

博士論文

論文題目 電子分光と第一原理計算による
有機-金属界面の価電子構造の研究

氏名 佐藤 博史

目次

第 1 章 序論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 分子-金属間相互作用.....	1
1.3 有機-金属界面の電子状態	2
1.4 本研究の方針と特徴.....	4
1.5 本論文の構成.....	6
引用文献.....	7
第 2 章 固体表面解析法.....	9
2.1 電子分光.....	10
2.2 紫外光電子分光.....	10
2.3 オージェ電子分光.....	13
2.4 準安定原子電子分光.....	15
2.4.1 ペニングイオン過程.....	15
2.4.2 共鳴イオン化+オージェ中和過程.....	17
2.4.3 自動イオン化+自動脱離過程.....	18
2.5 低速電子回折.....	20
引用文献.....	23
第 3 章 実験装置.....	36
3.1 装置の概略.....	37
3.1.1 個体表面測定装置の概略.....	37
3.1.2 気相測定装置の概略.....	38
3.2 紫外光源.....	39
3.3 準安定原子源.....	40
3.4 エネルギー分析器.....	41
3.4.1 同心半球型エネルギー分析器.....	41
3.4.2 同軸円筒鏡型エネルギー分析器.....	42
3.5 低速電子回折.....	43
3.6 水晶振動子膜厚計.....	44
引用文献.....	45

第 4 章 第一原理計算.....	55
4.1 擬ポテンシャル法.....	56
4.1.1 擬ポテンシャル法の概念.....	56
4.1.2 ノルム保存擬ポテンシャル.....	57
4.2 平面波基底.....	59
4.3 ウルトラスフト擬ポテンシャル法.....	61
引用文献.....	64
第 5 章 Pt(111)上チオフエン誘導体の局所電子構造.....	69
5.1 序論.....	70
5.2 実験.....	72
5.3 第一原理計算.....	73
5.4 結果と考察.....	74
5.4.1 Pt(111)上のチオフエン.....	74
5.4.2 Pt(111)上のチオフエンチオール.....	77
5.4.3 Pt(111)上のビチオフエンとビチオフエンチオール.....	79
5.4.4 化学吸着誘起準位.....	80
5.5 結論.....	82
引用文献.....	83
第 6 章 Au(111)上カリウム添加ジベンゾペンタセン薄膜の価電子構造.....	101
6.1 序論.....	102
6.2 実験.....	104
6.3 第一原理計算.....	105
6.4 結果と考察.....	106
6.4.1 Au(111)上の DBP 薄膜.....	106
6.4.2 K-DBP 薄膜.....	108
6.4.3 DBP と K-DBP 錯体の第一原理計算.....	111
6.4.4 K-DBP 薄膜の電子構造と超伝導相.....	114
6.5 結論.....	116
引用文献.....	117
第 7 章 結論.....	128
報文目録.....	130

謝辭.....	131
---------	-----

第 1 章 序論

1.1 はじめに

最近、機能性有機分子と金属基板との相互作用に関する研究が、実験・理論両面から盛んに行われている。その背景には、有機分子を素材にした発光素子(有機 EL)、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタなど実用デバイスの開発が精力的に行われるようになったこと、金属電極に架橋した単一有機分子系における電荷輸送など、ナノサイズレベルでも精度のよい計測手法が開発され、そこで展開される基礎科学が大きな注目を集めていることなどが挙げられる。本研究の主なテーマは、有機分子と金属との界面における電子状態、特にフェルミ準位近傍の電子状態(状態密度や金属波動関数の空間分布特性)を電子分光による実験や理論解析を通して明らかにすることである。このような課題は、表面科学の基礎として極めて重要である。また、デバイスにおける電荷注入障壁や単分子電気伝導現象では、金属のフェルミ準位近傍の電子構造が決定的な役割を果たす。本章では、分子-金属間相互作用について簡単に説明した後、機能性有機分子-金属系における基礎研究の現状と問題点を整理し、最後に本研究の方針と特徴について述べる。

1.2 有機-金属界面の相互作用

金属基板への分子の吸着現象は、分子-金属間結合の強さによって物理吸着と化学吸着に大別される。前者では、分子と金属基板との相互作用はファンデルワールス力に基づくものであり、分子-金属間の結合は弱い。グラファイト上での多くの有機分子やアルカリ金属上のベンゼン¹はその典型である。一方、後者では分子と金属基板との間で軌道混成や電荷移動が生じ、化学結合が形成される。分子-金属基板間の相互作用では、以下の特徴が現れる。

(1) 分子の価電子状態は、金属との連続的なバンドとの相互作用により、結合エネルギーが変化するとともに、特有のエネルギー幅をもつ。

(2) 分子-金属間の軌道混成や電荷移動により、往々にして金属のフェルミ準位近傍に新しい状態が形成される。これは分子の最高占有軌道(HOMO)由来の場合もあれば、最低空軌道(LUMO)由来の場合もある。このような新しい電子準位は吸着準位あるいはギャップ準位などと呼ばれる。例えば、Ni などの遷移金属上の CO 分子では、CO の 5 σ 軌道(HOMO)

から金属への電子ドネーションと金属から CO の 2π 軌道 (LUMO) へのバックドネーションの両方が生じる²。このような電荷移動によって、CO 分子は C 原子を通じて金属原子と化学結合したり³、 2π 軌道由来の吸着誘起準位がフェルミ準位周辺に形成される⁴。吸着誘起準位は、金属上における分子の熱的安定性、化学反応、電子物性において決定的な役割を担う。

1.3 有機-金属界面の実際

金属基板に吸着した有機分子に関する研究は長い歴史をもち、主に触媒反応や表面反応の観点から行われてきた。このような研究では、金属表面における有機分子の結合様式、吸着サイトや分子配向、反応中間体の解明に主眼が置かれる。Ni(111)、Pt(111)などの遷移金属表面とベンゼンとの相互作用はその典型例である⁵。電子回折、電子分光、走査トンネル分光などにより HOMO (π) や LUMO (π^*) が遷移金属の d 軌道と相互作用し、分子面を金属表面と平行にして配向すること^{6,7}、吸着誘起準位が金属のフェルミ準位周辺に分布すること^{8,9}などが知られている。近年では、密度汎関数法 (DFT) による第一原理計算環境の整備が進展し、実験結果との比較検討が精度よく出来るようになった。このように、簡単な有機分子の遷移金属単結晶表面への化学吸着、言わば単純化された理想型では、実験・理論解析のツールが整ってきたと言える。ただし、実用触媒上で生起する化学反応は、通常、高温・高圧下で進行するが、触媒表面の格子欠陥や不純物が反応過程に複雑に絡むため、現在においても未解決の問題が多数存在する。

有機-金属系の研究は、人工構造や機能性薄膜の構築の観点からも多大な関心がもたれている。Au 表面に吸着したチオール分子が秩序だった自己組織化膜 (SAM) を形成する現象¹⁰の利用はその好例であり、最近では、 C_{60} による金属表面のナノパターンニングも報告されている¹¹。更に、有機デバイスの観点からの有機-金属界面の研究も盛んに行われている^{12,13}。これには現在、二つの潮流があると思われる。すなわち、一つは有機薄膜デバイスであり、数種類の有機薄膜を積層して実用的な発光素子 (有機 EL) や太陽電池などの分野。もう一つが有機分子を 1 つの素子に見立てた分子デバイスである。有機薄膜がデバイス材料として注目され始めたのは 1980 年代である。当初は分子としての特性に焦点が当てられ、様々な機能性分子が合成された。しかしその後の研究で、デバイスとしての機能向上には個々の分子の性質のみでなく、分子配列や凝集構造など基板上での分子制御が重要であることが判ってきた¹⁴。また、その電気特性は無機デバイスに比較すると格段に劣っており、伝導体というよりむしろ絶縁体の水準であった。1987 年に Tang ら¹⁵がこの問題を解決する糸口を見出した。彼らは、Tris(8-hydroxyquinolino)aluminum(III) (Alq_3) 薄膜の発光量子効率が無機

半導体素子に迫ることを発見したのである。この報告で重要なことは、仕事関数の小さい金属電極を用いた点と、真空蒸着により成膜過程を制御したという点である。つまり、金属電極の物性と有機分子膜の構造がデバイス特性に大きく影響することを示している。この研究が契機となり、金属電極の物性、有機薄膜の構造、基板-分子間の相互作用の研究が系統的に行われるようになった。また、有機薄膜に対して第 1, 第 2 周期元素の sp 金属原子をドーピングすることでも有機薄膜デバイスの電気特性が向上することが判ってきた。以上のように、金属上の有機薄膜に関する研究は応用面で先行していると言える。今後、更なるデバイス特性の向上を目指すには(例えば、有機太陽電池においてシリコンベースのものと同肩し得るような光電変換効率の達成には)、始動原理を確立が重要である。その一つが、有機薄膜と金属界面における電荷注入障壁およびエネルギー準位接続である。電子(ホール)注入障壁とは、一般に電極金属のフェルミ準位と有機薄膜内部の伝導帯の下端(価電子帯の上端)の差として定義されているが、この量は有機分子の両端に電極金属を直接結合した場合の分子への注入障壁ではない。更に上述したように、電極金属に直接結合した有機分子は、金属との相互作用によって吸着誘起準位が形成されるため、薄膜内部の電子状態とは著しく異なっている。この課題については 5 章で言及する。もう一つ重要な課題を挙げるなら、それは有機薄膜上での金属原子の振る舞いである。デバイス作製の最終工程で積層有機薄膜に金属を蒸着し、それを電極として用いる。その際、有機薄膜上で金属原子が凝集して金属薄膜に成長するが、場合によっては金属原子が有機薄膜内部に拡散する。また、上述したように、有機薄膜のデバイス特性を向上するために行う sp 金属のドーピングにおいても、膜内部における拡散の描像とそこで構築される電子状態の空間分布という機能性の本質部分は明らかでない。この課題については 6 章で言及する。このような系を鋭敏に計測する手法に限られることから、研究例も限られているのが現状である。また金属上の有機分子の場合とは異なり、理論研究も最近始まったばかりである。

一方、分子デバイスとは分子 1 つに素子機能の付与をもたせることである。この概念自体は 1970 年代から提唱されていた¹⁶が、当時は分子レベルで構造を制御する技術も測定する手法もなく、研究はほとんど進展しなかった。1993 年、Reed らは破断接合(Break junction)法により、Au 電極に架橋したベンゼンチオール単分子電気伝導測定に成功した¹⁷。これを契機に、走査トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)の金属探針を一方の電極として金属基板上有機分子の伝導特性を測定するという半固定電極の手法も開発された、その一方では、理論解析も様々なレベルで行われるようになった。このような理由で、Au-チオール系は単分子電気伝導の標準系として知られるようになったが、その電気伝導度が非常に低いことが難点である。一般に、電荷輸送は多体効果を含む複雑な現象であるが、分子や金属単体の電子的性質だけでなく、これらの接合部での化学結合や電子状態(特にフェルミ準位近傍の電子状態)が重要な役割を果たす。実際、Pt(111)及び Au(111)-ベンゼンチオール系では、吸着誘起準位がフェルミ準位直下に形成されるが、Pt-S 間あるいは Au-S 間の結合部位に局在することが最近の実験で明らかにされた^{18,19}。つまり、フェルミ準位近傍の

金属波動関数が S 原子からベンゼン環に行くに従い急激に減衰し、これが架橋系の低コンダクタンスをもたらす原因となっている。現在、種々の金属電極を用いて様々な有機分子の電気伝導度が計測されている。本論文では、Pt に対してアンカーとなる S 原子周りの化学環境を系統的に変化させた研究を行った。Pt(111)に対する分子の吸着配向性と結合力との観点から、界面電子状態を実験・理論両面から明らかにするとともに、電気伝導特性との相関を考察した(5章参照)。

1.4 本研究の方針と特徴

有機-金属界面の電子状態を観測する有効な手法として、紫外光電子分光(UPS)²⁰、走査トンネル分光(STS)²¹が挙げられる。しかしながら、UPSの場合、プローブとして用いる光が試料内部に進入するため、表面最外層から1 nm程度の深さの領域の価電子状態を観測することになる²²。このため、スペクトルには下地の寄与が反映され、界面電子状態のみの情報を抽出することは困難である。一方 STS では、原子レベルで先鋭な探針を用いており、原子レベルの空間分解能で電子状態を観測することが出来る。しかし、この手法の難点は測定領域がフェルミ準位近傍に限られること、試料が原子レベルで平坦でなければならないことである。これは、有機分子の HOMO や LUMO まで測定領域が及び難いこと、薄膜の表面形状に凹凸のある試料を測定し難いことを意味する。本研究では、有機-金属界面の電子状態を観測するために準安定原子電子分光(MAES)²³を用いた。これによって、金属に接合した有機分子の電子状態の空間分布や局所構造、有機薄膜における金属原子の拡散状態、有機薄膜と金属基板とのエネルギー準位の関係を調べ、有機-金属界面の化学的相互作用と有機デバイスの電気的特性との関わりを明らかにすることを目指す。本研究において特徴的な解析手法である MAES の原理は2章で述べることにして、ここでは MAES の歴史的背景について簡単に触れる。

MAES とは、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ のような希ガス原子の長寿命の励起原子(準安定原子)を励起源とした電子分光である。準安定原子が気相試料に衝突すると電子を放出する。この過程は1927年に Penning²⁴により発見されたため、ペニングイオン化と呼ばれる。1966年、Čermak²⁵はこの過程で放出される電子をエネルギー解析することで、紫外光電子スペクトルに似たスペクトルの測定に成功した。その後、原田や大野らによる系統的な実験から、スペクトル強度が試料分子の斥力表面付近の電子分布、つまり分子軌道の空間電子分布を反映することが見出された²⁶。これはペニングイオン化が準安定原子と分子との電子交換によって生じるためである。準安定原子は固体表面との衝突によっても電子を放出する。この現象は、1929年に Orphant²⁷によって報告され、1950年代に Hagstrum²⁸によって電子放出の基礎的

機構が提唱された。すなわち、絶縁体表面ではペニングイオン化過程により、金属表面では共鳴イオン化とオージェ中和過程により準安定原子が脱励起し、電子を放出する(2章参照)。また、準安定原子は一般に並進エネルギーが0.1 eV以下と非常に小さいため、固体内部に進入せず、表面最外層の電子とのみ相互作用する。従って、表面最外層の電子状態に関する情報を選択的に抽出できる。この特徴は、原田らによって見出されたもので²³、MAESの最も優れた特徴である。また、表面表面の形状に依らず非破壊的に計測できること、UPSと相補的に用いることで深さ方向の情報も得られることから、MAESは有機分子・薄膜の電子状態の優れた解析手法と言える。これを有効に活用することにより、表面・界面における新たな現象の観測や新たな知見を与えることが期待されている。

次に、近年急速に発展し整備されてきた第一原理計算シミュレーションについて述べる。基板に吸着した分子上における波動関数の空間分布特性などについての詳細な電子構造解析には、実験結果と計算シミュレーションによる相補的な解釈が必須となる。ここで問題となるのが、Pt原子のように電子が多く、局在化した軌道をもつ遷移金属の扱いや、表面系では必須となる周期境界条件をもつ大規模連続系の扱いである。そして、このために増加する計算量をこなすための高度に並列化されたアルゴリズムが必要となる。フェルミ準位近傍の電子状態の再現には、エネルギーが浅く、遠方へ大きく染み出している波動関数の振る舞いを正確に記述できる、非常に精度の高い計算が必要となる。金属基板に接合した吸着種の最安定な構造を導くための最適化計算においては、原子にかかる力を算出し、新しい原子座標を予測するうえで、電子密度の非常に高度な収束性も求められる。以上の要請を満たすため、本研究では、森川らによって開発された第一原理分子動力学法プログラム STATE (Simulation Tool for Atom TEchnology)²⁹を用いた。密度汎関数法、ウルトラソフト擬ポテンシャル法、平面波基底のほか、行列要素の対角化における高度な並列処理技術が実装されており、金属、半導体、酸化物、有機物の安定構造と電子状態の予測において優れた実績を残している。

我々の研究室では、MAESと理論計算によるサポートによって有機-金属界面においてフェルミ準位近傍に出現する化学吸着誘起準位の空間分布を明らかにしてきた^{30,31}。すなわちPt(111)上のアルカンチオール($C_nH_{2n+1}SH$, $n=1-3$)において、界面で金属的な準位が形成され、その状態はアルキル鎖が長くなるに連れて減衰し、絶縁体的になることを見出した。また、アルキル鎖部分が異なる化学構造をとった場合(C_6H_5SH)は急激な減衰を示し、その電子構造はドラスティックに変化していることが分かった³³。このような化学吸着誘起準位の空間分布は、分子の電気伝導特性に大きな影響を及ぼす。その他、分子層成長における価電子バンドのエネルギーシフトの追跡^{32,33}、フェルミ準位近傍の化学吸着誘起準位(CO/Ni(111)における $2\pi^*$ 状態³⁴や $C_6H_6/Pd(110)$ における π^* 状態³⁵)の観測において、MAESは成功を収めている。

1.5 本論文の構成

本論文の構成について示す。本章に次ぐ第 2 章では、本研究に用いた測定手法の原理と特徴について説明する。第 3 章では、固体表面測定で用いた超高真空電子分光装置、および気相測定で用いた高真空電子分光装置の概要について述べる。第 4 章では、本研究で用いた第一原理密度汎関数(DFT)計算法の原理と特徴について述べる。第 5 章では、Pt(111)基板上に吸着したチオフェン分子とその誘導体について取り上げる。MAES と DFT 計算を組み合わせることで、フェルミ準位近傍の電子構造と吸着種による金属波動関数の伝搬の特性を系統的に調べ、電子構造と単分子電気伝導度との関係性を明らかにする。第 6 章では、超伝導転移が報告されている機能性分子である DBP(1, 2:8, 9-dibenzopentacene)を取り上げ、Au(111)基板上での DBP 薄膜とカリウム(K)原子の添加による有機-金属系の電荷移動によるギャップ電子準位の生成機構と機能発現に係わる電子状態について考察する。最後となる 7 章では、結論において本論文を総括する。

参考文献

1. M. Sogo, Y. Sakamoto, M. Aoki and S. Masuda, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 134704.
2. H. Aizawa and S. Tsuneyuki, *Surf. Sci.*, 1998, **339**, L364.
3. A. Y. Lozovoi and A. Alavi, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **607**, 140.
4. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann and H. Haberland, *Surf. Sci.*, 1982, **121**, 161.
5. S. Lehwald, H. Ibach and J. E. Demuthc, *Surf. Sci.*, 1978, **78**, 577.
6. C. Morin, D. Simon and P. Sautet, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 5653.
7. A. L. Johnson, E. L. Muettterties and J. Stöhr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7183.
8. C. Morin, D. Simon and P. Sautet, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 5653.
9. A. L. Johnson, E. L. Muettterties and J. Stöhr, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7183.
10. A. Ulman, *Chem. Rev.* 1996, **96**, 1533.
11. R. Felici, M. Pedio, F. Borgatti, S. Iannotta, M. Capozzi, G. Ciullo and A. Stierle, *Nature Materials*, 2005, **4**, 688.
12. H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 605.
13. N. Koch, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, **20**, 184008.
14. 齐藤省吾, *表面科学*, 1986, **7**, 434.
15. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913.
16. A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, 1974, **29**, 277.
17. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin and J. M. Tour, *Science*, 1997, **278**, 252.
18. S. Masuda, T. Kamada, K. Sasaki, M. Aoki and Y. Morikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 10914.
19. M. Aoki, T. Kamada, K. Sasaki, S. Masuda and Y. Morikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4101.
20. R. Matzdorf, *Surf. Sci. Rep.*, 1998, **30**, 153.
21. G. Binning and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta.*, 1982, **55**, 726.
22. M. P. Seah and W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.*, 1979, **1**, 2.
23. Y. Harada, S. Masuda and H. Ozaki, *Chem. Rev.* 1997, **97**, 1897.
24. F. M. Penning, *Naturwissenschaften*, 1927, **15**, 818.
25. V. Čermak, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 3781.
26. K. Ohno and Y. Harada, *Theoretical Models of Chemical Bonding*; Z. B. Maksic, Ed.; Springer: Berlin, 1991; Part 3, p 199.
27. M. L. E. Oliphant, *Proc. R. Soc., (London) A*, 1929, **124**, 228.
28. H. D. Hagstrum, *Electron and Ion Spectroscopy of Solid*, L. Fiermans, J. Vennik and W. Dekeyser, eds. Plenum, New York, 1978.
29. Y. Morikawa, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, **51**, 14802.

30. S. Masuda, Y. Koike, M. Aoki and Y. Morikawa, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11747.
31. M. Aoki, Y. Koide, S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2007, **383**, 156.
32. Y. Harada, H. Ozaki and K. Ohno, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 2269.
33. R. Suzuki, H. Taoka, M. Aoki and S. Masuda, *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 5416.
34. S. Masuda, R. Suzuki, M. Aoki, Y. Morikawa, R. Kishi and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* 2001, **114**, 8546.
35. J. Yoshinobu, M. Kawai, I. Imamura, F. Marumo, R. Suzuki, H. Ozaki, M. Aoki, S. Masuda and M. Aida, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**, 3942.

第 2 章 固体表面解析法

金属単結晶表面やその上に構築された有機薄膜を原子レベルで解析するためには、次の 2 点が重要である。(i) 試料の作製・保持のため、 $\sim 10^{-10}$ Torr の超高真空下での実験が不可欠であること。(ii) 試料表面の組成や原子構造、電子状態の情報が感度よく得られる手法を用いること。電子回折や電子分光はこれらの要請を満たすものである。以下では、電子分光の一般的な特徴を述べた後、本研究で用いた実験法[紫外光電子分光(UPS: ultraviolet photoemission spectroscopy)¹、オージェ電子分光(AES: Auger electron spectroscopy)²、準安定原子電子分光(MAES: metastable atom electron spectroscopy)³、低速電子回折(LEED: low energy electron diffraction)⁴]の原理と特徴について述べる。

2.1 電子分光

試料に光や電子，準安定原子を照射し，放出された電子の運動エネルギーを分析する手法を電子分光と総称されている．励起源の種類やエネルギー領域によって様々な手法が開発されている．電子分光の特色は固体試料の場合，固体表面近傍の状態が感度良く得られることである．Figure 2.1 に固体中における電子の運動エネルギーと平均自由行程の関係⁵を示す．横軸に電子の運動エネルギー(eV)，縦軸に固体中での電子の平均自由行程(nm)をとっている．平均自由行程は運動エネルギーの増大により，減少し，極小となったのち再び増大している．極小となる 10 eV ~ 1000 eV の領域においては，平均自由行程は 1 nm 程度である．これは表面数原子層で励起された電子が非弾性散乱されずに放出されることを示している．このような特徴は電子分光一般に共通するものである．

2.2 紫外光電子分光

試料に X 線や紫外線を照射し，光電効果により放出される電子の運動エネルギー分析する手法を光電子分光(PES: photoelectron spectroscopy)という．X 線を励起源とする手法は，X 線光電子分光(XPS:X-ray photoelectron spectroscopy)と呼ばれ，試料の元素分析や化学シフトの解析に用いられる．一方，Table 2.1 に示すような希ガスの共鳴線に代表される紫外線を励起源とする手法は紫外光電子分光(UPS)と呼ばれ，試料の価電子状態を解析に用いられる．以下では，本研究で用いた UPS を中心に述べる．

分子(原子)における光電子放出過程では，無限遠に放出された電子の運動エネルギー E_k は光子エネルギー $h\nu$ ， N 個の電子系(始状態)の全エネルギーを $E_i(N)$ ， $N-1$ 個の電子系(終状態)の全エネルギーをそれぞれ $E_f(N-1)$ とすると，エネルギー保存則が成り立つので，

$$E_k = h\nu - (E_f(N-1) - E_i(N)) \quad 2.1$$

と表される． $h\nu$ は既知なので， E_k を測定すれば，分子から放出される電子 j のイオン化エネルギー IP_j が次式から求められる．

$$IP_j = E_f(N-1) - E_i(N) \quad 2.2$$

さらに，電子相関がないこと(Hartree-Fock 近似)と軌道緩和が起こらないこと(凍結軌道近似)を仮定すると，イオン化エネルギーの値は電子 j の始状態において占有していた軌道の

真空準位を基準とした軌道エネルギー $\varepsilon_j (\leq 0)$ と一致する。つまり、

$$IP_j = -\varepsilon_j \quad 2.3$$

と表される。これをクーブマンズの定理⁶と言う。この関係式から分子軌道のエネルギー準位、バンド構造などの電子状態に関する知見が得られる。ただし、分子の凝集した系では、電子放出で分子内に生成したホールが周辺分子の分極や金属基板からのスクリーニングにより起こる終状態の安定化の寄与が大きい。この終状態効果 ΔE_f を考慮すると、

$$IP_j = -\varepsilon_j + \Delta E_f \quad 2.4$$

となる。この終状態効果の大きさから分子の凝集状態、膜厚に関する解析が可能である。

一方、固体電子系においてフェルミ準位が定義できる場合、フェルミ準位を基準とした式が用いられる。すなわち、固体表面における仕事関数 Φ 、フェルミ準位を基準とした電子の結合(束縛)エネルギー $E_B (\geq 0)$ を用いて、

$$E_K = h\nu - IP_j = h\nu - (\Phi + E_B) \quad 2.5$$

と表される。Figure 2.2(a)に金属表面の電子状態におけるエネルギー関係を示した。横軸にフェルミ準位を基準とした結合エネルギー、縦軸に状態密度を取っている。Figure 2.2(b)には実際に観測される UPS スペクトルの模式図を示した。高結合エネルギー領域で増大するバックグラウンドは固体中で非弾性散乱した電子(二次電子)による寄与である。この図から仕事関数 Φ は運動エネルギーの最大値 $E_K(\max)$ を用いて、

$$\Phi = h\nu - E_K(\max) \quad 2.6$$

で与えられることがわかる。 $E_K(\max)$ はフェルミ準位とカットオフ ($E_K=0$) の差である。フェルミ準位は装置上一定となるため、仕事関数はカットオフの位置から求めることができる。Figure 2.2(c)は有機分子吸着面の UPS スペクトルを示した。分子吸着により往々にして仕事関数が増加する。その変化は、スペクトル上ではカットオフのシフトに反映される。このため、仕事関数変化量は Figure 2.2(b) とのカットオフのシフト量として求めることができる。

次に光電子放出強度について説明する。光電子放出強度 I は、エネルギーを E 、遷移確率を M_p としてフェルミの黄金律より、

$$I(E, \nu) \propto M_p \cdot \delta(E_f^T - E_i^T - h\nu) \delta(E_f^T - E) \quad 2.7$$

で与えられる。ここで E_i^T (E_f^T) は放出電子も含んだ系全体の始状態 Ψ_i^T (終状態 Ψ_f^T) のエネルギーである。1つ目の δ 関数は始状態と終状態のエネルギー差が光子エネルギーに等しい (エネルギー保存則を満たしている) とき 1 となり、2つ目の δ 関数ではエネルギー E が終状態のエネルギーと一致するとき 1 となる。これらの条件を満たす遷移において光電子強度が大きな値を持つ。また遷移確率は、

$$M_p \propto \left| \langle \Psi_f^T(\mathbf{k}) | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | \Psi_i^T(\mathbf{k}) \rangle \right|^2 \quad 2.8$$

と表せる。 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}$ は光 ($h\nu$) による摂動であり、電磁波のベクトルポテンシャル \mathbf{A} と電子の運動量演算子 \mathbf{P} で表される。この式は、光電子放出強度が始状態と終状態の状態密度を反映したものとなることを示している。光子エネルギーが 20 eV 以上では、スペクトル強度はほぼ始状態の状態密度を反映する。

以上のような紫外光電子分光の特徴は、金属上の有機分子 (有機薄膜) における分子軌道のエネルギー準位、バンド構造、仕事関数変化などの電子状態を解析すること、さらに分子の凝集状態、膜厚に関する情報を得ることを可能にする。ただし、基板内部の影響があるため、有機-金属界面の電子状態を選択的に観測することは難しいと言える。

2.3 オーজে電子分光

Figure 2.3 にオージェ遷移による電子放出過程の模式図を示す。ここでは、 h 殻にある内殻準位にホールを持つ始状態(a)の緩和過程を考える。内殻準位のホールは k eV オーダーのエネルギーの電子線や X 線を試料に入射することにより生成される。このホールの緩和過程においてオージェ遷移により電子が放出される。すなわち、Figure 2.3(b)に示したように、 h 殻より外殻にある i 殻の電子がホールを埋めると同時に j 殻の電子が真空中に放出される。この h, i, j の殻が関わるオージェ遷移過程で放出される電子のことを hij 電子と呼ぶ。ホールの緩和過程にはもう 1 つある。 i 殻の電子がホールを埋めると同時にそのエネルギーに相当した光が発生する特性 X 線放出過程(c)である。オージェ電子の収率 Y_A は、

$$Y_A = \frac{aZ^{-4}}{1+aZ^{-4}} \quad 2.9$$

で与えられる。 a は h 殻に依存した定数、 Z は原子の原子番号である。原子番号 Z が大きい原子ではオージェ電子の収率が減少することがわかる。オージェ遷移確率 M_A と特性 X 線放出確率 M_X を用いると、

$$Y_A = \frac{M_A}{M_A + M_X} \quad 2.10$$

と表せる。 M_A は、 i 殻電子と j 殻電子のクーロン相互作用を考えて、

$$M_A \propto \left| \langle \psi_e(2) \phi_h(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(2) \phi_i(1) \rangle \right|^2 \quad 2.11$$

で与えられる。 r_{12} は電子 1, 2 の電子間距離、 ψ_e は連続体の波動関数、 $\phi_{h, i, j}$ はそれぞれ h, i, j 殻における分子軌道である。クーロン相互作用は同じ殻の電子間 ($i = j$) で有効な値となる。このため M_A が大きな値を取ることになり、実験では hii 電子を観測することがほとんどである。

次にオージェ電子の運動エネルギー E_K を考える。クーブマンズの定理を用いて、

$$E_K = (\varepsilon_h - \varepsilon_i) - \varepsilon_j - \Phi \quad 2.12$$

と表せる. $\epsilon_{h,i,j}$ はそれぞれ h, i, j 殻のフェルミ準位を基準とした束縛エネルギー, Φ は仕事関数である. 実際には, 始状態は内殻の励起された状態, 終状態は二重イオン化された状態であるため, 軌道緩和の影響が大きい. このことを考慮すると,

$$E_K = [E_h(Z) - E_i(Z)] - E_{ji}^*(Z) - \Phi \quad 2.13$$

$$E_n(Z) = \epsilon_n + \Delta\epsilon_n \quad 2.14$$

$$E_{ij}^*(Z) = [E_j(Z) + \Delta E_i] + F(i, j; f) - R_f^{\text{in}} - R_f^{\text{ex}} \quad 2.15$$

と表せる. $E_n(Z)$ を核電荷 Z の原子における n 殻の結合エネルギー, $E_{ij}^*(Z)$ を i 殻にホールをもった核電荷 Z の原子における j 殻の結合エネルギー, ΔE_i を i 殻のホールもつ始状態における緩和エネルギー, $F(i, j; f)$ を終状態における i, j 殻における 2 つのホール間の相互作用, $R_f^{\text{in}} (\text{ex})$ を終状態における原子内(外)緩和エネルギーである. さらに i 殻が j 殻よりも十分に内殻側の準位であるとき, i 殻のホールは近似的に核電荷 1 つ分と見なすことができる. よって,

$$E_{ij}^*(Z); E_j(Z+1) \quad 2.16$$

として扱うことができる. hij オーージェ遷移のエネルギーは元素により特有な値 (E_K も元素特有な値) を持つため, 元素同定が可能となる. Figure 2.4 に原子番号 Z とオーージェ電子のエネルギーの関係⁷を示した. 本研究では清浄面, K 蒸着量の評価にオーージェ電子分光を用いた. (有機薄膜に関しては, 有機分子が電子線により脱離・分解・重合などの反応を起こすため, 使用していない.)

2.4 準安定原子電子分光

プローブとして準安定原子を用いる電子分光法を準安定原子電子分光法 (MAES: metastable atom electron spectroscopy) という。準安定原子とは、基底状態への遷移が光学禁制あるいはスピン禁制で寿命の長い希ガスの励起原子を指す。Table 2.2 に希ガスの準安定原子の特徴を示す⁸。本研究で用いた $\text{He}^*(2^3\text{S})$ は、他の励起状態が少なく効率的に生成できること、励起エネルギーが大きいこと (19.82 eV)、寿命が長いこと (9.0×10^3 s) などの利点から最もよく用いられている。このような準安定原子は一般に並進エネルギーが 0.1 eV 以下と非常に小さいため固体内部に浸入せず、表面最外層の原子とのみ相互作用する。このため、MAES では表面最外層のみの価電子状態を調べることができる。さらに有機分子の測定においては、分子軌道の空間分布に関する情報も得ることができる。つまり、有機-金属界面や有機薄膜最外層における価電子状態を選択的に測定することが可能であり、さらには膜厚や凝集状態を調べることもできる。

He^* の脱励起過程は、主に 3 種類ある。すなわちペニングイオン化 (PI: Penning ionization)、共鳴イオン化 (RI: resonance ionization) + オージェ中和 (AN: Auger neutralization)、自動イオン化 (AI: Autoionization) + 自動脱励起 (AD: Auto-detachment) である。以下では、これらの過程について詳しく説明する。

2.4.1 ペニングイオン化過程

$\text{He}^* 2s$ に対応するエネルギー位置に試料の空状態がないとき、 He^* は PI 過程により脱励起する。この場合は B を試料分子として、



と表せる。式中の左辺 (始状態) と右辺 (終状態) のポテンシャルの He - B 間の距離に対する変化を Figure 2.5 に示した。横軸に He - B 間の距離、縦軸にポテンシャルを取った。 V^* と V^+ はそれぞれ $\text{He}^* + \text{B}$ と $\text{He} + \text{B}^+$ 系のポテンシャルエネルギー、 $E_k^*(\infty)$ と $E_k^+(\text{R}, \infty)$ はそれぞれ無限遠における $\text{He}^* - \text{B}$ と $\text{He} - \text{B}^+$ の相対運動エネルギーを表している。 He^* の励起エネルギー E_x と B のイオン化エネルギー IP との差 E_0 が十分大きいとしている。 He^* と B の距離が小さくなると分子間力により系は安定化する。ただし、距離が小さくなると反発力が生じるので、 R_c よりも小さくなることはない。このため、 $\text{He}^* + \text{B}$ から $\text{He} + \text{B}^+$ への遷移は $R \geq R_c$ で起こる。R において放出される電子の運動エネルギー $E_{el}(R)$ は Born-Oppenheimer 近似を用いて、

$$E_{el}(R) = V^*(R) - V^+(R) \quad 2.18$$

$$= (E_x - IP) - (\Delta V^*(R) - \Delta V^+(R)) \quad 2.19$$

で表せる. ΔV^* , ΔV^+ は He と B が無限遠から距離 R まで近づいたときの V^* , V^+ の変化量であり,

$$\Delta V^*(R) = E_x - V^*(R) \quad 2.20$$

$$\Delta V^+(R) = IP - V^+(R) \quad 2.21$$

で与えられる. 2.19 式は, 準安定原子の脱励起により放出される電子の運動エネルギーが, 光励起のように単に励起エネルギーとイオン化エネルギーの差で表されるのではなく, ポテンシャルの変化を考慮する必要があることを示している. 固体試料では 2.19 式に $IP = \Phi + E_B$ を代入して, 2.5 式と同様の形で,

$$E_{el}(R) = (E_x - [\Delta V^*(R) - \Delta V^+(R)]) - (\Phi + E_B) \quad 2.22$$

と表せる. PI 過程では, UPS と同様のスペクトルが得られることを示している. PI 過程の遷移確率 $W(R)$ は遷移行列 $T(R)$ と終状態の状態密度 ρ を用いて,

$$W(R) = \frac{2\pi}{h} |T(R)|^2 \rho \quad 2.23$$

と表せる. Figure 2.6 (a), (b) にそれぞれ絶縁物とアルカリ金属 (低仕事関数基板) における PI 過程における電子遷移の模式図を示した. この過程は He^* -分子 (基板) 間の Auger 遷移過程と見なせる. すなわち, 電子 1 が B の分子軌道 (B が固体試料のときは価電子帯の 1 つの状態を広い意味での分子軌道とする) ϕ_i から He^* 1s 軌道 χ_{1s} へ遷移するとともに電子 2 が 2s 軌道 χ_{2s} から連続状態 ψ_e へ遷移する. このとき遷移行列 $T_i(R)$ は, 電子交換も考慮して,

$$T_i(R) = \theta J_i - K_i \quad 2.24$$

$$J_i = \langle \psi_e(1) \chi_{1s}(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_{2s}(2) \phi_i(1) \rangle \quad 2.25$$

$$K_i = \langle \psi_e(2) \chi_{1s}(1) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_{2s}(2) \phi_i(1) \rangle \quad 2.26$$

と表せる. 電子 1,2 のスピンの互いに平行のとき $\theta=2$, 反平行のとき $\theta=0$ である. しかし, 電子交換により現れた J で表される $2s \rightarrow 1s$ の遷移は禁制であるため, 結局オージェ遷移として

$$W_i(R) \propto |K_i|^2 = \left| \left\langle \psi_e(2) \chi_{1s}(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_{2s}(2) \phi_i(1) \right\rangle \right|^2 \quad 2.27$$

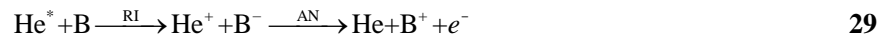
と表せる. ここで電子 1 に関する ϕ_i と χ_{1s} , 電子 2 に関する χ_{2s} と ψ_e の重なりが大きさが遷移に強く影響すること示す. χ_{1s} , χ_{2s} が原子に局在していること, ψ_e が空間的に広がっていることを考慮すると, ϕ_i 軌道の広がりの違いが主に遷移確率に寄与すると考えられる. よって PI 過程における分子軌道(価電子バンド)間の相対強度 P_i は,

$$P_i \propto \int_{\Omega} |\phi_i(1)|^2 dR \quad 2.28$$

と表せる. ただし, Ω は $R \geq R_c$ の領域を表す. Figure 2.7 (a), (b) にそれぞれ気相, 固相における分子軌道の空間分布とペンニングバンドの強度の関係を模式的に示した. 気相では空間分布の大きい程高い強度で観測される. 一方, 固体表面に吸着した分子では, 分子の配向も強度に関わってくる. これは表面から真空へと張り出した軌道の方がより強く He 1s 軌道と相互作用できるからである.

2.4.2 共鳴イオン化+オージェ中和過程

He* の 2s 準位 χ_{2s} に対応する位置に試料 B の非占有状態 ϕ_h があるとき, He* は RI + AN 過程で脱励起する. この過程は,



と表せる. Figure 2.8 に共鳴イオン化, オージェ中和の電子放出過程の模式図を示した. 共鳴イオン化は, He* の 2s 軌道 χ_{2s} から B の非占有状態(伝導帯) ϕ_h へ電子の共鳴的な移動により進行する. 一方, オージェ中和では, B⁻ の状態 ϕ_i から He⁺ の空の 1s 軌道 χ_{1s} へ電子が移動すると同時に B⁻ の他の状態 ϕ_j から電子が真空中へ放出される.

RI + AN 過程における放出電子の運動エネルギー E_{el} は, R における He 1s の実効イオン化エネルギーを $I_{1s}^{\text{eff}}(R)$ として,

$$E_{el}(R) = I_{1s}^{\text{eff}}(R) - (E_i + \Phi) - (E_j + \Phi) \quad 2.30$$

と表せる。固体中の 2 つに状態が畳み込まれているため、UPS とは異なるブロードな形状のスペクトルとなる。

距離 R における RI 過程の電子遷移確率 $P_{\text{RI}}(R)$ は B の軌道 ϕ_h と He 2s 軌道 χ_{2s} の重なり積分として、

$$P_{\text{RI}}(R) = \langle \phi_h(1) | \chi_{2s}(1) \rangle \quad 2.31$$

と表される。この過程は PI 過程と競争的に起こる。ただし、PI では He 1s 軌道、RI ではより空間的に張り出した He 2s 軌道と ϕ_h の重なりを反映するため、PI に先立って RI が起こることがわかる。

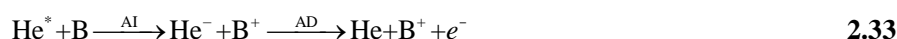
一方、AN 過程で放出される電子遷移確率は、

$$M_{\text{AN}}(R) = \langle \psi_e(2) \chi_{1s}(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(2) \phi_i(1) \rangle \quad 2.32$$

で与えられる。これは He 1s 軌道 χ_{1s} と B の分子軌道 ϕ_i との重なりが重要であることを示している。

2.4.3 自動イオン化+自動脱離過程

He 2s 準位よりも高い位置に試料の伝導帯があるとき、 He^* は AI + AD 過程で脱励起する。この過程は、



と表せる。Figure 2.9 に自動イオン化と自動脱離の電子放出過程の模式図を示す。自動イオン化では、B の分子軌道 ϕ_h から He^* の空の 2s 軌道 χ_{2s} へ電子の移動により、 B^+ と He^- が生成される。自動脱離では、He 2s 軌道 χ_{2s} から 1s 軌道 χ_{1s} へ電子が移動すると同時に、もう一方の 2s 電子が真空中に放出される。

この過程における放出電子の運動エネルギー E_{el} は、

$$E_{\text{el}}(R) = E_x^{\text{eff}}(R) - IP_h \quad 2.34$$

と表せる． $E_x^{\text{eff}}(R)$ は He^- の実効励起エネルギーである．自動イオン化が生じるのは $\text{He } 2s$ の電子親和エネルギーが IP_h の最小値より大きくなったときである，これは固体試料ではフェルミ準位のイオン化エネルギーである仕事関数 Φ である．固体試料の場合の電子の運動エネルギーは，

$$E_{\text{el}}(R) = E_x^{\text{eff}}(R) - \Phi \quad 2.35$$

と表せる．このため，AI+AD によるピークはフェルミ準位直下に現れる．

次に遷移確率について述べる．AI 過程の電子遷移確率 $P_{\text{AI}}(R)$ は B の軌道 ϕ_h と $\text{He } 2s$ 軌道 χ_{2s} の重なり積分として，

$$P_{\text{AI}}(R) = \langle \chi_{2s}(1) | \phi_h(1) \rangle \quad 2.36$$

と表される．RI 過程の電子遷移確率と同じ形をしているが，一般に遷移が起こるときの He と B の距離 R は AI の方が小さい値となる．これは， He^* が B に近づくことにより増大する鏡像効果で $\text{He}^* 2s$ 準位 (Affinity level) が B の伝導帯のエネルギーより低くなる必要があるからである．AD 過程で放出される運動電子遷移確率は， $2s$ 電子間の電子反発によるオーグメント過程と見なせ，

$$M_{\text{AD}}(R) = \langle \psi_e(2) \chi_{1s}(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_{2s}(2) \phi_{2s}(1) \rangle \quad 2.37$$

で与えられる．この原子内 Auger 遷移はスピン禁制ではないため，速やかに進行する．そして 2.35 式で表されるエネルギー位置に大きなピークを与える．

2.5 低速電子回折

電子線の波長は、低エネルギー領域において、

$$\lambda; \sqrt{\frac{h^2}{2meV}} = \sqrt{\frac{150.4}{V}} \text{ [\AA]} \quad 2.38$$

と表せる。 m は電子の質量、 e は電子の電荷、 V は加速電圧である。 $V = 10 \sim 500 \text{ eV}$ で $\lambda = 4 \sim 0.5 \text{ \AA}$ 、つまり原子半径と同程度の値となる。さらに、このような電子の平均自由行程は 1 nm 程度である。このため、低速電子は、結晶に入射させると回折され、結晶表面における構成原子や吸着分子の周期構造を反映したパターンを与える。このような電子線を用いて表面構造を解析する手法が低速電子回折 (LEED) である。

LEED における回折条件を説明する。まず、入射電子波は球面波近似より、

$$\Psi_0 = A \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \delta)] \exp(-i\omega t) \quad 2.39$$

で表すことができる。 A は電子波の振幅、 \mathbf{k} は波数ベクトル、 \mathbf{x} は位置ベクトル、 δ は位相、 ω は角速度、 t は時間である。2次元格子ベクトル \mathbf{a} 、 \mathbf{b} からなる単位格子において、 m 番目の格子の位置ベクトルは n 番目の原子位置 \mathbf{r}_n を基準として、

$$\mathbf{R}_m^n = m_1 \mathbf{a} + m_2 \mathbf{b} + \mathbf{r}_n \quad 2.40$$

と表せる。さらに n 番目と m 番目の原子からの回折波の位相差 ϕ_m^n は、

$$\phi_m^n = -(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{R}_m^n = -\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m^n \quad 2.41$$

と表される。 $\Delta \mathbf{k}$ は散乱ベクトルという。よって表面からの回折波 Ψ' は、

$$\Psi' = \sum_{m_2=0}^{M_2-1} \sum_{m_1=0}^{M_1-1} \sum_{n=1}^N f_n A \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} + \delta - \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m^n)] \exp(i\omega t) \quad 2.42$$

と表せる. N は単位格子内の原子数, M_1, M_2 は $M_1\mathbf{a} \times M_2\mathbf{b}$ で結晶全体の面積となるような整数, f_n は n 原子の原子散乱因子を表す. 回折強度 $I(\Delta\mathbf{k})$ は,

$$I(\Delta\mathbf{k}) = |\Psi'|^2 = A^2 \left| \sum_{m_2=0}^{M_2-1} \sum_{m_1=0}^{M_1-1} \sum_{n=1}^N f_n \exp(-i[\Delta\mathbf{k} \cdot (m_1\mathbf{a} + m_2\mathbf{b} + \mathbf{r}_n)]) \right|^2 \quad 2.43$$

で与えられる. これを整理して,

$$I(\Delta\mathbf{k}) = A^2 F^2 \times \frac{\sin^2\left(\frac{M_1}{2} \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{M_2}{2} \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}\right)} \quad 2.44$$

となる. F は構造因子(単位格子よる回折強度)である. この式より, 回折波が強め合う条件は, h, k を整数として,

$$\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{a} = 2\pi h, \quad \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{b} = 2\pi k \quad 2.45$$

である. この条件は \mathbf{a}, \mathbf{b} の逆格子ベクトル $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ を用いて,

$$\Delta\mathbf{k} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* = \mathbf{G} \quad 2.46$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi, \quad \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0, \quad |\mathbf{a}^*| = \frac{2\pi}{|\mathbf{a}|} \quad 2.47$$

$$\mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi, \quad \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0, \quad |\mathbf{b}^*| = \frac{2\pi}{|\mathbf{b}|} \quad 2.48$$

と表すことができる. つまり, 散乱ベクトルが逆格子ベクトル \mathbf{G} で表せるとき, 回折波は強め合う.

Figure 2.10 回折条件と回折スポットの関係を示した. (a)には逆格子空間におけるエヴァルト球上の回折条件と回折スポットを示した. エヴァルト球とは入射波, 回折波の波数ベクトルと逆格子点の関係を表す球である. この球の半径は入射波の波数 $|\mathbf{k}_0|$ と一致する大きさで描かれている. (a1)のようにその中心に入射波の波数ベクトル \mathbf{k}_0 の終点と回折波の波数ベクトル \mathbf{k} の始点を取り, 入射波の始点を逆格子点 $(h,k,l) = (0,0,0)$ 上にとると, 任意の回折波の終点はエヴァルト球上の逆格子点と一致することになる. しかし今考えているような表面における回折では表面垂直方向(c軸方向)に並進対称性が崩れるため, 逆格子点から

l を覗いた逆格子ロッド (h,k) とエヴァルト球の交点が回折条件 2-46 式を満たす点となる。(a2)に示すように \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* 平面では回折スポットとなる。このとき、入射波と回折波の波数ベクトルのなす角 θ は、

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{|\mathbf{h}\mathbf{a}^*|^2 + |\mathbf{k}\mathbf{b}^*|^2}}{|\mathbf{k}_0|} \right) \quad 2.49$$

と表せる。この回折角は実空間でも変わらない。(b)は実空間における LEED 上での回折条件と回折スポットである。LEED では試料を中心として球上のスクリーンが設けてある。(b1)に示したように(a)と同様の回折条件を満たすとき、入射波となす角 θ で回折が起こる。このとき、(b2)に示すように、エヴァルト球上と全く同じ回折スポットがスクリーン上に観測される。入射波と回折波のなす角 θ は、

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{d}{r} \right) \quad 2.50$$

と表せる。 r は LEED の球の半径、 d は入射波から (h,k) スポットまでの距離である。これらの式に 2.38, 47, 48 式を代入して、

$$|\mathbf{a}| = \sqrt{\frac{150.4}{V}} \cdot \frac{r}{d_{10}} \quad 2.51$$

$$|\mathbf{b}| = \sqrt{\frac{150.4}{V}} \cdot \frac{r}{d_{01}} \quad 2.52$$

と表せる。ここで、 $(h,k) = (1,0)$ のとき $d = d_{10}$, $(h,k) = (0,1)$ のとき $d = d_{01}$ とした。この式から、LEED のスポットから実空間における 2 次元周期構造の格子定数 \mathbf{a} , \mathbf{b} を求めることができる。

引用文献

- 1 (a) 相原惇一, 井口洋夫, 里子允敏, 菅野暁, 中村正年, 石井武比古, 原田義也, 関一彦, 電子の分光, 共立出版, 1978.
(b) 塚田捷, 表面物理入門, 東京大学出版, 1989
(d) Omicron Nanotechnology, Instruction Manual VUV Source HIS 13, version 2.1.
- 2 (a) M. Thompson, M. D. Baker, A. Christie, and J. Tyson, Chemical Analysis, 74, Auger Electron Spectroscopy, A Willy-Interscience Publication.
(b) 吉原一紘, 吉武道子: 表面分析入門, 裳華房, 1997.
- 3 (a) Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev. 97 (1997) 1897.
(b) 馬越健次, 真空, 48 (2005) 433.
(c) A. Niehaus, Adv. Chem. Phys. 451 (1981) 399.
(d) H. Morgner, Adv. At. Mol. Opt. Phys. 42 (2000) 387.
(e) H. Hotop, and A. Niehaus, Z. physik 228 (1969) 68.
(f) P. E. Siska, Rev. Mod. Phys. 65 (1993) 337.
(g) W. Sesselmann, B. Woratschek, J. Küppers, and G. Ertl, Phys. Rev. B 35 (1987) 1547.
(h) R. K. Janev and N. N. Nedeljković, J. Phys. B 14 (1981) 2995.
- 4 (a) 中村勝吾, 薄膜・表面シリーズ 2 表面の物理, 共立出版 1982.
(b) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th edition, John Willy & Sons, Inc, 1998.
- 5 M. P. Seah and W. A. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- 6 V. T. Koopmans, Physica 1(1934) 104.
- 7 C. C. Chang, Surf. Sci. 25 (1971) 53.
- 8 Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev. 97 (1997) 1897.

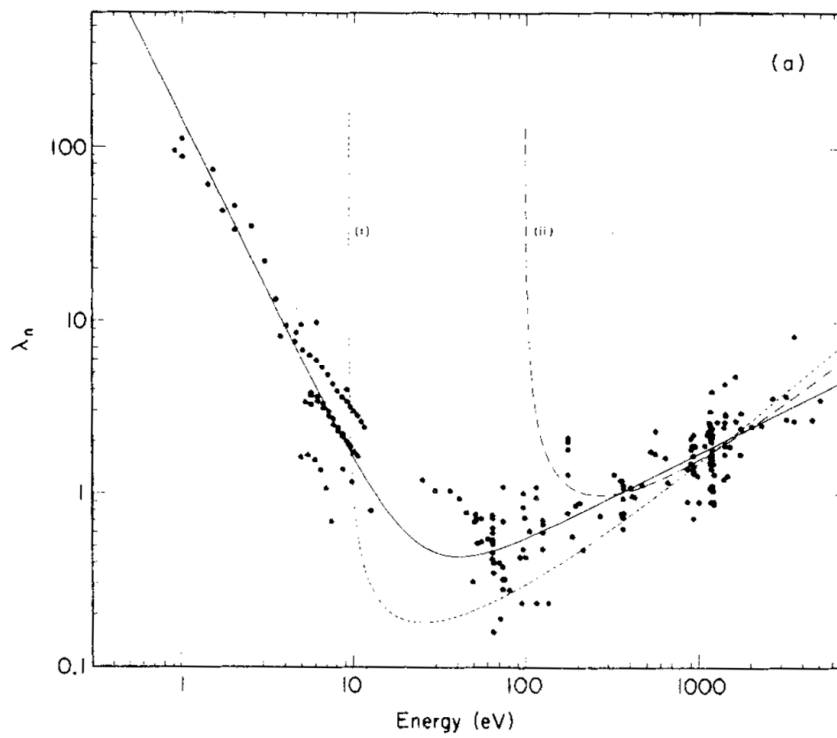


Figure 2.1 固体中における電子の平均自由行程.

横軸は電子の運動エネルギー(eV), 縦軸は固体中での電子の平均自由行程(nm)を表している.

Table 2.1 希ガスの元素の共鳴線の特徴.

VUV source	Energy [eV]	rel. Intensity [%]	Wavelength [nm]	Satellite shift [eV]
H Lyman α	10.20	100	121.57	0
H Lyman β	12.09	10	102.57	2.67
He I α	21.22	100	58.43	0
He I β	23.09	1.2 ... 1.8	53.70	1.87
He I γ	23.74	0.5	52.22	2.52
He II α	40.81	100	30.38	0
He II β	48.37	<10	25.63	7.56
He II γ	51.02	n.a.	24.30	10.2
Ne I α	16.67	15	74.37	0
Ne I β	16.85	100	73.62	0.18
	19.69	<1	62.97	3.02
	19.78	<1	62.68	3.11
Ne II α	26.81	} 100	46.24	0
	26.91		46.07	0.1
Ne II β	27.69	} 20	44.79	0.88
	27.76		44.66	0.95
	27.78		44.63	0.97
	27.86		44.51	1.05
Ne II γ	30.45	}	40.71	3.64
	30.55		40.58	3.74
Ar I	11.62	100	106.70	0
	11.83	50	104.80	0.21
Ar II	13.30	30	93.22	0
	13.48	15	91.84	0.18

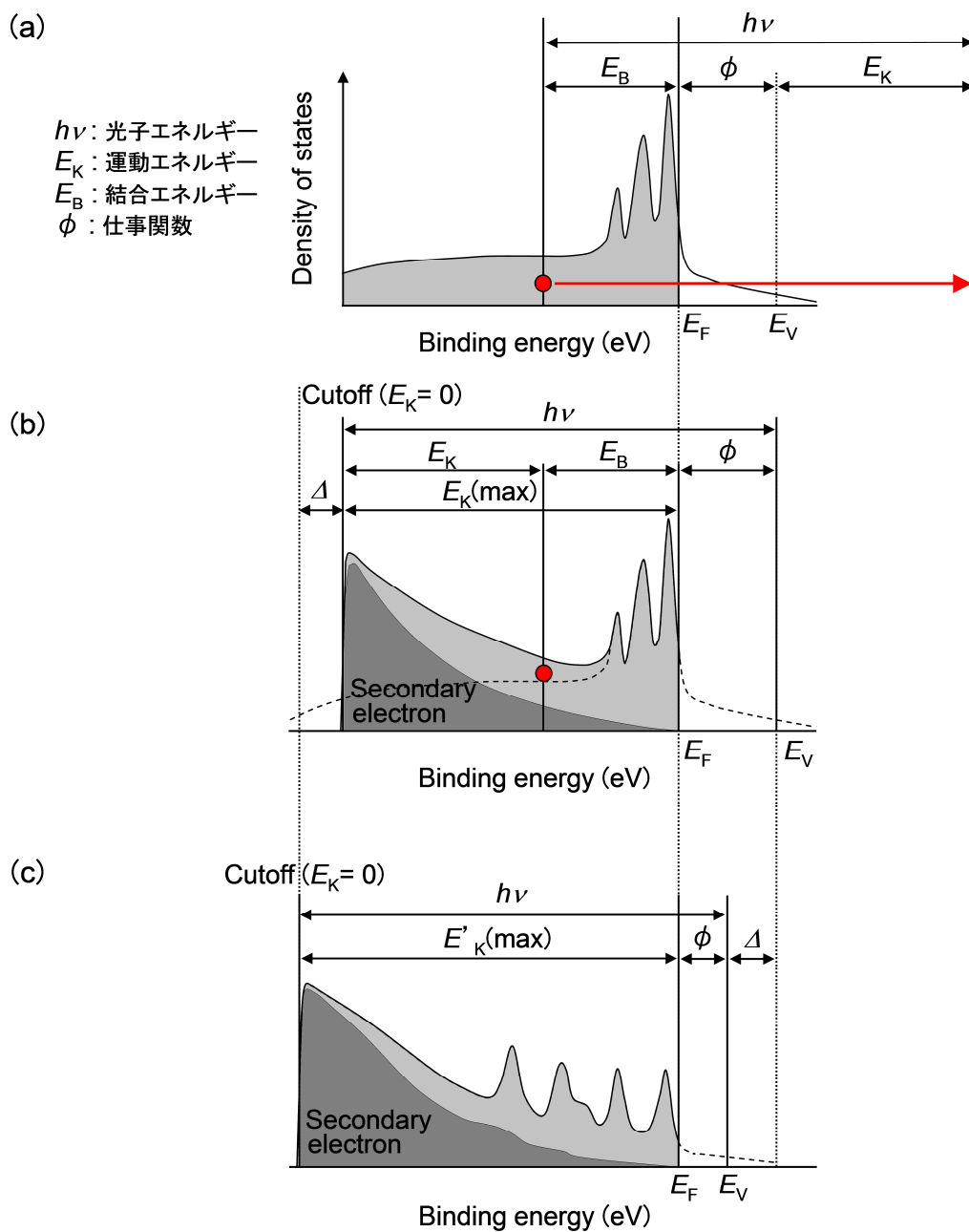


Figure 2.2 (a) 金属表面の電子状態, (b) 金属表面のUPS スペクトル, (c) 分子吸着系のUPS スペクトル.

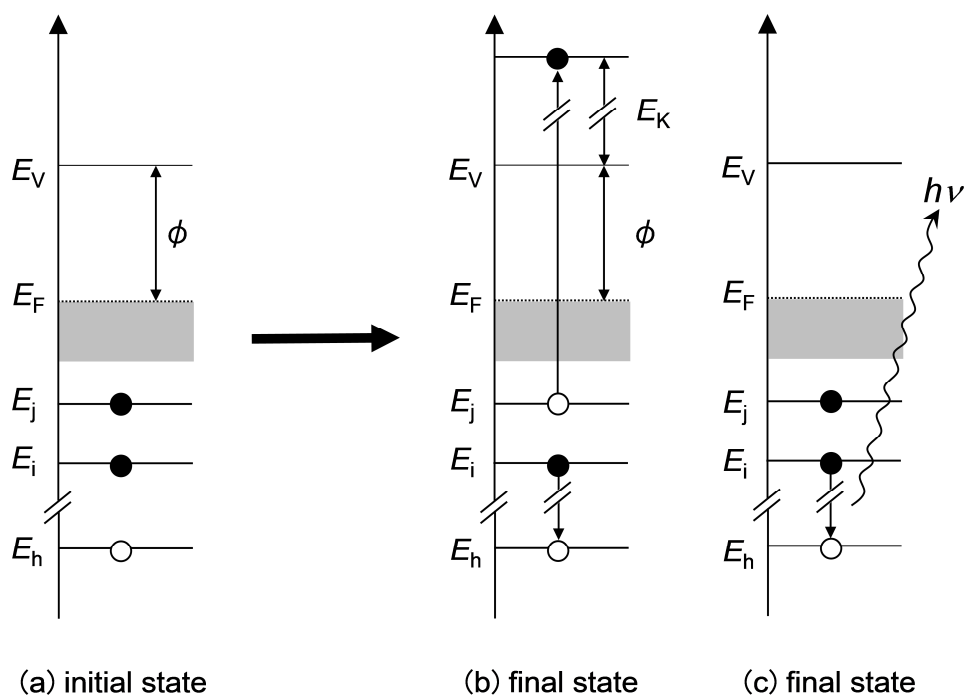


Figure 2.3 オージェ電子放出過程.

(a) 始状態, (b) Auger 遷移過程の終状態, (c) 特性 X 線放出過程の終状態.

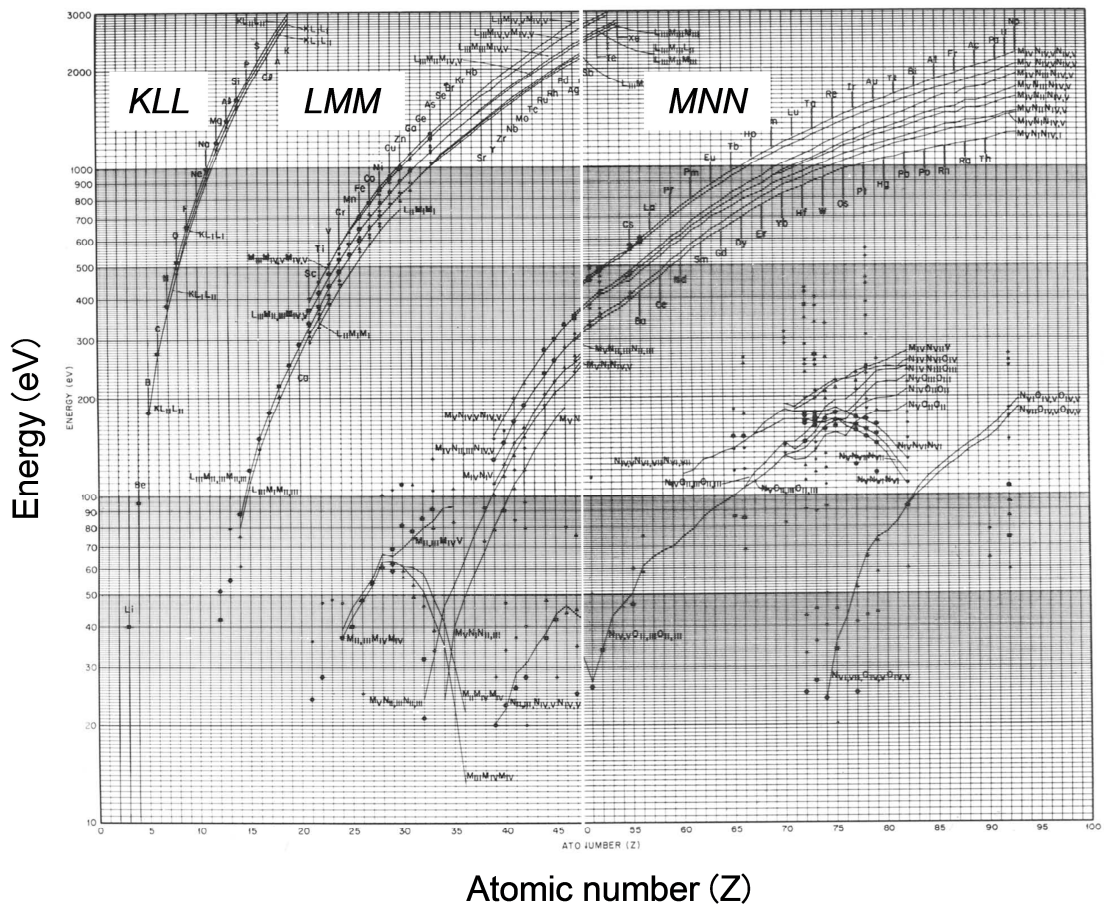


Figure 2.4 原子番号とオーজে電子のエネルギー。

Table 2.2 希ガス元素の準安定原子の特徴.

Table 1. Characteristics of Metastable Rare Gas Atoms Together with the Energies of Resonance Lines Used for UPS^a

atom	state	excitation energy, eV	ionization energy, eV	life time, s	polarizability, Å ³	energy, eV
He(1s2s)	2 ¹ S	20.616	3.972	1.97×10^{-2} ^b	118.9 ^c	21.218
	2 ³ S	19.820	4.768	9.0×10^3 ^d	46.9 ^c	
Ne(2p ⁵ 3s)	3P ₀	16.715	4.849	4.3×10^2 ^e		16.848
	3P ₂	16.619	4.945	2.4×10^1 ^e	27.8 ^f	16.671
Ar(3p ⁵ 4s)	3P ₀	11.723	4.036	4.5×10^1 ^e		11.828
	3P ₂	11.548	4.211	5.6×10^1 ^e	47.9 ^f	11.623
Kr(4p ⁵ 5s)	3P ₀	10.562	3.437	4.9×10^{-1} ^e		10.643
	3P ₂	9.915	4.084	8.5×10^1 ^e	50.7 ^f	10.032
Xe(5p ⁵ 6s)	3P ₀	9.447	2.683	7.8×10^{-2} ^e		9.447
	3P ₂	8.315	3.815	1.5×10^2 ^e	63.6 ^f	8.436

^a Refer to refs 7 and 78 for other metastable states of atoms and molecules used for collision experiments. ^b Van Dyck, R. S., Jr.; Johnson, C. E.; Shugart, H. A. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *25*, 1403; *Phys. Rev.* **1971**, *A4*, 1327; **1972**, *A5*, 991. ^c Victor, G. A.; Dalgarno, A.; Taylor, A. J. *J. Phys.* **1968**, *B1*, 13. ^d Woodworth, J. R.; Moos, H. W. *Phys. Rev.* **1975**, *A12*, 2455. ^e Small-Warren, N. E.; Chiu, L.-C. Y. *Phys. Rev.* **1975**, *A11*, 1777. ^f Molof, R. A.; Schwartz, H. L.; Miller, T. M.; Bederson, B. *Phys. Rev.* **1974**, *A10*, 1131.

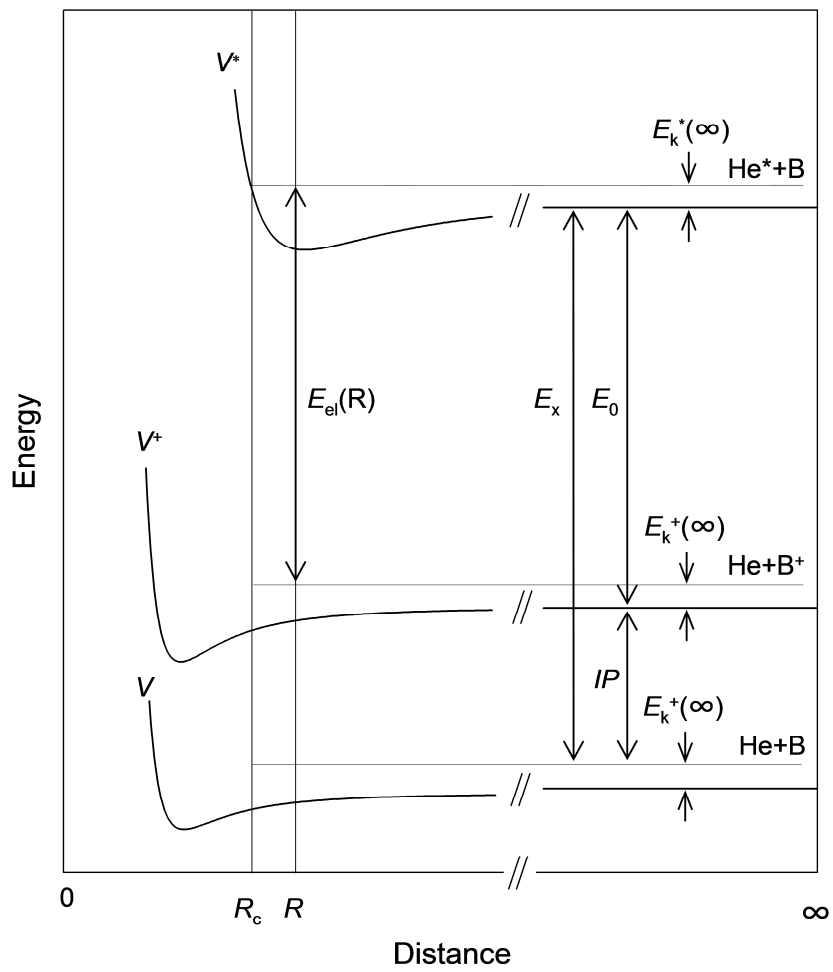
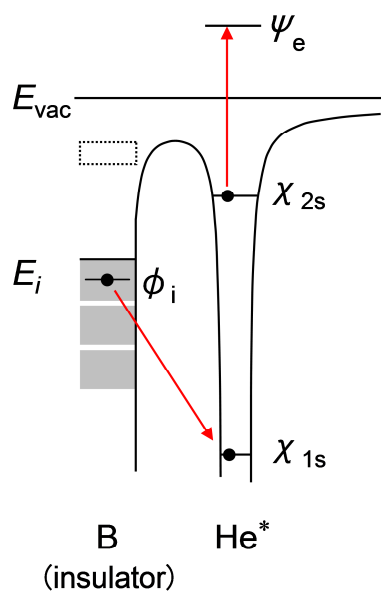


Figure 2.5 ペニングイオン過程におけるポテンシャル曲線.

(a) Penning ionization on insulator



(b) Penning ionization on alkali metal

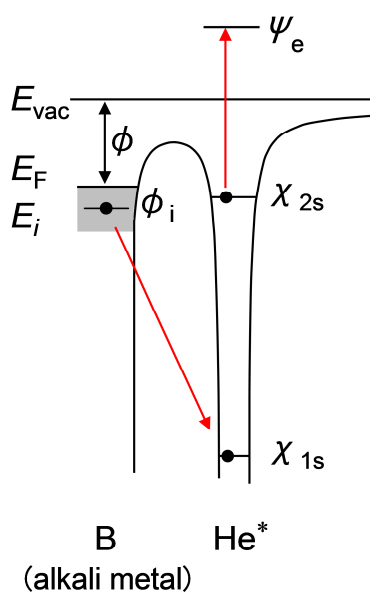


Figure 2.6 ペニングイオン化における電子放出過程.

(a) 絶縁物上, (b) アルカリ金属上.

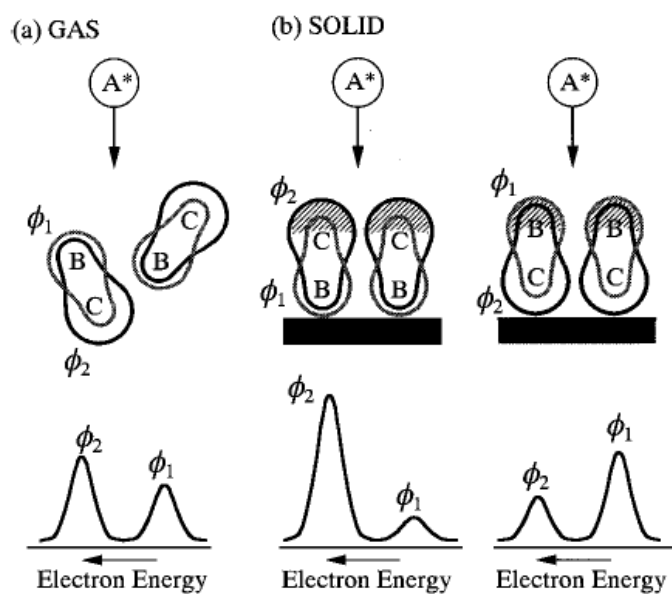
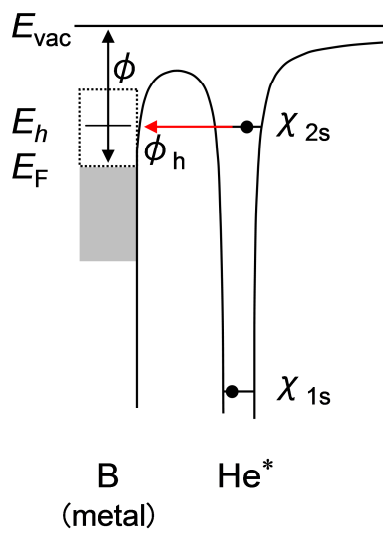


Figure 2.7 分子軌道の空間分布とペニングバンドの強度.

(a) 気相分子, (b) 固体表面に吸着した分子.

気相では分子軌道の大きさを反映したバンド強度で観測される. 一方, 吸着分子では配向も反映される.

Resonance Ionization (RI)



Auger Neutralization (AN)

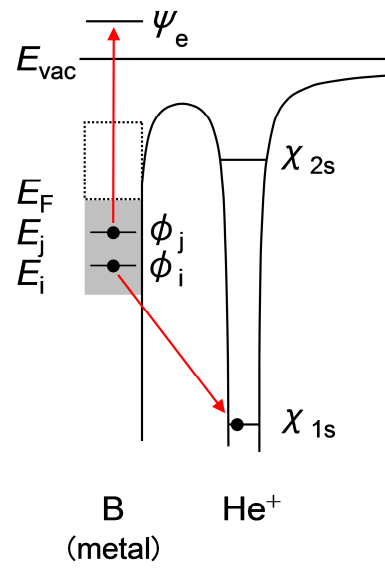


Figure 2.8 共鳴イオン化+オージェ中和における電子放出過程.

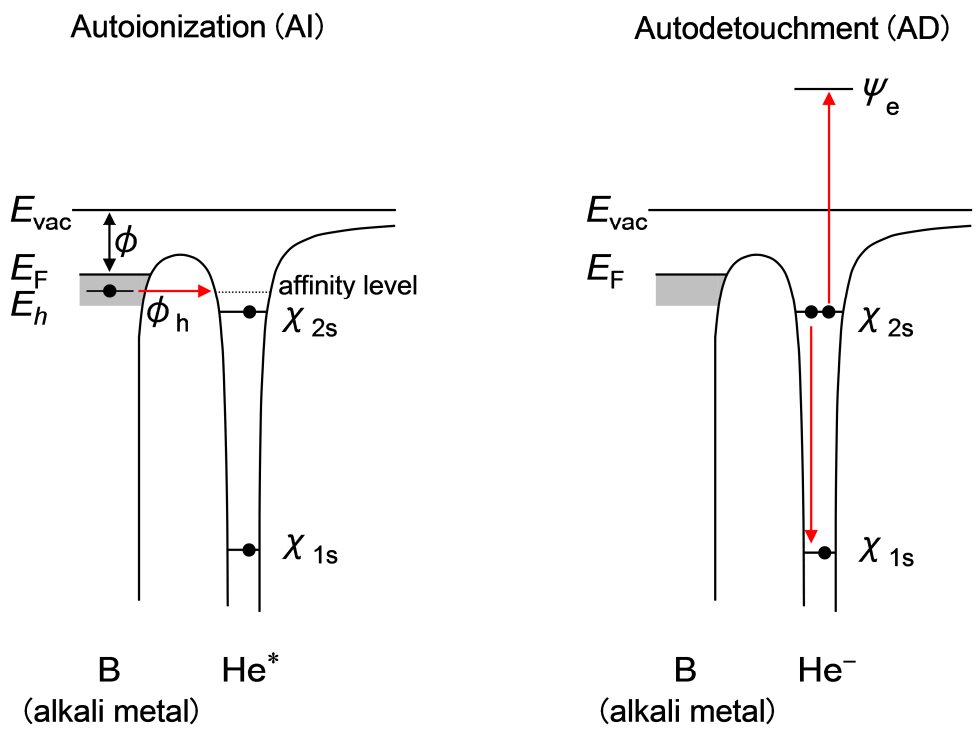
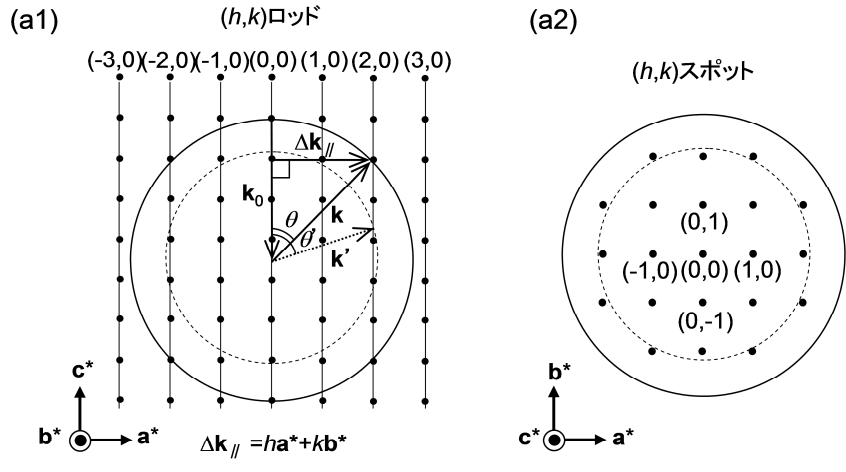


Figure 2.9 自動イオン化+自動脱離における電子放出過程.

(a) 逆格子空間(エヴァルト球上での回折条件)



(b) 実空間(LEEDにおける回折条件)

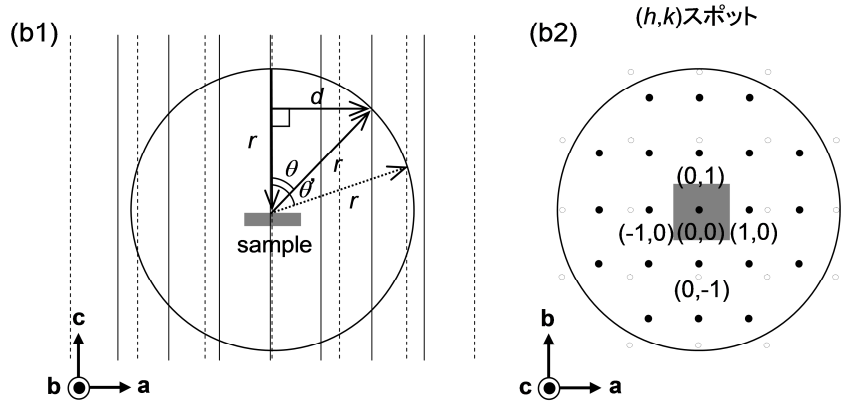


Figure 2.10 回折条件と回折スポット.

(a) 逆格子空間におけるエヴァルト球上の回折条件とスポット, (b) 対応する実空間における LEED 上の回折条件とスポット.

第3章 実験装置

本研究では，固体の表面状態の測定は超高真空装置を用いた．超高真空とは $< 10^{-10}$ Torr の領域のことを示す．このような条件下では，一回の測定時間内(1時間以下)において，表面が不純物により汚染されることはない．つまり，観測された表面構造や電子状態の変化が不純物由来ではないことの補償となる．一方，気層の測定では，超高真空装置とは別の高真空装置を用いた．高真空とは $< 10^{-6}$ Torr の領域のことを示す．以下では，実験に用いた超高真空装置と高真空装置について説明する．

3.1 装置の概略

3.1.1 固体表面測定装置の概略

Figure 3.1 に超高真空装置の概略図を示した。ベースプレッシャーは 1×10^{-10} Torr である。装置は上段と下段に分かれている。上段では、加熱用フィラメント、 Ar^+ イオン銃(日電アネルバ, 5 KV イオン銃), LEED(Omicron 社製, SPETRALEED), AES 測定用同心円筒型アナライザー(PHI 社製, CMA10-155)により試料の清浄化と清浄面の評価を行い, 水晶振動子型膜厚計(Sigma instruments 社製, Q-pod), K 蒸着源(SAES getters 社製, Alkali dispenser), 気体試料曝露用バリアブルリークバルブ(VLV), 石英セル蒸着源により試料調整を行う。下段では, 半球型アナライザー(Omicron 社製, EA135), He I 共鳴線光源(Omicron 社製, HIS13), He^* 準安定原子源により UPS, MAES の測定を行う。さらにクライオスタット(住友重機社製, RDK-205E)により試料を 38 K まで冷却することができ, 低温下での実験が可能である。

Figure 3.2 に排気系の概略図を示した。メインチャンバーの排気系は粗排気と本排気の 2 系統に分かれている。粗排気はターボ分子ポンプ TP1(島津製作所製, TMP-50G, 排気速度 50 l/s)とバックアップ用ロータリーポンプ RP1(ALCATEL 社製, PASCAL2015SD, 排気速度 $12 \text{ m}^3/\text{h}$)で行う。本排気は, 液体窒素トラップ LNT(Edwards 社製, CCT-150, 容量 18 l)を備えたディフュージョンポンプ DP(Edwards 社製, EO6K, 1350 l/s)とロータリーポンプ RP(Edwards 社製, E2M18, 排気速度 $17 \text{ m}^3/\text{h}$), チタンゲッターポンプ TGPで行う。さらに 48 時間ベーキングをすることにより, 1×10^{-10} Torr に到達させた。 He^* 原子源と He I 光源はゲートバルブを介してメインチャンバーとつながっており, 別の排気系を持つ。 He^* 原子源は, He^* 生成槽とクエンチランプ槽からなる(3.3 参照)。クエンチランプ槽はターボ分子ポンプ TP2(島津製作所製, TMP-280, 排気速度 300 l/s)とロータリーポンプ RP2(Edwards 社製, RV12), He^* 生成槽はターボ分子ポンプ TP3(島津製作所製, TMP-803LM, 排気速度 800 l/s)とロータリーポンプ RP3(Edwards 社製, RV12)で排気を行う。また, He I 光源は, スクロールポンプ SCP(VARIAN 社製, PTS03001UNIV)で差動排気した後, クエンチランプ槽を介してターボ分子ポンプ TP2 で排気を行う。真空度は, 低真空領域にはピラニゲージ, 高真空領域にはイオンゲージを用いてモニターした。

3.1.2 気相測定装置の概略

Figure 3.3 に気相の測定に用いた高真空装置の概略図を示した。ベースプレッシャーは 1×10^{-8} Torr である。試料は、事前に減圧されたサンプル導入ラインを介し、イオン化室内のノズル($\phi 0.03$)から分子ビームとして真空中に噴射する。イオン化室上面に半球型アナライザー(VG SCIENTA 社製, R3000)が設置してあり、側面から He I 共鳴線(Omicron 社製, HIS13)と He^{*} 準安定原子を導入し、UPS と MAES の測定を行う。サンプル導入ラインは、蒸気圧の低いサンプルにも対応できるように、サンプルからノズル元までフレキシブルヒーターを設置し、加熱導入($\sim 200^\circ\text{C}$)できるように改良した。

Figure 3.4 に排気系の概略図を示した。排気系は主に、原子源チャンバー(line A)、クエンチランプチャンバー(line B, C)、測定チャンバー(line E, F)の各本排気その他、UPS用排気(line D)、サンプル導入用予備排気、および装置全体の粗排気(line G)で構成される。line A はダイフュージョンポンプ DPA (VARIAN 社製, VHS-400, 排気速度 8000 l/s)とバックアップ用メカニカルブースターポンプ BPA (Edwards 社製, EH500IND)及びロータリーポンプ RPA (Edwards 社製, E2M80, 排気速度 80 m³/h)で構成される。line B と line C はそれぞれ, DPB (VARIAN 社製, VHS-6, 排気速度 2400 l/s) – RPA (Edwards 社製, E2M40, 排気速度 40 m³/h)と, DPC (VARIAN 社製, VHS-4, 排気速度 1200 l/s) – RPC (Edwards 社製, E2M18, 排気速度 18 m³/h)で構成される。line E と line F はそれぞれ DPE (VARIAN 社製, VHS-6, 排気速度 2400 l/s) – RPE (Edwards 社製, E2M40, 排気速度 40 m³/h)と, ターボ分子ポンプ TMPF (Edwards 社製, STP-301, 排気速度 300 l/s) – RPF (Edwards 社製, E2M18, 排気速度 18 m³/h)の構成である。DPB, DPC, 及び DPE は液体窒素トラップ TB, TC, 及び TE をそれぞれ備えている。He I 光源は、スクロールポンプ SPD (VARIAN 社製, PTS03001UNIV)で差動排気した後, TMPD (VARIAN 社製, TV81-M, 排気速度 50 l/s)と RPD (Edwards 社製, E2M12, 排気速度 12 m³/h)で排気を行う。真空度は、コールドカソードゲージを用いて大気～高真空領域を、測定チャンバーの高真空領域にはイオンゲージを用いてモニターした。

3.2 紫外光源

Figure 3.5(a)に He I 光源^{1,2}の概略図を示した。光源は主にガラスキャピラリーと電極からなっている。まず、cathode 側 A から高純度の He ガスをガラスキャピラリーへと導入させる。キャピラリー内は狭くなっているため、この部分で He の圧力が高くなる。ここで cathode-anode 間に電圧を掛けることで放電が起こる。放電条件は、He の圧力 8×10^{-2} Torr, 電圧値 550 V, 電流値 100 mA である。このとき、He 原子は基底状態から励起状態へと遷移する。そして、励起状態から基底状態へと戻るとき、共鳴線が発生する。発生した共鳴線はガラスキャピラリー内を直進し、メインチャンバー内にある試料に入射する。一方、放電後の He ガスはメインチャンバーには流れ込まないように B から回収される。

Figure 3.5(b)に He 原子のエネルギーダイアグラムを示した。He I には、励起状態 2^1P , 3^1P , 4^1P から 1^1S への遷移に対応する α , β , γ (21.22, 23.09, 23.74 eV)がある。それらの強度比は $1 : \sim 0.02 : \sim 0.005$ であるため (Table 2.1), 実質的には He I α を用いていることになる。また、He I と同時に He II 共鳴線も発生する。He II は、 $He^+ n^2P(np^1)$ から基底状態 $1^2S (1s^1)$ への遷移によるものである。ただし、本実験の He I 発生条件では、He II の強度は He I の 1% 以下であり、その影響はほとんどない。He I α の特徴は、他の共鳴線に比べ強度が強いことに加え、線幅が数 meV と極めて狭いこと、励起エネルギーが 21.22 eV と価電子帯を観測するのに十分なエネルギーであること、などがあげられる。

3.3 準安定原子源

Figure 3.6 (a)に He^* 原子源の概略図を示した。原子源は He^* 生成槽とクエンチランプ槽からなっている。

He^* 生成槽では He ガスから He^* ビームを生成する。まず高純度 He ガスを装置外からガラス管(1)へ導入する。ここで、タンタル製円筒電極(2)とスキマー(4)の間に電位を印加することによって放電させ、 He (1^1S)は $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と $\text{He}^*(2^1\text{S})$ 状態になる。放電条件は、 He の圧力 1.5×10^{-4} Torr, 電圧値 250 V, 電流値 30 mA である。こうして生成した He^* はボロンナイトライド製ライドノズル(3)からビームとして真空中に吹き出され、スキマーを通りクエンチランプ槽へ進入する。

クエンチランプ槽では、 He^* ビーム内の副生成物の除去を行う。ビームには $\text{He}^*(2^3\text{S})$ と $\text{He}^*(2^1\text{S})$ の他、 $\text{He}^{+\cdot}$, e^- が混ざっている。スキマーに取り付けたリペラー(5)に電位を印加して副生成物 $\text{He}^{+\cdot}$, e^- を取り除く。電氣的に中性である He^* はリペラーを通り抜け、クエンチランプ(6)へ進入する。クエンチランプはガラス管によりできており、管内からの光を照射することで $\text{He}^*(2^1\text{S})$ を取り除く。Figure 3.6 (b)に $\text{He}^*(2^1\text{S})$ のクエンチ過程を示した。まず、クエンチランプ内で He を放電させることで、 $\text{He}^*(2^1\text{P})$ から $\text{He}^*(2^1\text{S})$ への遷移に由来する赤外線 ($h\nu = 0.602$ eV) が発生する。放電条件は、 He の圧力 ~ 3 Torr (RP2 の前), 電圧値 1000 V, 電流値 30 mA である。この赤外線により $\text{He}^*(2^1\text{S})$ は $\text{He}^*(2^1\text{P})$ に励起される。さらに $\text{He}^*(2^1\text{P})$ から $\text{He}(1^1\text{S})$ への遷移が速やかに行われるため、 $\text{He}^*(2^1\text{S})$ はクエンチされる。一方、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ も $\text{He}^*(2^3\text{P})$ へ遷移されるが、 $\text{He}^*(2^3\text{P})$ から $\text{He}(1^1\text{S})$ への遷移はスピン禁制であり、元の $\text{He}^*(2^3\text{S})$ へ遷移が支配的に起こる。こうして $\text{He}^*(2^3\text{S})$ が選別され、スキマー(7)を抜け、メインチャンバー内の試料に入射する。

3.4 エネルギー分析器

3.4.1 同心半球型エネルギー分析器

UPS, MAES の測定には同心半球型エネルギー分析器 (CHA: concentric hemispherical analyzer)³を用いた。Figure 3.7 に CHA の概略図を示した。CHA は半径 R_1 , R_2 ($R_1 < R_2$) の 2 個の半球を重ね合わせた電極からなる。これらの半球間に電位差 (V_0) を設けると、分析器内に入射した電子の軌道を曲げることができる。入射電子は、半径 R_0 で運動して B から出射するとき、検出器によって検出される。この条件は、入射電子の分析器内での運動エネルギー (パスエネルギー) を E_p としたとき、

$$eV_0 = E_p \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad 3.1$$

と表される。また、このとき分析器のエネルギー分解能 ΔE は、

$$\frac{\Delta E}{E_p} = \left(\frac{d}{2R_0} + \alpha^2 \right) \quad 3.2$$

で与えられる。ここで、 α は電子軌道の開き角、 d は出射スリットの幅である。出射電子を制限するスリット d が小さい程、また分析器のサイズが大きい (R_0 が大きい) 程、分析器の分解能は高くなる。入射電子軌道の開き角 α は分析器の前の電磁レンズ系の集束作用により決まる。

CHA を用いた測定モードには、主に Constant Retard Ratio (CRR) スキャンモードと Constant Analyzer Energy (CAE) スキャンモードの 2 種類がある。CRR スキャンモードでは、試料から放出された電子の運動エネルギーと分析器内での運動エネルギー (パスエネルギー) E_p の比を一定にして測定を行う。この測定モードでは、 E_p を変化させるため、2 つの問題が生じる。1 つは 3.2 式からわかるように高運動エネルギー側で分解能が低くなることであり、もう 1 つは分析器内の電子の透過率が運動エネルギーに比例するため、低運動エネルギー側で感度が低くなることである。一方、CAE スキャンモードでは E_p を一定にして測定するため、分解能、透過率を一定に保つことができる。このため、本研究では後者の測定モードを用いた。

3.4.2 同軸円筒型エネルギー分析器

AESには同軸円筒鏡型エネルギー分析器(CMA: cylindrical mirror analyzer)^{4,5}を用いている。Figure 3.8にCMAの概略図を示した。2つの円筒が等軸に配置されており、その円筒の中心に電子銃が装備されている。電子銃により数keVの電子をAにある試料に入射し、Auger電子を放出させる。この電子が円筒間を通り、Bにある検出器に集束される条件は、電子の運動エネルギーをそれぞれ E_{kin} 、内(外)円筒の半径と電位をそれぞれ r_1 (r_2)、 0 ($-V$)として、

$$eV = E_{kin} \frac{\ln(r_1/r_2)}{K} \quad 3.3$$

という関係が成り立つ。 K の値は電子の放出角度 α に依存する量であり、一般的なCMAでは $\alpha = 42^\circ 18.5'$ となるように設計されており、このとき $K = 1.31$ である。また、エネルギー分解能は、電子の開き角を $\Delta\alpha$ 、出射のスリット幅を ω として

$$\frac{\Delta E}{E_{kin}} = 0.18 \frac{\omega}{r_1} + 1.39 (\Delta\alpha)^3 \quad 3.4$$

で与えられる。ただし、 $\alpha = 42^\circ 18.5'$ で $\Delta\alpha = \sim 6^\circ$ である。

3.5 低速電子回折

Figure 3.9 に LEED⁶ の概略図を示した。LEED は主に電子銃と試料を中心とした球状のグリッドとスクリーンからなっている。まず、電子銃から運動エネルギー E_p の電子を試料に照射する。入射電子の一部は試料表面で後方散乱され、グリッドへと向かう。このとき、非弾性散乱によりエネルギー失った電子はグリッド(Grid 2,3)に阻止電場 $V_r (< E_p)$ を与えることで除去することができる。一方、弾性散乱(回折)された電子はグリッドを抜け、スクリーンで検出される。この際、数 kV で加速することで明瞭なスポットとして観測される。ここで、本装置のスクリーンにおける球の半径 $r = 66$ を 2.51, 52 式(2.4 節)に代入して、

$$|\mathbf{a}| = \sqrt{\frac{150.4}{E_p}} \cdot \frac{66}{d_{10}} \quad 3.5$$

$$|\mathbf{b}| = \sqrt{\frac{150.4}{E_p}} \cdot \frac{66}{d_{01}} \quad 3.6$$

を得る。これらの式を用いて、観測されたスポットと(0,0)ロッドの距離 d と電子の加速電圧(運動エネルギー) $V = E_p$ から表面格子 \mathbf{a}, \mathbf{b} を求めることができる。

3.6 水晶振動子膜厚計

水晶振動子とは高い Q 値に特徴付けられる SiO_2 結晶である。 Q 値とは共振の強さを表す量であり、高い Q 値を持つということは分散の小さい鋭い共振を起こすことを意味する。このような水晶振動子に物質が付着すると、共振周波数が減少することが知られている。付着した物質による質量変化量 Δm と周波数の変化量 ΔF の間には

$$\Delta F = -\frac{2F_0^2}{A\sqrt{\mu \times \rho}} \times \Delta m \quad 3.7$$

という関係が成り立つ。ここで、 F_0 は基本共振周波数、 A は電極面積、 μ は水晶のせん断応力 ($2.947 \times 10^{10} \text{ kg ms}$)、 ρ は水晶の比重 (2648 kg / m^3) である。この振動数と質量の変化量は比例関係から、基板への蒸着量(質量)を見積もることができる。

実際の見積りでは、膜厚計と試料の位置は異なるため、試料への蒸着量を補正する必要がある。本実験ではスペクトルとの対応により補正した。すなわち、仕事関数変化、フェルミ準位における強度変化と対応させ、単分子層を見積もった。

引用文献

- 1 相原惇一, 井口洋夫, 里子允敏, 菅野暁, 中村正年, 石井武比古, 原田義也, 関一彦, 電子の分光, 共立出版, 1978.
- 2 Omicron Nanotechnology, Instruction Manual VUV Source HIS 13, version 2.1.
- 3 Omicron Nanotechnology EA 125 Energy Analyzer User's Guide, Version 2.3.
- 4 M. Thompson, M. D. Baker, A.Christie, and J. Tyson, Auger Electron Spectroscopy, Chemical Analysis, 74, A Willy-Interscience Publication.
- 5 吉原一紘, 吉武道子: 表面分析入門, 裳華房, 1997.
- 6 Omicron Nanotechnology Spectra LEED Optics and Electron Source User's Guide, Version 4.3.

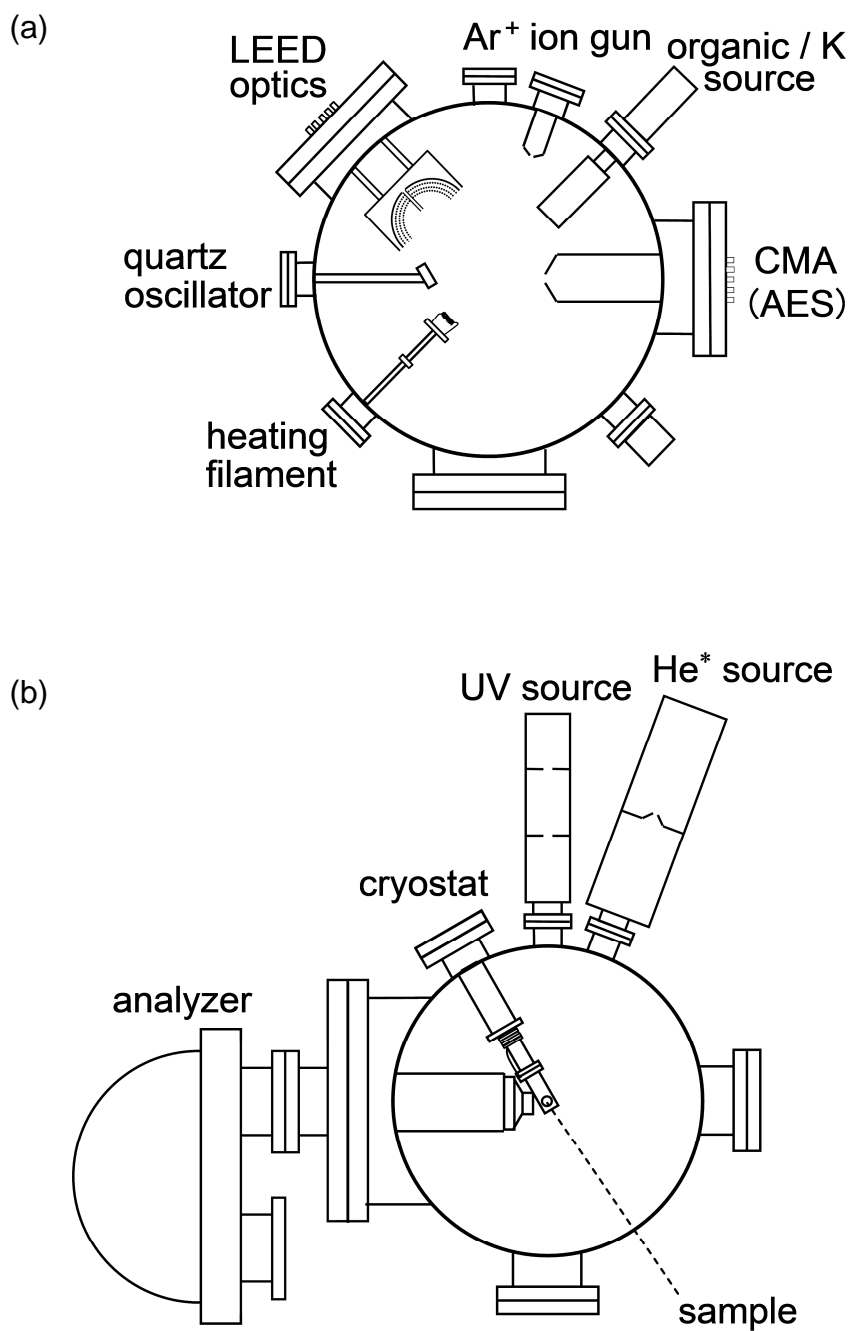


Figure 3.1 超高真空電子分光装置の概略図. (a) 上段. (b) 下段.

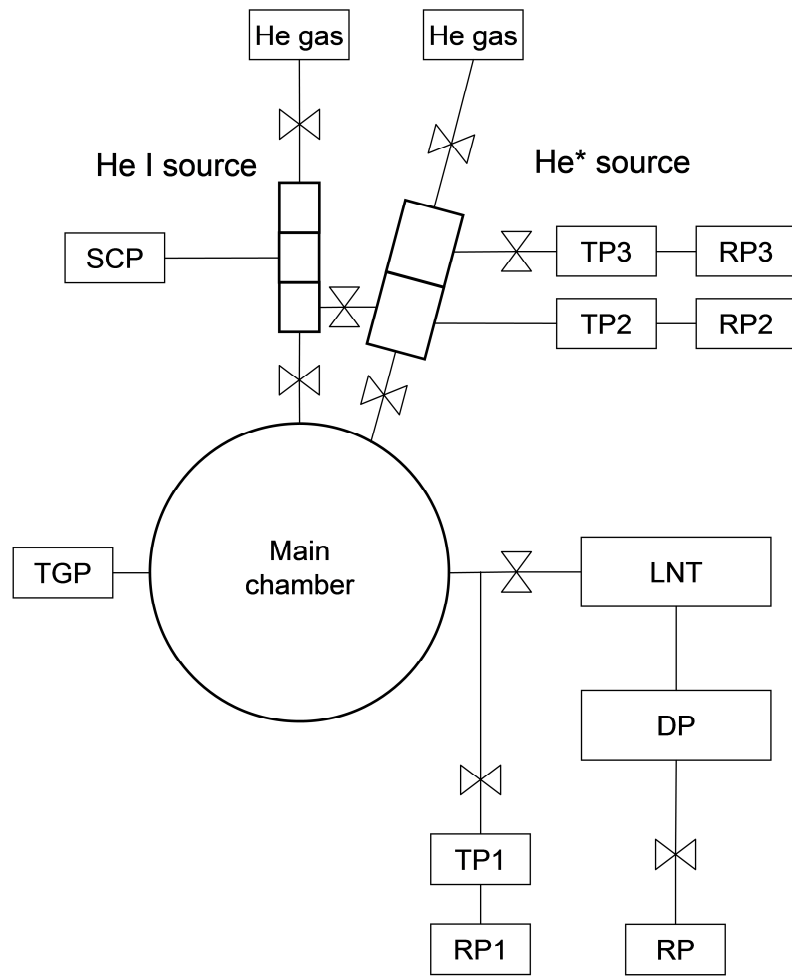


Figure 3.2 超高真空装置排气系.

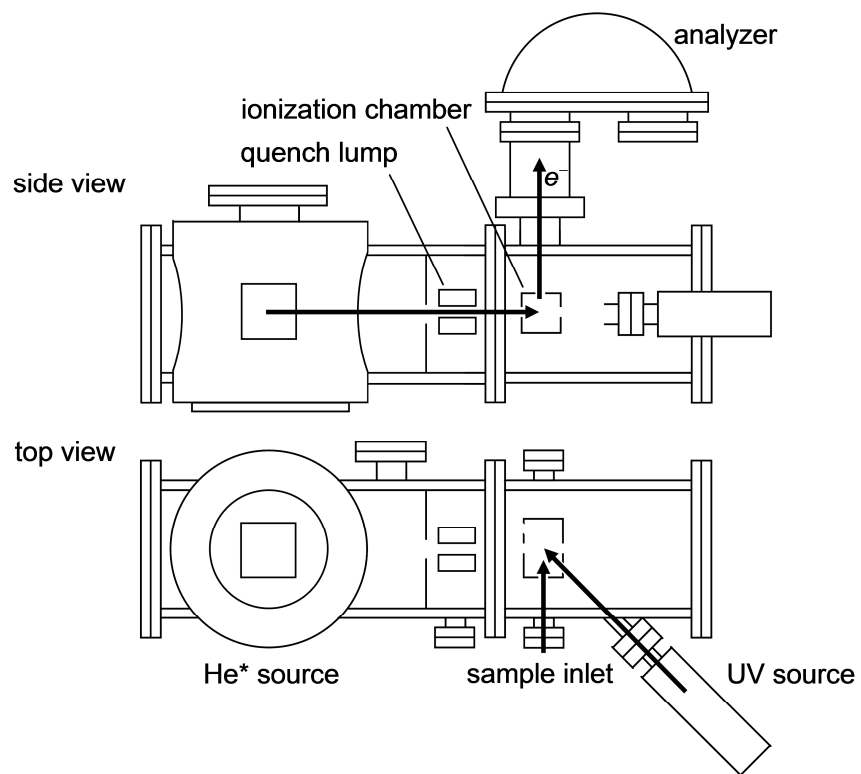


Figure 3.3 高真空電子分光装置の概略図.

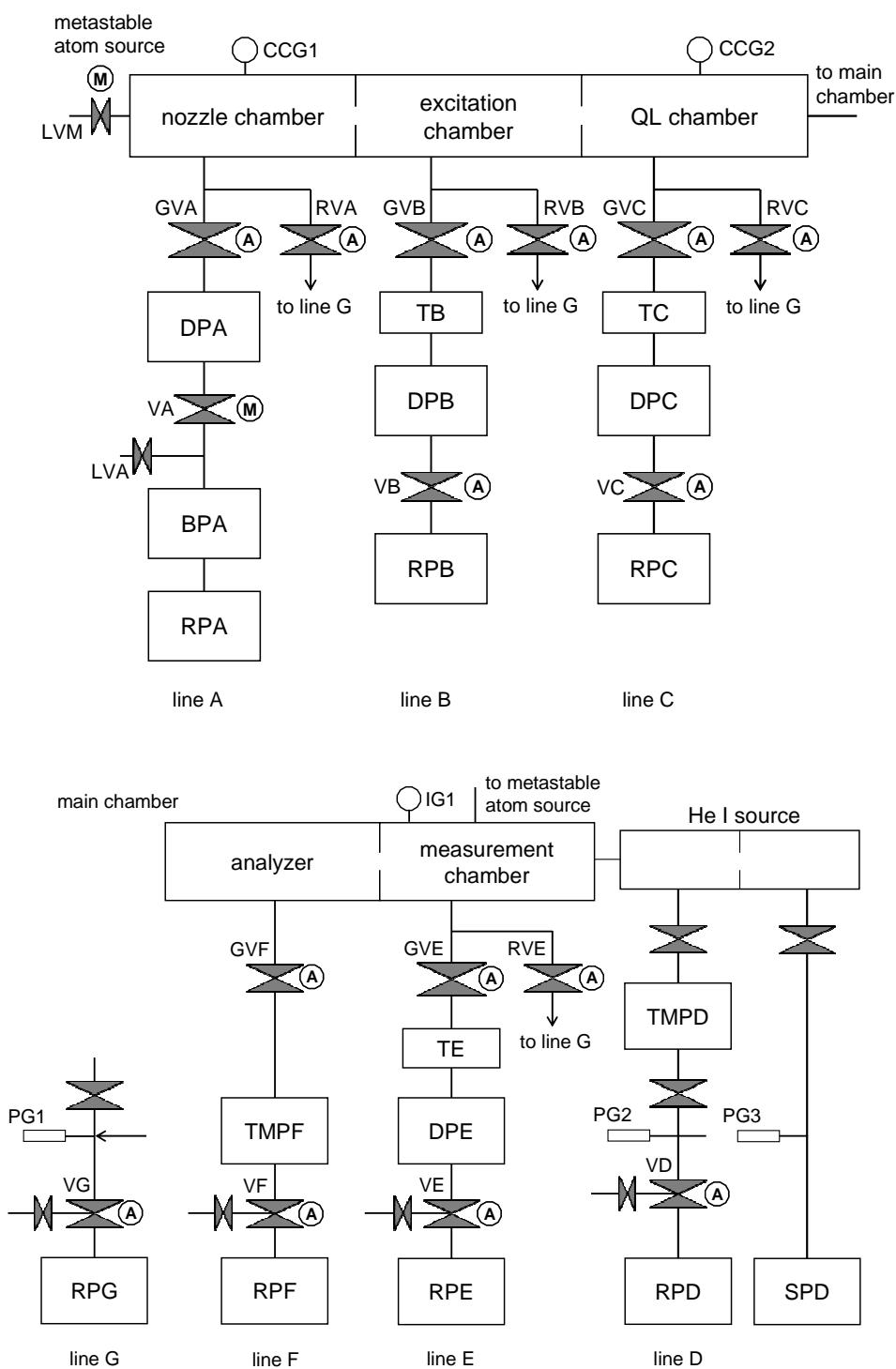


Figure 3.4 高真空装置排気系.

RP: 油回転ポンプ, T: 液体窒素トラップ, DP: 油拡散ポンプ, BP: ブースターポンプ,
 TMP: ターボ分子ポン, SP: スクロールポンプ, IG: イオンゲージ, PI: ピラニゲージ,
 CCG: コールドカソードゲージ, A: オート操作, M: マニュアル操作,

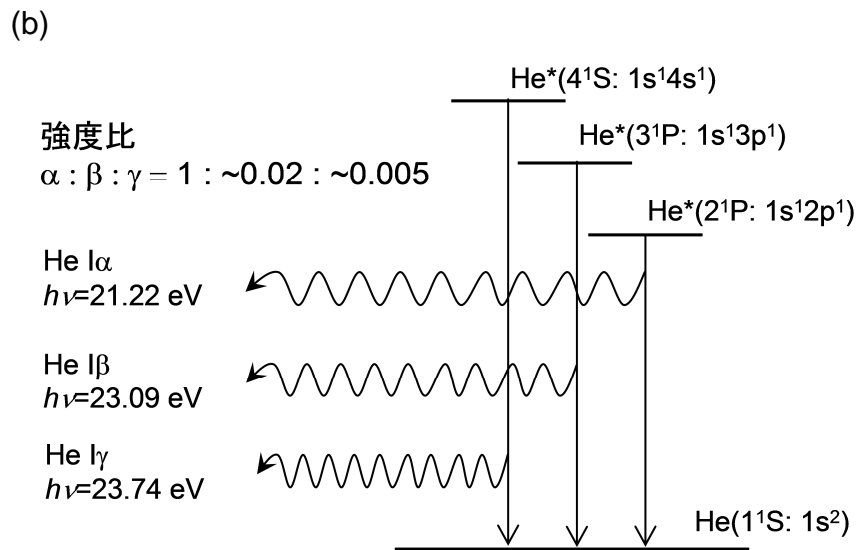
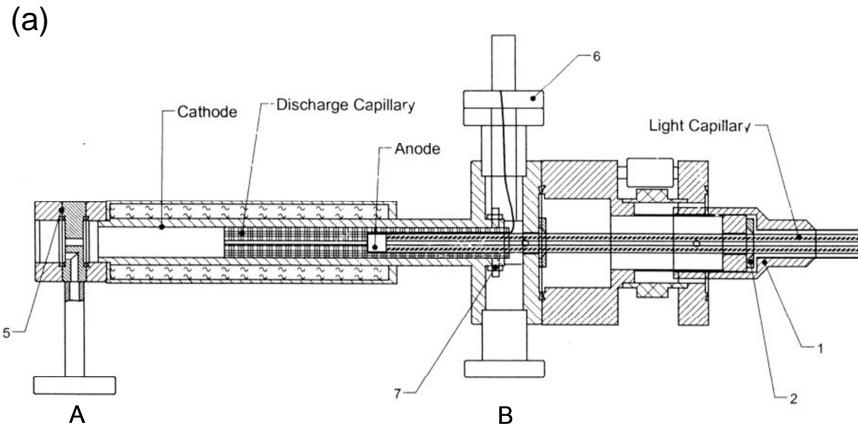


Figure 3.5 (a) He I 共鳴線光源 (HIS13) の概略図, (b) He I 共鳴線のエネルギーダイアグラム.

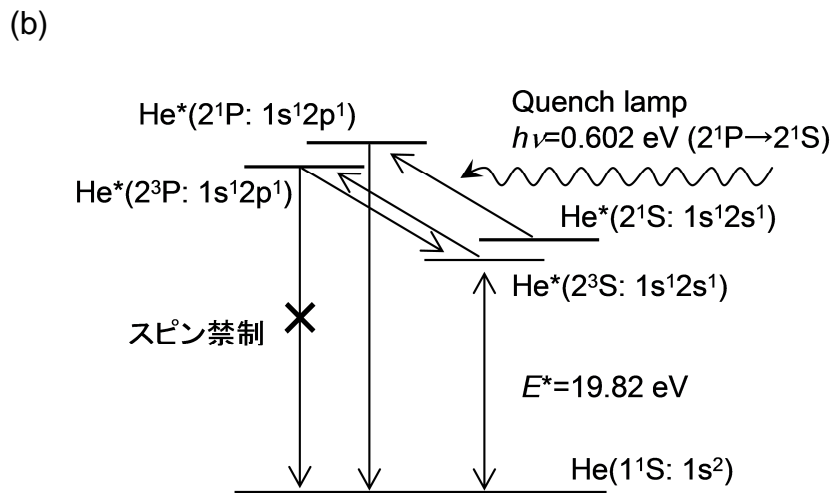
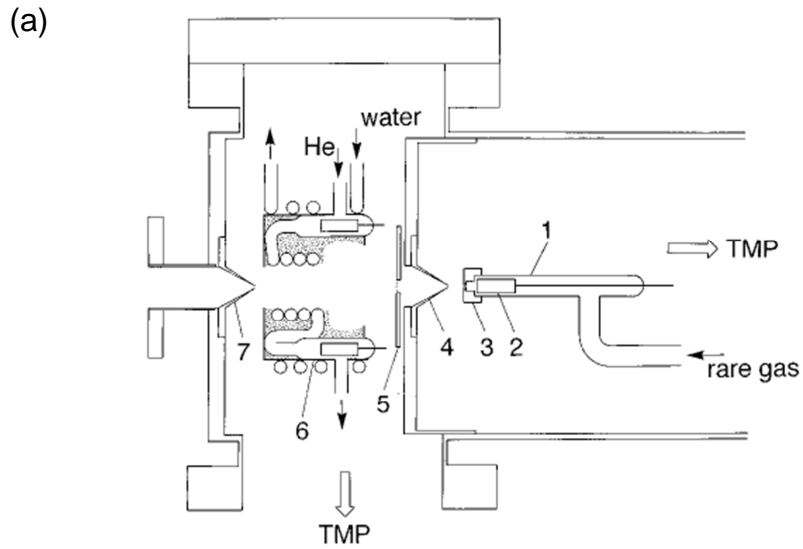


Figure 3.6 (a) He^* 原子源の概略図。(1) ガラス管, (2) タンタル製円筒電極, (3) ノズル, (4) スキマー, (5) リペラー, (6) クエンチランプ。
 (b) クエンチランプによる $\text{He}^*(2^1\text{S})$ のクエンチ過程。

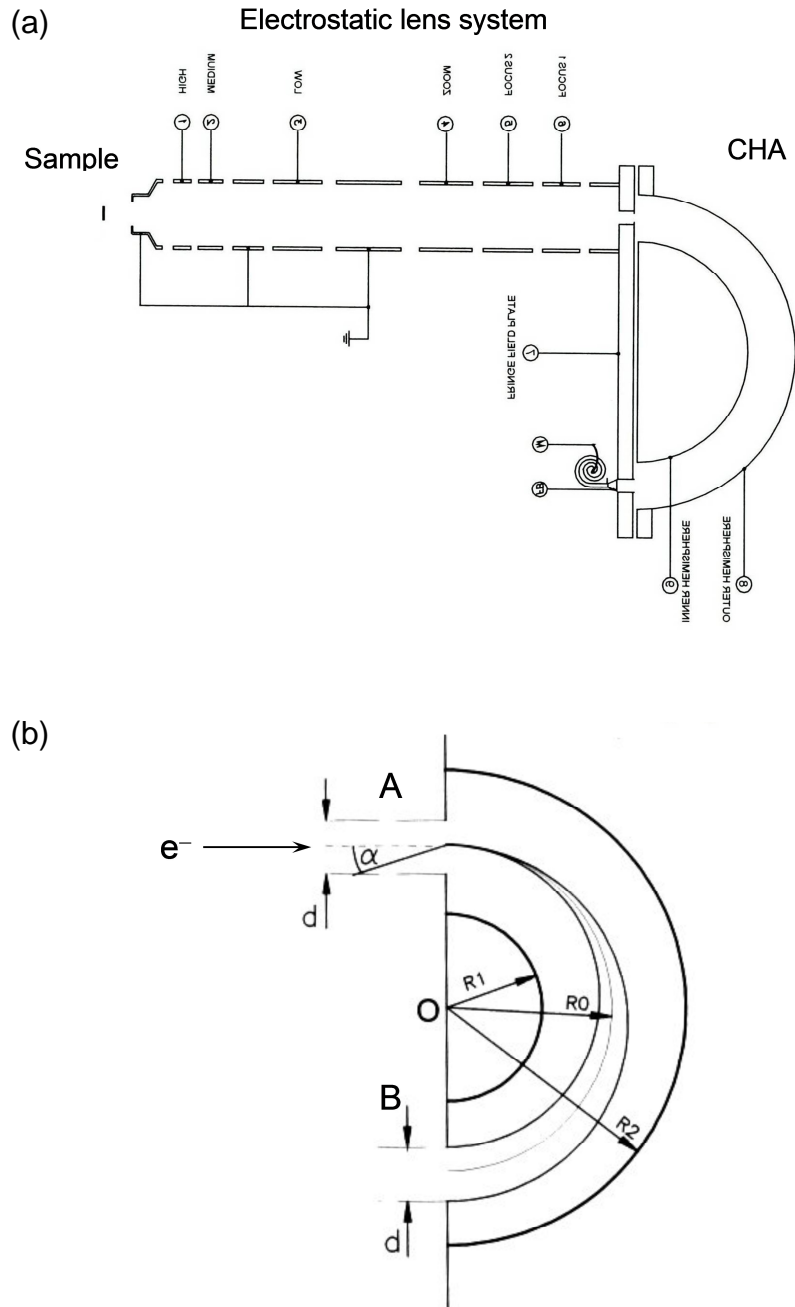


Figure 3.7 同心半球型エネルギー分析器 (CHA: concentric hemispherical analyzer).

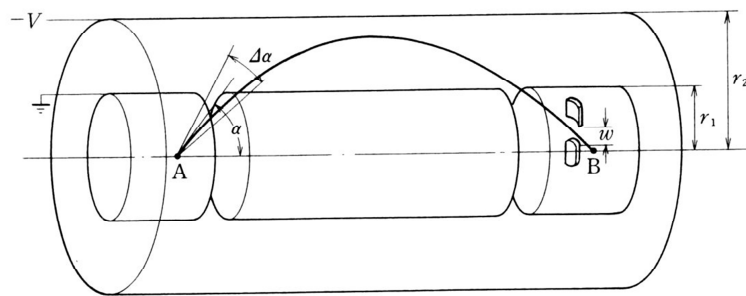


Figure 3.8 同軸円筒鏡型エネルギー分析器 (CMA: cylindrical mirror analyzer).

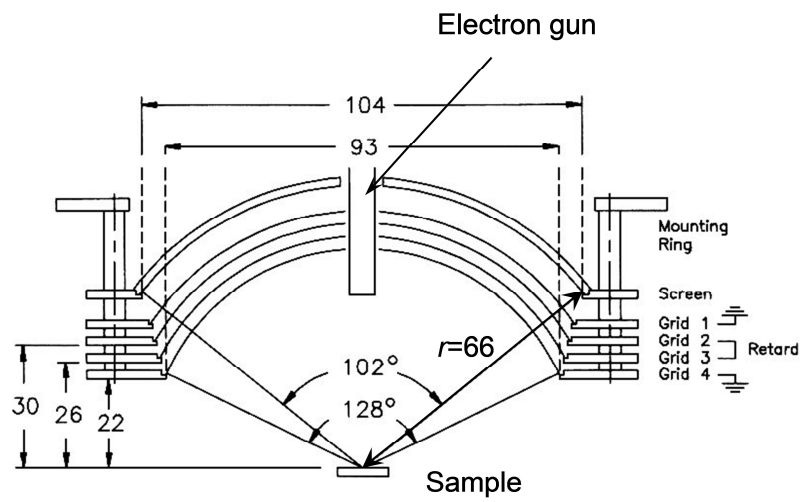


Figure 3.9 低エネルギー電子線回折装置 (LEED: low energy electron diffraction).

第 4 章 第一原理計算

本研究では電子分光による実験に加えて、実験結果を解釈するための有効な手段として、第一原理計算によるシミュレーション解析を用い、実験結果と併せて考察を行った。本研究で用いた第一原理計算プログラム STATE (Simulation Tool for Atom TEchnology) は大阪大学産業科学研究所、産業技術総合研究所および大阪大学大学院工学研究科で開発されている密度汎関数法、ウルトラソフト疑ポテンシャル法、平面波基底に基づく第一原理分子動力学法プログラムであり、これまでに金属、半導体、酸化物、有機物質にいたる幅広い物質の安定構造と電子状態、更には反応過程などの研究に用いられている。本章では、STATE の特徴である疑ポテンシャル法、平面波基底、および、ウルトラソフト疑ポテンシャル法の概念について説明する。

4.1 擬ポテンシャル法

4.1.1 擬ポテンシャル法の概念¹⁻³

密度汎関数法の範囲内では、ポテンシャルの形状に対する近似なしで内殻電子まで含めた全電子の状態を計算する Full-potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW) 法が原理的には最もよい計算手法である。しかし、FLAPW 法は計算量が多く、対称性の低い複雑な物質への適用は困難である。そのため、計算精度を落とさず、効率的に物性を予測できる手法が望まれる。内殻電子は原子核付近に局在しており、隣の原子位置まで出てくるとはなため、隣の原子の影響はほとんど受けない。影響を受けるのは最外殻にある価電子である。価電子は主として原子間に分布しているので、物質の組成や構造によって大きく変化する。つまり、物質の構造や反応性、更には電氣的、磁氣的、光学的特性などほとんどの物理的・化学的性質は価電子の状態によって支配される。このことより、内殻の電子状態を孤立原子で一度求めておいて、物質の構造が変化しても同じ内殻の電子状態を用いるフローズンコア近似はたいていの場合よい近似となる。

擬ポテンシャル法は更に価電子の波動関数についても近似を進めていく。価電子は内殻電子と直交する必要があるため、原子の内殻付近では波動関数の振幅の符号が激しく振動し、振幅がゼロとなる節をもっている。それに伴い、価電子は主として原子間に存在する。ここで、物質内の原子ポテンシャルを、原子核から半径 r_c の外側については正しい波動関数を再現するポテンシャルで置き換えたとする。ただし、隣り合う原子の距離はそれぞれの内殻半径 r_c の和より大きいとする。このような偽のポテンシャルを用いて電子状態計算をしても、原子間に分布する波動関数については正しく再現されるので、物質の安定構造などを正しく再現するはずである。このように、半径 r_c より外側から見たときに、真の原子ポテンシャルと同じ電子散乱の性質をもつようなポテンシャルを擬ポテンシャルと呼ぶ。 r_c 内の波動関数は通常は簡単のため、節のない滑らかな関数にする。このような波動関数 (Figure 4.1) を擬波動関数と呼ぶ。このような大胆な近似を行っても r_c より外側の波動関数が正しく再現されていけばよい。

擬ポテンシャルを用いることによって、物質の重要な性質に対する精度は保ったまま、計算量を大きく簡略化することができる。擬ポテンシャルの利点としては以下の点が挙げられる。

1. 価電子の状態に関する限り、精度はフルポテンシャルの全電子計算にほぼ匹敵する。擬ポテンシャルの精度は擬ポテンシャルの作成方法に大きく依存するが、精度向上の工夫がなされ、最近では物質の価電子状態や安定構造などに関しては FLAPW に匹敵する精度が実現されている。

2. 内殻電子を取り扱わないので，計算が軽く，より複雑な物質への適用が可能である．
3. 価電子の結合エネルギーは数 eV から数十 eV である一方，内殻電子は数百から十万 eV と非常に大きい．価電子のみの扱いでは，数値計算の必要な有効桁数が少なくてすむ．
4. 擬ポテンシャル及び擬波動関数を十分に滑らかにしておけば，平面波基底で容易に展開可能になる．

4.1.2 ノルム保存擬ポテンシャル¹⁻³

擬ポテンシャルは，直交化された平面波(OPW)法やハイネーアバレンコフらのモデル擬ポテンシャルなどがあるが^{4,5}，現在では第一原理計算で用いられる精度のよい擬ポテンシャル法が確立されている^{6,7}．

擬ポテンシャルを作成するには，通常，まず孤立した原子の全電子計算を行い，固有値 ε_l ，固有波動関数 $\psi_l(r)$ ，及びセルフコンシステントな有効ポテンシャル $V^{\text{AE}}(r)$ を求める． $\psi_l(r)$ は以下の Kohn-Sham 方程式を満たす⁸．

$$\left(\hat{T} + V^{\text{AE}}(r)\right)\psi_l = \varepsilon_l \psi_l(r) \quad 4.1$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad 4.2$$

$$\langle \psi_l | \psi_l \rangle = \int_0^\infty |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad 4.3$$

次に，波動関数 $\psi_l(r)$ を r_{cl} より内側で滑らかにして擬波動関数 $\phi_l(r)$ を作る．滑らかにする手法は，多項式による展開係数を最適化する方法がよく使われる．

$$\phi_n(r) = \begin{cases} \psi_l(r) & \text{for } r > r_{cl} \\ \sum_{t=0}^M c_{l,2t} r^{2t+l} & \text{for } r \leq r_{cl} \end{cases} \quad 4.4$$

ここで， $c_{l,2t}$ は r^{2t+l} の項の係数であり，角運動量 l をもつ波動関数は $r \sim 0$ で $\psi_l(r) \sim r^l$ の依存性をもつようにしてある． $\phi_l(r)$ の条件としては， $r < r_{cl}$ で滑らかで，節をもたないこととともにノルム保存条件を課す．ここで，ノルムとは以下の式に示すように，波動関数の自乗を積分した量である．

$$\int_0^{r_{cl}} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |\phi_l(r)|^2 r^2 dr \quad 4.5$$

このノルム保存条件は後に述べるように、擬ポテンシャルの精度を保障する重要な条件である。節をもたないので Kohn-Sham 方程式を逆に解くことができ、 l 依存擬ポテンシャル $V_l(r)$ を得る。

$$V_l(r) = \frac{(\varepsilon_l - \hat{T})\phi_l(r)}{\phi_l(r)} \quad 4.6$$

ポテンシャルはこのように角運動量 l ごとに異なる動径方向依存性を持ち、非局所ポテンシャルとなる。現実には、 $l=2$ 程度までの非局在性をあらわに取り入れ、 $l>2$ 以上の状態については共通のポテンシャル $V_{loc}(r)$ を用いる。

$$\hat{V}^{PS} = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}\rangle (V_l(r) - V_{loc}(r)) \langle Y_{lm}| + V_{loc}(r) \quad 4.7$$

ここで、 $|Y_{lm}\rangle$ は角運動量 lm の状態への射影演算子を表す。 $V_{loc}(r)$ としては、 $l=0, 1$ 、または 2 の擬ポテンシャル $V_l(r)$ をとるか、あるいは、 $V^{AE}(r)$ を以下のように滑らかな関数にしたものを用いる。

$$V_{loc}(r) = c_{loc} f_{cut}(r) + V^{AE}(r) (1 - f_{cut}(r)) \quad 4.8$$

$$f_{cut}(r) = \exp\left(-\left(r/r_{c,loc}\right)^\lambda\right) \quad 4.9$$

ここで $r \sim 0$ で $V_{loc}(r) \sim c_{loc}$ のように一定値に近づき、 $r > r_{c,loc}$ で $V^{AE}(r)$ に近づくように作られている。 V_{loc} を作る際のカットオフ半径 $r_{c,loc}$ と角運動量 l の擬波動関数に対するカットオフ半径 r_{cl} とはそれぞれ独立にとってある。 l が大きい波動関数は、遠心力ポテンシャル $l(l+1)/2r^2$ のためにあまり核付近には近づけず、このように適当な $V_{loc}(r)$ で近似しても問題が多い。しかし、 f ポテンシャルの影響が重要になってくる場合もあり、そのようなときは $l=3$ のポテンシャルを V_{loc} にするか、あるいは f 状態の非局所ポテンシャルをあらわに取り入れる必要がある。

ノルム保存条件 4.5 は少し変形することにより、波動関数の対数微分のエネルギーに関する一次微分と関係があることがわかる。

$$\int_0^{r_c} |\psi_l(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |\phi_l(r)|^2 r^2 dr = -\frac{1}{2} (r\phi_l(r))^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi_l(r) \Big|_{r=r_c} \quad 4.10$$

波動関数の対数微分は，球対称ポテンシャルの散乱の性質を決定する⁹。式 4.4 より， ϕ_l は正しい固有エネルギー ε_l のところで r_c より外側では正しい散乱の性質をもつように作られているので，ノルム保存条件を課すことによりエネルギー依存性の一次まで正しいことが保証されることになる。このため，ノルム条件は擬ポテンシャルの精度を高める上で非常に重要であり，このような擬ポテンシャルはノルム保存擬ポテンシャルと呼ばれる。

Figure 4.2 にシリコン 3s の真の波動関数，擬波動関数，真のポテンシャル，擬ポテンシャル，そして，真の対数微分と偽の対数微分について示す。擬波動関数，擬ポテンシャルともに真の波動関数，真のポテンシャルに比べて $r < r_c$ においてもはるかに滑らかな関数で表されていることがわかる。波動関数及びポテンシャルにこのような大胆な変更を加えたにもかかわらず，散乱の性質を示す対数微分は Si 3s の固有エネルギー (-0.397 hartree) の付近のみならず，広いエネルギー範囲で真のポテンシャルによる結果とよく一致している。このようにノルム保存擬ポテンシャルは非常に精度よく真の原子ポテンシャルの散乱の性質を再現しているといえる。

4.2 平面波基底¹⁻³

周期的に原子が並んだ固体中の電子の波動関数 $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ はブロッホの定理により

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega_a}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \end{aligned} \quad 4.11$$

と展開することができる。ここで， i はバンドインデックス， \mathbf{k} はブリルアンゾーン内の \mathbf{k} 点， \mathbf{G} は逆格子ベクトルを示す。また， $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ は結晶の単位格子内で周期的な関数であるため，逆格子ベクトルによるフーリエ展開が可能であることを用いている。平面波

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega_a}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad 4.12$$

による基底を平面波基底と呼ぶ。ここで Ω_a は単位格子の体積であり，

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{1}{\Omega_a} \int_{\Omega_a} \exp(-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad 4.13$$

と規格直交性を満たす。

式 4.11 で展開に用いる逆格子点 \mathbf{G} の数は原理的には無限であるが、計算機で計算するには有限の数で打ち切らなければならない。通常、 $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ の大きさがカットオフ波数 G_{\max} より小さい波数ベクトルで展開する。

$$\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| \leq G_{\max}} c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}} \frac{1}{\sqrt{\Omega_a}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad 4.14$$

式 4.13 と 4.11 より、 $c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ は $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ のフーリエ変換であることがわかる。

$$c_{i\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega_a}} \int_{\Omega_a} \exp(-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 4.15$$

$2\pi / G_{\max}$ は空間の分解能に対応し、これより小さいスケールでの変化は記述できないことになる。どのくらいの G_{\max} が必要であるかは、展開したい波動関数がどのくらい空間的に急峻に変化しているかに依存する。擬ポテンシャル法は価電子の波動関数をもつ核付近の振動構造を取り除き、滑らかな形にする。そのため、小さい G_{\max} で精度よく展開することが可能になり、計算が容易になる。具体的に計算したい系に対してどのくらいの G_{\max} が必要であるかを知るためには、 G_{\max} を少しずつ大きくしながら、全エネルギーなどの物理量を計算し、それら物理量が収束する値を求める。Figure 4.3 に、シリコンの全エネルギー、及び、平衡格子定数の G_{\max} 依存性を示す。 $G_{\max} = 3.5 \text{ a}_B^{-1}$ で全エネルギーが 0.1 eV、平衡格子定数が 0.01 Å 程度の範囲で収束していることがわかる。一般に全エネルギーの絶対値よりも相対値の方が G_{\max} に対する収束は早い。また、全エネルギーは変分原理が成り立つため、 G_{\max} を大きくしていくと単調に減少していく。このように、カットオフ波数 G_{\max} さえ増やしていけばシステムティックに基底関数のサイズを拡大することができる。量子化学でよく用いられるガウシアン等の局在関数基底系では、基底関数のサイズを大きくしていくと基底関数のセットが線形従属性をもつようになり、ハミルトニアンの特角化が困難になってくる。これは過完全性の問題と呼ばれる。平面波基底では直交性が保証されており、過完全性の問題は生じない。

4.3 ウルトラソフト擬ポテンシャル¹⁻³

ノルム保存擬ポテンシャルは精度のよい第一原理擬ポテンシャル法として広く使われた。しかし、幅広い物質に適用していくためには克服されるべき問題があった。擬ポテンシャル法は平面波基底と非常に相性のよい方法である。平面波基底は広がった周期的な波動関数を展開するために優れた基底である。その反面、局在化した波動関数の展開には多くの平面波が必要になり、計算が重くなる欠点がある。計算効率を高めるためには、なるべく小さい G_{\max} で充分収束した結果が得られるように、できる限り擬波動関数や擬ポテンシャルを滑らかにする工夫が必要である。そのような改良が加えられた擬ポテンシャルはソフト擬ポテンシャルと呼ばれ、様々な方法が提案されていた。しかし、炭素や窒素、酸素やフッ素といった第二周期元素の 2p 軌道、鉄、コバルト、ニッケル、銅などが属する第一遷移系列金属の 3d 軌道はかなり大きな G_{\max} が必要であり、大幅な改良が望まれた。これらの軌道は同じ角運動量をもつ内殻状態をもたず、波動関数に節をもたない。そのため、他の価電子の軌道に比較して原子核の近くに分布する。ノルム保存条件があるため、擬波動関数も核付近に局在した急峻な波動関数を再現する必要がある。滑らかな擬波動関数を作ることは難しい。擬波動関数を展開するための平面波の数はシリコンなどに比べて数十倍多く必要だった。このような問題を解決する方法が Vanderbilt^{10,11} によって提案された。この方法では、擬波動関数を作る条件としてノルム保存をはずし、滑らかな波動関数を作ることを可能にした。Figure 4.4 に銅 3d の真の波動関数および擬波動関数を示す。真の波動関数は $r = 0.5$ Bohr 付近に急峻なピークをもっている。一方、擬波動関数ははるかに滑らかになっていることがわかる。しかし、擬波動関数は半径 r_c 内のノルム保存条件を満たしていない。ノルム保存条件は擬ポテンシャルの精度を保証する重要な条件であった。ウルトラソフト擬ポテンシャル法では、非常に滑らかな擬波動関数を得るために、この条件をはずしている。このため、擬ポテンシャルの精度はかなり悪くなっていると考えられるが、これを以下のように一般化ノルム保存条件に拡張することにより、同等の精度を確保している。さらに、多参照エネルギーにより、従来のノルム保存擬ポテンシャルよりも更に精度のよい擬ポテンシャルにすることが可能である。

擬ポテンシャルは以下の手順で作成する。まず、各軌道角運動量 l の状態に対して、いくつかの参照エネルギー ε_n ($n = 1, 2, \dots$) で全電子波動関数 $\psi_n(r)$ (n は $\{nlm\}$ のセットを示す) を求める。 τ の数については、原理的には $\psi_n(r)$ が完全系を張るように無限個の参照エネルギーをとると、擬ポテンシャルは全電子ポテンシャルと等しくなる。現実には、価電子状態のみを精度よく再現すればよいので、1つあるいは2つとなれば充分である。価電子領域に固有状態をもつ場合は、参照エネルギーの 1 つとして固有エネルギーをとるようにする。またこのとき、 ε_n が原子軌道の固有エネルギーならば、 $\psi_n(r)$ は束縛状態の波動関数として求めることができる。しかし、一般のエネルギーにとったならば、 $\psi_n(r)$ は発散する。しかし、擬

ポテンシャルを作成する際に必要なのは、核から r_{cl} 付近までの波動関数であり、 $\psi_n(r)$ は $r = 0$ から r_{cl} より少し外側の $r = R_c$ まで解けばよい。束縛状態の $0 < r < R_c$ の範囲で波動関数のノルムを求めて規格化するようにする。

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle_{R_c} = \int_0^{R_c} |\psi_n(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad 4.16$$

次に、式 4.4 と同様に正しい波動関数 $\psi_n(r)$ の $r \leq r_{cl}$ をできるだけ滑らかな関数でつなげて、擬波動関数 ϕ_n を作成する。さらにノルム保存擬ポテンシャルの場合と同様に V^{AE} を $r \leq r_{cl}$ で滑らかにすることにより V_{loc} を作る。 V_{loc} および ϕ_n を用いて以下のように局在化した関数 χ_n を定義する。

$$\chi_n(r) = (\varepsilon_n - \hat{T} - V_{loc}(r)) \phi_n(r) \quad 4.17$$

r_{cl} より外側では $V_{loc}(r)$ は V^{AE} と、 $\phi_n(r)$ は $\psi_n(r)$ とそれぞれ等しくなるため $\chi_n(r) = 0$ となる。さらに以下のように ϕ_n に双対な基底 β_n をつくる。

$$B_{nm} = \langle \phi_n | \chi_m \rangle \quad 4.18$$

$$\beta_n(r) = \sum_m (B^{-1})_{nm} \chi_m(r) \quad 4.19$$

そうすると、

$$\begin{aligned} \langle \phi_n | \beta_m \rangle &= \sum_t (B^{-1})_{nt} \langle \phi_n | \chi_t \rangle \\ &= \sum_t (B^{-1})_{nt} B_{nt} = \delta_{nm} \end{aligned} \quad 4.20$$

また、

$$q_{nm} = \langle \psi_n | \psi_m \rangle_{R_c} - \langle \phi_n | \phi_m \rangle_{R_c} \quad 4.21$$

$$\hat{S} = 1 + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad 4.22$$

$$D_{nm} = B_{nm} + \varepsilon_m q_{nm} \quad 4.23$$

$$\hat{V}_{NL} = \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad 4.24$$

とすると擬波動関数は以下の一般化ノルム保存式および一般化固有値方程式を満たすことがわかる。

$$\langle \phi_n | \hat{S} | \phi_m \rangle = \delta_{nm} \quad 4.25$$

$$\left(\hat{T} + \hat{V}_{\text{loc}} + \hat{V}_{\text{NL}} \right) | \phi_n \rangle = \varepsilon_n \hat{S} | \phi_n \rangle \quad 4.26$$

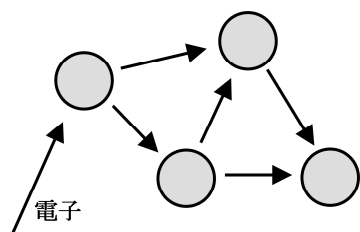
一般化ノルム保存条件 4.25 より,

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle_{R_c} = \langle \phi_n | \hat{S} | \phi_n \rangle_{R_c} = -\frac{1}{2} \left(r \phi_n(r) \right)^2 \frac{d}{d\varepsilon} \frac{d}{dr} \ln \phi_n(r) \Big|_{r=R_c} \quad 4.27$$

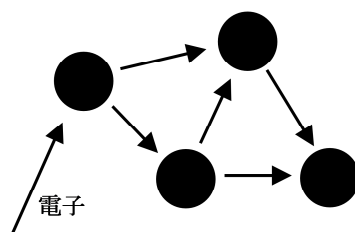
が成り立つことが示される。これはノルム保存擬ポテンシャルの場合と同様、擬ポテンシャルの散乱の性質がエネルギーの一次微分まで正しく表わせることを示している。しかも、参照エネルギーを複数次ることが可能なため、より広いエネルギー範囲で散乱の性質を合わせることが可能となる。

参考文献

- 1 笠井秀明, 赤井久純, 吉田博, 計算機マテリアルデザイン入門, 大阪大学出版(2005).
- 2 Y. Morikawa, STATE user's manual, *Morikawa Lab*.
- 3 Y. Morikawa et al., STATE online manual, *Morikawa Lab*.
- 4 J. M. Ziman 著, 山下次郎, 長谷川彰 訳, 固体物性論の基礎 第2版, 丸善(1976).
- 5 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之, 現代物理学叢書 固体—構造と物性, 岩波(2001).
- 6 D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**, 1494.
- 7 G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B*, 1982, **26**, 4199.
- 8 本章ではハートリー原子単位系 ($\hbar = e^2/4\pi\epsilon_0 = m_e = 1$) を用いる.
- 9 L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, McGRAW-HILL, Tokyo (1955), Sec. 19.
- 10 D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, 7892.
- 11 K. Laasonen, et al., *Phys. Rev. B*, 1993, **47**, 10142.



正しい原子ポテンシャル



価電子のエネルギー領域のみ
正しい散乱の性質をもつ擬ポテンシャル

Figure 4.1 正しい原子ポテンシャルと擬ポテンシャルによる電子散乱の様子。
球の外側から見たときは両者は等しく見える。

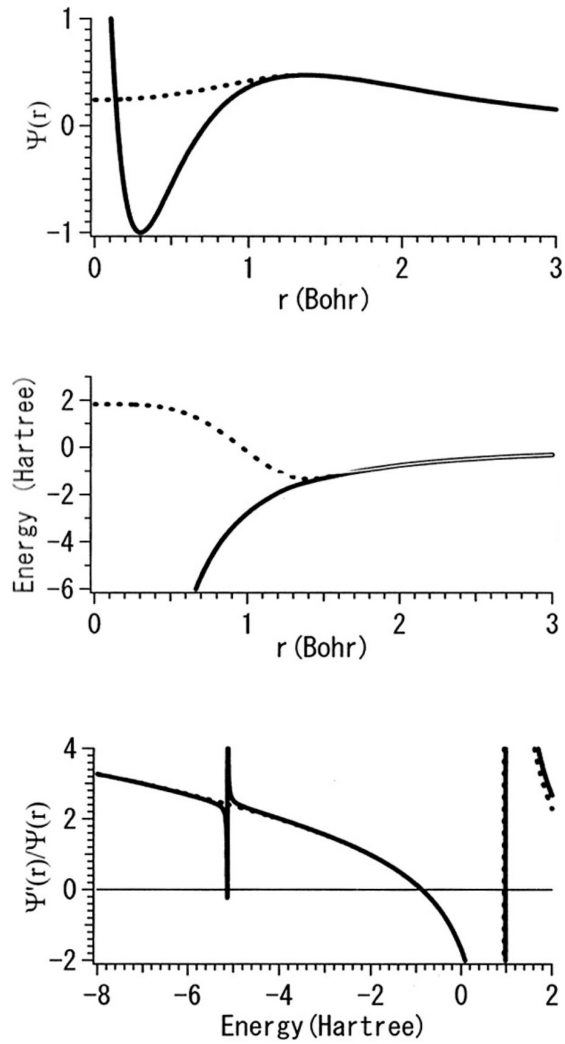


Figure 4.2 Si 3s 軌道の波動関数(上), ポテンシャル(中), および対数微分(下).
 実線は真のポテンシャル, 破線は擬ポテンシャルにそれぞれ対応している.

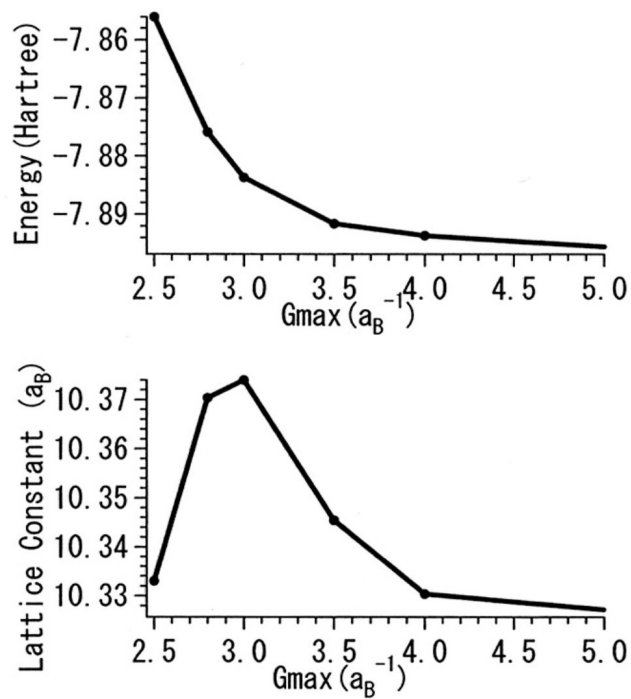


Figure 4.3 ダイヤモンド構造をもつ Si の全エネルギー(上).
 および平衡格子定数(下)の G_{\max} 依存性

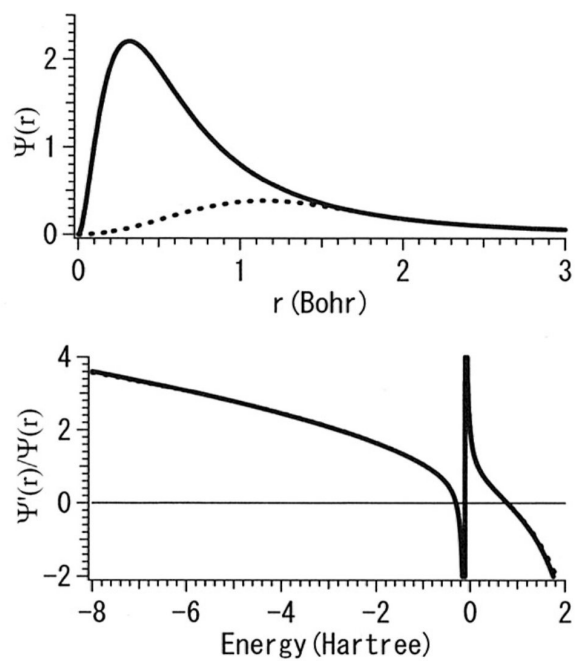


Figure 4.4 Cu 3d 軌道の波動関数(上)および対数微分(下).
 実線は真のポテンシャル, 破線は擬ポテンシャルによるものである.

第 5 章

有機-金属界面の局所電子構造特性

Pt(111)上のチオフェン誘導体

5.1 序論

金属基板上のチオフェン(C_4H_4S , 以下 TP)とその誘導体は不均一系触媒反応, 薄膜成長, 電気化学を含め多くの分野で大きな注目を集めている. 分子エレクトロニクスにおいて, オリゴチオフェンやポリチオフェンは電界効果トランジスタ,^{1,2} 発光ダイオード,³ 分子接合系の成形に有望な物質であるため, 広く使われている.⁴ 有機分子が金属基板に化学的に結合すると, 新しい電子状態が最高占有軌道(highest occupied molecular orbital: HOMO)と最低空軌道(lowest unoccupied molecular orbital: LUMO)との間に出現することがある. このような化学吸着誘起準位(chemisorption-induced gap state: CIGS)が分子と基板との間の電荷移動に付随して形成され, 電気双極子の形成の原因となる. 仕事関数変化や真空準位シフトは有機-金属界面における電荷注入障壁を決定付ける.⁵ 更には, CIGS は金属波動関数の分子への延伸を介在し, 金属電極で接続された分子接合系でのトンネル効果(それによる電気伝導性)に影響を及ぼす.⁶ 従って, CIGS は機能的な有機-金属系の構築での主要な働きをなすが, CIGS が π 共役の大きさや置換基効果でどのように変化するのはまだ明らかではない. 金属基板上に吸着した TP について, Fe(100),⁷ Ni(100),^{8,9} Cu(100),⁸ Mo(100),¹¹ Rh(111),¹² Pd(110),¹³ Ag(111),¹⁴ W(110),¹⁵ Pt(111),¹⁶⁻¹⁹ 及び, Au(111)²⁰⁻²² 基板など, 非常に多くの実験的研究が行われてきた. 吸着エネルギーや構造は密度汎関数法(DFT)によって見積もられてきた^{20,23,24}. Pt(111)や Au(111)のようないくつかの基板では TP は被覆率に由来する相転移が起こる. 低被覆率時では TP は基板に対して分子面を平行(横)にした配置であるが, 被覆率が大きくなると斜めに傾いた配向が支配的になり, これらの相はそれぞれ relaxed monolayer と compressed monolayer と呼ばれることがある. より高い温度では, TP は反応性の高い基板上で脱硫する. 例えば TP/Pt(111)の場合, 室温付近で C-S 結合の開裂が始まる.¹⁹ 2-チオフェンチオール(以下 TT)のようなチオフェン誘導体も S-H 結合が開裂しチオレートになることで, S 原子を通して基板に結合することが期待され, TP 単分子層を形成することが示唆されている.²⁵⁻²⁷ Au(111)上の TT についての走査型トンネル顕微鏡(STM)と X 線光電子分光(XPS)実験から, 異なる化学環境の 2 の硫黄原子が競争的に基板に結合し, 不規則な自己組織化単分子膜を形成することが示されている.²⁸ 2,2'-ビチオフェン(以下 BTP)のようなオリゴチオフェンは Ni(110)²⁹ や Ag(111)¹⁴ 上では横になった配向で結合する. Mo(100),¹¹ Rh(111),¹² 及び, W(110)¹⁵ 上の TP の価電子状態や, Ni(110)²⁹ 上の BTP は紫外光電子分光(UPS)で測定されているが, CIGS (特にフェルミ準位, E_F 近傍)については基板のバンドと重なるためにほとんど報告がない.

最外層の局所電子状態は, $He^*(1s2s, 2^3S)$ のような希ガス準安定原子の固体表面との熱衝突によって放出された電子のエネルギー解析に基づく, 準安定原子電子分光(MAES)で探查することができる.^{30,31} 例えば, Pt(111)のような遷移金属表面上では, 伝導バンドが He^* の 2s 準位の向かいに位置するため, 2s 電子が表面に共鳴的にトンネルし, 生成された $He^+(1^2S)$

イオンはオージェ遷移により中和される。これらの過程はそれぞれ共鳴イオン化(RI)とオージェ中和(AN)と呼ばれる。AN過程では価電子バンドで2ホール状態ができるので、スペクトルは局所状態密度の自己畳み込みを反映してブロードな構造となる。典型的な有機薄膜などの絶縁体表面では、 He^* の2s準位の向かいに非占有状態がなく、RI過程が抑制され、価電子バンドの1つの電子が He^* の1sホールを埋め、同時に2s電子が真空へ放出されるペニングイオン化(PI)が代わりに起こる。PIでは、光電子放出の場合と同様に価電子バンドに1つのホールが生成される。MAESの極めて高い表面敏感特性は、Pt(111)上のアルカンチオール($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$, $n = 1-3$)^{32,33} や、Pt(111)上のベンゼンチオール($\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$),³⁴ 及び、Au(111)上の $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ ³⁵について E_F 近傍のCIGSの検出に適用されてきた。CIGSの空間的な広がり(例えば、金属波動関数の分子への延伸)は、有機-金属結合の強さや吸着構造によって急激に変化し、その性格は分子接合系での伝導現象に密接に関係している。⁶

本章では、Pt(111)上のTP, TT, BTP, 及び2,2'-ビチオフェン-5-チオール(以下BTT)の価電子状態について、UPS, MAES, 及び、第一原理DFT計算による研究結果を示す。Figure 5.1に分子の化学構造を示す。5.4.1節と5.4.2節では、本来の電子構造を明らかにするためPt(111)上のTPとTTの凝縮層のUPSとMAESスペクトルを示す。次に、化学吸着相のMAESスペクトルを計算によって求めた局所状態密度と比較する。5.4.3節ではPt(111)上のBTPとBTTの凝縮相と化学吸着相でのMAESスペクトルを示す。実験結果は、TPとBTPはPt(111)に弱く化学吸着しているが、TTとBTTはチオレートを形成してPt(111)に強く化学吸着していることを示している。全ての場合で E_F 直下にCIGSを生じており、有機-金属界面で金属的な電子構造となっている。5.4.4節では、4つの系の E_F でのCIGSの局所状態密度を比較し、CIGSの伝導特性との密接な関係性について議論する。

5.2 実験

実験は超高真空分光装置^{32,36}(base pressure: 1×10^{-10} Torr)を用いて行った。Pt(111)基板は Ar⁺イオンスパッタと加熱(900 K)を繰り返し清浄化した。清浄化された Pt(111)基板は秩序立った LEED パターンを示した。また、オージェ電子分光の精度の範囲内で不純物がないことを確認した。TP は東京化成製, BTP は Sigma-Aldrich 製の市販品(純度 99.8%以上)をそのまま用いた。TT と BTT は合成により得た。凝縮薄膜は、クライオスタットで Pt(111)基板を 55-205 K に冷却し、蒸着により作製した。薄膜の膜厚は、金属バンドからの光電子放出シグナルの減衰から見積もり、1 分子層単位(ML)で示した。化学吸着単分子層は凝縮層を加熱することで得た。UPS スペクトルは He I 共鳴線($h\nu = 21.22$ eV), MAES スペクトルは He^{*}(2³S, 19.82 eV)をそれぞれ用いて測定した。

5.3 第一原理計算

計算は、第一原理分子動力学法プログラム STATE (Simulation Tool for Atom TEchnology)³⁷ を用いて行った。STATE は密度汎関数法に基づき、交換相関エネルギーには Perdew らの一般化密度勾配近似 (GGA) を基礎とする Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)⁴⁹ を用いた。全ての擬ポテンシャルはスカラー相対論的な原子計算結果を元に生成した。すなわち、H 1s, C 2p, 及び、Pt 5d のように比較的局在した状態に対しては Vanderbilt によるウルトラソフト擬ポテンシャル法³⁸, その他の状態については Troullier と Martins のスキーム³⁹ にしたがって擬ポテンシャルを作成した。系の価電子状態は平面波基底で展開し、波動関数および電子密度に対するカットオフエネルギーはそれぞれ 25 Ry, 225 Ry に設定した。Pt(111)表面は 3 原子層のスラブを用いてモデル化し、3 次元方向に周期境界条件を課した。スラブ間には 27.8 Å の真空層を挟み、スラブの片側に分子を吸着させた。最初に Pt(111)基板の最下層 Pt 原子をバルクの格子位置に固定し、上 2 層を構造最適化計算で緩和させた。その後、分子を吸着させ、更に構造を緩和させて最安定構造を求めた。表面 Brillouin ゾーンを一様メッシュで分割し、 $6 \times 6 \times 1$ の 36 点の k 点サンプリング⁴⁰ を行った。被覆層は、TP を $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$; $\theta = 0.14$ と、 (2×2) ; $\theta = 0.25$, TT を $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$; $\theta = 0.14$ と過程した。このような条件下、Pt(111)-PT, および、Pt(111)-TT 界面の局所電子構造、化学結合形成を明らかにするために、projective density of states (PDOS), crystal orbital overlap population (COOP),^{50,51} layer resolved density of states (LRDOS) を計算した。

5.4 結果と考察

吸着系の解析の前に、孤立分子の電子状態を比較する。Figure 5.1 に B3LYP レベルの *ab initio* 計算によって求めた、高エネルギー領域の占有 π MO についてのエネルギーダイアグラムを示す。MO の符号は最適化構造に基づいており、TP(C_{2v})と BTP(C_{2h})は平面構造であり、TT(C_1)と BTT(C_1)は環平面からチオール-H 原子が突き出た非平面構造である。気相における UPS 測定の結果から、高エネルギー領域の π バンドのイオン化エネルギー(IE)は TP で 8.85 と 9.64 eV であり、TT では 8.83, 9.46, 及び、9.68 eV である。TT の値(特に第 2 IE と第 3 IE との小さなエネルギー分裂)より、TT は平面でなく非平面構造と考えた方が好ましいことを示している。ここで留意すべき点は、HOMO のエネルギーが BTP と BTT とでほぼ同じであるのと同様に TP と TT とで非常に近い値をとっていることである。

5.4.1 Pt(111)上のチオフェン

Figure 5.2 に基板温度 55 K で作製した Pt(111)上の TP 多分子層(~ 6 ML)の He I UPS と $\text{He}^*(2^3\text{S})$ MAES スペクトルを示す。結合エネルギー(E_B)はフェルミ準位(E_F)を基準とした。TP の気相と凝縮相の UPS スペクトルはこれまでに数多く測定されており、以下のような帰属が確立されている。^{12,41} 第 1 バンドは S 上に節面をもつ $1a_2(\pi_3)$ 軌道(HOMO)と、S 3p に大きな電子密度をもつ $2b_1(\pi_2)$ に帰属され、Figure 5.2 にそれらの等密度面図を示す。第 2 バンドは $6a_1(\pi_s)$ と $1b_1(\pi_1)$ を含む 5 つの MO に帰属され、第 3 バンドは 3 つの σ MO に帰属される。対応するバンドが MAES スペクトルでも現れ、 $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子が PI を経て脱励起していることを示している。UPS において Pt 5d バンドが E_F 直下に観測されているが、MAES スペクトルでは最外層に限定した敏感性を反映して 5d バンドは観測されていない。つまり、MAES スペクトルでは E_F 近傍での電子放出がなことから、Pt 基板に直接結合していない凝縮層は幅広いエネルギーギャップをもった絶縁体である。凝縮層の電子放出の閾値は E_F の下の 3.3 eV であり、これは Pt(111)から TP 薄膜へのホール注入障壁に該当する。

Figure 5.3 に 55 K で作製した Pt(111)上 TP 多分子層の温度依存スペクトルを示す。120 K に加熱すると、UPS スペクトルでは Pt 5d バンドの強度が増加するのに対し、TP 由来のバンドはほとんど変化はない。MAES スペクトルでは、化学吸着種に由来する弱い構造が E_F 直下に出現した。TDS 測定によると、 3 K s^{-1} の変化量で加熱すると、Pt(111)上の凝縮多分子層 152 K で脱離し、残留している単分子層は 174 K で部分的に脱離する。¹⁶ 赤外反射吸収分光法(RAIRS)では、凝縮分子は 135 K 以上の温度で加熱することにより脱離することが示されている。¹⁷ 従って、120 K でのスペクトル変化は熱的脱離ではなくランダム状態から結晶状態への変化¹⁷によるものである。この後の過程では、ランダム層は 120 K まで、Pt(111)

上ベンゼン(C₆H₆)の場合⁴²のように再配列し、化学吸着層において結晶島を形成したと考えられる。

基板温度を上昇させてゆくと、2種類の単分子層が形成され、凝縮単分子層(高被覆)と緩和単分子層(低被覆)が得られた。¹⁹ Figure 5.3 に凝縮層と緩和層にそれぞれ対応する 150 K と 200 K で測定したスペクトルを示す。これらより以下の所見が導かれる。

(1)UPS スペクトルでは、TP 由来のバンドが多分子層と単分子層とで E_B にほとんど変化がないことから、TP は Pt(111)上で弱い化学結合をつくっている。

(2)MAES スペクトルでは、 $He^*(2^3S)$ 原子は凝縮単分子層では主に PI を経て脱励起し、TP 由来のバンドが得られている。緩和単分子層では、PI は大幅に抑制されており RI + AN 過程が支配的である。前者の過程では $E_B \sim 4$ eV に π 由来の弱いバンドが得られ、後者の 2 段階過程では基板の清浄面のようなブロードなバックグラウンドが得られている。分岐率(I_{PI} / I_{RI})の変化は緩和相と凝縮相における分子配向の違いによって引き起こされる。すなわち、TP は環平面を基板に対してそれぞれ平行、または傾いて結合している。¹⁹ 平行にした配向では、 $He^*(2^3S)$ 原子は Pt(111)基板により接近でき、 $He^* 2s$ 電子が基板の伝導帯に移り易いため、RI + AN を経た脱励起が主体となる。類似した特徴が、Pt(111)上に寝て吸着した C₆H₆ の $He^*(2^3S)$ 熱衝突で観測されている。⁴²

(3)MAES スペクトルでは、 E_F 直下の弱い構造について、基板清浄面と多分子層で観られないことから、これは TP-Pt(111)界面に形成された CIGS に対応している。 E_F におけるエッジ構造の出現は、化学吸着種が金属的な性質であることを示している。

本研究では、55-295 K の温度範囲での暴露量依存スペクトルも測定した。飽和した時点において、凝縮単分子層と緩和単分子層が Pt(111)基板上でそれぞれ 150 K と 200 K で形成され、Figure 5.3 に示した MAES スペクトルによく似た結果を示した。Pt(111)上の TP についての先行研究より、¹⁹ C-S 結合は室温付近で開裂が始まることが示されており、これは MAES スペクトルの結果と一致する。

TP-Pt(111)界面の局所電子構造を議論するため、一般化スラブモデルを用いた第一原理 DFT 計算を行った。Pt(111)上の TP の配列構造に関する報告がないため、緩和単分子層と凝縮単分子層について、それぞれ $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ と (2×2) の被覆層を仮定した。これら被覆層の被覆率はそれぞれ 0.14 と 0.25 である。 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ 構造のトータルエネルギー計算から、TP は Figure 5.4(A)の図に示したように、基板に対して S 原子が terminal sight (Pt 原子の頂点)で、環平面をほぼ横にした構造を採用した。構造緩和による一定度の安定点における吸着エネルギーは 110 kJ mol^{-1} (S-Pt 距離: $d_{S-Pt} = 3.14 \text{ \AA}$)であり、さらに構造緩和を進行すると、最終的に 132 kJ mol^{-1} ($d_{S-Pt} = 2.28 \text{ \AA}$)となった。 (2×2) 構造では、TP は S 原子を介して terminal sight で結合し、Figure 5.5(A)に示したように傾いた配向となった。S-Pt 距離は 2.30 \AA であり、分子平面を基板表面垂直に対して $\sim 26^\circ$ に傾いている。吸着エネルギーは 83 kJ mol^{-1} に減少した。従って、分子配向は被覆率や分子パッキングに決定的に依存しており、MAES での特徴と一致する。X 線吸収微細構造(NEXAFS)¹⁹によると、凝縮相での傾斜角度は $\sim 50^\circ$

と見積もられており、本計算結果より大きな値である。

最適化構造について、LDOS, PDOS, 及び、COOP を計算した。Figure 5.4(B)と 5.5(B)に($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°と(2×2)構造のLDOSを、状態密度をPt, S, 及びC原子に分割してそれぞれ示した。比較を容易にするため、実験結果の値を図の上部に併せて示した。($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°構造について、 $E_B = 2-3$ eVでのC₁ 2p, C₂ 2p, 及びS 3pに由来する状態密度は、横になった構造を反映して、Pt 5dバンドと混ざることによりかなりブロードな構造になっている。Figure 5.4(C)に示したCOOP解析より、 $E_B = 2$ eVの高 E_B 側と低 E_B 側の占有状態は、TP π (π_3 ; HOMOと π_2 ; HOMO-1)とPt 5dとの混成による結合性と反結合性の成分で構成されており、同程度の正と負の重なり電子密度をもっている。結果として、 E_F より下の重なり電子密度はほぼ相殺されており、Pt(111)上のTPは弱い化学吸着に至ることを示している。Figure 5.4(B)から見て取れるように、 E_F の前後でC₁ 2p, C₂ 2p, 及びS 3p由来の状態が分布しており、弱いながらも E_F 上で状態密度をもっている。このCIGSに対応する E_F 近傍の電子占有された部分がMAESスペクトルで観測されている。従って、Pt(111)上で横になった状態のTP吸着種はほぼ金属的な性質であることは明らかである。 $E_B = 4-10$ eVの領域において、C₁ 2p, C₂ 2p, 及びS 3p由来の状態は、Pt 5dバンドと弱い(あるいは無視できる程度の)混成であるため、かなり狭い構造を示している。これらの構造は n_s , π_1 , 及び σ 由来の状態に対応する。最後に、 E_F より高 E_B の領域のブロードな構造は、 $3b_1(\pi_4)$ 軌道(LUMO)に由来する。TPのLUMOとPt 5dとの重なり電子密度は正であるが、 E_F 以下では非常に小さいことから、LUMOは結合形成では主要な役割を成してはいない。今回行ったDFT計算の妥当性や欠点については5.4.4節にて示す。

(2×2)構造について、S 3p由来の状態はPt 5dバンドと混成することで E_F 前後に広く分布している。 E_F 直下の占有部分はMAESで観測されたCIGSに対応する。分子面を横にした配向の場合とは異なり、 E_F の状態密度は結合末端のS原子から外側に位置するC₁やC₂原子にかけて減少している。つまり、金属的な性質は結合末端原子からの距離の増加とともに次第に消失する。同様の特徴がPt(111)上のアルカンチオール(C_nH_{2n+1}SH, $n = 1-3$)³³やベンゼンチオール(C₆H₅SH)³⁴のLDOSで示され、これらの吸着種は傾いた配向でS原子を介してPt(111)に結合しており、 E_F の局所状態密度は結合末端原子から分子末端へかけて急激に減衰している。COOP解析(Figure 5.5(C))より、TP π とPt 5dとは混成しているが、($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°の場合と同様に、結合性と反結合性とで結合力は相殺されており、弱い化学吸着であることを示している。

5.4.2 Pt(111)上のチオフェンチオール

Figure 5.6 に 150 K で作製した Pt(111)上の TT 層 (~ 2 ML) の He I UPS と He* (2³S)MAES スペクトルを示す. 凝縮層を 295 K に加熱して作製した化学吸着層の MAES スペクトルも示す. UPS スペクトルにおいて, 第 1 バンドは 3 つの π MO に帰属され, そのうち 16a(π_4)と 14a(π_2) MO はそれぞれ, TP 1a₂(π_3)とチオール-S 3p 軌道とのカップリングによる反結合性と結合性の MO である. 一方 15a(π_3) MO は TP 2b₁(π_2)に由来する. 第 2 バンドは 6 つの MO に帰属され, そのうち 13a(n_{S2}) MO は TP 6a₁(n_S)とチオール-S 原子に局在した 12a(n_{S1}) MO に由来する. 対応するバンドが MAES でも観測されており, PI 過程が支配的であることを示している. 更に, 凝縮薄膜の絶縁体的性質により, E_F 直下に電子放出はない. 凝縮層の電子放出の閾値は E_F 下の 2.7 eV であり, Pt(111)上 TP の値より 0.6 eV 低い. HOMO 準位が孤立 TP と TT ではほぼ同じであるため (Figure 5.1), この減少は主に化学吸着種による真空準位シフトによるものである.

化学吸着層のスペクトルの特徴から, 以下に示す所見が導かれる.

(1) TT 由来のバンドが室温以上で明瞭に観測され, また, E_B が凝縮層に比べて 0.9-1.0 eV 減少シフトしている. これらの特徴は, 上記の Pt(111)上 TP の場合とは大きく異なっており, TT が S-H 結合を開裂してチオレートを形成し, S 原子を介して基板に結合していることを示している. 高い分岐率 ($\Gamma_{PI} / \Gamma_{RI}$) は TT が Pt(111)上で傾いた配向で並んでいることを示している.

(2) π 由来のバンドのエネルギー分裂 ($\Delta E_{\pi_4-\pi_2}$) は凝縮層と化学吸着層とでほとんど変化がない. 従って, 強いチオフェン環 π -S 3p 共役はチオレートの形成後も十分に保存されている.

(3) E_F 直下の弱い構造は, チオフェン-Pt(111)界面で形成された CIGS に対応する. フェルミエッジの出現はチオレート部分で金属的な性質をもつことを示している.

Pt(111)上の ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°被覆層についての第一原理 DFT 計算によると, チオレートは傾斜した配向で優先的に bridge site に結合している. Figure 5.7(A)に最適化を行った構造の概略図を示す. Pt-S 距離は 2.30 Å であり, 環平面を基板法線に対して 51°傾けている. 吸着エネルギーは 301 kJ mol⁻¹である.

Figure 5.7(B)に ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°構造の Pt, S, 及び C 原子軌道に分割した状態密度の LDOS を示す. 実験値のバンドエネルギーを図上部に併せて示す. アンカーの S₁ 原子では, Pt 5d バンドとの混成によりチオレートを形成し, E_F の前後に 3p に由来する状態が広く分布している. E_F 上では, 隣接する C₁ 原子だけでなく, 更に外側の C₃ や C₄ 原子でも状態密度が確認できることから, チオレートはほぼ金属的な電子構造であることを示している. つまり, チオレートは E_F において, 金属波動関数の延伸のよい媒介体である. E_F 下の 1-3 eV の局所 DOS は π_4 - π_2 状態に対応する. S₂, C₂, 及び C₃ 原子のシャープな構造は, TT の元の π_3 MO がアンカーの S₁ 原子上に節面をもっており, S₁-Pt 結合生成にほぼ関わっていないことから,

π_3 状態に由来している。C₁ と C₄ 原子のブロードな構造は π_4 , π_2 MO と Pt 5d バンドとの強い混成によるものである。Figure 5.7(C)に示す COOP 解析より, π_4 (HOMO), π_2 (HOMO-1) MO は結合性の重なり密度を多くもち, これがチオレートの Pt(111)との強い化学吸着の要因であることを示している。ここで, チオレートを形成して Pt(111)に結合した状態では, π_2 と π_3 の順序が逆転しており, π_3 は HOMO-2 に対応する。

5.4.3 Pt(111)上のビチオフエンとビチオフエンチオール

Figure 5.8(A)に Pt(111)上に 205 K で作製した BTP 層 (~ 2 ML) の He I UPS と He* (2^3S) MAES スペクトルを示す. 凝縮層を 225 K に加熱して作製した化学吸着層の MAES スペクトルも示す. BTP の気相と凝縮相の UPS スペクトルは以下の文献で報告されている.^{29,43} 第 1 バンドは以下の 4 つの π MO に帰属さる. $3b_g(\pi_6)$ と $2a_u(\pi_3)$ MO はそれぞれ, 2 つの TP $1a_2(\pi_3)$ の反結合性と結合性カップリングで構成されている. 一方, $3a_u(\pi_5)$ と $2b_g(\pi_4)$ はそれぞれ, 2 つの TP $2b_1(\pi_2)$ の弱いカップリングで構成されている (Figure 5.1 と Figure 5.8(A) の等密度図参照). その他のバンドの帰属は図中に示す. 対応するバンドが MAES においても観測され, He* (2^3S) 原子が凝縮層上で PI を経て脱励起していることを示している. 凝縮層の電子放出の閾値は E_F 下の 2.1 eV であり, 孤立 TP と BTP での HOMO 準位を反映して (Figure 5.1 参照) Pt(111) 上 TP より 1.2 eV 低い値である.

化学吸着層について, BTP に由来するバンドが MAES で明瞭に観測されることから, PI 過程が支配的である. 結合エネルギーは化学吸着層で変化はほとんどない. 更に, E_F 直下に出現した弱い電子放出は, BTP-Pt(111) 界面に形成された CIGS によるものである. これらの特徴は Pt(111) 上 TP で観測されたものに酷似しており, BTP が傾いた構造で Pt(111) に弱い結合をしていることを示唆している. Ni(110) 上の BTP の角度依存 UPS スペクトル²⁹ と Ag(111) 上の BTP の NEXAFS¹⁴ では, Pt(111) 上の BTP の場合と異なり, 分子は横になった構造で結合することが示されている. Figure 5.8(B) に Pt(111) 上の BTP に関するスペクトルを示す. 化学吸着層は凝縮層を 295 K に加熱することで作製した. 凝縮層の UPS スペクトルでは, 第 1 バンドは 5 つの MO で構成されており, よく分離した $28a(\pi_7)$ MO は BTP での $3b_g(\pi_6)$ MO に由来する (Figure 5.1 と Figure 5.8(B) の等密度図を参照). その他のバンドの帰属は図中に示す. 対応するバンドが MAES でも観測されており, He* (2^3S) 原子が凝縮層と化学吸着層で, 主に PI 過程を経て脱励起していることを示している. 電子放出の閾値は E_F 下の 1.6 eV であり, Pt(111) 上の BTP より 0.5 eV 小さい値である. 孤立 BTP と BTT の HOMO 準位は, ほぼ同じ値なので (Figure 5.1 参照), この減少は主に化学吸着 BTT-Pt(111) 界面で引き起こされた仕事関数の増大によるものである. 化学吸着層に関して, 観測されたバンドは E_B が多分子層から一様に ~ 0.6 eV 減少ヘシフトしている. この特徴は Pt(111) 上の TT の場合に酷似しており, BTT もまた Pt(111) 上でチオレートとして結合していることを示唆している. 更には, E_F 直下の弱い電子放出があらたに出現し, チオレート-Pt(111) 界面に形成された CIGS に帰属することができる. これらの系で観測された CIGS の厳密な比較については, 次節で述べる.

5.4.4 化学吸着誘起準位

先に述べたように、TP とその誘導体は Pt(111)上に化学吸着し、HOMO-LUMO ギャップに CIGS という新しい電子状態をつくる。CIGS は通常、有機分子と金属基板との間の電荷移動を伴うため、いくつかの現象、例えば脱硫過程のような化学反応や、有機-金属界面での電荷注入における決定的な役割を担う。更には、CIGS は金属波動関数を有機種への延伸を媒介し、有機-金属界面での伝導特性を決定する。金属-有機-金属接合での電気伝導はこの代表例である。⁶ この節では CIGS の空間的な広がりが、有機-金属結合の強さや吸着構造でどのように変化するのかについて説明する。

Figure 5.9 は、Pt(111)上の飽和状態にある化学吸着種の E_F 近傍についての MAES スペクトルを拡大して示す。比較を容易にするため、各スペクトルの第 1 バンド(斜線部分)はそこに関係する π MO の数を考慮し、強度を規格化した。 E_F における CIGS の相対強度を図中に示した。Figure 5.10 に Pt(111)上の TP と TT について、計算によって求めた、最表面 Pt 層からの距離を横軸にとった E_F における DOS を示す。以下の特徴が Figure 5.9 と 5.10 から推測される。

(1)ほぼ横になった TP について、 E_F に観測された CIGS は、強度が非常に強調されており、電子密度が分子の外側に非常に大きく染み出していることを示している。計算による E_F における DOS では、2.5Å と 3.6 Å の 2つの極大は分子の環平面に沿った節をもつ TP π MO に由来している。電子密度は TP π と Pt 5d との混成によって、真空方向へかなり大きく染み出している。従って、ほぼ横になった状態の TP は、Pt(111)上に弱く化学吸着しているにもかかわらず、 E_F における金属波動関数の延伸のよい媒介体である。

(2)Pt(111)上の傾いた TP については、 E_F に観測された CIGS はかなり弱い。この結果は、計算による DOS と一致しており、化学吸着分子において E_F の電子密度は大きく減衰している。つまり、傾いた TP は E_F の金属波動関数の媒介体としては劣っている。このことは、Pt(111)上の傾いた BTP にも、スペクトルにおいて E_F で CIGS が大きく抑制されていることから、同様に当てはまると思われる。

(3)傾いた配向で Pt(111)上に強く化学吸着した TT は、チオレートを形成している。 E_F における TT の CIGS は、ほぼ横になった状態の TP より弱く、斜めに傾いた状態の TP より強い。計算による E_F の DOS は Pt 5d-S 3p の強い混成によって幾分大きい値を示す。このことから、Pt(111)上の BTT の場合でも、CIGS のスペクトル強度の比較を考慮すると、同様の描像であると思われる。

分子接合での伝導特性は本研究の範囲を超えるが、簡単な所感を述べる。金属 (Ag, Pt, 及び Au)電極で接続されたアルカンチオールについての電流-電圧 (I - V) 追跡より、⁴⁴ ゼロバイアスでの伝導度は、アルキル鎖長の増加で指数関数的に減衰する。このような非共鳴トンネル機構による分子内の電気伝導は、 E_F 近傍の CIGS がアンカーの S 原子からアルキル鎖にかけて急激に減衰する事に対応する。³³ 金属-ベンゼンジチオール-金属接合において

も、分子内の電気伝導は非共鳴トンネルが主体であり、ゼロバイアスでは伝導度は低い。⁴⁵⁻⁴⁸ この結果は E_F 近傍の CIGS の空間的な広がりや密接に関係しており、孤立分子でのベンゼン π -S 3p 共役が化学吸着によって弱くなり、結果的に S 原子周りに局所的な CIGS を生じる。^{34,35} それに対して、ピチオフェンジチオールのようなオリゴチオフェンジチオールの Au 電極組による架橋系の I - V 追跡では、低バイアスにおける伝導度は共鳴トンネル機構に支配されていることが示されている。⁴ この挙動は、 E_F 近傍の CIGS がサンドイッチされた分子内において全体的に分布し、これは Pt(111) 上の BTT の場合と対応しており、いわゆるトンネル過程での共鳴状態として機能することを示している。有機-金属系での CIGS のキャラクターゼーションや分子接合における電荷輸送との関わりについては、本研究室の先行研究による報告⁶で示されている。

最後に、本研究で用いた第一原理 DFT 計算について触れる。Figure 5.4(B), 5.5(B) 及び 5.7(B) でみられるように、計算によって求めた結合エネルギーは実測値より小さな値であり、バンドのブロードニングやスプリッティングの解釈には不十分な部分がある。今回用いた GGA(PBE) あるいは LDA などでは、有機-金属界面の記述に適用した場合いくらかの制約(限界)が存在することが指摘されている。²³ しかしながら、今回の計算は分子配向や電子構造、特に CIGS の形成についての定性的な理解において有意な結果を与えた。

5.5 結論

本研究では, Pt(111)上のチオフェン誘導体の凝縮相と化学吸着相における価電子状態について, UPS, MAES 及び第一原理 DFT 計算を用いて調べた. 結論は以下のようにまとめられる.

(i) 直接基板と結合していない TP, TT, BTP 及び BTT の凝縮薄膜は, 広いエネルギーギャップをもった絶縁体である.

(ii) TP は低被覆時と高被覆時でそれぞれ, 分子面を Pt(111)基板に対して平行(横)にした配向と, 傾いた配向で弱い化学吸着をしており, 先行研究による報告と一致する. BTP は Pt(111)に弱く結合しているが, TT と BTT は S-H 結合を開裂しチオレートを形成して, S 原子を通して Pt(111)に強く結合している.

(iii) 化学吸着種についての MAES スペクトルでは, E_F 直下に CIGS が出現し, 有機-金属界面で金属的な電子構造になっている. CIGS の形成は真空準位のシフトや, 有機-金属界面でのホール注入障壁の低下を引き起こす.

(iv) MAES スペクトルにおいて, E_F の CIGS の相対強度は TP(横になった配向) > TT > TP(傾斜した配向)の順である. これは, CIGS の空間的な延伸が有機-金属結合の強さや, 吸着構造によって変化することを示している. つまり, TP(横になった配向)と TT は E_F における金属波動関数の延伸のよい媒介体として機能する. このような金属波動関数の漸近的な特性は, 機能性有機デバイスへの理解と構築において有益となり得る.

参考文献

1. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig and D. M. de Leeuw, *Nature*, 1999, **401**, 685.
2. F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar and P. Srivastava, *Science*, 1994, **256**, 1684.
3. R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund and W. R. Salaneck, *Nature*, 1998, **397**, 121.
4. N. B. Zhitenev, H. Meng and Z. Bao, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 226801.
5. In *Conjugated polymer and molecular Interfaces: Science and Technology for Photonic and Optoelectronic Applications*, ed. W. R. Salaneck, K. Seki, A. Kahn and J.-J. Pireaux Marcel Dekker, New York, 2001.
6. S. Masuda, *Appl. Surf. Sci.* 2010, **256**, 4054 and references therein.
7. L. Cheng, A. B. Bocarsly, S. L. Bernasek and T. A. Ramanarayanan, *Surf. Sci.* 1997, **374**, 357.
8. A. Imanishi, S. Yagi, T. Yokoyama, Y. Kitajima and T. Ohta, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **80**, 151 (1996).
9. J. Stöhr, E. B. Kollin, D. A. Fischer, J. B. Hastings, F. Zaera and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**, 1468.
10. K. P. Milligan, B. Murphy, D. Lennon, B. C. C. Cowie and M. Kadodwara, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 140.
11. J. P. Fulmer, F. Zaera and W. T. Tysoc, *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**, 4147.
12. F. P. Netzer, E. Bertel and A. Goldmann, *Surf. Sci.*, 1988, **201**, 257.
13. S. Terada, T. Yokoyama, M. Sakano, A. Imanishi, Y. Kitajima, M. Kiguchi, Y. Okamoto and T. Ohta, *Surf. Sci.*, 1988, **414**, 107.
14. P. Väterlein, M. Schmelzer, J. Taborski, T. Krause, F. Viczian, M. Bäßler, R. Fink, E. Umbach and W. Wurth, *Surf. Sci.*, 2000, **452**, 20.
15. J. E. Whitten, *Surf. Sci.*, 2003, **546**, 107.
16. N. A. Khan, H. H. Hwu and J. G. Chen, *J. Catal.*, 2002, **205**, 259.
17. H. Haberkern, S. Haq and P. Swiderek, *Surf. Sci.*, 2001, **490**, 160.
18. J. F. Lang and R. I. Masel, *Surf. Sci.* 1987, **183**, 44.
19. J. Stöhr, J. L. Gland, E. B. Kollin, R. J. Koestner, A. L. Johnson, E. L. Muetterties and F. Sette, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **53**, 2161.
20. J. Zhou, Y. X. Yang, P. Liu, N. Camillone III and M. G. White, *J. Phys. Chem., C*, 2010, **114**, 13670.

21. A. Nambu, H. Kondoh, I. Nakai, K. Amemiya and T. Ohta, *Surf. Sci.*, 2003, **530**, 101.
22. J. Noh, E. Ito, K. Nakajima, J. Kim, H. Lee and M. Hara, *J. Phys. Chem., B*, 2002, **106**, 7139.
23. K. Tonigold and A. Groß, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 224701.
24. H. Orita and N. Itoh, *Surf. Sci.*, 2004, **550**, 177.
25. F. Buonocore and A. di Matteo, *Theor. Chem. Acc.*, 2009, **124**, 217.
26. S. Higai, J. Nara and T. Ohno, *Surf. Sci.* 2006, **600**, 685.
27. C. Majumder, H. Mizuseki and Y. Kawazoe, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 9809.
28. E. Ito, J. Noh and M. Hara, *Surf. Sci.*, 2008, **602**, 3291.
29. G. Koller, F. P. Netzer and M. G. Ramsey, *Surf. Sci.*, 1999, **421**, 353.
30. Y. Harada, S. Masuda and H. Ozaki, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1897.
31. H. Morgner, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 2000, **42**, 387.
32. M. Aoki, Y. Koide and S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2007, **156-158**, 383.
33. S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki and Y. Morikawa, *J. Phys. Chem., C*, 2007, **111**, 11747.
34. S. Masuda, T. Kamada, K. Sasaki, M. Aoki and Y. Morikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 10914.
35. M. Aoki, T. Kamada, K. Sasaki, S. Masuda and Y. Morikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4101.
36. M. Aoki, Y. Ohashi, S. Masuda, S. Ojima and N. Ueno, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 194508.
37. Y. Morikawa, *Phys. Rev., B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, **51**, 14802.
38. D. Vanderbilt, *Phys. Rev., B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, **41**, 7892.
39. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev., B*, 1991, **43**, 1993.
40. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev., B: Solid State*, 1976, **13**, 5188.
41. N. Kishimoto, H. Yamakado and K. Ohno, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 8204 and references therein.
42. M. Sogo, Y. Sakamoto, M. Aoki and S. Masuda, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 134704.
43. D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabrizio and G. Distefano, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 5761.
44. V. B. Engelkes, J. M. Beebe and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 14287.
45. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin and J. M. Tour, *Science*, 1997, **278**, 252.
46. X. Xiao, B. Xu and N. J. Tao, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 267.
47. M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura and K. Murakoshi, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 213104.
48. M. Kiguchi, S. Miura, K. Hara, M. Sawamura and K. Murakoshi, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 053110.
49. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
50. R. Hughbanks and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3528.

51. R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**, 601.

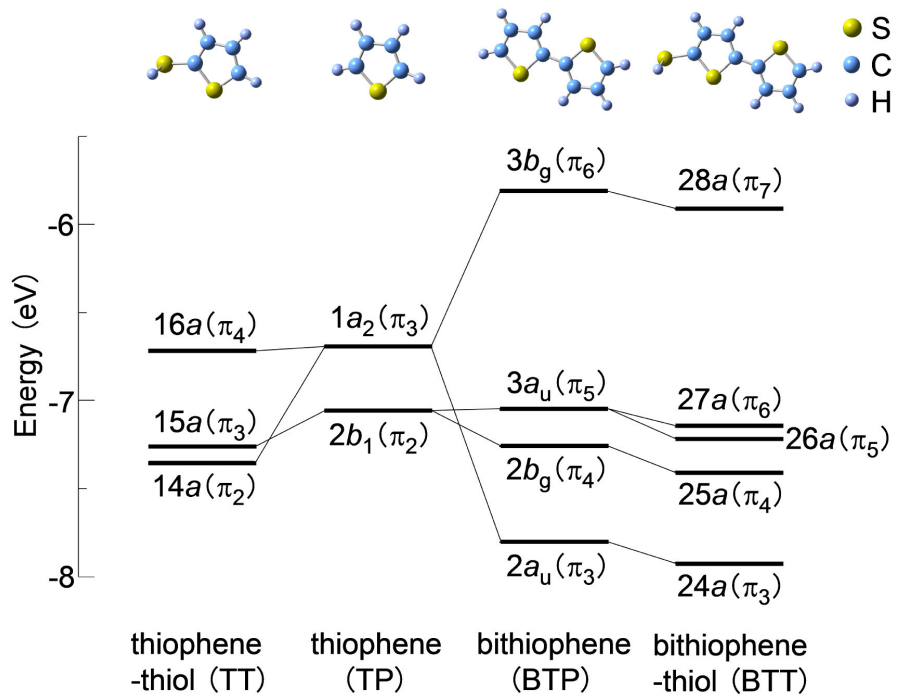


Figure 5.1 *ab initio* 計算 (B3LYP レベル) によって求めたチオフエン誘導体の孤立分子の占有高エネルギー領域のエネルギーダイアグラム.

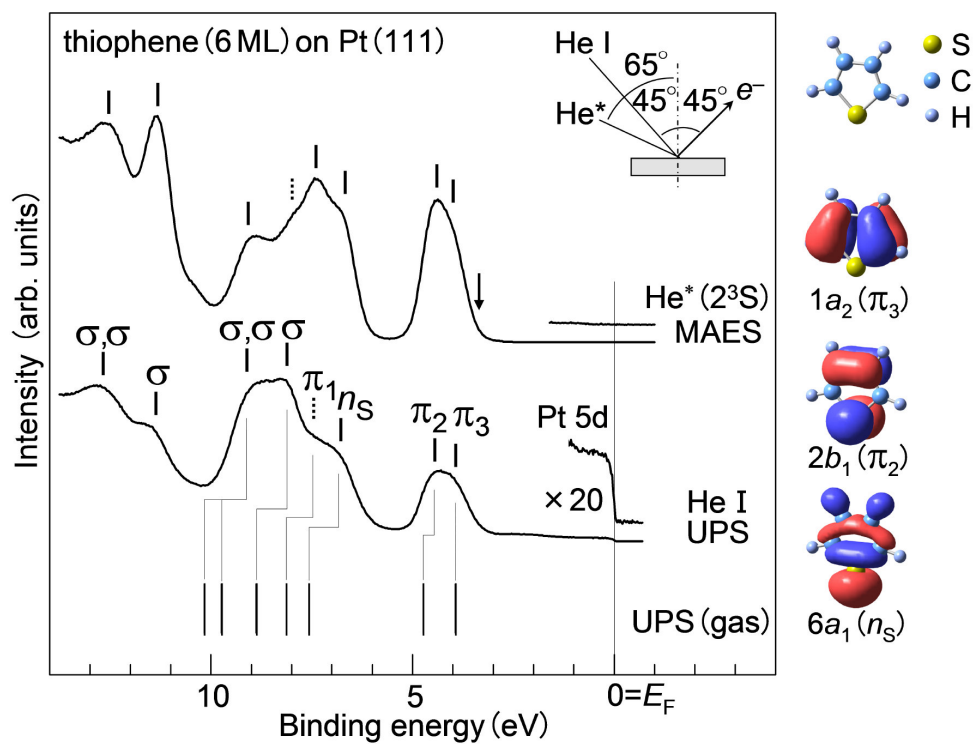


Figure 5.2 55 K で作製した Pt(111) 上 TP 多分子層 (~ 6 ML) の He I UPS と He*(2³S)MAES スペクトル, 及び He I UPS の気相 TP のエネルギー準位. (右図) *ab initio* 計算による MO の等密度図. 図中の矢印は電子放出の閾値を示す.

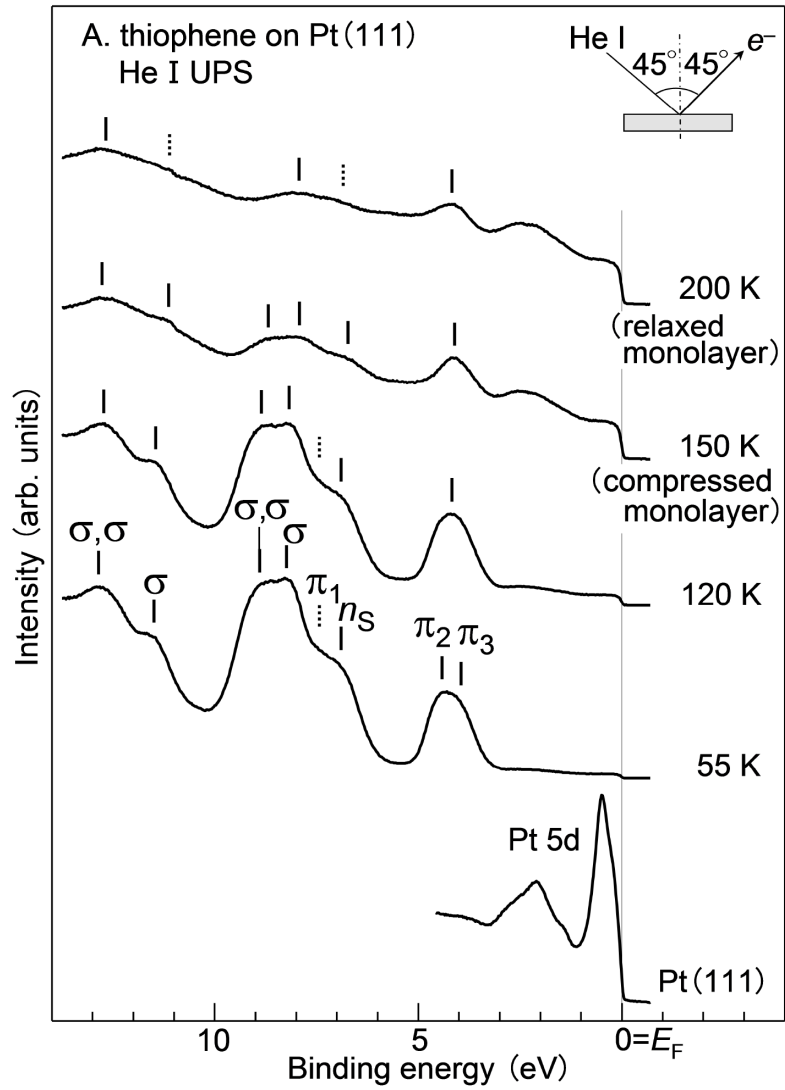


Figure 5.3(A) 55 K で作製した後、120-200 K に加熱した Pt(111) 上の TP 凝縮薄膜 (~ 6 ML) の He I UPS スペクトル。

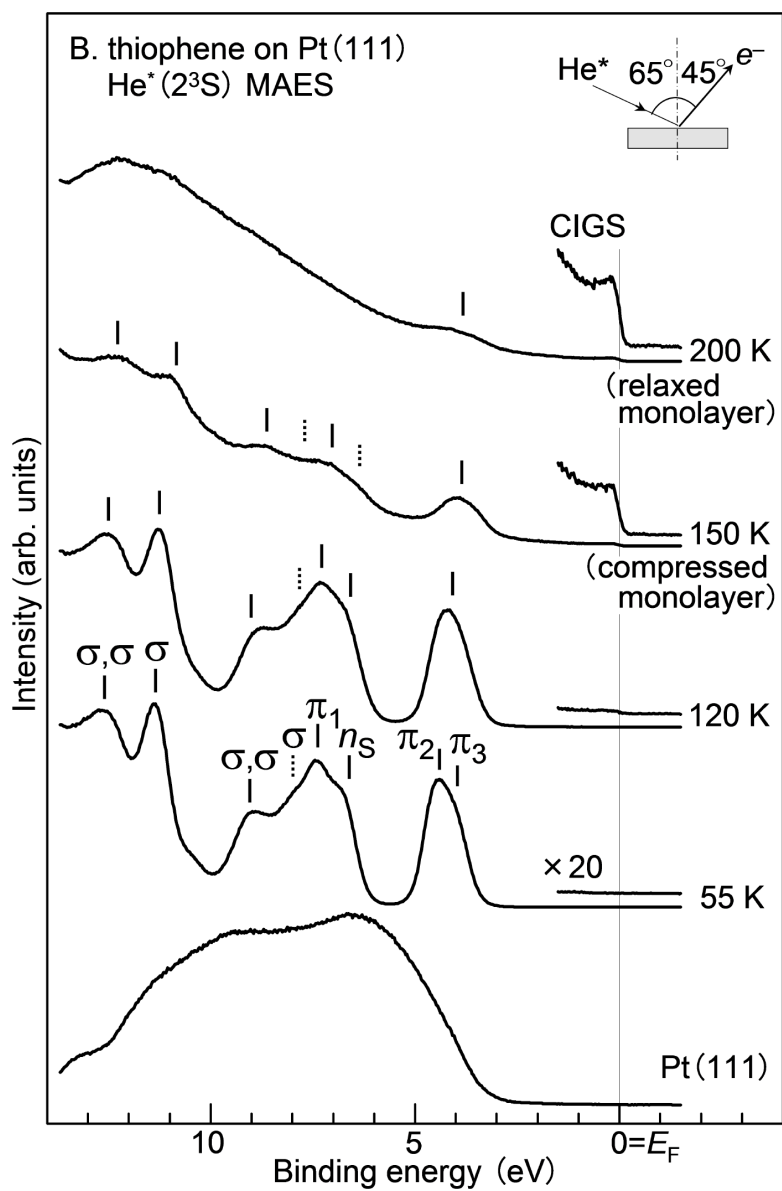


Figure 5.3(B) 55 K で作製した後、120-200 K に加熱した Pt(111) 上の TP 凝縮薄膜 (~ 6 ML) の He* (2^3S) MAES スペクトル。

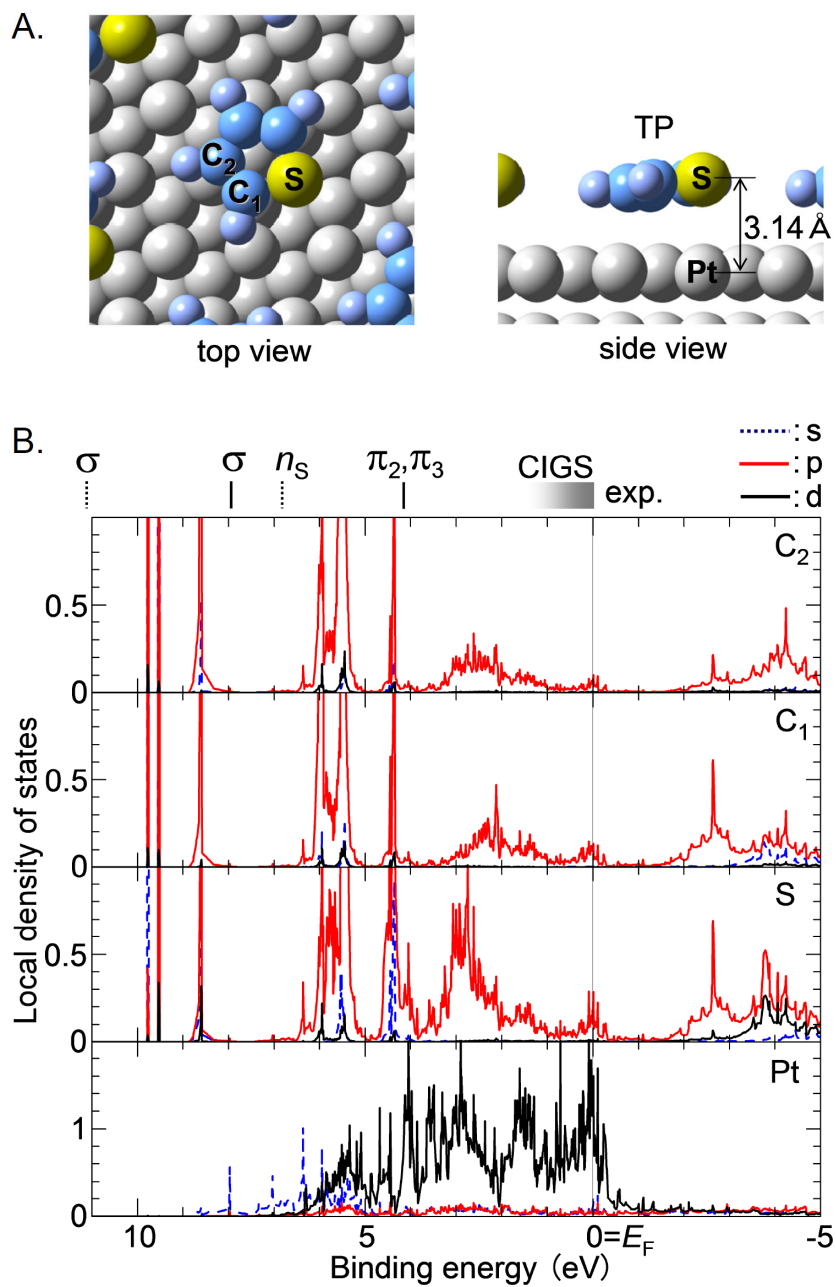


Figure 5.4 (A) トータルエネルギー計算による Pt(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R19.1^\circ$ -TP の構造, (B) Pt, S, C, 及び H の原子軌道に帰属した LDOS. 図上部に実測結果を示す.

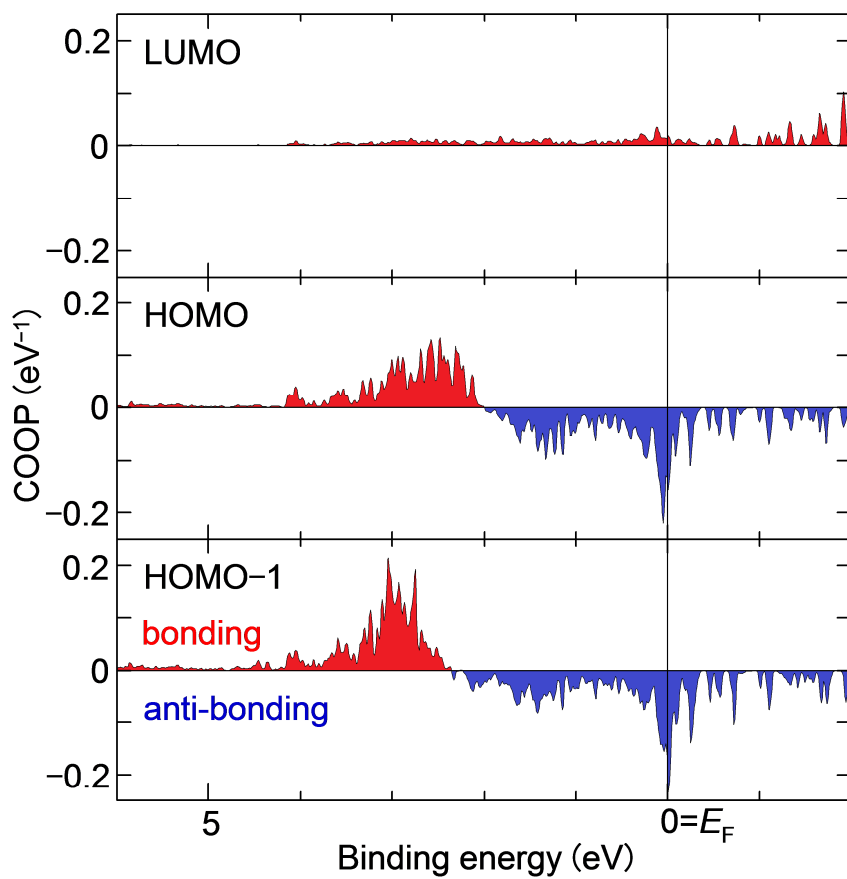


Figure 5.4 (C) Pt(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R19.1^\circ$ -TP 構造における COOP.
HOMO: TP の $1a_2(\pi_3)$, HOMO-1: TP の $2b_1(\pi_2)$ にそれぞれ対応する.

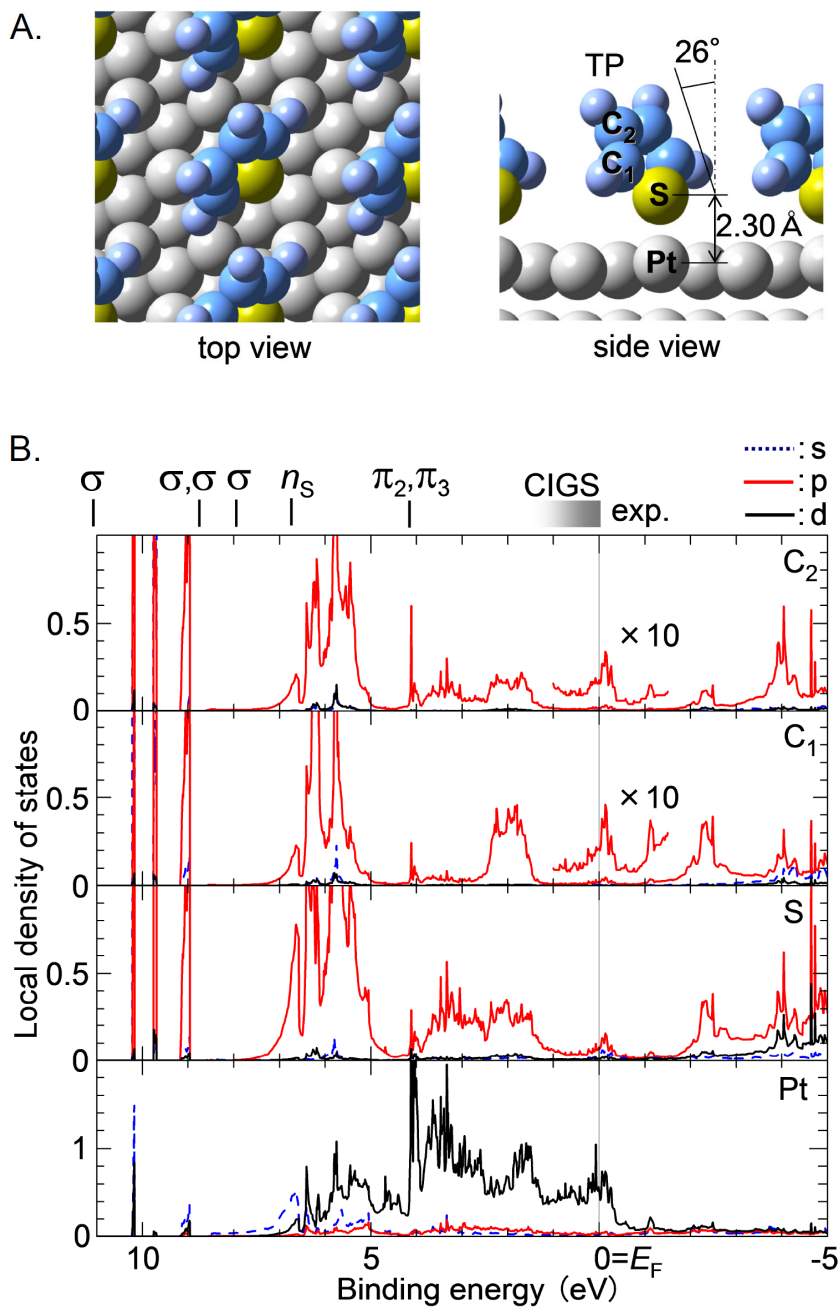


Figure 5.5 (A) トータルエネルギー計算による Pt(111)(2×2)-TP の構造, (B) Pt, S, C, 及び H の原子軌道に帰属した LDOS. 図上部に実測結果を示す.

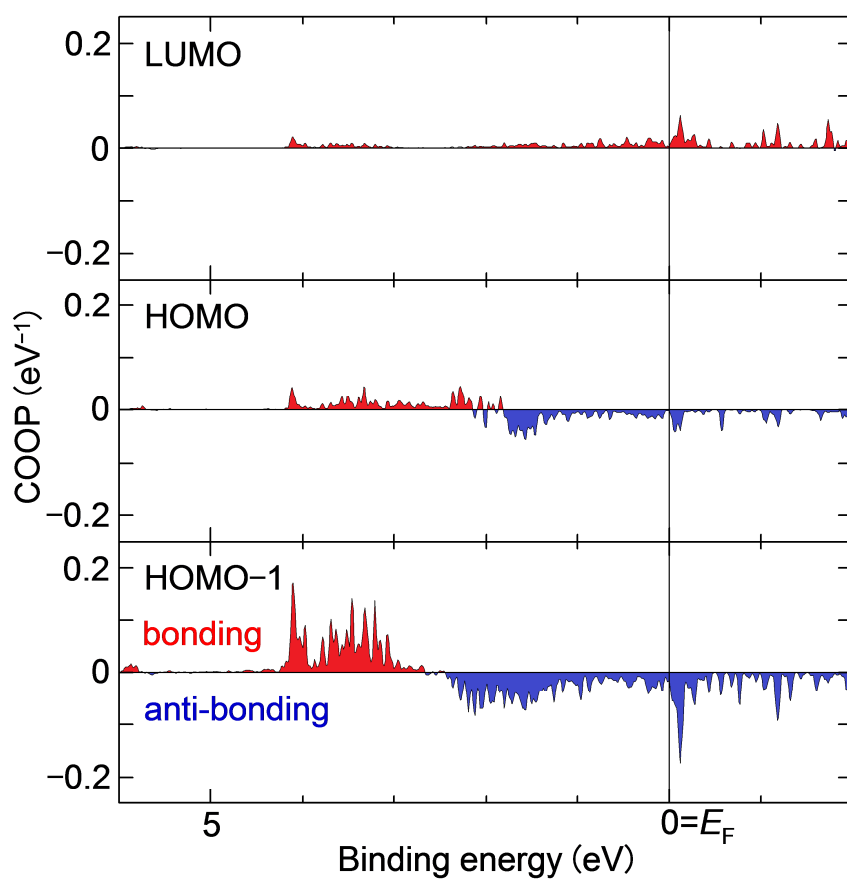


Figure 5.5 (C) Pt(111) (2 × 2)-TP 構造における COOP.

HOMO: TP の $1a_2(\pi_3)$, HOMO-1: TP の $2b_1(\pi_2)$ にそれぞれ対応する.

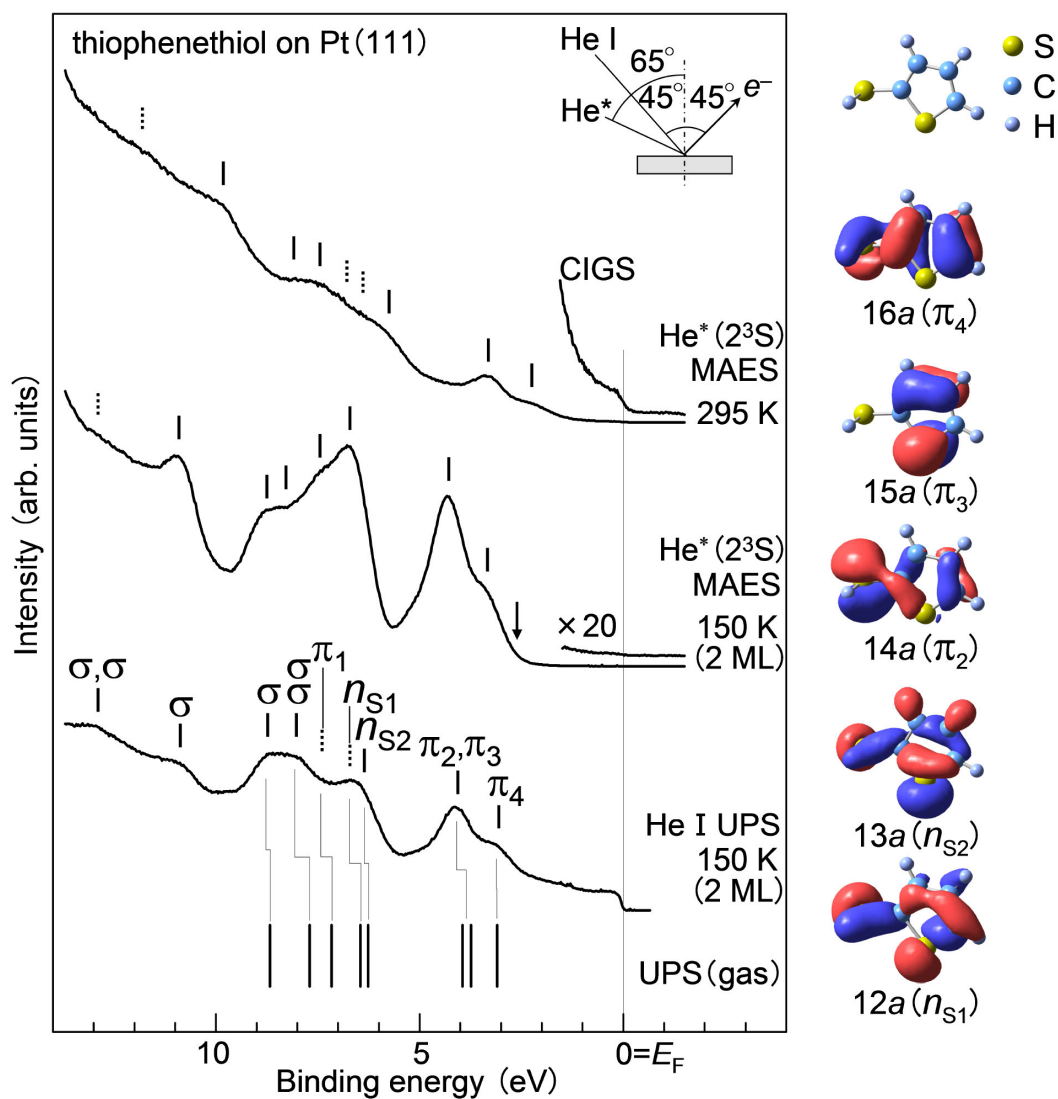


Figure 5.6 150 K で作製した Pt(111) 上の TT 凝縮層 (2 ML) の He I UPS と He* (2^3S) MAES スペクトル, 及び 295 K での Pt(111) 上の TT 単分子層の He* (2^3S) MAES スペクトル. (下図) He I UPS による気相 TT のエネルギー準位と, (右図) *ab initio* 計算による MO の等密度図. 図中の矢印は電子放出の閾値を示す.

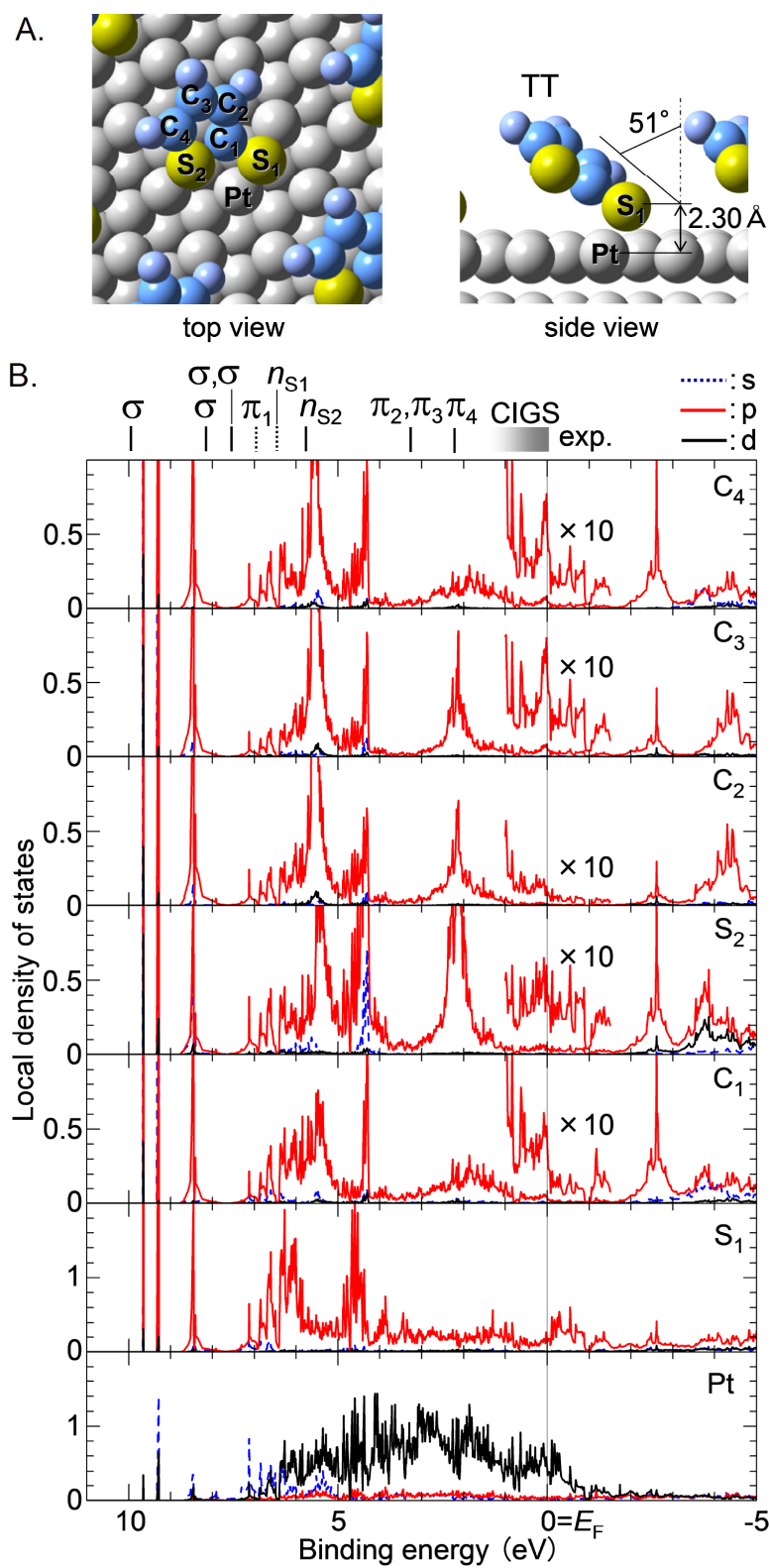


Figure 5.7 (A) トータルエネルギー計算による Pt(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°-TT の構造, (B) Pt, S, C, 及び H の原子軌道に帰属した LDOS.

図上部に実測結果を示す.

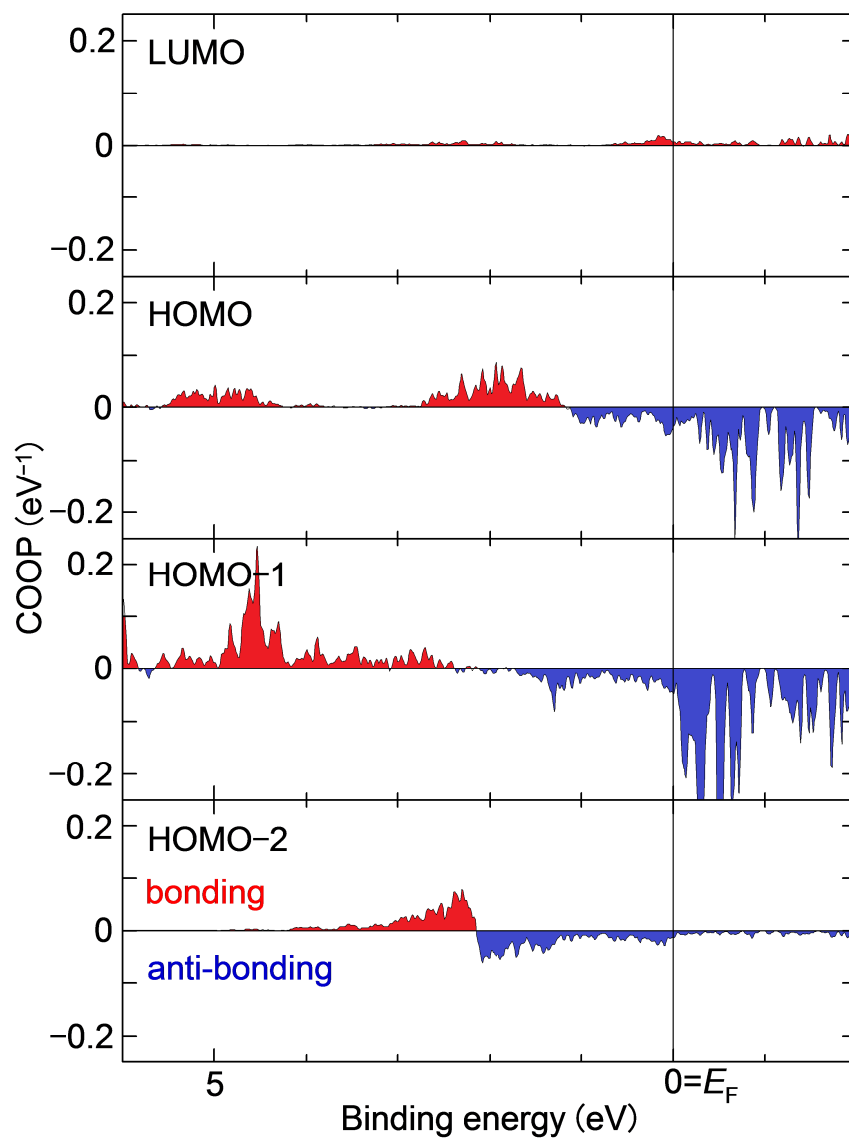


Figure 5.7 (C) Pt(111) ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) $R19.1^\circ$ -TT 構造における COOP.

HOMO: TT の $16a(\pi_4)$, HOMO-1: TT の $14a(\pi_2)$, HOMO-2: TT の $15a(\pi_3)$ にそれぞれ対応する.

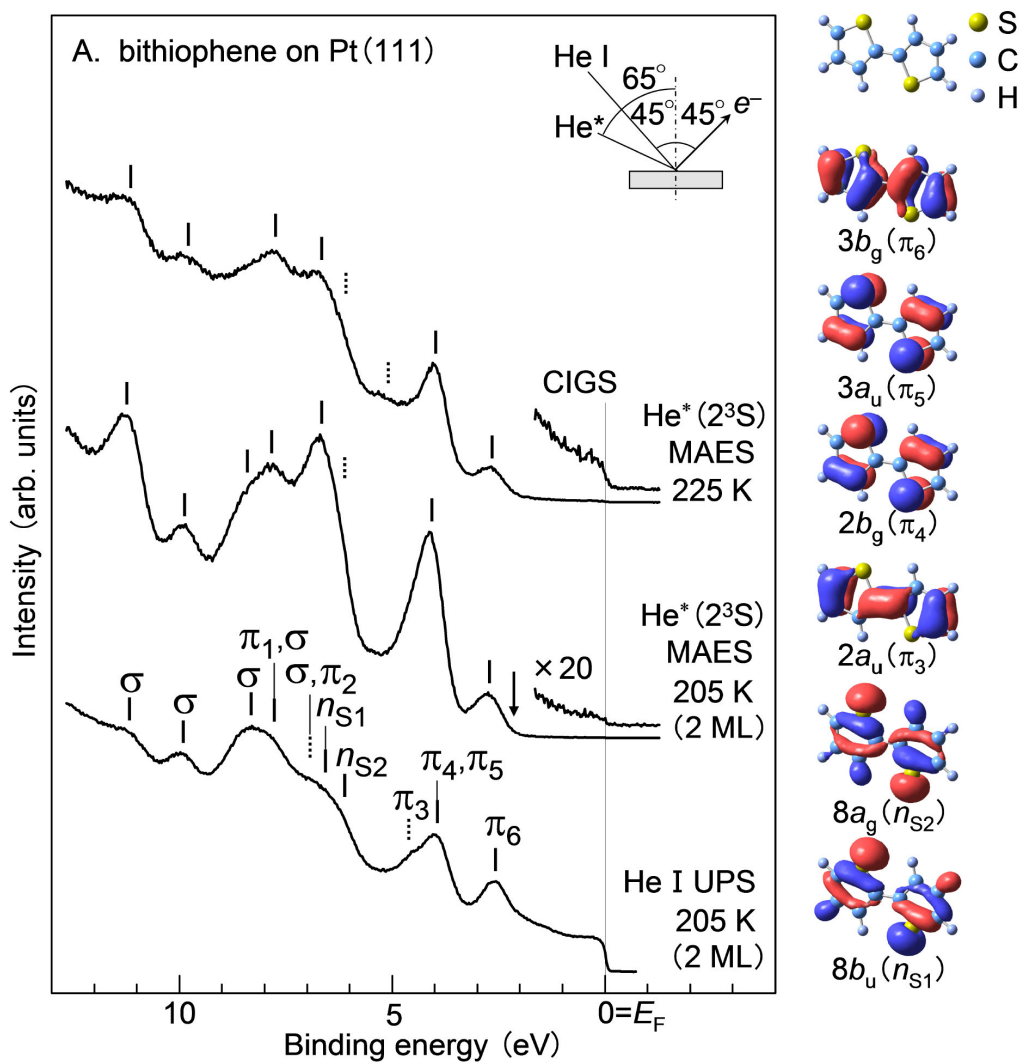


Figure 5.8(A) 205 K での Pt(111) 上の BTP 凝縮層 (2 ML) の He I UPS と He* (2³S) MAES スペクトル, 及び 225 K での Pt(111) 上の BTP 単分子層の He* (2³S) MAES スペクトル. (右図) *ab initio* 計算による MO の等密度図. 図中の矢印は電子放出の閾値を示す.

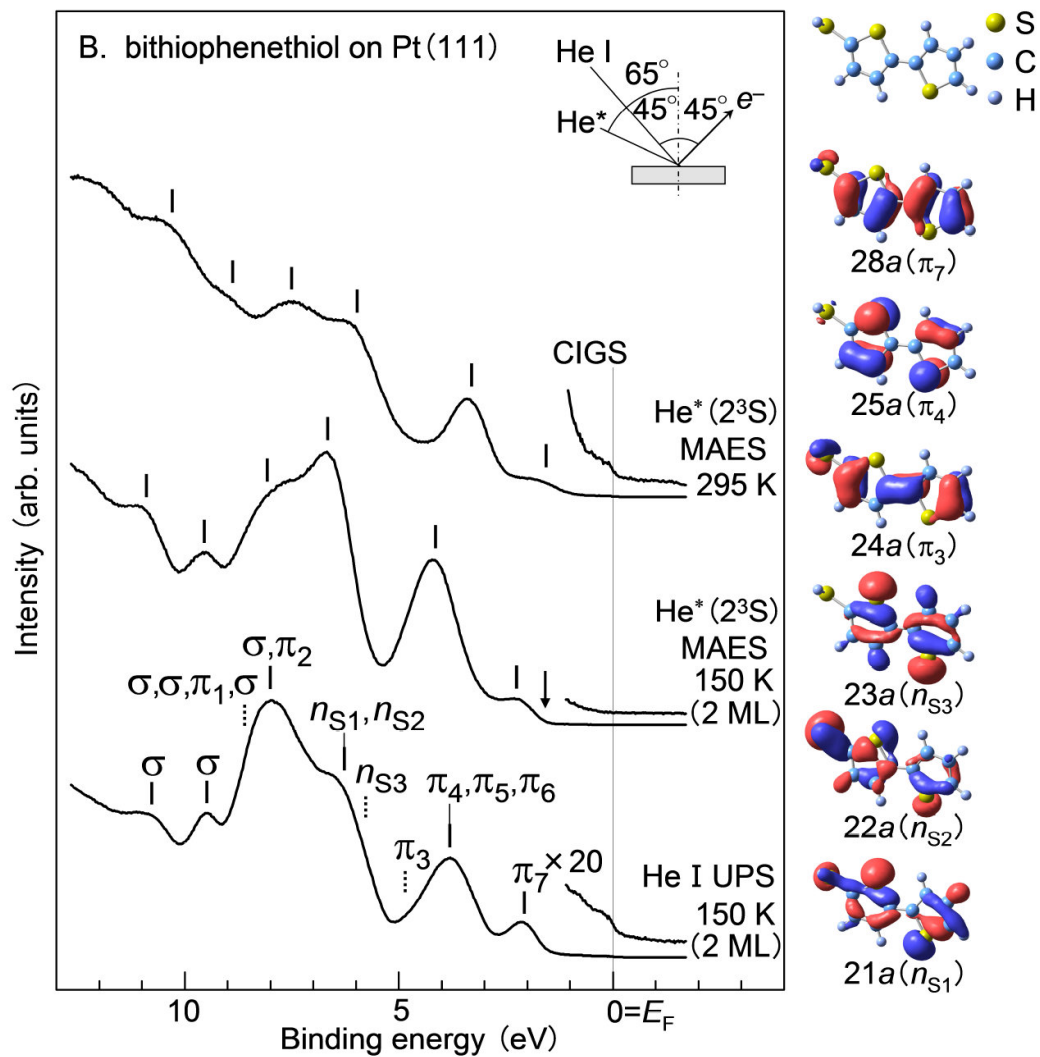


Figure 5.8(B) 150 K での Pt(111) 上の BTT 凝縮層 (2 ML) の He I UPS と He* (2³S) MAES スペクトル, 及び 295 K での Pt(111) 上の BTT 単分子層の He* (2³S) MAES スペクトル. (右図) *ab initio* 計算による MO の等密度図. 図中の矢印は電子放出の閾値を示す.

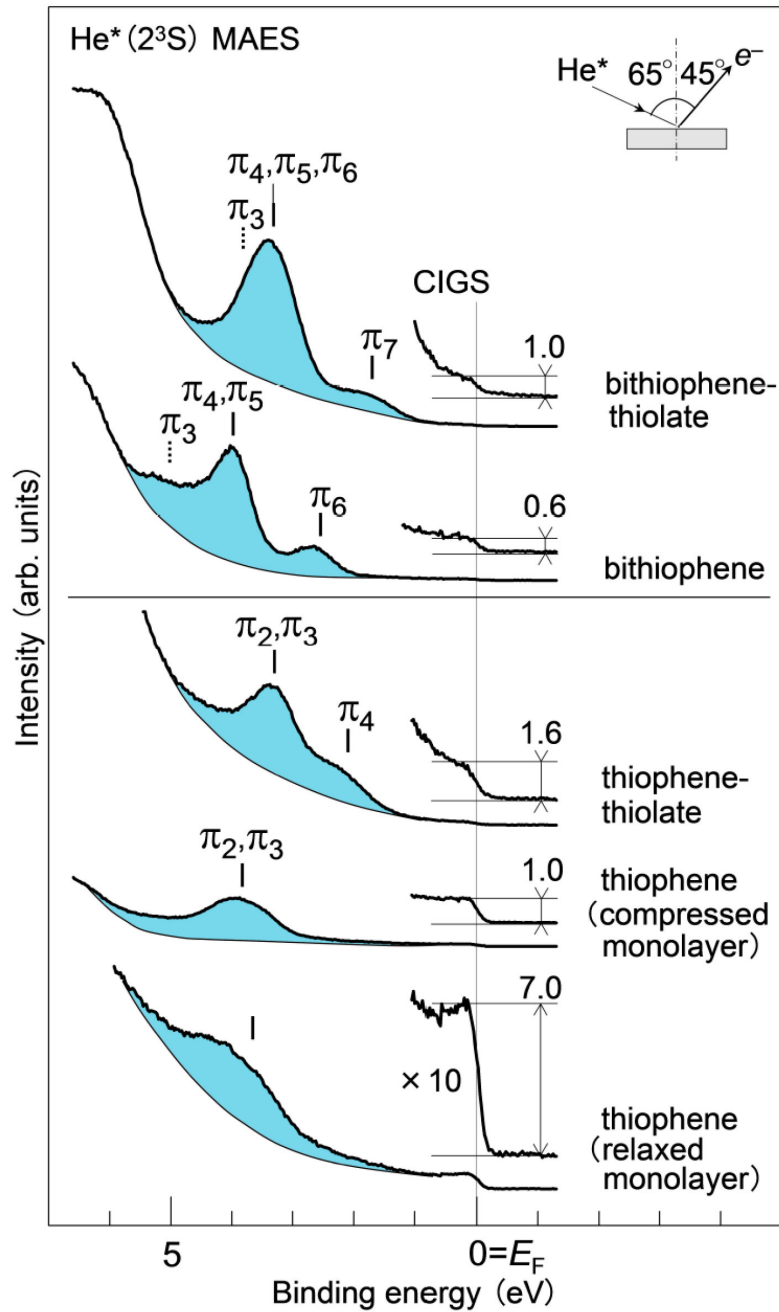


Figure 5.9 Pt(111)上の飽和状態にある化学吸着種の $\text{He}^*(2^3\text{S})$ MAES スペクトルの比較. 第1バンド(斜線部分)は, それに関する π MOの数を考慮し規格化した.

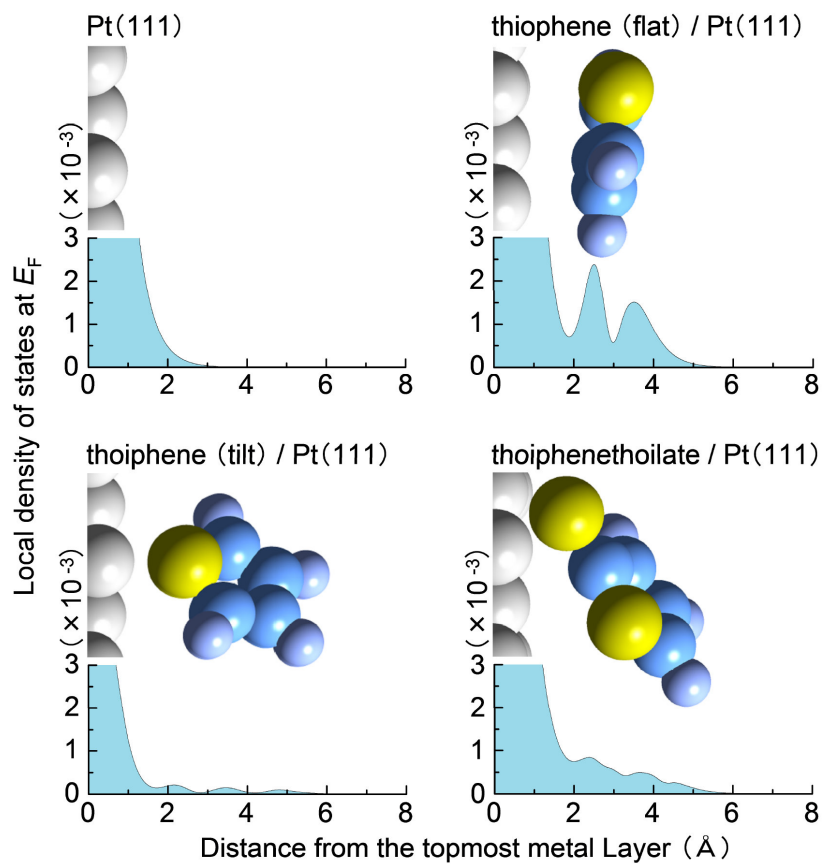


Figure 5.10 計算による, Pt(111)清浄面, Pt(111)上でほぼ横になった配向と傾斜した配向の TP, Pt(111)上の TT の E_F における Pt(111)最上層からの距離に依存した DOS.

第 6 章

Au(111)上カリウム添加ジベンゾペンタセン薄膜の 価電子構造

6.1 序論

金属表面上の有機薄膜の電気特性はその基礎的な理解のため、更には有機発光ダイオード(OLED)や有機太陽電池(OFSC)などの有機分子を用いたデバイスの構築への応用性^{1,4}が期待出来るために注目されてきた。この分野には解決すべき問題がある。1 つは、有機-金属相互作用により誘起される、特にフェルミ準位(E_F)近傍に出現するギャップ準位^{5,6}形成を制御することである。有機分子が金属表面に化学的に結合すると、つまり分子軌道と金属バンドが混成すると、誘起されたギャップ準位を介して金属の波動関数が有機薄膜へと染み出す。このため、このようなギャップ準位は界面における電気二重層の形成の原因となり、金属電極から有機層への電荷注入効率に影響する^{7,8}。一方、基板金属原子が有機薄膜中に拡散して(もしくは金属原子と有機分子を同時に蒸着して)有機金属錯体が形成される場合、ギャップ準位は膜全体に広がり、電荷注入効率だけでなく、膜の電気伝導度、膜内のバンドベンディング^{9,10}に重大な影響を与える。このため、ギャップ準位をエネルギー的、空間的に制御することは、半導体物理学におけるヘテロ結合¹¹の場合と同様に、有機-金属系の輸送特性の設計において重大な指針を与える。しかしながら、その実験的情報は不十分である。

本研究では、Au(111)基板上の1,2:8,9-dibenzopentacene(DBP)薄膜のカリウム(K)原子添加系を取り上げた。DBPは基本骨格にペンタセン構造をもち、その分子両端にベンゼン環を有する縮環芳香族化合物である。元々、ペンタセンやピセンなどの広い π 共役電子系をもつ縮環芳香族化合物は高い電気伝導特性を示すことから、電界効果トランジスタの有機活性層として用いられ¹²⁻¹⁴、デバイスとして高い機能特性を示している。これら有機半導体結晶はカリウム(K)原子などアルカリ金属を添加すると、1分子あたり、その空準位に奇数個の電子移動が生じ、超伝導転移するという側面をもつ。最近では、1995年にPalstraら¹⁵によってフラーレンのアルカリ金属添加系が38 Kでの超伝導転移が報告されて以来、三橋ら(2010年)¹⁶のピセン(転移温度: $T_c = 18$ K)、Wangら(2011年)¹⁷のフェナントレン($T_c = 5$ K)、久保園ら(2011年)¹⁸のコロネン($T_c = 15$ K)、そして、Xueら(2012年)¹⁹のジベンゾペンタセン($T_c = 33$ K)が報告されている。DBPのK添加錯体は、真空下での T_c が現在の最高温度である。この温度を超える新しい物質系の探索と、実験、理論両面からの機構解明が盛んに行われている。

このような電子物性を直接的に捉え解明するために、有機薄膜結晶についての電子分光測定による解析が盛んに行われている。K-ピセン²⁰やK-コロネン²¹の場合、K原子から空準位への電子移動によって、 E_F 近傍(HOMO-LUMOギャップ)に新しい状態が出現し、K原子の添加量に応じて構造変化することが報告されている。本研究室における、K-バソクプロイン(OLEDやOFSCの緩衝層として広く用いられてきた²²⁻²⁶縮環化合物)についての光電子分光測定によって、有機薄膜中のK原子の拡散の様子と、新たに出現したギャップ電子

準位の構造・空間分布特性との相関性が明らかとなっている。この E_F 近傍に出現する新しいギャップ準位は、有機薄膜内部へ拡散した金属原子が分子にインターカレートし、有機-金属錯体を形成することで誘起されるギャップ準位であるため、化合物(錯体)ベースのギャップ準位 (complex-based gap state: CBGS)²⁷ と呼ばれる。このギャップ準位が電荷輸送や超伝導転移をはじめとする機能特性に直接的に係わる。

本研究での目的は2つある。1つはCBGS生成機構の解明である。我々はDBP薄膜のK蒸着量に依存したUPSとMAES測定から、K-DBP錯体成長とそれに連動するCBGS形成には4フェーズが存在することを見出した。もう1つは、CBGSの電子構造的な特性を明らかにすることである。これはUPS、MAESスペクトルの解析に加えて、第一原理DFT計算を結晶成長過程の各フェーズに適用し、構築されるCBGS構造の特徴と起源を明らかにし、更には超伝導との関係性について考察した。

6.2 実験

実験は超高真空分光装置²⁸²⁹ (base pressure: 1×10^{-10} Torr) を用いて行った. Au(111)基板は Ar⁺イオンスパッタと加熱(800 K)を繰り返し清浄化した. 清浄面では, オージェ電子分光の精度の範囲内で不純物がないことを確認した. DBP は東京化成製の市販品をそのまま用いた. DBP 薄膜は, 室温の Au(111)基板に, 石英セルに入れた DBP を加熱し蒸着により作製した. 薄膜の膜厚と蒸着速度(0.1 Å / min.)は水晶振動子膜厚計でモニターした. Au(111)上ペンタセンの膜成長についての STM 測定の報告³⁰に基づき, 1 分子層単位(ML)を 2.6 Å とし膜厚を見積もった. カリウムの蒸着には, アルカリメタルディスペンサー(SAES Getters 社)を用いて, 5 A 程度の一定の電流を流して蒸着した. アルカリメタルディスペンサーには, カリウムクロム酸塩(K₂CrO₄)が封入されており, 800 K 程度に達すると K₂CrO₄ の還元反応が起こり, カリウム原子が放出される. この方法で純度の高いカリウム原子を得ることができる. 蒸発速度は流す電流に対する再現性が高いため, 蒸着毎での速度を一定に保つことが出来る. UPS スペクトルは He I 共鳴線($h\nu = 21.22$ eV), MAES スペクトルは He* (2³S, 19.82 eV) をそれぞれ用いて測定した.

6.3 第一原理計算

計算は、第一原理分子動力学法プログラム STATE (Simulation Tool for Atom TEchnology)³¹ を用いて行った。STATE は密度汎関数法に基づき、交換相関エネルギーには Perdew らの一般化密度勾配近似 (GGA) を基礎とする Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)³² を用いた。全ての擬ポテンシャルはスカラー相対論的な原子計算結果を元に生成した。H 1s, C 2p, 及び, K 4s のように比較的局在した状態に対しては Vanderbilt によるウルトラソフト擬ポテンシャル法³³ に従って擬ポテンシャルを作成した。系の価電子状態は平面波基底で展開し、波動関数および電子密度に対するカットオフエネルギーはそれぞれ 25 Ry, 225 Ry に設定した。計算に用いた構造の詳細は 6.4.3 節で述べる。Brillouin ゾーンを 3 次元的に一様メッシュで分割し、 $3 \times 3 \times 6$ の 54 点の k 点サンプリングを行った。このような条件の下、K-DBP 錯体の CBGS の電子構造を明らかにするために、projective density of states (PDOS), crystal orbital overlap population (COOP),^{34,35} layer resolved density of states (LRDOS) を計算した。

6.4 結果と考察

6.4.1 Au(111)上の DBP 薄膜

Figure 6.1(a)に室温で作製した Au(111)上の DBP の単分子層 (0.8 及び 1.6 ML) と多分子層 (10 ML) の He I UPS スペクトルを示す. 横軸は基板のフェルミ準位 (E_F) を基準とした結合エネルギー (E_B) を示し, 縦軸は放出電子強度を示す. また, DBP 孤立分子について, C_{2h} 対称性を仮定した B3LYP レベルの *ab initio* 計算による MO エネルギー準位 (π 軌道: 赤, σ 軌道: 黒) と MO の等密度図を示す. 基板のバンド (E_F 直下の sp バンドと高 E_B 側の 5d バンド) は DBP の暴露とともに減衰し, DBP 由来のバンドが出現した. 多分子層では a-d バンドが $E_B = 1.1, 2.4, 3.4,$ 及び 4.1 eV に観測された. バンドの相対強度やエネルギー間隔は, シリコン酸化膜上における DBP の UPS スペクトル³⁶ とよく一致する. MO 計算から, a バンドは最高占有 MO の $8b_g$ (HOMO) の π MO, b-d バンドはそれぞれ $7b_g + 7a_u, 6a_u, 6b_g$ の π MO に帰属される. $E_B = 5-7.5$ eV のブロードな構造も主に π MO に, それより高 E_B の構造は σ MO に帰属される. DBP は気相での光電子スペクトルの報告はないが, バルクではペンタセンとよく似た電子構造 (HOMO 近傍) を示すことが知られている³⁶. ペンタセンの気相の測定結果からも a-d バンドの帰属は妥当であると考えられる³⁷⁻³⁹. 膜厚の増加に伴う価電子バンドのエネルギーシフトは小さいことから, 単分子層と多分子層での電子状態は類似しており, 基板との相互作用は小さいことを示している. 2次電子カットオフから見積もった仕事関数は Au(111) が 5.7 eV, 単分子層が 4.4 eV である. Au(111) と単分子層との間の真空準位シフトは 1.3 eV であり, dipole layer が形成されていることを示す. Au(111) 上のペンタセンでも同様の報告 (0.9 eV) がある⁴⁰. その後の真空準位シフトは穏やかであるため, DBP のバルク中でのバンドベンディングは小さい. 多分子層の電子放出の閾値は E_F 下の 0.7 eV であり, これは Au(111) から DBP 薄膜へのホール注入障壁に該当する. 単分子層以下では, a バンド近傍の高 E_B 側には微細構造が観測された (Figure 6.1(a) 右上). a バンドの高 E_B 側に a1 と a2 が観測されており, それぞれのエネルギー差は $\Delta E_{a-a1} = 160$ meV, $\Delta E_{a1-a2} = 180$ meV である. この特徴は, 55 K でのペンタセン超薄膜 / HOPG における高分解能 He I UPS 測定でも報告されており^{41,42}, HOMO ホール-分子振動カップリング⁴³⁻⁴⁶ に基づくことが示されている. 更に, ペンタセンの微細構造には隣接する分子との相互作用 (電荷ホッピング機構) も重なった複雑な電子状態であることが示唆されている. しかし, Au(111) 上のペンタセンの HOMO における微細構造は観測されていないことから⁴⁰, これは DBP 特有の電子物性である. 有機デバイスとしての電荷輸送機構 (ホッピング伝導) の重要な要素と考えられるため, 今後の研究の進展が期待される.

E_F 近傍における局所電子状態と暴露量に依存した電子構造変化をより詳細に明らかにするため, He* (2^3S) MAES スペクトルを測定した (Figure 6.1(b)). Au(111) 基板では, He* (2^3S)

原子の共鳴イオン化(RI)とオージェ中和(AN)を経た脱励起に基づくブロードな構造が観測された。 E_F 直下の弱いバンドは脱励起競争過程でのペニングイオン化(PI)に基づいている⁴⁷。 DBP の暴露により Au(111)表面が覆われてゆくと、 RI + AN 過程が抑制され、 PI 過程が支配的になっている。 単分子層と 2 分子層を比較すると、 価電子バンドの E_B にはほとんど変化がないことから、 基板に直接接合した DBP とバルクの DBP の電子状態にほとんど差はなく、 基板と DBP との間の相互作用は小さい。 submonolayer と単分子層では、 a バンドより低 E_B 側に新たなバンド a' が観測された。 DBP バルクの EELS 測定^{36,48} より見積もられた HOMO-LUMO のエネルギーギャップは 2.0 eV であり、 LUMO は E_F より低 E_B 側に存在する。 このため、 a' バンドは基板に直接結合した DBP の HOMO と Au(111)の sp バンドとの相互作用によって誘起された準位 (Chemisorption-induced gap state: CIGS) である。

6.4.2 K 添加 DBP 薄膜

DBP 薄膜に K 原子を蒸着すると、 E_F 近傍に新しい状態が観測され、K 原子蒸着量に依存して構造変化した。この状態の変化を詳細に検討し、後述のように、DBP 1 分子に対する K 原子の化学量論比をスペクトルから見積もった。Figure 6.2(a)に Au(111)上の DBP (~ 10 ML) 薄膜の室温における K 原子蒸着量依存 He I UPS スペクトルを示す。それぞれの K 原子を蒸着したスペクトルは、K 原子の化学量論比 $x=0.5, 1, 2, 3,$ 及び 3.5 に対応している。K 原子を蒸着すると、Au(111)上の DBP submonolayer の場合とは描像の異なり、新たなギャップ準位 (gap state: GS) である GS-1, GS-2, 及び GS-3 バンドが E_F と HOMO との間の領域に出現した。K 原子の蒸着量に依存して、ギャップ準位の数、バンド強度、及び E_B 変化が観測された。これら 3 つのギャップ準位は、DBP 薄膜内部への K 原子の拡散によって形成された有機-金属錯体 (有機金属化合物) に由来する。同様のギャップ準位は K-ピセン,²⁰ K-コロネン,²¹ K-バソクプロイン⁴⁹ などの縮環芳香族化合物の K 添加系の電子分光測定でも報告されている。これらは、有機分子と金属原子との相互作用に基づく現象であり、化合物ベースのギャップ準位 (complex-based gap state: CBGS)²⁷ に帰属される。

E_F 下に出現する CBGS の起源を調べるため、K 原子がインターカレートした DBP のバルクを仮定して、第一原理 DFT 計算を行った。計算条件や解析結果の詳細は 6.4.3 節で述べる。K 原子の化学量論比を $x=1, 2, 3,$ 及び 3.5 と仮定して計算した結果によると、CBGS は K 4s から DBP の空準位への電子移動によって、3 種類に大別される電子占有状態に由来することが示された。 $x=1$ のとき、1 つの電子が K 原子から DBP の LUMO へ移動し、half-filled 状態を形成する。一方で、HOMO はこの電子占有によって変調され、 E_B が変化する。その結果、HOMO 由来の GS-1 と LUMO 由来の GS-2 がそれぞれ新たに形成されると考えられる。 $x=2$ になると、LUMO にはもう 1 つの電子が占有し、満たされる。K 原子のインターカレートが進行し $x \geq 3$ に達すると、満たされた LUMO の更に上の空準位にも電子占有し、GS-3 が出現する。

K 原子蒸着時間に依存したスペクトル変化について、CBGS のバンド強度と E_B シフトに注目した詳細な追跡により、K-DBP 錯体の形成過程は 4 つのフェーズに別けられる。Figure 6.2(b)に He I UPS スペクトルによる、 E_F 近傍の K 原子蒸着時間依存のバンドエネルギーダイアグラムを示す。Figure 6.2(a)と(b)より以下の所見が導かれる。

(1) フェーズ 1 では、低仕事関数の K 原子の影響により、DBP のバンド a や b などの価電子バンドは一様に高 E_B 側へシフトしている。K 原子の蒸着量の増加に伴い、DBP 本来の HOMO に該当するバンド a の強度が徐々に弱くなり、蒸着時間が 25 分に達する段階で消失した。一方、GS-1 バンドと GS-2 バンドの 2 つの新たなギャップ準位がそれぞれ 1.9 と 0.8 eV に同時に出現した。両 CBGS は同調的にバンド強度が増加し、バンド a が消失する段階で GS-1 バンドが 2.1 eV へ高 E_B シフトした。これらは、DBP 薄膜内部へ拡散した K 原子の量が化学量論的に DBP 分子と等しくなり、全ての DBP 分子に K 原子がインターカレートし

て K_1 DBP 錯体が形成されたことを示している。 K_1 DBP 錯体の UPS スペクトルでは、電子放出の閾値が E_F 下の 0.2 eV であり、絶縁体的(半導体的)な電子状態である。

(2) フェーズ 2 では、GS-1 と GS-2 バンドはエネルギー間隔を 1.3 eV に固定したまま、強度が大きく成長した。このフェーズでは、 K_2 DBP 錯体の形成過程に移行している。 LUMO への更なる電子移動と、最終的には満たされた状態になることを反映して、GS-1 と GS-2 バンドは 2.8 と 1.5 eV へそれぞれ大きく安定化し、 K_2 DBP 錯体が形成されたことを示す。また、GS-1, GS-2, 及び他の価電子バンドは、これ以降の蒸着では変化が観られなかった。ここでの電子放出の閾値は 0.7 eV であり、フェーズ 1 の場合より価電子帯と伝導帯のギャップが広き、絶縁体的な性質が進行していると考えられる。

(3) フェーズ 3 では 3 番目の CBGS である GS-3 バンドが E_F 下の 0.6 eV に出現した。 K 原子の蒸着量の増加に伴い GS-3 バンドの強度は増加するが、以前のフェーズまでにおける CBGS の成長率は観測されず、弱い構造である。このことから、LUMO への電子占有の場合と同じ描像で空準位への電子移動が起こっているが、 K_2 DBP 形成段階まで観られた程の大きな電子移動量はないことを示している。また、このフェーズ末時点で K_1 DBP(フェーズ 1)の蒸着時間の約 3 倍に達している。

(4) フェーズ 4 では、K 原子の蒸着で GS-3 バンドは僅かに成長した。しかしながら、蒸着時間がおおよそ $x=3.5$ に該当する時点で GS-3 バンドの成長が止まり、これ以降の蒸着ではスペクトルに変化は観られなかった。したがって、K 原子の DBP 薄膜内での拡散量が飽和状態に達したことを示し、DBP 1 分子に対する K 原子のインターカレート数は最大で 3.5 であることを示唆する。この組成比は超伝導転移が報告されている $K_{3.45}DBP^{19}$ に非常に近い値である。ここで見積もられる電子放出の閾値は E_F 下 0.1 eV と小さくなるが、薄膜の電子構造としては依然としてギャップが存在した状態である。

Figure 6.2(c)に UPS と平行して測定した $He^*(2^3S)$ MAES スペクトルを示す。MAES で観測された 3 つの CBGS は UPS スペクトルの結果とよく似ている。一連の K-DBP 錯体の形成フェーズを通して K 原子の 4s バンドが E_F 近傍に観測されていない。また、UPS スペクトルと同様に $x=3.5$ に達するまで GS のバンド強度は変化(成長)し続けて、その後は変化が観測されなくなった。MAES は表面の電子状態のみを選択的に観測するため、蒸着された K 原子は薄膜表面で凝集、滞留することなく薄膜内部へ拡散していることを示す。更に、GS のバンド強度変化や E_B シフトが UPS スペクトルとほぼ同調しているため、少なくとも薄膜表面とその下の深さ 10 Å 程度までは一様に K 原子が拡散し、同じ化学量論比の K-DBP 錯体が形成されていることを示している。MAES スペクトルで観測された GS-3 バンドの強度は GS-1 と GS-2 バンドより相対的に大きい。MAES のスペクトル強度には表面最外層での波動関数の空間分布を大きく反映する。そのため、GS-3 バンドを構成する波動関数は真空方向へ大きく張り出していることを示し、その電子構造は他の CBGS と違い、特異的である。本実験ではいずれのフェーズでも E_F 直下にはバンドギャップが観測され、絶縁体的な電子構造であった。この描像は K-ピセンや K-コロネン系と同じであり、理論研究からは

Mott-絶縁⁵⁰⁻⁵²であることが示唆されている。Mott-絶縁とは、単位胞あたりの電子占有数が奇数個の場合、バンド理論では金属的な電子構造となるが、強い電子相関効果が働くことで、電子が原子あるいは分子上に局在化し、絶縁体的な電子構造になることを言う。

6.4.3 DBP と K-DBP 錯体の第一原理計算

K-DBP 錯体の各フェーズにおける E_F 近傍に形成される CBGS の電子構造とその起源について考察するため、第一原理 DFT 計算を行った。DBP のバルク及び単結晶等に関する構造解析実験の報告はないため、Figure 6.3(a)に示すような縮環芳香族化合物系で典型的な結晶構造である Herringbone 構造を仮定した。これは、細長い短冊型の分子で形成され、単位結晶格子では短冊の重なり合いが2つのほぼ直交する方向の集団を組み合わせた構造をとる。ペンタセンをはじめ、テトラセン、アントラセンなどのアセン系材料やオリゴリオフエン系など棒状形態の分子は Herringbone 構造結晶⁵³を形成することが多い。DBP は分子構造にペンタセン骨格をもつため、バルクのペンタセンについての X 線構造解析結果^{54,55}を参考に、単位格子に異なる2つの DBP 分子を配置した。ペンタセンの単位格子体積を初期値として、分子層方向 (a, b 単位ベクトル方向) へ体積を5%ずつ拡張し、各単位格子体積で構造緩和させた後に全エネルギーを計算する過程を重ね、最安定エネルギーを与える単位格子定数を仮定した。K_xDBP 錯体 ($x = 1, 2, 3$, 及び 3.5) については、K₃ピセンの報告¹⁶を参考に K 原子をスタックした DBP の分子平面間に配置し、DBP の場合と同じ手順で単位格子定数を仮定した。本計算で採用した単位格子定数は DBP では $a = 6.87 \text{ \AA}$, $b = 8.52 \text{ \AA}$, $c = 17.86 \text{ \AA}$, $\alpha = 77.11^\circ$, $\beta = 87.78^\circ$, $\gamma = 84.71^\circ$ であり、K_xDBP では $a = 7.14 \text{ \AA}$, $b = 8.87 \text{ \AA}$ とした。K_xDBP の各フェーズ ($x = 1, 2, 3, 3.5, 4$, 及び 5) における錯体形成による安定化エネルギーは、 $x = 3$ 及び 3.5 でほぼ最大となり、それ以上の化学量論比を仮定して計算した場合は不安定化する傾向となった。

Figure 6.3(b)には DBP と K_xDBP ($x = 1, 2, 3$, 及び 3.5) について、DBP の状態密度で投影した E_F 近傍の状態密度 (projected density of states: PDOS) を示す。加えて K sp 由来の PDOS も併せて示す。また、比較を容易にするため、UPS での実測結果を各 PDOS の上部に示す。DBP について、 E_F 下の 1.1 eV の独立した構造は HOMO に対応し、それより高 E_B 側の 1.8 から 3.0 eV の構造は、低 E_B から順に b(HOMO-1, HOMO-2), c(HOMO-3), d(HOMO-4) バンドに対応している。一方、 E_F の上の独立した構造は LUMO に対応し、更にその上には複数の準位が互いに近接し、混ざり合った状態の空準位が存在する。

K_xDBP について、各 x のフェーズにおける計算結果は、UPS と MAES スペクトルで予測された K 原子の化学量論比での CBGS バンドの数 (GS-1, 2, 3) や E_B シフトの特徴をよく再現する結果となった。K₁DBP フェーズでは、スタックした DBP 分子間にインターカレートした K 原子の 4s 電子が LUMO へほぼ1個移動し、半分満たされた状態になった結果、GS-2 が E_F 直下に出現した。1個の電子がほぼそのまま LUMO に流れ込むという非常に大きな電子構造の変化による影響で、LUMO だけでなく、 E_F 近傍の価電子状態も大きく影響を受けた。その結果、GS-1 に対応する緩和された HOMO が生成された。このフェーズでは E_F 直下に GS-2 の構造があることから、K₁DBP では金属的な電子状態となっているが、実験で観測された GS-2 バンドの形状では絶縁体的である (Figure 6.2(a)参照)。今回の様な系の E_F 近

傍の電子状態における, 平均場理論(一体近似)による DFT 計算の再現性(妥当性と限界)については 6.4.4 節で言及する.

K_2 DBP フェーズでは, LUMO に電子がほぼ 2 個占有するため閉殻に近い電子構造となり, GS-2 をはじめ他の価電子状態も大きく安定化した結果, 価電子帯と伝導帯との間で広いエネルギーギャップが出現し, 実験結果を再現する結果となった. K 原子のインターカレート数が K_3 DBP フェーズまで進行すると, E_F 直下に 3 番目の CBGS が出現した. この CBGS 構造は LUMO+1, LUMO+2, 及び LUMO+3 が混成した状態であり, この準位にも電子が 1 つ入り, 部分的に満たされた状態になっている. このフェーズでも K_1 DBP フェーズの場合と同様に金属的な電子構造を示した. この電子構造は $K_{3,5}$ DBP フェーズでもほぼ同じであり, トータルで 3.5 個の電子が DBP 1 分子に占有し, GS-3 に対応する混成準位には 1.5 個の電子が占有した状態となった.

CBGS の電子構造的な特性について考察するため, Figure 6.4(b)に, K_3 DBP フェーズにおける最表面分子層とその上の真空領域について, 分子層中心から真空方向への距離に依存した層分解 DOS (layer-resolved density of states: LRDOS) の結果を示す. ここでは 1 層を 1 Å の厚みとした. GS-1, GS-2, 及びその他の価電子構造は真空領域に差し掛かったところ (8-9 Å) で急激に小さくなっており, 波動関数は分子層内部のみに広がっていることを示す. 一方, E_F 直下の GS-3 も弱くなっているが, 他の占有状態と比較してその構造は相対的にかなり大きく, 真空領域の遠方まで広がっており, 漸近的な減衰特性を示している. このような GS-3 構造の波動関数の大きな空間分布は MAES スペクトルの結果 (Figure 6.2(c)参照)とも対応する. GS-3 が生じるフェーズでの DBP π - K sp で構築される電子構造(相互作用の内容)を調べるため, K_3 DBP について crystal orbital overlap population: COOP (Figure 6.5) と local density of states: LDOS を計算した. COOP より, 3 つの CBGS はいずれも DBP π - K sp が混成した結果, 電子占有領域に正の重なり電子密度をもつことから, 結合性の電子構造となっている. これは, DBP 分子- K 原子の間には CBGS 生成時の軌道混成によって結合力が生じていることを示している. つまり, 錯体形成による安定化の原因が K 4s から DBP の空準位への電子移動に起因する静電相互作用的な安定化のみではないことを示している. その一方で, CBGS より高 E_B 側の占有価電子構造と K sp との間にはほとんど軌道混成はない. また, GS-3 は E_F を跨いで特に大きな正の重なり電子密度をもっていることから, DBP π (LUMO+1, +2, +3)- K sp の混成が GS-1 や GS-2 より遙かに大きいことを示している. 一般的に s 軌道は p 軌道などと比較すると相互作用に乏しく, 他の原子あるいは分子とは軌道混成し難い. しかし, 各 CBGS について, 原子軌道で投影した LDOS (示さない) の結果から, GS-3 の電子状態には K 原子の 4p 成分の寄与が GS-1 や GS-2 より大きい傾向にあり, これが K sp の混ざり込みを助長し, GS-3 では DBP π - K sp の混成が大きくなる原因となっていることが示唆される. MAES 及び LRDOS で示された GS-3 状態は真空側に大きな空間分布をもっていた. DBP 分子自体は電子を受け取り, 電気的にはアニオンとなっている. また, 奇数個の電子を受け取った場合は開殻系となることから, それらの要因で空間的に大きく

染み出した電子構造となる可能性も考えられる。しかし、本計算結果からは、K 原子は電子を渡すだけでなく、本来大きな空間分布をもつ K sp の混成が CBGS の形成に寄与し、GS-3 の空間分布特性の主要因であると考えられる。超伝導を考える場合、伝導帯の構造も重要な要素となる。GS-3 の、 E_F 直下、及びその上に存在する真空側へ大きく染み出している構造は、K-DBP 分子層間での伝導帯のバンドの重なりが大きいことを示唆する。これがキャリアとして機能することが超伝導転移するうえでの一つの要素と考えられる。

最近、有機物超伝導において、超伝導機構の解明が理論面でも盛んに行われており、電子-フォノンカップリングを主体に研究が展開されている。そこでは、分子内カップリング⁵⁶⁻⁵⁸の他、分子間カップリング⁵⁹、またそれらによる電気伝導特性⁵⁹についても理論計算により考察されている。Casula ら⁶⁰は K_3 ピセンの E_F における分子間フォノンモードについて計算し、伝導性にはピセン分子と K 原子との相互の寄与が重要であることを予測している。また、小杉ら⁶¹は、超伝導現象に直接的に係わる E_F 近傍の構造は、ピセンと K 原子との混成によるマルチバンドに由来し、K 原子軌道の寄与の重要性を示唆している。そのため、MAES の結果を含め、本計算で示した GS-3 バンドの電子構造特性は、K 添加縮環芳香族化合物の超伝導に重要な影響を及ぼしていると考えられる。

6.4.4 K-DBP 薄膜の電子構造と超伝導相

アルカリ金属を添加した有機物超伝導については C_{60} 系¹⁵を始め、研究が盛んに行われて来た。最近の物質探索によって、K 添加ピセン系¹⁶を皮切りに、フェナントレン¹⁷、コロネン¹⁸、及びジベンゾペンタセン(DBP)¹⁹など縮環芳香族化合物へのアルカリ金属添加による超伝導転移が発見され、新たな物質系が構築されつつある。K-DBP 系の転移温度(33 K)を超える新たな物質探索と平行して、本物質系での超伝導機構の解明のために、実験と理論の両面から研究が行われている。三橋ら¹⁶によるピセン系において超伝導転移を報告した基論文では、 K_3 ピセンはパウリ常磁性からの完全反磁性(つまり超伝導)フェーズであることを示し、寺西ら⁶²の抵抗測定の実験からも支持されている。 K_3 ピセンは特に、超伝導に直接的に係わる、K 原子からピセン分子への電子移動によって E_F 近傍に構築される新たなバンド構造と、その領域における分子内、及び分子間での電子-フォノンカップリングを主体的要素とした機構解明についての理論研究が盛んに行われている。

その一方で、ピセンやコロネン薄膜での電子分光測定の結果^{20,21}からは、超伝導転移する K_3 フェーズにおける E_F 近傍領域について、室温あるいは低温に係わらず状態は観測されないことから、Mott-絶縁的な電子構造であることが示唆されている。本研究での K 添加 DBP 薄膜の UPS および MAES 測定の結果もその例外ではない。超伝導転移が報告されている $K_{3.5}$ DBP フェーズについて、少なくとも室温から 40 K の範囲では E_F 直下に構造が観測されず、 K_3 ピセンや K_3 コロネンと同様にバンドギャップが存在することから、Mott-絶縁的な描像と解釈される。 K_x ピセン($x = 1 \sim 3$)⁵⁰⁻⁵²や K_1 ペンタセン⁶³について、バルク構造に基づいて行われた理論計算からは、絶縁体的な電子構造特性は強いオンサイト(分子内)電子-電子相関相互作用が大きく関与していることが示されており、その強相関効果に由来する反強磁性状態、つまり Mott-絶縁的な電子状態であることが予測されている。また、Ruff らは⁵²、 K_3 ピセンに対し、従来の DFT 計算に動的平均場理論を取り入れ、電子相関相互作用の見積もりを発展させた計算を行った結果、Mott-ギャップの再現に成功している。本研究で行った第一原理 DFT 計算の結果では、 K_1 、 K_3 、及び $K_{3.5}$ DBP フェーズで金属的な電子構造となり、 E_F 近傍について実験結果の再現には至っていない。また、 K_3 DBP 及び $K_{3.5}$ DBP について電子スピンを考慮した計算も行ったが、 K_3 ピセン系の計算で報告されているような反平行スピン密度の局在化(Mott-絶縁)の傾向も現れなかった。今回採用した DBP バルク構造や K 原子がインターカレートする位置などについては、ピセン結晶のような構造解析データが無いことから、恣意的な要素が多々あり、構造面で現実の系との乖離は否めない。また、現在の一体近似による電子相関の取り扱いでの限界が実験結果とのズレに影響していると思われる。しかしながら、K の DBP に対する各化学量論比フェーズでの DOS と実験結果とは良好な対応関係を示し、CBGS の起源と特徴を定性的に解釈できた。

ここで忘れてはならないのが、超伝導転移について、従来の磁化率測定⁶³で用いられるパウダー粒子状のサンプルでは超伝導状態となるが、電子分光測定における有機薄膜状で

は金属-絶縁転移が観測されていないという点である。つまり、パウダー粒子の場合、少なくとも内部はバルク構造に近い電子状態であるが、粒子表面(境界)は内部と大きく異なった電子状態であることが予想され、境界に局在化した特異的な電子構造が超伝導を担っているという仮説が考えられる。今回の DBP 薄膜での実験では、 K_x DBP ($x=3\sim 3.5$) フェーズにおける CBGS の経時変化が早く、GS-3 に至っては室温で 6 時間程度で消失する準安定なフェーズであった。最終的にはおおよそ $x=1.5$ と見積もられるまでの K 原子濃度の低下がスペクトルより示された。今回、 $K_{3.5}$ DBP を 40 K まで冷却して UPS を測定したが (Figure 6.6), E_F 直下には変化が観測されなかった。そして、GS-1 と GS-2 は時間経過とともに低 E_B へのシフトが観測され、GS-3 は強度が低下してゆき消失した。一方、 K_3 DBP 薄膜の作製過程で、K 原子の DBP 薄膜内への拡散が必要と報告されている加熱 ($\sim 80^\circ\text{C}$)⁴⁸ を行った場合でも、同様の傾向が観測された。つまり、K 原子の薄膜中濃度が大きい場合、温度に依存せず K 原子の存在比は低下し、薄膜での K_3 DBP フェーズは一過性の状態であることが示唆された。したがって、超伝導転移が報告されるパウダー粒子状サンプルと電子分光で用いられる薄膜状サンプルとでは、構造的・電子状态的に大きな乖離があり、直接的な比較が困難であると考えられる。

6.5 結論

Au(111)基板上に作製したDBP薄膜のK原子添加系について、He I UPS と He^{*}(2³S) MAES, 及び第一原理 DFT 計算を適用し、K-DBP 錯体形成によって E_F 近傍に新たに誘起されるギャップ電子準位 (CBGS) の生成機構と電子構造を明らかにした。K-DBP 錯体の形成過程には4つの成長フェーズがあり、K_xDBP 錯体の化学量論比 ($x = 1, 2, 3, 3.5$) と出現する3つのCBGSバンド (GS-1, GS-2, GS-3) の電子構造には明確な相関性が見出された。この半導体的性質をもつCBGSは有機層全体に非局在化しており、またその結合エネルギーは分子由来の価電子バンドと異なる様式でシフトする。いずれのフェーズでも E_F 直下には構造がなく、CBGSはMott-絶縁的(強相関的)な電子状態であることが示唆された。 E_F に最も近いGS-3は、K原子軌道の寄与によって波動関数の空間分布が特異的であり、超伝導転移を考える上での一つの指針を与えた。

参考文献

1. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, 1998, **395**, 151.
2. G. Schwartz, K. Fehse, M. Pfeiffer, K. Walzer and K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 083509.
3. M. Granström, K. Petritsch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson and R. H. Friend, *Nature*, 1998, **395**, 257.
4. P. Peumans, S. Uchida and S. R. Forrest, *Nature*, 2003, **425**, 158.
5. S. Masuda, H. Hayashi, Y. Harada and S. Kato, *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **180**, 279.
6. N. Koch, S. Duhm, J. P. Rabe, A. Vollmer and R. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 237601.
7. H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 605.
8. N. Koch, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2008, **20**, 184008.
9. S. Braun, W. Osikowicz, Y. Wang and W. R. Salaneck, *Organic Electronics* 8, 2007, 14.
10. W. Gao and A. Kahn, *J. Appl. Phys.*, 2003, **94**, 359.
11. S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, 2007).
12. J. Zaumseil and H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1296.
13. Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson and T. N. Jackson, *IEEE, Electron Device Lett.*, 1997, **18**, 606.
14. H. Okamoto, N. Kawasaki, Y. Kaji, Y. Kubozono, A. Fujiwara and M. Yamaji, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10470.
15. T. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. Sulewski, R. Fleming and B. Zegarski, *Solid State Commun.*, 1995, **93**, 327.
16. R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa and Y. Kubozono, *Nature*, 2010, **464**, 76.
17. X. Wang, R. H. Liu, Z. Gui, Y. L. Xie, Y. J. Yan, J. J. Ying, X. G. Luo and X. H. Chen, *Nat. Commun.*, 2011, **2**, 507.
18. Y. Kubozono, H. Mitamura, X. Lee, X. He, Y. Yamanari, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Kaji, R. Eguchi, K. Akaike, T. Kambe, H. Okamoto, A. Fujiwara, T. Kosugi and H. Aoki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 16476.
19. M. Xue, T. Cao, D. Wang, Y. Wu, H. Yang, X. Dong, J. He, F. Li and G. F. Chen, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 1.
20. M. Caputo, G. Di Danto, P. Parisse, L. Petaccia, L. Floreano, A. Verdini, M. Panighel, C. Struzzi, B. Taleatu, C. Lai and A. Goldoni, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 19902.
21. B. Mahns, F. Roth and F. Knupfer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 134503.

22. Y. Kijima, N. Asai and S. Tamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**, 5274.
23. Q. L. Song, F. Y. Li, H. Yang, H. R. Wu, X. Z. Wang, W. Zhou, J. M. Zhao, X. M. Ding, C. H. Huang and X. Y. Hou, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **416**, 42.
24. J. Tardy, M. Ben Khalifa and D. Vaufrey, *Mater. Sci. Eng. C*, 2006, **26**, 196.
25. J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **23**, 5757.
26. T. Taima, S. Toyoshima, K. Hara, K. Saito and K. Yase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, L217.
27. S. Masuda, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 4054.
28. M. Aoki, Y. Koide and S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2007, **156-158**, 383.
29. M. Aoki, Y. Ohashi, S. Masuda, S. Ojima and N. Ueno, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 194508.
30. J. H. Kang and X. Y. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 3248.
31. Y. Morikawa, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, **51**, 14802.
32. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
33. D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, **41**, 7892.
34. R. Hughbanks and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3528.
35. R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**, 601.
36. B. Mahns, F. Roth, A. König, M. Grobosch, M. Knupfer and T. Hahn, *Phys. Rev. B*, 2012, **86**, 035209.
37. P. A. Clark, F. Brogli and E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, 1972, **55**, 1415.
38. R. Boschi, J. N. Murrell and W. Schmidt, , 1972,
39. N. Ueno, S. Kiyono and T. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **46**, 89.
40. P. G. Schroeder, C. B. France, J. B. Park and B. A. Parkinson, *J. Phys. Chem.*, 2003, **107**, 2253.
41. H. Yamane, H. Fukagawa, S. Nagamatsu, M. Ono, S. Kera, K. K. Okudaira and N. Ueno, *Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices, IPAP Conf. Series 6* pp. 19.
42. H. Yamane, S. Nagamatsu, H. Fukagawa, S. Kera, R. Friedlein, K. K. Okudaira and N. Ueno, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 153412.
43. V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Fialo, N. E. Gruha, T. G. Bill and J. L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* 2002, **89**, 275503.
44. V. Coropceanu, J. M. André, M. Malagoli and J. L. Brédas, *Theor. Chem. Acc.*, 2003, **110**, 59.
45. M. Malagoli, V. Coropceanu, D. A. da Silva Fialo and J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 7490.
46. D. A. da Silva Fialo, R. Friedlein, V. Coropceanu, G. Öhrwall, W. Osikowicz, C. Suess, S. L. Sorensen, S. Svensson, W. R. Salaneck and J. L. Brédas, *Chem. Commun.*, 2004, 1702.
47. S. Masuda, K. Sasaki, M. Sogo, M. Aoki and Y. Morikawa, *Phys. Rev. A*, 2009, **80**, 040901.
48. F. Roth, A. König, B. Mahns, B. Büchner and M. Knupfer, *Eur. Phys. J. B*, 2012, **85**, 242.
49. M. Aoki, S. Toyoshima, T. Kamada, M. Sogo, S. Masuda and K. Akimoto, *J. Appl. Phys.*,

- 2009, **106**, 043715.
50. G. G. Giovannetti and M. Capone, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 134508.
 51. M. Kim and B. I. Min, *Phys. Rev. B*, 2011, **83**, 214510.
 52. A. Ruff, M. Sing and R. Claessen, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 216403.
 53. 内藤裕義, 久保野敦史, 舟橋正浩, 吉本尚起, 有機エレクトロニクスにおける分子配向技術, シーエムシー出版, 2007.
 54. R. B. Campbell, J. M. Robertson and J. Trotter, *Acta. Crystallogr.*, 1962, **15**, 289.
 55. D. Nabok, P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, O. Werzer, R. Resel and D. Smilgies, *Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 235322.
 56. T. Kato and T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 3311.
 57. A. Subedi and L. Boeri, *Phys. Rev. B*, 2011, **84**, 020508.
 58. T. Kato, T. Kambe and Y. Kubozono, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 077001.
 59. F. Ortmann, F. Bechstedt and K. Hannewald, *N. J. Phys.*, 2010, **12**, 023011.
 60. M. Casula, M. Calandra, G. Profeta and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 137006.
 61. T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita and H. Aoki, *Phys. Rev. B*, 2011, **84**, 214506.
 62. K. Teranishi, X. He, Y. Sakai, M. Izumi, H. Goto, R. Eguchi, Y. Takabayashi, T. Kambe and Y. Kubozono, *Phys. Rev. B*, 2013, **87**, 060505.
 63. M. F. Craciun, G. Giovannetti, S. Rogge, G. Brocks, A. F. Morpurgo and J. Brink, *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, 125116.
 64. 岸尾光二, 実験化学講座 9, 丸善, 第 4 版.

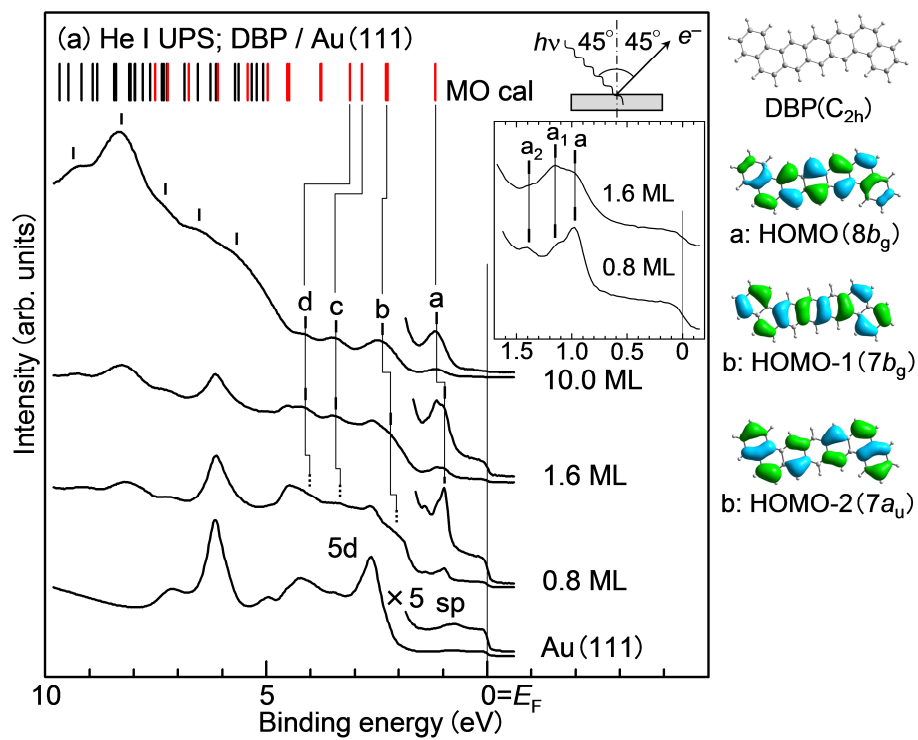


Figure 6.1(a) Au(111)上のDBP 薄膜の He I UPS スペクトル, *ab initio* 計算による MO エネルギー準位, 及び MO の等密度図.

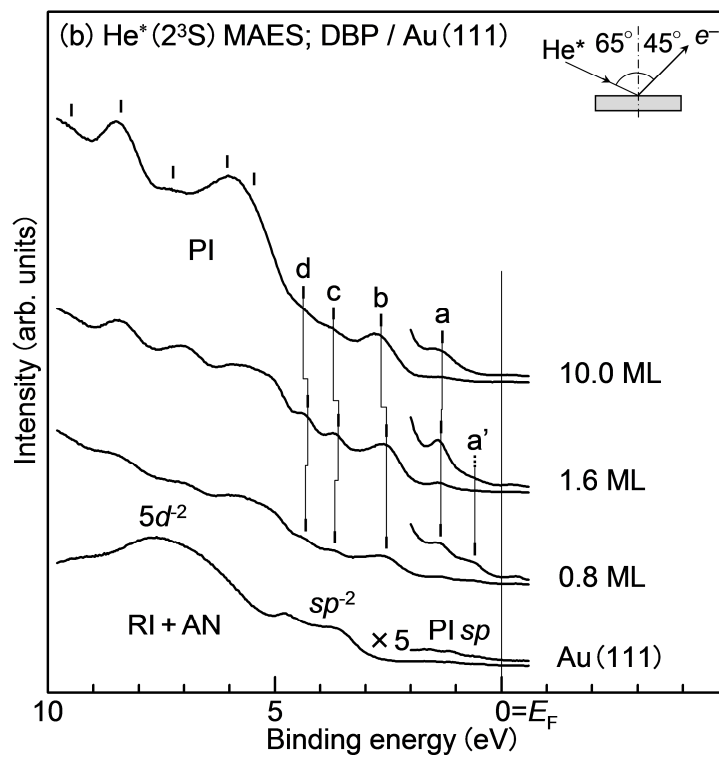


Figure 6.1(b) Au(111)上のDBP薄膜のHe* (2³S) MAES スペクトル。

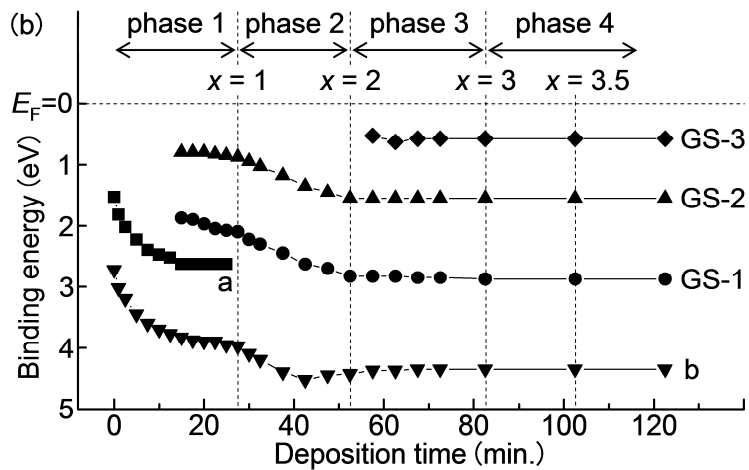
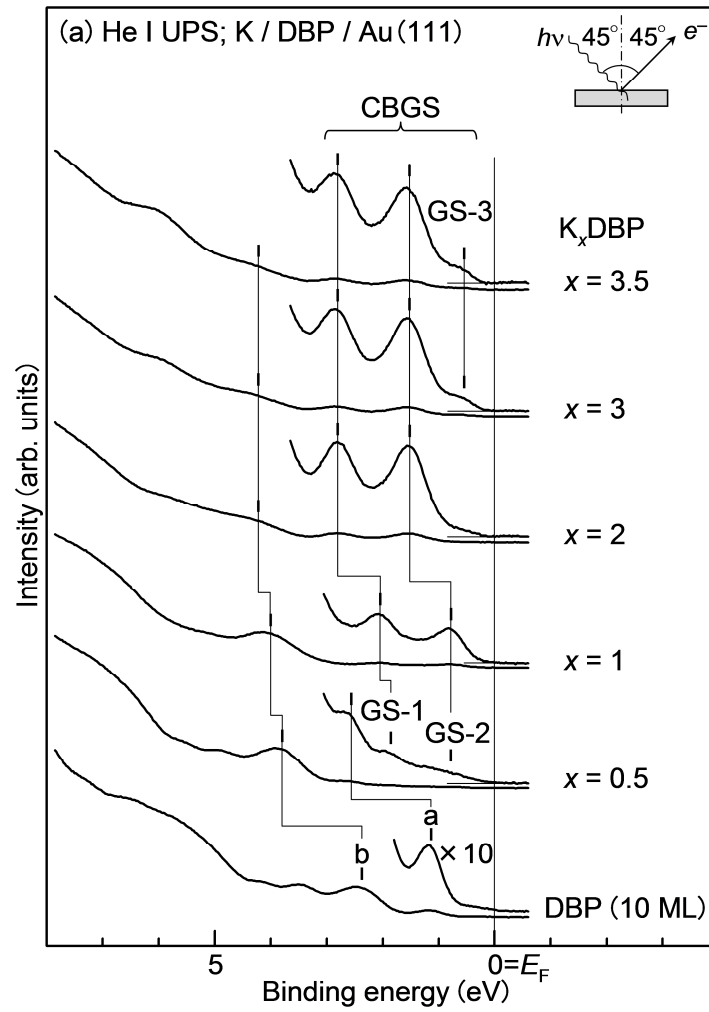


Figure 6.2 (a) Au(111)上 DBP (~ 10 ML) 薄膜の K 原子添加量依存 He I UPS スペクトル, (b) Au(111)上 DBP (~ 10 ML) 薄膜の K 原子添加時間依存 He I UPS 測定によるバンドエネルギーダイアグラム.

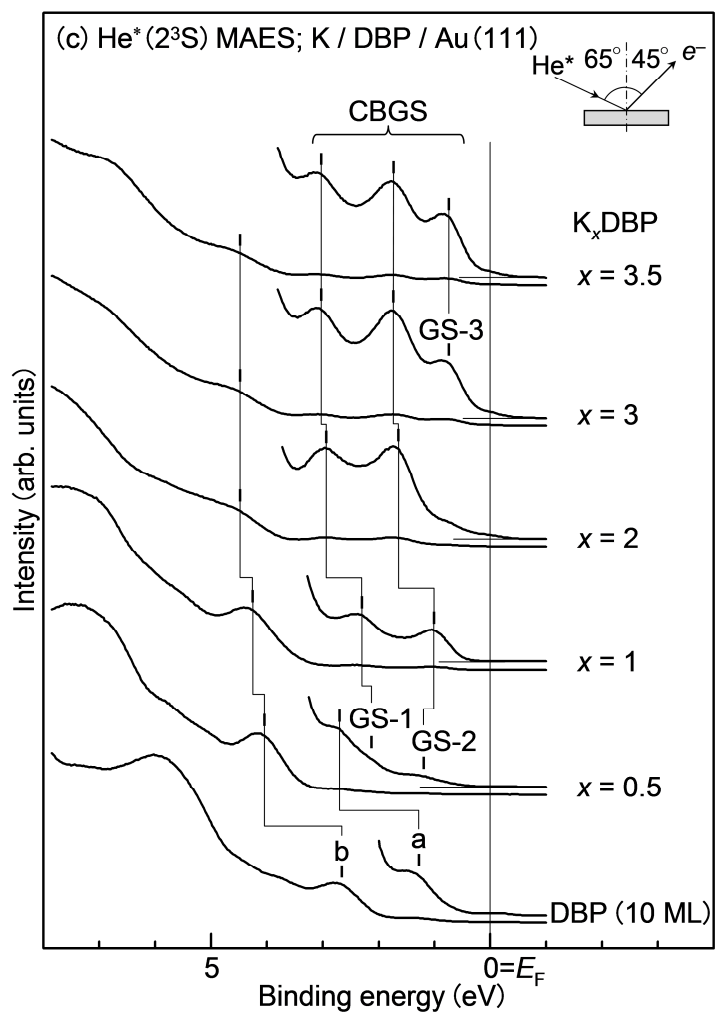


Figure 6.2(c) Au(111)上 DBP (~ 10 ML) 薄膜の K 原子添加量依存 He* (2³S) MAES スペクトル.

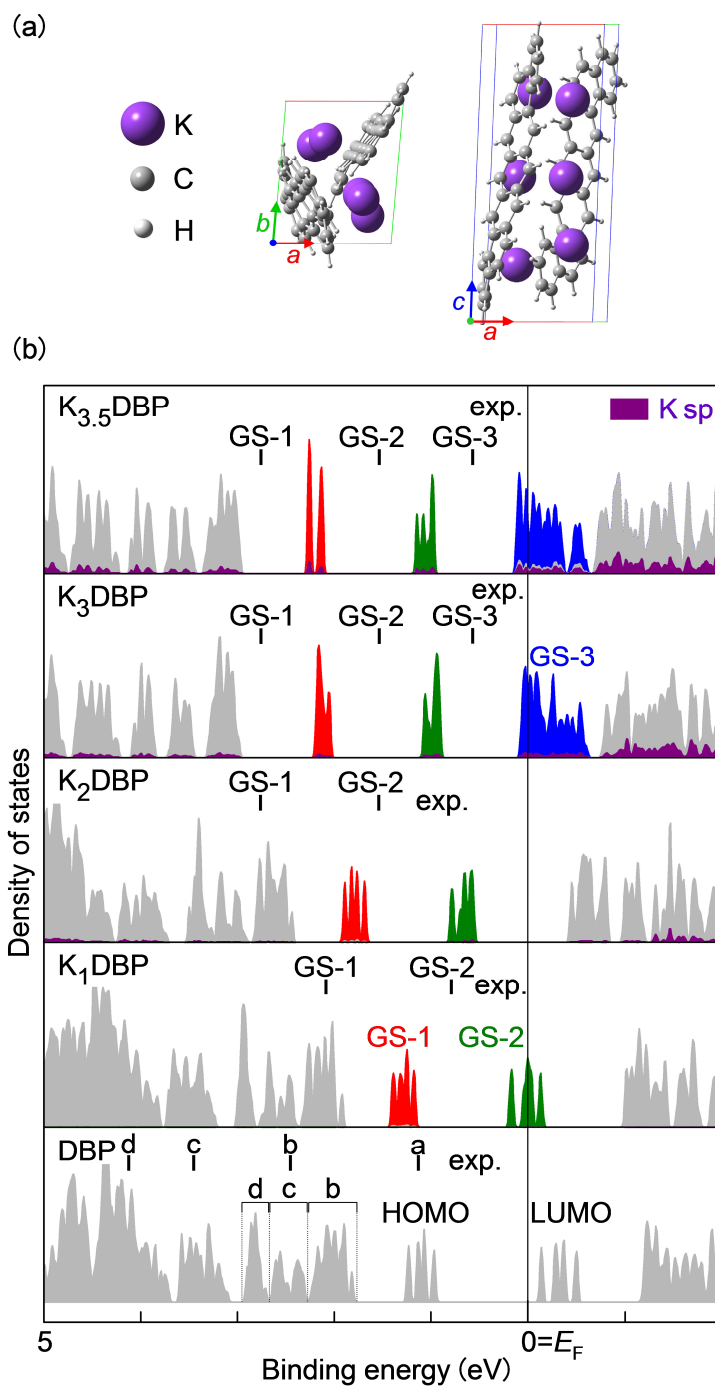


Figure 6.3 (a) トータルエネルギー計算による K_3 DBP の構造. (b) DBP の DOS, 及び K sp の DOS で投影した DBP と K_x DBP ($x = 1, 2, 3, 3.5$) の PDOS.

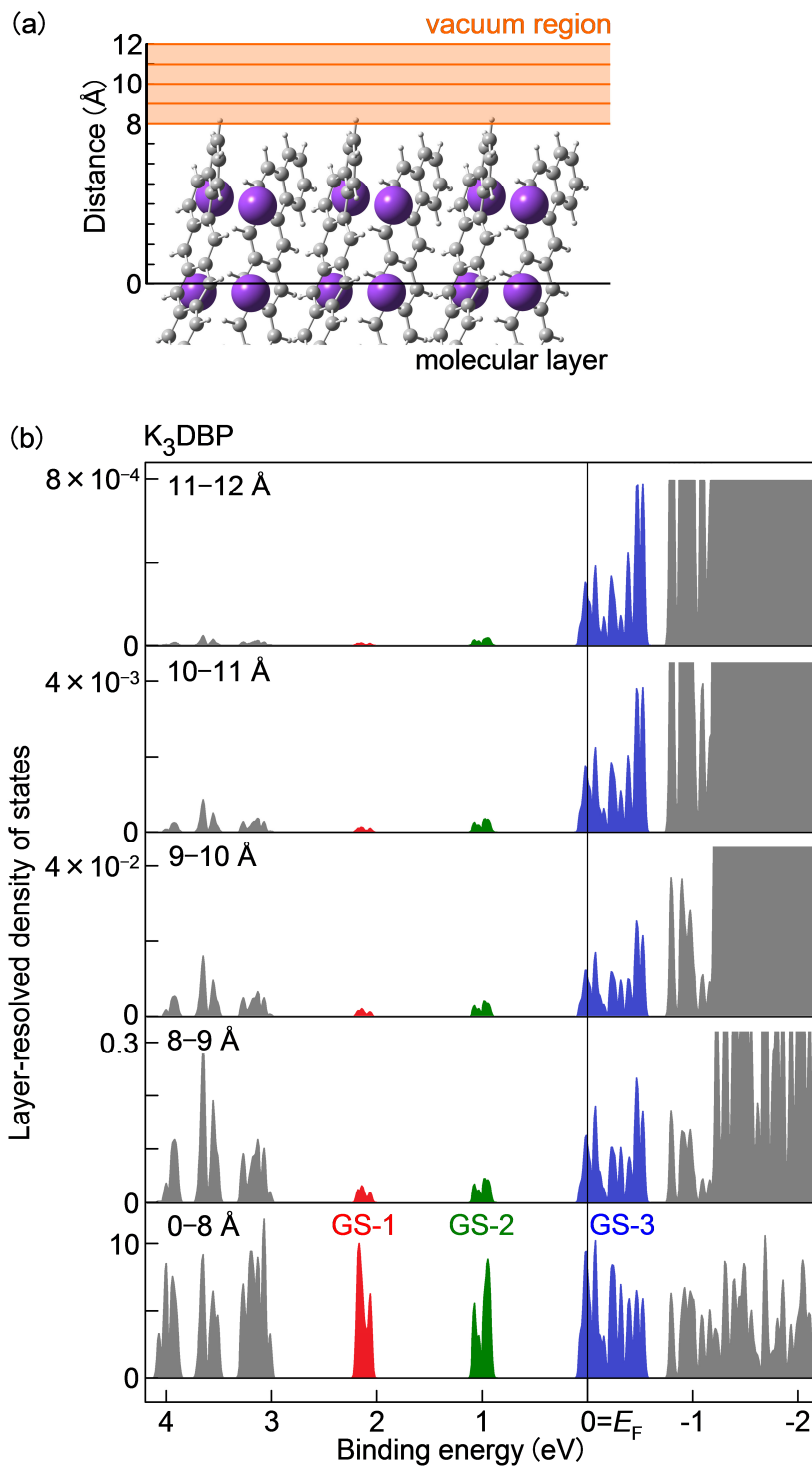


Figure 6.4 (a) 最表面 K_3DBP 分子層の構造. (b) E_F 近傍の LRDOS.

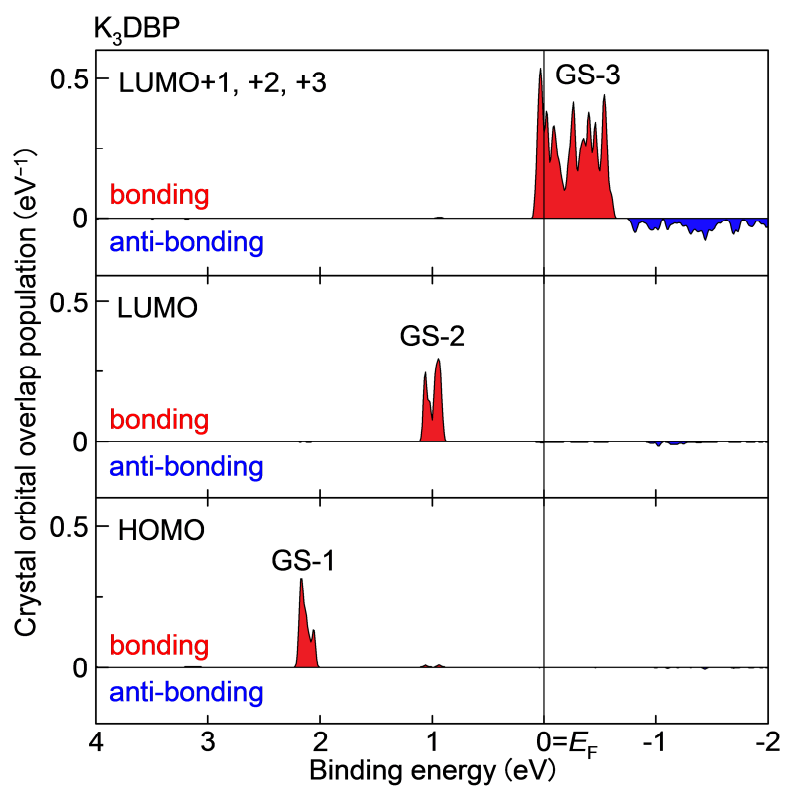


Figure 6.5 K₃DBP の E_F 近傍の COOP.

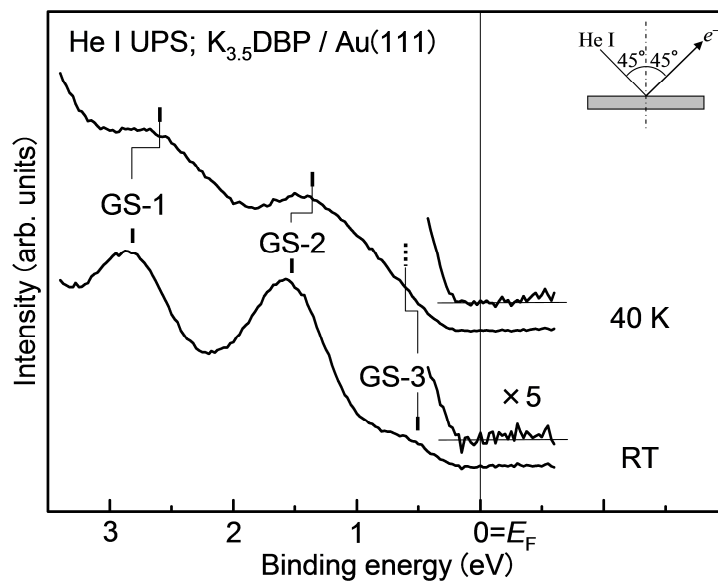


Figure 6.6 室温, 及び 40 K における Au(111)上 $K_{3.5}DBP$ 薄膜の He I UPS スペクトル.

第7章 結論

本研究では、準安定原子電子分光を用いて、チオフェン誘導体-Pt, ジベンゾペンタセン-Kの2つの有機-金属界面系を取り上げ、試料表面最外層の価電子状態を鋭敏にとらえることができた。また、紫外光電子分光の相補的な利用と、第一原理 DFT 計算による理論考察により、詳細な電子構造解析を行うことができた。主要な結果をまとめると、以下のようになる。

(i) チオフェン誘導体-Pt系では、チオフェン(TP), チオフェンチオール(TT), ビチオフェン(BTP), 及びビチオフェンチオール(BTT)による系統的な考察から、Pt(111)基板との結合様式とフェルミ準位近傍に誘起される化学吸着誘起準位(CIGS)の相関を明らかにした。TPはPt(111)に弱い化学吸着をしており、吸着構造は基板に対して平行状態(低被覆時)と傾いた状態(高被覆時)である。TTはS-H結合を開裂し、チオレートのス原子を通して基板に強く結合する。いずれの分子もフェルミ準位直下にCIGSが観測され、その相対強度はTP(横) > TT > TP(斜)の順であった。つまり、CIGSの空間的な延伸が有機-金属結合の強さや、吸着構造によって変化する。この傾向はBTPとBTTにおいても同様であった。このような金属波動関数の漸近的な特性は、機能性有機デバイスへの理解と構築において有益であることを示した。

(ii) ジベンゾペンタセン(DBP)-K系では、(i)の場合とは異なり、錯体形成由来に分類されるギャップ準位(CBGS)が観測された。CBGSバンドの数、電子構造、及び空間分布は、薄膜内部に拡散したK原子のDBPに対する化学量論比に左右された。化学量論比に依存して3つのCBGSが出現したが、起源はそれぞれ異なり、特に超伝導に関与するフェルミ準位近傍のCBGSはMott絶縁的であるとともに、空間的な染み出しの大きい波動関数で構成された状態であることを示した。

有機分子と金属とが接合した場合、往々にしてフェルミ準位近傍に新しい準位が形成される。新しい準位が形成される現象は有機-金属系に特有なものではなく、簡単な分子-金属系では古くから実験・理論両面からよく知られたものである。(i)で示した有機-金属表面系で強調すべき点は、分子サイズが大きな機能性有機分子を扱う際には、分子内部まで踏み込んだ解析が不可欠であることである。本研究で扱ったチオフェンとその誘導体では、基板に対する吸着構造やアンカー部位の化学環境の違い、分子の大きさの違いによって、金属的な吸着誘起準位の分子内での分布の様子が異なる。このような解析は、有機分子の単分子電気伝導特性を考察する際には絶大な威力を発揮するものと期待される。(ii)で示した有機-金属原子系では、有機薄膜内での金属原子の拡散の描像が、機能性を担う新しい電子状態の結合エネルギーや空間分布を決定付けた。同じ金属-有機界面の電子構造であるが、(i)の場合とは本質的に異なることが明らかになった。今後、本研究で示したような実

験を通して、電子準位接続や電荷注入障壁についての新しいモデルの構築、検証により、機能性デバイスへの応用の可能性が開かれることを期待する。

報文目録

主論文

H. Sato, S. Ushiyama, M. Sogo, M. Aoki, K. Shudo, T. Sugawara, S. Yanagisawa, Y. Morikawa,
and S. Masuda.

“Local electronic properties at organic-metal interfaces: thiophene derivatives on Pt(111)”

Phys. Chem. Chem. Phys., 14, (2012), 15412-15420.

謝辞

興味深いテーマを与えてくださり，未熟な私に丁寧なご指導をして頂きました指導教員の増田茂教授に心より感謝致します。

実験や研究に関して有益なご助言，ご指導をして頂きました青木優助教に心より感謝致します。

大阪大学大学院工学研究科の森川良忠教授，琉球大学理学部の柳澤将助教には理論計算について丁寧なご指導，ご助言を頂きました。また，優れた計算機環境もご提供頂き，心から感謝致します。

横浜国立大学理工学部的首藤健一准教授には，研究についての有益なご助言のほか，計算機環境の整備をして頂きました。心より感謝いたします。

神奈川大学理学部化学科の菅原正教授には主論文について有益なご助言を頂き，心より感謝いたします。