

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21年度

修士論文

芳香族分子による自己組織化膜の  
吸着構造と電子状態

2010年1月26日提出

指導教員 川合 真紀 教授 印

川合・高木研究室 47-086037: 土肥 真路

# 目次

第1章	緒言	
1. 1	デバイスの小型化と自己組織化膜	4
1. 2	本研究の目的	5
第2章	測定手法の原理	
2. 1	STM	11
2. 2	STS	12
2. 3	XPS	13
2. 4	XAS	13
2. 5	NEXAFS	14
2. 6	XES	15
第3章	実験装置	
3. 1	LT-STM	22
3. 2	高分解能光電子分光装置	22
第4章	実験	
4. 1	金属単結晶基板の清浄化と分子の蒸着	26
4. 2	STM 実験操作	27
4. 3	X線分光実験操作	27
第5章	結果と考察	
5. 1	m-AB の超構造と吸着量	
5. 1. 1	吸着量ごとの STM 像と吸着モデル	33
5. 1. 2	XPS による吸着量の見積もり	34
5. 1. 3	XAS と STM の吸着量の対応	35
5. 1. 4	飽和吸着量における吸着角度	35
5. 2	吸着構造による電子状態変化	
5. 2. 1	STS 結果	36
5. 2. 2	XAS ピークの分裂とシフト	37
5. 2. 3	内殻準位のシフトと電荷移動	37
5. 2. 4	XES 解析	38

5. 3 総括	40
参考文献	59
謝辞	61

# 第1章

## 緒言

### 1. 1 デバイスの小型化と自己組織化膜

現在でもなお進んでいる電気デバイスの高集積化は、非常に優れた極微細加工技術によって支えられてきた。この様なトップダウン（大きなバルクから出発して小さく加工していく）的な加工技術による、デバイスのサイズは現在数百ナノメートルから数十ナノメートルの領域にまで達しようとしている。しかしトップダウンプロセスは言い換えれば加工によって非平衡状態を作成する手法であるため、この様にして作られた構造はナノスケールにおいては非常に不安定である場合が多い。そのため、デバイスの集積化を現在よりさらに進めていくためにはボトムアップ（分子、原子レベルのものを組み立てる）的なアプローチが必要だと考えられている。

ボトムアップ的なアプローチで目的とするナノ構造を組み立てる為の研究として、たとえばトンネル走査顕微鏡(STM)の探針を用いて基板上に分子を並べる、もしくはパルス電圧をかけて分子の吸着構造を変化させる研究がおこなわれてきた[1-3]。これらの研究で行われているような一つ一つの分子をコントロールして組み立てる方法を用いる事で、求めるナノ構造を作り出すことは将来可能になるかもしれないが、デバイスとしての実用化に応用する事を考えるとこの方法ではあまりにもコスト、時間がかかり過ぎるため現実的ではない。

そこで、分子を組み立てるために分子が基板上で自発的に秩序構造を形成する自己組織化という現象を利用する方法が注目を集めている[4]。その最終的な目標は一つ一つの分子を人工的に操作する事無くナノスケールデバイスが自動的に組みあがる、という事でありこれを実用化の観点から見ると大量生産が可能、低コスト、構造を自己修復する、などのメリットが考えられる。しかし自己組織化を実際にデバイスの創製に応用するためには、自己組織化の起こるメカニズムや自己組織化によって形成される膜の電子状態を正しく理解し、制御する必要があるため、近年では図1-1に例を挙げたようにアルカンチオールを初めとした、自己組織化膜を形成する様々な有機分子について、そのメカニズムや電子状態について研究が活発に行われている[5-7]。

自己組織化膜に限らず基板表面に吸着した分子には、基板表面との相互作用が働く。つまり表面-分子間で電子軌道の混成や電荷移動が起こるために、分子の電子状態は気相におけるものとは異なるものとなり、さらに分子の吸着構造の違いによっても変化すると考えられる。例として、図1-2に D.B.Dougherty らの行った Cu(110)上に吸着したピリジンの STM 像及び STS 結果を載せた[8]。STM 像では明るさの異なる二種類の分子が確認で

きるため、彼らはこれらを直立した分子と傾いた分子だと推定した。また、STS 測定によりそれらが異なる電子状態を持つことがわかる。これは直立した分子の方が窒素原子と銅原子の軌道混成の度合いが大きく、LUMO が低エネルギー側にシフトするためと考えられている。

さらに自己組織化膜を形成している分子には分子-基板間の相互作用だけでなく分子同士の相互作用も働く。こういった相互作用が分子の電子状態に与える影響を正しく見積もる為にはまず、自己組織化膜がどのような吸着構造を取っているのかを詳細に調べる必要がある。例として、図 1-3 に様々な吸着量におけるヘキサチオール分子の STM 像を載せた [5]。吸着量が低い時にはヘキサチオール分子は液相にある場合と同様に乱雑な吸着構造を取っている。吸着量を増やしていくとまず、分子が基板と水平に吸着して分子同士が直線に並ぶ構造が現れ、さらに吸着量を増やすと中間相を経由して最終的には分子が立ち上がって密集するようになると考えられる。STM はこうした吸着構造を実空間上で観察する事の出来る非常に強力な手法であるが、STM 観察からのみでは分子の配向や吸着サイトなどを正確に求める事は出来ない。

一方、吸着分子の配向を求めるために用いられる手法の一つに X 線吸収分光(XAS)がある。第 2 章でくわしく述べるが、XAS の偏光依存性を調べる事で吸着分子の向きや、基板との吸着角度を求める事が出来るため、実際今までに XAS を用いて分子の吸着構造を調べる研究は数多くなされている [9-11]。しかし XAS のみからでは分子が形成する超構造を確認する事が出来ず、分子間相互作用の影響を考察する事が困難である。そのため STM 観察と合わせて解析する事が望ましい場合も多いと考えられるが、実験上の、もしくは解析上の要請からか、これらの手法を合わせて研究を行ったという報告はわずかである [12]。

## 1. 2 本研究の目的

本研究では Cu(110)上に吸着した m-アミノ安息香酸に着目した。この系を選んだ理由は三つあり、一つは吸着サイトがすでに判明している事である。高分解能電子エネルギー損失分光法 (High-Resolution Electron-Energy-Loss Spectroscopy : HREELS) による測定により、カルボキシル基の誘導体ではカルボキシル基の水素が抜けて COO<sup>-</sup>イオンとなり、その二つの酸素原子が Cu(110)面の最近接 Cu 原子に橋架けた構造で吸着することが知られている [13]。同様に m-アミノ安息香酸も図 1-4 の様にカルボキシル基が脱水素して m-アミノ安息香酸イオン (m-AB) となり二つの酸素原子が最近接 Cu 原子に橋架けた構造で吸着すると考えられる。

また、m-AB 分子は吸着基 (Anchor group) であるカルボキシル基、ベンゼン環、置換基(Substituent group)であるアミノ基から成り立つシンプルな構造を持っており、将来的には吸着基の種類や置換基の種類、位置を変える事によって、吸着構造や電子状態にどのような影響があるかを見積もる事が出来ると期待したのが二つ目の理由である。

また、第5章でくわしく述べるが、この系では吸着基 (Anchor group) であるカルボキシル基と置換基(Substituent group)であるアミノ基が水素結合を形成するため、吸着量に応じて様々な超構造を形成する[14-16]。Au(110)基板上に吸着したアルカンチオール系の系でも見られるように、吸着量によって吸着分子と基板の間の角度が変化するという現象も見られる。こういった吸着構造の変化がパラ体などの対称性の高い分子よりも大きいと考えたのが三つ目の理由である。

本研究では m-AB が吸着量に応じて形成する超構造の吸着構造を調べるとともに、それぞれの超構造に応じてどのように電子状態が変化するかを調べ、吸着構造が電子状態に与える影響について議論する事を目的としている。

測定手法として、表面を非常に高い空間分解能で実空間観察出来る STM、及び単一分子の電子状態を測定できる STS、元素選択的に、また軌道の対称性に対しても選択的に非占有電子状態を測定することのできる XAS、同様に元素、軌道の対称性に対して選択的に占有軌道電子状態を測定できる XES、元素選択的に内殻軌道の状態を測定する XPS、これら5つの手法を用いた。1. 1でも触れたようにこれらの測定手法を組み合わせる事で吸着構造がより詳細に調べられ、その電子状態に関しても様々な角度から考察する事が出来るようになると考えた。

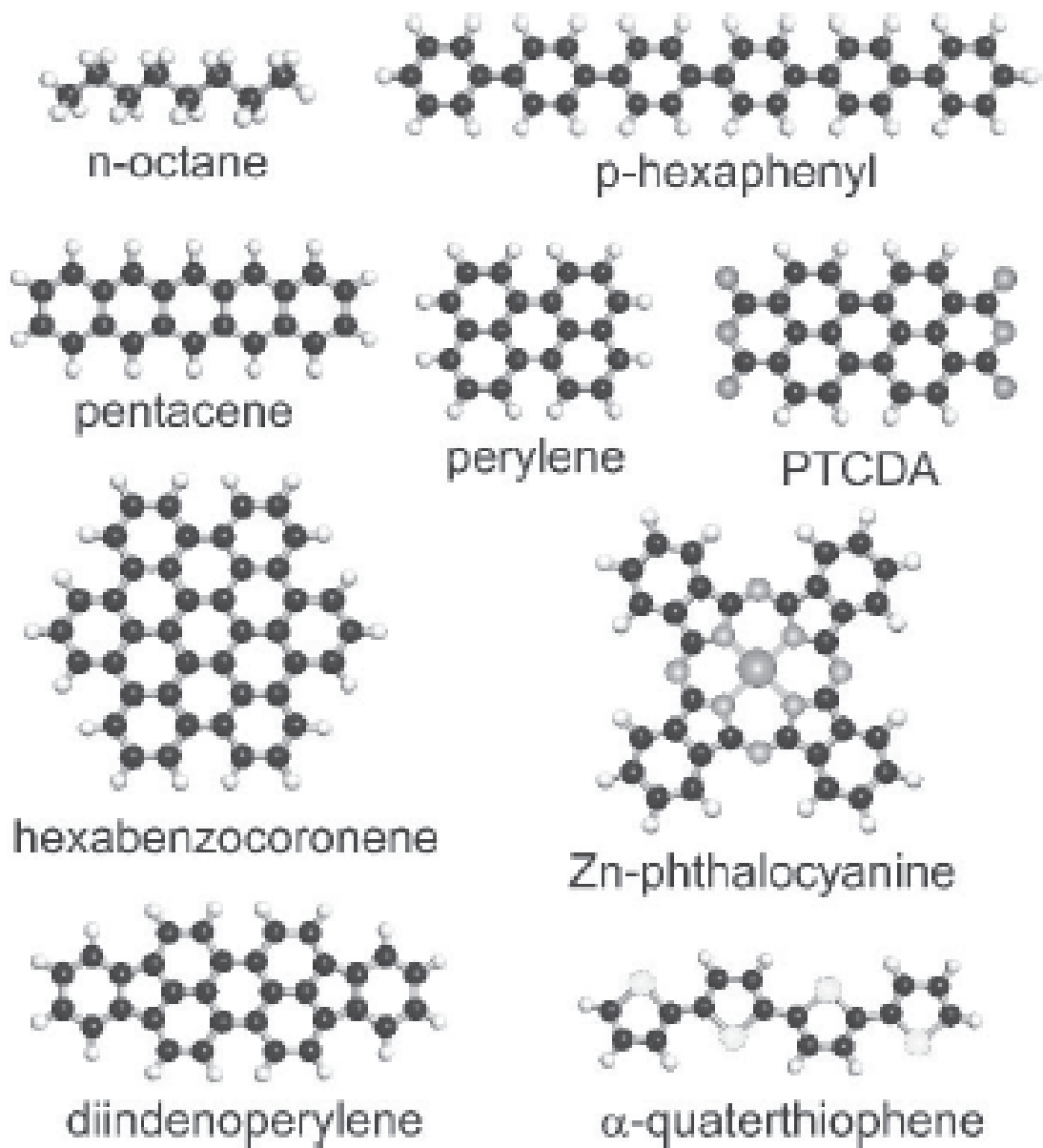


図1-1 デバイスとしての応用の考えられている自己組織化膜を形成する有機分子の例 [17]

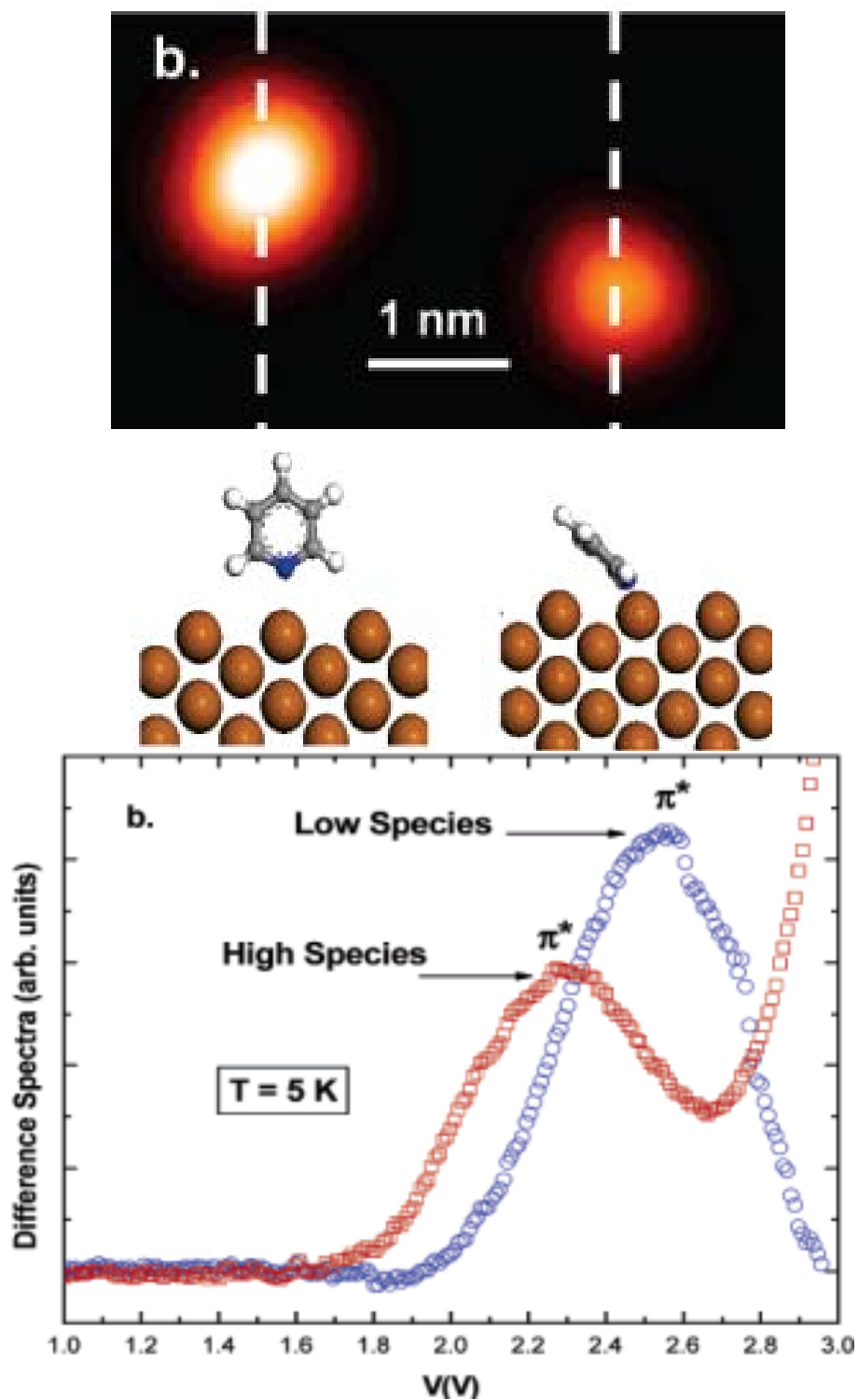


図 1-2 Cu(110)上に吸着したピリジンの STM 像 (+0.5V, 0.076nA)、像から推測される吸着構造とそれぞれの STS スペクトル。垂直に吸着した分子の方が窒素原子と銅原子の軌道混成の度合いが大きく、電子が入りやすい (LUMO が低エネルギー側にある) と考えられている[8]



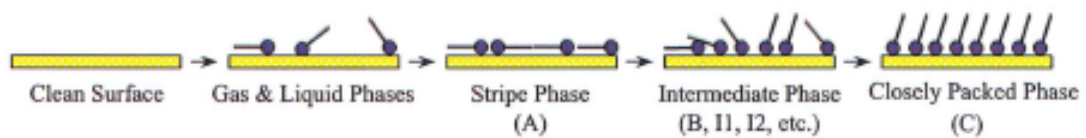
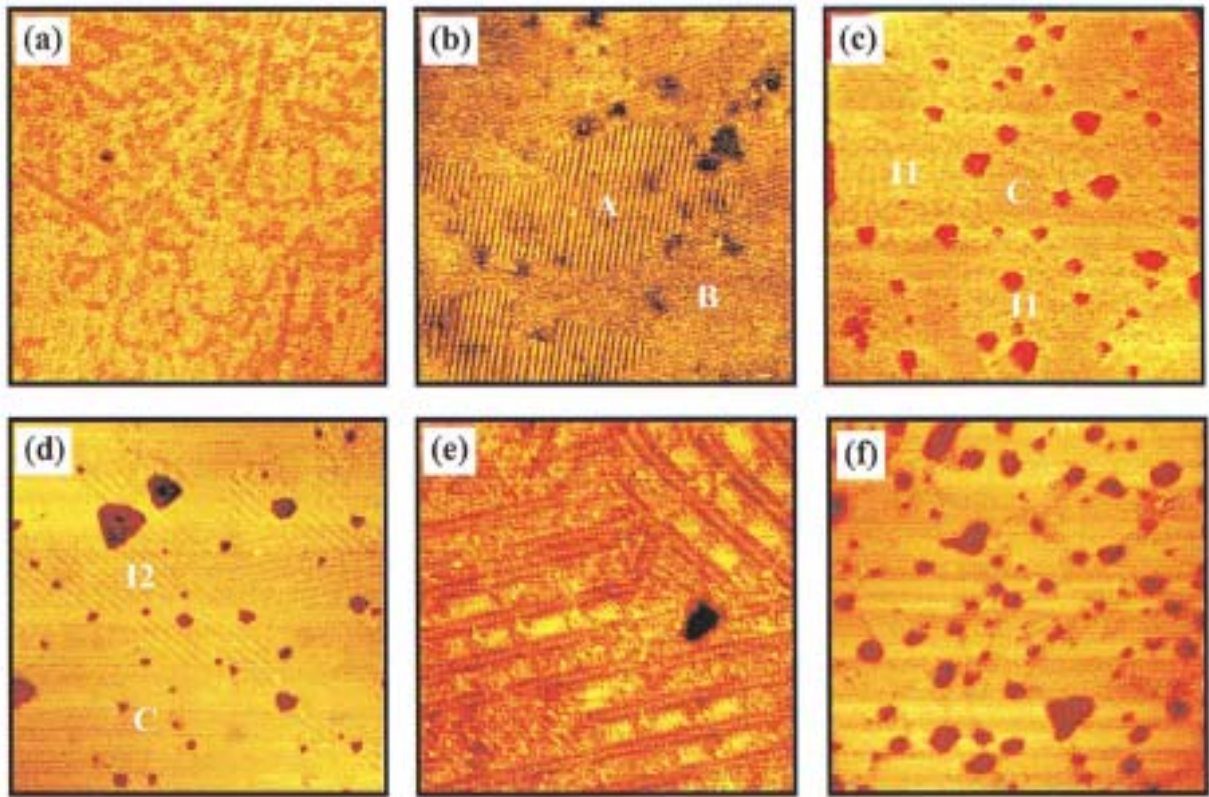


図 1 - 3 Au(111)上に吸着したヘキサチオールによる自己組織化膜の STM 像

- (a) 浸漬 20 秒、160nm×160nm
- (b) 浸漬 4 分、107nm×107nm
- (c) 浸漬 10 分、120nm×120nm
- (d) 浸漬 1 時間、120nm×120nm
- (e) 浸漬 1 時間、27nm×27nm
- (f) 浸漬 1 日、100nm×100nm

及び吸着構造の変化の大まかなモデル図。低吸着量においては気相や液相のように自由な構造を取っているが、ある程度の量になると分子同士の相互作用によって直線状の構造を形成する。さらに量が多くなると中間相を経由して飽和状態では分子が立ち上がって吸着するようになる[5]

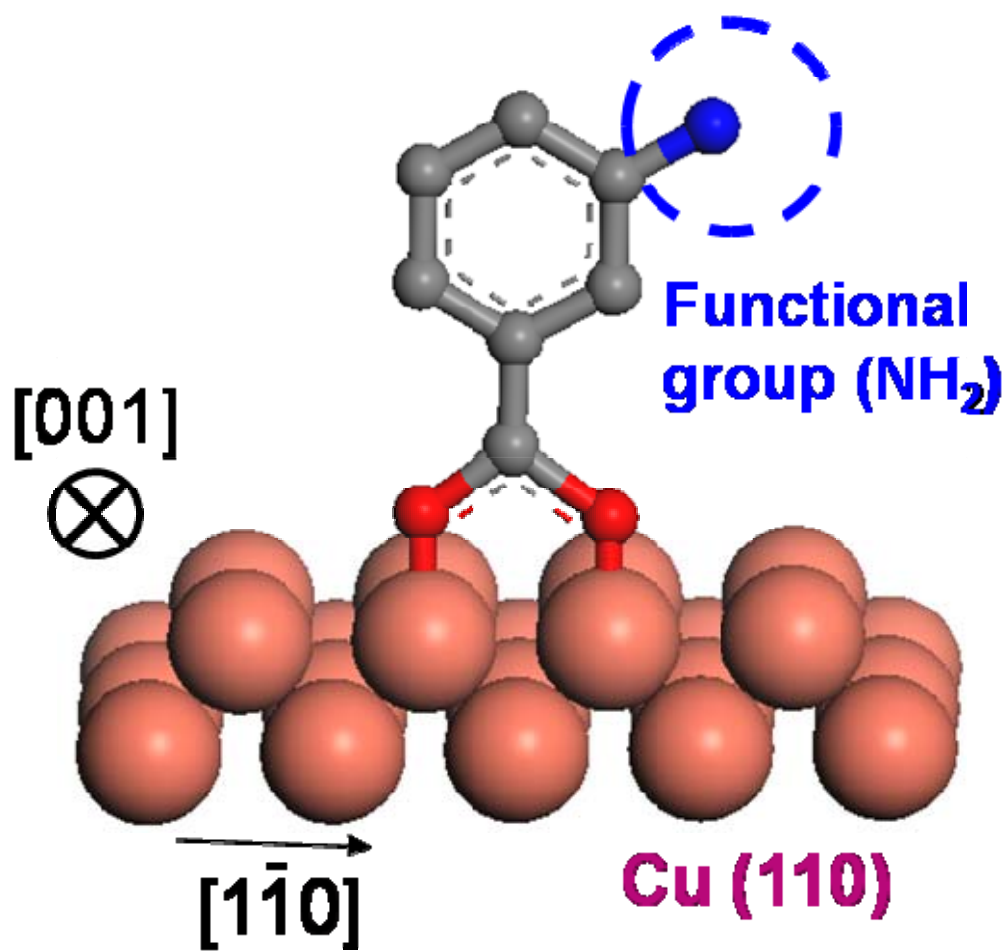


図1-4 Cu(110)上に吸着したメタアミノ安息香酸イオンのモデル図

## 第2章

### 測定手法の実験原理

#### 2. 1 STM

走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy : STM)は、1982年にIBM研究所の Binnig と Rohrer のグループによって開発された[18]量子力学的なメカニズムによって近接した伝導体間に流れるトンネル電流を利用した顕微鏡である。探針を試料から 1nm 程度まで近づける近接法であるために、一般的な表面の解析手法である光学的な分析と比べて、空間分解能が著しく良い。また、測定するトンネル電流は極めて小さいために非破壊的で、しかも実空間上で観察が可能である。そのような利点から、STM は今日注目を浴びている原子レベルの解析、制御には広く用いられる分析技術となっている[19]。さらに、トンネル電流の検出は真空条件を要請しないため、生化学分野への応用もなされている[20]。

STM の原理は大まかには以下のようなものである。探針の先端を表面位置  $r$ 、試料までの距離  $z$ (~数 nm)にまで近づけ、さらに探針に対して電圧  $V$  を試料に印加すると、探針の先端の原子から試料に対して次式で与えられるトンネル電流が流れる。

$$I = \int_0^{eV} \rho_s(r, E) \rho_t(r, -eV + E) T(E, eV, r, z) dE \quad (2-1)$$

式中の  $\rho_s(r, E)$   $\rho_t(r, E)$  はそれぞれ試料と探針の表面位置  $r$ 、それぞれのフェルミ準位から測って  $E$  のエネルギーの状態密度である。 $T(E, eV, r, z)$  はトンネル確率で試料と探針の仕事関数を  $\Phi_s, \Phi_t$  と書くと次式で与えられる。

$$T(E, eV, r, z) = \exp\left(\frac{2z\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{\frac{\Phi_s + \Phi_t}{2} + \frac{eV}{2} - E}\right) \quad (2-2)$$

(2-2)式より、トンネル電流  $I$  が探針—試料間距離  $z$  に指数関数的に依存しているため、わずかな  $z$  の変化に対して、 $I$  の変化が大きく応答することがわかる。トンネル電流は  $z$  だけでなく、状態密度や仕事関数にも影響を受けているため、STM 像が必ずしも正しい表面の凹凸を表すわけではないことに注意する必要がある。

実際に STM で試料表面を解析するとき、走査の仕方によって通常2種類の方法が用いられる。一定電流モード (constant current mode) と一定高さモード (constant height mode) である。一定電流モードではトンネル電流が一定になるように  $z$  圧電体にフィードバックをかけながら探針を走査し、探針の高さの変化をマッピングする。一方一定高さモードでは  $z$  圧電体に一定電圧をかけながら探針を走査し、その電流の変化をマッピングする。一定高

さモードは高速走査が可能であるが、試料のコンディションによっては試料と探針が衝突する危険があり、また測定精度においてやや劣ることから通常の STM 測定では一定電流モードが用いられる事が多い。本研究の STM 測定でも一定電流モードを用いた。

## 2. 2 STS

STM 像をごく定性的に解釈するときには、 Tersoff と Hamann の理論[21]が用いられる。これによれば、バイアス電圧が小さいときのトンネル電流密度はフェルミ準位  $E_F$  における試料表面の局所状態密度に比例する。

$$I \propto V \rho(r, E_F) \quad (2-3)$$

この式は探針が球形でその軌道は s 軌道しか存在しないというモデルから得られたものであるが、探針上に原子尺度の突起があるような極めて鋭い探針で計測する場合には比較的良い近似となると考えられる。(2-3) 式をさらに有限のバイアス電圧の場合に拡張解釈し、 $V$  で微分をすることで次式を得る。

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho(r, E_F - eV) \quad (2-4)$$

この式が正しいとすると、バイアス電圧を変化させてトンネル電流を測定することによりその微分を取ることで表面の局所状態密度のスペクトルが得られる事になる。なお、探針に対して試料が正にバイアスされている時は試料の非占有準位の状態密度が、負にバイアスされている時は占有軌道の状態密度が現れる。この操作を走査トンネル分光 (Scanning Tunneling spectroscopy : STS) という。

上の議論は定性的理解のためのきわめて粗いものであり、実際には STM の場合よりはるかに探針の状態に大きく左右されるため、STS をよりよく理解するためにはミクロな電子状態理論により解析する必要があるが、それは簡単ではない。なお、定量的に解析したい場合には局所密度汎関数法 (Local Density Functional Approximation Method : LDA 法) などの計算法によってシミュレーションを行うのが一般的である。

STS は STM と同じく非常に高い空間分解能を持つため、単一分子の中のさらに局所的な状態密度を計測できる反面、上の議論で述べたように式 (2-4) は極めて粗い近似のもとで成り立っており、実際に STS 測定によって得られるスペクトルには、試料の状態密度以外に探針の状態密度や波動関数関わっている。そのため、得られたスペクトルは慎重に解釈する必要がある。また、STM を用いて印可出来る電圧は極めて小さいため、測定範囲はフェルミエネルギー近傍に限られる。

なお STS を応用して、走査しながら微分トンネルコンダクタンスを計測することで、二次元的な電気伝導特性を可視化 (STS マッピング) する事も可能である。

## 2. 3 XPS

図 2-3 に X 線分光法の概念図を載せた。X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)とは試料に X 線を照射した際に光電効果によって放出される光電子のエネルギー、及び強度分布を測定する表面分析手法である。このとき光電子の運動エネルギー  $E_{kin}$  は次式で表される。

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (2-5)$$

ここで  $h\nu$  は入射 X 線のエネルギー、 $E_B$  は放出した電子の試料中の結合エネルギー、 $\phi$  は試料の仕事関数を表す。(2-5) 式より、 $\phi$  が分かっているならば、既知のエネルギーの X 線を照射し光電子の運動エネルギーを測定する事で、電子の試料中の結合エネルギーを知る事が出来る。実際には  $E_{kin}$  は分析器の仕事関数の影響なども受けるために、文献による較正を行うことが多い。

各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるため、XPS のピーク位置を見ることで容易に元素を同定することができる。また、同一元素、同一軌道の結合エネルギーは注目している原子の置かれている状態、環境によって微妙に変化する。これを化学シフトと呼び、その変化量を解析することで元素の状態分析を行うことができる。

X 線照射で生成する光電子は固体試料の表面だけでなく、試料の内部深くからも生成する。しかし、その大部分は非弾性散乱や弾性散乱によってエネルギーの一部を失ったり、方向を変えたりして試料に吸収される。また、光電子ピークとして認識されるのは発生した時のエネルギー  $E$  を保ったまま真空中に脱出し、検出された電子のみであり、非弾性散乱によってエネルギーの一部を失った電子は検出されてもバックグラウンドの一部を形成するだけである。XPS でよく用いられるエネルギー領域である  $0 \sim 1400 \text{ eV}$  の電子において、発生した時にエネルギーを保っている平均距離、すなわち非弾性散乱を起こすまでに移動する平均距離 IMFP(Inelastic Mean Free Path)はおよそ  $0.3 \sim 3 \text{ nm}$  である[22]ため、XPS で現れるスペクトルは表面近傍の情報を表しているといえる。

## 2. 4 XAS

X 線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy : XAS) は、物質に X 線を照射して電子を励起し、そのスペクトルから非占有の準位の電子状態を調べる手法である。X 線の照射による吸収は原子の内殻電子が励起される事に起因し、その励起された内殻電子は非占有の分子軌道など、よりエネルギーの高い準位に入ることになる。なお、この遷移は双極子遷移であり、全軌道角運動量  $L$  の基底状態と励起状態との差  $\Delta L = \pm 1$  を満たす遷移が許容となる。

X 線の吸収のエネルギー依存性 (吸収スペクトル) では、物質を構成する原子の内殻電子が X 線を吸収し始めるエネルギーで、吸収が急激に変化する。その閾値を吸収端と呼び、

そのエネルギーは内殻準位の結合エネルギーと、非占有状態の結合エネルギーによって決まるため、元素ごとにほぼ決まった値になる。この特長により、物質の構造について元素選択的に調べることが可能になる。また、吸収端近傍から高エネルギー側に微細な構造が現れる、この微細な構造を測定する手法は XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) とよばれている。

X 線の吸収による原子の内殻電子の励起は表面近傍の原子だけでなくバルク成分でも同様に起こる。内殻励起状態は数フェムト秒程度で緩和され、その過程でオージェ電子やフォトン放出する。軟 X 線領域のフォトン金属中を数百 nm 程度透過する一方で、オージェ電子の脱出深さは数 nm ほどである。そのため、本研究の様に XAS を表面の分析に用いる場合は表面感度を高めるために、緩和過程におけるオージェ電子を測定する EY(Electron Yield)法を用いるのが一般的である[23]。

フェルミ準位から 30 eV 程度までの吸収スペクトルには非占有の電子状態に関する情報が現れ、そのエネルギー領域の吸収スペクトルを解析するのが NEXAFS(near-edge X-ray absorption structure)、もしくは XANES(X-ray absorption near edge structure)と呼ばれる手法である。さらに高エネルギー側には励起電子と近接原子からの散乱電子の相互作用に由来する緩やかな振動構造が現れ、この構造を解析して得られるのが EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) である。EXAFS からは近接原子間距離などの情報が得られる。図 2-4 に例として  $\text{EuCl}_2$  の吸収スペクトルを載せた[24]。NEXAFS 測定と EXAFS 測定は原理的には用いる入射光のエネルギーが異なるだけであるが、実際には実験、解析において EXAFS の測定は非常に困難なものである。本実験では NEXAFS の解析を行ったので、2.5 で表面吸着系において NEXAFS に含まれる情報についてより詳しく述べる事にする。

## 2.5 NEXAFS

X 線吸収を引き起こす NEXAFS に現れるスペクトルは電子の内殻軌道から非占有軌道への遷移に対応したものである。本研究では酸素吸収端における NEXAFS の測定を行った。酸素原子の内殻軌道は K 殻のみであるため、内殻軌道の構造が吸収スペクトルに大きな影響を及ぼす事はないと考えられる。つまり吸収スペクトルには非占有軌道の構造が反映されると考えてよい。表面吸着系において非占有軌道は、軌道の対称性に応じて  $\pi^*$ 、 $\sigma^*$  と呼ばれる。また、2.4 で述べたとおり NEXAFS は元素選択性があるため、NEXAFS 測定を通して非占有軌道が吸着分子内でどのように分布しているのかを知る事が出来る。

また、X 線の吸収を引き起こす双極子遷移の確率  $I$  はフェルミの黄金律と、光の波長を無限大とみなす双極子近似を用いる事で次式のように表すことができる。

$$I \propto \left| \langle f | \vec{E} \cdot \vec{P} | i \rangle \right|^2 \quad (2-6)$$

ここで  $\vec{E}$  は入射光の電場ベクトル、 $\vec{P}$  は双極子モーメントベクトル、 $f, i$  はそれぞれ終状態、始状態の波動関数である。ここで  $K$  殻の遷移を考えると、電場ベクトルと遷移モーメント間の角度を  $\theta$  とすると、

$$I \propto \cos^2 \theta \quad (2-7)$$

という式が得られる。よって、入射光として既知の直線偏光を持つ光を用いて NEXAFS を測定し、そのスペクトルに現れる  $\pi^*$ 、 $\sigma^*$  ピークそれぞれの角度依存性を調べる事で、表面吸着分子の配向について知る事が出来る。

ピーク強度には  $\pi^*$ 、 $\sigma^*$  軌道の電子状態密度の状態も反映される。つまり、気相と吸着系にある分子の  $\pi^*$ 、 $\sigma^*$  ピークを比べる事で、基板から分子の非占有軌道への電子逆供与の影響を見積もる事が出来る。なお、実験的に気相の分子の吸収スペクトルを取るのは困難なため、多層吸着させた系と比較するのが一般的である。

## 2. 6 XES

X 線吸収の過程で発生した内殻励起状態は、内殻軌道に発生したホールに、よりエネルギーの高い軌道から電子が遷移する事によって緩和される。その際、軌道電子のエネルギー差に相当する余剰エネルギーが放出される。このエネルギーが光子（蛍光）の形で放出されたものを解析して価電子軌道の電子状態を調べるのが XES(X-ray Emission Spectroscopy)である。この緩和過程においては双極子遷移選択則を満たすものが許容となる。なお、余剰エネルギーが二次電子として放出される場合もある。この過程をオージェ過程と呼び、この二次電子を解析するのが AES(Auger Electron Spectroscopy)である。なお、N、C、O のような軽元素においてはオージェ過程による緩和が支配的で、光子を出して緩和されるのは 1%にも満たないため、実験的には非常に難しいものである。

軟 X 線は試料中を大体 0.1 $\mu$ m のオーダーの距離を透過するため、XES はもともと主にバルクの電子構造の解析に用いられていた技術であった。それが、ここ十年間程度で XES を用いた局所的な構造、及び表面に関する測定が急速に広まった背景には、第三世代シンクロトロンが登場によって原子選択的な遷移を引き起こせるほど強力な光源が使用出来るようになった事、斜入射 X 線に対応する高分解能な格子分光器が開発された事、が挙げられる。なお、投射する X 線を斜入射させる事で表面に対する感度が高まる。

現在、表面を分析する手法は色々あるが、その中で XES が優れているのはこれらがきわめて局所的な情報を得られるということである。まず、元素の種類や原子の置かれている状態によって内殻軌道と価電子軌道間の軌道エネルギー差が変わるため、価電子軌道→内殻軌道の遷移に相当するエネルギーに調整した検出器でエネルギー分光することで、原子選択的な価電子軌道の情報が得られる。また、発光の角度依存は価電子軌道の対称性に依存するため、角度分解測定を行うことにより、対称性の異なる軌道を分けて測定するこ

とができる。

例として図2-5に Ni(100)基板上に吸着した N<sub>2</sub>分子の模式図を載せた[25]。図を見て明らかなように、基板側と真空側の N 原子はわずかに電子状態が異なる。つまり内殻励起状態の緩和によって発生するフォトンエネルギーが異なるため、励起エネルギーを変えることでそれぞれの N 分子の電子状態を調べることができる。また、基板に対し垂直に吸着していることから、水平方向の発光スペクトルから垂直方向の発光スペクトルの半分を引き算する事で垂直方向の軌道、つまり  $\sigma$  結合成分が、垂直方向の発光スペクトルから水平方向の軌道、つまり  $\pi$  結合成分が調べられる（基板に対し垂直方向を z 方向とすると、垂直方向の発光スペクトルには P<sub>x</sub>、P<sub>y</sub> 成分の電子状態が、水平方向（仮に x 方向として）の発光スペクトルには P<sub>y</sub>、P<sub>z</sub> 成分の電子状態が反映されるため）。

以上のようにして図2-5の系に対して XES で得られたスペクトルと UPS で得られたスペクトルを図2-6に載せた。まず、UPS ではただ Ni の d 軌道由来として現れているピークに隠れて、吸着によって新たに  $\pi$  対称性をもつ電子構造が形成されていることがわかる。また、 $\sigma$ 、 $\pi$  結合に対してそれぞれ窒素分子の基盤側、真空側の原子の軌道の寄与の違いについての情報が現れている。



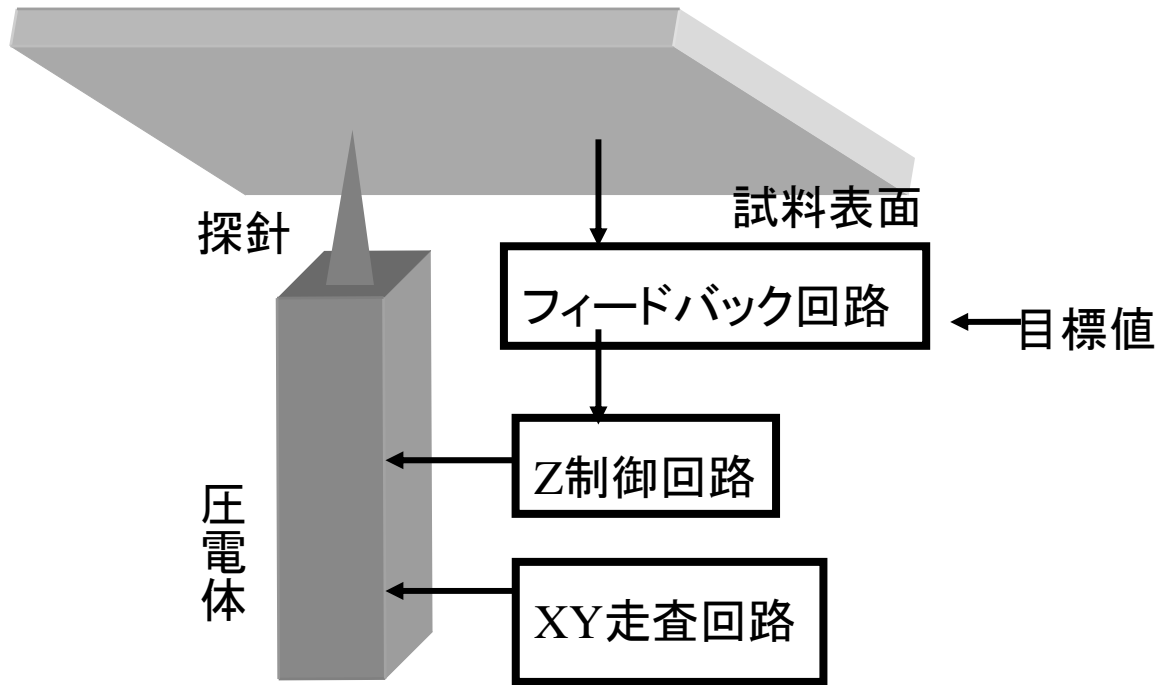


図 2-1、STM の模式図

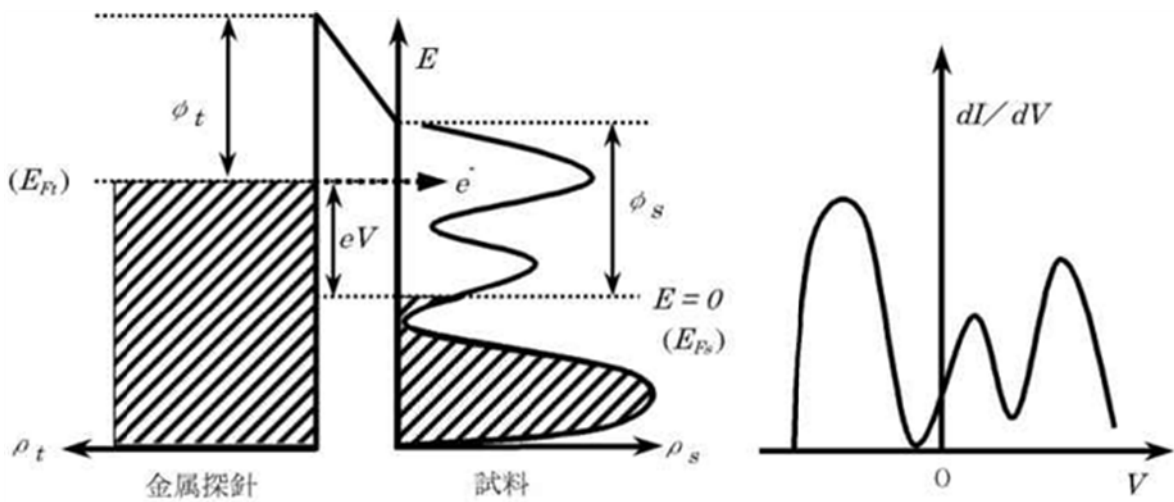


図 2-2、トンネリングと STS の概念図

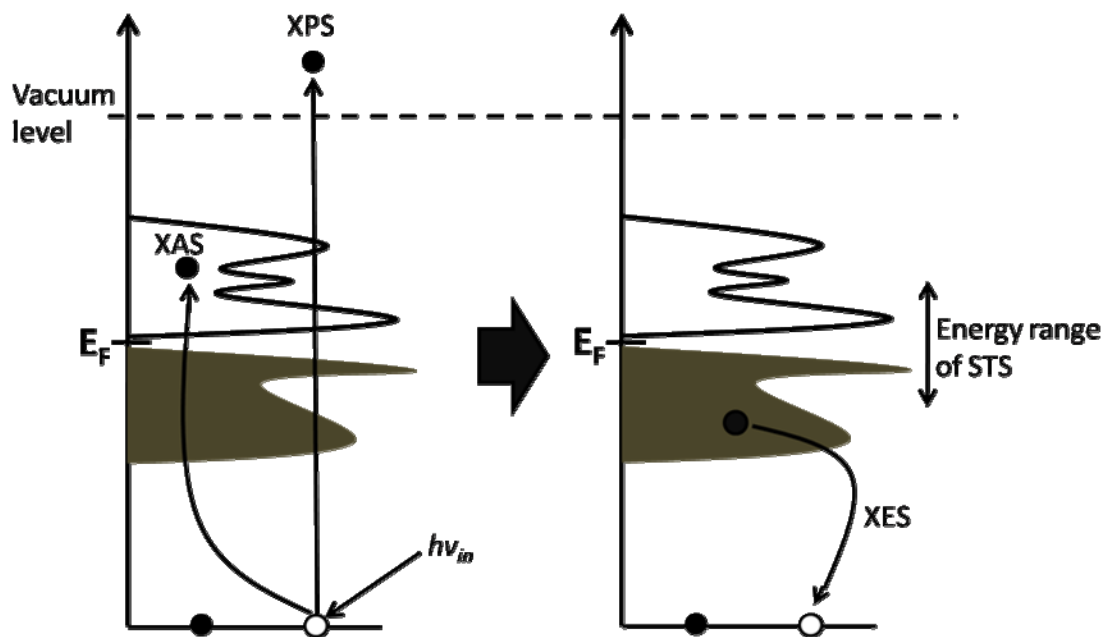


図 2-3、各 X 線分光法の概念図。試料に X 線を照射すると、内殻軌道の電子が励起される。真空準位を超えて飛び出した電子の運動エネルギーを解析するのが XPS である。また、励起された電子が試料の非占有軌道に入った場合に、光吸収の強度から非占有軌道の情報を得るのが XAS である。

X 線照射によって励起された状態は数フェムト秒程度で緩和される。その際に放出される光子のエネルギーを解析して占有軌道の情報を得るのが XES である。また、STS ではフェルミエネルギー近傍の占有、非占有軌道両方の電子状態を知る事が出来るが、エネルギー幅が X 線分光に比較して狭い。

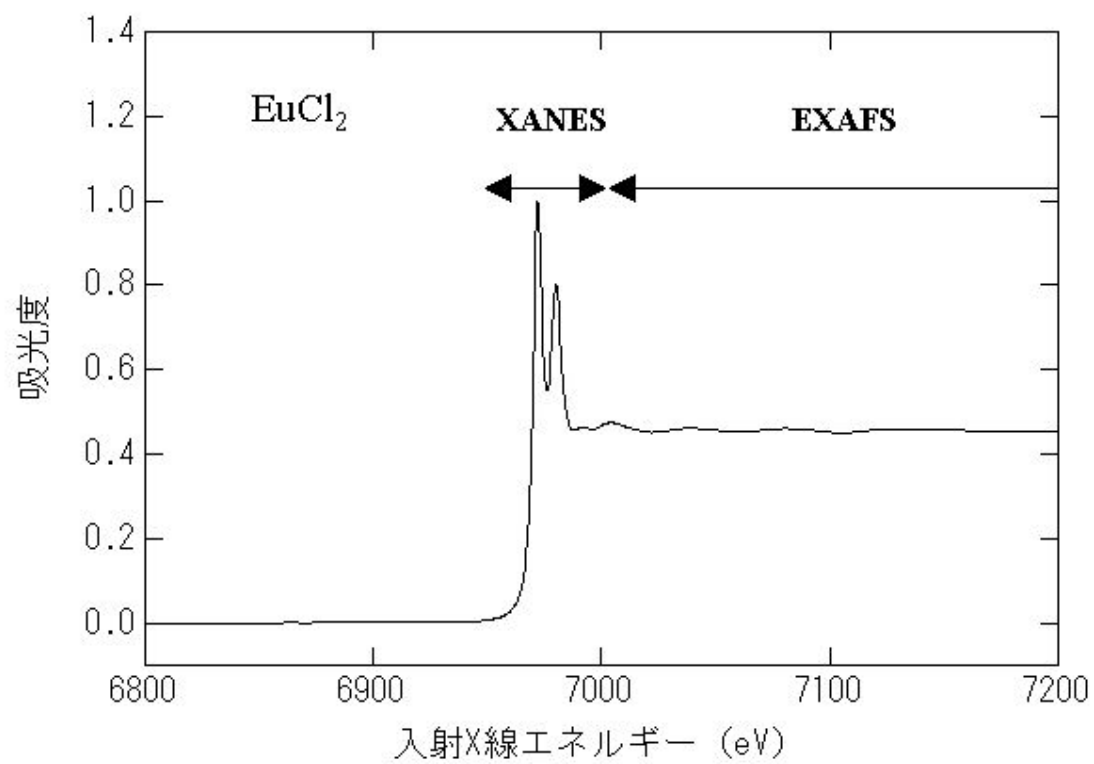


図 2 - 4、EuCl<sub>2</sub>の吸収スペクトル[24]

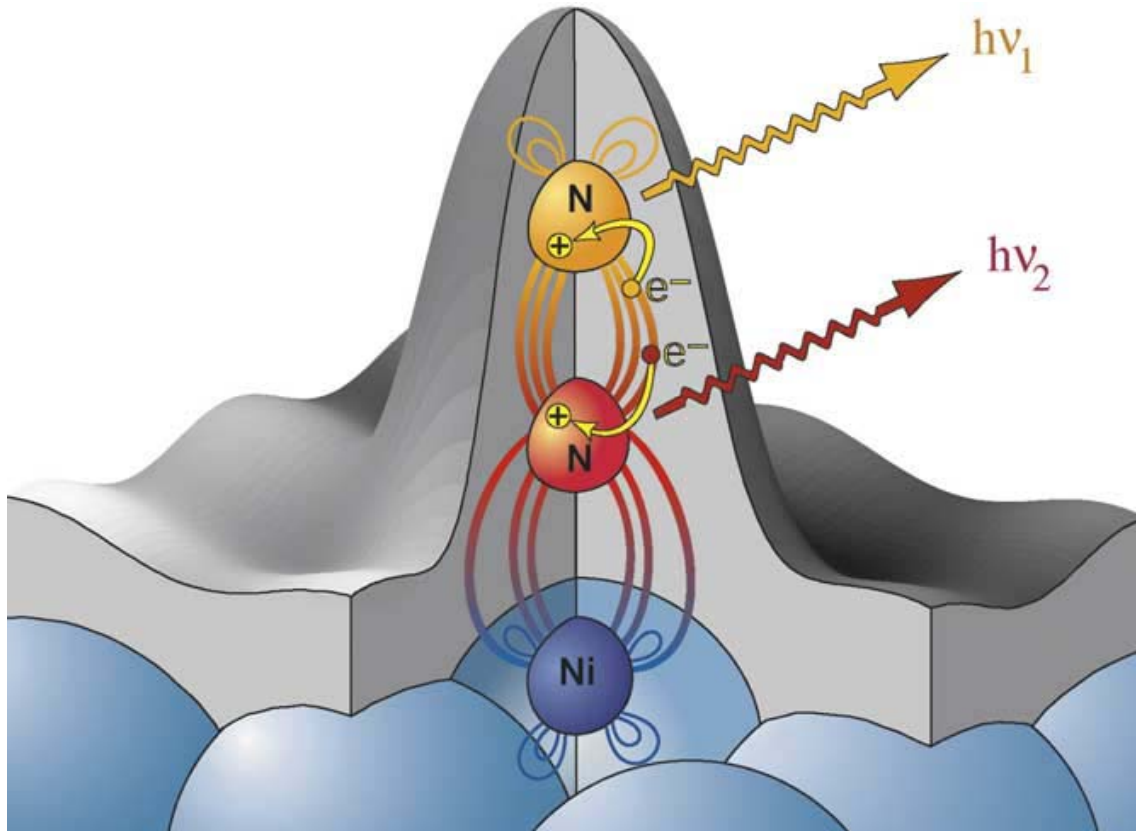


図 2-5 Ni(110)上に吸着した N<sub>2</sub>分子の模式図[25]

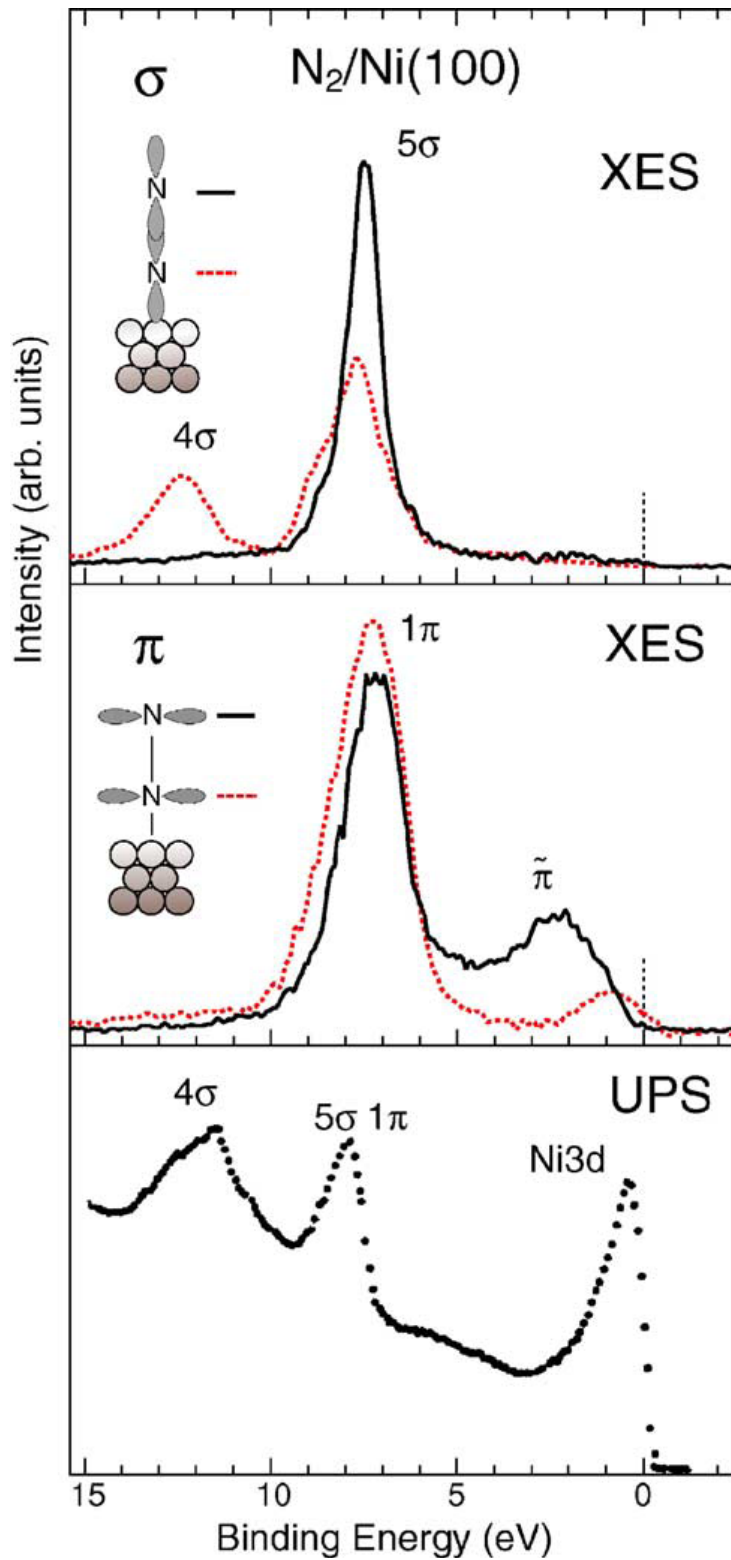


図 2-6  $N_2/Ni(100)$ の XES 及び UPS の結果。XES では各ピークを対称性ごとに分ける事が出来、さらに UPS では  $Ni3d$  ピークに隠れて見えないフェルミエネルギー近傍の構造も確認する事が出来る[25]

## 第3章

### 実験装置

#### 3. 1、LT-STM

本実験で用いた LT-STM は Omicron 社製のもので、コントローラとして SCALA System を用いた。装置の概略図を図 3-1 に、また、STM の測定部分である A の部分の拡大写真を図 3-2 に載せる。LT-STM のシステムは STM が設置されている STM チャンバー (STM chamber)、サンプルの清浄化及び分子の吸着などを行うプレパレーションチャンバー (Preparation chamber)、システム外からサンプルや探針をシステム内に入れるエキスチェンジチャンバー (Exchange chamber) の 3 つのチャンバーから構成されており、それぞれのチャンバーはゲートバルブで分離されている。

超高真空システムをロータリーポンプ、及びターボ分子ポンプで排気することにより  $10^{-7}$ Torr 程度の真空が得られる。さらにイオンポンプを用い、1 週間程度  $130^{\circ}\text{C}$  でシステム全体をベーキングする事で  $10^{-11}$ Torr オーダーの真空度を達成できる。

また、STM 本体は図 3-3 にあるような二つの同心円状の容器からなる低温保持装置 (クライオスタット) の底に設置されている。クライオスタットの内側の容器に液体ヘリウムを、外側の容器に液体窒素を充填することにより、STM 本体は 1 2 時間以上にわたって  $4.7\text{K}$  の極低温に抑えられている。

#### 3. 2 高分解能光電子分光装置

まず、Spring-8 の BL17SU 及び BL17SU 内 B2 ステーションに設置された高分解能光電子分光装置概略図を図 3-4、図 3-5 に載せる。Spring-8 は播磨科学公園都市内に位置する第三世代の大型放射光施設であり、8 GeV の電子ビームから発生する高輝度、高分解能な放射光を利用出来る実験施設である。BL17SU は高輝度軟 X 線アンジュレータ光による固体物理、物質科学の分光学的研究を推進することを目的としたビームラインで、挿入光源 (undulator) が水平、垂直偏光、左右円偏光が切り替え可能なものが用いられているのが主な特徴である。本実験を行った B2 ステーションでは表面科学実験ステーションによる固体表面およびその吸着系の電子状態や表面構造などの研究を行っている。

装置のメインチャンバー、プリパレーションチャンバーはスクロールポンプ、ターボ分子ポンプで排気されており、 $2 \times 10^{-10}$  Torr 程度の真空が保たれている。また、図の赤く示

した場所には固体分子吸着のためのエヴァポレーションセルが設置されている。セル内は坩堝とフィラメントの脱ガスを行い、スクロールポンプ、ターボ分子ポンプで排気する事で  $4 \times 10^{-8}$  Torr 程度の真空が保たれている。

検出器として電子のエネルギーを測定するアナライザー、光電子を二次元的に捉えて増幅するマイクロチャンネルプレート(Micro Channel Plate : MCP)、X線発光分光に用いる発光分光器が備え付けられている。また、低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction : LEED)、オージェ電子分光(Auger Electron Spectroscopy : AES)、を補助的に測定することができる。マニピュレータは電氣的に制御されており、試料の位置や、走査速度を正確に操作することができるようになっている。

最後にBL17SUにおける基礎的な測定パラメータを挙げる。ビームエネルギー範囲は0.3~1.8keV程度、ビームサイズ  $< 0.1 \times 0.1 \text{mm}^2$ 、光量  $> 10^{11}$  photons/s、分解能  $E/\Delta E > 10^4$  である。

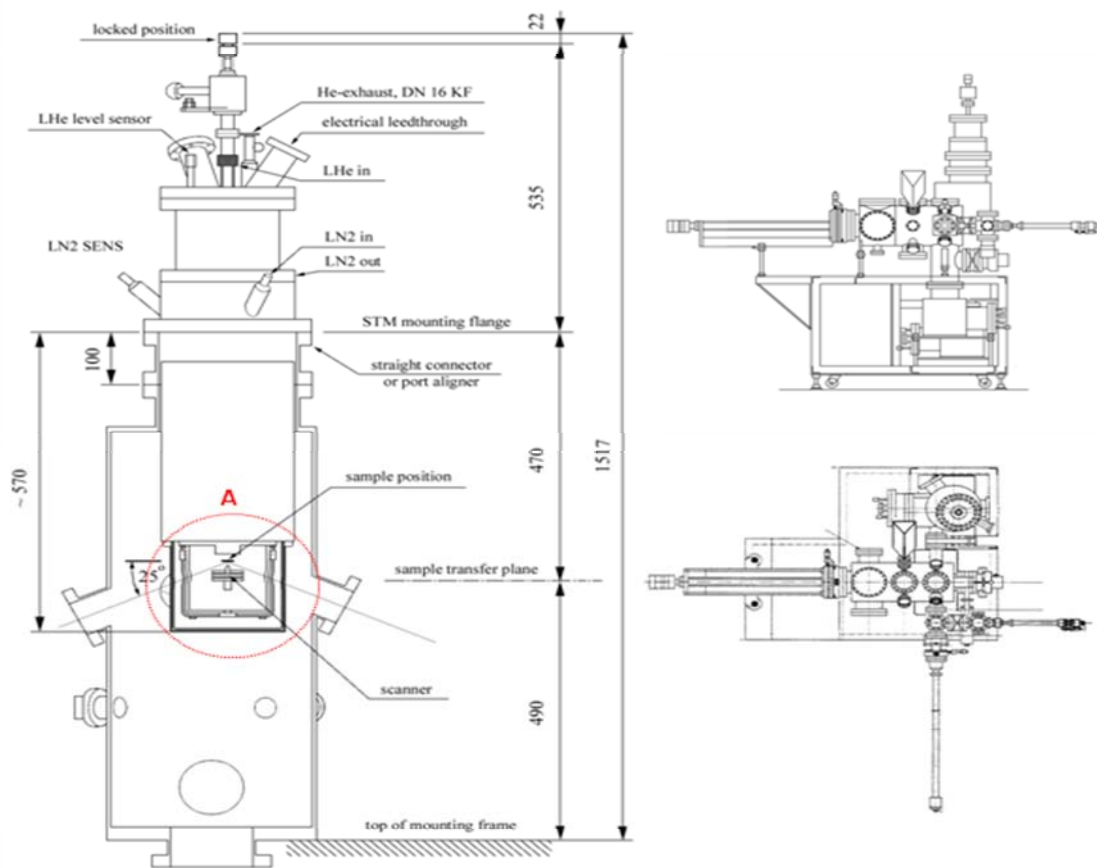


図 3 - 1、LT-STM の概略図

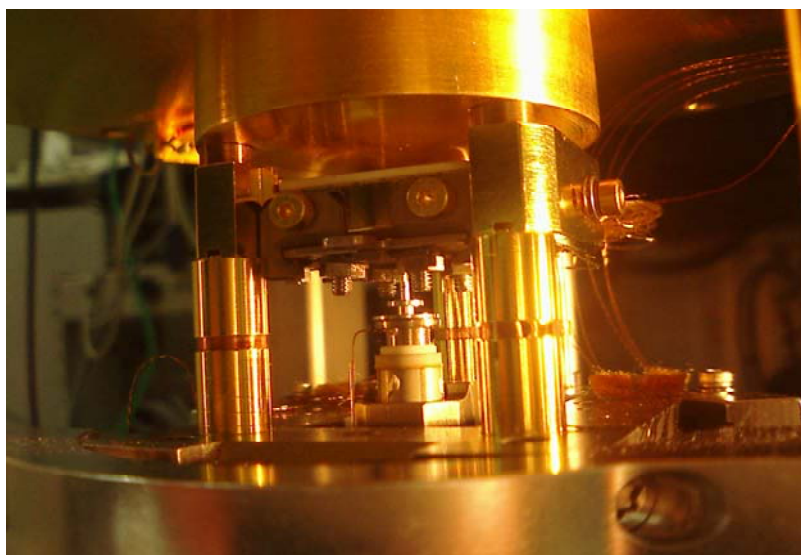


図 3 - 2、測定部分の拡大写真



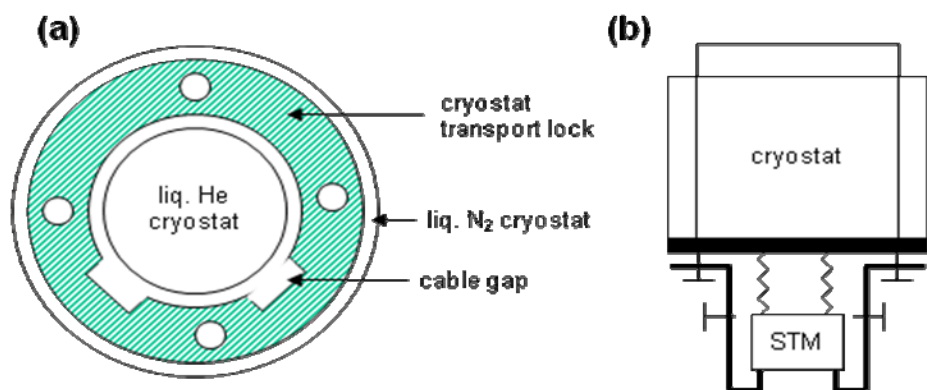


図 3-3、クライオスタットと、STM 本体の位置

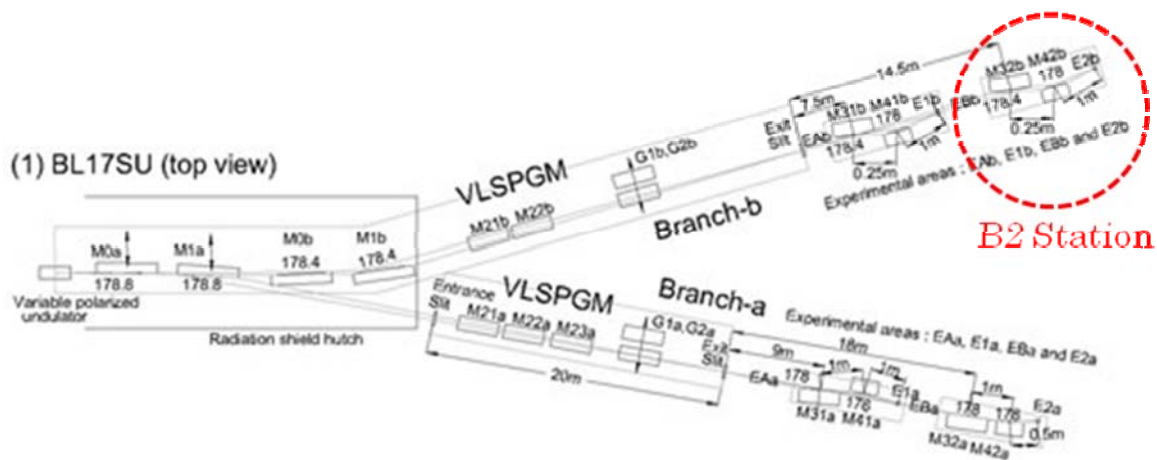


図 3-4、BL17SU の概要[8]

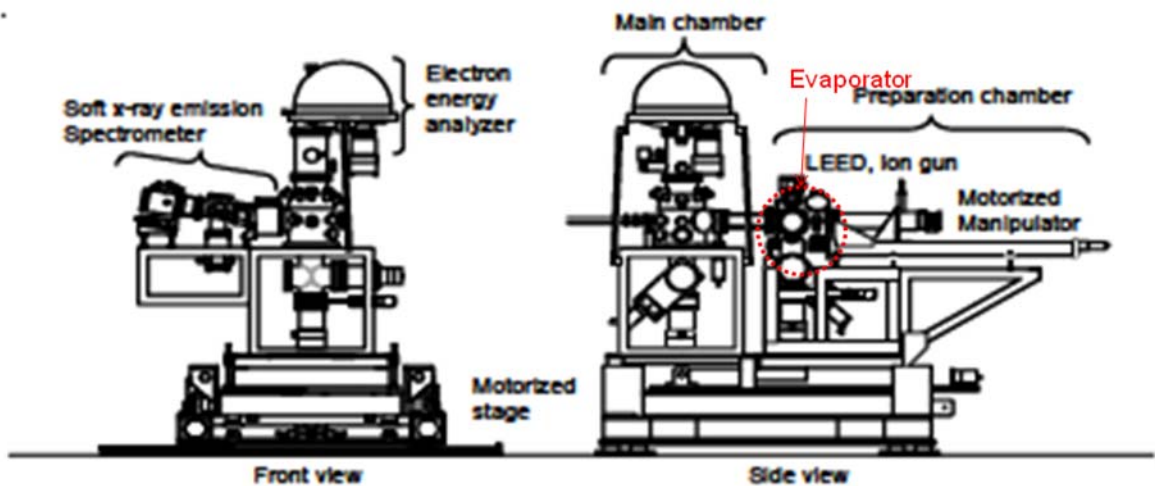


図 3-5、高分解能光電子分光装置概略図[26]

## 第4章

### 実験

#### 4. 1、金属単結晶基板の清浄化と分子の蒸着

STM による実験の際の金属単結晶基板の清浄化は以下の手順で行った。

- (1) 4.7K に保たれている STM 測定部分からプリパレーションチャンバーにサンプルを移動させた場合、周囲に比べて非常に低温であるのでチャンバー内の不純物が吸着しやすくなる。それを防ぐために3分間のプレ-アニーリング(pre-annealing)を行ない、500°C程度まで到達させた。
- (2) 表面に吸着した不純物分子を取り除くため、 $3 \times 10^{-4}$  Torr のアルゴンを導入し、フィラメント、グリッド間でイオン化されたアルゴンに 500V の加速電圧を与え  $200 \mu\text{A}$  のイオン電流を得る程度でのアルゴンイオンスパッタリングを5分間行った。(Ar<sup>+</sup> sputtering)
- (3) スパッタリングによって生じた表面欠陥を除去するため、アニーリングを5分間行いサンプル表面温度を 630°C程度まで到達させた。
- (4) (2)、(3)の操作を3回繰り返した。

試料分子を吸着する前に STM でサンプル表面を観察して清浄表面が得られたことを確認(図4-1)した。

高分解能光電子分光装置による実験の際は、イオンガンに対して 60°、150° の向きから  $3 \times 10^{-4}$  Torr 程度導入されたアルゴンに 1kV の加速電圧を与え、 $10 \mu\text{A}$  のイオン電流を得る程度でのアルゴンイオンスパッタリングを各角度で30分ずつ行った。その後 XPS によって表面に不純物が無いことを確認(図4-2)し、約 630°Cでフラッシュアニーリングを行った。

m-アミノ安息香酸は室温で粉末状の固体である。STM 実験の際の蒸着には主にプレパレーションチャンバーに接続された蒸着チャンバー(evaporation chamber、図4-3)を用いて加熱蒸着させて行った。蒸着チャンバーは蒸着源(図4-4)を大気圧で交換できるようになっている。蒸着源にはアルメル、クロメル熱電対が取り付けられており、ホルダーの温度を計測する事が可能である。吸着量はホルダー温度、吸着時間を考慮する事で経験的に制御した。

一方、X線分光実験及び一部の STM 実験の際の蒸着には東京大学の吉信研究室で考案された、ガラス製のコネクタとポリイミドチューブを用いた有機分子用の蒸着源を作成して

用いた(図4-6)[27]。なお、蒸着源の形状によらず、蒸着の際にはあらかじめ蒸着チャンバーを  $10^{-8}$  Torr 程度まで排気し、また単分子膜を作成する場合には基板は室温に保った。X線分光実験において多層吸着膜を作成した際には、基板を乗せているトランスファーロード全体を液体ヘリウムで冷やすことにより、基板を 20K 程度まで冷却した状態で蒸着を行った。

#### 4. 2 STM 実験操作

STM 測定は電解研磨を行ったタングステン探針を用いて行っている。しかし、電解研磨後 STM チャンバーに入れるまでの間に大気に曝されて不純物が付着する。また、分解能の良い像を得るためには原子レベルで鋭い探針が必要である。そのため、実験に際して清浄表面を走査中に 10V のパルス電圧をかけて、探針上の不要な突起部や不純物を落とす作業を繰り返し行った。試料を吸着させた後も、像が明確に取れるまで同様の作業を行った。

また、測定は 2. 1 で述べた一定電流モードで行った。なお、本論文中に載せた STM 像のうち、特に表記が無いものはサンプル電圧  $V_s = +0.1V$ 、サンプル電流  $I_s = 1nA$  で計測されたものである。

#### 4. 3 X線分光実験操作

光電子のエネルギー分解能を高めるために、アナライザーの前に偏向器(deflector)を通して測定を行っている。まず、元素ごとに XPS ピークの時間変化を観察し、光照射によるダメージを見積もった。XPS、XAS とともに光照射によるダメージの影響が大きいと判断した場合に、試料位置を走査してその影響を緩和して測定を行った。また、XES は測定に一時程度かかるため、常に試料を走査しながら測定を行った。

本実験の XAS 測定では PEY(Partial Electron Yield)法と呼ばれる方法を用いた。PEY 法とは  $O1s$  軌道の電子が励起、緩和される際に放出される電子を捕捉しながら、由来の異なる放出電子をカットするために、一定以上のエネルギーを持つ電子のみを捕捉する、という方法である。なお、本実験では価電子帯から放出される低エネルギーの電子や二次電子を除去するために十分と考えられる 200eV のリターディングをかけた。また、入射光の波長ごとに強度が異なるため、集光素子に流れる電流  $I_0$  で規格化を行った。

また、XAS 測定は表面に水平([001]方向)な直線偏光、垂直([110]方向)な直線偏光の二種類の偏光を用いて行った。測定部分の大まかな位置関係を表した模式図を図4-5に載せる。なお、これ以後水平な直線偏光とは電場ベクトルが Cu(110)面の[001]方向に向いている光、垂直な直線偏光とは電場ベクトルが Cu(110)面の[110]方向に向いている光の事を表すこととする。

BL17SU では 500eV 以上のエネルギーであれば、入射光の直線偏光の向きを変えること

ができる。5章で示すように、O1s のオージェ電子のピークは 500eV より高エネルギー側に出るため、XAS 測定の際には入射光を表面に対して低仰角 (low grazing angle、本実験においては約 5 度) で入射させ、表面に対して水平な偏光、垂直な偏光を用いる事で角度依存を見ることが出来る。

また、XES 測定は CCD センサを用いて行った。熱によるノイズを防ぐためにセンサを液体ヘリウムを用いて冷却し、また読み出しノイズの影響を抑えるために測定中は信号をため続けて測定終了後にまとめて読み出した。

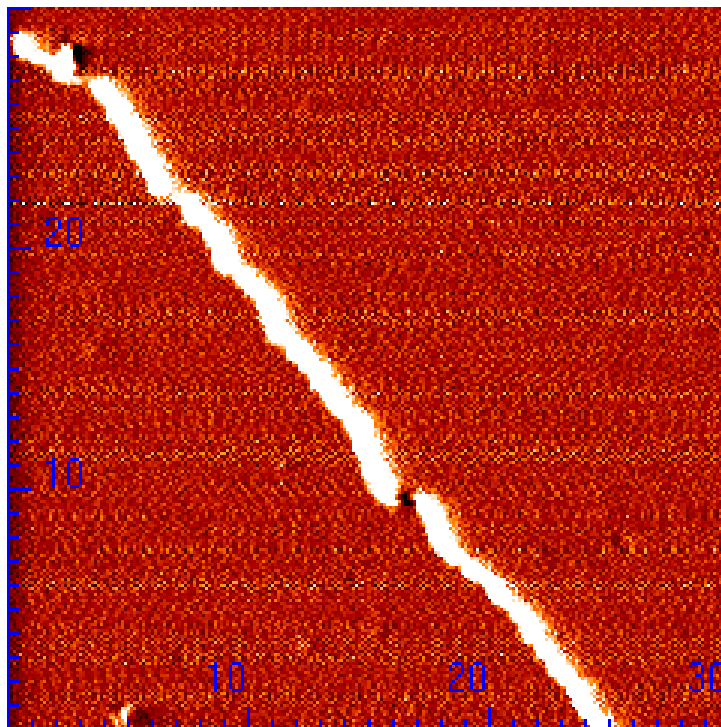


図4-1、清浄 Cu(110)面の STM 像(30nm×30nm、0.1V、1nA)

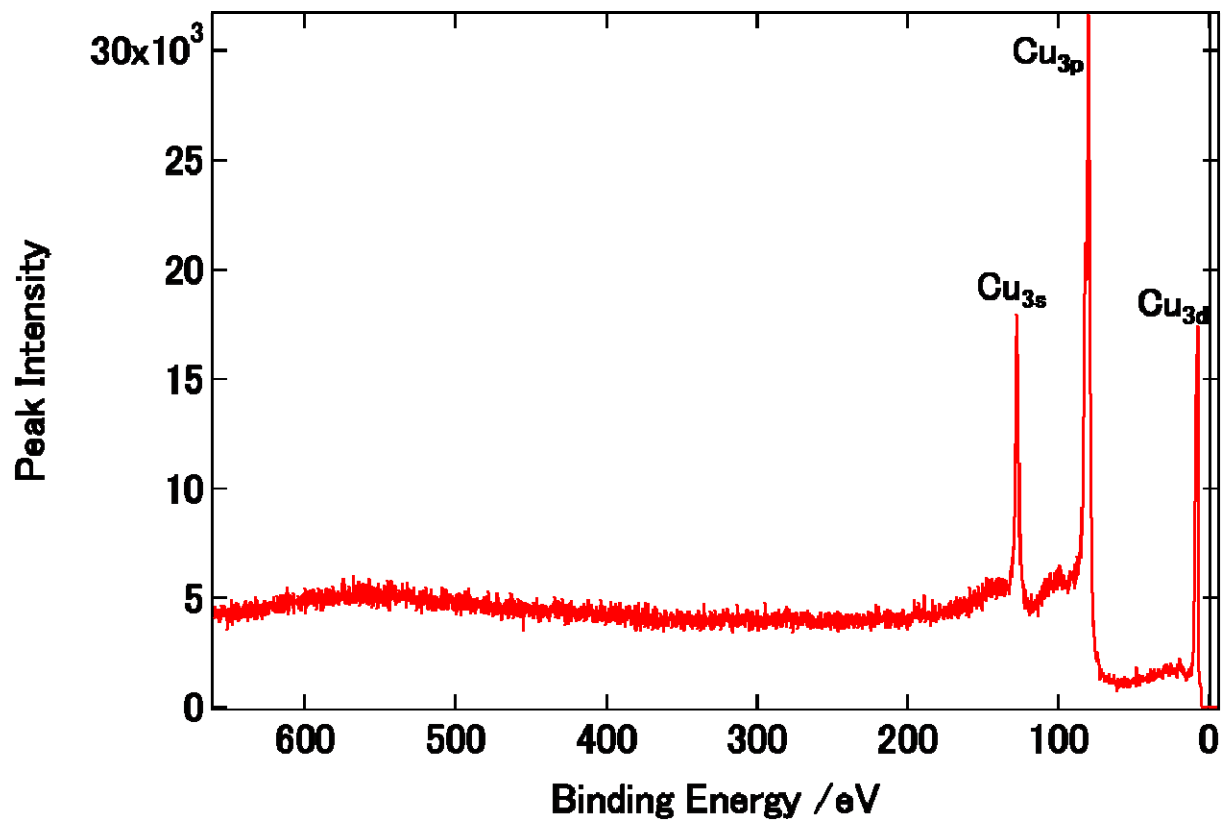


図 4 - 2、清浄 Cu(110)面の XPS スペクトル(excitation energy = 860eV)。Cu 由来のピーク以外は現れていない事がわかる。

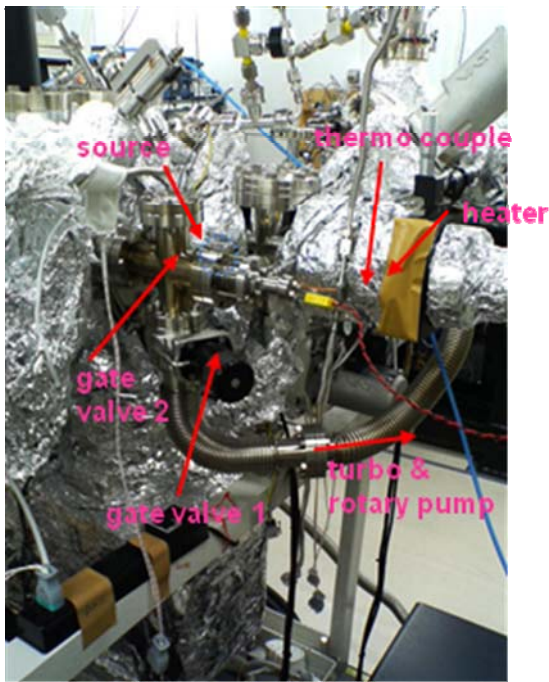


図4-3、蒸着チャンバー写真

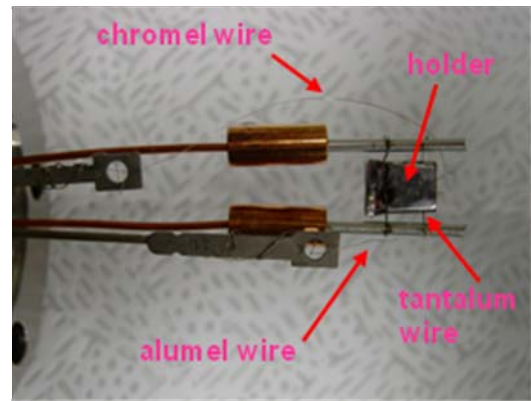


図4-4、蒸着源写真

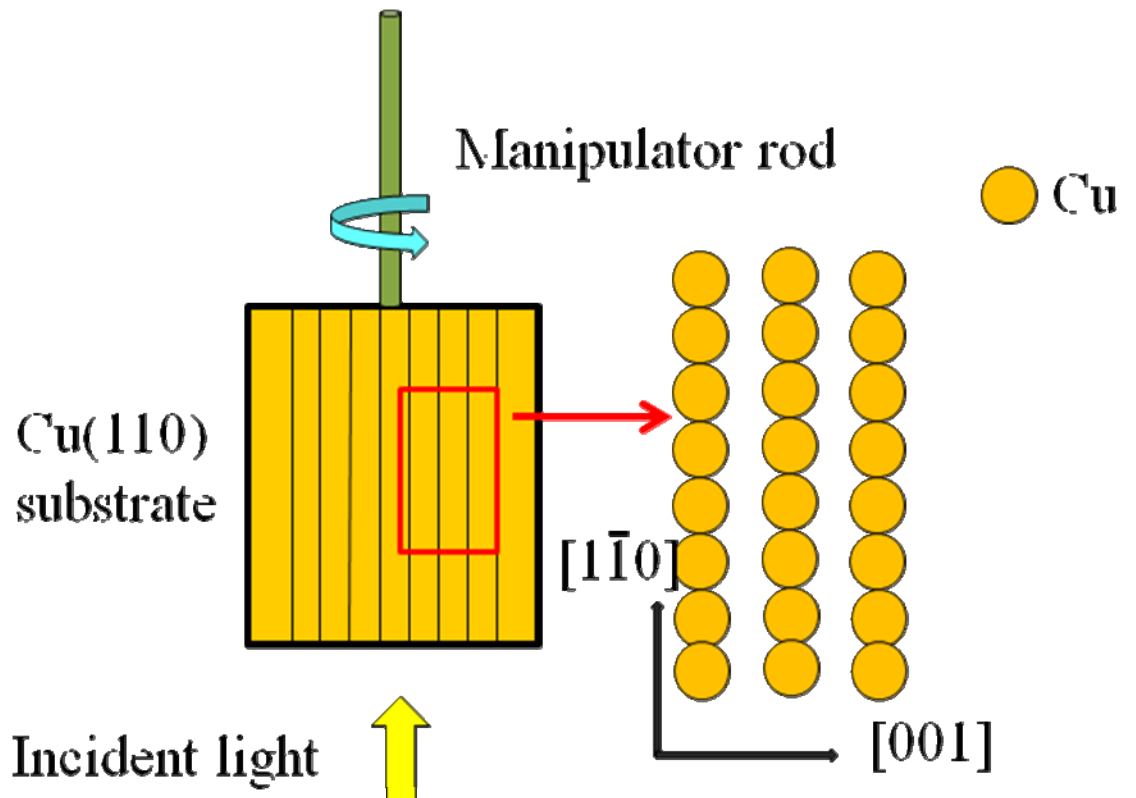


図4-5、測定部分の位置関係模式図

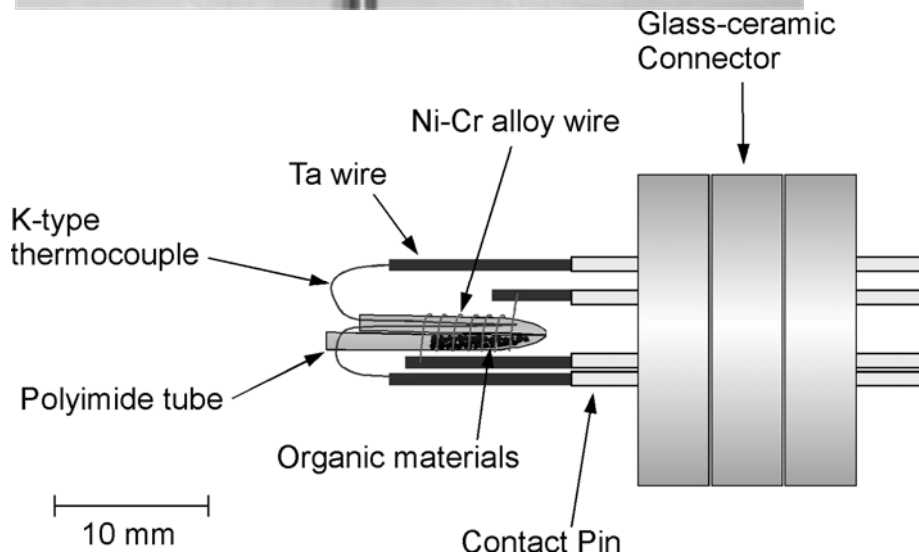
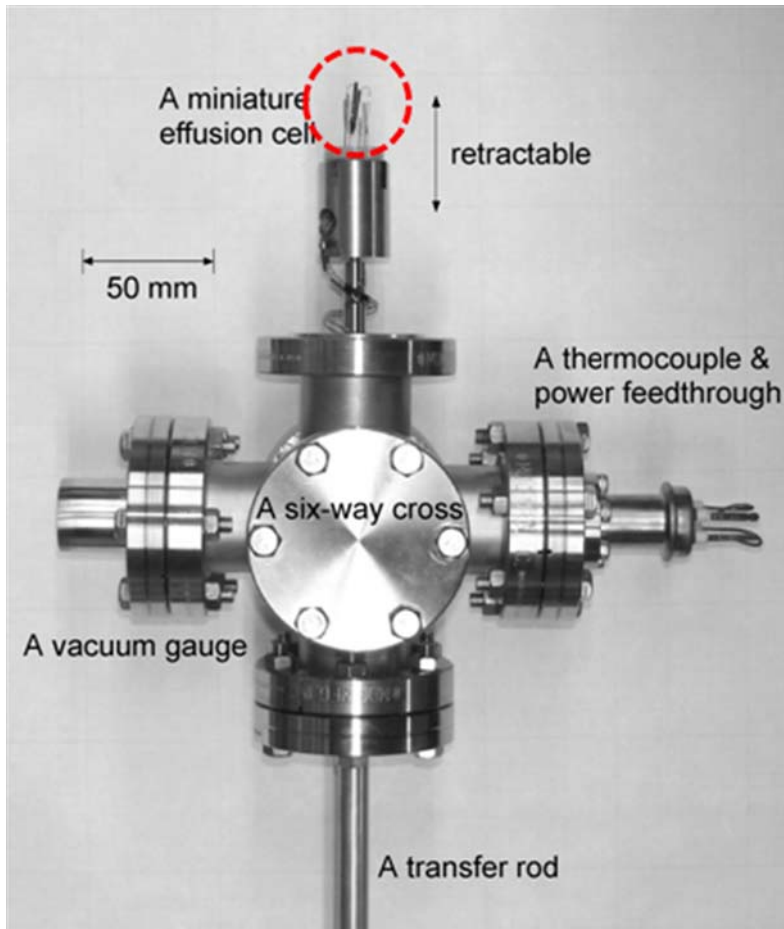


図4-6 吉信研究室で考案された真空下における有機分子用蒸着源[27]。



## 第5章

### 結果と考察

#### 5. 1、m-ABの超構造と吸着量

##### 5.1.1 吸着量ごとのSTM像

m-ABの様々な吸着量における像を図5-1から図5-5まで載せた。なお、図5-1の単一分子と鎖状の構造は同研究グループの堀雅史氏[14,28,29]、図5-1の他のSTM像及び図5-2から図5-4までは同じく同研究グループのCaroline Rabot博士[16]によって既に報告されており、STM像もそれぞれ彼らの測定によるものを載せている。

まず、図5-1の単一分子には輝点と影が見られる。Cu(110)上の安息香酸イオンのSTM像には影の部分は現れないことから、影になっている部分はアミノ基に対応していると考えている[28]。また、吸着量を増やすと鎖状の超構造を形成する。これはカルボキシル基の酸素原子と、アミノ基の水素原子が水素結合によってひきつけられる為に現れる構造と考えられる。また、低吸着量においてm-AB分子は、Cu(110)表面に対してほとんど水平に吸着している事がわかる。

さらに吸着量を増やしていくと図5-1下段の様な超構造が現れる。まず0.07ML程度の吸着量で現れる超構造だが、これらの分子の間には輝度に違いが見られないことからこの超構造も表面に水平に吸着した分子で形成されていると考えられる。また、図5-2に載せた吸着モデルの上に載せたSTM像の下部は構造が途切れている箇所であるが、これは番号を振った分子のうち3-5と4-6間に水素結合が強く働いており、1-3や2-4間には強い結合力が働いていないことを示す。これらの事から図5-2の吸着モデルが組み立てられる。

また、0.10ML程度の吸着量で現れる超構造では分子の輝度がわずかに異なっている事が観測される。これは菱形の頂点同士が向かい合っている箇所などでは、分子同士の間隔が非常に短くなるため、分子が表面に対して少し傾いて吸着する事でスペースを作っていると考えられる。しかし全体的に分子はほとんど水平に吸着していると考えられ、また菱形の向きの異なる二種類の構造が現れる。

吸着量が0.12ML程度になると図5-3のように非常に大きな輝点が現れる。これは図5-1の0.10MLで現れた超構造の菱形の内側に立ちあがって吸着した分子が一つ、もしくは二つ入って作られたものと考えられるが、STM像だけからでは確証は出来ない。

さらに高い吸着量では水平に吸着した分子が確認できなくなる。図5-4左図では0.12MLでは立ち上がって吸着した分子が並んだと思われる輝点が並び、その大きさから一

つ、二つが交互に並んでいると考えられる構造が現れる。また、STM 像の右側には局所的に基板の Cu(110)の原子配列とは無関係な方向に分子が連なっているように見える乱れが現れる。図5-5右図ではそのような構造が全体的にひろがっており、この STM 像が飽和吸着量程度と考えられる。その吸着構造や、吸着量に関しては STM 像からはほとんど推定することが出来ないため、同じ系に対して X 線分光実験を行った。

### 5.1.2 XPS による吸着量の見積もり

まず、清浄表面と室温で分子吸着を行った試料について広い範囲で XPS スペクトルを測定し、文献値から各ピークを照合した (図4-2、図5-6)。その後光照射と同時に各元素のピーク位置近辺のスペクトルを 1 秒スケールで時間変化的に目視した所、全ての元素で 3 分程度までは大きな変化は見られなかった。N は 5 分程度、O に関しては 20 分程度光照射を続けると、ピークが分裂し始めるため、この程度の照射時間で分子にダメージがある事がわかった。また、吸着量を変化させてもピークの形状やピーク位置に大きな違いが見られない事と、飽和吸着と思われる蒸着量のサンプルにおいても、低い吸着量のものと同様に光照射によるダメージの見え方が変わらない事により、室温で蒸着を行った場合には Cu(110)面上に m-アミノ安息香酸は多層吸着しないと考えられる。

さらに吸着量を様々に変えて、O1s ピークを観察した。吸着量を評価するために O1s を選んだ理由は、N1s ピークはピーク自体が小さく、さらに 3 分程度の放射光の照射でダメージによるピークの分裂が起こるため測定中にスキャンが必要であるから、そして C1s ピークはベンゼン環の炭素とカルボキシル基の炭素の結合状態の違いによっていくつかに分裂しているため、ピーク面積を求めづらいからである。なお、O1s ピークに関しても 20 分程度放射光を照射するとピークが分裂し始めるが、XPS 測定にかかる時間は 1~2 分なので測定に問題はない。

様々な吸着量における XPS の O1s ピークをまとめたのが、図5-7である。ここに載せた O1s ピークはピーク位置と、ピーク高さを Cu1s ピークで規格化したものである。試料は追加蒸着を繰り返して得られたものであるが、グラフ中で最大のピーク (赤色) を示している試料に追加蒸着を行ってもピークが変化しなかったため、これを飽和吸着量と定めた。

一方、室温で Cu(110)面上に飽和吸着した酸素は(2×1)再構成表面を形成する事が知られている[30]。そのため、清浄 Cu(110)面に気体酸素を 100L(Langmuir)程度暴露した試料を作成し、LEED パターンを観察した(図5-8、図5-9)。LEED パターンからこの試料ではしっかりと(2×1)構造が形成されている事がわかり、この場合の酸素吸着量は 0.5ML であると言える。この試料に対して同様の手順で XPS スペクトルを測定し、飽和吸着量の際の XPS スペクトルと比較したのが図5-10である。

これらのピークをそれぞれカーブフィッティングしてピーク面積を求めた結果、m-AB 飽

和吸着量の O1s ピーク面積は O(2×1)表面のそれと比べて 1.4 倍大きいことが分かった。m-AB 一分子につき、酸素原子が二つあるため、m-AB の飽和吸着量は 0.35ML であることが分かった。以降の章で現れる X 線分光結果中の吸着量は、試料の O1s ピーク面積をフィッティングによって求め、飽和吸着した試料のものと比較して求めたものである。

### 5.1.3 XAS と STM の対応

図 5-1 1 に 0.10ML、図 5-1 2 に 0.25ML、そして図 5-1 3 に 0.35ML(飽和吸着量)における XAS スペクトルを載せた。それぞれのグラフに対して入射光の直線偏光が[001]方向のスペクトル、及び[110]方向のスペクトルを載せている。図 5-1 4 に参考図を載せたが、それぞれの偏光に対して  $\pi^*$ ピークや  $\sigma^*$ ピークの現れ方を解析することで分子の配向を知ることが出来る。Cu(110)上に吸着した蟻酸イオンの XAS 測定結果[31]を参照し、各グラフに現れるピークのうち約 532eV、535eV に現れる鋭いピークを  $\pi^*$ ピーク、約 540eV、545eV に現れる広いピークを  $\sigma^*$ ピークと同定した。

XAS の結果から、0.10ML では全ての分子が表面にほぼ水平に吸着している事がわかる。この事から図 5-1 に載せた超構造を形成している分子が、図 5-2 で建てた吸着モデルの様に表面に対して水平に吸着している事が確認できる。

一方 0.25ML においては分子が表面に水平に吸着している要素と垂直に吸着している要素の両方が確認できる。図 5-3 の STM 像などに見られる大きな輝点が二層目の分子などではなく、表面に対して立ち上がって吸着した分子であることが確認できる。その角度は垂直に近いものと考えられるが、正確な角度は求められない。しかし図 5-4 左図に見られる、周期的に表れる大きな輝点は STM 像から予想したように立ち上がって吸着した分子であり、STM 像では確認できないがその下に表面に水平に吸着している分子が超構造を形成している、という事が確認できる。

飽和吸着量である 0.35ML においては、0.25ML よりも水平に吸着している要素が強く見える。次章でその吸着構造について考えてみたい。

### 5.1.4 飽和吸着量における吸着角度

飽和吸着量における STM 像(図 5-4)からは局所的に分子が列を成す構造を確認出来るため、STM 観察からは分子が基板表面に垂直に吸着してベンゼン環同士の相互作用によって列を成していると予想していた。低吸着量では水平に吸着していた分子が飽和吸着量に近づくとつれて立ち上がってくる例は、図 1-4 に挙げた Au(111)上のヘキサチオール例[5]など多数報告されているが、本研究で扱っている m-AB/Cu(110)では 0.35ML(飽和吸着量)において 0.25ML に比べて分子が全体的に寝ている傾向を示している。本項ではその吸着角度を求めてみようと思う。

装置のエネルギー分解能が十分に高い（一般的には<1.0eV 程度を指す）場合は、XAS に現れるステップ関数として、ローレンチアンの積分形を用いるのが一般的である。H をステップの高さ、 $\Gamma_L$ をローレンチアンピークの半値幅、P をローレンチアンピーク位置とすると、ステップ関数  $I_{\text{step}}(E)$ は以下の式で表わされる。

$$I_{\text{step}}(E) = H \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctan \left( \frac{E - P}{\Gamma_L / 2} \right) \right] \quad (5 - 1)$$

上のステップ関数を図 5 - 1 3 の XAS スペクトルから引き、 $\pi$ 、 $\sigma$  ピークそれぞれのピーク面積を求めた。(2 - 7) 式より、二方向の直線偏光を持つ入射光による吸収ピーク面積を比較する事で、分子の吸着角度が求められるので、 $\pi$ 、 $\sigma$  ピークそれぞれから計算すると、 $\pi$  ピークからの結果は 4 2 度、 $\sigma$  ピークからの結果は 3 9 度となった。

なお、STM 像から推定されるように、飽和吸着量において分子は均一な構造を形成していないため、それぞれの分子は様々な向きや傾きを持って吸着していると考えられる。今回求めた約 4 0 度という吸着角度はそれら乱雑な構造の平均的な角度の値であり、決して全ての分子が 4 0 度程度の傾きを持って吸着していると考えているわけではない事に注意が必要である。図 5 - 1 5 に吸着量に応じた吸着角度の変遷を示す図を載せた。

## 5. 2、吸着構造による電子状態変化

### 5.2.1 STS 解析

図 5 - 1 6 に m-AB が形成する鎖状構造及び超構造上の水平吸着した分子、及び立ち上がって吸着した分子の上で計測した STS の結果を載せた。水平吸着している分子の STS スペクトルには構造による違いがほとんど見られないため、分子間の相互作用によってフェルミエネルギー近傍の電子状態が受ける影響は非常に小さいと考えられる。

一方立ち上がって吸着している分子上で計測した STS は水平吸着している分子のものと明らかに異なり、非占有軌道が高エネルギー側にシフトしている事が観察できる。

Cu 基板に対して水平に吸着している m-AB 分子はベンゼン環の  $\pi$  軌道が基板表面の Cu 原子の電子軌道と混成を起こすために、電子逆供与の影響を受けると考えられる。そのため、立ち上がって吸着している分子に比べてフェルミエネルギーから LUMO までのエネルギーギャップが小さくなっているものと考えられる。

## 5.2.2 XAS ピークの分裂とシフト

図5-11～図5-13に載せた XAS スペクトルはどれも  $\pi^*$ 、 $\sigma^*$  ピーク共に二つに分裂している。まず、 $\sigma^*$  ピークに関する同様のピークの分裂は J. Hasselstrom らの行った Cu(110)上に吸着したグリシンに対する XAS 測定スペクトル中にも表れている[32]。彼らはこのピーク分裂を吸着分子同士の C-C、C-O 間で軌道の混成が起こる事によって生じるものと説明している。また m-AB の XAS スペクトルにおいて 535eV 付近に現れるピークと対応すると思われるピークがグリシンの場合にも 536eV に現れる。この小さなピークの由来は明らかではなく、多電子励起による構造である、分子全体の  $\pi$  軌道と表面が混成した結果である、アミノ基とカルボキシル基の水素結合の影響である、など様々な要因が考えられている。将来的に安息香酸イオン/Cu(110)に対する XAS 測定を行う事が出来れば、三つめに挙げた水素結合によって  $\pi^*$  ピークの分裂が起こるか否かを確認できると考えている。

また、エッジジャンプに近い側（低フォトンエネルギー側）に現れる  $\pi^*$  ピークは、 $\mathbf{E} \parallel [001]$ 、0.25ML の場合のみ 532.4eV にあり、他は全て 531.8eV にある。このピークシフトは STS スペクトルで見られた水平吸着分子と立ち上がった分子の LUMO レベルのシフトと対応していると考えられる。残念ながら今回測定した 0.25ML における XAS スペクトルはエッジジャンプの大きさに不確かさがあり、立ち上がった分子の配向角度を正しく求められないため、定量的な議論は出来ないが STS で観測されたピークシフトと同じ傾向を広いエネルギー範囲において確認する事が出来た。

## 5.2.3 内殻準位のシフトと電荷移動

吸着量ごとに XPS の C1s、O1s、N1s ピークを詳細に取った結果を図5-17に載せた。横軸の Binding Energy は XPS のフェルミエッジ近辺を 10 回ほど積算して得られたスペクトルをフィッティングし、誤差 0.01eV 程度の精度で定められたフェルミエッジを用いて得られたものである。なお、それぞれのピークは形状が見やすいようにピーク高さを揃えた上で、上下にずらして配置している。

まず O1s ピークに関しては多層吸着している試料以外には大きなピークの分裂は見られない。単層吸着している場合は C-O-Cu と結合しているものだけであるが、多層吸着時にはカルボキシル基の脱水素が行われず、C=O、C-OH の二種類の結合状態を持つ酸素原子が存在する事を示している。

一方 C1s ピークは単層吸着においても複数に分裂している。最も高 Binding energy 側の 288eV 付近にある緩やかなピークがカルボキシル基内の炭素、286eV 付近にあるピークがベンゼン環内でアミノ基と結合している炭素、285eV 付近に現れる最も大きなピークがベ

ンゼン環のその他の炭素と対応していると考えられる。吸着量によるピーク形状の違いは 286eV 付近のピークがシフトしていくことに依っていると考えているが、287eV 近傍が低吸着量において直線的であり高吸着量において谷状になる理由は不明である。多層吸着した試料ではカルボキシル基が脱水素していないためカルボキシル基内の炭素がシフトしている。

N1s ピークは多層吸着した試料にのみ、N1s ピークよりも高 Binding Energy 側に緩やかなピーク状の構造が現れる。これはシェークアップサテライトであり、分子が多層吸着したことにより励起状態の緩和時間が長くなったため生じていると考えている。

図 5-18 に吸着量ごとの O1s、N1s、C1s (ベンゼン環に対応する最も大きなピーク) それぞれのピーク位置をまとめたグラフを載せた。このグラフから吸着量が小さくなり、水平に吸着した分子の割合が高くなるにつれて O1s、C1s の Binding Energy が小さくなり、N1s の Binding Energy が大きくなる傾向が読み取れる。ここから図 5-19 の様に水平吸着している m-AB 分子と Cu 基板の間には

銅原子 → 酸素原子、ベンゼン環

窒素原子 → 銅原子

の向きに電荷の移動が起こっている事がわかる。

また、ほぼ全ての分子が水平に吸着している 0.10ML と、水平に吸着した分子と立ち上がって吸着した分子が混在している 0.18ML それぞれの XPS O1s スペクトルをそれぞれカーブフィッティングした結果を図 5-20 に載せた。水平吸着した m-AB 分子における O1s の Binding Energy は 531.2eV、立ち上がって吸着している分子の O1s の Binding Energy は 531.7eV と、水平吸着した分子と立ち上がって吸着した分子では O1s の軌道準位が 0.5eV 異なる事が明らかになった。

#### 5.2.4 XES 解析

図 5-21 に吸着量 0.3ML、0.35ML における酸素吸収端での XES スペクトルを載せた。測定の際の入射光のエネルギーは 0.3ML では 531.53eV、0.35ML では 532.03eV であるが、弾性散乱ピークをフェルミエネルギーの基準として比較するために、0.3ML のスペクトルの弾性散乱ピークを 532eV にずらしてグラフとした。0.3ML においては水平に吸着している分子と立ち上がって吸着している分子が混在していて、0.35ML では全ての分子が様々な角度に傾いて吸着しているものと考えているため、どちらの場合においても XES ピークを  $\pi$  成分、 $\sigma$  成分に分離することは不可能であると考えた。また、XPS の結果より吸着構造によって内殻軌道準位が 0.5eV 程度異なり、正確な結合エネルギーが求められないため、横軸を結合エネルギーに変換して表記する事も避けているが、便宜上以下では弾性散乱ピークからのエネルギー差を結合エネルギーとして表わす事とする。ピークの大きさに関しても規格化は行わず、形状が見やすい大きさに適宜調節している。

まず、0.35MLにおける XES スペクトルには、526.3eV(結合エネルギー  $\sim$  5.7eV)に鋭いピークと 521.7eV 近辺(結合エネルギー  $\sim$  10.3eV)に緩やかなピークが確認でき、分光器と基板の位置関係を変化させてもスペクトルの位置や形状の変化はほとんどない。これは吸着構造が乱雑であるか、45 度程度の傾きがある事を示しており、5.1.3 での考察と矛盾しない結果である。

また、0.3MLにおける XES スペクトルには 527eV(結合エネルギー  $\sim$  5eV)、526.3eV(結合エネルギー  $\sim$  5.7eV)、522eV 近辺(結合エネルギー  $\sim$  10eV)にピークが見られ、分光器が基板に対して[001]方向にある時と[110]方向にある時では形状や位置に変化が見られる。

まず XES スペクトルに現れるピークの由来を考察するために、図 5-22 に hybrid-GGA 法により孤立分子として計算を行った、m-AB の分子軌道の図と各エネルギー値、そしてそれぞれの軌道の分布を載せた。これを見ると、カルボキシル基に分布が大きく広がっている軌道は HOMO から HOMO-2、そして HOMO-5 から HOMO-9 であり、それぞれのエネルギー値が非常に近い事がわかる。この分子軌道計算結果から、XES スペクトル中で結合エネルギー約 5eV に現れるピークは主に分子軌道の HOMO $\sim$ HOMO-2 に由来したもの、約 10eV に現れているピークは HOMO-5 から HOMO-9 に由来したものと考えられる。

そのように考えて 0.3ML における XES スペクトルを解釈すると、0.35ML のスペクトルとの全体的な形状の違いは、水平吸着している分子のいくつかの軌道と Cu 原子の軌道の間で混成が起り、0.35ML では一つに見えたピークに含まれる軌道エネルギーの差が大きくなった結果分裂したものと考えられる。

そのため、分光器が基板に対して[001]方向にある時に強く表れ、[110]方向にある時には小さく表れている 526.3eV(結合エネルギー  $\sim$  5.7eV)のピークには、[110]方向に対称性をもつ軌道が寄与していると考えられる。水平吸着している m-AB 分子の酸素原子上で[110]方向に対称性があるのは、HOMO-2 と HOMO-4 の分子軌道であり、526.3eV のピークの由来はこれらの軌道のどちらか、もしくは両方であると推定できる。

522eV 近辺(結合エネルギー  $\sim$  10eV)のピークに関しては、分光器の方向が[001]方向にある時と[110]方向にある時ではピーク幅が違うようにもわずかにシフトしているようにも見えるが、このピークに由来していると考えられる分子軌道の数が多く、また水平に吸着した分子と立ち上がって吸着した分子が混在している事もあってピークの違いが何に由来しているかはよく分からない。

また、弾性散乱ピークから 5eV 程度低い準位に占有軌道準位が初めて現れているのは、フェルミエネルギーから 2.5eV までしか測定できなかった STS 測定で占有軌道準位が現れなかった事と矛盾しない結果である。なお、実験的には極めて難しいが 0.10ML 程度の、全ての分子が水平吸着している試料に対するデータや吸着系における軌道計算が可能であればより詳細な議論が出来ると考えている。

### 5. 3、総括

本研究では Cu(110)上に吸着したメタアミノ安息香酸イオン(m-AB)に対して、トンネル走査顕微鏡(STM)、トンネル走査分光(STS)、X線光電子分光(XPS)、X線吸収分光(XAS)、X線発光分光法(XES)を用いて、吸着量ごとに現れる吸着構造を明らかにし、吸着構造の違いが分子の電子状態に与える影響について考察した。

m-ABの飽和吸着量と O(2×1)における XPSの結果から m-ABの飽和吸着量は 0.35MLと分かった。また、STM観察と XAS解析により、0.10ML以下の吸着量では m-AB分子は基板に対して水平吸着した吸着種のみで構成される超構造を形成する事が明らかとなった。0.25ML程度の吸着量では水平吸着した分子と立ち上がって吸着した分子が混在した構造を形成し、飽和吸着量である 0.35MLでは水平吸着した分子が無くなって全ての分子がある程度立ち上がるようになる事が明らかとなった。XASピーク面積の解析を行うことにより、飽和吸着量において吸着分子の基板との角度は平均で40度程度である事がわかった。

水平吸着した分子と立ち上がって吸着した分子それぞれに対する STS測定によって、水平吸着した分子は立ち上がって吸着した分子よりも、非占有分子軌道が低エネルギー側にシフトしている事がわかった。これは水平吸着分子には立ち上がって吸着した分子よりも Cu基板からの電子逆供与の影響が大きく働いたためと考えた。また、吸着分子の相互作用による電子状態への影響は STSでは観測されなかった。

XASスペクトルでは $\pi^*$ ピーク、 $\sigma^*$ ピーク共に二つに分裂して観測された。 $\sigma^*$ ピークの分裂は Cu(110)上に吸着したグリシンの系に関しても同様に見られており、吸着分子間に軌道の混成が起こるためと説明されている[28]。本研究において観測された $\sigma^*$ ピークの分裂も由来は同じく吸着分子間の相互作用によるものだと考察した。 $\pi^*$ ピークの分裂に関しては様々な可能性が考えられ、その由来は明らかではないが、安息香酸イオンに対する XAS測定などを通して今後明らかになっていくものと考えられる。

XPSスペクトルのピークシフトの解析により、水平吸着している分子には Cu基板の間には

銅原子 → 酸素原子

ベンゼン環窒素原子 → 銅原子

の向きに電荷の移動が起こっている事がわかった。また、O1sピークのフィッティングによって、立ち上がって吸着した分子は水平吸着分子よりも O1sの準位が 0.5eV 深く（高 Binding energy 側）になっている事が明らかとなった。

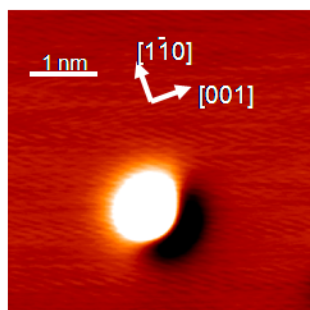
XESでは分子の占有分子軌道に由来していると考えられるピークが観測された。まず 0.35MLでは基板と分光器の配置を変更してもピーク位置や形状に変化がないため、吸着構造が乱雑であり、角度が 45度程度である事を裏付ける結果となった。また、0.3MLでは 0.35MLの場合とピークの形状や位置が異なるが、これは水平吸着分子の分子軌道が Cu原



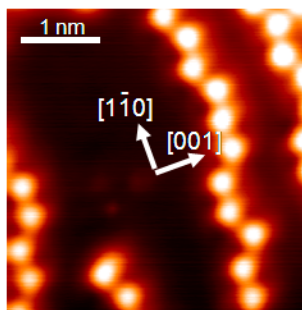
子の電子軌道と混成してシフト、分裂したことに起因すると考えた。そこから 0.3ML において、分光器が[001]方向にある時に強く表れる 526.3eV のピークは m-AB 分子の HOMO-2 や HOMO-4 の分子軌道に由来していると推定した。522eV 近辺に緩やかに現れるピークも分光器の向きによってわずかに違いが見られるが、0.3ML においては水平吸着した分子と立ち上がった分子が混在しているため、その由来の同定は難しいと考えた。また、XES の結果は STS 測定で 2.5eV のエネルギー範囲内に占有電子軌道が観測されなかった事を裏付けている。

以上で述べたように、本研究は STM、STS、XPS、XAS、XES を組み合わせることで Cu(110)上に吸着した m-AB 分子の吸着構造や電子状態に関して様々な角度から考察を行ったものである。

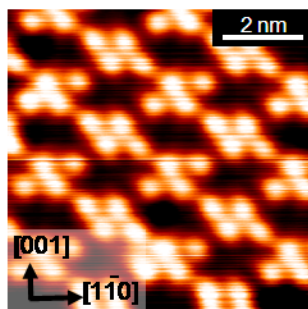
**Single molecule**      **Chain structure**



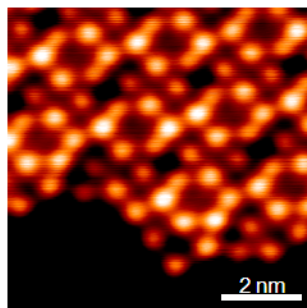
~0.0005ML



~ 0.02 ML



~ 0.07 ML



~ 0.10 ML

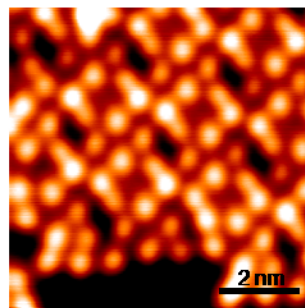


図 5 - 1、m-AB/Cu(110)の単一分子から約 0.1ML までの STM 像[15,16]

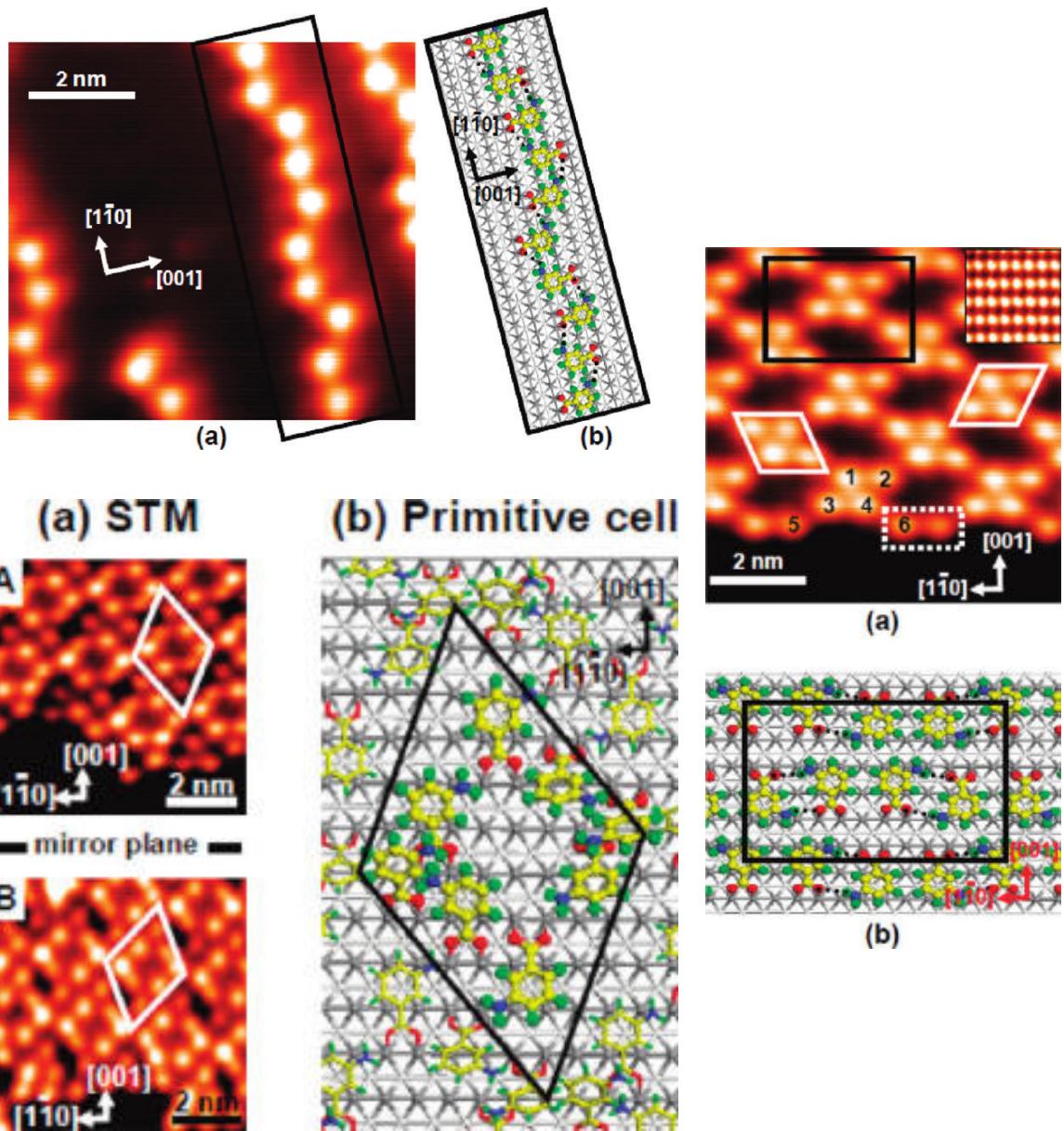


図5-2 それぞれの STM 像から考えられる吸着モデル[16]。全ての分子が表面とほぼ水平に吸着していると考えられる。

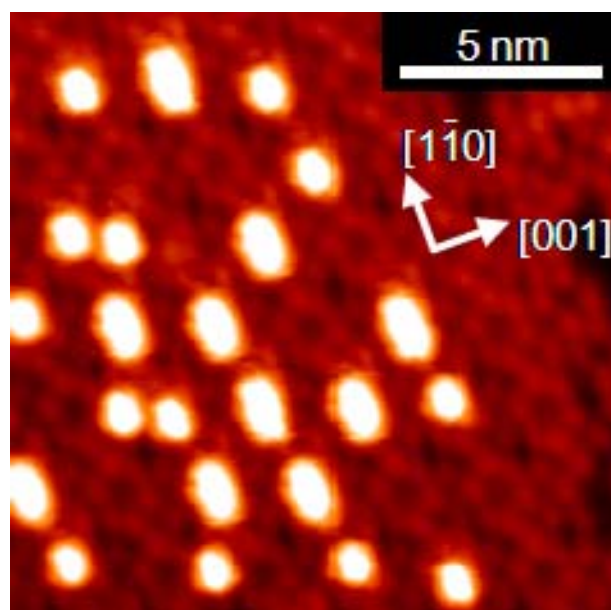


図 5-3 0.12ML 程度と考えられる STM 像[16]。観察出来る大きな輝点は菱形の超構造の中に立ちあがって吸着した分子が一つ、もしくは二つ入ったものと考えられる。

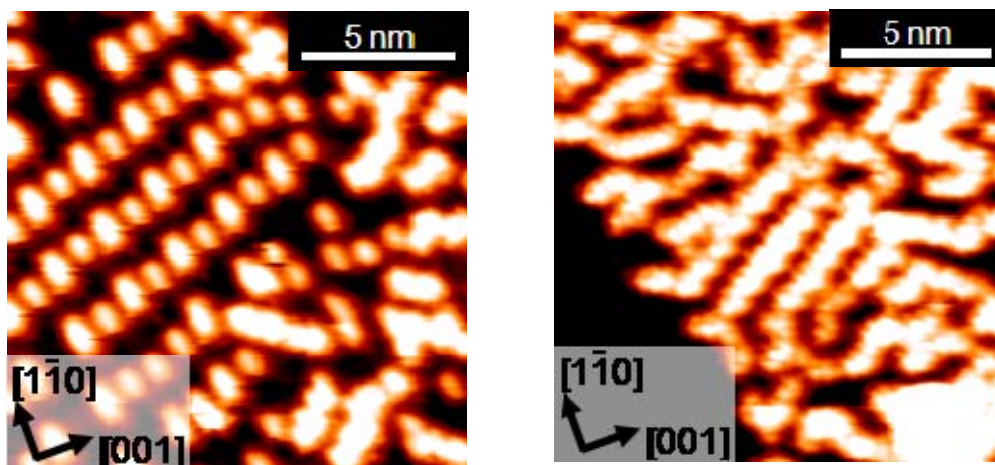


図5-4 さらに高い吸着量における STM 像[16]。左図は 0.25ML 程度と考えられ、周期的な構造は図5-3の構造が規則的に並んでいるものと考えられるが、部分的にその構造が乱れている様子が観察できる。

一方右図は飽和吸着量程度と思われる吸着量における STM 像。ところどころに分子が列をなしている様子が観察できるが、STM 像だけでは吸着構造、および吸着量に関してはよくわからない。

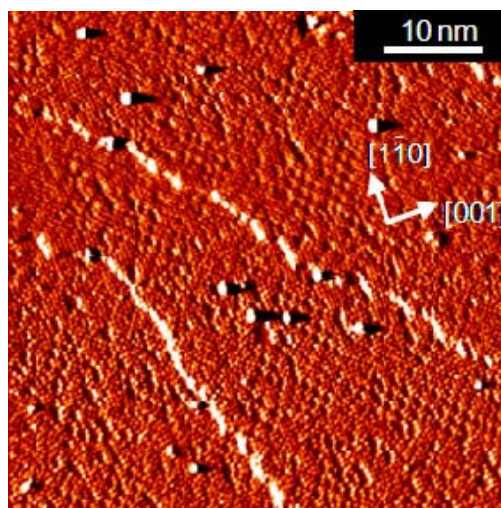


図5-5 0.10ML 程度と思われる吸着量における広い範囲 (50nm×50nm) の STM 像。局所的に規則的な構造が見られるものの、全体として見ると構造は乱雑なものになっていると言える。しかし大きな輝点はそれほど多くは見られず、全体的に分子が表面に対して水平に吸着している事は確認できる。

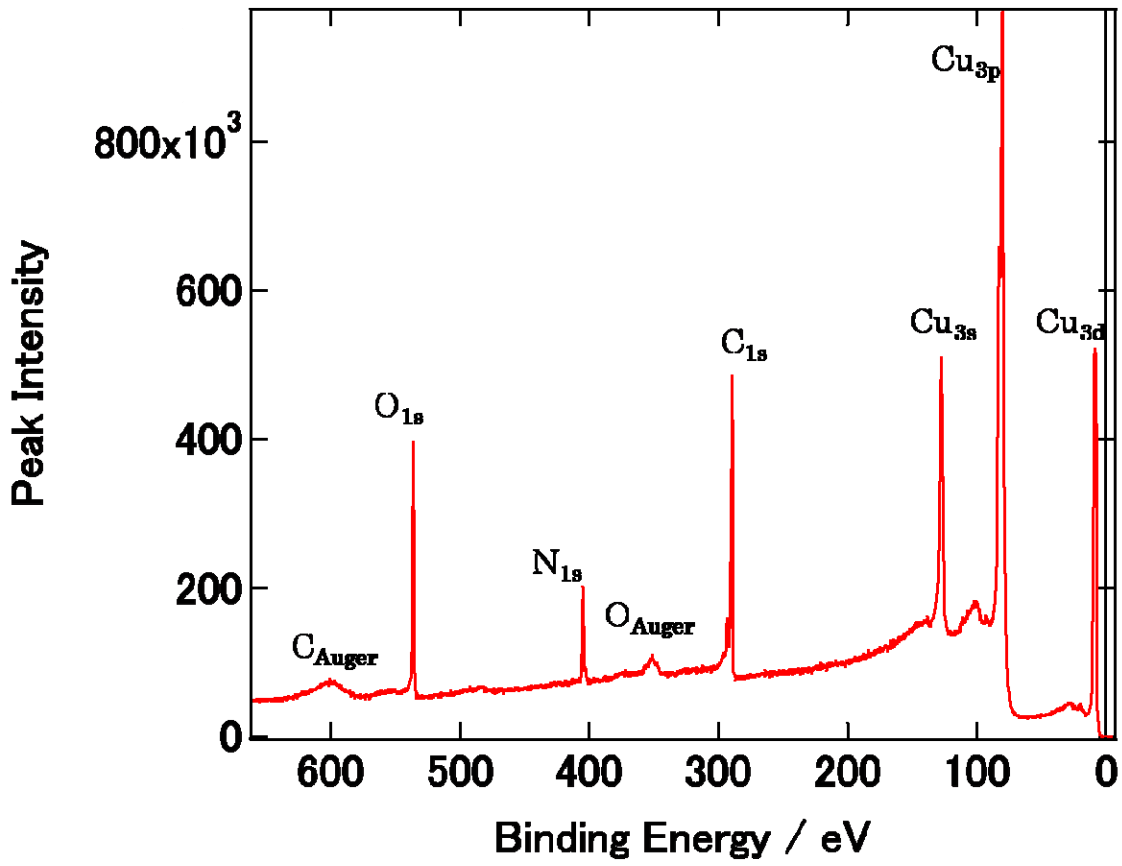


図5-6、m-アミノ安息香酸吸着後のXPSスペクトル

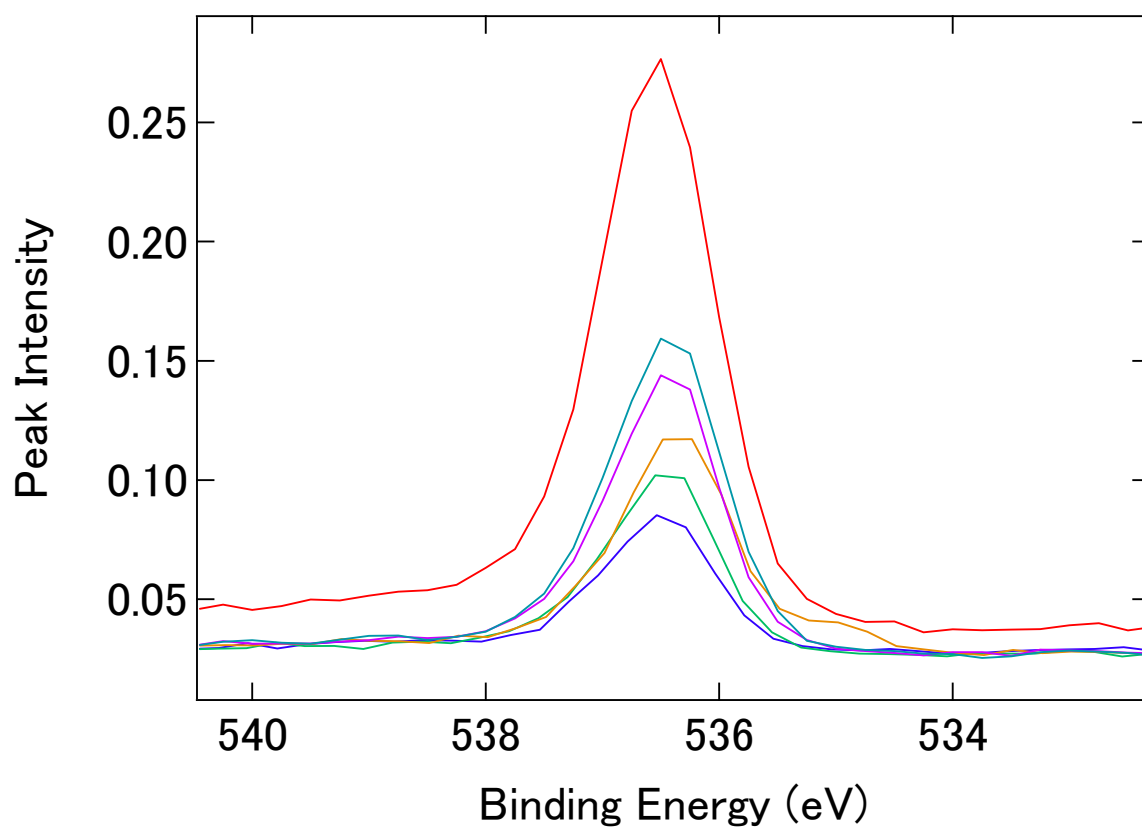


図5-7、様々な吸着量における O1s の XPS ピーク

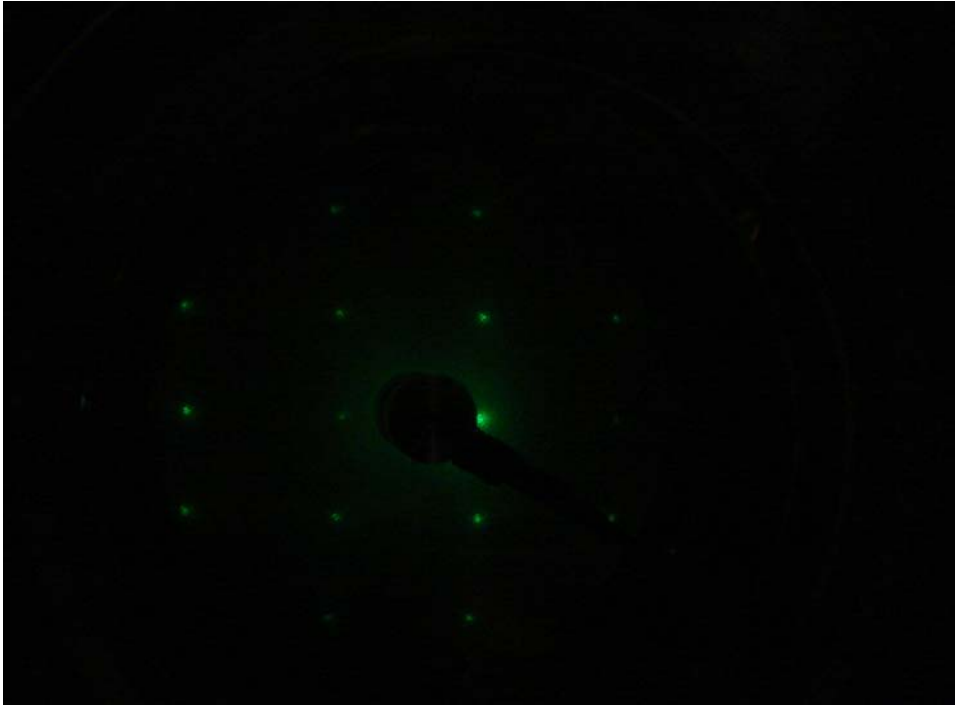


図 5 - 8、清浄 Cu(110)面における LEED 写真

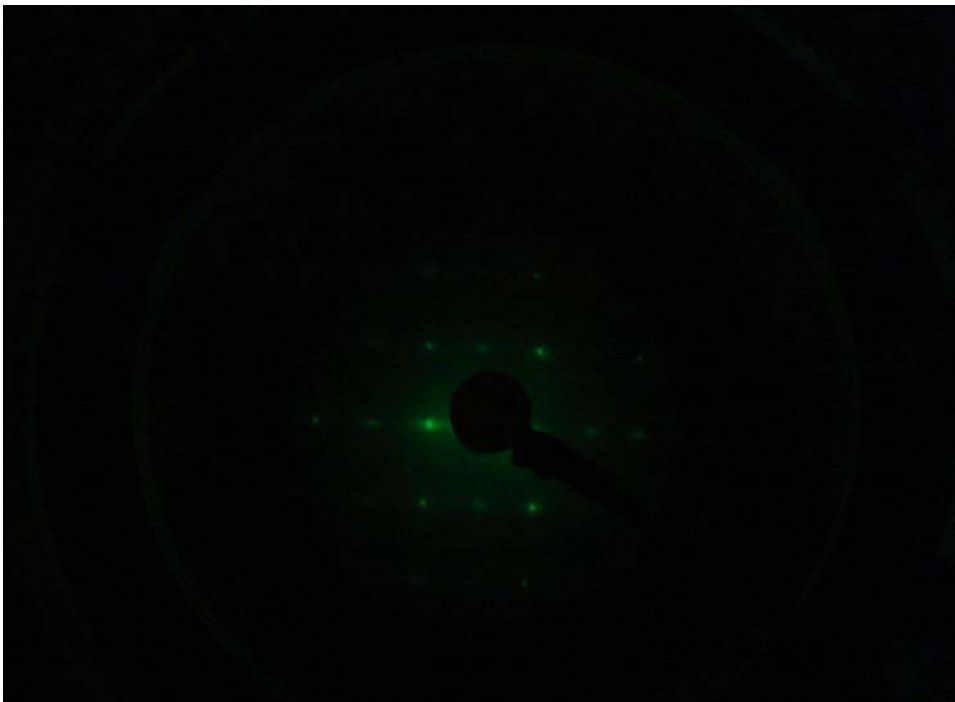


図 5 - 9、Cu(110)上の O(2×1)再構成表面 LEED 写真



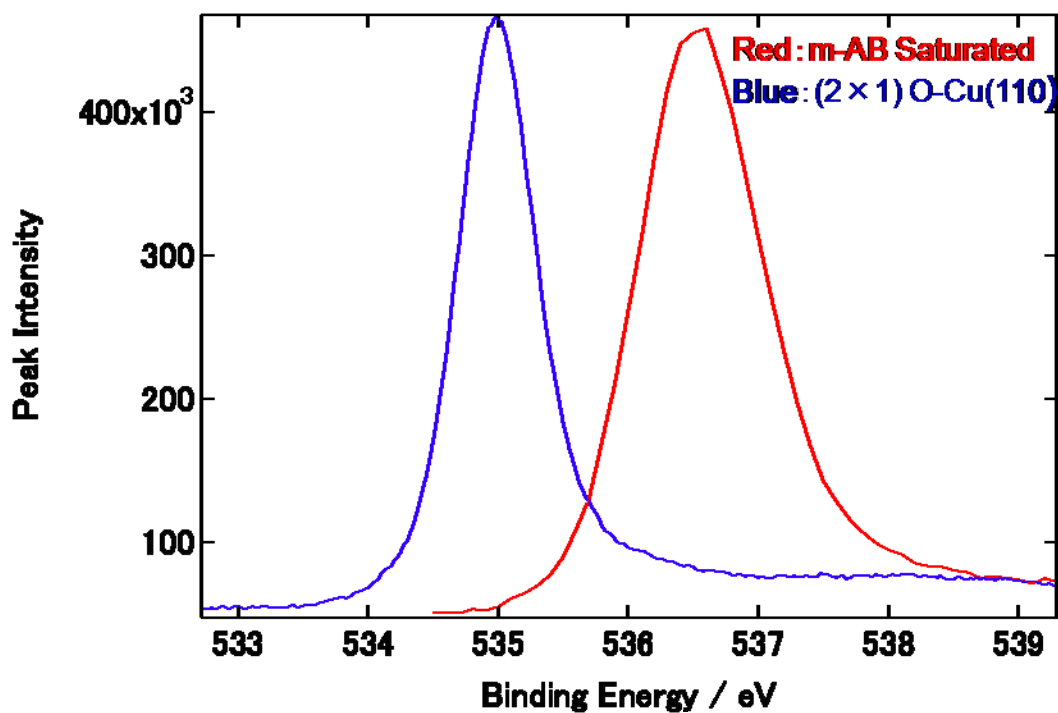


図5-10、飽和吸着した *m*-アミノ安息香酸と、飽和吸着して(2×1)構造を形成した 0.5ML 酸素の XPS スペクトル O1s ピーク(赤が *m*-アミノ安息香酸、青が酸素を吸着させたもの)ピーク面積は 赤/青 比で約 1.4 倍異なる。*m*-アミノ安息香酸が一分子につき、二つの酸素原子を有する事から、飽和状態における吸着量は 0.35ML とわかる。

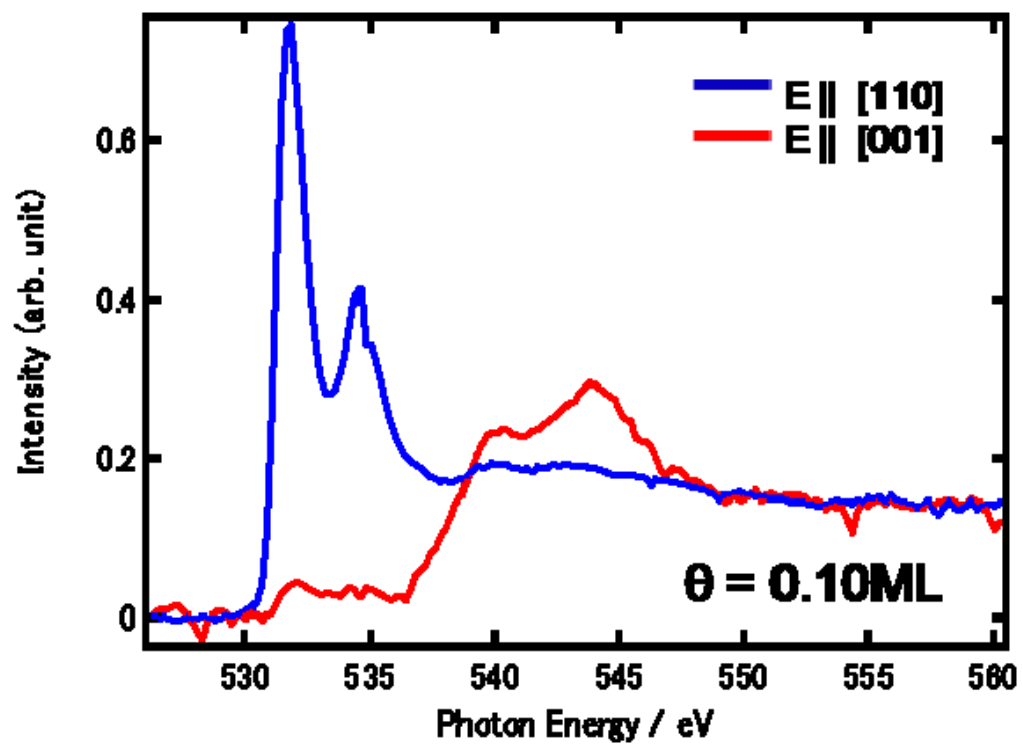


図 5-1-1 0.10MLにおける O  $k$ -edge XAS スペクトル

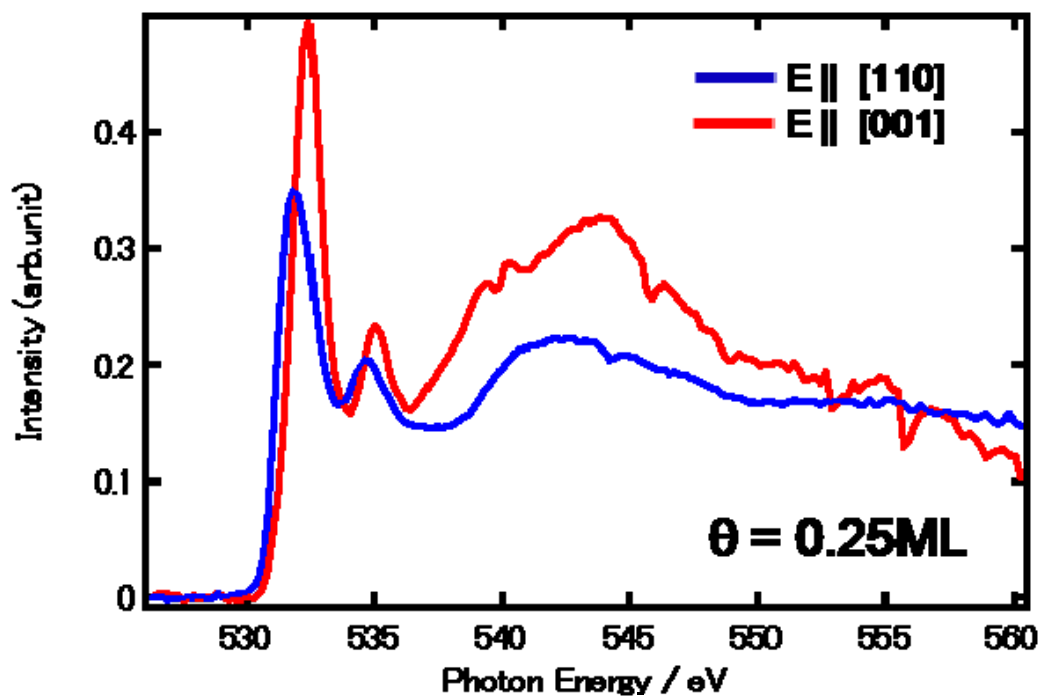


図 5-1-2 0.25MLにおける O  $k$ -edge XAS スペクトル

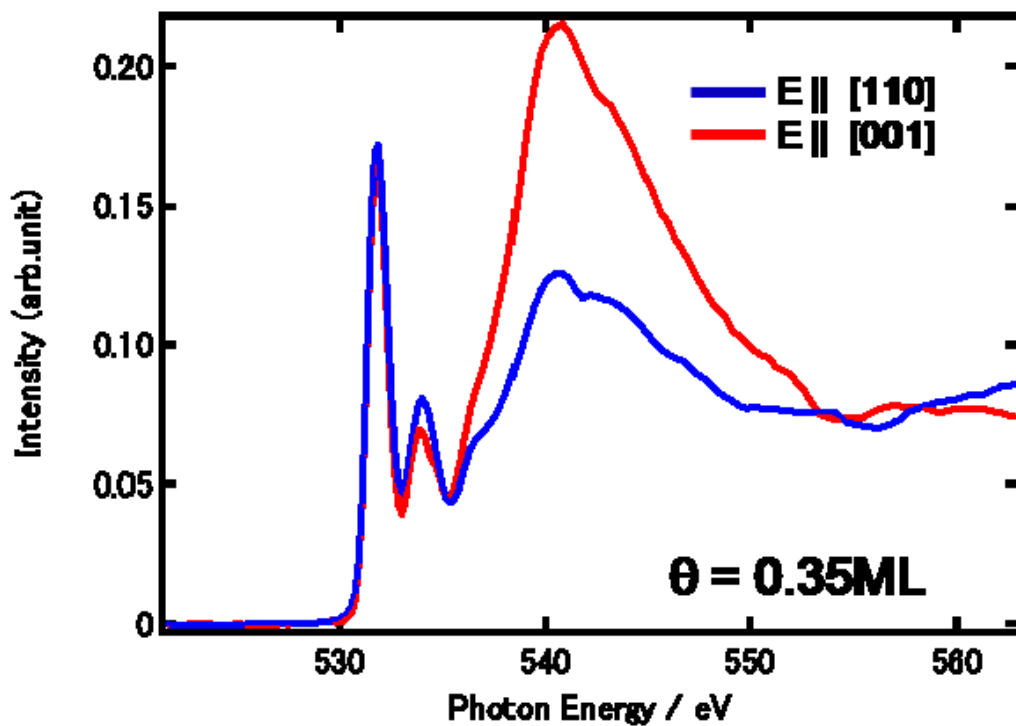


図 5-13 0.35ML(飽和吸着量)における O  $k$ -edge XAS スペクトル



図 5-14 XAS に関する参考図。入射光の偏光が[110]方向を向いている場合、左図のように分子が表面に対して水平ならば、 $\pi$ 対称性を持つ非占有軌道への励起が起こりやすいため、 $\pi^*$ ピークが現れる。一方右図のように分子が表面に対して垂直な場合には $\pi^*$ ピークは現れない。入射光の偏光が[001]方向を向いている場合や $\sigma^*$ ピークについても同様の考え方で分子の配向を知ることが出来る。

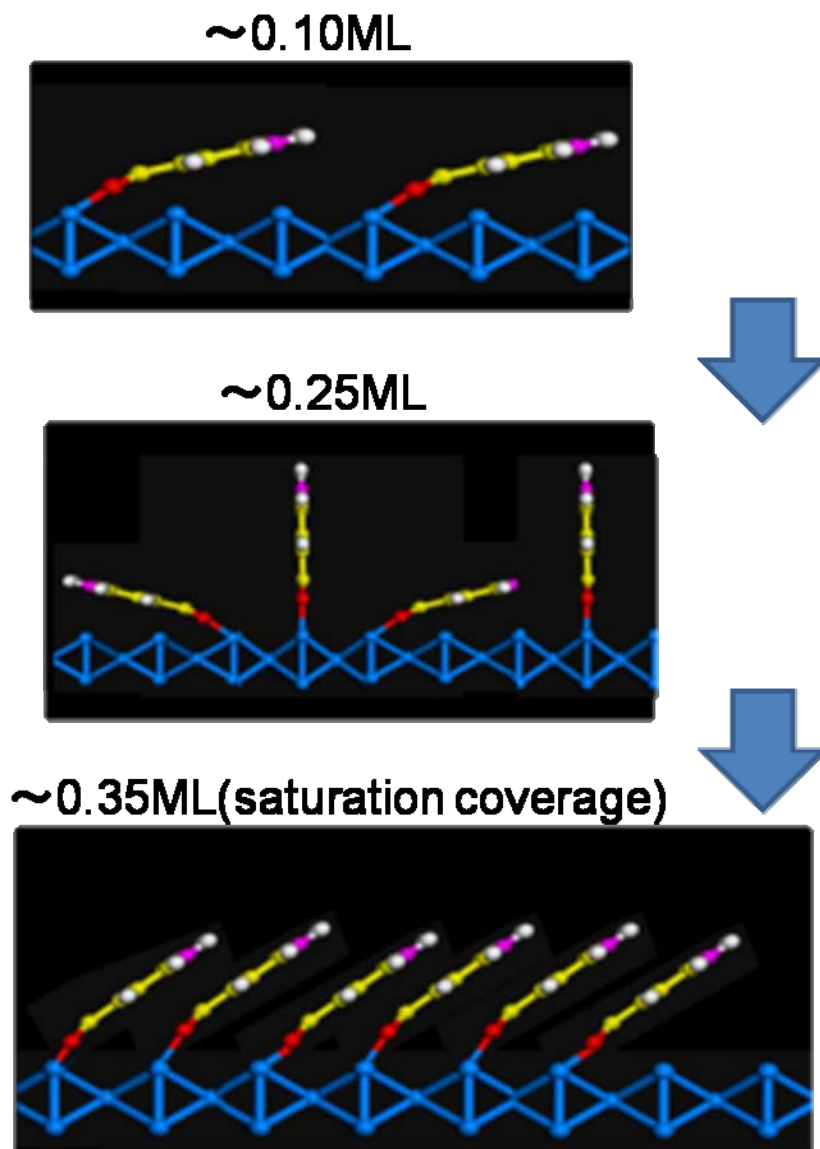


図 5-15 吸着量に応じた吸着構造の変化。0.10ML 以下では全ての分子が基板表面にほぼ水平に吸着している。0.10ML からさらに吸着量を増やしていくと、水平に吸着した分子と立ち上がって吸着した分子の両方が混在した状態になる。そして飽和吸着量近傍ではそれまで水平に吸着していた分子も立ち上がり始め、平均的には基板に対して40度程度傾いて吸着していると考えられる。

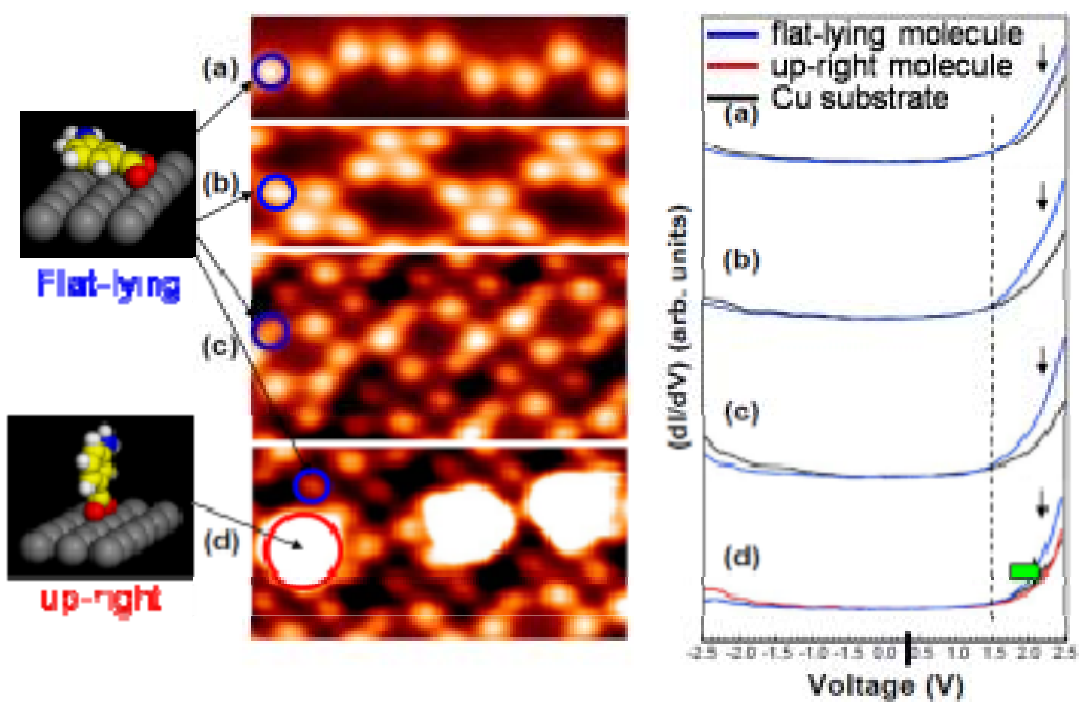


図5-16 超構造のそれぞれの分子上で測定した STS 結果。基板に対して水平に吸着している分子に関しては、異なる構造間でもほぼ同じ傾向を示しているが、(d) 中の立ち上がって吸着している分子に関しては非占有軌道によるピークの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしている。

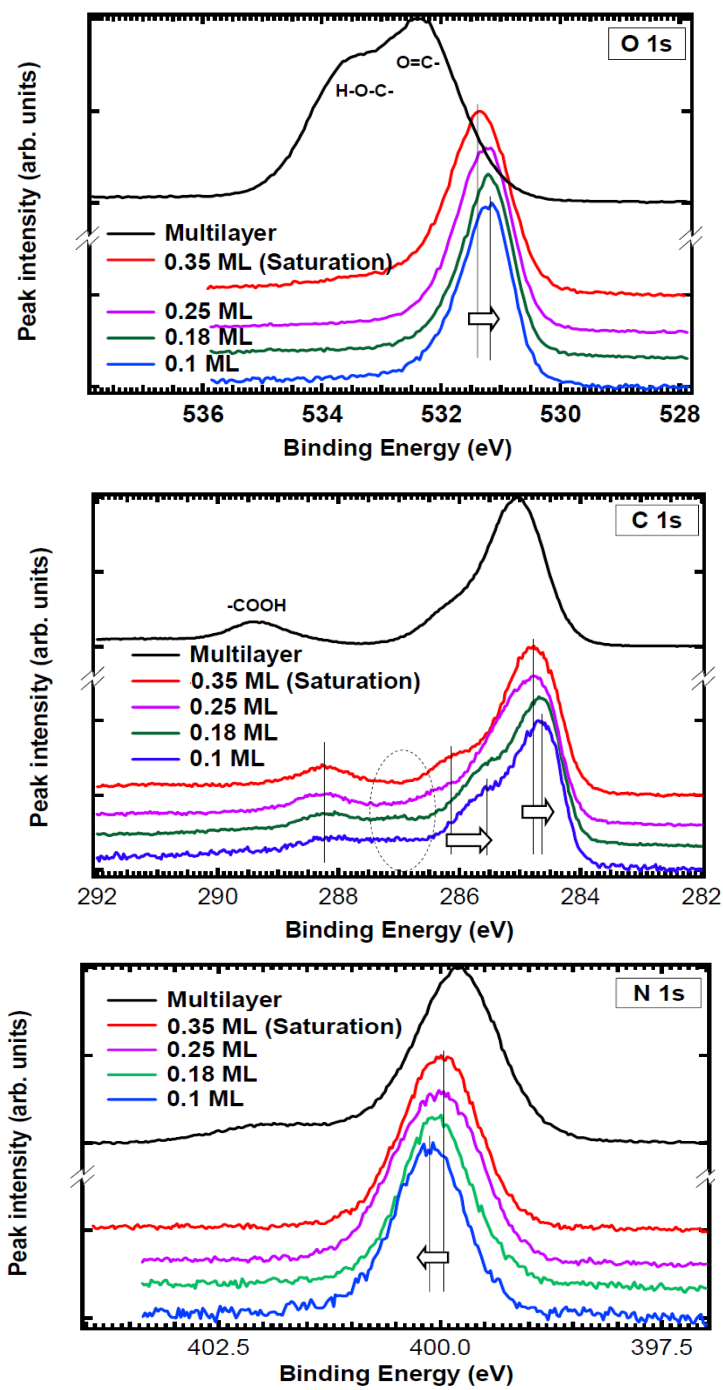


図 5-17 様々な吸着量における XPS の O1s、C1s、N1s ピークの詳細

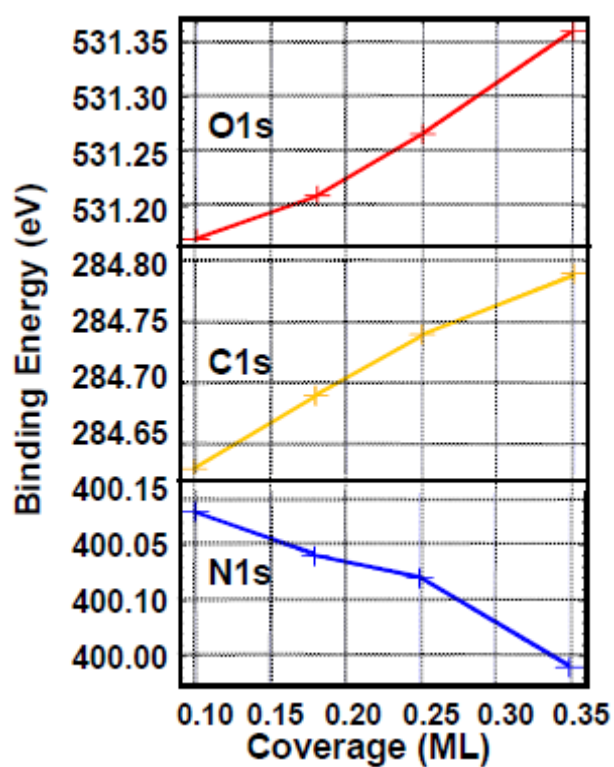


図 5-18 XPS、O1s、C1s、N1s の吸着量ごとのピーク位置

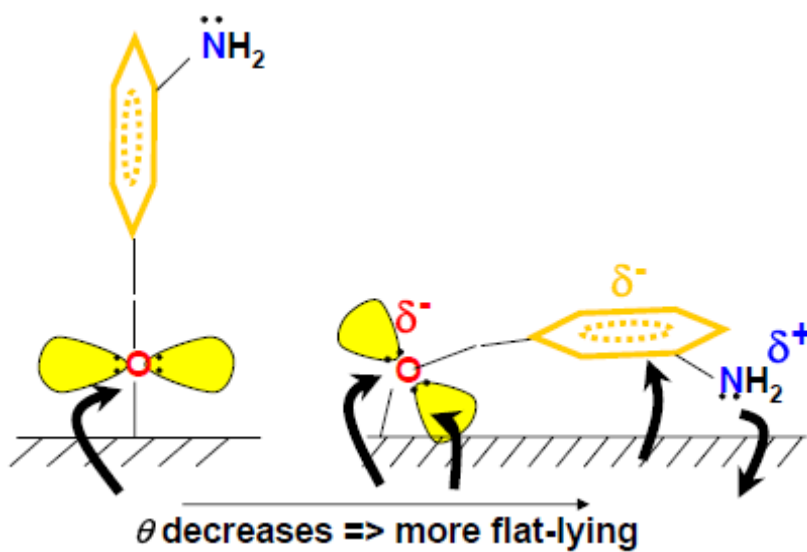
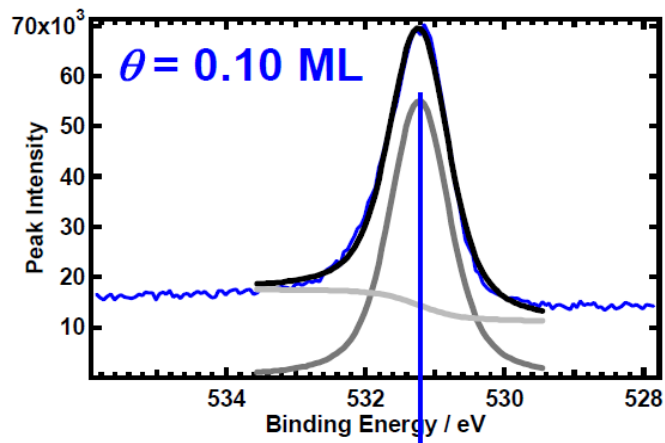
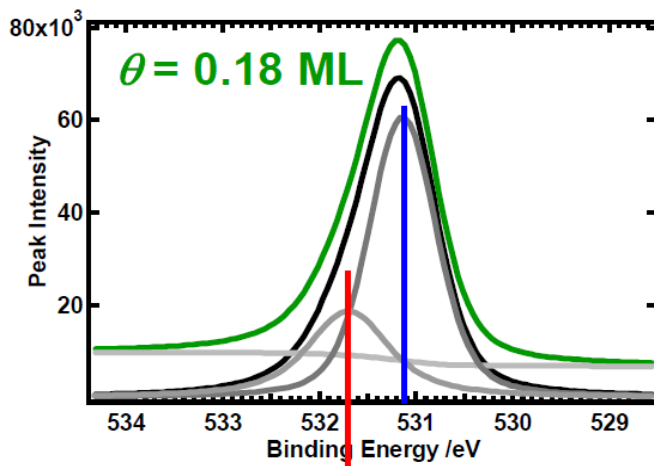


図 5-19 XPS のピークシフトから考えられる Cu 基板と m-AB 間に起こる電荷移動の模式図



$E_B \text{ (flat-lying)} = 531.2 \text{ eV}$



$E_B \text{ (up-right)} = 531.7 \text{ eV}$

図 5 - 2 0  $\theta = 0.10\text{ML}, 0.18\text{ML}$  の XPS O1s スペクトルのカーブフィッティング結果



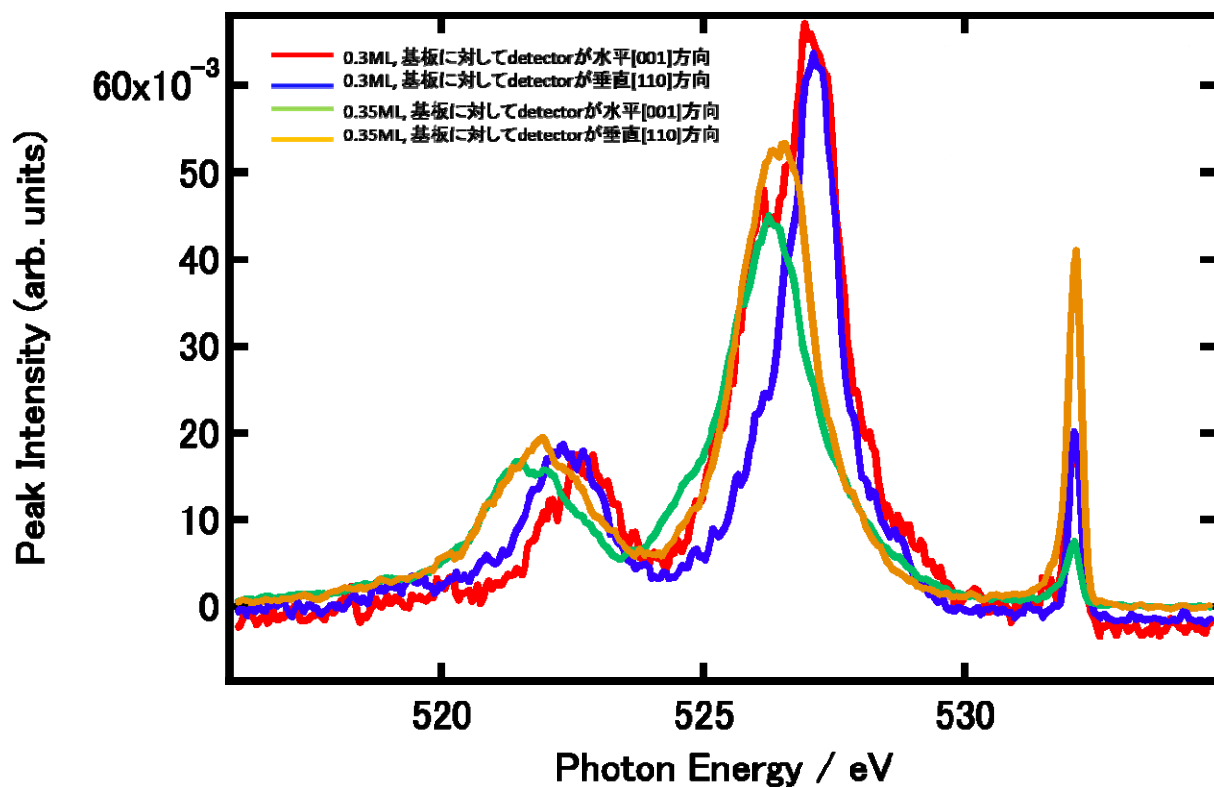


図5-21  $\theta = 0.3\text{ML}$ 、 $0.35\text{ML}$ における酸素吸収端でのXESスペクトル。532.03eVに現れているピークは入射光の弾性散乱ピークであり、フェルミエネルギーの基準とするために各スペクトルでエネルギーを合わせている。測定の際の入射光のエネルギーは0.3MLでは531.53eV、0.35MLでは532.03eVである。

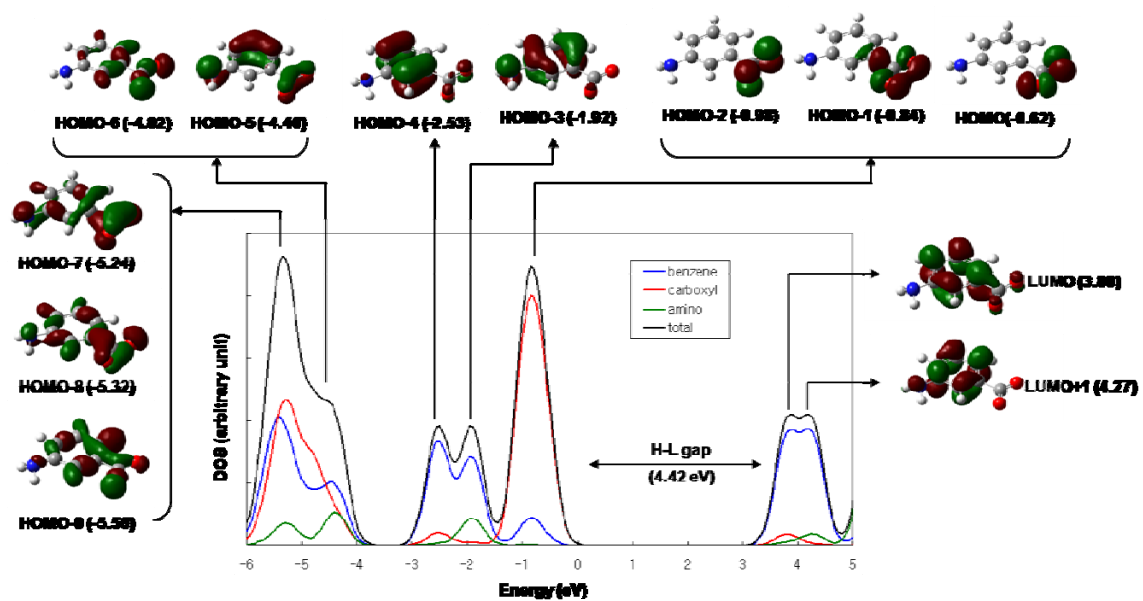


図 5-2-2 メタアミノ安息香酸イオン孤立分子の hybrid-GGA 法による分子軌道計算結果。ここには LUMO+1 から HOMO-9 までを載せた。

## 参考文献

- [1] M. Ohara, Y. Kim, M. Kawai. *Phys. Rev. B* **78** (2008) 201405.
- [2] D. M. Eigler, E. K. Schweizer. *Nature* **344** (1990) 524
- [3] W. Ho. *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 11033.
- [4] Y. C. Ye, W. Sun, Y. F. Wang, X. Shao, X. Xu, F. Cheng, J. Li, K. Wu. *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 10138.
- [5] J. Noh and M. Hara, *RIKEN Review* **38** (2001) 49
- [6] C. Schonenberger, J. Jorritsma, J. A. M. Sondag-Huethorst and L. G. J. Fokkink, *Journal of Physical Chemistry* **99** (1995) 3259
- [7] G. Loepp, S. Vollmer, G. Witte, and Ch. Woll *Langmuir*, **15** (1999) 3767
- [8] D. B. Dougherty, J. Lee, and J. T. Yates, Jr *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 11991
- [9] P. Zhu, T. Shimada, H. Kondoh, I. Nakai, M. Nagasaka and T. Ohta, *Surface Science* **565** (2004) 232
- [10] H. Öström, D. Nordlund, H. Ogasawara, K. Weiss, L. Triguero, L. G. M. Pettersson and A. Nilsson, *Surface Science* **565** (2004) 206
- [11] M. Nyberg, J. Hasselstrom, O. Karis, N. Wassdahl, M. Weinelt, A. Nilsson and L. G. M. Pettersson, *The Journal of Chemical Physics* **112** (2000) 5420
- [12] J. Schnadt, J. Schiessling, J. N. O'Shea, S. M. Gray, L. Patthey, M. K. J. Johansson, M. Shi, J. Krempasky, J. Ahlund, P. G. Karlsson, P. Persson, N. Martensson and P. A. Bruhwiler, *Surface Science* **540** (2003) 39
- [13] D. J. Frankel N. V. Richardson Q. Chen, *Surface and Interface Analysis* **32** (2001) 43
- [14] N. V. Richardson, *New Journal of Physics* **9** (2007) 395
- [15] M. Hori, S. Katano, Y. Kim, and M. Kawai, *Surface science*, **602** (2008) 3140
- [16] C. Rabot, M. Hori, S. Katano, Y. Kim, and M. Kawai, *Langmuir*, **25** (2009) 5504
- [17] G. Witte and C. Woll *Journal of Materials Research* **19** (2004) 1889
- [18] G. Binnig, H. Rohrer, Ch Gerber and E. Weibel, *Physical Review Letters* **49** (1982) 57
- [19] W. Ho, *The Journal of Chemical Physics* **117** (2002) 11033
- [20] Atsushi Ikai, *Surface Science Reports* **26** (1996) 261
- [21] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review B* **31** (1985) 805
- [22] W. A. Dench M. P. Seah, *Surface and Interface Analysis* **1** (1979) 2
- [23] P. Lagarde, *Ultramicroscopy* **86** (2001) 255
- [24] [http://www.sci.himeji-tech.ac.jp/sp8ss/sp8ss2002/sp8ss2002doc/jisshu2\\_xafs.pdf](http://www.sci.himeji-tech.ac.jp/sp8ss/sp8ss2002/sp8ss2002doc/jisshu2_xafs.pdf)
- [25] A. Nilsson and L. G. M. Pettersson, *Surface Science Reports* **55** (2004) 49

- [26] Y. Takata, T. Tokushima, Y. Harada, N. Kamakura, Y. Kitajima, M. Nagasono, Y. Tamenori, H. Ohashi, A. Hiraya, E. Ishiguro and S. Shin (2004). A UHV Apparatus for Soft X-ray Spectroscopy with Symmetry Selection for Solids and Surfaces. SYNCHROTRON RADIATION INSTRUMENTATION: Eighth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, San Francisco, California (USA), AIP.
- [27] J. Yoshinobu, K. Mukai, T. Katayama *Review of Scientific Instruments* **79** (2008) 076107
- [28] 堀雅史, 東京大学大学院新領域創成科学研究科修士論文(2007)
- [29] 堀 雅史, 片野 諭, 金 有洙, 川合 真紀: 真空, **49** (2006) 141
- [30] D. J. Coulman, J. Wintterlin, R. J. Behm and G. Ertl, *Physical Review Letters* **64** (1990) 1761
- [31] A. Puschmann, J. Hasse, M. D. Crapper, C. E. Riley, and D. P. Woodruff, *Physical Review Letters* **54** (1985) 2250
- [32] J. Hasselstrom, O. Karis, M. Weinelt, N. Wassdahl, A. Nilsson, M. Nyberg, L. G. M. Pettersson, M. G. Samant, and J. Stohr, *Surface Science* **407** (1998) 221

## 謝辞

理化学研究所そして SPring-8 における、非常にすぐれた研究環境で研究を行わせていただく機会を提供して下さった川合眞紀教授に深く感謝いたします。研究環境だけに留まらず、お忙しい時間を割いて輪講を開いて頂いたり研究に関する議論を行う場を頻繁に設けて頂いたり、直接的にも大変面倒を見て頂きました。また、学生の身としてはもったいないほど多くの方々のご助力を得ながら研究を進める事が出来ましたのも、川合先生のお力があるからこそ事と思っております。本当にありがとうございました。

学部生の時から研究全般において3年間丁寧に指導して下さった理化学研究所の金有洙博士に深く感謝いたします。研究に関しては一から十まで教えて頂き、また研究に直接関係の無い事でも、相談に行くといつも親身になって考えて頂きました。最初から最後までずっとご心配、ご迷惑をかけ通した不出来な学生の面倒を根気よく見て下さって、本当にありがとうございました。

東京大学における学生生活を支えて下さった高木紀明准教授に深く感謝いたします。研究に関するご助言以外にも、大学での様々な手続きをしていただいたり、書類の不備の際や単位が足りていないときに連絡を頂いたりしました。本当にありがとうございました。

実験操作に関して非常に細やかに教えて下さった元東京大学新領域創成科学研究科所属の Caroline Rabot 博士に深く感謝いたします。共同研究者として、という以上に頼りになる先輩として大変お世話になりました。また、本研究は東北大学工学系研究科の片野諭博士、元東京大学新領域創成科学研究科所属の堀雅史氏による川合研究室での先行研究を基礎として行ったものであり、本研究に際しましてもご両名には非常に貴重なご助言を頂きました。

理化学研究所における STM 実験を手伝って下さった、理化学研究所の申炯峻博士、清水智子博士、東京大学新領域創成科学研究科の本林健太氏、金柱亨氏に深く感謝いたします。特に本林氏には非常に頻繁に実験を手伝って頂き本当に助かりました。理化学研究所の加藤浩之博士には X 線分光の解析に際して貴重なご助言を頂きました。東京大学新領域創成科学研究科の鄭載勳氏には軌道計算により解析に協力して頂きました。また、理化学研究所と東京大学における生活、手続きをサポートして下さいました秘書の小倉洋子様、清水佳子様、小林恵様、和泉嘉枝様に深く感謝いたします。

SPring-8 における実験を全面的に補助、指導して下さった理化学研究所量子秩序研究グループの辛埴教授、高田恭孝博士、宮脇淳博士に深く感謝いたします。SPring-8 での実験は非常に貴重な経験となりました。また、高田博士、宮脇博士には X 線実験の操作に関してのみならず、X 線分光の基礎から解析までご指導、ご助言頂き大変お世話になりました。

最後に私事ですがこれまでの学生生活を支えて下さった両親に心から感謝いたします。