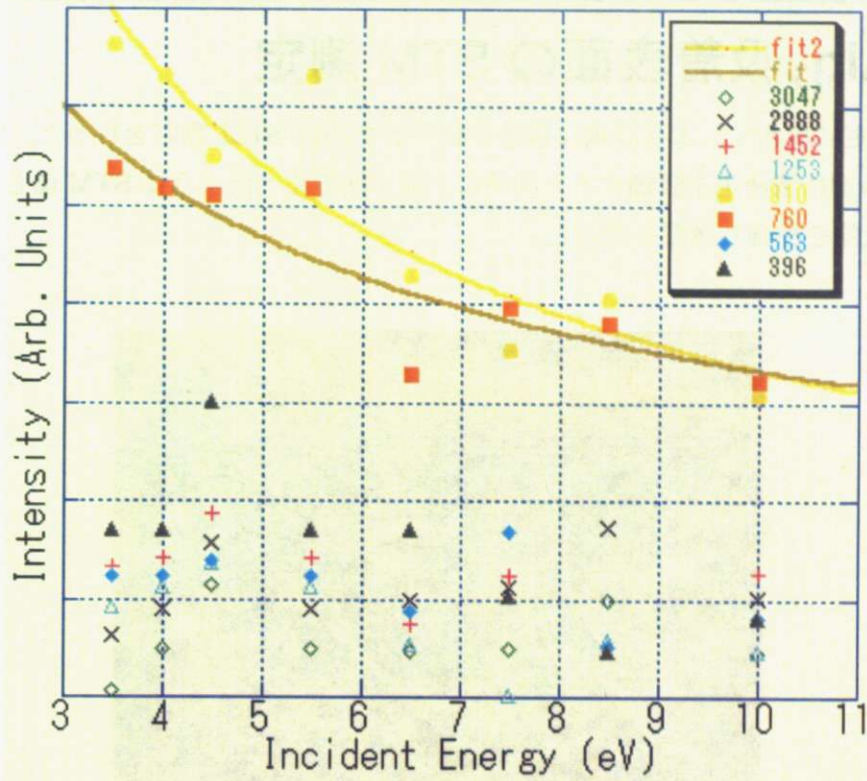


図 4.14 ピーク強度の入射電子エネルギー依存性

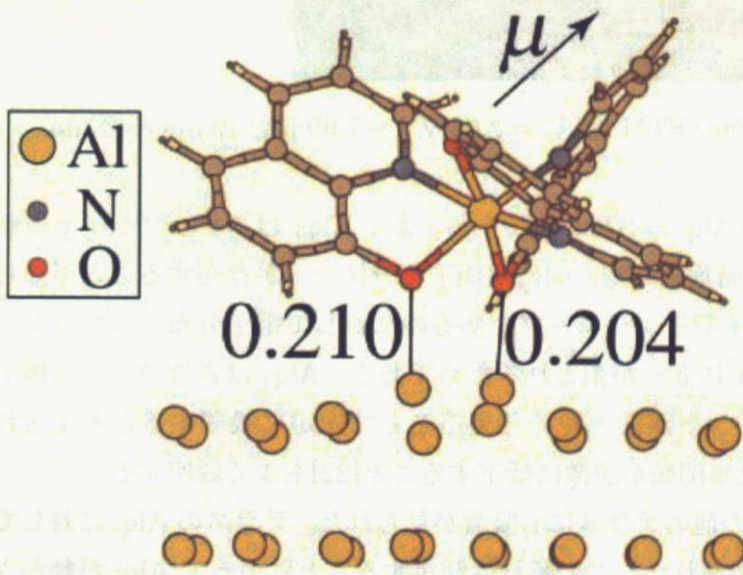


図 4.15 Al(111)上の Alq_3 の安定な吸着構造の計算
関数変化

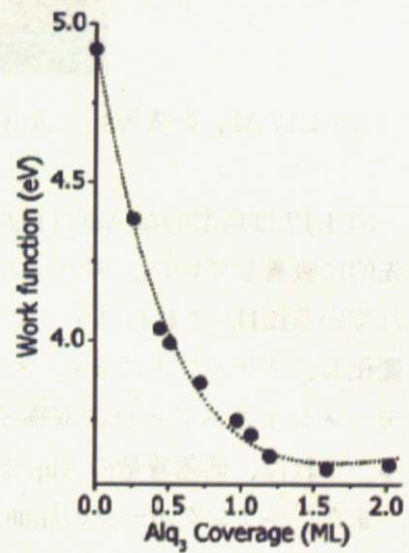


図 4.16 Alq_3 吸着による仕事
関数変化

第3節 Alq₃ 吸着表面の STM 測定

HREELS 測定に加えて、より詳細な構造を調べるために STM 測定を行った。STM 測定では Alq₃ を蒸着する前に清浄化を評価すると同時に、第1節で述べたように STM 像と STS スペクトルから探針の状態を評価し調整を行った。

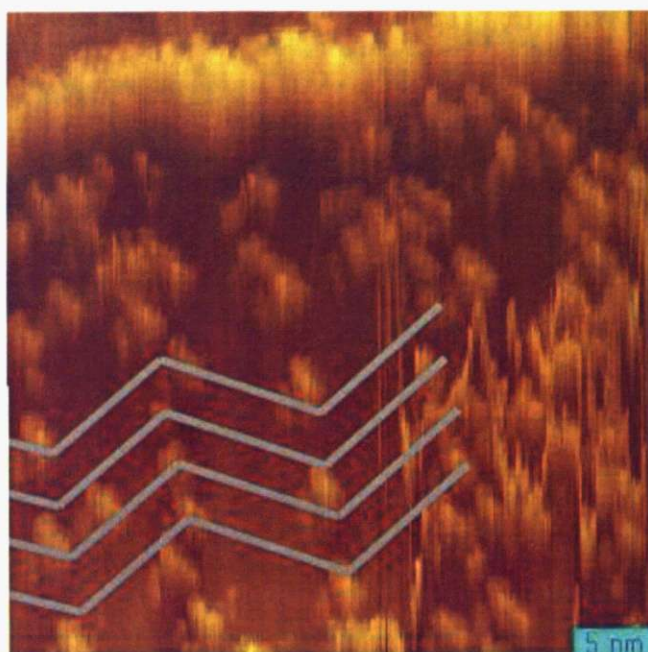


図 4.17 Alq₃ を蒸着した Au(111)表面の STM 像 ($V_s = 2.05$ V, $I = 7.99$ pA, 40 nm \times 40 nm)

図 4.17 は典型的な Au(111)表面上の Alq₃ の STM 像である。多く Alq₃ はステップサイトへ優先的に吸着していた。ステップでは表面垂直真空方向に双極子モーメントが存在することが知られている[21]。これはステップでの原子配置がシャープであるのに対して電子分布がなだらかに変化し、ステップ上に $\delta+$ 、ステップ下に $\delta-$ が生まれるためである。Alq₃ は自身の永久双極子モーメントとステップの双極子モーメントが向きをそろえることで安定に吸着すると考えられる。これは、低蒸着量の Alq₃ 蒸着で仕事関数が急激に低下すること[22]もよく説明する。

また、ヘリングボーン屈曲点やその他のテラスにも吸着が見られた。テラスの Alq₃ に対して STM 測定を行うと縮れたような像が得られた。この縮れは測定することによって Alq₃ が動かされるために起こると考えられる。一方ステップに着いた Alq₃ は動かずに安定して測定できるため、面内にホッピングするための障壁が大きいことがわかる。



図 4.18 テラスでの Alq₃($V_s = 2.01$ V, $I = 29.2$ pA, 75 nm \times 450 nm)

また、全てのテラスの Alq₃ がスキャンによって同様に動くわけではなかった。多くの Alq₃ 分子はスキャンによって動き縮れた模様を残すが、ヘリングボーンの屈曲点に吸着したものは動きにくくなっていた(図 4.18)。ただし、空いている屈曲点が存在するにもかかわらず、屈曲点部分以外のテラスに吸着している Alq₃ 分子もあった。よって、吸着確率の差は僅かであると考えられる。

ヘリングボーンの屈曲点に吸着した Alq₃ 分子もバイアス電圧を下げて測定すると縮れ模様が現れた(図 4.19)。バイアス電圧を下げて同じ電流値を得るためには STM 短針を試料に近づける必要がある。結果、近づけた短針と分子の相互作用によって引っかく様に分子を動かしていると考えられる。また、Alq₃ の STM 像はバイアス依存を見せ、 $|V_s| < 1.0$ V の範囲では、はっきりとした像が得られなかった。これらの結果から、Alq₃ がフェルミ準位付近に小さな局所状態密度(LDOS)しか持たないことや Au(111)表面と Alq₃ の相互作用が弱いことが示唆される。

図 4.20 はより蒸着量の少ないステップに吸着した Alq₃ の STM 像である。ところどころ Alq₃ が吸着していない部分も見られたが、ステップに沿って吸着した Alq₃ の列の幅は 2nm 程であった。ナフタレンの STM 像[23]と比べ 3 倍ほどの大きさとなり、単分子による列と考えられるサイズである。

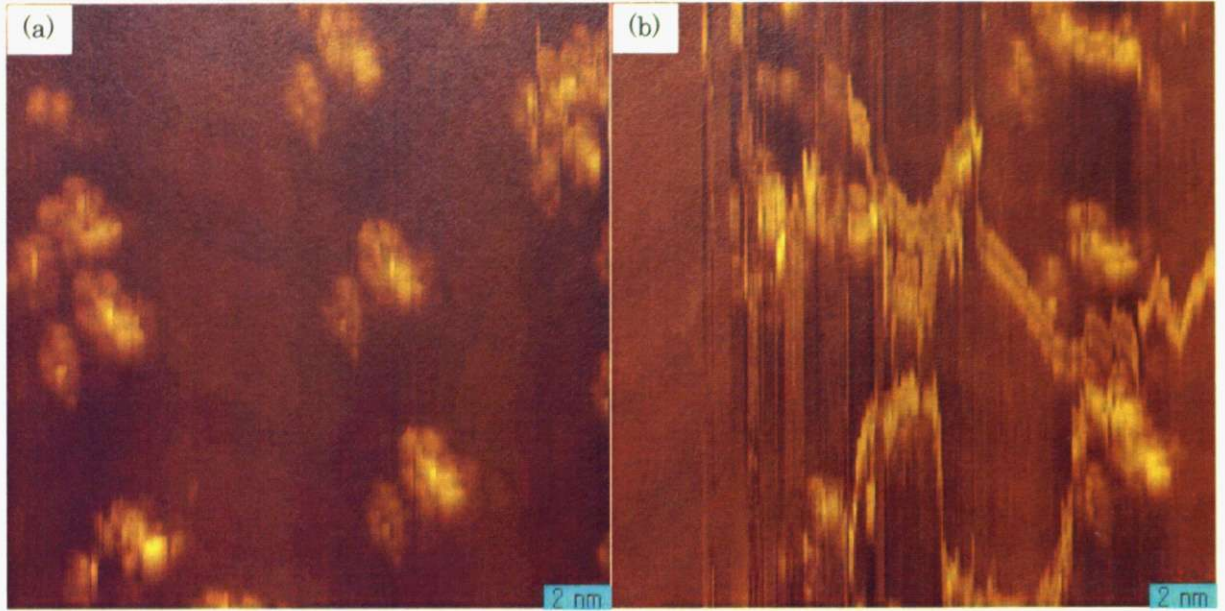


図 4.19 ヘリングボーンに付いた Alq_3 カレント像
 ($V_s =$ (a) 1.20 V (b) 0.80 V, $I = 8.32$ pA, 18.2 nm \times 18.2 nm)

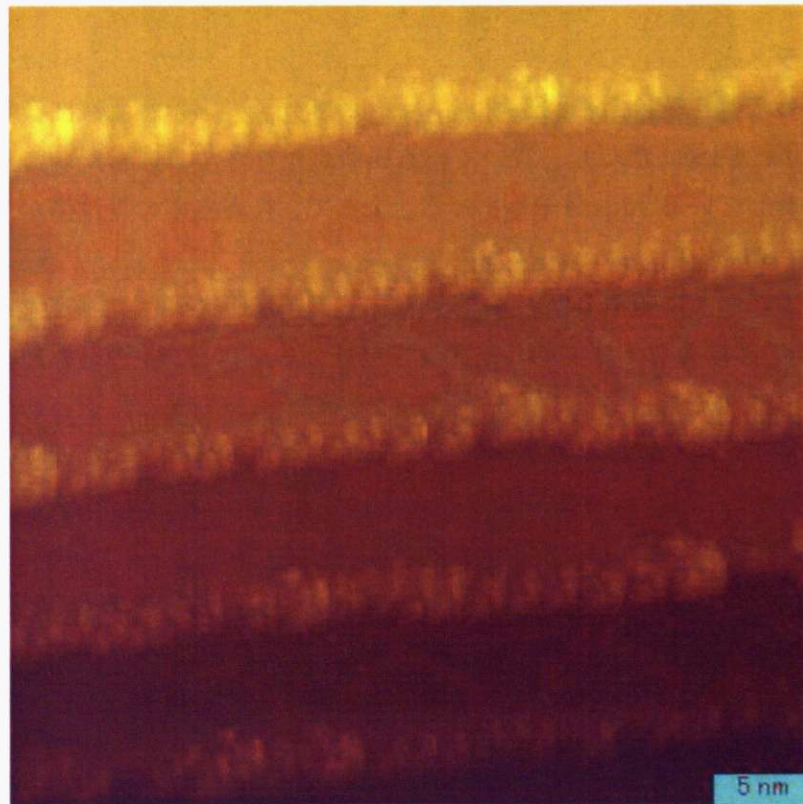


図 4.20 ステップ単分子 Alq_3 列 ($V_s = 1.00$ V, $I = 48.5$ pA, 40 nm \times 40 nm)

図 4.21 は Alq_3 を蒸着した $\text{Au}(111)$ 表面のカレント像を張り合わせたものである。測定範囲は図 4.21 下の模式図のように 6nm 程の間隔でステップが密集した部分とテラスが存在している。 Alq_3 はステップを埋めるようにびっしりと吸着し、テラスにも少数吸着していることがわかる。

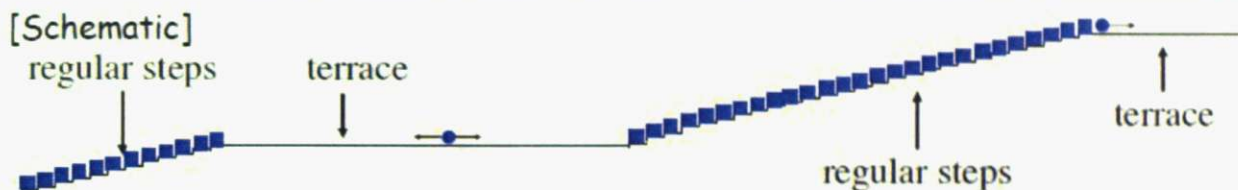


図 4.21 $\text{Au}(111)$ 面に吸着した Alq_3 カレント像とその模式図
($V_s = 2.01 \text{ V}$, $I = 29.2 \text{ pA}$, $75 \text{ nm} \times 450 \text{ nm}$)

密集したステップからテラスへ切り替わるエリアでは図 4.24 のようになっていた。左下にあるステップに吸着した Alq_3 は STM 測定によって変化しなかったが、ステップから 6nm 以上はなれた Alq_3 は STM 測定を行うと縮れたような像が得られた。テラスに吸着した Alq_3 と同様に測定によって分子が動かされるために起こると考えられる。一方ステップに着いた Alq_3 は動かずに安定して測定できるため、面内にホッピングするための障壁が大きいことがわかる。

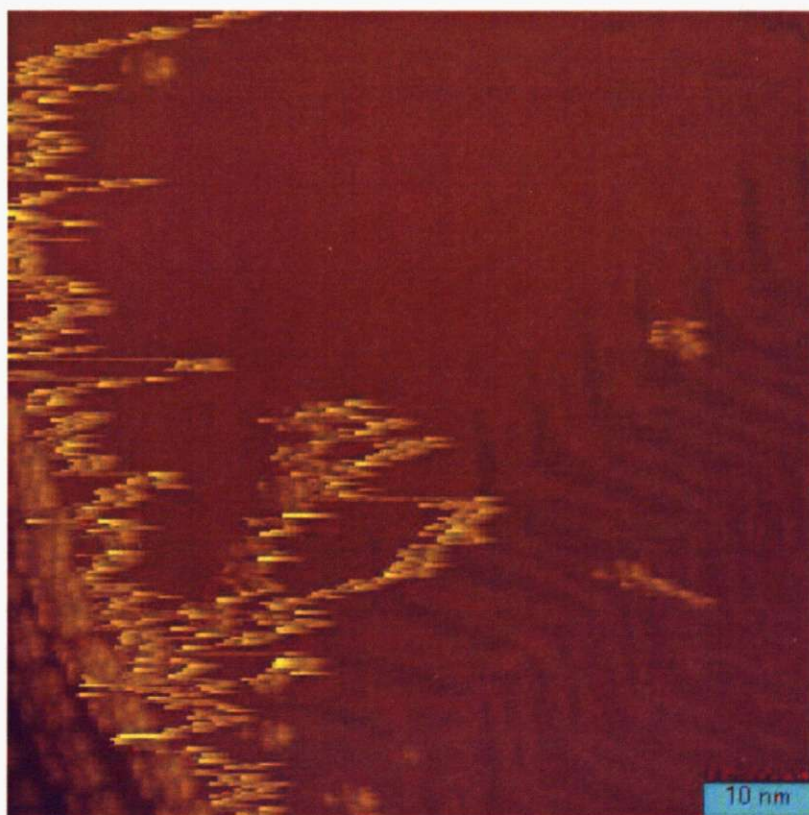


図 4.22 ステップ近傍の Alq_3 ($V_s = 2.01 \text{ V}$, $I = 29.5 \text{ pA}$, $75 \text{ nm} \times 75 \text{ nm}$)

ステップに沿って吸着した Alq_3 列は 4nm 程の幅であった。これは図 4.20 の単分子ステップ列の倍の幅である。また列はステップ方向に区切りやくびれが見られ、その周期も 4nm ほどであった。この $4\text{nm} \times 4\text{nm}$ の単位は Alq_3 分子一つと考えるには大きいので、いくつかの分子が集まって安定な構造をとりクラスターのようになっていると考えられる。列幅と区切れは単分子列の幅の2倍の大きさなので、一つのクラスターが4分子からできていると考えられる。

また、レギュラーなステップが現れた表面以外ではこのクラスター構造は見られないので、ステップにより閉じ込められた結果、安定化されていると考えられる。また、クラスター化して重く大きな塊となっているために STM 測定によって動きにくくなっており安定に測定できた。一方図 4.22 で見られる2列目はステップでの安定構造ではなく単分子で並んだテラスの Alq_3 であったためスキャンによって動いたようである。

ステップでの Alq_3 クラスター上で STS 測定を行った(図 4.23)。+3V までの範囲では大きく目立つ構造は見られなかった。2PPE での研究を参考にするとアニオン準位はさらに上にあると考えられる。そのため、+4V の範囲までの STS 測定を行ったが、測定中に信号が大きく乱れ安定してトンネル電流を計測できなかった。図 4.24 は+4V までの STS 測定を行った後の STM 像である。中央のくぼみが STS 測定を行った地点である。測定により、 Alq_3 が分解または脱離した可能性がある。逆に、+4V までの STS 測定で信号が不安定であったのは、分子の反応に起因すると思われる。

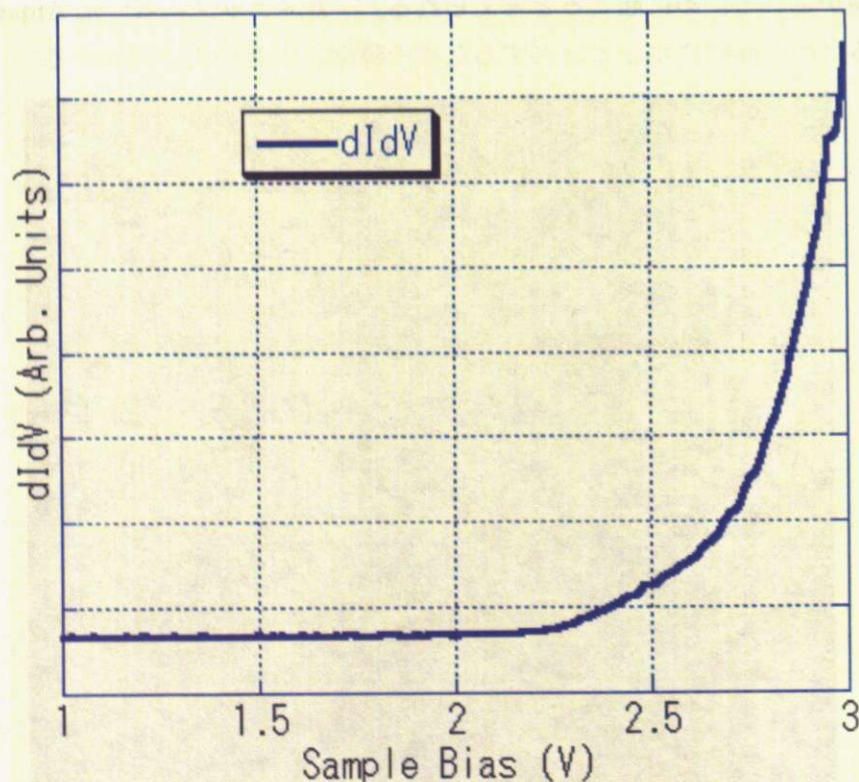


図 4.23 ステップ Alq_3 クラスター上の STS ($V_s = 2.00\text{ V}$, $I = 48.4\text{ pA}$)

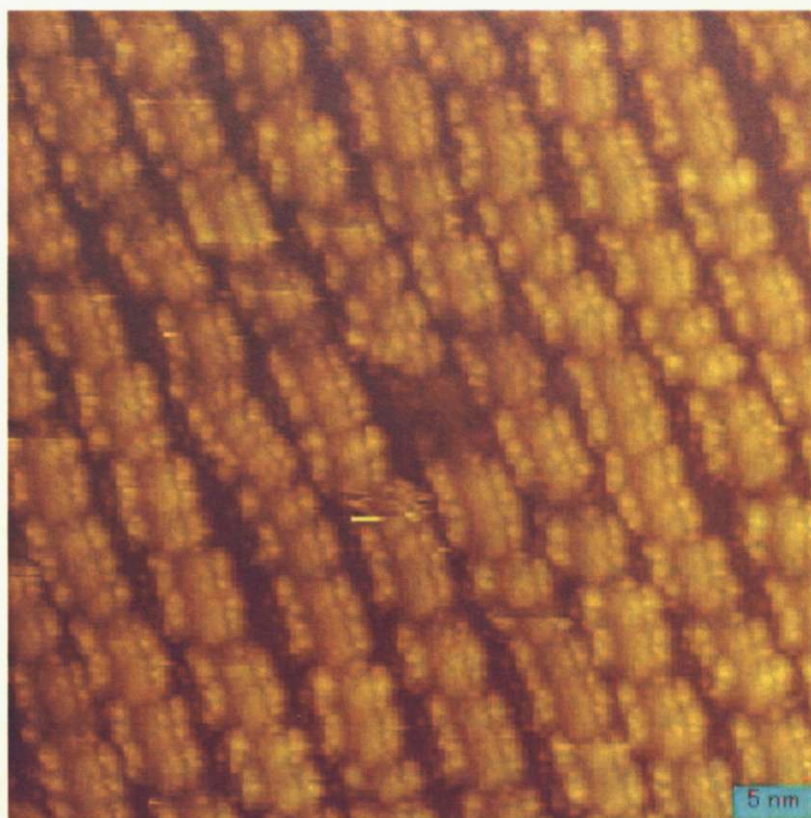


図 4.24 STS 測定後($V_s = 2.0$ V, $I = 52.4$ pA, 50 nm \times 50 nm)

以上の結果から Au(111)面上の Alq₃ の吸着の安定性についてまとめる。まず、Alq₃ 分子はステップに優先的に吸着する。これはステップが単分子列で埋まるまで続く。蒸着量が増えると、レギュラーなステップがある場合はステップでクラスター構造を作り始める。さらに増えると、クラスターに沿って単分子列ができる。この単分子列はヘリングボーンの屈曲点と同程度の安定性のものである。また、そのようなステップがない場合は直ちに屈曲点やその他テラスへの吸着が始まる。

Au(111)表面での Alq₃ の吸着に加えて、周期的なステップによって特殊な状態が作り出されるとステップにクラスター構造が生まれることがわかった。本研究では(111)表面上に偶然できたが、ステップ表面を用いることで再現性よくこの構造を作り出せ、ステップ間隔によっては別のクラスター構造を作ることにもできると考えられる。単分子とクラスター構造時の Alq₃ によって電子状態も代わると考えられるので今後ステップを用いて構造と電子状態の関係を調べる研究がなされる事を期待する。

第4章の参考文献

- [1] J. V. Barth et al., Phys. Rev. B **42** (1990)9307.
- [2] S. Narasimhan, and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **68**(1992)1564.
- [3] D. D. Chambliss et al., J. Vac. Sci. Technol. B **9**(1991)933.
- [4] D. D. Chambliss et al., Phys. Rev. Lett. **66** (1991)1721.
- [5] B. Voigtlander et al., Phys. Rev. B **44** (1991)10354.
- [6] S. D. Kevan and R. H. Gaylord Phys. Rev. B **36**(1987)5811.
- [7] 塚田捷編 「表面化学シリーズ 2 表面における理論 I」 丸善
- [8] F. Reinert et al., Phys. Rev. B **63**(2001)115415.
- [9] Thomas Andreev et al., Phys. Rev. B **70**(2004)205426.
- [10] R. Paniago et al., Surf. Sci. **336**(1995)113.
- [11] W. Chen et al., Phys. Rev. Lett. **80**(1998)1469.
- [12] M. F. Crommie et al., Nature **363**(1993)524.
- [13] Y. Hasegawa and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. **71**(1993)1071.
- [14] X. M. Ding et al., Phys. Rev. B **60**(1999)13291.
- [15] S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Chem. Phys. Lett. **420**(2006)523.
- [16] Gary Attard and Colin Barnes "Surfaces" OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS
- [17] H.P.BONZEL et al., "PHYSICS AND CHEMISTRY OF ALKALI METAL ADSORPTION"
- [18] R.L.Gerlach and T.N.Rhodin, Surf. Sci. **19**(1970)403.
- [19] J.V.Barth et al., Surf. Sci. **341**(1995)62-91
- [20] Daisuke Ino et al., Phys. Rev. B **71**(2005)115427.
- [21] Klaus Wandelt, Surf. Sci. **251**(1991)387.
- [22] Daisuke Ino et al., Phys. Rev. B **71**(2005)115427.
- [23] Junji Inukai et al., J. J. Appl. Phys. **43**(2004)4554.

第5章 Ag(111)面上における Alq₃ の吸着状態

Au(111)表面上の Alq₃ の測定結果を他の金属表面と比較するために Ag(111)表面での測定を行った。また、Ag(111)は Au(111)よりも仕事関数が小さいためアニオン準位が低い位置に現れ STS によって観測されることも期待した。

第1節 Ag(111)清浄表面の構造と電子状態

Ag(111)表面でも Au(111)表面と同様にショックレー型の表面状態が現れることが知られている(図 5.1)[1,2,3,4]。STS 測定の結果フェルミ準位の下 55mV にピークが現れた(図 5.2)。この表面状態は試料がよく清浄化されていないと見られないため、清浄化の目安にもなる。

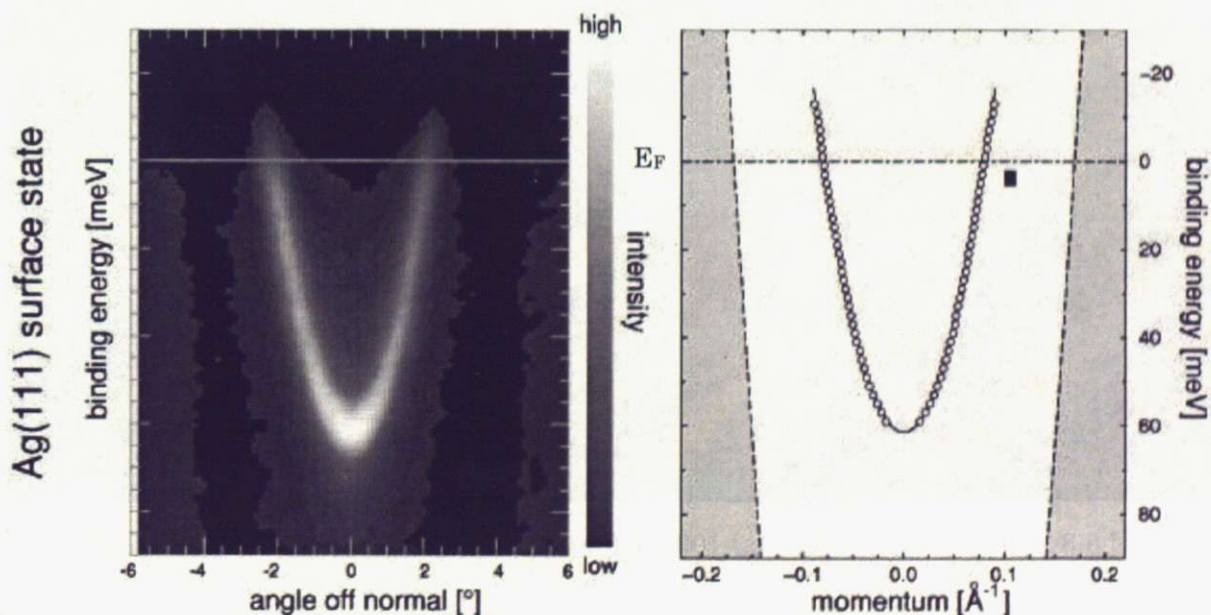


図 5.1 光電子分光による表面状態の測定

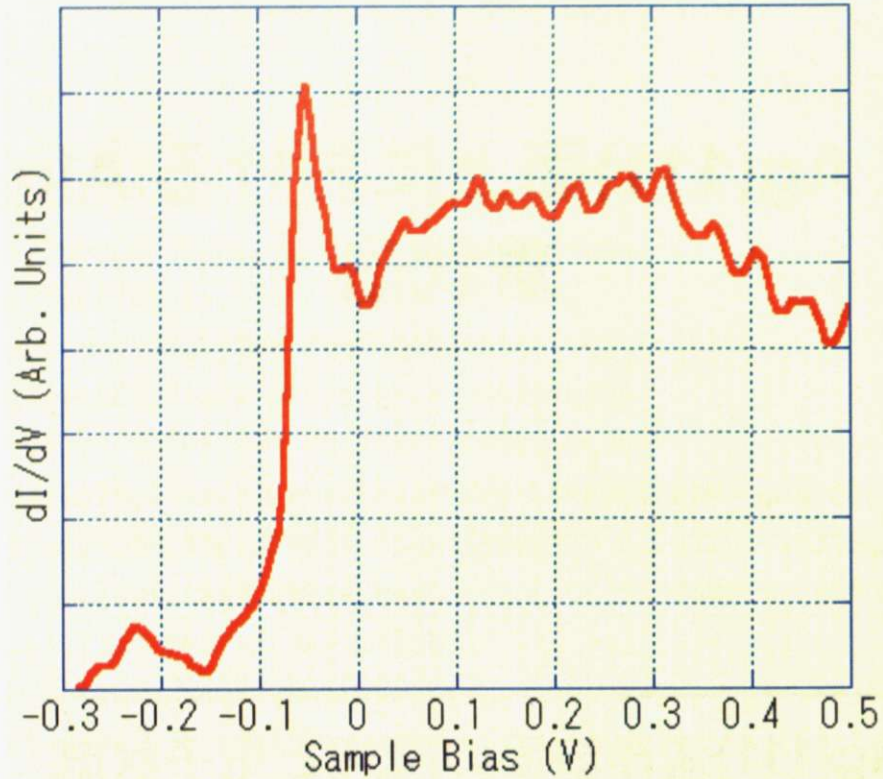


図 5.2 Ag(111)清浄表面の STS スペクトル ($V_s = -0.50$ V, $I = 0.52$ nA)

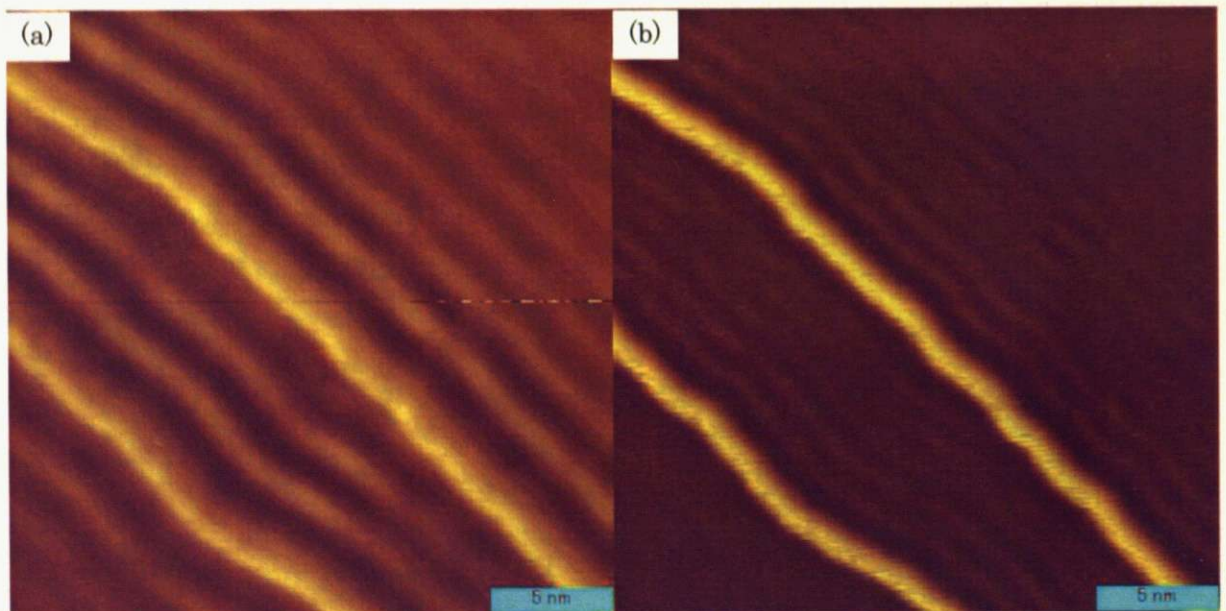


図 5.3 STS マッピング ($V_s =$ (a) 109mV (b) 407 mV, $I = 0.50$ nA, 25 nm \times 25 nm)

Au(111)の場合と同様にステップ近傍で表面状態に束縛された二次元の自由電子による定在波 [5,6]を確認した。Au(111)と比べてヘリングボーンが無いため定在波が見やすくなっている。さらに STS マッピングを行い、STS のピークの大きさによる像を得た(図 5.3)。太く明るみ見えるのはステップで左上から右下へ二本走っている。ステップのそばにステップよりもうっすらとステ

ップと平衡に伸びているのが定在波である。エネルギーによる定在波の周期の違いがはっきりと見て取れる。このバイアス依存性からもこの模様がダブルチップによるものではないことがわかる。

第2節 Alq₃ 吸着表面の STM・STS 測定

図 5.4、図 5.5 は Ag(111)表面に Alq₃ を蒸着した後に異なる試料電圧(V_s)で測定した STM 像である。3 枚とも同じ場所で観測したものである。 $|V_s| < 1.0V$ ではぼやけてははっきりとは見えないうが(図 5.4)、 $|V_s| > 1.5V$ ではステップに Alq₃ が吸着していることがわかる(図 5.5)。これは Alq₃ がフェルミ準位近傍に小さな LDOS しかを持っていないために、低バイアスでは Alq₃ ではなく基板の銀へ電子がトンネルするためと考えられる。バイアスを上げると Alq₃ 由来の電子準位を通じて Alq₃ へ電子がトンネルするようになり分子の STM 像が得られると思われる。

また、図 5.5 ではステップに吸着した Alq₃ がスキャン中に剥がれていく様子が見られた。この現象は、特に $|V_s| < 1.0V$ で測定中によく起こる。図 5.6 は同じエリアを測定したもので、10 回スキャンしただけでステップの Alq₃ がおおよそはがれてしまった。これは Au(111)面上での Alq₃ の縮れと同様に、フェルミ準位近傍では LDOS が小さいために短針-試料間が非常に近づいてスキャン中に分子を引っかけて引きずってしまうものと考えられる。さらに、テラス上の Alq₃ も金るときと同様にスキャンすることで動きちぢれた STM 像が得られた。

Alq₃ は図 5.6 のようにステップに優先的に吸着した。Au(111)面上と同様にステップに存在する双極子モーメントの影響と考えられる。ステップに吸着した Alq₃ の列幅は 2~3nm で単分子と考えられる。蒸着量を増やすとテラスへの吸着も確認されたが、測定によって動きやすかった。ステップ、テラス共に Ag(111)表面と Alq₃ の相互作用は弱いことが示唆される。Au(111)表面の図 4.21 のようなステップ構造に起因するクラスター化は見られなかった。

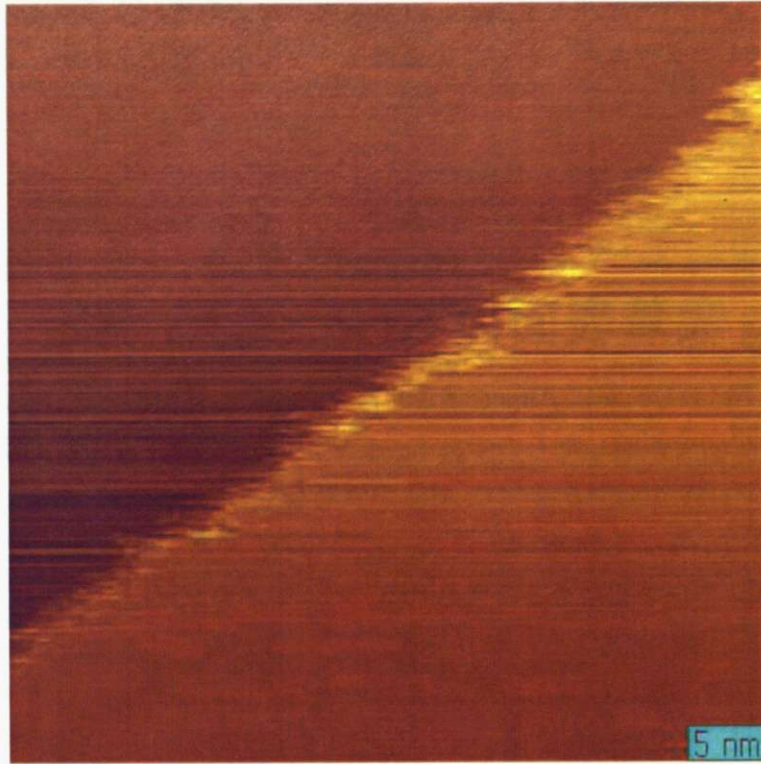


図 5.4 | V_s | < 1.0V でのステップ ($V_s = -1.0$ V, $I = 491$ pA, 50 nm \times 50 nm)

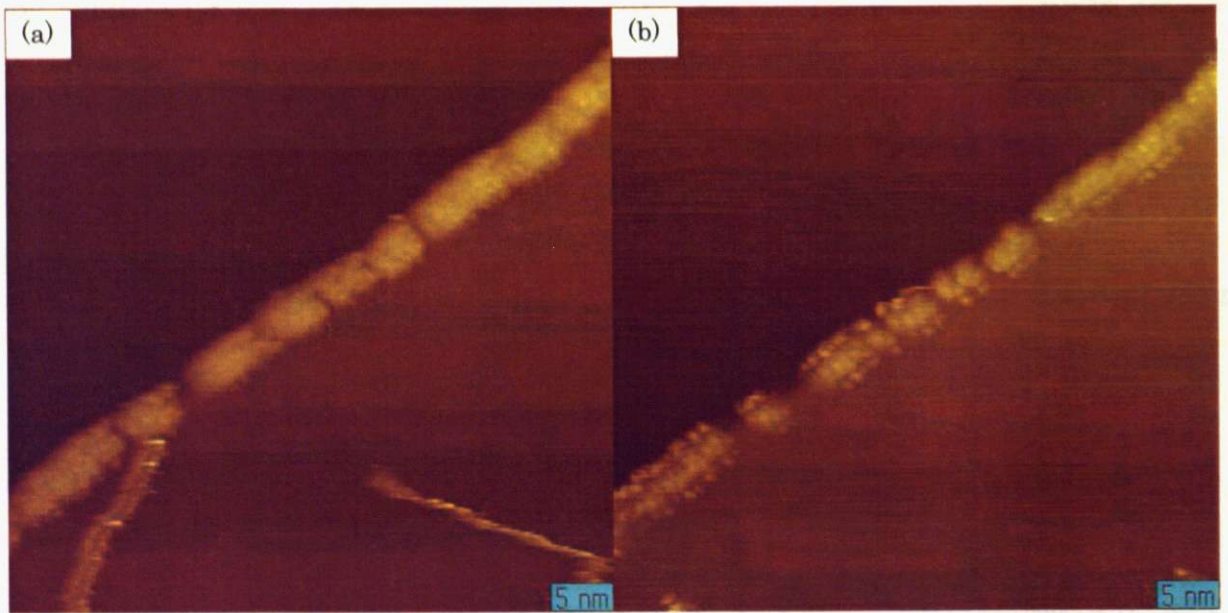


図 5.5 | V_s | > 1.5V でのステップ ($V_s =$ (a) 2.0 V (b) -2.0 V, $I = 0.50$ nA, 50 nm \times 50 nm)

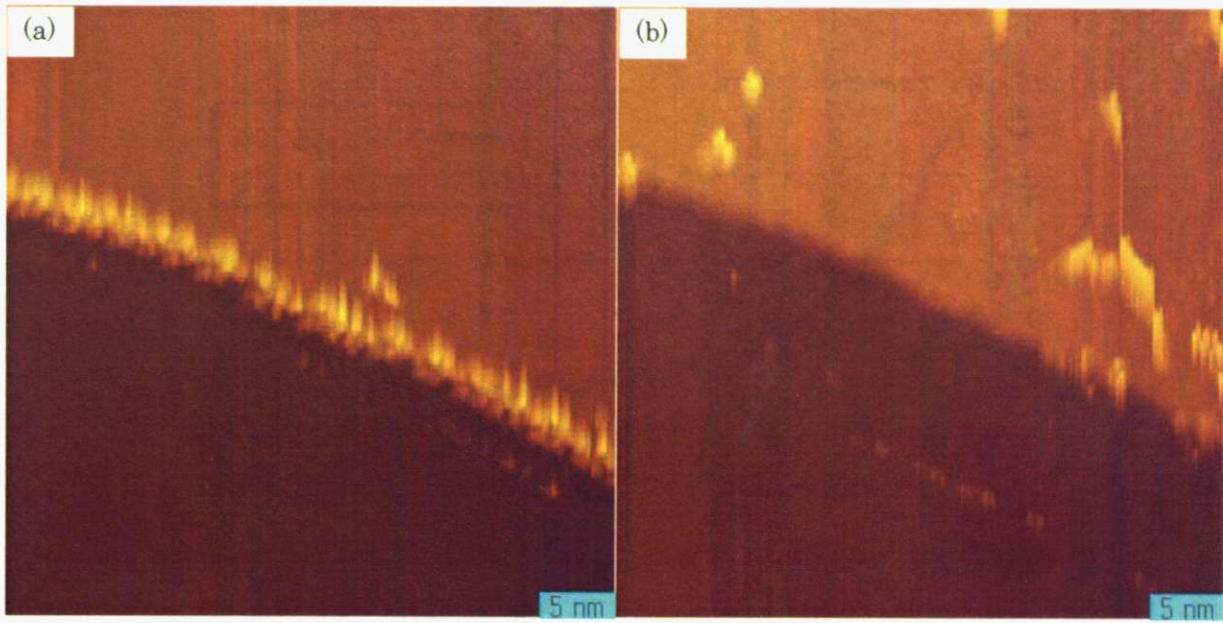


図 5.6 | V_s | < 1.0V でスキャンの前後 ($V_s = -2.5$ V, $I = 228$ pA, 41 nm \times 41 nm) 7min

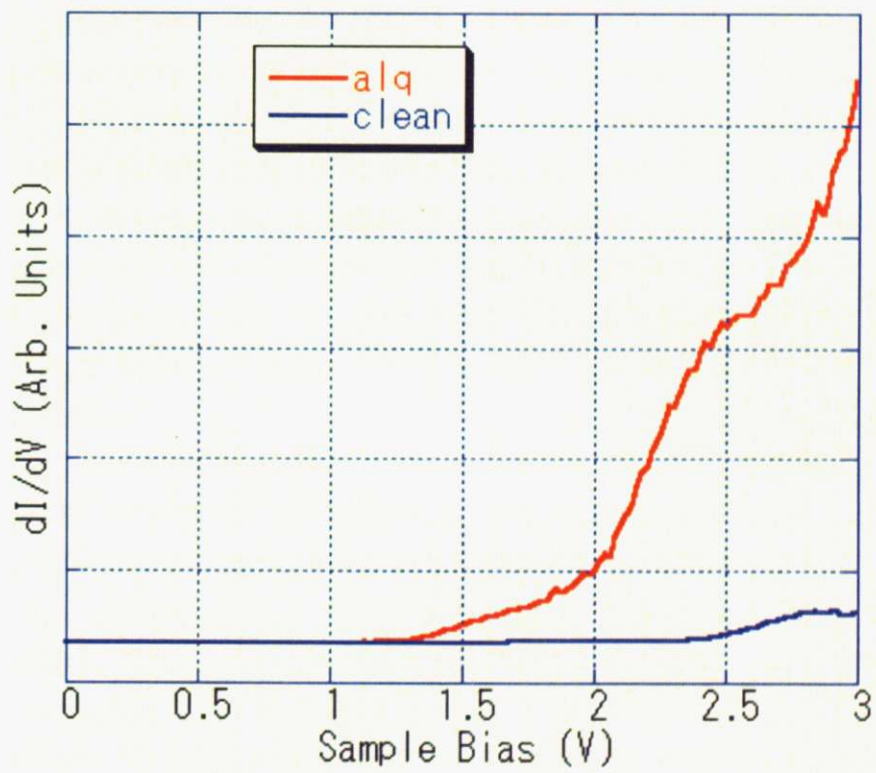


図 5.7 ステップに吸着した Alq_3 での STS_dIdV ($V_s = -3.00$ V, $I = 498$ pA)

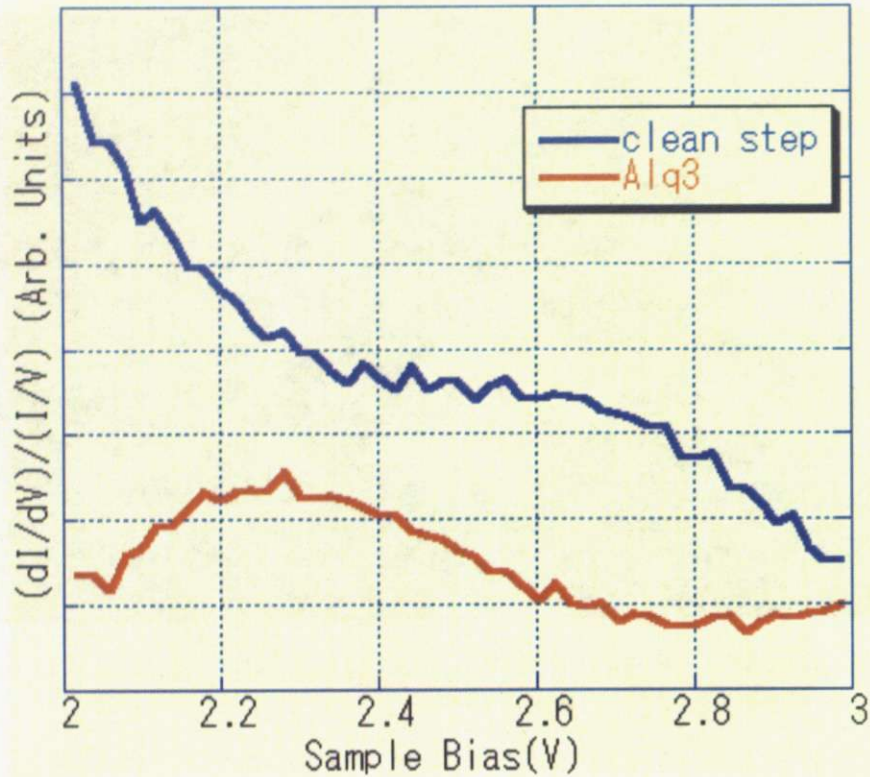


図 5.8 Alq₃の吸着していないステップとの比較($V_s = -3.00$ V, $I = 498$ pA)

比較的安定な、ステップに吸着した Alq₃上で STS 測定を行った(図 5.7)。+2V あたりから IV 曲線 dIdV 曲線共に急激に大きくなり、dIdV 曲線の+2.3V にふくらみが見られる。フェルミ準位から+2.3V までに他の大きな構造が見られないのでこのふくらみがアニオン準位と考えた。さらに、同じステップの Alq₃が吸着していない地点で STS を行い比較した(図 5.8)。すると Alq₃の吸着していないステップでは+2.3V にふくらみは現れなかったもので、確かに Alq₃による電子状態であると判断した。

序論第 2 節でも述べたようにアニオン準位はカチオン準位と光学ギャップから見積もられてきた。銀蒸着膜上の Alq₃に対する光電子分光の結果[7]を参考に光学ギャップ(3.2eV)を用いてアニオン準位を見積もってみる(図 5.9)。カチオン準位はフェルミ準位から下 2.3eV である。参考データがないため真空準位差 Δ は単結晶(111)面でも変わらないとすると+0.9eV にアニオン準位が現れることが予想される。これは今回の実験結果と大きく異なる。これは、励起子の束縛エネルギーの影響が大きく、光学ギャップを用いたアニオン準位の見積もりが不適切であることを示している。一方、輸送ギャップ(4.6eV)[8]を用いると+2.3eV と見積もることができ、実験結果により近い。

光学ギャップとカチオン準位からアニオン準位を見積もると、フェルミ準位の上+0.9eV となる。STS 測定では、そのような低い位置に構造は見られず、+2.3eV にアニオン準位と思われる構造が観測された。このことは、光学ギャップを使った見積もりでは、分子内の励起子の束縛エネルギーの影響が大きく、アニオン準位のエネルギーを過小評価してしまうことを示している。一方、輸送ギャップ(4.6eV)を用いると、フェルミ準位の上+2.3eV にアニオン準位があると見積もられる。この値は、実験値と非常に良い一致を示している。

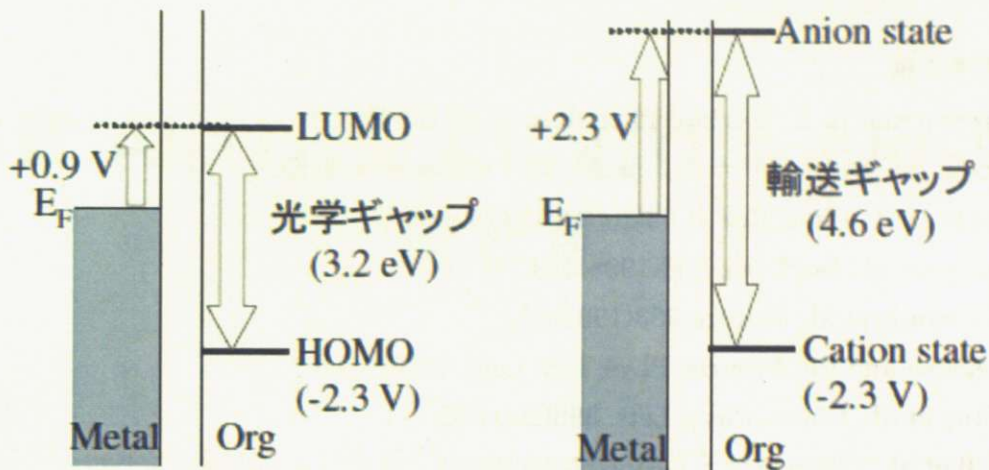


図 5.9 アニオン準位の見積もり (a) 光学ギャップ版 (b) 輸送ギャップ版

また、図 5.7 ではアニオン準位のピークの裾に 1.3V から 2V に膨らみが見られる。これはアニオン準位のピークの下に別のピークが重なっているためと考えられる。STM・STS による Ag(100) 表面上に作製した MgO 薄膜の研究では、MgO の伝導バンドに由来するピークの他に伝導バンドの直下に小さな構造が観測されている[9]。理論計算との比較などから、この構造は、金属誘起界面準位 (MIGS) であると同定されている。単分子レベルで MIGS が観測された報告例はないが、アニオン準位の直下に観測されている構造は、MIGS ではないかと思われる。このことは、序論で述べたように、有機分子・金属界面の電荷注入障壁を整理する際には、MIGS をベースとしたモデルを当てはめることができることを示唆しているかもしれない。

第5章の参考文献

- [1] S. D. Kevan and R. H. Gaylord Phys. Rev. B 36(1987)5811.
- [2] 塚田捷編 「表面化学シリーズ2 表面における理論I」 丸善
- [3] F. Reinert et al., Phys. Rev. B 63(2001)115415.
- [4] R. Paniago et al., Surf. Sci. 336(1995)113.
- [5] M. F. Crommie et al., Nature 363(1993)524.
- [6] Y. Hasegawa and Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. 71(1993)1071.
- [7] J. X. Tang et al., Chem. Phys. Lett. 396(2004)92.
- [8] I. G. Hill et al., Chem. Phys. Lett. 372(2000)181.

第6章 Al(111)面上における Alq₃ の吸着状態

アルミニウムは仕事関数の小さい金属としては比較的扱いやすいため実際にデバイスのカソード電極としてよく使われる。第6章では Al(111)表面での Alq₃ の吸着状態と電子状態、特にアニオン準位のエネルギーに焦点を絞って STM・STS 測定を行った。

第1節 Al(111)清浄表面の構造と電子状態

図 6.1 はスパッタ・アニールを繰り返し行った後の Al(111)表面の STM 像である。白っぽく明るくなっている点と、多数の暗い点が見られる。この不純物は過去の STM の研究で報告されている[1]。

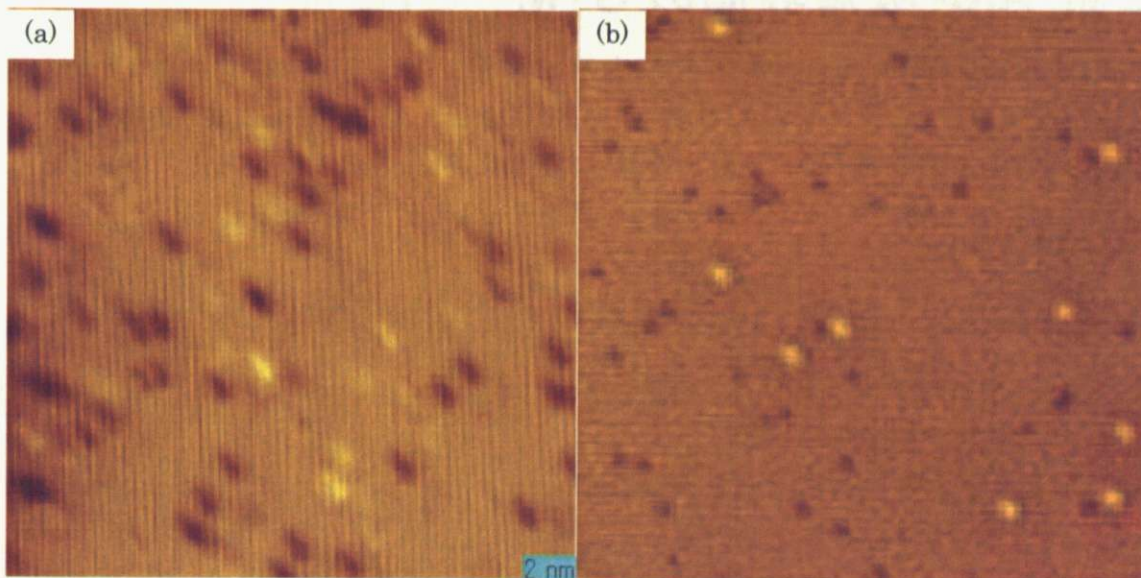


図 6.1 (a) 不十分な清浄化($V_s = -197$ mV, $I = 0.50$ nA, 22.3 nm \times 22.3 nm)
(b) 清浄化処理後($V_s = 1.01$ V, $I = 102$ pA, 22.3 nm \times 22.3 nm)

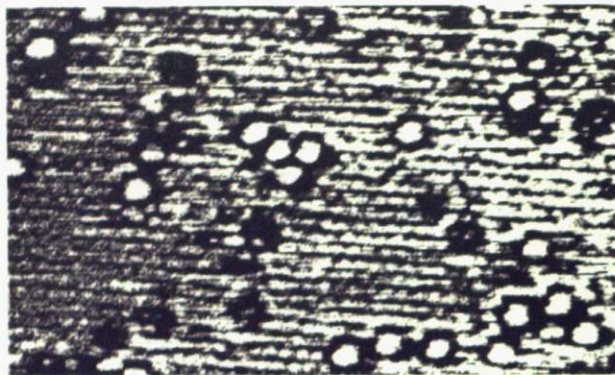


図 6.2 Al(111)残留不純物

図 6.2 で黒い輪を持つ白い点は炭素とされている。これはオージェ電子分光法の結果にも現れ知られた不純物である。一方、黒い点は STM 像の解析からこれは表面に現れた不純物ではなく、表面下に埋まっており表面のアルミニウム原子の電子状態を変化させてくぼんで見えると考えられている。

本研究において、炭素と見られる不純物は清浄化を繰り返すことで減らすことができたが、黒い点をなくすことはできなかった。そのため、 Alq_3 を表面に吸着させた際にこの黒い点の影響を受けている分子も一部含まれることは否定できない。

第2節 Alq_3 吸着表面の STM・STS 測定

図 6.3 は Al(111)表面に Alq_3 を吸着したときの STM 像である。アルミニウム上でもやはりステップに付きやすかった。これは Au(111)表面、Ag(111)表面、Al(111)表面に共通の特徴であった。そのため、ステップの双極子モーメントが Alq_3 の吸着に好ましいものであったとわかった。ステップには 1 分子列で吸着し、クラスターや 2 列目を作るよりテラスへ吸着していた。



図 6.3 ステップに吸着した Alq₃($V_s = 1.00$ V, $I = 99$ pA, 40 nm \times 40 nm)

Al(111)面上でも低バイアスでの STM 測定は難しく、 1 V 以上ではっきりと見えるようになった(図 6.4)。フェルミ準位近傍は Aq3 のアニオン準位とカチオン準位の間で LDOS が小さいと考えられる。また、バイアス電圧によって見える分子のサイズ変化があった(図 6.5)。これはバイアスがアニオン準位を越え、トンネル電流が流れやすくなったためと考えられる。

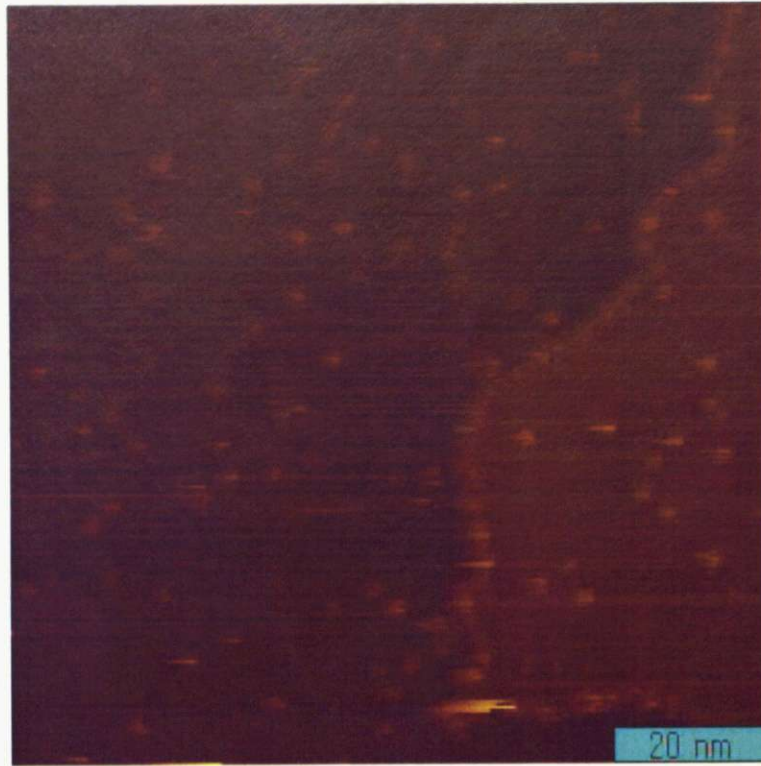


図 6.4 低バイアスでの測定 ($V_s = -0.50$ V, $I = 0.50$ nA, $100\text{nm} \times 100\text{nm}$)

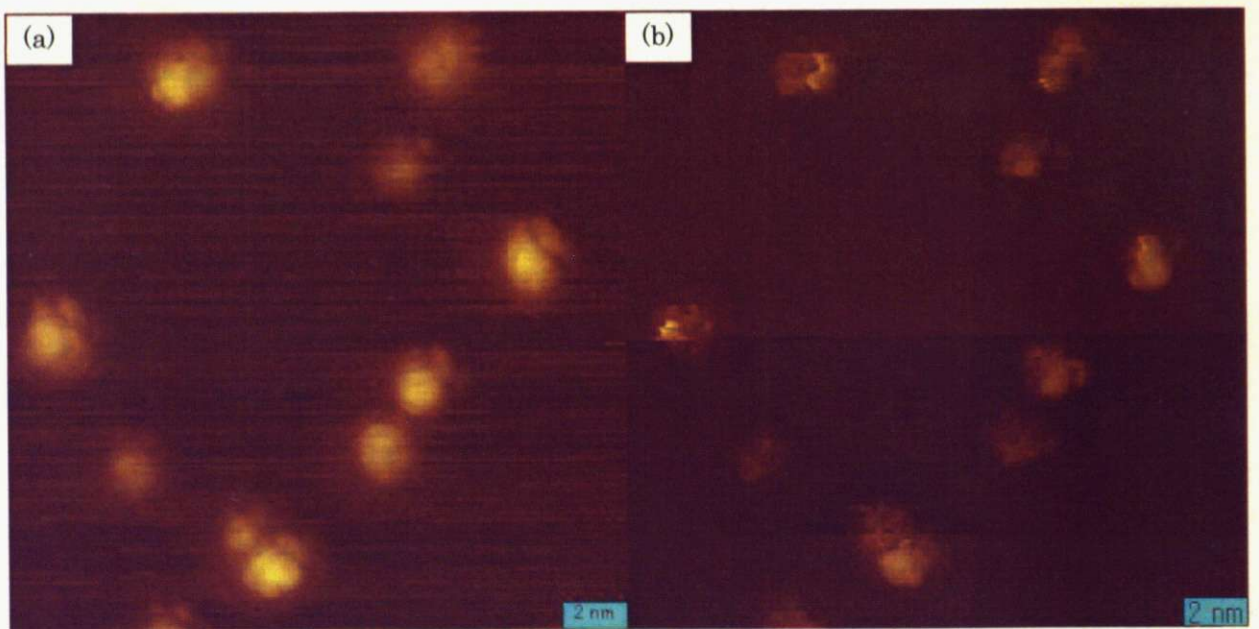


図 6.5 バイアスによる変化 ($V_s =$ (a) 3.00 V (b) 1.00 V, $I = 100$ pA, $20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$)

一方、スキャンによってステップに吸着した Alq_3 もテラスに吸着した Alq_3 も共に動くことは少なかった。 $\text{Au}(111)$ 表面や $\text{Ag}(111)$ 表面に比べて $\text{Al}(111)$ 表面との相互作用が大きいと考えられる。

テラスに吸着した Alq_3 分子に対して STM 測定を行った(図 6.6)。図 6.7 の STS スペクトルは図 6.6 の(a)の分子上で測定したものである。同じ分子上でも測定位置を少しずつ変えることで得

られるスペクトルは大きく変化した。図 6.8 の STS スペクトルの (b)、(c) は図 6.6 (b)、(c) の分子上で測定したものである。他の分子での結果も合わせると、出てくるピークは 2.0V 付近、2.5V、2.9V の三箇所であった。2.9V のピークは測定したスペクトルが 3V までだったためピークとならず大きくなっているだけのものもあるが、多くの測定位置で観測された。一方他の 2 箇所は測定箇所に応じて変化した。2V 付近のピークは測定位置や分子によってピーク位置のばらつきが大きい(1.7V~2.3V)が主に分子の中央で現れた。2.5V の分子のピークは分子の端側で現れ、現れるときは大きなピークとして現れることが多かった。

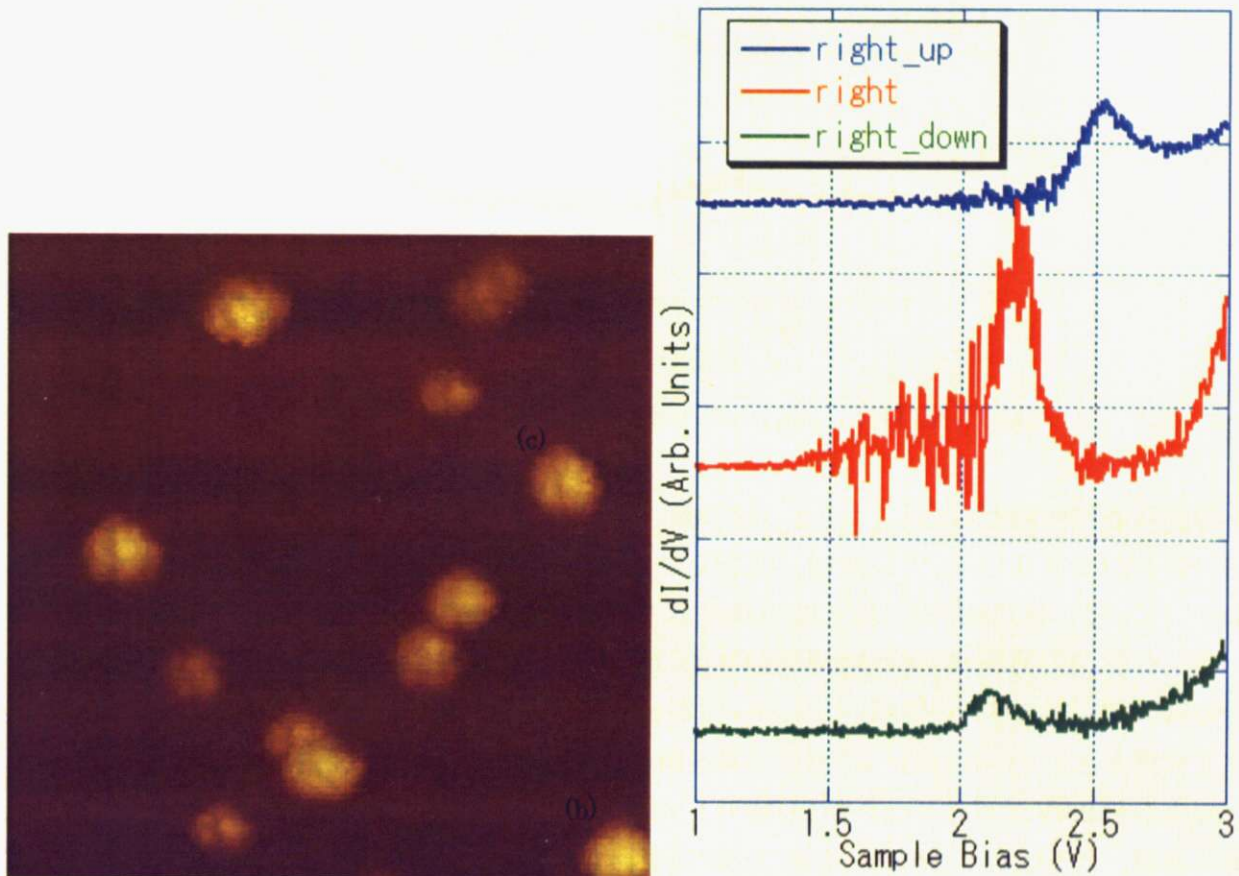


図 6.6 テラスに吸着した Alq₃ ($V_s = 3.00$ V, $I = 97.9$ pA, 22.3 nm \times 22.3 nm)

図 6.7 STS スペクトル測定位置依存_1 ($V_s = 3.00$ V, $I = 98.0$ pA)

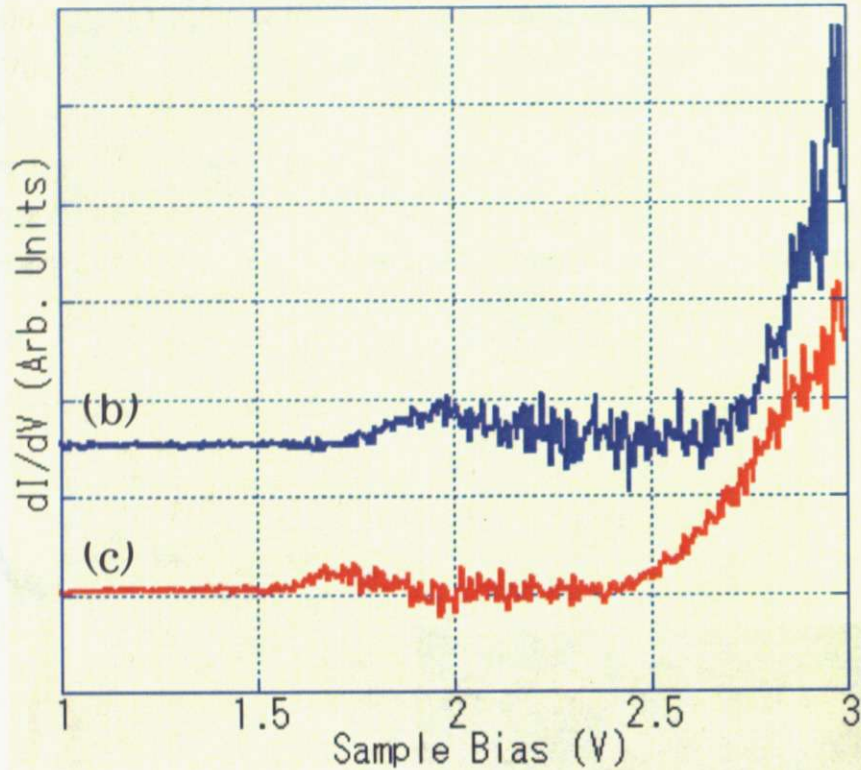


図 6.8 Al(111)上 Alq₃ のアニオン準位 ($V_s = 3.00$ V, $I = 97.3$ pA)

分子軌道の理論計算[2,3]によると、HOMO, -1, -2(0)は三枚のキノリンのフェニル側、LUMO, +1,+2(I)はキノリンのピリジル側、LUMO+3, +4, +5(II)はキノリン全体に分布していることがわかっている。LUMO, +1, +2(I)は 0.6eV ほどのばらつきがあると IPES の結果から考えられている。また、LUMO+3, +4, +5(II)は LUMO より 1eV 上に現れ、間にギャップができるとされている[4]。安定吸着構造の計算[5]からキノリンのフェニル側が基板に向き、ピリジル側が真空を向くと安定とされているので、LUMO は真空側へ張り出しているはずである。

以上から 2.0V 付近のピークを LUMO(I)由来と考えた。特に、図 6.8(c)のスペクトルに現れたピークが、最も低いエネルギー位置 1.7V に現れているのでこれをアニオン準位と考えた。2.0V 付近のピークにばらつきが見られるのは分子の吸着状態によって電子状態が変化しているためと考えられる[5]。LUMO は Alq₃ の中心、アルミニウムの部分には軌道の広がりを持っていないが、キノリンが大きいために、探針を分子の中心に合わせて測定してもいずれかのキノリンへ電子が入って行くと考えられる。

2.5V のピークは分子の端でよく観測されるため、いずれかのキノリンに局在した軌道と考えられる。IPES の結果[6]と比べても LUMO+2(I)由来と考えられるばらつきである。

また、2.9V のピークは 2.0V 付近の LUMO(I)由来のピークより 1eV ほど上にあり、分子全体で観測されることから LUMO+3(II)由来と考えた。

一方、Ag(111)面上の Alq₃ で MIGS が観測されたことを考慮すると、図 6.7 中央のスペクトルなど大きなピークより少し低エネルギー側に小さなピークが確認できる。1.7V のピークはアニオン準位ではなく MIGS によるものかもしれない。

第3節 Alq₃/電極界面の構造と電子状態比較

本実験で得られたアニオン準位の位置を他の測定結果[7]と合わせて考察する。アニオン準位を仕事関数に対してプロットした(図 6.9)。Al(111)面上ではばらつきが見られたため、エラーバーをつけて 2.0eV で代表させた。序論で述べた共通真空準位モデルではこのプロットは傾き 1 の直線に乗るはずである。この考え方では実験結果と異なるため、有機・金属界面での双極子によって発生する真空準位差を考える必要がある。カチオン準位の研究から真空準位差がカソード電極の仕事関数によって変わることが知られており[8]、低い仕事関数を持つ電極に対してほぼ一定のカチオン準位を示す。この現象はフェルミ準位のピン止めと呼ばれている。アニオン準位においてもこの現象が起きているものと考えられる。

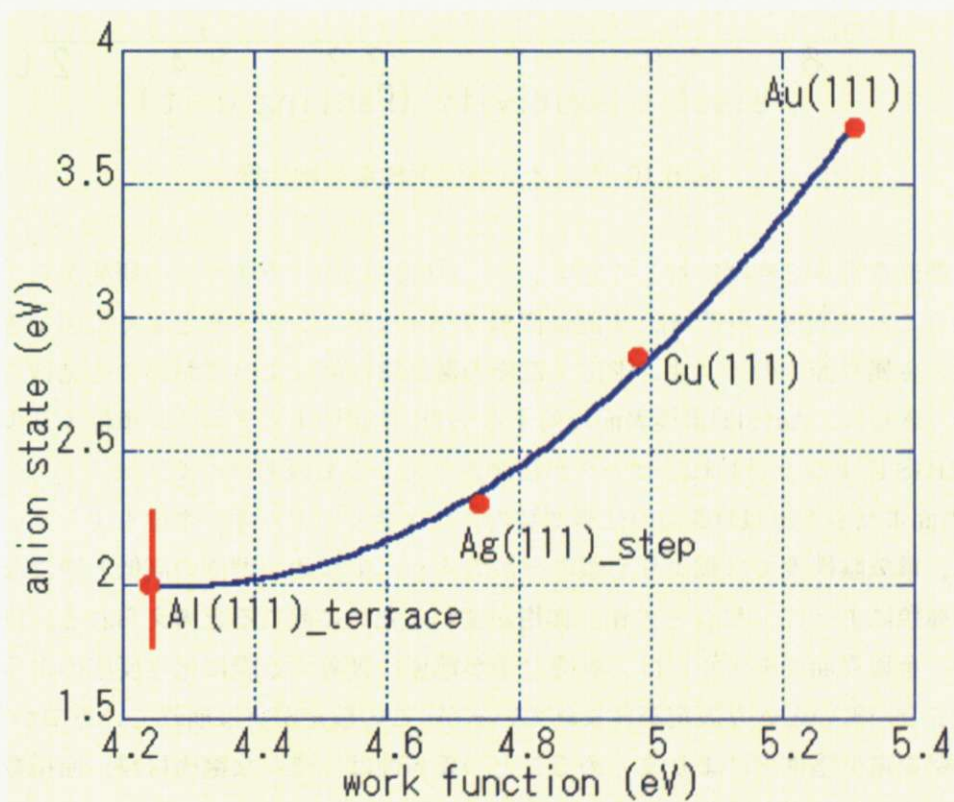


図 6.9 アニオン準位 V.S.仕事関数

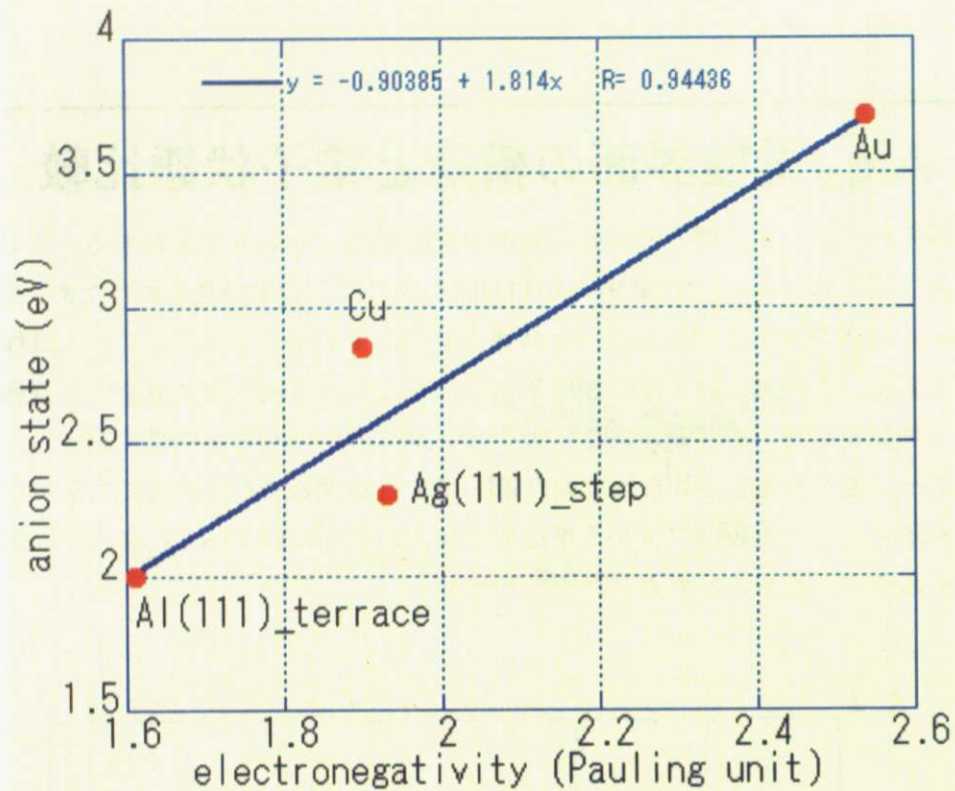


図 6.10 アニオン準位 V.S.電気陰性度

アニオン準位を電気陰性度に対してプロットした(図 6.10)。カチオンの研究からこのプロットは直線に乗ることが予想される[8]。実際に直線でフィッティングするとよく近似できることがわかる。有機・金属界面でのアニオン準位が電極の電気陰性度によっておおよそ見積もれることが予想される。さらに、Ag(111)電極表面に対する STS 測定によりアニオン準位より少し低エネルギー側に MIGS によると思われるピークが観測されたことも説明がつく。

Ag(111)表面よりも Cu(111)表面の仕事関数の方が大きく、アニオン準位もより高い位置に現れる。しかし、電気陰性度では銅よりも銀の方が大きく、アニオン準位の高低と逆になる。これは電極表面の種類によって、 Alq_3 との相互作用が変わるために起こると考えられる。序論で述べたような有機・金属界面のモデルには、有機分子が電極に吸着する際に化学反応のような大きく状態が変わることが無いという仮定が含まれているが、この仮定が実は崩れているのかもしれない。電荷注入障壁を電位陰性度によりまとめることの妥当性は、様々な電極材料、面指数に対してデータを収集することが必要である。

第6章の参考文献

- [1] H. Brune et al., J. Chem. Phys. **99**(1993)2128.
- [2] Alessandro Curioni et al., Chem. Phys. Lett. **294**(1998)263.
- [3] A. Curioni and W. Andreoni, IBM J. Res. Dev. **45**(2001)101.
- [4] I. G. Hill et al., Chem. Phys. Lett. **317**(2000)444.
- [5] S. Yanagisawa and Y. Morikawa, Chem. Phys. Lett. **420**(2006)523.
- [6] I. G. Hill et al., Chem. Phys. Lett. **327**(2000)181.
- [7] Daisuke Ino et al., Phys. Rev. B **71**(2005)115427.
- [8] J. X. Tang et al., Chem. Phys. Lett. **396**(2004)92.

第7章 まとめ

第1節 本研究のまとめ

本研究では有機 EL デバイスの電気輸送層として用いられる Alq_3 を電極表面に吸着し、吸着構造と電子状態について調べた。基盤として単結晶 $\text{Au}(111)$ 、 $\text{Ag}(111)$ 、 $\text{Al}(111)$ を用いた。いずれも電極としてよく用いられるものである。

$\text{Au}(111)$ 面上では、HREELS の双極子散乱からキノリンを基板に対して平行にする吸着する吸着構造を発見した。これは理論計算で予測された吸着構造を支持するものであった。STM 測定では Alq_3 がステップやヘリングボーンの屈曲点へ吸着しやすいことがわかった。また、周期的なステップにより、ステップでクラスター化した Alq_3 を観測した。STS 測定では、アニオン準位が $+3\text{eV}$ 以上であることがわかった。

$\text{Ag}(111)$ 面上では、STM 測定により分子が動くことから基板との相互作用が弱いことがわかった。STS 測定からアニオン準位が $+2.3\text{eV}$ に観測され、輸送ギャップを用いたアニオン準位の見積もりの有効性がわかった。

$\text{Al}(111)$ 面上では、SMT 測定でテラスに吸着した分子の安定性から他の二つの基板よりも相互作用が大きいと考えられた。STS 測定ではアニオン準位が $+2.0\text{eV}$ 付近に現れ、それが吸着状態によって変わり、最低 $+1.7\text{eV}$ となることがわかった。さらに、アニオン準位以上の非占有軌道についても観測を行い、理論計算による分子軌道の空間分布とよく一致することがわかった。

3つの基板上で共通して、ステップへ吸着しやすく、STM 像がバイアスに依存という特徴が観測された。前者は、永久双極子モーメントを持つ Alq_3 がステップに存在する双極子モーメントにより安定化されると考えられ、ステップに沿って単分子列ができた。後者は、 Alq_3 由来の LDOS がフェルミ準位近傍では小さく、基板の電子状態に隠れたためと考えられる。

本実験の結果を過去の研究と合わせてアニオン準位を仕事関数に対してプロットすると、フェルミ準位のピン止め効果が現れていることがわかった。また、電気陰性度に対してプロットすると直線として良く近似できることがわかった。また、アニオン準位より低エネルギー側に MIGS によると思われる小さなピークが観測され、これは電気陰性度によるプロットの正当性を支持するものである。

第2節 今後の展望

Al(111)面上ではアニオン準位が吸着状態により変化したが、更なる研究により各々の吸着状態とその電子状態の関係を調べる必要がある。本研究では観測できなかったが、Ag(111)面上でもAl(111)面上と同様にアニオン準位が吸着状態によって変化することが期待される。

仕事関数は面指数により異なるが、電気陰性度は元素に対して求められている。(100)表面など(111)表面以外でのアニオン準位の測定により、仕事関数によるプロットと電気陰性度によるプロットそれぞれに新たな知見が得られることが予想される。MIGSと思われる構造がAg(111)に対して観測されたが、他の電極表面でもMIGSが見られるか、MIGSをベースとした電荷注入障壁のモデルの妥当性を示す上で興味深い。

