

角度分解X線光電子分光法による内殻準位の深さプロファイル： 有機半導体と金属の埋もれた界面の電子構造

(京大化研¹、JST さきがけ²、理研³) ○吉田弘幸^{1,2}、伊藤英輔³、原 正彦³、佐藤直樹¹

【序】 有機半導体と金属の界面の電子構造は、金属表面上に有機半導体膜の蒸着を繰り返しながら、光電子分光法(PES)により調べられてきた[1]。この方法では、有機半導体の膜厚の関数として膜表面の電子準位を調べており、PES が表面敏感な手法であることを考えると、界面本来の情報が得られているわけではない。有機・金属界面自体の電子構造を調べるには、いわゆる“埋もれた界面”の測定が必要である。

昨年の本討論会で、角度分解X線光電子分子法(ARXPS)を拡張して、内殻電子準位を深さの関数として調べる新しい測定法を提案した。この手法を Ca、Al、Au などの金属と有機半導体 bathocuproine (BCP) の薄膜に適用し、その結果、金属/有機界面、さらには有機表面最上層で分子の一層のみがエネルギー準位に有意な違いがあることが分かった。

本研究では、この測定法の精度向上を目指し、角度分解X線光電子分光のために設計された VG Theta Probe を用いた測定により、本測定法の特徴やデータの信頼性を検討したので報告する。

【原理】 ARXPS は、表面から 10 nm 程度までの元素の深さ分布(濃度)を測定する分析手法として利用されている[2][3]。この方法では、各元素の内殻準位の信号強度を光電子の検出角度の関数として測定し、元素の濃度分布に変換する。これに対して、本研究の手法では、図 1 に示すように強度だけでなく、スペクトルのエネルギー分布についても解析に取り込むことにより、表面からの深さに対する内殻準位を求める。

深さ z にある厚さ dz の層から放出される光電子の強度が、そのエネルギー E の関数として $I(p, E)$ で与えられるとする。 λ を電子の非弾性平均自由行程、 $p = 1/\lambda \cos \theta$ とすると、測定される光電子強度は、

$$I(p, E) = I_0 \int_0^{\infty} f(z, E) \exp(-pz) dz, \quad (1)$$

と表わされ、 $I(p, E)$ は求めようとする内殻準位の深さ分布 $f(z, E)$ のラプラス変換となる。

そこで、測定したスペクトルの角度変化が、

$$f(p, E) = c_0(p)f_0(E) + c_1(p)f'(E) + c_2(p)\frac{f''(E)}{2} + \dots \quad (2)$$

のように展開できると仮定し、展開係数 $c_1(p)$ を target factor analysis (TFA) を用いて求めることにより、 $I(p, E)$ を精密に定量化した。そして 3 層からなるモデルを仮定し、界面の座標 t_1, t_2, t_3 と各層の内殻準位 E_1, E_2, E_3 をパラメータとして、(1)式に基づき $I(p, E)$ から深さの関数として内殻準位を $f(z, E)$ を求めた。

【実験】 Au、Ag、Al、Ca などの多結晶金属表面上に、有機半導体 tris(8-hydroxy quinoline)aluminum (Alq₃)、*N,N'*Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*diphenylbenzidine (TPD) を真空蒸着して試料とした。有機半導体層は、蒸着速度 0.1 nm s⁻¹ で膜厚 1–15

nm とした。X 線光電子スペクトルには、単色化 X 線源 ($\text{AlK}\alpha$, $h\nu = 1487 \text{ eV}$) を使い、VG Theta Probe により、基板の角度を変えず、一度に $23\text{--}83^\circ$ の範囲を測定した。

【結果・考察】

測定した $\text{C}1\text{s}$ 内殻準位スペクトルの例を図 2 に示す。角度を変えると、スペクトルの強度とピーク位置が変化した。この変化を TFA により解析し、(2) 式の展開係数を求めた。

テイラー展開の第一項の係数 a_0 はスペクトル強度に、また一次微分の係数 a_1 はスペクトルのエネルギーシフトに対応する。これを精査したところ、検出角度が 40° 以下では、 a_0 が膜厚から予想されるスペクトル強度とよく一致しないことが分かった。この Theta Probe では取込み角 55° を中心に、特殊な静電レンズを使用して 60° という広い角度範囲を一度に取り込む。このレンズの収差のために、取込み角の両端では十分に精密なエネルギープロファイルが得られないと考えられる。

このことから、解析には、 $40\text{--}70^\circ$ の範囲で測定したデータを用いた。この角度範囲では、ピークシフトは a_1 とよく一致し、本研究で採用したモデルによりスペクトルの差異がよく表わさせることがわかった。

このようにして求めた $c_i(p)$ について、3 層からなるモデルを適用してエネルギー準位と層の厚さを求めた。得られた TPD と金属界面の $\text{C}1\text{s}$ 準位を図 3 に模式的に示す。発表では、金属/有機界面の電子構造、有機表面の電子準位、真空度の界面準位に及ぼす影響についても議論する。

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- [2] C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus, T. Novakov, S. A. L. Bergstrom, *J. Elect. Spectrsc. Relat. Phonom.* **4**, 93 (1974).
- [3] H. Yoshida, N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 141915 (2007).

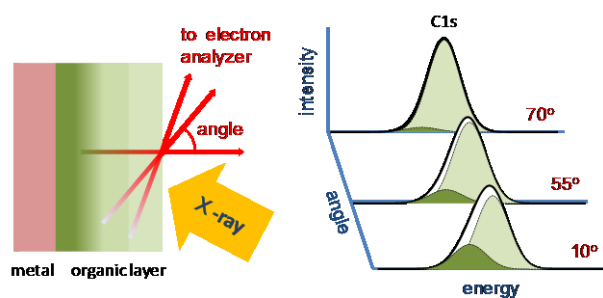


図 1. 測定原理

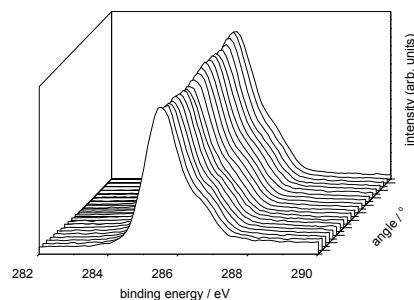


図 2. Ag 上の膜厚 5 nm の TPD の $\text{C}1\text{s}$ 内殻準位の X 線光電子スペクトル

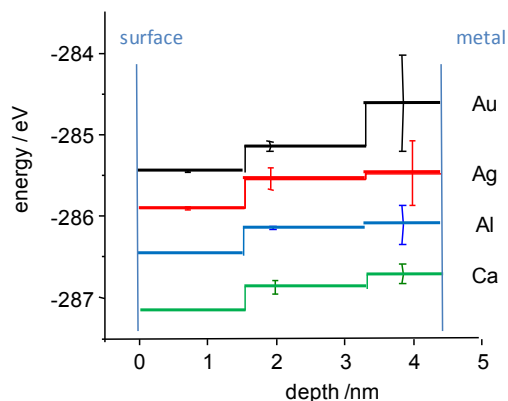


図 3. TPD と金属界面の電子構造

透過型軟 X 線発光分光器の高度化と分子性固体の局所電子構造解析

(¹分子研,²総研大,³理研 XFEL) ○山根 宏之^{1,2}, 初井 宇記³, 小杉 信博^{1,2}

【はじめに】

軟 X 線発光分光法 (X-ray Emission Spectroscopy: XES) は内殻イオン化から価電子イオン化状態への双極子遷移 (Fig. 1(a)) や内殻共鳴ラマン散乱 (Fig. 1(b)) により生じた発光軟 X 線を分光する手法で、物質の価電子構造や素励起に関するサイト選択的な知見を与える。また XES では光を計測するため、電子を計測する光電子分光法では実測が難しい絶縁性物質、水溶液、磁場・電場が印可された試料などの局所電子状態評価が可能である。しかしながら、一般的な斜入射配置 XES 測定系では、(i) 軽元素の発光確率は 0.1 %程度、(ii) 集光が水平方向のみ、(iii) 斜入射配置 CCD では発光軟 X 線の量子効率が低いといった理由から、検出効率が極めて低い。この問題を解決するために、一般的には第三世代放射光施設における高輝度 X 線 ($\sim 10^{12-13}$ photons/sec) を光源に用いることで検出効率を高めているが、この方法では試料損傷を受けやすい機能性有機分子や生体物質などの正確な電子状態評価は難しい。

これら多くの問題を解決するため、我々のグループは測定系に透過型回折格子とウォルター鏡を採用した軟 X 線発光分光器を開発し[1]、その調整と実験を平行して進めてきた。本講演は、これまでに得た分子間相互作用に依存した有機薄膜の局所価電子状態の研究例[2]を紹介し、その後、透過型軟 X 線発光分光器の高度化に関する報告を行う。

【実験】

実験は分子科学研究所の極端紫外光研究施設 (UVSOR) の BL3U で行った。Fig. 2 に示すように、発光軟 X 線は出射スリットを通過し、ウォルター鏡により全方位に対して集光された後、透過型回折格子によって分光され、直入射条件で CCD に検出される。

本研究の XES 装置の高度化は透過型回折格子におけるスリット構造の精度を重視した開発を行った。

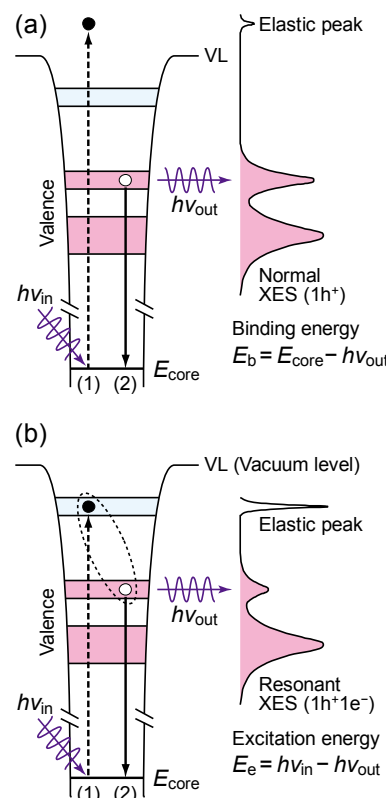


Fig. 1 軟X線発光過程

(a) ノーマル発光, (b) 共鳴発光

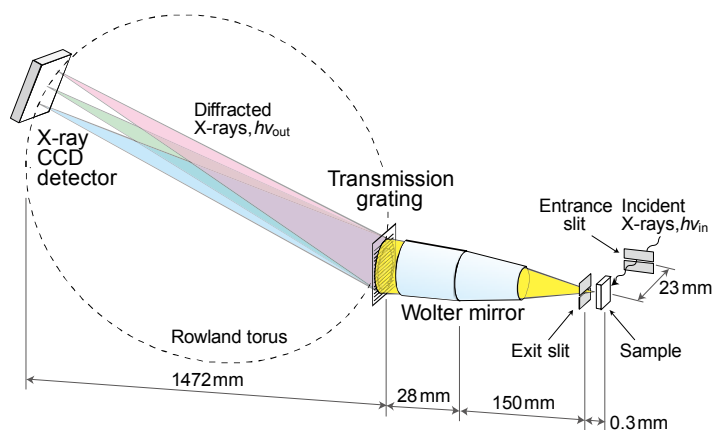


Fig. 2 透過型軟X線発光分光器の概略図

【分子間相互作用に依存した局所電子状態】

Fig. 3 は典型的な有機半導体である亜鉛フタロシアニン (ZnPc) の結晶膜と非晶質膜の XES スペクトルを比較した結果で、横軸は弾性散乱ピークを基準とした発光エネルギーで示している。図中をグレーで示した部分は蛍光成分に相当し、その構造は部分状態密度を反映しており、励起エネルギーの増加分だけエネルギーシフトしている。

ここでは特に弾性散乱ピークの形状に注目する。内殻共鳴を起こすまでは結晶膜と非晶質膜の弾性散乱ピークの形状は一致するが、内殻共鳴が生じると結晶膜の弾性散乱ピークの低エネルギー側の形状が変化する。これは ZnPc 結晶中の炭素サイトでの振動励起や窒素サイトでの電荷移動励起を反映した構造である[2]。講演ではこの詳細について議論する。

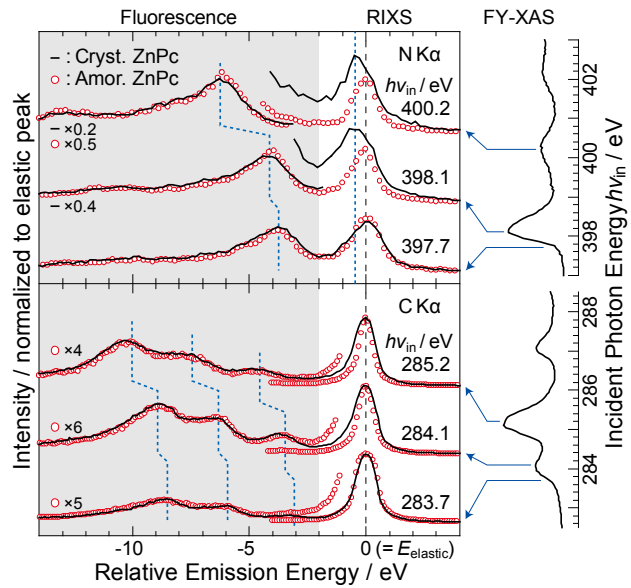


Fig. 3 ZnPc結晶膜と非晶質膜のC, N Kα XES .

【透過型回折格子の更新とその性能評価】

開発初期における透過型回折格子では周期 160 nm (刻線密度 6250 lines/mm) のスリット構造を持つ SiC メンブレンを採用していたが、エネルギー分解能を高めていくと、ある条件から分解能が劣化するという現象があった。Fig. 4(a) は格子周期 160 nm の透過型回折格子の SEM 像で、スリット構造に歪みが生じているのが分かる。この歪みはスリット構造を作製する際に必要な電子線リソグラフィ法の精度を超える要求であったためである。この歪みが高分解能条件における分解能劣化に起因すると考えられたため、スリット構造の直線性精度を重視した新たな透過型回折格子を採用した。Fig. 4(b) はスリット構造の周期が 180 nm (刻線密度 5555 lines/mm) の新しい透過型回折格子の SEM 像で、スリット構造に歪みが生じていない。

新しい透過型回折格子の性能評価として、Si(111)基板の XES スペクトルを測定した (Fig. 4(c))。初期型の回折格子に比べ、非常に鋭い弾性散乱ピークを観測することに成功した。その半値幅は 35 meV と低エネルギー領域における世界最高性能の高エネルギー分解能が実現出来た。

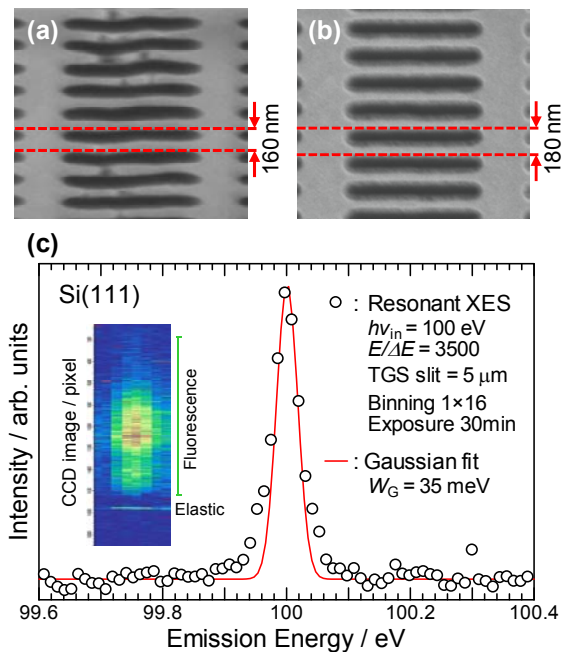


Fig. 4 (a) 初期型 および (b) 新型透過型回折格子の SEM 像 . (c) 新型回折格子を用いた Si(111) の共鳴 XES スペクトル .

[1] T. Hatsui *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144-147**, 1059 (2005).

[2] H. Yamane *et al.*, in preparation.

銅フタロシアニンの膜成長と非占有準位の空間・エネルギー分布

(阪大院・理) ○山本 亮太・古澤 潤・山田 剛司・宮久保 圭祐・宗像 利明

【序論】

有機薄膜の成長過程では μm サイズの不均一な表面構造がしばしば形成される。これは分子-基板間・分子間相互作用によるもので、電子状態にも影響を及ぼす。膜の性質を理解するには、空間構造と電子状態の関連を調べる必要がある。われわれはマイクロスポット 2 光子光電子分光(Micro-2PPE)を用い、CuPc/HOPG の系における LUMO と鏡像準位(IPS)に対して膜の空間構造が及ぼす影響を調べた。

【実験】

光源に波長可変 Ti:Sa laser (パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz)の第 3 高調波(4.1 ~ 4.7 eV)を用いて Micro-2PPE 測定を行った。入射光(P 偏光)を回折限界まで集光し、表面法線方向の光電子を検出した。空間分解能 ($\Delta x = 0.4 \mu\text{m}$)のみならずエネルギー分解能 ($\Delta E = 30 \text{ meV}$)が高いことが本装置の特徴である。グラファイト(HOPG)基板は大気下で劈開して超高真空中で加熱して清浄化した。昇華精製した銅フタロシアニン(CuPc)を蒸着後、370 K で 1.5 h アニールした。測定は全て超高真空下、室温で行った。

【結果と考察】

蒸着量 0.2 nm (被覆率 0.6 ML 相当)の CuPc/HOPG のアニールした膜を Micro-2PPE で測定した結果[1]を図 1 に示す。A は分子の LUMO 由来の準位のピークにアナライザーのエネルギーを固定し、試料を走査して得た光電子強度の空間分布の画像で、B は HOPG 基板表面の $n = 1$ の鏡像準位 (IPS_{HOPG})のエネルギーで測定した画像である。画像 A の $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ の範囲に LUMO の光電子強度(分子密度)が強い(高い)領域と弱い(低い)領域の 2 種類が存在した。 IPS_{HOPG} の強度画像 B にもこの 2 種類の領域に対応する強弱のコントラストがみられ、A とは強度分布が反転した。アニールした膜でも電子状態が空間的に不均一であり、膜の電子状態を知るためには顕微測定が不可欠であることが分かる。

電子状態をより詳細に調べるために画像の各点における Micro-2PPE スペクトルを測定した。その結果を図 2 に示す。横軸は光電子の運動エネルギーを HOPG のフェルミ準位を基準に示している。2 種類の領域のどちらでも LUMO 由来のピークが現れ、HOPG 基板の π^* バンド由来のピーク強度が減少した。すなわち、光のスポットサイズ($0.6 \mu\text{m}$)より大きな裸の基板は存在しない。LUMO のピークは強度が変化するが、エネルギー位置は場所を変えてもほぼ一定であった。鏡像準位のスペクトルは HOPG 基板表面 (IPS_{HOPG})のピークと 1 層膜表面(IPS_{CuPc})の成分のピークが重なって観測された。高密度領域(図 1A の赤い領域、図 2 d, e)では IPS_{HOPG} の強度が小さく、LUMO の強度がほぼ一定で 1 層膜のピーク強度に近い。しかし、 IPS_{HOPG} が観測されることから穴があいている 1 ML 膜と考えられる。観察された 2 つの領域の面積比を多数のサンプルで調べた結果、高密度領域が 1 層膜であるとする低密度領域の被覆率は約 0.3 ML と見積もられ、wetting レイヤーを観測していると考えられる。

0.6ML CuPc/HOPG (Annealed) $h\nu = 4.33 \text{ eV}$, 30 mW, P-pol.

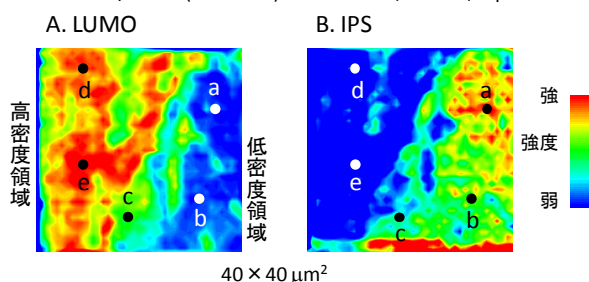


図 1: 0.6 ML CuPc/HOPG の LUMO (A) と IPS (B) の電子状態の空間分布

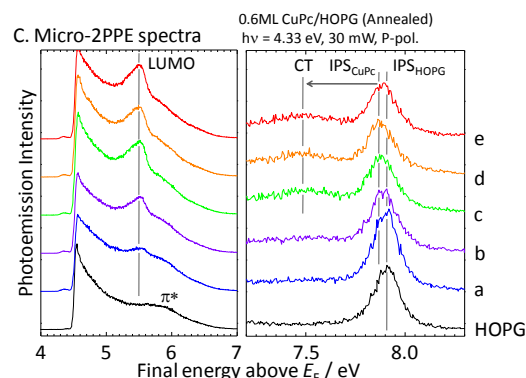


図 2: Micro-2PPE スペクトル (c). IPS は HOPG 上と CuPc 膜上でシフトして現れ、分子密度が高い領域では HOPG 成分が減少する。

以前に観測した PbPc/HOPG の場合は、分子配置がランダムであることを反映して、分子密度が変わると IPSHOPG のエネルギー分布が大きく広がった[2]。CuPc/HOPG の系では IPSHOPG ピークが広がらず、CuPc 膜が核成長することを示している。そこで被覆率を変えて顕微画像と Micro-2PPE スペクトルを測定して電子状態の空間分布とエネルギー分布の変化を観測した。

図 1 よりも薄い膜(0.4 ML まで)は顕微画像に顕著な空間構造が見られず、Micro-2PPE スペクトルは図 1 の低密度領域(図 2 a, b)のものに近い。よって図 1 の青色領域と同様に wetting layer が分布していると考えられる。

図 1 に更に分子を蒸着し、蒸着量 0.35 nm (図 1 の 1.5 倍)とすると、顕微画像はほぼ均一になった。LUMO のピーク位置と強度は図 2 d, e とほぼ同じであるが、IPS は IPSCuPc 成分のみとなった。このことからこれを被覆率 1 ML と定義した。

1.5 ML では再び顕微画像が空間的に不均一となり、2 層膜と 1 層膜を Micro-2PPE スペクトルから区別できた。2 層目の LUMO ピーク位置は 1 層目の LUMO より数十 meV 程度安定化した。

図 2 で CT と示したピークは 1 ML 以上で強度が増大した。特に 2 ML では明瞭なピークが観測され、 IPSCuPc と同程度の強度になった。このピークは IPS と同様に S 偏光では消失した。分子由来の LUMO ピークは、S 偏光で強度が 1/4 になるが消失せず、対照的である。ペントセンでは本来は非局在の IPS の電子が分子膜の HOMO ホールと結合し、局在した CT-exciton に緩和することが知られている[3]。CT ピーク強度が増大すると IPSCuPc の強度は減少したので、エキシトンとした帰属と矛盾がない。図 2 d, e に CT ピークが弱いながらも観測されたのは、一部 2 ML の膜ができたためと考えられる。

[参考文献]

[1] 山本 亮太・古澤 潤・山田 剛司・宮久保 圭祐・宗像 利明 第 3 回分子科学会 1D17

[2] 山本 亮太, 渋谷 昌弘, 山本 健太, 宮久保 圭祐, 山田 剛司, 宗像 利明
第 2 回分子科学会 2P082

[3] C. D. Lindstrom, M. Muntwiler, and X.-Y. Zhu, J. Phys. Chem. B **111**, 6913 (2007)

Electrical Properties of Copper Phthalocyanine in the Course of Thin Film Formation

(京大次世代ユニット^{*}, 京大化研^{**}) ○Murdey, Richard^{*}, Sato, Naoki^{**}

【Introduction】 In-situ measurement of the electric conductivity of an organic thin film during vacuum deposition is a new technique for studying the growth morphology and charge carrier transport properties of organic semiconductors as a function of film thickness. By performing the experiment in ultra-high vacuum the effect of atmospheric water vapor and oxygen doping is minimized, allowing the material properties of highly pure organic material deposited to be directly assessed in relation to its proximity to an insulating surface.

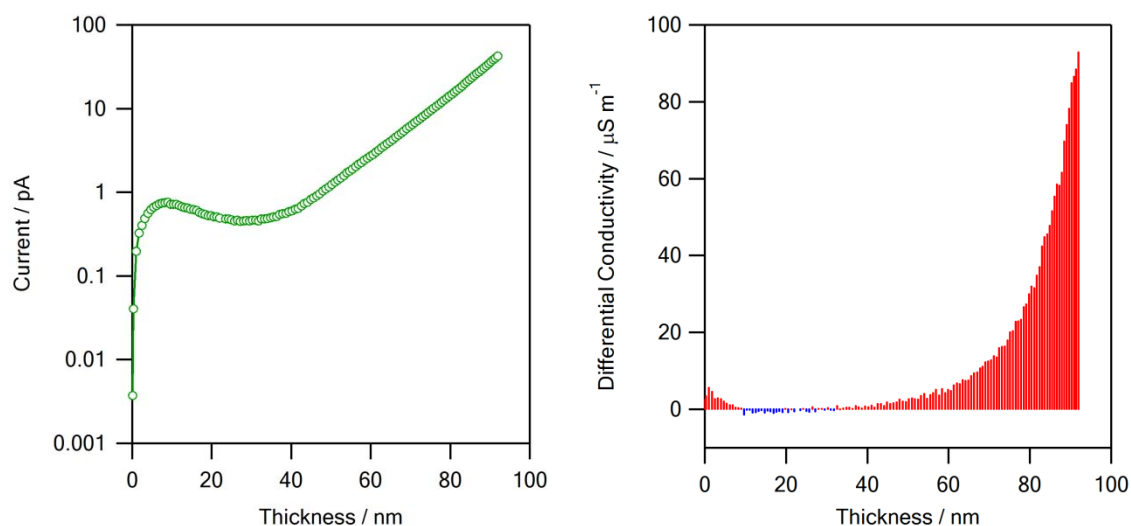


Figure 1. Sample current and differential conductivity at 10 V applied bias for CuPc on sapphire [0001] at 125 °C.

【Experimental】 Copper phthalocyanine (Aldrich 99%+) (CuPc) was purified by vacuum sublimation a total of four times, and was transferred to the vacuum chamber directly after the final sublimation run with minimal air exposure. 10 x 10 x 0.5 mm single crystal sapphire (Al_2O_3) [0001] substrates were obtained from Shinkosha. After annealing in air for 5 h at 1000 °C, the substrates were patterned with 5 nm / 100 nm vacuum deposited Cr / Au electrodes, and degassed in vacuum for 1 h at 150 °C immediately before use. The electrode spacing was 0.1 mm. 4 nm square films were deposited over the electrodes through a shadow mask. Film thickness was monitored by a quartz crystal microbalance (Ulvac CTM-6000) and the sample current under an applied bias of 10 V was measured by

a Keithley model 6587 picoammeter/sourcemeter. The deposition rate was $2.1 \pm 0.2 \text{ nm min}^{-1}$. The sample temperature during deposition and measurements was $125.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. The pressure was maintained under $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ at all times.

The bias voltage was pulsed in order to continually subtract the baseline signal. The pulse polarity was alternated to monitor and correct for sample charging induced by the pulsed waveform. The current resolution is 10 fA. After the film deposition the dependence of the sample current on bias voltage (I-V curves) and temperature (Arrhenius plots) was determined. The samples were later removed from the vacuum chamber and the surface morphology confirmed by AC mode atomic force microscopy (Picoscan Plus / Nanoworld NCST tips).

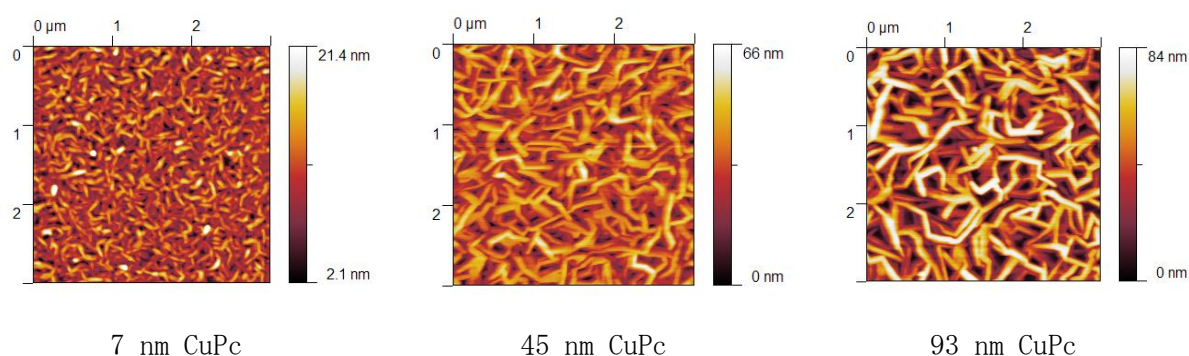


Figure 2. Ex-situ AC AFM images of the CuPc film for various thicknesses.

【Results and Discussion】 The film current through CuPc on sapphire [1000] is shown in Figure 1 as a function of film thickness from 0 to 93 nm. A steep initial rise up to about 7 nm is followed by a region between 7 nm to 32 nm where the sample current decreases. The current rises exponentially after 32 nm to a maximum of 42 pA at 93 nm at which point the deposition was stopped. The high currents are transient however, and decay to 10% of the maximum value within 3 hours. The thermal activation energy of conduction and integral film conductivity measured 24 hours after deposition was 0.82 eV (90–125 $^\circ\text{C}$) and $4.6 \times 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$, respectively. Conductance is Ohmic at bias voltages of up to 10 V.

Representative AFM images for various thicknesses of CuPc film on sapphire [0001] are shown in Figure 2. The grain size is noticeably smaller for the 7 nm film, while the 45 nm and 93 nm films are qualitatively very similar, but in all cases the grains appear to be interconnecting with considerable open volume.

The results indicate that a highly conductive CuPc layer forms below 7 nm, followed by a relatively thick insulating layer in which larger grains form but interconnectivity remains relatively poor. Above a threshold thickness about 32 nm the conductivity of the material is transiently enhanced by the adsorbing molecules.

2D08

グラファイト(0001)面における直鎖アルカン単分子層の相転移

(東京農工大・工¹, KEK-PF², 千葉大工³, 分子研⁴)

○遠藤 理¹, 隅井 良平², 雨宮 健太², 中村 将志³, 堀越 桐子¹, 尾崎 弘行¹, 小杉 信博⁴

[序] 固体表面における鎖状分子の吸着構造の解明は、自己組織化過程や潤滑作用の分子レベルでの理解に重要である。グラファイト表面において直鎖アルカンは長軸を表面に平行に吸着し、ラメラ構造からなる単分子層を形成する。この単分子層は真空中で結晶相—液晶（スメクチック）相—液相間で転移することが報告されている[1]。液晶相から液相への転移の際には、分子間距離の拡大と分子内の配座の乱れが同時に起こるが、結晶相から液晶相への転移ではアルキル鎖長軸にそった方向の運動が横方向の運動に優先して起こると考えられており[2]、この転移に含まれると考えられている炭素骨格面の配向変化過程の詳細はまだ明らかになっていない。そこで本研究では、炭素数 36 の直鎖アルカン ($n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$)のグラファイト(0001)面における蒸着単分子層の低温における走査トンネル顕微鏡(STM)により、液晶相からの冷却過程で生じる構造の観察を行った。また分子配向を明らかにするため、炭素の K 吸収端 X 線吸収端近傍微細構造(C K-NEXAFS)を測定した。

[実験] 大気中で劈開し超高真空中、600 K 以上で約半日加熱清浄化した高配向熱分解グラファイト基板に、室温で $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ を蒸着し多層膜を作成した後、400 K に昇温することにより、単分子層を得た。STM は PtIr 探針を用いて 80 K～室温で行った。C K-NEXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設(KEK-PF)の、軟 X 線分光ステーション BL-7A において 120、300 K で行った。

[結果と考察] 図 1 に 80 K で観察した $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の STM 像を示す。図 1a の像ではアルキル鎖方向の分子長にほぼ等しい幅(約 5 nm)のラメラ構造が観察され、ラメラ内には約 2 nm 間隔で”はしご”状の周期構造が見られる。図 1b の拡大像から、はしご様構造中には種々の幅の異なる分子が混在していることが分かる。分子幅は炭素骨格面の配向と関連付けられ、幅約 0.46 nm の分子は平行 (flat-on) 配向、幅約 0.43 nm の分子は垂直(edge-on)配向に対応すると考えられる。はしごの空隙に相当する暗いコントラストの部分では、掃引中に分子配向が変化している様子が見られた。これらの配向を確認するために測定した C K-NEXAFS スペクトルを図 2 に記載する。本試料では基板であるグラファイトも炭素吸収スペクトルを示すため、直入射条件の $1s \rightarrow \sigma_{\text{CH}}^*$ 遷移領域のみを用いて配向を議論する。この領域は基板の信号が少なく、信号が単分子層のものであることを、光電子の深さ分布計測により別途確認している。室温のスペクトルで見られる 287.2 eV のバンドが低温では減少し、288.3 eV に新たなバンドが現れている。ブタンをモデル分子として行った *ab-initio* 理論計算(GSCF3 code)から、前者は flat-on 配向で吸着したことによる対称性の変化により CH 結合方向を向いた σ_{CH}^* 軌道への遷移に、後者は edge-on 配向した分子において、隣接分子の波動関数との直交条件によって高エネルギーシフトした炭素骨格面に垂直な方向の $\sigma_{\text{CH}\perp}^*$ 軌道への遷移に帰

属される。これらの帰属から、分子は室温では flat-on 配向であるのに対し、低温では半数以上が edge-on 配向に変化していると考えられ、先の STM 像から推測した配向と一致する。この相は分子のアルキル鎖長軸周りの回転の秩序がないことから、アルカン結晶において固相と液相の中間に存在する回転相と類似したものであると考えられる。結晶相への転移の中間にこの状態が存在することは、結晶から液晶相への転移に際して、アルキル鎖長軸方向の運動が激しくなる前に、分子配向と横方向の距離が変化し、分子間の摩擦を軽減する必要があることを示唆している。また逆に、液晶相から結晶相への転移では、軸方向の運動が停止した後、一部の分子が分子配向を変化させ、徐々に分子間距離を結晶中における値に近づけるように縮める過程を経ることが推測される。この際、グラファイト基板において比較的安定な、一部のメチレン水素がグラファイト六員環のほぼ中心に位置する配置の分子に比べ、それ以外の位置に存在する分子がより早く配向を変化させ始めると考えられる。図3に示したように、このような配置はおよそ5~6本ごと、約2 nm 間隔で出現するため、図1aのようなはしご様のパターンが観察されるものと考えられる。

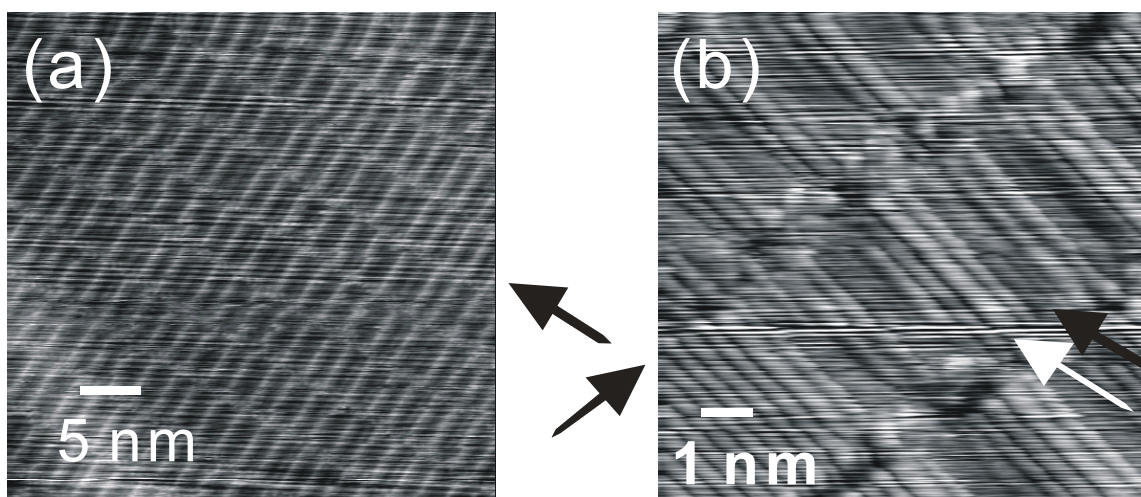


図1。80 Kにおける $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面のSTM像。(a) 40 nm x 40 nm。 $V = -2.0$ V、 $I = 60$ pA。(b) 10 nm x 10 nm。 $V = 2.0$ V、 $I = 30$ pA。

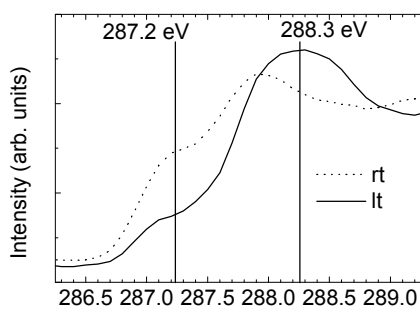


図2。 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の直入射 C K-NEXAFS スペクトル。

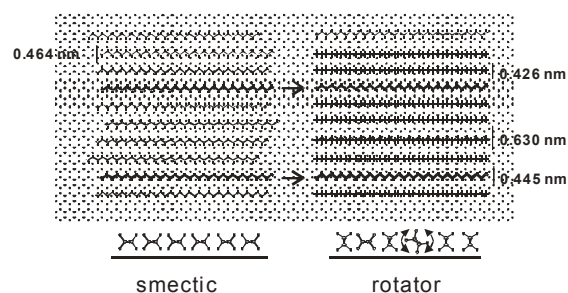


図3。 $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ /グラファイト (0001)面の構造モデル。

[参考文献]

1. A. Diama, et al., *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 084707.
2. Bucher, et al., *Surf. Sci.* **1993**, *289*, 370.

HOPG 表面におけるナフタレン分子の吸着構造と電子状態

(阪大院理) ○ 磯部美緒, 高野康弘, 洪田昌弘, 山田剛司, 宮久保圭祐, 宗像利明

【序】

有機分子が固体表面に吸着すると、分子 - 基板間相互作用と分子 - 分子間相互作用を反映して吸着分子由来の新たな電子準位が形成される。これらの準位は吸着分子の多彩な吸着構造を誘起する。電子状態と吸着構造の相関は有機分子膜の機能性解明に重要である。

我々は、有機分子吸着構造を走査トンネル顕微鏡(STM)により明らかにし、2光子光電子分光(2PPE)の結果と併せて検討してきた。以前には最も単純な多環芳香族分子であるナフタレンをCu(111)面に吸着させた系を調べた。結果、2PPEにより膜厚によって電子状態が変化する様子を捉え、各電子状態に対応する吸着構造をSTMと低速電子線回折(LEED)で捉える事に成功した。

今回は分子 - 基板間相互作用がより弱い高配向性熱分解グラファイト(HOPG)表面におけるナフタレン分子の吸着構造をSTMによって調べ、2PPEの結果と比較、検討した。また、STMを用いて電流を一定にしてサンプルバイアスを変化させながら探針 - 試料間の距離をピエゾ電圧から計測することで $z - V$ スペクトルを取得し、ナフタレン膜形成時の局所状態密度を近似的に測定した。

【実験】

HOPGは大気中で劈開後、超高真空容器中に導入し、約675 Kで60 hの加熱クリーニングを行って清浄表面を得た。ナフタレンはパルスバルブでドーズした。

STM測定では探針にW-tipを用いた。ナフタレン吸着時の基板温度は150 K、測定温度は80 Kである。2PPE測定では、光源にパルス幅が100 fs、くりかえし周波数80 MHzのTi:Saレーザーの第3高調波($h\nu = 4.04 \sim 4.77$ eV)を用い、超高真空容器中の試料表面に焦点距離 $f = 400$ nmの凹面鏡で集光した。表面垂直方向に放出された光電子を半球型エネルギー分析器(SCIENTA R-3000)で検出した。測定温度は88 Kである。2PPEでの膜厚は鏡像準位(IPS)の吸着量変化と仕事関数の変化量から規定した。

【結果と考察】

STM測定で得られたナフタレン吸着構造をFig. 1に示す。tipの状態や試料バイアス電圧によって1つの分子が2つに割れて観測されることがあり、Fig. 1はa、bどちらも割れて観測された像である。Fig. 1の画像はHOMOの形状を反映していると考えられる。低被覆率(Fig. 1a)では広範囲にわたり均一な

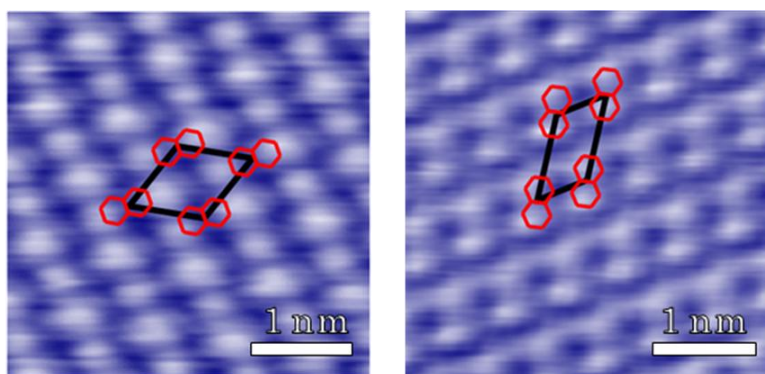


Fig. 1 (a) 低被覆率の吸着構造 (約 0.7 ML) : 3.6×3.6 nm², $V_s = -3.1$ V, $I = 0.15$ nA (b) 厚膜の吸着構造 (約 2.5 ML) : 3.6×3.6 nm², $V_s = -3.4$ V, $I = 0.2$ nA

アイランドが形成されることが明らかとなり、その超構造の周期性は $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R 30^\circ$ であった。一方、厚膜(Fig. 1b)ではナフタレンの多層構造が観測され、層状成長することが明らかとなった。その周期性は $(5 \times 2, 2 \times 3)$ のマトリックスで表記される構造と考えられる。どちらの結果も LEED で報告されている測定結果と矛盾しない [1]。

ここで以前得た 2PPE の結果と今回の結果について比較、検討する。Fig. 2 にナフタレン吸着量依存 2PPE スペクトルを示す。表面近傍に形成される鏡像ポテンシャルに由来する鏡像準位(IPS)は表面の平坦さに敏感な非占有準位である。Fig. 2 より IPS に着目すると、0.6 ML では HOPG 上の IPS_{clean} とナフタレン膜上の IPS_{subML} が ~ 0.1 eV 離れて共存したことから、大きなアイランドが形成されていることが示唆される。また、IPS が 0.8 \sim 1.0 ML で ~ 0.1 eV、2 ML 以上でさらに ~ 0.2 eV シフトすることから、吸着量の増加に伴い構造が段階的に変化していることが示唆される。2PPE での 0.6 ML でのアイランド成長、2 ML 以上での構造変化は STM の結果と矛盾しない。しかし、0.8 ML のシフトに対応する構造は STM では検出されなかった。

STM を用いた $z - V$ スペクトル測定も行った。サンプルバイアスを変化させながら流れるトンネル電流を計測する STS に比べると、測定によるナフタレン膜の破壊が抑えられ、再現のよいデータが得られた。また、このデータを数値微分して dz / dV スペクトルを得た。現在までに HOPG 上では 4.4 V 付近に IPS に由来すると考えられるピークが観測された。また、ナフタレン低被覆率 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R 30^\circ$ 上では < 4 V の領域に新たなピークが出現し、2PPE との対応を検討している。詳細については当日発表する予定である。

【参考文献】

[1] U. Bardi, S. Magnanelli, G. Rovida, Langmuir **3**, 159 (1987).

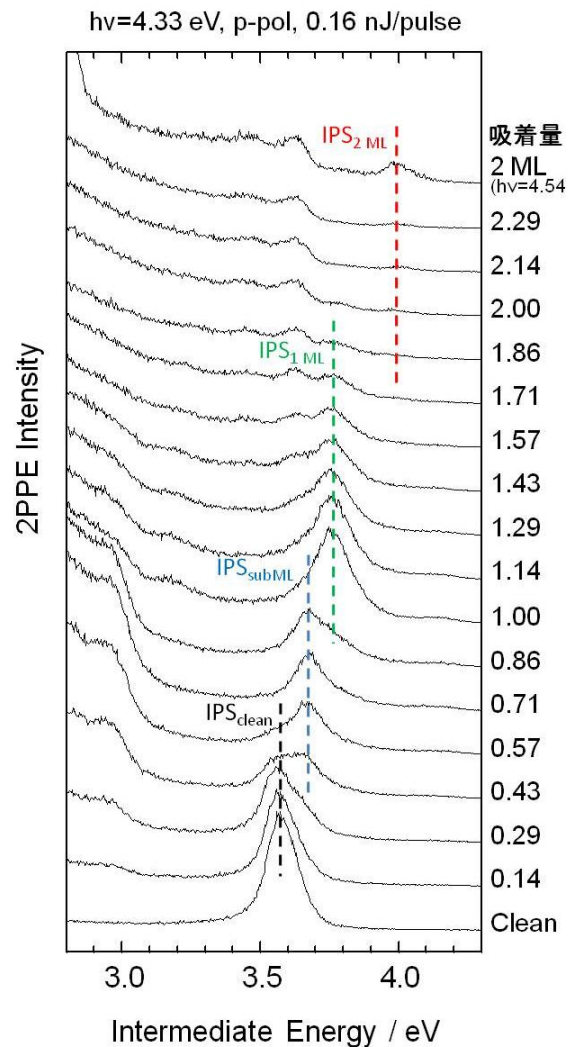


Fig. 2 2PPE スペクトルのナフタレン吸着量依存性. 横軸は $E_F = 0$ とした時の中間状態エネルギー.

Pt(111)基板に吸着したチオフェン誘導体の局所電子状態

(横浜国大・工*, 東大院・総合文化**) ○牛山 翔太*, 青木 優**, 佐藤 博史**, 十河 真生**, 首藤 健一*, 増田 茂**

【背景】

オリゴチオフェンは安定した導電性高分子フィルムや有機デバイスの材料として高い関心が寄せられている。有機デバイスの電気伝導特性を理解するためには、電極や分子の個々のエネルギーレベルや状態密度などの電子状態のみならず、有機分子と金属の接合部分における局所的な電子状態に関する情報が不可欠である。そこで本研究では、オリゴチオフェンの骨格分子であるチオフェンとその誘導体を取り上げ、それらと Pt(111)基板との界面の価電子状態を準安定原子電子分光(MAES)と紫外光電子分光(UPS)により調べた。MAES では、表面最外層の価電子状態を選択的に得ることができる[1]。

【実験】

実験は超高真空($\sim 10^{-8}$ Pa)電子分光装置[2]を用いて行った。Pt(111)基板は加熱(~ 900 K)と Ar⁺スパッタリングを繰り返すことで清浄化し、オージェ電子分光と低速電子回折で評価した。バリアブルリークバルブで試料分子を導入し、クライオスタットで冷却した基板上に分子を吸着させて多分子層や単分子層を作製した。

MAES の励起源には He*(2³S)準安定励起原子を用いた。

【結果と考察】

チオフェン/ Pt(111)系の MAES スペクトルを図1に示す。55 Kに冷却した Pt(111)基板上にチオフェンを曝露して多分子層(約6層)を作製した。観測されたバンドは気相のものとよく対応し、低結合エネルギー側から π 、Sの非結合性(n_s)、 σ 軌道に帰属される。フェルミ準位(E_F)直下に構造がないので、基板と直接結合していない分子は絶縁体的な電子構造をとることがわかる。多分子層を昇温すると、個々のバンドが低結合エネルギー側にシフトする(対応するUPSでは Pt 5d バンドの強度が減少する)。これは、物理吸着分子が基板から脱離し、膜厚が薄くなることに

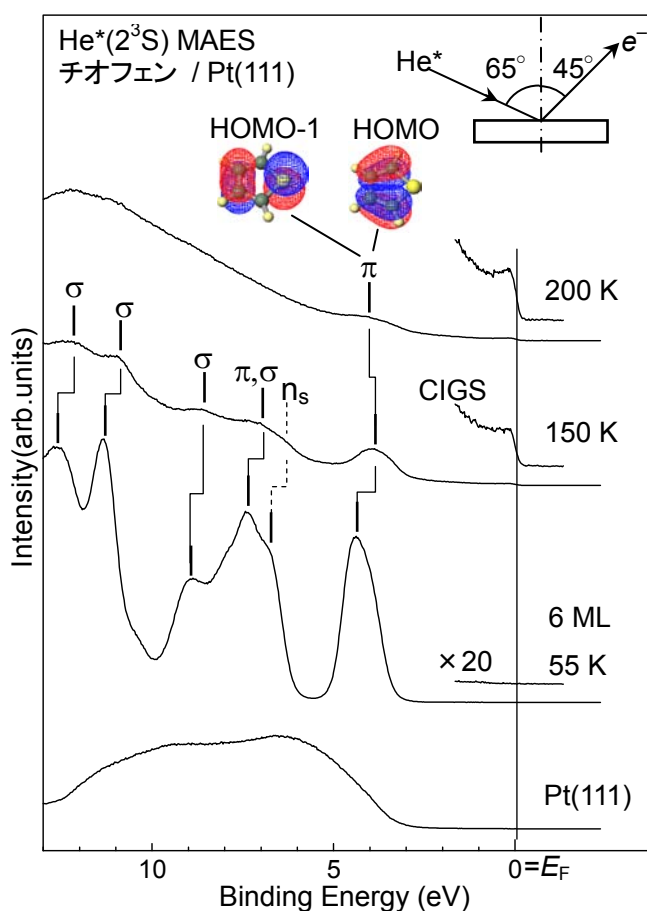


図1. チオフェン/Pt(111)の MAES

る。従来の研究によると[3]、多分子層を 150 K、200 K まで昇温すると、それぞれ高被覆率、低被覆率の単分子層が形成する。いずれの場合もスペクトルにおいて E_F 直下に弱い構造が観測される。これは多分子層や Pt(111) 基板では観測されない構造であるため、有機-金属の結合によってできた化学吸着誘起準位(Chemisorption-induced gap state : CIGS)に帰属される。化学吸着したチオフェンは基板との結合により金属的な電子構造をとることがわかる。しかし、両単分子層におけるスペクトル形状は大きく異なり、分子配向が違うことが明らかになった。すなわち、高被覆単分子層では、チオフェン分子は傾いた配向をとるため、 He^* はペンニングイオン化で脱励起する。また、 n_s バンドが弱いことから、分子は S 原子を基板に向けた配向をとることがわかる。低被覆単分子層では分子面が基板に平行な配向をとるため共鳴イオン化+オージェ中和過程が支配的となる。その中で、HOMO(π)バンドのみペンニングイオン化過程による構造が観測され、高被覆単分子層からわずかに高結合エネルギー側にシフトしている。これは基板に平行な配向をとることで Pt 5d-チオフェン π 軌道の相互作用が強まり、電子分布が大きく変化することを示す。

175 K に冷却した基板上にビチオフェンを曝露して製作した多分子層(約 4 層)とそれを 225 K まで昇温して得られた単分子層の MAES スペクトルを図 2 に示す。0-6 eV に観測されるバンドは、チオフェン HOMO の結合性(π_3)、反結合性(π_6)と、チオフェン HOMO-1 の結合性(π_4)、反結合性(π_5) π 軌道由来のものに帰属される。チオフェン/Pt(111)系と比較すると、特徴は以下の通りである。

- ①チオフェン/Pt(111)吸着系と同様に、多分子層の物理吸着分子は絶縁体的な電子構造をとり、単分子層の化学吸着分子は E_F 直下に CIGS を形成し、金属的な電子構造をとる。
- ②多分子層で観測された π_3 バンドが単分子層ではほとんど観測されない。これは、Pt(111)と分子の化学結合により π_3 軌道が大きく変化したことによるものと考えられる。
- ③チオフェン(高被覆)とビチオフェンの単分子層スペクトルを規格化すると、それぞれの CIGS からの放出電子強度は約 3 : 1 である。C_nH_{2n+1}SH/Pt(111)[4]系において CIGS は Pt-S 間の結合部位に局在することが明らかにされており、本研究においても有機-金属界面に局在すると考えられる。

発表では、DFT 計算による第一原理計算結果からの考察も述べる。

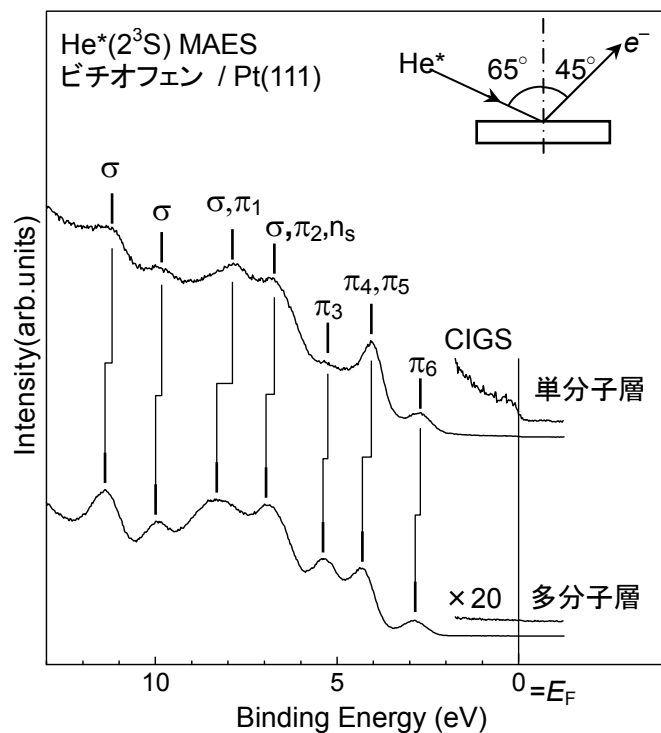


図 2. ビチオフェン/Pt(111)の MAES

References

- [1] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [2] M. Aoki, Y. Koide, S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).
- [3] J. Stohr, J.L. Gland, E.B. Kollin, R.J. Koestner, A.L. Johnson, E.L. Muettterties, F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2161 (1984).
- [4] S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki and Y. Morikawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 32 (2007).

2D11

Si₃N₄/Si(111)超薄膜の表面・界面・基板を選別した局所価電子状態の研究

(愛媛大院・理工¹, KEK・物構研²)

○田原 雅士¹, 山口 勝広¹, 垣内 拓大¹, 間瀬 一彦², 長岡 伸一¹

【序】 Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜表面界面の局所価電子状態は、Si 表面科学の基礎研究としてだけでなく、半導体産業からも注目を集める重要な研究課題である。Si₃N₄/Si 超薄膜の初期窒化過程や表面構造は Si-2p 内殻光電子分光法や走査トンネル顕微鏡等を用いて多くの研究が行われてきたが、物性を支配する表面界面の局所価電子状態を、Si 原子の化学状態（サイト）を選別して議論した研究例は少ない。そこで我々は、特定化学状態にある原子近傍の局所価電子状態を反映した Si-L₂₃VV オージェ電子スペクトル（AES）を測定できるオージェ電子-光電子コインシデンス分光法（Auger photo-electron coincidence spectroscopy : APECS）を用いて、Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜の表面界面を選別した局所価電子状態の研究を行った。

【実験】 APECS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory の BL-1C, 12A に超高真空槽（ $\sim 1.7 \times 10^{-8}$ Pa）を設置し、電子-電子-イオンコインシデンス（electron-electron-ion coincidence、EEICO）分光器（図1）を用いて行った[1]。EEICO 分光器は、同軸対称鏡型電子エネルギー分析器（ASMA）、ダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器（DP-CMA）等から構成され、エネルギー分解能（ $E/\Delta E$ ）は共に ~ 55 程度であり、コインシデンス検出効率は、最大 ~ 2 cpsであった。

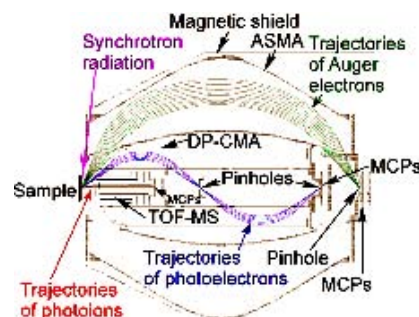


図1. APECS 装置の断面図[1]

Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜は、850°Cに加熱した Si(111)-7×7 清浄表面を NH₃ ガスに曝露して作製し、Si₃N₄/Si(111)-quadruplet 超薄膜は 1050°Cに加熱した Si(111)-1×1 清浄表面を NH₃ ガスに曝露して作製した。再構成表面が生成していることは低速電子回折（LEED）像と Si-2p 光電子スペクトル（PES）により確認した。長時間測定後の試料の崩壊、チャージアップ等は無視できる程度であった。

励起光は、光エネルギー（ $h\nu$ ）を 130 eV に設定し、試料表面法線方向 84°から入射した。

【結果と考察】

①膜厚 1.8Å-Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜試料のサイト選別 Si-L₂₃VV-Si-2p APECS 測定

図2は、DP-CMA を用いて測定した膜厚 1.8Å-Si₃N₄/Si(111)-8×8 試料の Si-2p PES である。我々は、J. W. Kim らの結果[2]を参照し、Voigt 関数を用いて Si-2p PES のカーブフィッティングを行った。その結果、Si₃N₄/Si(111)-8×8 表面界面近傍には、Si に結合した窒素の数が異なる状態の Si⁰, Si¹⁺, Si³⁺, Si⁴⁺ サイトが存在することがわかった。図2中に示した波線は、APECS 測定のトリガーに用いた Siⁿ⁺-2p 光電子（ $n = 0, 1, 3, 4$ ）成分の相対的運動エネルギー（ ΔKE ）位置を示している。

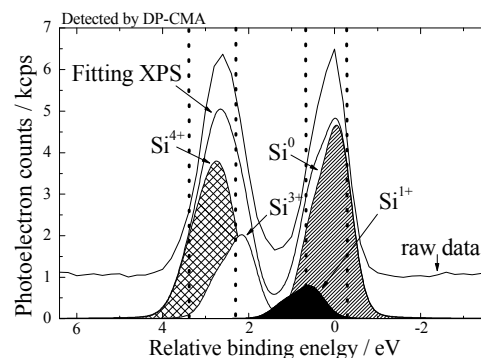


図2. Si₃N₄/Si(111)-8×8 超薄膜試料の Si-2p PES。

図3は 1.8\AA - $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ の表面界面近傍に存在する、異なる化学状態の Si^{n+} から放出された $\text{Si}^{n+}\text{-}2p$ 光電子シグナル ($n = 0, 1, 3, 4$) をトリガーシグナルとして測定した $\text{Si-L}_{23}\text{VV}$ オージェ電子スペクトル ($\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2p$ APECS、($n = 0, 1, 3, 4$), filled square and solid line) と、通常のオージェ電子スペクトル (Singles $\text{Si-L}_{23}\text{VV}$ AES, solid line) である。図3より、 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2p$ APECS と Singles $\text{Si-L}_{23}\text{VV}$ AES、各 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{n+}\text{-}2p$ APECS も異なるスペクトル構造を示していることがわかる。これは、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ 表面界面近傍に存在する異なる化学状態の Si^{n+} を選別した $\text{Si}^{n+}\text{-L}_{23}\text{VV}$ AES の測定に成功したことを示している。通常、低い運動エネルギー (KE) をもつオージェ電子は、深いエネルギー準位の価電子帯から放出されることが知られているため、価電子帯は、 Si^{n+} サイトの価数が増加するに従ってより深いエネルギー準位側にシフトしていることを示している。

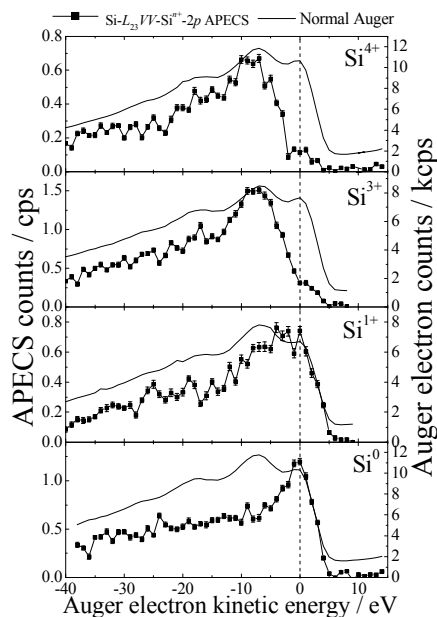


図3. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)$ 超薄膜試料の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^n\text{-}2p$ APECS ($n = 0, 1, 3, 4$) と Singles AES。

②異なる膜厚の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ 超薄膜試料の表面 Si^{4+} サイト $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS 測定

異なる膜厚の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ 超薄膜試料の $\text{Si-}2p$ PES 測定し、フィッティングを行った結果、曝露時間が増加するに従って Si^{4+} サイトのピーク面積が大きくなり、表面 Si_3N_4 層が厚くなることがわかった。

図4は、 0.7\AA (~ 0.7 層)、 3.6\AA (~ 3.5 層) の $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ の各膜厚での $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS (口と●) である。 Si_3N_4 膜厚 0.7\AA の APECS は 3.6\AA のものに比べて高 KE 側の強度が強い。これは、 Si_3N_4 膜厚が薄くなるのに従い、表面 Si_3N_4 (Si^{4+} サイト) の価電子帯上端がフェルミ準位側にシフトしていることを示している。

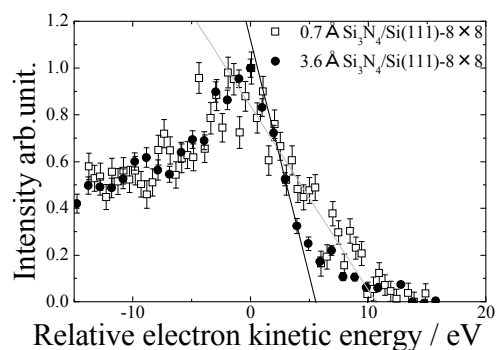


図4. $0.7, 3.6\text{\AA}\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS。

③ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8, \text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ の表面サイト選別 $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS 測定

図5は、膜厚 3.1\AA - $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$, 膜厚 3.6\AA - $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS (口と●) である。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ の APECS の高 KE 側の強度が強いことは、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-quadruplet}$ 表面の価電子帯上端が $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8$ 表面の価電子帯上端よりもフェルミ準位側にシフトしていることを示しており、界面構造の違いの影響が寄与していると考えられる。

【参考文献】

- [1] T. Kakiuchi *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn. **51**, 749 (2008)
- [2] J. W. Kim *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 035304 (2003)

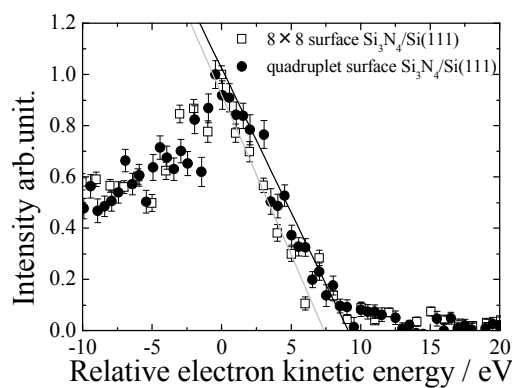


図5. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}(111)\text{-}8\times 8, \text{-quadruplet}$ の $\text{Si-L}_{23}\text{VV-Si}^{4+}\text{-}2p$ APECS。