

有機分子膜および超伝導表面への
磁性金属吸着による電子構造変化
のSTM / UPS研究

2021年2月

千葉大学大学院融合理工学府
先進理化学専攻物質科学コース

根本 諒平

(千葉大学審査学位論文)

有機分子膜および超伝導表面への
磁性金属吸着による電子構造変化
のSTM / UPS研究

2021年2月

千葉大学大学院融合理工学府

先進理化学専攻物質科学コース

根本 諒平

目次

第 1 章	はじめに	11
1.1	概要	11
1.2	原理	12
1.2.1	表面状態	12
1.2.2	金属表面に吸着した分子	13
1.2.3	走査トンネル顕微鏡 (STM)	13
1.2.4	光電子分光法 (PES)	21
1.2.5	低速電子線回折法 (LEED)	25
1.2.6	密度汎関数理論計算 (Density Functional Theory : DFT)	27
1.3	試料準備	28
1.3.1	Cu(111)	28
1.3.2	4,4',5,5'-tetrabromodibenzo [18] crown-6 ether (Br-CR)	28
1.3.3	分子蒸着	29
1.3.4	金属蒸着	30
	参考文献	31
第 2 章	Cu(111) 表面上の環状分子 (Br-CR) 単層膜	32
2.1	はじめに	32
2.1.1	研究の背景・目的	32
2.1.2	研究手法	33
2.2	結果・考察	33
2.2.1	Cu(111) 清浄化表面	33
2.2.2	Br-CR 規則配列構造	34
2.2.3	Br-CR 規則配列の電子状態	39
2.3	結論	43
	参考文献	44
第 3 章	環状分子単層膜への磁性原子吸着	49
3.1	研究の背景・目的	49

3.1.1	研究手法	50
3.2	結果・考察	50
3.2.1	Cu(111) 上の Co ナノ島	50
3.2.2	Co ナノ島への Br-CR 分子吸着	53
3.2.3	Br-CR 規則配列への Co 吸着	55
3.3	結論	62
参考文献		63
第 4 章	Pb(111) 上のホルミウム原子吸着	65
4.1	研究の背景・目的	65
4.2	Pb(111)	65
4.2.1	Pb(111) 単結晶基板	65
4.2.2	Cleaning cycles	65
4.2.3	Pb(111) measurments at 40 mK	66
4.3	Ho atoms on Pb(111)	69
4.3.1	Holmium evaporator	69
4.3.2	Holmium atoms on Pb(111)	70
4.3.3	磁場印加 Ho/Pb(111)	72
4.3.4	磁場印加 Pb(111)	74
4.3.5	結論	75
参考文献		76
第 5 章	走査トンネル顕微鏡の設計・立ち上げ	77
5.1	装置の設計・立ち上げ	77
5.1.1	導入室 (Introduction Chamber)	78
5.1.2	準備室 (Preparation Chamber)	79
5.1.3	測定室 (STM Chamber)	80
5.2	STM 測定部の設計・立ち上げ	82
5.2.1	STM 測定部の設計	82
5.2.2	除振機構	83
5.2.3	STM 測定部の改良	86
総括		87
研究業績		88
謝辞		91

目次

1.1	The schematic image of one-dimensional finite potential barrier The incident wave (ψ_0) comes from $-x$ direction. The incident wave is reflected by the potential barrier and goes to $-x$ direction (reflected wave : ψ_R). The incident wave decay within the potential barrier (decay function : ψ_D). The wave passing through a potential barrier travels to the $+z$ direction (transmitted wave : ψ_T).	14
1.2	Energy diagram between the tip and the sample in tunneling process This image shows sample - vacuum - tip junction. The separation width between the sample and the tip is d . The shaded areas mean occupied electron density of states (DOS).	15
1.3	Energy diagram in the STS measurements These images mean the energy diagram when applying a bias voltage to the sample (negative, zero, positive bias from left to right).	17
1.4	$I - V$ curve and dI/dV curve in STS measurements The left panel demonstrates $I - V$ curve by means of STS measurement. The right panel shows the result of numerical differentiation of $I - V$ curve (dI/dV curve).	18
1.5	The schematic image of STM control system STM control system is constructed coarse motion, scan motion and feedback loop. We operate STM controller using the user interface in PC.	19
1.6	Experimental setup of scanning tunneling microscopy (STM) CAD image of low temperature ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy (LT-UHV-STM) equipment.	20
1.7	The schematic image of photoemission process in PES This image shows photoemission process in PES measurement. The photoemission spectrum is shown in the right panel. Black and gray shaded areas mean occupied states and background of second electron, respectively.	21

1.8	The schematic image of angle-resolved PES The schematic image of ARPES measurement. (A) The angle from the direction perpendicular to the sample surface is θ . ϕ means azimuth angle. (B) \mathbf{K} and \mathbf{k} mean wave vectors of photoelectron from the sample and electrons in the sample, respectively.	23
1.9	Experimental setup of angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy (ARPES;A-1) Schematic image of ARPES (A-1) equipment.	24
1.10	Electron diffraction in one-dimensional array The incident electrons come from the incident angle θ_0 and are reflected to the reflect angle θ_α	25
1.11	The schematic image of diffraction patterns by means of Ewald sphere The schematic diagram when electrons are incident on the sample surface from the direction perpendicular to the surface.	26
1.12	The schematic image of LEED equipment Electrons are incident on the sample surface from the direction perpendicular to the surface. CCD camera detects diffraction pattern on the fluorescent screen.	27
1.13	4,4' ,5,5' -tetrabromodibenzo [18] crown-6 ether (Br-CR) 3D models of Br-CR molecule in gas phase and bulk crystal phase.	28
1.14	Molecular evaporator (A) CAD image of the homemade molecular evaporator. (B) Schematic image of the heating part of the molecular evaporator. (C) Thickness - time plot while heating Br-CR molecules by means of quartz crystal micro-balance.	29
2.1	STM results of Cu(111) clean surface (A,B) STM topographic images of Cu(111) clean surface. (A) This image shows three atomic terraces of Cu(111) (scan size: $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_S = -1.0 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (B) Enlarged image of Cu(111) terrace. 6-fold bright dots array indicates Cu(111) surface atoms (scan size: $3 \times 3 \text{ nm}^2$, $V_S = -10 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$). Insert : fast Fourier transform (FFT) image of Cu(111) atomic image. (C) Black line shows the height information along the black arrow in A. (D) dI/dV curve measured on the Cu(111) terrace. The peak of Cu(111) Shockley surface state appeared at -0.4 eV	34

2.2	<p>STM results [Br-CR (0.25 ML) / Cu(111)] (A,C,D) STM topographic images of molecular films covered on Cu(111) surface (coverage : 0.25 ML). (A) Coverage of molecular islands is approximately 25%. (scan size: $300 \times 300 \text{ nm}^2$, $V_S = -0.7 \text{ V}$, $I_t = 10 \text{ pA}$). (B) Black and gray graphs show height information along black and gray arrows in A, respectively. (C) Enlarged image of stripe structure (domain III) in Br-CR island. (scan size : $30 \times 30 \text{ nm}^2$, $V_S = -0.7 \text{ V}$, $I_t = 50 \text{ pA}$) (D) Enlarged image of molecular island in C and it shows a detailed molecular array pattern. The pattern reveal unit cell of molecular film as rectangular shape. (scan size : $6 \times 6 \text{ nm}^2$, $V_S = -0.7 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$) (E) Excerpted image of unit cell from (D). The unit cell of Br-CR film has rectangular shape and $\vec{a}_1 = 0.90 \text{ nm}$, $\vec{a}_2 = 1.74 \text{ nm}$, $\theta = 88.9^\circ$.</p>	35
2.3	<p>LEED results [Br-CR (0.25 ML) / Cu(111)] (A,B) LEED result after depositing Br-CR molecules (coverage : 0.25 ML). Beam energy of ion gun was 37.9 eV and 48.9 eV, respectively. (C) Schematic image of LEED spots. Experimentally observed spots were shown as color dots, while unobserved spots were shown as open circles. Thus, three dots (blue, green and red) could be caused by three domains on the surface of Br-CR films. (D) The model of unit cell from LEED spots. The unit cell of Br-CR film has rectangular shape and $\vec{a}_1 = 0.88 \text{ nm}$, $\vec{a}_2 = 1.79 \text{ nm}$, $\theta = 90^\circ$.</p>	37
2.4	<p>DFT calculation results [Br-CR / Cu(111)] (A,B,C) Three Br-CR two-dimensional structures on Cu(111) were tested. The structure in (A,B,C) was found to be the most energetically stable configuration: top (left) and side (right) views. For Br-CR, black, red, brown, and pink spheres denote C, O, Br, and H atoms, respectively. Hexagonal lines denote the Cu substrate lattices. (D) Models of Br-CR boat and chair form.</p>	38
2.5	<p>STS results [Br-CR (0.25 ML) / Cu(111)] (A–D) Br-CR array islands on Cu(111). (A) STM image of Br-CR array (scan size : $5 \times 5 \text{ nm}^2$). (B) dI/dV curve measured on the Br-CR : HOMO and LUMO peaks are identified ($V_S = -2.5 \text{ V}$, $I_t = 1 \text{ nA}$). (C,D) dI/dV maps (scan size : $5 \times 5 \text{ nm}^2$) at HOMO ($V_S = -1.5 \text{ V}$) and LUMO ($V_S = +1.4 \text{ V}$), respectively (lock-in amp : $f_{mod} = 743 \text{ Hz}$, $V_{mod} = 10 \text{ mV}$).</p>	39

2.6	<p>ARPES results and DFT calculation results [Br-CR / Cu(111)] (A) DOS spectrum of Br-CR/Cu(111) were obtained by STS , ARPES and DFT calculation results(blue, navy and red dots, respectively). (B,C) 2D mapping of $E_b - k_{\parallel}$ was measured by ARPES(Angular mode). (B) 2D mapping of clean Cu(111) surface(HeIα : $h\nu = 21.218$ eV). (C) 2D mapping of Br-CR(0.88 ML) / Cu(111) (HeIα : $h\nu = 21.218$ eV).</p>	40
2.7	<p>Charge density mapping of Br-CR / Cu(111) system was optimized by DFT calculation (A) Black and blue dots mean ARPES spectrum of Cu(111) and Br-CR/Cu(111), respectively. (B) Charge density mapping was obtained Br-CR/Cu(111) system by DFT calculation. The yellow (blue) area means electron-gain (-deletion).</p>	42
3.1	<p>STM/STS results [Cobalt (0.57 ML) / Cu(111)]. (A) STM image (scan size : 100×50 nm², $V_S = -1.0$ V, $I_t = 1.0$ nA, 4.6 K). (B) dI/dV curves measured on the Co island (red dots) and bare Cu(111) surface (black dots) ($V_S = -1.0$ V, $I_t = 1.0$ nA). (C) Height profile along the arrow in (A).</p>	51
3.2	<p>AEPES and LEED results [Cobalt (0.57 ML) / Cu(111)] (A) Left panel : 2D mapping of $E-k_{parallel}$ was measured by ARPES ($-42^\circ \sim 18^\circ$). Right panel : Photo-electron spectrum (sum of angle axis). (B,C) show LEED results after depositing cobalt (coverage : 0.57 ML). Beam energy of ion gun was 183.9 eV and 104.1 eV, respectively.</p>	52
3.3	<p>STM results [Br-CR (0.25 ML) / Co islands (0.57 ML) / Cu(111)] (A,B) STM images (200×200 nm²) obtained before (A) and after (B) the Br-CR deposition (0.25 ML) on Co bilayer islands at 300 K in UHV. (A) $V_S = -1.0$ V, $I_t = 100$ pA. (B) $V_S = -2.0$ V, $I_t = 50$ pA. (C) Height profile along the arrow in (B). (D) The schematic model of Br-CR molecules adsorbed on Co islands on Cu(111).</p>	53
3.4	<p>STM results [Cobalt (0.57 ML) / Br-CR (0.25 ML) / Cu(111)] (A,B) STM images (200×200 nm²) obtained before (A) and after (B) the Co deposition (0.57 ML) on Br-CR array at 300 K in UHV. $V_S = -2.0$ V, $I_t = 50$ pA. (C) Height profile along the arrow in (B). (E) The schematic models of Co deposition on Br-CR molecules adsorbed on Cu(111) and on-surface constructed Co-BrCR islands : type I and type II.</p>	56

3.5	<p>ARPES and LEED results [Cobalt (0.57 ML) / Br-CR (1.00 ML) / Cu(111)] (A,B,C) show LEED result of before (A) and after (B,C) depositing cobalt on Br-CR/Cu(111) system. Beam energy of ion gun was 36.9 eV, 36.9 eV and 104.1 eV, respectively. (D) Photo-electron spectrum (Cu(111) : black dots, Br-CR/Cu(111) : blue dots, Co/Br-CR/Cu(111) : red dots) by means of ARPES measurements. (E,F) show 2D mapping of $E-k_{parallel}$ was measured by ARPES. (E) $E-k_{parallel}$ mapping before cobalt deposition (Br-CR/Cu(111)). (F) $E-k_{parallel}$ mapping after cobalt deposition (Co/Br-CR/Cu(111)).</p>	58
3.6	<p>STM results [Co islands (0.01 ML) / Br-CR (0.45 ML) / Cu(111)] (A,B,C) STM images of after cobalt deposition (0.01 ML) on Br-CR (0.45 ML) / Cu(111) system. (A) (scan size : $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_S = -2.0 \text{ V}$). (B) (scan size : $30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_S = -2.0 \text{ V}$). (C) White dots lattice mean auxiliary line of Br-CR uniform array. Cross points indicate the center of crown-ring. (scan size : $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $I_t = 10 \text{ pA}$, $V_S = -2.0 \text{ V}$). (D) Line profiles of the height information along black and gray arrows in B.</p>	59
3.7	<p>STS results [Co islands (0.01 ML) / Br-CR (0.45 ML) / Cu(111)] (A,D) STM images are obtained after cobalt deposition (0.01 ML) on Br-CR (0.45 ML) / Cu(111) system in the same area (scan size : $20 \times 10 \text{ nm}^2$, $I_t = 200 \text{ pA}$, $V_S = -2.5 \text{ V}$). (B,E) dI/dV mapping measured at -1.5 eV and $+1.9 \text{ eV}$, respectively. (scan size : $20 \times 10 \text{ nm}^2$). (C) dI/dV spectrum were measured at type $I\alpha$, $I\beta$, $I\gamma$ in A and type $II\alpha$, $II\beta$ in D.</p>	60
3.8	<p>DFT calculation results of cobalt adsorption on Br-CR / Cu(111) system (A)Co adsorbed between C and Br bonding position. This structure indicates minimum adsorption energy($E_{total} = -718.3 \text{ eV}$). (B)Co is adsorbed between benzene ring and Cu(111) surface. (C)Co is adsorbed between two Br atoms and Cu(111) surface. (D)Co is adsorbed two O atoms in crown ring and Cu(111) surface. (E)Co is adsorbed on a benzene ring of Br-CR molecule.</p>	61
4.1	<p>STM results of Pb(111) at 40 mK. (A,B) STM topographic images (A : scan size = $100 \times 200 \text{ nm}^2$, $V_S = +1.0 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. B : scan size = $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_S = +100 \text{ mV}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (C) STS (dI/dV) spectrum on Pb(111) surface ($V_S = +3.0 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$, $V_{mod} = 15 \text{ } \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Blue line shows dI/dV curve of Pb(111) surface. Black, light gray and gray lines show fitted curve of double gap, 1st gap and 2nd gap, respectively.</p>	67

4.2	<p>STM results of Ar nanocavities on Pb(111) at 40 mK. (A,B,C) STM topographic images (A : scan size = $20 \times 20 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. B : scan size = $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. C : scan size = $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (D) dI/dV spectrum on Pb(111) surface ($V_S = +3.0 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \text{ } \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Black and red lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) and Ar nanocavity, respectively.</p>	68
4.3	<p>STM results of Ho ad atoms on Pb(111) at 40 mK. (A,B) STM topographic images (A : scan size = $50 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. B : scan size = $15 \times 15 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (C) Schematic image of the adsorption sites of Ho atoms. (D) Line profiles along bold color lines in B. (E) dI/dV spectrum on Ho atoms and Pb(111) bare surface ($V_S = +3 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \text{ } \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Gray, blue, red and green lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) and Ho atoms (type-1, type-2 and type-3), respectively.</p>	71
4.4	<p>Applied magnetic field to Ho atoms on Pb(111) at 40 mK. (A,C) STM topographic images (A : scan size = $15 \times 15 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. C : scan size = $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (B) dI/dV spectrum on Ho atoms and Pb(111) bare surface ($V_S = +3 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \text{ } \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Black, blue, red and green lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) and Ho atoms (type-1, type-2 and type-3), respectively ($B = 100 \text{ mT}$). Gray spectrum shows the reference spectrum measured on Pb(111) under $B = 0 \text{ mT}$. (D) dI/dV spectrum on Ho atoms and Pb(111) bare surface ($V_S = +3 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \text{ } \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Blue, red and black lines show dI/dV spectrum measured on Ho atom (type-1) and Pb(111) 15 nm far from type-1 and Pb(111) 70 nm far from type-1, respectively ($B = 50 \text{ mT}$). Gray spectrum shows the reference spectrum measured on Pb(111) under $B = 0 \text{ mT}$.</p>	73

4.5	Applied magnetic field to clean Pb(111) at 40 mK (A) dI/dV spectrum of Pb(111) bare surface ($V_S = +3.0$ mV, $I_t = 500$ pA, $V_{mod} = 15$ μ V, $f_{mod} = 1994$ Hz). Light blue, blue, dark blue and black lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) B = 0 mT, 30 mT, 63 mT and 80 mT, respectively. (B) dI/dV spectrum of Pb(111) bare surface ($V_S = +3$ mV, $I_t = 500$ pA, $V_{mod} = 15$ μ V, $f_{mod} = 1994$ Hz). Light green, green and dark green lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) B = 24 mT, 35 mT and 64 mT, respectively. (C) dI/dV mapping image at +1.26 mV. (D) dI/dV mapping image at 0.00 mV.	74
5.1	CAD image of home built STM setup The STM measurement part is mounted with the cryostat in STM chamber (blue part). The metal substrate is cleaned in Preparation chamber (red part). The home built molecular evaporator is mounted in Introduction chamber (green part). . .	77
5.2	Introduction chamber (A,B)The schematic images of Introduction chamber. (A)The view from STM chamber. (B)The view from Preparation chamber. (C)3D-CAD image of the home built molecular evaporator. (D)The schematic image of heating part in the home built molecular evaporator.	78
5.3	Preparation chamber (A,B,C)The schematic images of Preparation chamber. (A)The view from the top of Preparation chamber. (B)The cross sectional view along dash line ① in A. (C)The sectional view along dash line ② in A.	79
5.4	STM chamber The schematic image of STM chamber view from Preparation chamber.	80
5.5	STM cooling system (A)Pictures of cryostat and STM measurement part (STM body). (B) Enlarged picture of the red square in A. (C)The picture of inner shield. (D)The picture of outer shield.	81
5.6	The part of STM body in home built STM 3D-CAD image of STM body I designed (left panel). The picture of STM body I assembled (right panel).	83

5.7	<p>The damping system in STM measurment part (A)3D-CAD image of the home built STM setup. Air damper is mounted under the STM chamber and supports the whole STM equipments. (B)3D-CAD image of the eddy current damping system. The red cylindrical parts are SmCo magnets. (C,D,E,F)The current value graph at each frequency detected by the probe when not approaching the sample (noise current spectrum). Red arrow : The noise from the power supply (50 Hz), green arrow : The vibration from the floor (17 ± 1 Hz), black arrow : The vibration from the STM setup. (C)Noise current spectrum before and after activating air damper (gray : no damping, purple : activating air damper). (D)Noise current spectrum after activating air damper and CuBe spring damper (blue). (E)Noise current spectrum before and after activating eddy current damper (blue : activate air and CuBe spring damper, red : activate air, CuBe spring and eddu current damper). (F)Noise current spectrum before and after mounting Teflon tape in CuBe springs (red : before mount Teflon tape, green : after mount Teflon tape).</p>	85
5.8	<p>Newly designed of STM body (A)3D-CAD image of new STM body that is constructed by integrated body part. (B)Comparison of Noise current spectrum in previously designed STM body (blue) and newly designed STM body (red). Both spectrum were measured in activating the air damper and CuBe spring damper.</p>	86

第 1 章 はじめに

1.1 概要

本学位論文は、貴金属基板表面における環状分子の作りだす規則配列分子単層膜と、規則配列分子単層膜への磁性原子吸着による表面構造と電子状態について研究した論文である。

近年、IoT 社会 (ビッグデータ社会) の到来により、エネルギー消費が急激に増え、地球環境に多大なる影響を及ぼしている。総務省の「ICT の進化が促すビッグデータの生成・流通・蓄積」の報告によれば、デジタルデータ時代初期にあたる 1980 年代には、全世界のデジタルデータ量は約 200 GB ($1 \text{ GB} = 1 \times 10^9 \text{ Byte}$) であったのに対し、2011 年には約 100 億倍の約 1.8 ZB ($1 \text{ ZB} = 1 \times 10^{21} \text{ Byte}$) まで急激に膨らみ、2020 年には約 40 ZB まで拡大すると予測されている。今日の高度に成長した情報化社会では、デジタルデータを保存するデータセンター施設が設置されている。国立研究開発法人科学技術振興機構の低炭素社会戦略センター (2019 年) の報告によると、データセンターにおけるエネルギー消費は、全世界で消費される電力量の約 0.6% を占めるまで成長した。日本国内だけで見れば、消費される全電力量の約 1.5% を占める。この社会問題の解決にはデジタルデータを記録するデバイスの高密度化・低消費電力化が必要不可欠である。データセンターで用いられているデジタルデータ記録デバイスには、不揮発性の磁気記録デバイスが用いられている。現在、磁気記録デバイスの記録密度は 1 bit あたり約 $25 \times 25 \text{ nm}^2$ まで実現されている。しかしながら、今後飛躍的に増加するデジタルデータに対応するには更なる高密度化が必要である。ここで、単分子レベル (約 $2 \times 2 \text{ nm}^2$) での磁気記録が実現すれば、磁気記録デバイスの密度は従来の約 1 万倍まで増加し、デジタルデータ産業に大きなブレイクスルーを引き起こすことができるだろう。そこで、本学位論文では、有機分子を用いた単分子レベルでの高密度な磁気記録デバイスへの応用を見据え、研究を行った。

有機分子薄膜は、低価格・低質量・機械的柔軟性など、電子デバイス開発技術への高いポテンシャルを持っている。そのため、次世代の電子デバイス材料として期待され、研究が盛んに行われている。近年、有機デバイスの動作・パフォーマンスにおいて、金属-分子界面の電荷移動が重要なファクターとして知られている。そこで、様々な分子-金属・分子間の相互作用を理解することが分子のネットワーク形成、膜成長プロセス、電子状態との相関関係を明らかにするために必要不可欠である。特に、 π 共役分子の結晶構造と電子構造、基板との相関関係が盛んに議論されているのに対し、吸着分子の吸着構造・電子状態の研究は極めて少ない。さらに、二次元磁気デバイスへの応用を見据え、3d 磁性金属薄膜と有機分子膜の界面での成長や混

合プロセスの基礎的理解は、極めて重要である。特に、有機分子と 3d 磁性金属の間には、貴金属よりもはるかに強い $\pi-d$ 電子相互作用が生じることが知られている。

本学位論文では、環状分子への 3d 磁性金属吸着による吸着構造・電子状態の変化を詳細に明らかにすることを目的とした。Cu(111) 表面 (貴金属基板表面) 上に室温で環状分子または 3d 磁性金属の蒸着を行い、試料を作製した。

第 1 章では、本論で示す実験系の原理と、実際に使用した実験装置についてまとめた。

第 2 章では、目的達成の第一段階として、Cu(111) 表面上の 4,4',5,5'-tetrabromodibenzo [18] crown-6 ether (Br-CR : 環状分子) の自己組織化単層膜の対称性と分子骨格構造、電子状態を走査トンネル顕微鏡 (STM) 測定、角度分解光電子分光 (ARPES) 測定、低速電子線回折 (LEED) 測定と密度汎関数 (DFT) 理論計算を併せて、多角的視点から詳細に明らかにした。第 3 章では、最終的な目的である 3d 磁性金属吸着による吸着構造・電子状態の変化をコバルトの吸着過程を STM 測定、ARPES 測定と LEED 測定、DFT 計算により、相補的に議論した。

第 4 章では、第一種超伝導体である Pb(111) 表面に 4f 金属 (ホルミウム : Ho) 単原子を蒸着し、電子状態を極低温 (40 mK) 走査トンネル顕微鏡によって明らかにした。

第 5 章では、STM 測定の安定的な測定を目指し、低温超高真空にて測定を行える、STM 測定部と装置全体の設計・立ち上げを行った。

1.2 原理

1.2.1 表面状態

表面状態とは、固体表面に局在する電子状態のことを指し、電子状態の由来の違いから、ショックレー状態、タム状態、トポロジカル表面状態に分けられる。本論では、Cu(111) に現れる表面状態を記述するため、ショックレー状態とタム状態について説明する。

ショックレー状態

物質の表面では、バルクの三次元結晶構造が断裂され、対称性の破れや電子結合の欠損などが起きる。これにより生じたバルクバンドに重ならない電子状態をショックレー状態と呼ぶ。例として、Si 結晶表面に現れるダングリングボンド状態や、貴金属 (Au(111), Ag(111), Cu(111)) 表面の表面状態が挙げられる [1]。

タム状態

バルクポテンシャルと、表面ポテンシャルの差から生じた表面近傍に形成される電子状態をタム状態と呼ぶ [2]。ショックレー状態との違いは、バルクバンドと重なる場合が存在することであるが、この相違は理論的モデルの違いから生じており、ショックレー状態と区別されている。例として、Cu(111) の d バンド上端や Ag(111) のバルクバンド中に現れる状態が挙げられる [3]。

1.2.2 金属表面に吸着した分子

有機分子が金属表面に吸着する際、物理吸着、化学吸着どちらかの吸着が生じる。一般に、物理吸着は、有機分子と金属表面のファンデルワールス力による結合 (ファンデルワールス結合) のみの場合を指す。化学吸着は、ファンデルワールス結合と併せて、電荷移動相互作用、共有結合などの電子を介した結合がある場合を指す。本節では、ファンデルワールス結合と電荷移動相互作用の2つの結合についてまとめた。

ファンデルワールス結合

電荷をもたない中性分子や原子間に生じる静電気力が基となる結合をファンデルワールス結合とよぶ。そのため、分子間にファンデルワールス結合が起きる際、分子の分子量が大きいほどファンデルワールス結合は大きくなり、ある一定の分子間距離においてエネルギーが最安定 (極小値) になる (レナードジョーンズポテンシャル)。また、分子間の原子同士の距離によりファンデルワールス結合の大きさが変化するため、ファンデルワールス結合の大きさは、分子の骨格構造にも依存している。

電荷移動相互作用 (electrical coupling)

有機分子が金属基板表面に吸着した際、分子-金属間で電荷の移動 (charge transfer) が生じる。このような結合は電荷移動相互作用 (electrical coupling) と呼ばれる。貴金属基板表面に吸着した有機分子は、金属基板表面との間に、物理的結合であるファンデルワールス結合と、弱い化学的結合である電荷移動相互作用を生じる [4, 5]。電荷移動相互作用が生じている場合、吸着分子の分子軌道は、金属基板の自由電子の状態と混成し、分子軌道のエネルギーは幅を持つ。そのため、吸着前のガス状態での分子軌道は離散的に分布しているのに対し、吸着後の分子軌道は連続的な分布を示す (励起界面状態密度, Induced Density of Interface State : IDIS)。この IDIS には、電荷中性準位 (Charge Neutral Level : CNL) と呼ばれる準位が存在し、CNL まで電子が占有されると吸着分子の電荷が中性になる。この時 charge transfer は、吸着分子と金属基板のフェルミ準位が一致するまで起こる。

1.2.3 走査トンネル顕微鏡 (STM)

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、ターゲットの物質表面に対し原子レベルで鋭利な金属針 (探針) を約 1 nm まで近づけ、トンネル電流を検知し、探針を走査することにより、物質最表面の構造・電子状態を原子分解能で直接観測する顕微鏡である。以下では、STM 測定の基礎原理と電子状態測定 (走査トンネル分光法 : STS) の原理について記述した。また、Lock-in アンプを用いた低ノイズ STS 測定の原理も示す。

STM 基礎原理

STM 基礎原理を理解するために、まず初めに次元有限ポテンシャル障壁における電子のトンネル現象から説明し、試料の高さ方向 (z 方向) に高い分解能があることを示す。その後、実際に検出しているトンネル電流の導出から、トンネル電流が試料の状態密度に寄与していることを示す。最後に、STM 測定における探針の制御機構を説明する。

電子のトンネル現象

STM 測定では、探針と試料間は接触することなく測定が行われるため、探針試料間の電子のやり取りは、金属-真空-金属の接合で説明することができる。そのため、図 1.1 に示す次元有限ポテンシャル障壁に入射する電子を仮定する。

電子の波動関数 (ψ) とエネルギー固有値 (E) を得るために、以下のような時間に依存しない Schrödinger 方程式を解く。

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} + U\right) \psi = E\psi \quad (1.1)$$

$$U = \begin{cases} 0 & (z < 0, d < z) \\ V_0 & (0 < z < d) \end{cases} \quad (1.2)$$

\hbar はプランク定数を 2π で割った値、 m_e は電子の質量である。この時、 $-z$ 方向から入射する波 (ψ_0)、ポテンシャル障壁で反射される波 (ψ_R)、障壁内で減衰する波動関数 (ψ_D)、ポテンシャル障壁を透過する波 (ψ_T) を

$$\begin{aligned} \psi_0 &= Ae^{ikz} \\ \psi_R &= Be^{-ikz} \\ \psi_D &= Ce^{\kappa z} + De^{-\kappa z} \\ \psi_T &= Ee^{ikz} \end{aligned} \quad (1.3)$$

とすると、region I ($z < 0$)、region II ($0 < z < d$)、region III ($d < z$) での波動関数 (ψ_1 ,

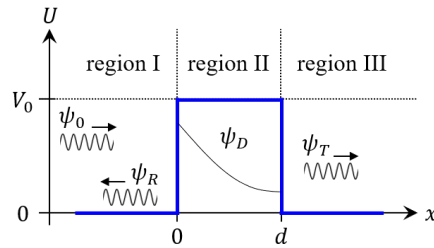


図 1.1 The schematic image of one-dimensional finite potential barrier The incident wave (ψ_0) comes from $-x$ direction. The incident wave is reflected by the potential barrier and goes to $-x$ direction (reflected wave : ψ_R). The incident wave decay within the potential barrier (decay function : ψ_D). The wave passing through a potential barrier travels to the $+z$ direction (transmitted wave : ψ_T).

ψ_2, ψ_3) は,

$$\begin{aligned}\psi_1 &= Ae^{ikz} + Be^{-ikz} \\ \psi_2 &= Ce^{\kappa z} + De^{-\kappa z} \\ \psi_3 &= Ee^{ikz}\end{aligned}\quad (1.4)$$

ただし,

$$\begin{aligned}k &= \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} \\ \kappa &= \frac{\sqrt{2m_e (V_0 - E)}}{\hbar}\end{aligned}\quad (1.5)$$

この時, 境界条件 $\psi_1(z=0) = \psi_2(z=0)$, $\frac{d\psi_1}{dz}|_{z=0} = \frac{d\psi_2}{dz}|_{z=0}$, $\psi_2(z=0) = \psi_3(z=0)$, $\frac{d\psi_2}{dz}|_{z=0} = \frac{d\psi_3}{dz}|_{z=0}$ より, region I から region III へのトンネル確率 (T) を得る。

$$T = \frac{|E|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2}{4k^2\kappa^2} \sinh^2(\kappa d)} \sim \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa d}\quad (1.6)$$

式 (1.6) から, トンネル確率は探針-試料間の距離 (d) が小さくなると指数関数的に大きくなる
ことがわかる。仕事関数 ($V_0 - E$) を 5 eV, d を 1 nm と仮定すると, 探針-試料間距離の微小
変化 (Δd) が 0.1 nm 変化する毎に, トンネル確率の値にはおよそ 1 桁の変化が現れること
になる。STM では, この探針-試料間距離の微小変化に敏感なトンネル電子を検出すること
により, z 方向に高い空間分解能が得られる。

トンネル電流

ここでは, 先ほどと同じように一次元有限ポテンシャル障壁を考えるが, 実際の STM 測定

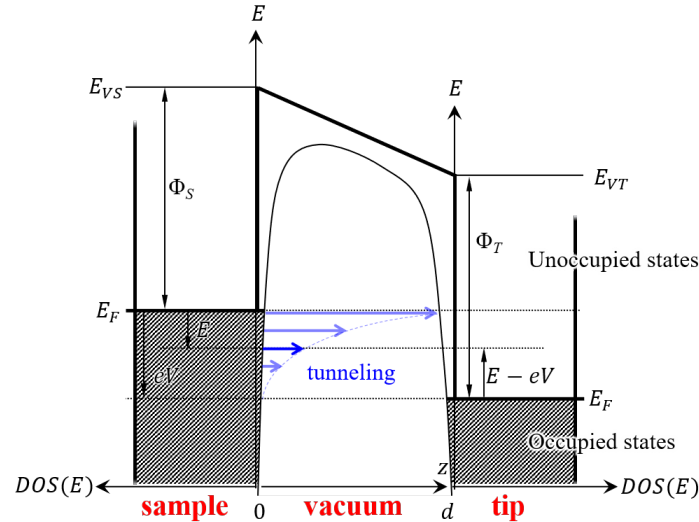


図 1.2 Energy diagram between the tip and the sample in tunneling process This image shows sample - vacuum - tip junction. The separation width between the sample and the tip is d . The shaded areas mean occupied electron density of states (DOS).

と近づけるために、探針-試料が距離 d まで近づいており、電位差 (V) を与えてトンネル電子が試料から探針に遷移している場合のエネルギーダイアグラムを図 1.2 に示す。試料-真空(絶縁)-探針の試料-探針間の距離が d の接合に対し、試料に電圧 V を印加した場合のエネルギーダイアグラムである。試料表面を xy 平面、 xy 平面に対して垂直な方向を z 方向としている。 Φ_S が試料の仕事関数、 Φ_T が探針の仕事関数、 E_F がフェルミ準位、 e は電子素量、 E_{VS} が試料の真空準位、 E_{VT} が探針の真空準位を表す。この時、フェルミ準位からのエネルギー E にある試料と探針の状態密度をそれぞれ $\rho_S(E)$ 、 $\rho_T(E)$ とし、エネルギー E にある電子のトンネル確率を $T(E, eV)$ とする。簡略化のために、 $\rho_S(E)$ 、 $\rho_T(E)$ は E によらず一定であり、電子の分布はステップ関数 (0 K でのフェルミディラック関数)、トンネル電流 I_t に寄与する遷移は弾性的のみとする。この時、次式で表されるような、試料の E に存在する電子が探針の $E - eV$ に遷移することを考えればよい (図 1.2 中の青矢印の遷移過程)。

$$I_t \propto \int_0^{eV} \rho_S(E) \rho_T(E - eV) T(E, eV) dE \quad (1.7)$$

次に、図 1.2 に示すように、ポテンシャル障壁を E_F まで電子が占有されている矩形ポテンシャル (図 1.2 中の斜線部) と近似し、トンネル確率を 1次元 WKB 法により求めると、

$$T(E, eV) = \exp \left\{ -2d \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\Phi_{ave} - E + \frac{eV}{2} \right)} \right\} \quad (1.8)$$

$$\Phi_{ave} = \frac{\Phi_S + \Phi_T}{2} \quad (1.9)$$

となる。さらに、ポテンシャル障壁中の波動関数は、式 (1.8) と同様に、

$$\psi(z) \propto \exp \left\{ -z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\Phi_{ave} - E + \frac{eV}{2} \right)} \right\} \quad (1.10)$$

と表される。つまり、探針-試料間の距離が大きくなるにつれて、波動関数は指数関数的に減少していく。また、 z 方向に垂直な xy 平面における波数ベクトル (k_{\parallel}) を考慮すると、

$$\psi(z) \propto \exp \left\{ -z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\Phi_{ave} - E + \frac{eV}{2} \right) + k_{\parallel}^2} \right\} \quad (1.11)$$

となる。このことから、エネルギー E を持つ電子の波動関数は、波数ベクトル (k_{\parallel}) が大きくなるにつれ、減少する。これが、STM 測定において得られる電子状態は波数空間において Γ 点近傍の電子状態の寄与が大きいとされる所以である。

走査トンネル分光法 (STS)

探針の状態密度 $\rho_T(E)$ はエネルギー E によらず一定であり、試料の状態密度 $\rho_S(E)$ は E によって変化する場合を考える。図 1.3 にエネルギーダイアグラムを示す。左から、試料に対

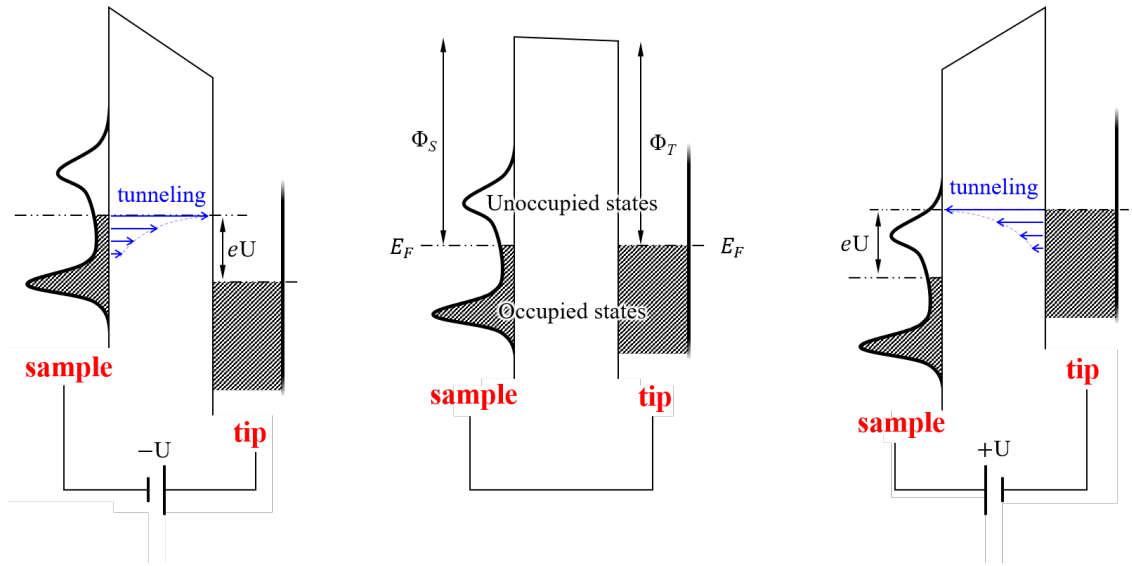


図 1.3 Energy diagram in the STS measurements These images mean the energy diagram when applying a bias voltage to the sample (negative, zero, positive bias from left to right).

し $-U$ の試料電圧を印加し電子が試料の占有状態から探針の非占有状態にトンネル遷移している場合、中心は試料と探針のフェルミ準位が一致している場合、右側は、試料に対し $+U$ の試料電圧を印加し電子が探針の占有状態から試料の非占有状態にトンネル遷移している場合を表している。この時、式 (1.7) に示したように試料に印加する電圧によって検知されるトンネル電流が増減する。この電流の増減を模式的に表した図が図 1.4 中の $I-V$ 曲線 ($I-V$ curve) である。得られた $I-V$ 曲線を試料印加電圧 V で微分すると式 (1.7) は以下のように記述できる。

$$\frac{dI_t}{dV} \propto e\rho_S(eV)\rho_T(0)T(eV, eV) + \int_0^{eV} \rho_S(E)\rho_T(E - eV) \frac{dT(E, eV)}{dV} dE \quad (1.12)$$

今回は、探針の状態密度 $\rho_T(E)$ は E によらず一定としているため、 dI/dV は試料の電子状態とトンネル確率に依存したバックグラウンドが現れる。よって結果的に得られる dI/dV 曲線は、図 1.4 中青線で示すような曲線になる。つまり、STS で得られる電子状態は、試料印加電圧の絶対値が大きければ大きいほどトンネル確率の寄与が大きくなる。また、式 (1.11) で考慮したように、 z 方向に垂直な xy 平面における波数ベクトル (k_{\parallel}) が大きい領域では、トンネル電流への寄与が指数関数的に減少することを忘れてはならない。

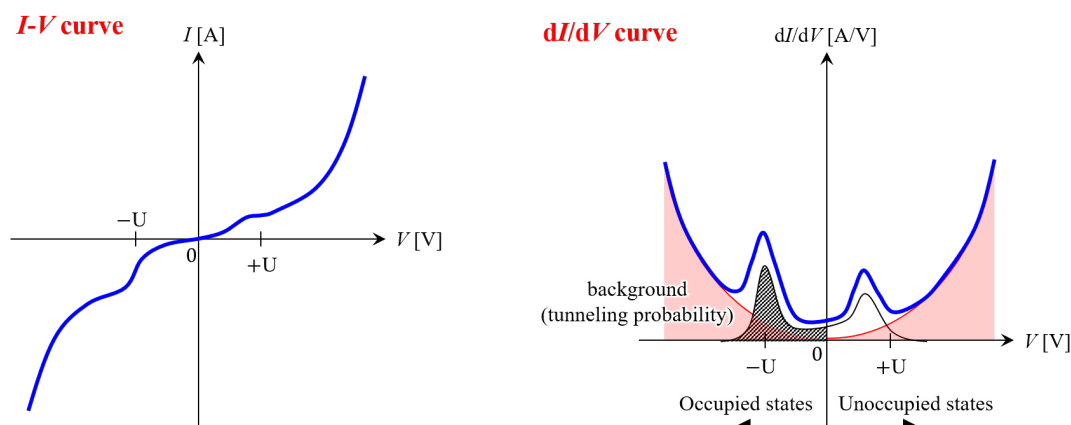


図 1.4 $I-V$ curve and dI/dV curve in STS measurements The left panel demonstrates $I-V$ curve by means of STS measurement. The right panel shows the result of numerical differentiation of $I-V$ curve (dI/dV curve).

探針の制御機構

前述した通り，STM 測定において，探針を試料表面に約 1 nm の高さまで近づけ，試料表面に接触することなく走査しなければならない。そこで，コンピュータを介して，フィードバック回路を作り，PI 制御 (Proportional-Integral Controller) により検知したトンネル電流を一定に保ち探針-試料間の距離を制御する。この制御を図 1.5 に模式的に表した。STM コントローラを PC で制御する。STM コントローラは，”Feedback loop module”，”Scan motion module”，”Coarse motion module”を制御している。STM 本体は，試料側，探針側の 2 つの部分に分かれている。試料側は，試料ステージのみとなっている。探針側は， z 方向に探針を移動させる粗動部分 (coarse motion) と，測定中の探針の動作を行うピエゾ素子部分 (scan motion) で構成されている。探針で検知されるトンネル電流は，アンプ (Pre-Amp) で電圧信号に変換し， 10^8 倍または 10^9 倍で信号増幅されて処理される。

試料表面へのアプローチ

まず初めに，トンネル電流が流れる領域まで，探針-試料間の距離を縮める必要がある。そのため，”Feedback loop module”を用いて，試料に仕事関数以下の電位を与え (V_S)，フィードバックを安定させる電流値 (I_t) を設定する。次に，”Coarse motion module”を用いて粗動部分を動作させることにより，おおよそ 50 ~ 300 nm ずつ探針を試料に近づけていく。探針が I_t の電流値を検知したところで粗動部分の動作を停止し，”Feedback loop module”から，” z scan motion”へ I_t が一定になるように，フィードバックをかける。このようにして，探針-試料間の距離を約 1 nm 程度まで近づけ，その距離を保つことができる。

STM 像

STM 像の取得には、定電流測定 (constant current mode) と定距離測定 (constant height mode) の 2 つの方法がある。定電流測定は、試料へのアプローチと同様に、"Feedback loop module" を用いて、試料に仕事関数以下の電位 (V_S) を与え、フィードバックを安定させる電流値 (I_t) を設定することで、探針-試料間の距離を一定に保ったまま "Scan motion module" を用いて、探針を xy 方向に操作し、表面の凹凸像 ("z scan motion" の変化) を得る。一方、定距離測定では、 I_t が一定になるように "z scan motion" へフィードバックをかけた後、"z scan motion" への信号を固定 (フィードバックを切る) した後、探針を xy 方向に操作して、電流像 (トンネル電流の変化) を得る。なお、本論で得た STM 像は、全て定電流測定によって取得した像である。

STS 測定

STM 測定では、表面の凹凸を原子分解能をもって画像化するだけでなく、フェルミ準位近傍の電子状態の測定も可能である。STM 測定における電子状態の測定を走査トンネル分光法 (STS) と呼ぶ。この測定では、"Feedback loop module" を用いて、試料に仕事関数以下の電位を与え (V_S)、フィードバックを安定させる電流値 (I_t) を設定する。これにより探針-試料間の距離を一定に保ち、電子状態を測定する任意の位置に探針を操作する (xy 方向)。その後フィードバックを切り探針の z 座標を固定し、 V_S を変化させることで I_t の変化を測定する。

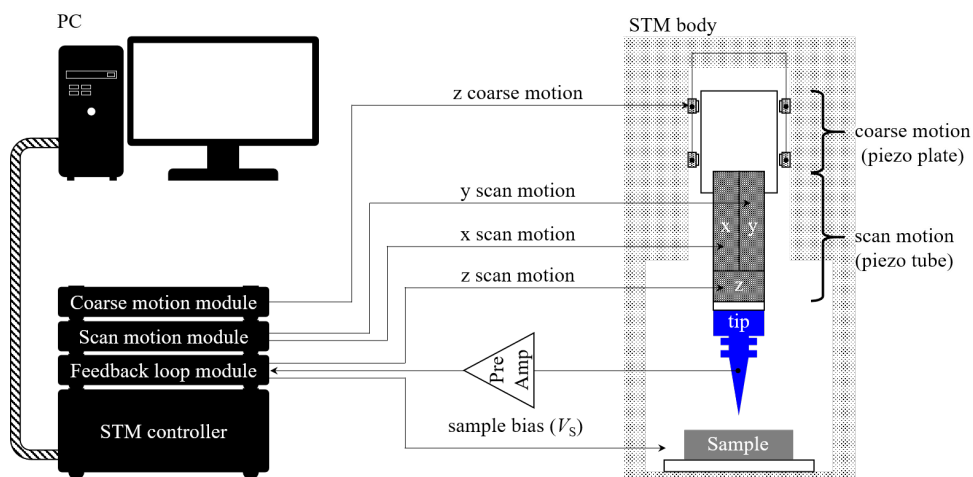


図 1.5 The schematic image of STM control system. The STM control system is constructed with coarse motion, scan motion, and feedback loop. We operate the STM controller using the user interface in PC.

低温超高真空走査トンネル顕微鏡装置 (参考機)

千葉大学大学院工学研究院，山田豊和准教授所有の低温超高真空走査トンネル顕微鏡装置 (LT-UHV-STM) を用いて測定を行った。装置の CAD 図を図 1.6 に示す。導入室 ($< 1.0 \times 10^{-7}$ Pa) で分子蒸着を行った。分子蒸着には，導入室 (Introduction Chamber) に設置されている自作の分子蒸着器を使用した。水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) を用いた分子昇華速度の確認を行った後に Cu(111) 基板への蒸着を行った。分子蒸着器は QCM から 45° 方向 140 mm 離れたところに設置し，試料を室温に保った状態で蒸着を行った。Cu(111) 基板は準備室 ($< 2.0 \times 10^{-8}$ Pa) で Ar⁺ スパッタとアニールの清浄サイクルを行い，清浄表面を得た。コバルト蒸着は，市販の蒸着器 (OMICRON UHV Evaporator EFM3/4) を用い，準備室にて試料を室温に保った状態で行った。STM 測定は，測定室 ($< 1.0 \times 10^{-8}$ Pa) で液体窒素温度 (78 K) で行った。

STM 制御は，SPECS 社の SPM コントローラ：Nanonis (RC4) を用いた。Lock-In アンプは，EGG INSTRUMENTS の LOCK-IN AMPLIFIER MODEL 5210 を用いた。測定時の Lock-In アンプの条件は変調電圧 $V_{mod} = 10$ mV，変調周波数 $f_{mod} = 743$ Hz，時定数 Time Constant = 3 ms を用いた。

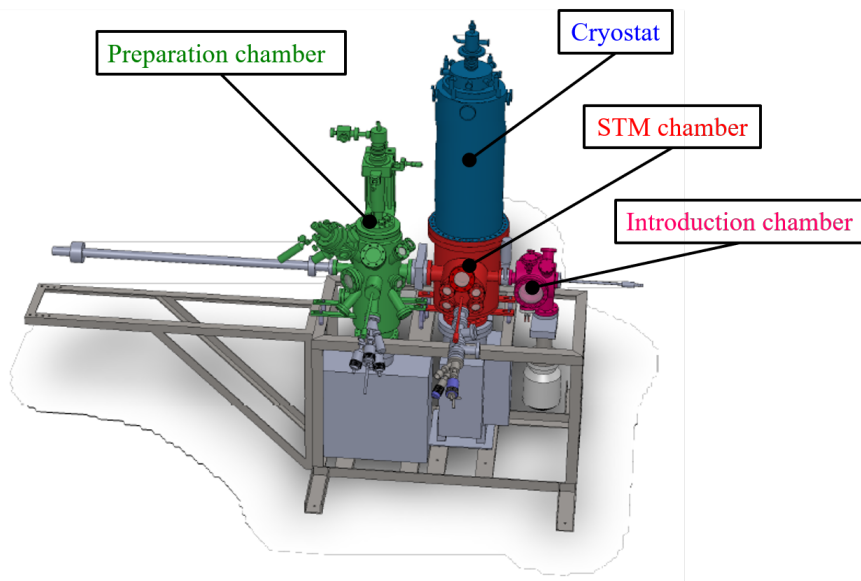


図 1.6 Experimental setup of scanning tunneling microscopy (STM)
CAD image of low temperature ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy (LT-UHV-STM) equipment.

1.2.4 光電子分光法 (PES)

光電子分光 (Photoemission Spectroscopy : PES) は、ターゲットの物質に電磁波を照射し、光電効果により物質から放射される光電子の運動エネルギーを測定することにより、物質の電子状態を直接観測することができる測定手法である。PES には、入射する電磁波のエネルギーの違いから、X 線光電子分光 (XPS) と紫外線光電子分光 (UPS) に分けられる。また、その中でも角度分解、空間分解、スピン分解など多種多様な測定手法が確立されている。本論では、角度分解 UPS を用いた。以下、PES 及び角度分解 PES の基礎原理について記述する。

PES 基礎原理

PES 測定における基本的なエネルギーダイアグラムを図 1.7 に示す。図 1.7 左下に示したグラフは、ターゲットとする固体物質の電子状態密度を表す。右上のグラフは PES により得られる光電子スペクトルである。 $h\nu$ のエネルギーを持つ電磁場を固体物質に入射すると、 E_b の

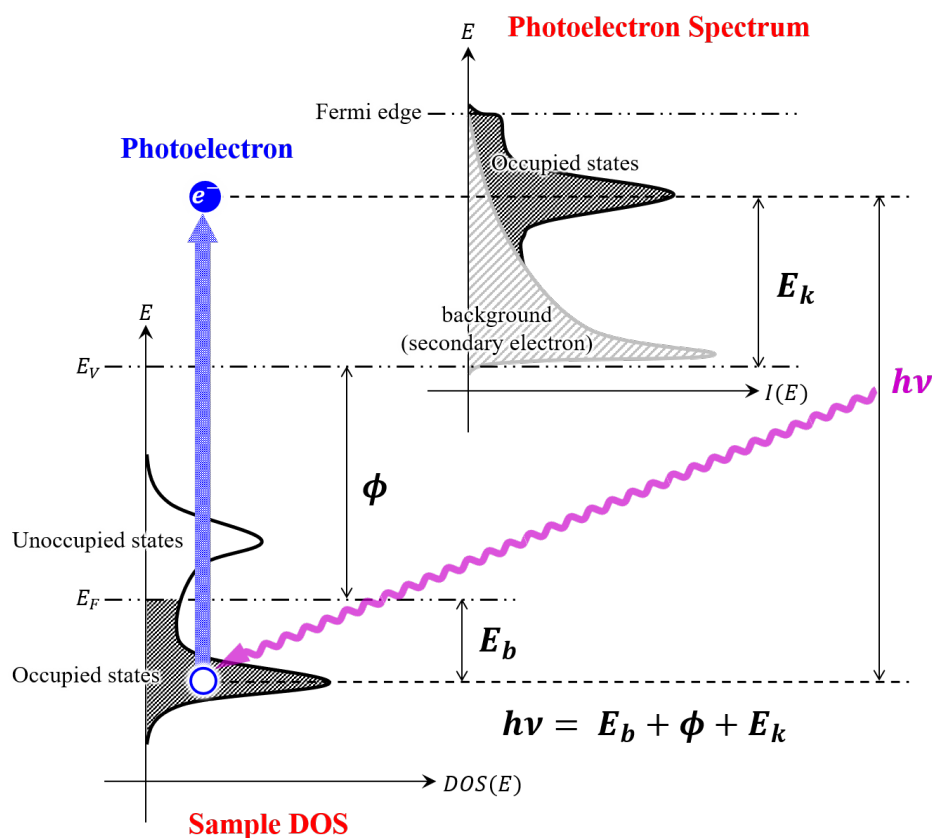


図 1.7 The schematic image of photoemission process in PES This image shows photoemission process in PES measurement. The photoemission spectrum is shown in the right panel. Black and gray shaded areas mean occupied states and background of second electron, respectively.

結合エネルギーを持った固体物質中の電子が励起し、 E_k の運動エネルギーを持って固体物質外に放出される (光電効果)。この放出された原子は光電子 (photoelectron) と呼ばれる。PES は、この光電子の運動エネルギー (E_k) を測定する。固体物質表面の仕事関数を ϕ とすると、以下のエネルギー保存則が成り立つ。

$$E_k = h\nu - \phi - E_b \quad (1.13)$$

式 (1.13) から、 $h\nu$ と ϕ が既知であるならば、 E_k を測定することによって E_b を同定できる。つまり、 E_k を測定することは、ターゲットとする固体物質の電子状態密度を測定することと同位である。しかし、実際に観測される光電子スペクトルでは、多重散乱・格子振動・プラズモンの影響で非弾性散乱した電子などが二次電子 (secondary electron) としてバックグラウンドに現れる。そのため、得られる光電子スペクトルのピークの位置や強度 (固体物質の電子状態密度) の議論には、この二次電子によるバックグラウンドの処理を行う必要がある。

また、入射する電磁場のエネルギー ($h\nu$) の違いから、固体表面からみた光電子の脱出深さ (固体中の光電子の平均自由行程) に違いが現れる [6]。

角度分解 PES (Angle Resolved PES : ARPES)

前述のように、試料表面に電磁場を入射すると、光電効果により E_k の運動エネルギーを持った光電子が放出される。この光電子は、様々な運動量を持ち、実空間において様々な角度に放出される。この過程を図 1.8 に模式的に表す。真空中に放出された光電子の角度情報を得ることにより、試料のバンド構造を直接観測する手法を、角度分解光電子分光法と呼ぶ。

次に、光電子の放出される角度と、試料の面内バンド構造の対応を記述する。角度 θ に放出された光電子の波数ベクトル \mathbf{K} は、光電子の有効質量を m_p 、運動エネルギーを E_k とすると、

$$K = \frac{\sqrt{2m_p E_k}}{\hbar} \quad (1.14)$$

と表せる。この時、試料表面から見て面直方向の波数ベクトル K_{\perp} と面内方向の波数ベクトル K_{\parallel} は、

$$\begin{aligned} K_{\perp} &= \frac{\sqrt{2m_p E_k}}{\hbar} \cos \theta \\ K_{\parallel} &= \frac{\sqrt{2m_p E_k}}{\hbar} \sin \theta \end{aligned} \quad (1.15)$$

となる。一方、試料固体中で励起された電子の波数ベクトル \mathbf{K} は、試料固体中の内部ポテンシャルを V_0 とおくと、

$$k = \frac{\sqrt{2m_p(E_k + V_0)}}{\hbar} \quad (1.16)$$

となり、面内と面直の波数ベクトルは、

$$\begin{aligned} k_{\perp} &= \frac{\sqrt{2m_p(E_k \cos^2 \theta + V_0)}}{\hbar} \cos \theta \\ k_{\parallel} &= \frac{\sqrt{2m_p E_k}}{\hbar} \sin \theta \end{aligned} \quad (1.17)$$

と表せる。面直方向の波数ベクトル k_{\perp} は、光電子放出の際に内部ポテンシャルの影響を受けるため、保存されない。しかし、面内方向の波数ベクトルは、試料の面内方向の並進対称性を満たし保存されるため、

$$K_{\parallel} = k_{\parallel} \quad (1.18)$$

となる。物質内の電子の面内波数ベクトル k_{\parallel} と光電子の面内波数ベクトル K_{\parallel} は等しくなるため、光電子放出角度 θ におけるエネルギー分布を測定すれば、試料固体中の面内バンド構造を見積もることができる。このことから、ARPES は、試料面内の二次元バンド構造 (表面、二次元層状物質、二次元系) の測定に用いられる。

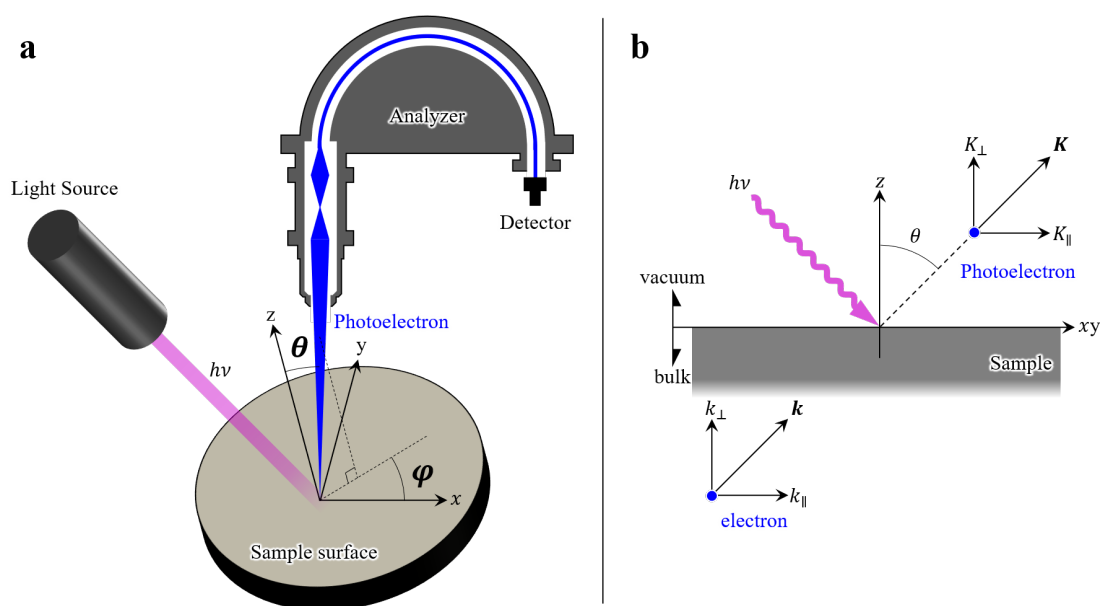


図 1.8 The schematic image of angle-resolved PES The schematic image of ARPES measurement. (A) The angle from the direction perpendicular to the sample surface is θ . ϕ means azimuth angle. (B) K and k mean wave vectors of photoelectron from the sample and electrons in the sample, respectively.

角度分解紫外線光電子分光装置 (A-1)

分子科学研究所 解良聡教授所有の、角度分解光電子分光装置 (ARPES) を使用した。装置の模式図を 1.9 に示す。Deposition chamber ($< 1.0 \times 10^{-7}$ Pa) で分子蒸着を行った。QCM を用いた分子昇華速度の確認を行った後に Cu(111) 基板への蒸着を行った。分子蒸着器は QCM から 45° 方向 130 mm 離れたところに設置し、試料を室温に保った状態で蒸着を行った。コバルトの蒸着には市販の蒸着器 (OMICRON UHV Evaporator EFM3/4) を用い、準備室にて試料を室温に保った状態で蒸着を行った。Cu(111) 基板は LEED Chamber ($< 3.0 \times 10^{-8}$ Pa) で Ar^+ スパッタとアニールの清浄サイクルを行い、清浄表面を得た。UPS 装置での膜構造の測定は、Micro Channel Plate (MCP) 付きの LEED で行った。LEED 測定は、LEED

chamber にて室温 (300 K) で行った。ARPES 測定は、Main chamber($< 1.0 \times 10^{-8}$ Pa) にて室温 (300 K) と低温 (80 K) の両方で行った。光源には、高密度プラズマレーザー (MBS-L1) を使い、 $\text{HeI}\alpha$ ($h\nu = 21.218$ eV) または $\text{HeII}\alpha$ ($h\nu = 40.814$ eV) の電磁波を試料に入射した。試料から放出された光電子の測定には、半球型電子アナライザー (MBS-A-1) と2つのモノクロメーター (MBS-M-1) を用いることで高いエネルギー分解能での測定を可能にしている。また、電磁波入射中に試料に流れる電流は 0.03 nA 以下である。

LEED 測定は、LEED chamber にて試料を室温に保った状態で行った。LEED 装置には、MCP を付属することにより、低い入射電子のフラックスにより、回折電子の強度が小さい場合においてもスクリーンに回折点が生じる設計になっている。LEED 測定時の入射電子のフラックスは 1 nA 以下であり、電子線が照射されている間に試料-GND 間に流れる電流は 0.1nA 以下に調節し、LEED 測定中における試料分子の破壊を抑えている。

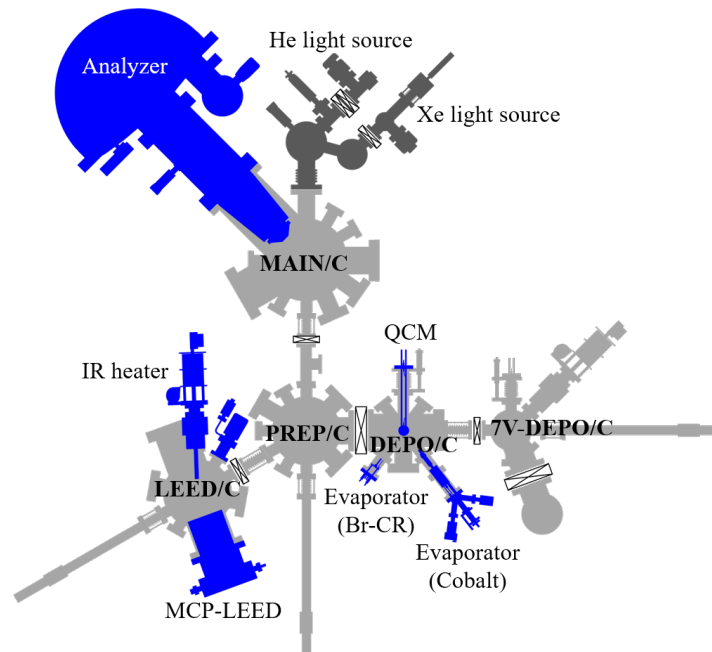


図 1.9 Experimental setup of angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy (ARPES;A-1) Schematic image of ARPES (A-1) equipment.

1.2.5 低速電子線回折法 (LEED)

低速電子回折は、試料の表面がある対称性を持って周期構造を形成している場合、電子を照射し、散乱された電子の回折パターンを測定することにより、物質表面の周期構造を同定できる。以下、LEED の基礎原理について記述する。

LEED 基礎原理

電子線の波長

電子線の波長 λ は、電子の運動量を p 、プランク定数を h とおくと、ド・ブローイ波の関係式より、

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.19)$$

と表せる。電子の運動エネルギー E_k は、電子の有効質量を m とおくと、

$$E_k = \frac{p^2}{2m} \quad (1.20)$$

と表せる。従って、 E_k [eV] と λ [nm] との間には以下の関係式が成り立つ。

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \approx \sqrt{\frac{1.504}{E_k}} \text{ [nm]} \quad (1.21)$$

この関係式から、数十～数百 eV の電子線の波長は約 0.1～0.5 nm となり、固体の格子定数と同程度となることがわかる。このことから、試料表面に対し、垂直に電子線を入射した場合においても、試料表面の周期構造を反映した電子の回折が起きる。さらに、電子線の侵入する深さは、約 1 nm 程度であり表面周期構造に敏感な測定手法として用いられる。

電子の回折

間隔 d で配列した一次元の原子配列に対する入射電子の回折 (図 1.10) を考える。入射角 θ_0 から電子が入射し、 θ_α の方向に反射される。その行路差は $d \cos \theta_0 - d \cos \theta_\alpha$ となり、この行路差が波長の整数倍の時に電子が強め合う。つまり、

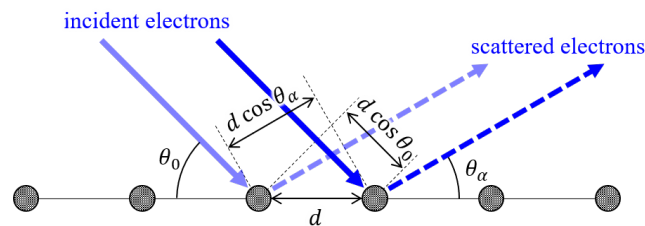


図 1.10 **Electron diffraction in one-dimensional array** The incident electrons come from the incident angle θ_0 and are reflected to the reflect angle θ_α .

$$\frac{\cos \theta_0 - \cos \theta_\alpha}{\lambda} = \frac{n}{d} \quad (n \text{ は整数}) \quad (1.22)$$

の関係式が成り立つ。よって、 θ_α を測定することにより原子配列の間隔 d を、強め合う点のパターンを観測することにより原子配列の対称性を同定することが可能となる。

エワルドの作図法

回折点について考える。一般に三次元結晶における X 線回折の解析などに用いられるエワルドの作図法で考える。試料表面に対し面直方向から電子を入射した場合の模式図を図 1.11 に示す。図中にある半径 $1/\lambda$ の円をエワルド球 (Ewald sphere) という。LEED で用いる電子線のエネルギー領域では電子線の侵入長が表面近傍であるため、三次元結晶での面直方向の回折点はロッド状に緩和される。この面直方向のロッド状の回折点を逆格子ロッド (reciprocal lattice rods) と呼ぶ。図 1.11 で示した逆格子ロッドとエワルド球の交点は、入射電子の入射角 θ_0 は 0 であるため、

$$\frac{\cos \theta_\alpha}{\lambda} = \frac{3}{d} \quad (1.23)$$

の関係が成り立ち、式 (1.22) の関係式を満たす。そのため、試料直上に設置されたスクリーン (screen) 上で電子波の強め合う点として観測される。スクリーン上で観測される点を回折点 (diffraction point) と呼ぶ。つまり、この回折点のパターンから試料表面の規則配列の対称性を、試料スクリーン間の距離が既知であれば回折角 θ_α (規則配列の格子定数) を同定できる。

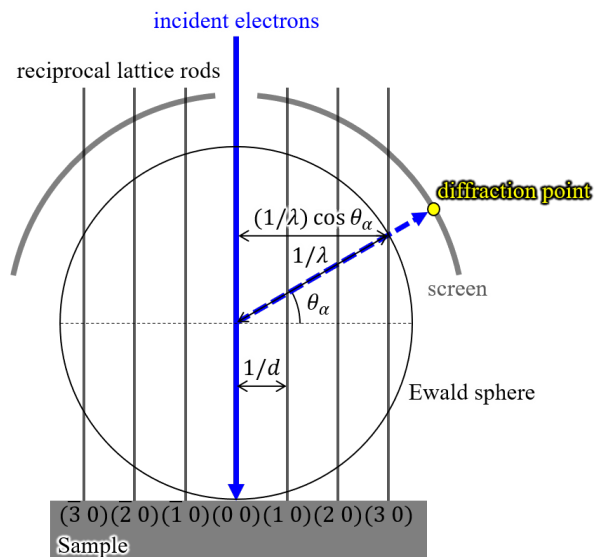


図 1.11 The schematic image of diffraction patterns by means of Ewald sphere The schematic diagram when electrons are incident on the sample surface from the direction perpendicular to the surface.

LEED 測定装置

実際の LEED 測定で用いられる装置の概念図を図 1.12 に示す。図中心に位置する電子銃から、試料に対し面直方向に電子が入射する (青矢印)。試料表面で反射した電子は蛍光スクリーンに到達する際に加速されて衝突する。【エワルドの作図法】で考えたように、表面規則配列の対称性に依存した回折点がスクリーン上に現れ、CCD カメラによりその回折点を撮影する (LEED 像)。図で示すように、スクリーンは半球型であるために、LEED 像ではスクリーン中心から離れれば離れるほど、半球の歪みの寄与が大きくなる。そのため、回折点の対称性の評価には留意が必要である。

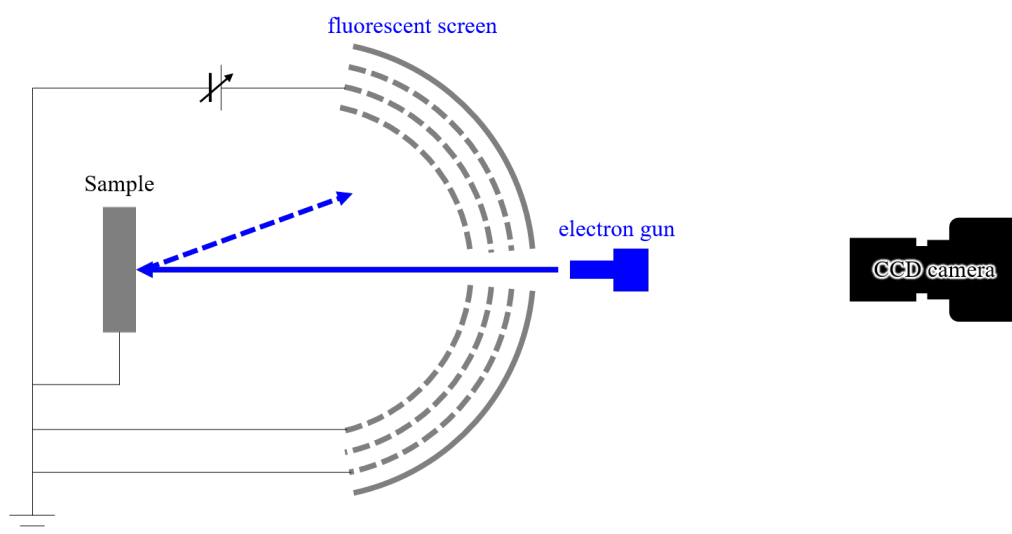


図 1.12 The schematic image of LEED equipment. Electrons are incident on the sample surface from the direction perpendicular to the surface. CCD camera detects diffraction pattern on the fluorescent screen.

1.2.6 密度汎関数理論計算 (Density Functional Theory : DFT)

本論における DFT 計算結果は、千葉大学大学院工学研究院の Krüger Peter 教授と、Ayu Novita Putri Hartini 氏によって行われた。VASP を用いて、PBE exchange-correlation ポテンシャルを伴う DFT 計算を行った [7]。分散補正には Grimme DFT-D2 を含めた [8]。Cu の格子定数は 3.605 Å，ベンゼン環-Cu(111) 間の吸着エネルギーは 0.62 eV を使用した。これらの値は実験との比較で非常に良い一致を示した [9]。Cu(111) 基板の面直方向の周期条件は、Cu が 4 原子層分で真空の幅を 17 Å とした [10]。Cu(111) 上の Br-CR 規則配列のユニットセルは、実験によって同定された $\begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 0 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{S1} \\ \vec{a}_{S2} \end{pmatrix}$ を使用した。 \vec{a}_1 , \vec{a}_2 は Br-CR 規則配列の並進ベクトルで、 \vec{a}_{S1} , \vec{a}_{S2} は Cu(111) 表面の基本並進ベクトルである。DFT 計算から導出した状態密度スペクトルは、Cu の d バンドのエネルギー値を 0.5 eV 負側

にシフトさせた。これは、DFT 計算において Cu の 3d バンドの結合エネルギーが過小評価されてしまうためである [11]。

1.3 試料準備

1.3.1 Cu(111)

本実験では、Cu(111) の単結晶基板 (MatecK, 99.9999%) を用いた。Cu(111) 基板表面を、Ar⁺ スパッタとアニールの清浄化サイクルを数回行うことにより、清浄化された原子レベルで平坦な Cu(111) 表面を得た [12]。清浄化条件は、LT-UHV-STM 装置では Ar⁺ スパッタ (+1.0 kV, 0.5 μA) と約 820 K でのアニール、ARPES 装置では Ar⁺ スパッタ (+0.6 kV, 3.0 μA) と約 770 K でのアニールの清浄化サイクルを行った。

1.3.2 4,4',5,5' -tetrabromodibenzo [18] crown-6 ether (Br-CR)

Dibenzo [18] crown-6 分子は、二つの六員環が、六つのエーテル結合により連結した環状分子である。両端の六員環の水素が二つ臭素で置換された分子が 4,4',5,5' -tetrabromodibenzo [18] crown-6 ether (Br-CR) である。Br-CR 分子は、図 1.13 に示したように、ガス状態と単結晶での分子骨格が大きく異なることからフレキシブル分子とも呼ばれる [13]。

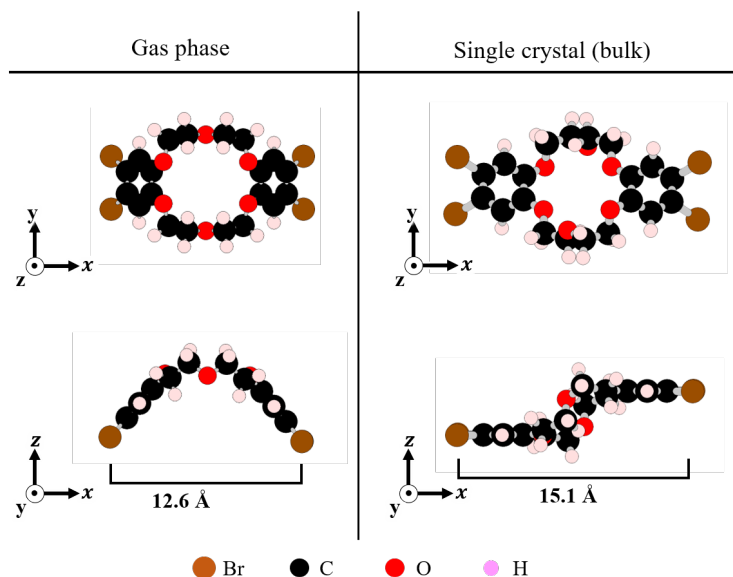


図 1.13 4,4',5,5' -tetrabromodibenzo [18] crown-6 ether (Br-CR) 3D models of Br-CR molecule in gas phase and bulk crystal phase.

1.3.3 分子蒸着

分子蒸着器

試料分子の蒸着には、自作の分子蒸着器 (図 1.14(A,B)) を用いた。超高真空中にて分子を加熱し、昇華させることにより Cu(111) 表面への蒸着を行った。試料分子の入った石英のるつぼ (crucible) をフィラメント (タングステン線 $\phi = 0.3$ mm) で巻きつけ、直流電流を流すことにより試料分子を加熱した。石英るつぼの底に、アルメル-クロメル熱電対を設置し、加熱中のるつぼ温度をモニターした。蒸着中、Cu(111) 基板は室温に保持した。

水晶振動子マイクロバランス法 (QCM)

本研究では、二つの異なる実験装置にて、同量の試料分子を蒸着しなければならなかった。そこで、QCM を用いて、分子の昇華速度を見積もり試料分子蒸着量の制御を行った [14]。QCM パラメータは、z ratio = 1, density = 1, tooling factor = 100 % (初期値) に設定した。Br-CR 分子を昇華させた際の膜厚-時間プロットを図 1.14(C) に示す。84.0 °C では昇華していなかったが、87.6°C では、

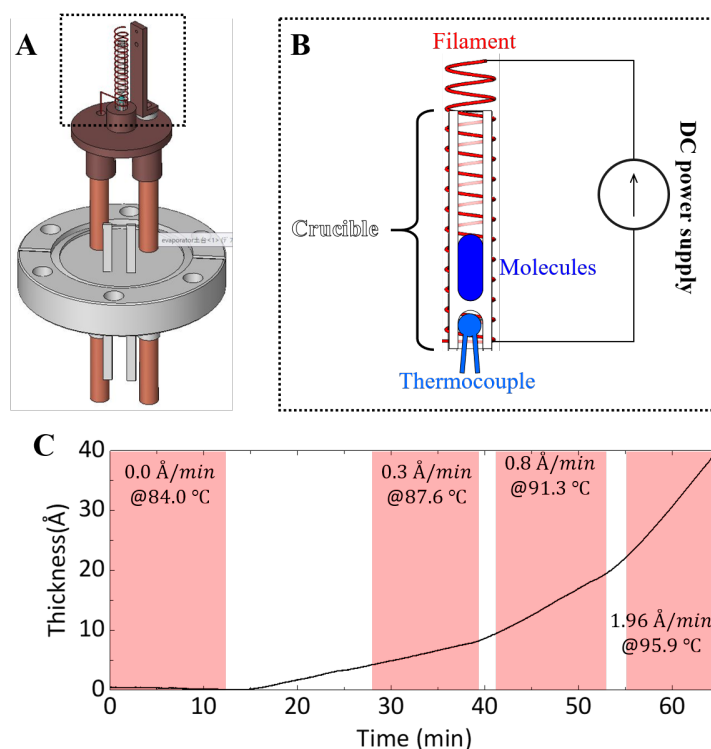


図 1.14 **Molecular evaporator** (A) CAD image of the homemade molecular evaporator. (B) Schematic image of the heating part of the molecular evaporator. (C) Thickness - time plot while heating Br-CR molecules by means of quartz crystal micro-balance.

0.03 nm/min で昇華した。分子昇華 rate が 0.02 nm/min の時、Cu(111) 上への Br-CR 分子蒸着 rate は 0.15 ML/min に相当した。

1.3.4 金属蒸着

本研究では、室温に維持した試料に対し、コバルトの蒸着を行った。蒸着源にはコバルト棒 (ニラコ, $\phi = 2.0$ mm, 99.99%) を使用し、市販の蒸着器 (OMICRON UHV Evaporator EFM3/4) を用いて蒸着を行った。蒸着器出口部にある電極にて、コバルトの蒸発フラックスをモニターした。コバルト蒸着源の加熱には、電子衝撃法を用いており、フィラメント電流を 2.80 A, 蒸着源に印加する電圧を 850 V に設定した。この時のコバルト蒸発フラックスは、2.5~3.0 nA であった。この条件での蒸着量は、Cu(111) 上へのコバルト蒸着 rate は 0.3 ML/min に相当した。

参考文献

- [1] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hufner. Physical Review B **63**, 115415 (2001).
- [2] 平林 莞爾. 日本結晶学会誌 **14**, 43-53 (1972).
- [3] R. Courths, H. Werns, S. Hufner. Solid State Communications Vol. 61, No. 4, pp. 257-260 (1987).
- [4] K. S. Thygesen, A. Rubio. Phys. Rev. Lett. **102**, 04682 (2009).
- [5] L. Romaner, D. Nabok, P. Puschnig, E. Zojer, C. Ambrosch-Drazl. New J. Phys. **11**, 053010 (2009).
- [6] G. A. Sormorjai, Chemistry in Two Dimensions : Surfaces (Ithaca: Cornell University Press, 1981).
- [7] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B : Condens. Matter Mater. Phys. **54**, 11169 (1996).
- [8] S. Grimme. J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).
- [9] W. Liu, V. Ruiz, G. X. G. Zhang, B. Santra, X. Ren, M. Scheffler, A. Tkatchenko. New J. Phys. **15**, 053046 (2013).
- [10] P. Krüger, M. Petukhov, B. Domenichini, A. Berko, and S. Bourgeois. J. Phys. Chem. C **116**, 10617-10622 (2012).
- [11] P. Krüger, F. Da Pieve, and J. Osterwalder. J. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **83**, 115437 (2001).
- [12] Nana K. M. Nazriq, E. Minamitani, T. K. Yamada. Nanotechnology **29**, 495701 (2018).
- [13] T. Hosokai, M. Horie, T. Aoki, S. Nagamatsu, S. Kera, K. Okudaira, N. Ueno, J. Phys. Chem. C **112**, 4643-4648 (2008).
- [14] Eiichi Inami, Masataka Yamaguchi, Takayuki Yamaguchi, Mikio Shimasaki, Toyo Kazu Yamada. Analytical Chemistry **90**, 8954-8959 (2018).

第 2 章 Cu(111) 表面上の環状分子 (Br-CR) 単層膜

2.1 はじめに

2.1.1 研究の背景・目的

有機分子薄膜は、低価格・低質量・機械的柔軟性など、電子デバイス開発技術への高いポテンシャルを持っている [1-3]。そのため、次世代の電子デバイス材料として期待され、研究が盛んに行われている [12-27]。近年、有機デバイスの動作・パフォーマンスにおいて、金属-分子界面の電荷移動が重要なファクターとして知られている [4-7]。そこで、様々な分子-金属・分子間の相互作用を理解することが分子のネットワーク形成、膜成長プロセス、電子状態との相関関係を明らかにするために必要不可欠である。特に、固体表面における π 共役分子の結晶構造と電子構造、基板との相関関係が盛んに議論されているのに対し、フレキシブル分子の吸着構造・電子状態の研究は少ない [8-10]。有機薄膜研究の発展先として、分子の機能付加化・分子機械・分子認識が考えられ、それらの性能を評価する上で、固体表面におけるフレキシブル分子の研究も必要不可欠と考えられる。そこで、フレキシブル分子として有機化学分野で盛んに研究されているクラウンエーテル分子に着目した。クラウンエーテル分子は複数のエーテル結合によって環が形成されている分子 (環状分子) であり、ガス状態と単結晶において大きく異なる分子骨格構造を有する [11]。本論では、クラウンエーテル分子の両端が臭素で置換された 4,4',5,5'-tetrabromodibenzo [18] crown-6 ether (Br-CR) を使用した。両端に置換された臭素により、ガス状態の分子骨格構造において、巨大な双極子モーメントが発現する (1.3.2 参照)。また、溶液中におけるクラウン環中へのアルカリ金属イオンや異種分子 (ゲスト分子) の内包、固体-液体界面での自己組織化膜など報告されている [33, 44]。このことから、二次元デバイスへの応用を見据えて、Br-CR 分子の自己組織化単層膜は金属またはゲスト分子を原子レベルで制御するためのテンプレートとして有用であると考えられる [44-53]。

そこで本研究では、吸着分子に対して実験的側面と理論的側面の双方からアプローチすることで、固体表面に吸着した環状分子の詳細な骨格構造や電子状態を議論した。固体表面における Br-CR 分子の単層膜を、走査トンネル顕微鏡 (STM)・角度分解紫外線光電子分光法 (ARPES)・密度汎関数理論 (DFT) 計算から、Cu(111) 上 Br-CR 単分子膜の吸着構造 (分子骨格構造)・電子構造を明らかにすることを目的とした。

この系における固体表面 (基板) の選択には次の 2 つの事項を考慮に入れた。

(1) 実験的に原子レベルで分子骨格構造を測定するためには、原子レベルで平坦な表面が必要であること。Au(111) 表面などで起こる再構成表面構造を持たない表面。

(2) 基板表面上に、分子間相互作用で自己組織化膜を形成する程度の吸着エネルギー (分子基板間相互作用) であること。つまり、分子-基板間の相互作用が、ファンデルワールス結合のみの場合、固体表面に対する吸着エネルギーが低い。そのため議論の際に、ファンデルワールス結合の解明が主軸になってしまい、本研究の目的に則さない。よって、分子-基板間の相互作用には、ファンデルワールス結合と電荷移動相互作用が予測される基板が望ましい。

以上の2つの事項を考慮し、基板には銅 (貴金属) の最安定面である Cu(111) を選択した。

2.1.2 研究手法

測定試料は、清浄化した Cu(111) 上に Br-CR 分子を超高真空中で蒸着 (真空蒸着) して作成した (1.3.1,1.3.3 参照)。

固体表面への有機分子の吸着には、液滴法や分子スプレー法などがあるが [28-31]、本研究では真空蒸着にて分子の吸着を行った。真空蒸着の利点としては、分子吸着時の不純物が液滴法や分子スプレー法に比べ少ないことである (ターゲット分子以外の混合物を用いないため)。本研究の目的である、分子吸着時の分子吸着構造や電子状態を詳細に議論するためには、吸着分子の純度が大きく関わってくる [32]。【実験】実験では、LT-UHV-STM 装置 (1.2.3 参照) と ARPES 装置 (1.2.4 参照) で得られた測定結果より、相補的に議論した。LT-UHV-STM 装置では、超高真空環境下 78 K で STM/STS 測定を行い、Br-CR 分子の規則配列の周期構造とフェルミ準位近傍の電子状態の計測を行った。ARPES 装置では、超高真空環境下 80 K で ARPES 測定を行い、占有状態の電子構造を計測し、超高真空環境下 300 K で LEED 測定を行うことにより Br-CR 分子の規則配列の周期構造を同定した。【理論計算】理論計算には DFT を用いて、実験で得られた Br-CR 規則配列の周期性を組み込み、分子骨格構造の最適化を行った (1.2.6 参照)。

最終的に、実験結果と理論計算の比較から、Cu(111) 上 BrCR 単分子膜の吸着構造 (分子骨格構造) と電子構造を系統的に明らかにした。

2.2 結果・考察

2.2.1 Cu(111) 清浄化表面

Cu(111) 単結晶基板表面に Ar⁺ スパッタ ($E_{Ar^+} = 1.0$ kV, $I_{sample} = 0.5$ μ A)・アニール ($T_{sample} = 830$ K) の清浄化サイクルを行い、清浄表面を得た。STM 測定結果を図 2.1 に示す。図 2.1(A) は、広域を測定した STM 像である。2つのステップと3つの Cu(111) テラスが確認できる。図中、黒矢印にそって得た高さプロファイル (図 2.1(C) 参照) から、ステップの高さは約 210 pm である。また、テラス上を 3×3 nm² の領域で測定した STM 像を図 2.1(B) に示す。ここでは、周期的な六回対称に並ぶ輝点を確認できる。これは、Cu(111) 最表

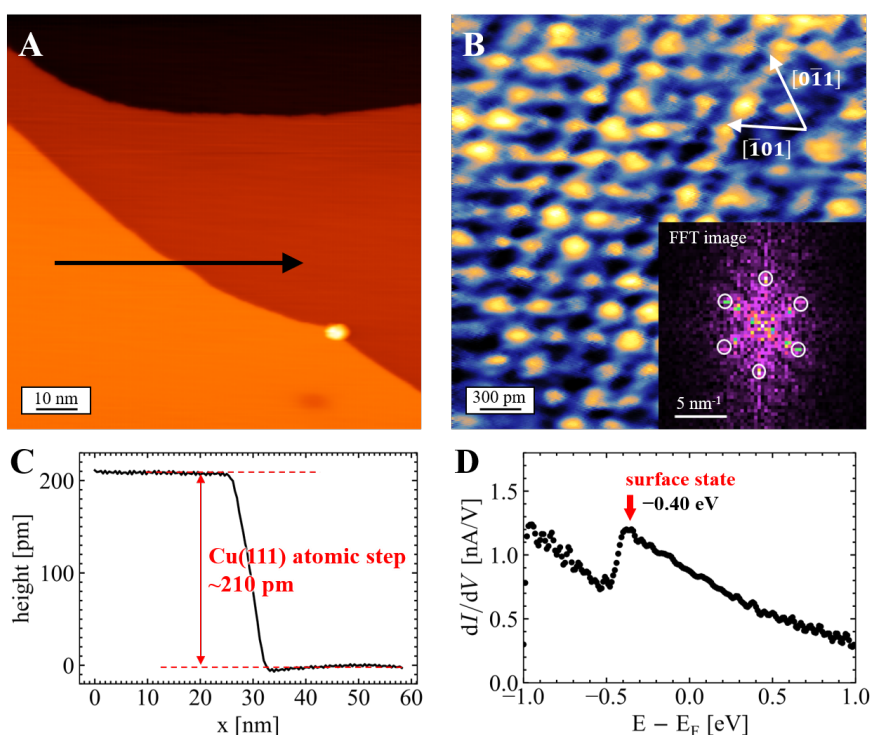


図 2.1 **STM results of Cu(111) clean surface** (A,B) STM topographic images of Cu(111) clean surface. (A) This image shows three atomic terraces of Cu(111) (scan size: $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_S = -1.0 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (B) Enlarged image of Cu(111) terrace. 6-fold bright dots array indicates Cu(111) surface atoms (scan size: $3 \times 3 \text{ nm}^2$, $V_S = -10 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$). Insert : fast Fourier transform (FFT) image of Cu(111) atomic image. (C) Black line shows the height information along the black arrow in A. (D) dI/dV curve measured on the Cu(111) terrace. The peak of Cu(111) Shockley surface state appeared at -0.4 eV .

面の原子像であり、挿入図で示すような FFT 像でも六回対称の原子配列を反映したスポットが確認された。

さらに、テラス上で測定した dI/dV 曲線 (図 2.1(D) 参照) では、Cu(111) 表面の Shockley 表面状態由来のピークが -0.4 eV が現れた。以上のことから、 Ar^+ スパッタとアニールのサイクルにより原子レベルで平坦な清浄化された Cu(111) 表面を得ることができた。

2.2.2 Br-CR 規則配列構造

STM 測定結果

Cu(111) 上に Br-CR 分子を 0.25 ML 蒸着した際の STM 測定結果を図 2.2 に示す。図 2.2(A,C,D) は STM 像である。図 2.2(A) では、Cu(111) の単原子ステップが横方向に伸びており、テラス上に不規則なエッジ構造を持つ Br-CR 分子の島が確認できる。つまり、Br-CR 分子は Cu(111) 表面に吸着後、面内方向に拡散し、自己組織化膜を形成した。また、テラス上に独立した Br-CR 島がない。膜の形成は表面エネルギーの高い Cu(111) のステップから成長

していた。さらに、それぞれの Br-CR 島には、図 2.2(C) で見られるようなストライプ模様が現れており、三種類のストライプ方向が確認された。この三つのストライプ方向は互いに 120° 回転しており、Cu(111) の原子配列に対し $[\bar{1}21]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{2}11]$ 方向に平行であった (それぞれのストライプ構造を domain I, domain II, domain III と名付けた)。このことから、分子-基板間相互作用には、ファンデルワールス結合だけではなく、電荷移動相互作用或いは双極子相互作用などの弱い化学結合が存在し、Br-CR 分子の規則配列が Cu(111) 表面の対称性を反映していると考えられる。

図 2.2(A) 中の黒矢印と灰色矢印に沿った高さ情報プロファイル (図 2.2(B)) から、Cu(111) の単原子ステップの高さが約 210 pm に対し Br-CR 島の高さは約 240 pm であった。STM 測定における有機分子の高さ情報は、測定時における試料電圧 V_S に依存するため、実際の Br-CR 島の高さではないことに注意が必要である。しかし、Cu(111) の単原子ステップ高さ

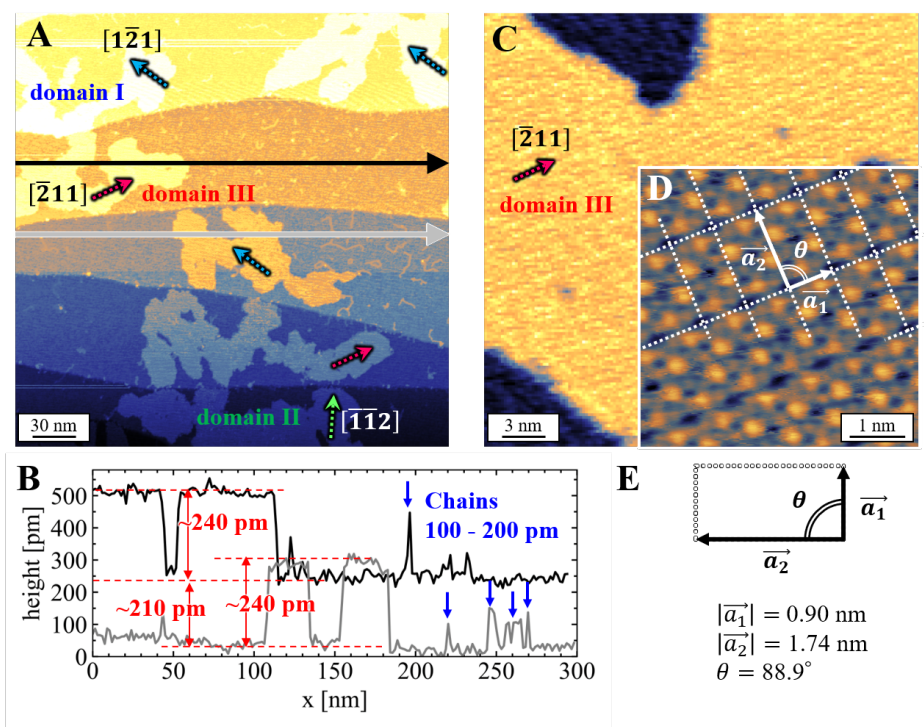


図 2.2 STM results [Br-CR (0.25 ML) / Cu(111)] (A,C,D) STM topographic images of molecular films covered on Cu(111) surface (coverage : 0.25 ML). (A) Coverage of molecular islands is approximately 25%. (scan size: $300 \times 300 \text{ nm}^2$, $V_S = -0.7 \text{ V}$, $I_t = 10 \text{ pA}$). (B) Black and gray graphs show height information along black and gray arrows in A, respectively. (C) Enlarged image of stripe structure (domain III) in Br-CR island. (scan size : $30 \times 30 \text{ nm}^2$, $V_S = -0.7 \text{ V}$, $I_t = 50 \text{ pA}$) (D) Enlarged image of molecular island in C and it shows a detailed molecular array pattern. The pattern reveal unit cell of molecular film as rectangular shape. (scan size : $6 \times 6 \text{ nm}^2$, $V_S = -0.7 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$) (E) Excerpted image of unit cell from (D). The unit cell of Br-CR film has rectangular shape and $|\vec{a}_1| = 0.90 \text{ nm}$, $|\vec{a}_2| = 1.74 \text{ nm}$, $\theta = 88.9^\circ$.

より大きく二原子ステップ高さよりも小さいことから、Br-CR 島は分子単層分の厚さで成長している。

図 2.2(C) は、domain III の Br-CR 島一つ分を測定した STM 像である。この島中でさらに狭い $6 \times 6 \text{ nm}^2$ の領域で STM 像を測定すると、図 2.2(D) に示すような規則構造が確認された。この規則構造において、Br-CR 分子一つ一つがどのパターンに対応しているかを議論することは困難であるが、周期構造からユニットセルを同定することは可能である。そのユニットセルを図中点線で示した。この長方構造のユニットベクトルを図 2.2(E) に示す。短辺の長さ ($|\vec{a}_1|$) は 0.90 nm 、長辺の長さ ($|\vec{a}_2|$) は 1.74 nm 、なす角 (θ) は 88.9° であった。

STM 測定結果から、Cu(111) 上 Br-CR 分子は sub-monolayer 領域で、Cu(111) のステップから成長し、単層の二次元配列を示すことが明らかとなった。また、Br-CR 規則配列は、Cu(111) 表面の対称性を反映した三つの domain を持つことから、分子-基板間相互作用には弱い化学結合の存在が示唆された。

LEED 測定結果

Cu(111) 上に Br-CR 分子を 0.50 ML 蒸着した際の LEED 測定結果を図 2.3 に示す。図 2.3(A,B) は、 37.4 eV と 48.9 eV の電子線を入射した際の LEED 像である。図 2.3(A) では、試料表面に対して垂直方向から電子を入射して測定を行っているため、(00) スポットは、中心の電子銃の陰に隠れている。図 2.3(B) では、試料に角度を持たせることにより、(00) スポットは、スクリーン左側に移動している。これにより、入射電子を低いエネルギーに保ったまま広角側の LEED スポットを得た (測定中の分子の破壊を防ぐため)。Br-CR 規則配列由来の LEED スポットが多数確認できた。この LEED スポットを模式的に作図したものを図 2.3(C) に示す。各色は、異なる domain を表す。青赤緑の三つの domain が形成した。また、三色のドットは、LEED 測定時に現れたスポットの位置を示している。この結果から、長方形のユニットセルをもつ周期が 120° 回転した三つの domain を形成していることがわかった。この構造の基本ユニットを図 2.3(D) に示す。Cu(111) 表面の基本並進ベクトルを \vec{a}_{S1} 、 \vec{a}_{S2} とおくと、Br-CR 分子規則配列のユニットは、 $\begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 0 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{S1} \\ \vec{a}_{S2} \end{pmatrix}$ で表される。短辺の長さ ($|\vec{a}_1|$) は 0.88 nm 、長辺の長さ ($|\vec{a}_2|$) は 1.78 nm 、なす角 (θ) は 90.0° である。三つのドメインが形成されていることと配列の対称性は、STM 測定結果と良い一致を示した。STM 像では、温度によるドリフトの影響で像が歪み、数十 pm の測定誤差が生まれる。一方、LEED 像では、温度によるドリフトの効果は、対称点の位置には影響せず、観測されるスポットがブロードに現れる。このことが、LEED 像と STM 像との比較において 10 pm オーダーで一致しない原因である。

以上の結果から、Cu(111) 上の Br-CR 単層膜において、規則配列の周期構造 (基本ユニット) と、なす角 120° の三つのドメインが形成されることをわかった。

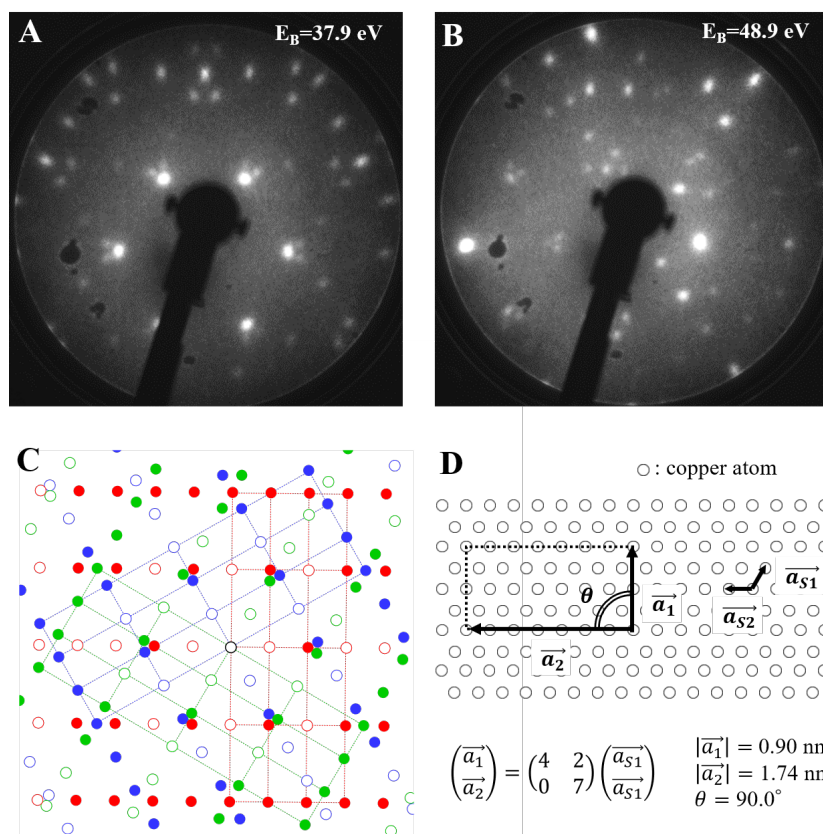


図 2.3 LEED results[Br-CR (0.25 ML) / Cu(111)] (A,B) LEED result after depositing Br-CR molecules (coverage : 0.25 ML). Beam energy of ion gun was 37.9 eV and 48.9 eV, respectively. (C) Schematic image of LEED spots. Experimentally observed spots were shown as color dots, while unobserved spots were shown as open circles. Thus, three dots(blue, green and red) could be caused by three domains on the surface of Br-CR films. (D) The model of unit cell from LEED spots. The unit cell of Br-CR film has rectangular shape and $|\vec{a}_1| = 0.88 \text{ nm}$, $|\vec{a}_2| = 1.79 \text{ nm}$, $\theta = 90^\circ$.

DFT 計算結果

DFT 計算により構造最適化された分子規則配列構造を図 2.4 に示す。分子の構造最適化には、実験で得られた分子規則配列の対称性 $\begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 0 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{S1} \\ \vec{a}_{S2} \end{pmatrix}$ を用いて、Cu(111) 上の Br-CR 規則配列のエネルギー最安定構造を求めた。

Br-CR 分子は、クラウン環の柔軟性から様々な分子骨格構造を有する (1.3.2 参照)。ガス状態では、クラウン環が”く”の字に降り曲がり、両端の六員環平面のなす角 ($\theta_{benzene}$) は、 112° を示す (ボート型)。この構造が、Br-CR 分子の最安定の分子骨格構造である。単結晶のバルクでは、クラウン環がステップ状に折れ曲がり、 $\theta_{benzene}$ は、 180° を示す (チェアー型)。ボート型の方が、チェアー型に比べ、 0.23 eV だけエネルギー的に安定である。DFT 計算では、Br-CR の初期骨格構造をボート型チェアー型の両方考慮し、最適化を行った。その後、

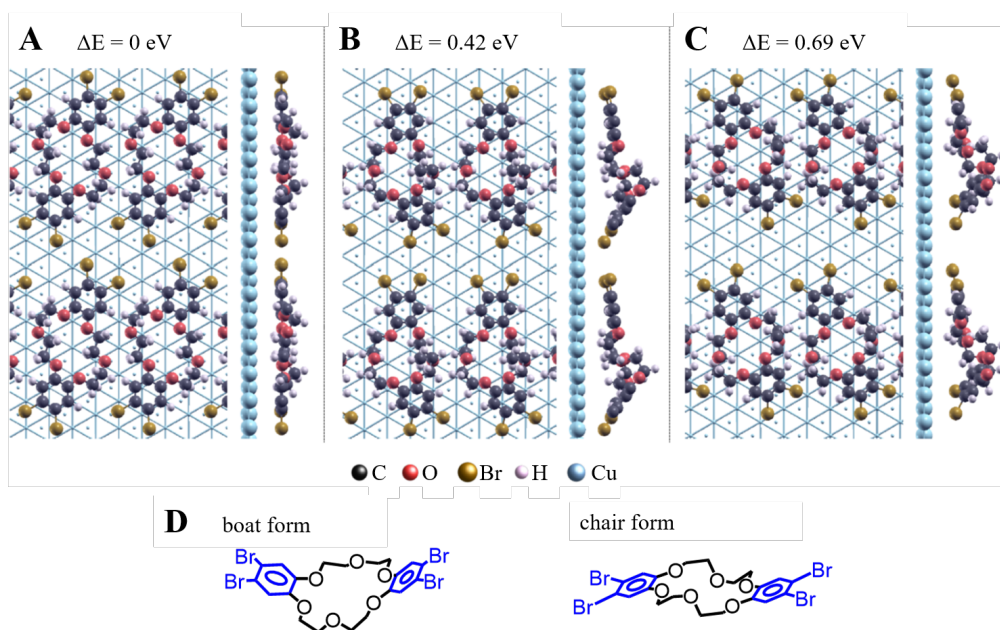


図 2.4 DFT calculation results [Br-CR / Cu(111)] (A,B,C) Three Br-CR two-dimensional structures on Cu(111) were tested. The structure in (A,B,C) was found to be the most energetically stable configuration: top (left) and side (right) views. For Br-CR, black, red, brown, and pink spheres denote C, O, Br, and H atoms, respectively. Hexagonal lines denote the Cu substrate lattices. (D) Models of Br-CR boat and chair form.

図 2.4 に示した (A,B,C) の三つの安定構造を得た。吸着エネルギー (E_{ad}) が最も安定であったものが (A) に示す構造で、 -2.57 eV であった。これに対し、他の構造での吸着エネルギーは、(B) 0.42 eV, (C) 0.69 eV だけ高い値を示した。再安定構造である (A) では、六員環-基板間のファンデルワールス結合が最大になるように、Br-CR 分子両端の六員環平面が Cu(111) 表面と平行に吸着している。また、Br 原子と Cu(111) 平面間の距離は 3.1 ± 0.1 Å であり分子-基板間相互作用が最大の分子骨格構造であった。Cu(111) 表面に対して Br-CR 分子が平坦に変形し吸着する構造は、分子間相互作用 (ファンデルワールス結合) と分子-基板間相互作用 (ファンデルワールス結合&電荷移動相互作用) の競合により成立しており、ボート型、チェア型の骨格構造とは大きく異なる Cu(111) 表面固有の骨格構造である。

2.2.3 Br-CR 規則配列の電子状態

STS 測定結果

Br-CR 分子上の STS 測定結果を図 2.5 に示す。図 2.5(B) に示す dI/dV 曲線から、HOMO ピークは -1.54 eV, LUMO ピークは $+1.37$ eV に確認された。また、分子規則配列内の HOMO/LUMO 状態の局所分布マッピング (dI/dV map) を図 2.5(C,D) に示す。それぞれ、図 2.5(A) に示す STM 像と同じ領域で測定したものである。図 2.5(C,D) 中のコントラストは、測定した試料電圧値における状態密度の強度を表している。それぞれ HOMO/LUMO の状態に空間的な連続性は無く、分子一つ一つに局在していることがわかった。また、HOMO/LUMO の状態はクラウン環ではなく六員環の周囲に局在していた。このことから、分子の HOMO/LUMO の状態は、六員環を形成している炭素の π 軌道由来であることが推察される。

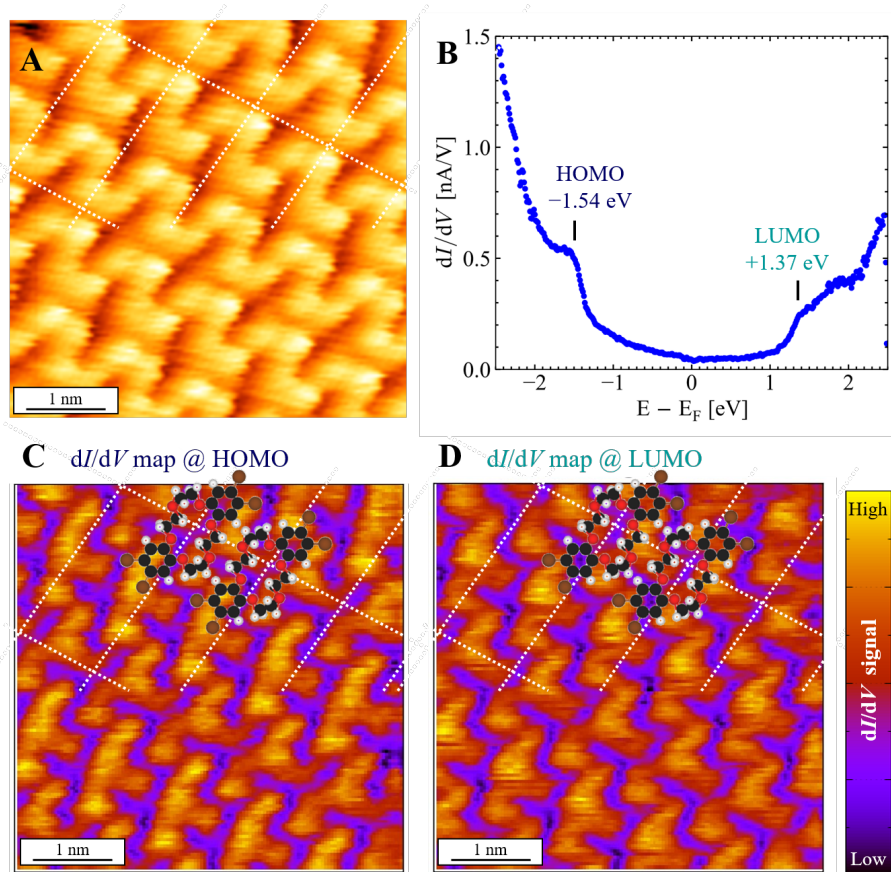


図 2.5 STS results [Br-CR (0.25 ML) / Cu(111)] (A–D) Br-CR array islands on Cu(111). (A) STM image of Br-CR array (scan size : 5×5 nm²). (B) dI/dV curve measured on the Br-CR : HOMO and LUMO peaks are identified ($V_S = -2.5$ V, $I_t = 1$ nA). (C,D) dI/dV maps (scan size : 5×5 nm²) at HOMO ($V_S = -1.5$ V) and LUMO ($V_S = +1.4$ V), respectively (lock-in amp : $f_{mod} = 743$ Hz, $V_{mod} = 10$ mV).

ARPES 測定結果と DFT 計算結果

Cu(111) 上に Br-CR 分子を 0.50 ML 蒸着した際の試料に対し、ARPES 測定を行った。 $\Gamma - K$ 方向 $\pm 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の領域を積算した光電子スペクトルを図 2.6(A) 中に紺色点で示す。HOMO ピークは -1.48 eV に現れた。約 $-2 \sim -4 \text{ eV}$ に Cu の d バンド由来の状態が確認された。さらに深いエネルギー領域では、分子軌道一つ一つが独立したピークが現れることなく、広い袖を持ったブロードなスペクトル形状を示した。Cu(111) 由来の電子状態ピークが存在しない領域であるため、複数の分子状態の存在が示唆される。また、HOMO

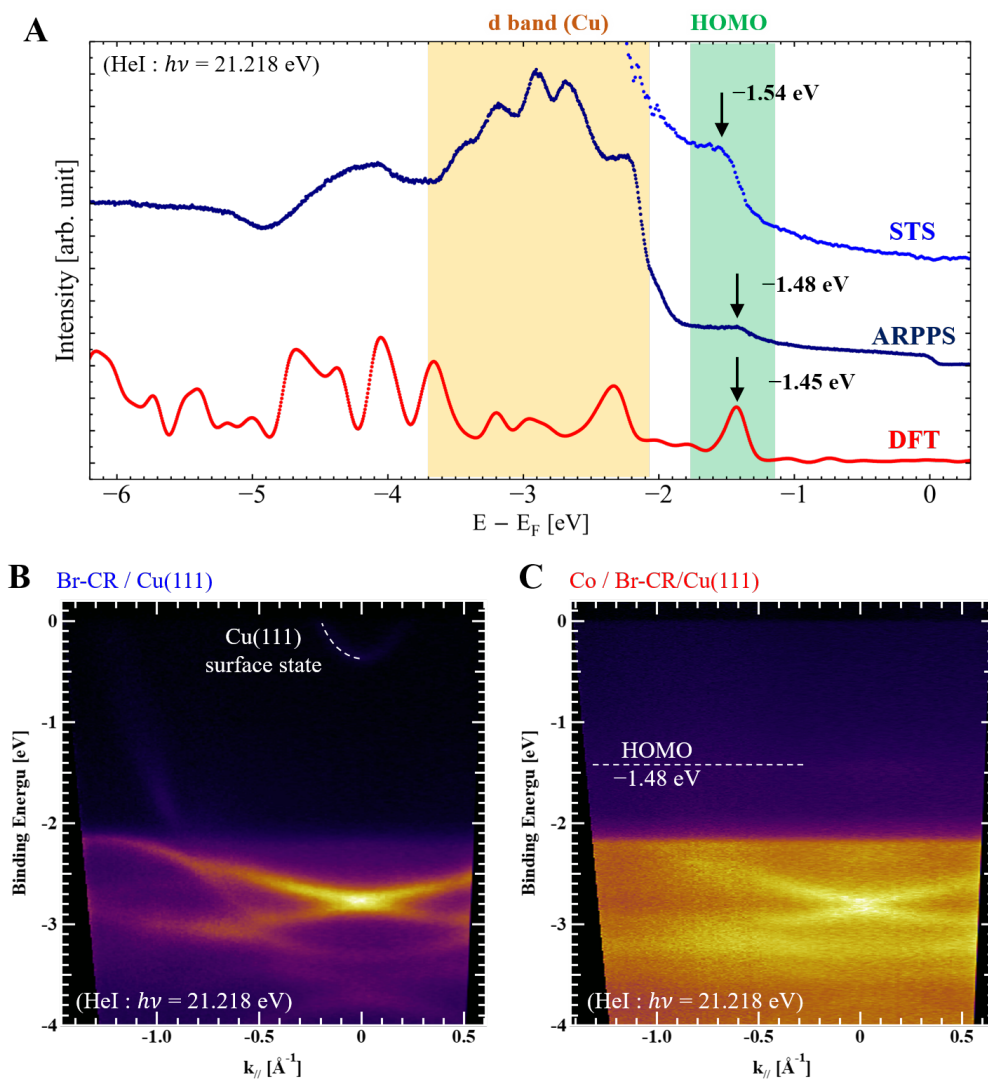


図 2.6 ARPES results and DFT calculation results [Br-CR / Cu(111)]
 (A) DOS spectrum of Br-CR/Cu(111) were obtained by STS , ARPES and DFT calculation results(blue, navy and red dots, respectively). (B,C) 2D mapping of $E_b - k_{\parallel}$ was measured by ARPES(Angular mode). (B) 2D mapping of clean Cu(111) surface(HeI α : $h\nu = 21.218 \text{ eV}$). (C) 2D mapping of Br-CR(0.88 ML) / Cu(111) (HeI α : $h\nu = 21.218 \text{ eV}$).

ピークは、図 2.6(C) の電子状態二次元マッピングにおいて、エネルギー方向に分散の無いフラットバンドを示した。Cu の d バンドは、Br-CR 分子蒸着前の二次元マッピングで観測された d バンドの構造と比較すると、光電子強度は減少しているが、バンド構造に変化は無かった。このことから、Br-CR 分子と Cu との間には、Cu のバルクバンドを変調するような強い結合は生じることなく、Cu(111) 表面に吸着していることがわかる。Cu(111) 表面状態は、Br-CR 分子吸着後に消滅した。これは、Br-CR 分子吸着により、露出した Cu(111) 表面の面積が減少し、Cu(111) 表面状態が消滅したことを意味する。また、 d バンド強度の変化は、Cu(111) 清浄表面と Br-CR 分子で被覆された Cu(111) で表面散乱と散乱断面積に違いが現れるためと考える。

DFT 計算結果から得られた Br-CR/Cu(111) 系全体の DOS スペクトルを図 2.6(A) 中に赤線で示す。Br-CR 分子軌道のみ示した。HOMO 領域において、 -1.45 eV に HOMO ピークを示した。Br-CR 分子内の炭素の π 軌道が由来と分かった。さらに、STS 測定と ARPES 測定によって観測された HOMO ピーク位置 (-1.54 eV, -1.48 eV) と良い一致を示した。STS 測定、ARPES 測定と DFT 計算結果から、Cu(111) 上に規則配列した Br-CR 分子単層膜の HOMO 状態は、約 -1.5 eV に位置することが明らかとなった。

仕事関数

ARPES 測定では、Br-CR 分子の吸着前後における仕事関数の変化を測定した。図 2.7(A) に光電子スペクトルの立ち上がり領域を示す。清浄化後の Cu(111) 表面の仕事関数は 4.90 eV であるのに対し、Br-CR 分子を約 1ML 蒸着した表面の仕事関数は 4.43 eV であった。Br-CR 分子の蒸着により、仕事関数は 0.47 eV 減少した。この仕事関数の減少は、金属表面電子のパウリ斥力が起因となる押し戻し効果 (push-back effect) によるものである。吸着分子と金属基板表面間において電荷移動相互作用が起きる系において、約 0.5 eV から 1.0 eV の仕事関数の変化が報告されており、今回得られた仕事関数の変化量 (0.47 eV) は、その範疇に含まれる [54]。このことから、吸着分子と金属基板表面間の相互作用には、弱い電荷移動相互作用 (charge transfer) の存在が示唆された。DFT 計算により求めた電荷密度分布を図 2.7(B) に示す。黄色の領域が負、青色の領域が正に帯電していることを表している。Br-CR 分子は正に帯電しており、基板との間は負に帯電している。また、再表面の Cu 原子は微量ながら双極子モーメントを持つ。この Br-CR 分子と Cu 原子間の電荷密度分布からも、吸着分子と金属基板表面間の相互作用には、弱い電荷移動相互作用 (charge transfer) の寄与が示唆される。一方、分子間には局所的な電荷分布の変化は確認されていない。このことから、分子間相互作用はファンデルワールス結合に依存し、分子-基板間相互作用はファンデルワールス結合と弱い電荷移動相互作用の双方が寄与していると考えられる。

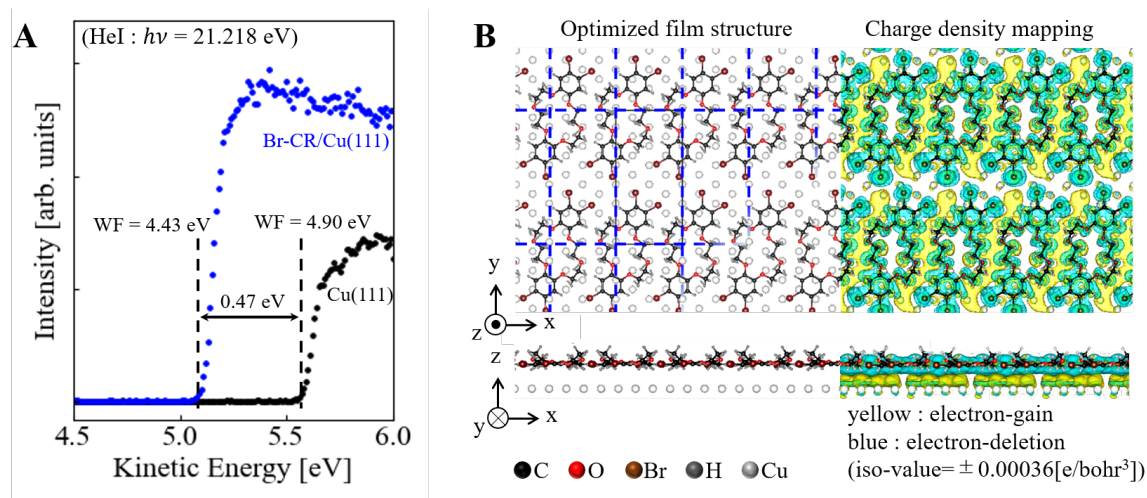


図 2.7 Charge density mapping of Br-CR / Cu(111) system was optimized by DFT calculation (A) Black and blue dots mean ARPES spectrum of Cu(111) and Br-CR/Cu(111), respectively. (B) Charge density mapping was obtained Br-CR/Cu(111) system by DFT calculation. The yellow (blue) area means electron-gain (-deletion).

2.3 結論

Cu(111) 表面における環状分子の sub-monolayer 領域における膜成長過程と、吸着後の分子骨格構および電子状態を STM/STS 測定, LEED 測定, ARPES 測定と DFT 理論計算結果から解明した。

(1) Br-CR 分子は, Cu(111) 平面に対して平行かつ平坦に吸着した。これは, 分子-基板間相互作用であるファンデルワールス結合と弱い化学的結合によって形成されており, これまでに報告されたガス状態 (ボート型) や単結晶バルク (チェアー型) 構造とは異なる, Cu(111) 表面固有の新たな構造であった。

(2) 吸着した Br-CR 分子は室温において Cu(111) 表面上で拡散し, 分子間相互作用と分子-基板間相互作用とのエネルギーバランスから, $\begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 0 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_{S1} \\ \vec{a}_{S2} \end{pmatrix}$ の規則配列構造をもつ Br-CR 分子単層の島を形成した。

(3) Cu(111) 上の Br-CR 分子の HOMO 状態は, STS 測定, ARPES 測定と DFT 計算結果から, 約 -1.5 eV に位置することが分かった。また, 実験結果と理論結果の一致は, 試料作製から実験測定, 理論計算に至る全ての過程を高い再現性をもって行えたことを意味する。

参考文献

- [1] Zhang, W. Supramolecular linear heterojunction composed of graphite-like semiconducting nanotubular segments. *Science* **334**, 340–343 (2011).
- [2] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **492**, 234–238 (2012).
- [3] Kim, R. H. et al. Non-volatile organic memory with sub-millimetre bending radius. *Nat. Commun.* **5**, 3583 (2014).
- [4] Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. *Adv. Mater.* **11**, 605–625 (1999).
- [5] Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. Energy-level alignment at organic/ metal and organic/organic interfaces. *Adv. Mater.* **21**, 1450–1472 (2009).
- [6] Kawano, K.; Adachi, C. Evaluating carrier accumulation in degraded bulk heterojunction organic solar cells by a thermally stimulated current technique. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3934–3940 (2009).
- [7] Ma, H.; Yip, H. L.; Huang, F.; Jen, A. K.Y. Interface engineering for organic electronics. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1371–1388 (2010).
- [8] Hosokai, T.; Horie, M.; Aoki, T.; Nagamatsu, S.; Kera, S.; Okudaira, K.; and Ueno, J. Change in Molecular Conformation of Dibenzo-Crown Ether Induced by Weak Molecule-Substrate Interaction. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4643 (2008).
- [9] Nakashima, S.; Yamagishi, Y.; Oiso, K.; Yamada, T.K. How Contacting Electrodes Affect Single π -Conjugated Molecular Electronic States: Local Density of States of Phthalocyanine Nanomolecules on MgO(001), Cu(111), Ag(001), Fe(001), and Mn(001). *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 110115(2013).
- [10] Yamada, T. K.; Yamagishi, Y.; Nakashima, S.; Kitaoka, Y.; Nakamura, K. Role of π -d hybridization in a 300-K organic-magnetic interface: Metal-free phthalocyanine single molecules on a bcc Fe(001) whisker. *Phys. Rev. B* **94**, 195437 (2016).
- [11] Kusaka, R.; Inokuchi, Y.; Ebata, T.; Structure of hydrated clusters of dibenzo-18-crown-6-ether in a supersonic jet—encapsulation of water molecules in the crown cavity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6238–6244 (2008).

- [12] Tsukahara, N.; Noto, K. I.; Ohara, M.; Shiraki, S.; Takagi, N.; Takata, Y.; Miyawaki, J.; Taguchi, M.; Chainani, A.; Shin, S.; et al. Adsorption-Induced Switching of Magnetic Anisotropy in a Single Iron(II) Phthalocyanine Molecule on an Oxidized Cu(110) Surface. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167203 (2009).
- [13] Imada, H.; Miwa, K.; Imai-Imada, M.; Kawahara, S.; Kimura, K.; Kim, Y. Real-Space Investigation of Energy Transfer in Heterogeneous Molecular Dimers. *Nature* **538**, 364-368 (2016).
- [14] Mänz, A.; Hauke, A. A.; Witte, G. Copper Phthalocyanine as Contact Layers for Pentacene Films Grown on Coinage Metals. *J. Phys. Chem. C* **122**, 2165-2172 (2018).
- [15] Robles, R.; Lorente, N.; Isshiki, H.; Liu, J.; Katoh, K.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M.; Komeda, T. Spin Doping of Individual Molecules by Using Single-Atom Manipulation. *Nano Lett.* **12**, 3609-3612 (2012).
- [16] Yamagishi, Y.; Nakashima, S.; Oiso, K.; Yamada, T. K. Recovery of Nanomolecular Electronic States from Tunneling Spectroscopy: LDOS of Low-Dimensional Phthalocyanine Molecular Structures on Cu(111). *Nanotechnology* **24**, 395704 (2013).
- [17] Gottfried, J. M. Surface Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines. *Surf. Sci. Rep.* **70**, 259-379 (2015).
- [18] Inami, E.; Shimasaki, M.; Yorimitsu, H.; Yamada, T. K. Room Temperature Stable Film Formation of π -Conjugated Organic Molecules on 3d Magnetic Substrate. *Sci. Rep.* **8**, 353 (2018).
- [19] Yamada, T. K.; Yamagishi, Y.; Nakashima, S.; Kitaoka, Y.; Nakamura, K. Role of π -d Hybridization in a 300-K Organic-Magnetic Interface: Metal-Free Phthalocyanine Single Molecules on a Bcc Fe(001) Whisker. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **94**, 195437 (2016).
- [20] Otero, R.; Vázquez de Parga, A. L.; Gallego, J. M. Electronic, Structural, and Chemical Effects of Charge-Transfer at Organic/ Inorganic Interfaces. *Surf. Sci. Rep.* **72**, 105-145 (2017).
- [21] Pham, V. D.; Repain, V.; Chacon, C.; Bellec, A.; Girard, Y.; Rousset, S.; Abad, E.; Dappe, Y. J.; Smogunov, A.; Lagoute, J. Tuning the Electronic and Dynamical Properties of a Molecule by Atom Trapping Chemistry. *ACS Nano* **11**, 11, 10742-10749 (2017).
- [22] Li, Y.; Ngo, A. T.; DiLullo, A.; Latt, K. Z.; Kersell, H.; Fisher, B.; Zapol, P.; Ulloa, S. E.; Hla, S.-W. Anomalous Kondo Resonance Mediated by Semiconducting Graphene Nanoribbons in a Molecular Heterostructure. *Nat. Commun.* **8**, 946 (2017).
- [23] Inami, E.; Yamaguchi, M.; Yamaguchi, T.; Shimasaki, M.; Yamada, T. K. Controlled Deposition Number of Organic Molecules Using Quartz Crystal Microbalance Evaluated by Scanning Tunneling Microscopy Single-Molecule-Counting. *Anal. Chem.* **90**,

- 8954-8959 (2018).
- [24] Lu, J.; Ruan, Z.; Guan, Y.; Bao, D. L.; Lin, X.; Hao, Z.; Zhang, H.; Song, L.; Yan, C.; Cai, J.; Du, S.; Gao, H. J. Controllable Density of Atomic Bromine in a Two-Dimensional Hydrogen Bond Network. *J. Phys. Chem. C* **122**, 25681-25684 (2018).
- [25] Garnica, M.; Stradi, D.; Barja, S.; Calleja, F.; Díaz, C.; Alcamí, M.; Martín, N.; Vázquez de Parga, A. L.; Martín, F.; Miranda, R. Long-Range Magnetic Order in a Purely Organic 2D Layer Adsorbed on Epitaxial Graphene. *Nat. Phys.* **9**, 368-374 (2013).
- [26] Esat, T.; Friedrich, N.; Tautz, F. S.; Temirov, R. A Standing Molecule as a Single-Electron Field Emitter. *Nature* **558**, 573 (2018).
- [27] Stöhr, M.; Gabriel, M.; Möller, R. Investigation of the Growth of PTCDA on Cu(110): an STM Study. *Surf. Sci.* **507**, 330-334 (2002).
- [28] Tanaka, H.; Arima, R.; Fukumori, M.; Tanaka, D.; Negishi, R.; Kobayashi, Y.; Kasai, S.; Yamada, T. K.; Ogawa, T. Method for Controlling Electrical Properties of Single-Layer Graphene Nanoribbons via Adsorbed Planar Molecular Nanoparticles. *Sci. Rep.* **5**, 12341 (2015).
- [29] Yamada, T. K.; Fukuda, H.; Fujiwara, T.; Liu, P.; Nakamura, K.; Kasai, S.; Vazquez de Parga, A. L.; Tanaka, H. Energy Gap Opening by Crossing Drop Cast Single-Layer Graphene Nanoribbons. *Nanotechnology* **29**, 315705 (2018).
- [30] Azzam, W.; Zharnikov, M.; Rohwerde, M.; Bashir, A. Functional Group Selective STM Imaging in Self-Assembled Monolayers: Benzeneselenol on Au(111). *Appl. Surf. Sci.* **427**, 581-586 (2018).
- [31] Thomas, J. C.; Goronzy, D. P.; Serino, A. C.; Auluck, H. S.; Irving, O. R.; Jimenez-Izal, E.; Deirmenjian, J. M.; Macháček, J.; Sautet, P.; Alexandrova, A. N.; Baše, T.; Weiss, P. S. Acid-Base Control of Valency within Carboranedithiol Self-Assembled Mono-layers: Molecules Do the Can-Can. *ACS Nano* **12**, 2211-2221 (2018).
- [32] Machida, S.-i.; Nakayama, Y.; Duhm, S.; Xin, Q.; Funakoshi, A.; Ogawa, N.; Kera, S.; Ueno, N.; Ishii, H. Highest-Occupied-Molecular- Orbital Band Dispersion of Rubrene Single Crystal as Observed by Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 156401 (2010).
- [33] Pedersen, C. J. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017-7036 (1967).
- [34] Cram, D. J. The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 1009-1020 (1988).
- [35] Pedersen, C. J. The Discovery of Crown Ethers. *Science* **241**, 536-540 (1988).
- [36] Ohira, A.; Sakata, M.; Hirayama, C.; Kunitake, M. 2DSupramolecular Arrangements of dibenzo-18-crown-6-ether and Its Inclusion Complex with Potassium Ion by Potential

- Controlled Adsorption. *Org. Biomol. Chem.* **1**, 251-253 (2003).
- [37] Hosokai, T.; Horie, M.; Aoki, T.; Nagamatsu, S.; Kera, S.; Okudaira, K. K.; Ueno, N. Change in Molecular Conformation of Dibenzo-Crown Ether Induced by Weak Molecule-Substrate Interaction. *J. Phys. Chem. C* **112**, 4643-4648 (2008).
- [38] Schmaltz, B.; Rouhanipour, A.; Rader, H. J.; Pisula, W.; Mullen, K. Filling the Cavity of Conjugated Carbazole Macrocycles with Graphene Molecules: Monolayers Formed by Physisorption Serve as a Surface for Pulsed Laser Deposition. *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 720-724 (2009).
- [39] Kusaka, R.; Inokuchi, Y.; Ebata, T. Structure of Hydrated Clusters of Dibenzo-18-Crown-6-Ether in a Supersonic Jet-Encapsulation of Water Molecules in the Crown Cavity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 6238-6244 (2008).
- [40] Bruns, C. J.; Stoddart, J. F. Rotaxane-Based Molecular Muscles. *Acc. Chem. Res.* **47**, 2186-2199 (2014).
- [41] Guo, J.; Lee, J.; Contescu, C. I.; Gallego, N. C.; Pantelides, S. T.; Pennycook, S. J.; Moyer, B. A.; Chisholm, M. F. Crown Ethers in Graphene. *Nat. Commun.* **5**, 5389 (2014).
- [42] Lu, H.; Kwak, I.; Park, J. H.; O' Neill, K.; Furuyama, T.; Kobayashi, N.; Seabaugh, A.; Kummel, A.; Fullerton-Shirey, S. K. Solution-Cast Monolayers of Cobalt Crown Ether Phthalocyanine on Highly Ordered Pyrolytic Graphite. *J. Phys. Chem. C* **119**, 21992 (2015).
- [43] Cheng, S.-C.; Chen, K.-J.; Suzaki, Y.; Tsuchido, Y.; Kuo, T.-S.; Osakada, K.; Horie, M. Reversible Laser-Induced Bending of Pseudorotaxane Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 90-93 (2018).
- [44] Xu, K.; Lu, H.; Kinder, E. W.; Seabaugh, A.; Fullerton-Shirey, S. K. Monolayer Solid-State Electrolyte for Electric Double Layer Gating of Graphene Field-Effect Transistor. *ACS Nano* **11**, 5453-5464 (2017).
- [45] Zhang, W.; Jin, W.; Fukushima, T.; Saeki, A.; Seki, S.; Aida, T. Supramolecular Linear Hetero-junction Composed of Graphite-like Semiconducting Nanotubular Segments. *Science* **334**, 340-343 (2011).
- [46] Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence. *Nature* **492**, 234-238 (2012).
- [47] Kim, R. H.; Kim, H. J.; Bae, I.; Hwang, S. K.; Velusamy, D. B.; Cho, S. M.; Takaishi, K.; Muto, T.; Hashizume, D.; Uchiyama, M.; Andre, P.; Mathevet, F.; Heinrich, B.; Aoyama, T.; Kim, D.; Lee, H.; Ribierre, J. C.; Park, C. Non-Volatile Organic Memory with Sub- Millimetre Bending Radius. *Nat. Commun.* **5**, 3583 (2014).
- [48] Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, R.; Seki, K. Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/ Organic Interfaces. *Adv. Mater.*

- 11**, 605-625 (1999).
- [49] Kawano, K.; Adachi, C. H. Evaluating Carrier Accumulation in Degraded Bulk Heterojunction Organic Solar Cells by a Thermally Stimulated Current Technique. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3934-3940 (2009).
- [50] Ma, H.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Jen, A. K.-Y. Interface Engineering for Organic Electronics. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 1371-1388 (2010).
- [51] Schmaus, S.; Bagrets, A.; Nahas, Y.; Yamada, T. K.; Bork, A.; Bowen, M.; Beaurepaire, E.; Evers, F.; Wulfhekel, W. Giant Magnetoresistance Through a Single Molecule. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 185-189 (2011).
- [52] Bagrets, A.; Schmaus, S.; Jaafar, A.; Kramczynski, D.; Yamada, T. K.; Alouani, M.; Wulfhekel, W.; Evers, F. Single Molecule Magnetoresistance with Combined Antiferromagnetic and Ferromagnetic Electrodes. *Nano Lett.* **12**, 5131-5136 (2012).
- [53] Kawabe, T.; Shimose, K.; Goto, M.; Suzuki, Y.; Miwa, S. Magnetic Tunnel Junction with Fe(001)/Co Phthalocyanine/ MgO(001) Single-Crystal Multilayer. *Appl. Phys. Express* **11**, 013201 (2018).
- [54] Duhm, S.; Gerlach, A.; Salzmann, I.; Broker, B.; Johnson, R. L.; Schreiber, F.; Koch, N. PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111): Correlation of Interface Charge Transfer to Bonding Distance. *Org. Electron.* **9**, 111 (2008).

第 3 章 環状分子単層膜への磁性原子吸着

3.1 研究の背景・目的

有機分子は、新たなスピントロニクス磁気材料として注目されている。フタロシアニン単一分子を介する磁気伝導計測から始まり [1], 磁気接合への導入に成功してきている [2]。磁気デバイスには 3d 遷移金属薄膜と有機分子膜を積層して作製される。有機分子薄膜と 3d 遷移金属薄膜の界面での成長や混合プロセスの基礎的理解は、今後の応用開発に向けて極めて重要である。特に、有機分子と 3d 磁性金属の間には、貴金属よりもはるかに強い $\pi-d$ 電子相互作用が生じる [3]。強い $\pi-d$ 電子相互作用を使えば、室温で一分子の熱拡散を止められる等の利点もあるが [4], ターゲット分子と磁性金属の混合による膜破壊 (クラスター化) を生じ設計通りの成膜が困難となる場合もある [5]。しかしながら、クラスター化が生じる吸着プロセスの解明も分子と磁性金属の相関関係を理解する上で非常に重要な一端を担っている。

これまでに、フタロシアニン (Pc)・ポルフィリン (TPP) 分子への 3d 遷移金属原子挿入 (メタレーション) の研究は多く実施されてきた [6]。Pc や TPP は極めて強固な分子骨格を有する平面分子である。超高真空 (UHV) にて分子個数と同量の 3d 原子を室温で吸着し、続けて 350–700 K でアニールすると、例えば $\text{Co} + 2\text{HTPP} \rightarrow \text{CoTPP} + \text{H}_2 (\text{gas})$ 反応が生じる [6]。一方、分子個数を超える 3d 原子を吸着すると規則的な分子配列が乱れることが報告されている [5]。本研究では、Pc や TPP よりも柔軟なクラウンエーテル分子 4,4',5,5'-tetrabromodibenzo [18] crown-6 ether (Br-CR) を使用した (1.3.2 参照)。クラウンエーテル分子は分子内に環を有する環状分子として 1960 年代から研究されてきた [7]。ユニークな点として環の中にゲスト金属原子・分子・イオンをトラップすることで新たな機能を付加できることで知られている [8-10]。CR 分子の骨格構造は柔軟なため、チェア型とボート型をとる事が知られている。しかし、Cu(111) 上に Br-CR 分子が吸着すると Br-CR 分子は規則配列し自己組織化単層膜を形成する。また、固有の金属表面に対し平坦な分子骨格構造を持つことを第 2 章で明らかにした [11]。本章では、この Br-CR 規則配列に 3d 遷移金属コバルト (Co) を UHV 室温環境にて蒸着した際の、分子構造および電子状態の変化を、低温 UHV 走査トンネル顕微鏡 (STM) 装置と UHV 角度分解光電子分光 (ARPES) 装置を用いて探った。また、密度汎関数理論 (DFT) 計算との比較から、相補的に議論した。3d 磁性金属として、Cu(111) 基板上での成長がよくわかっている Co を選択した [1, 14, 15]。なお、溶液中でのクラウンエーテル分子への Co イオン吸着の研究報告はあるが [12], 真空中固体表面でのクラウンエーテル-金属 Co 包接化合物の研究はされていない。本研究では、この Br-CR 規則配列に 3d 金

属である Co を蒸着することにより、Br-CR 分子の規則配列構造変化や真空中での Br-CR 分子と金属による包接化合物の形成について解明することを目的とする。

3.1.1 研究手法

測定試料は、超高真空中で清浄化した Cu(111) 上に、Br-CR 分子蒸着とコバルト蒸着を行い、作成した (1.3.1, 1.3.3, 1.3.4 参照)。実験は、LT-UHV-STM 装置 (1.2.3 参照) と ARPES 装置 (1.2.4 参照) を用いて行った。STM/STS 測定で、コバルト吸着前後の周期構造の変化とフェルミ準位近傍の電子状態変化を探った。コバルト吸着前後の ARPES 測定から、占有状態の電子構造を計測した。LEED 測定で規則配列の周期構造変化を計測した。STM/STS 測定は 78 K, ARPES 測定は 80 K, LEED 測定は 300 K で行った。

3.2 結果・考察

3.2.1 Cu(111) 上の Co ナノ島

先行研究より、Cu(111) 上に室温で吸着した Co 原子は熱拡散し、基板の fcc(111) 構造に従って正三角形二原子層の島を形成する (bilayer 成長)。この Co ナノ島は二層構造であるため、上向きと下向きの三角形の二種類の島が形成される。前者が fcc 構造、後者が hcp 構造の異なる積層構造を有する。フェルミ準位から -0.35 eV 近傍に Co の $3d$ 軌道由来のピークを持つ [1, 14, 15]。

STM/STS 測定結果

図 3.1(A) に、Co を 0.57 ML 蒸着した Cu(111) 表面の STM 像を示す。幅約 80 nm を超える Cu(111) のテラス上で、Co は三角形の bilayer 島を形成した。Co は蒸着時に Cu(111) 基板表面を熱拡散し、Cu(111) 単原子ステップでトラップされると、ステップの上下段双方向に幅 5~10 nm の bilayer 島を形成した。図 3.1(A) 中の矢印に沿って得た高さプロファイル (図 3.1(C) 参照) より Co 島は高さ約 410 pm の二原子層分の厚さを有している事を確認した (cf. Cu(111) 単原子ステップ高さ: 210 pm)。三角形の Co 島上で計測した STS (dI/dV) 曲線を図 3.1(B) に示す。Cu(111) 表面は、 -0.38 eV を底にもつバンド分散の大きな表面状態を有するが、Co 島は局在した $3d$ 軌道由来のピークを -0.36 eV に持ち、先行研究の結果と一致した [1, 14, 15]。

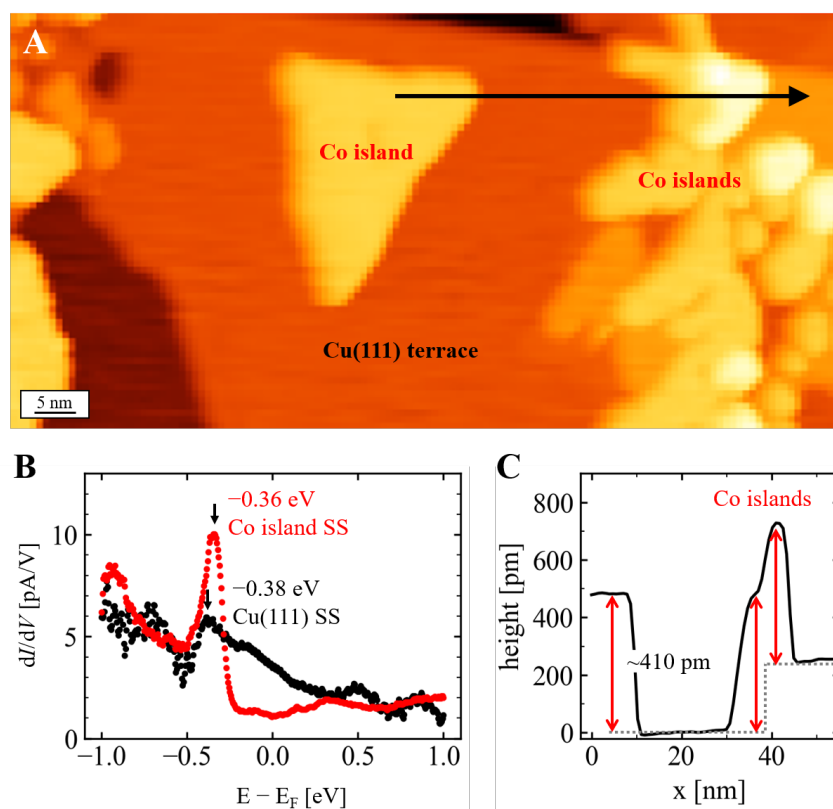


図 3.1 STM/STS results [Cobalt (0.57 ML) / Cu(111)]. (A) STM image (scan size : $100 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_S = -1.0 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$, 4.6 K). (B) dI/dV curves measured on the Co island (red dots) and bare Cu(111) surface (black dots) ($V_S = -1.0 \text{ V}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$). (C) Height profile along the arrow in (A).

ARPES/LEED 測定結果

図 3.2(A) に 0.57 ML Co を蒸着した Cu(111) 表面の ARPES 測定結果を示す。左側の電子状態二次元マッピングから、Cu のバルクバンド (d バンド) の変化は確認されなかった。しかし、フェルミ準位近傍に Cu(111) 表面状態と重なる Co の d 軌道由来のブロードなピークを確認した。今回の蒸着量では、Co の Cu(111) 表面に対する被覆率は約 30% ほどであり、Co の d 状態由来のピークの強度は Cu に比べ極めて低く、ブロードなスペクトルとして表れた。LEED 測定結果を図 3.2(C,D) に示した。Cu(111) 由来の六回対称の LEED スポットの内側に低い強度で六回対称のスポットを示した (図 3.2(D) 白矢印)。この結果から、3.2.1 と同様の Co ナノ島の成長を確認した。

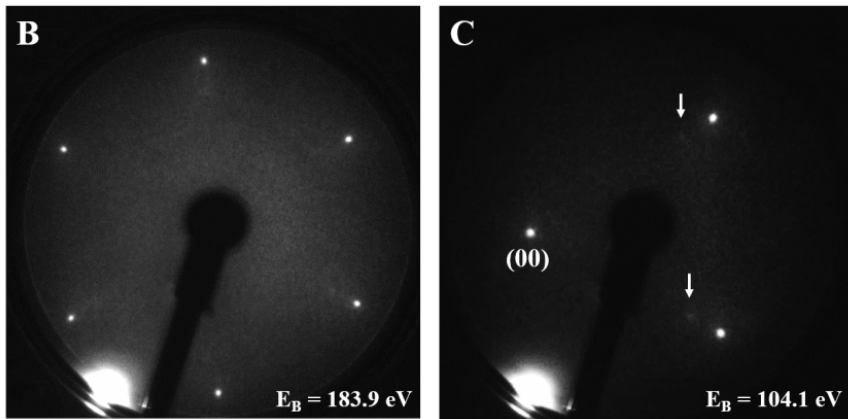
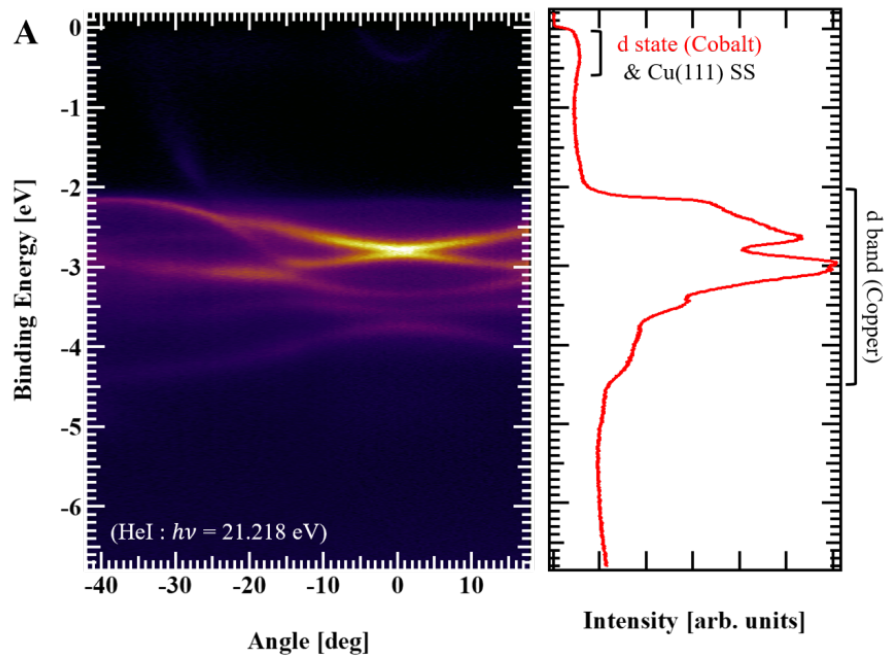


図 3.2 AEPES and LEED results [Cobalt (0.57 ML) / Cu(111)] (A) Left panel : 2D mapping of E - $k_{parallel}$ was measured by ARPES ($-42^\circ \sim 18^\circ$). Right panel : Photo-electron spectrum (sum of angle axis). (B,C) show LEED results after depositing cobalt (coverage : 0.57 ML). Beam energy of ion gun was 183.9 eV and 104.1 eV, respectively.

3.2.2 Co ナノ島への Br-CR 分子吸着

Br-CR と Co の相互作用を探るため、まず Cu(111) 上に bilayer Co 島を作製した。図 3.1 と同量の 0.57 ML 蒸着した表面の STM 像を図 3.3(A) に示す。Cu(111) のテラス上に三角形の Co 島、またステップに沿って小さな Co 島が成長した。この表面に Br-CR を 0.25 ML 吸着した表面の STM 像を図 3.3(B) に示す。図 3.3(D) は、Cu(111) 上の Co 島へ Br-CR 分子を吸着した際の吸着過程モデル図である。図 3.3(A) と比べ、表面上の島やステップが不明瞭に観察された。これは、Co 島の表面やエッジに Br-CR 分子が吸着したためと考える。Br-CR 蒸着の際、Co-Cu 間の結合は、分子-金属間結合より強い。そのため、Co 島の位置は変化しないと考える。図 3.3(B) 中の左側の上から下に伸びる帯は、Cu(111) ステップに沿って配列していた小さな Co 島の列の上に Br-CR が吸着した島である。つまり、Cu(111) 上の Co 島表面は全て Br-CR 分子で覆われており、Co 島表面の吸着エネルギーは Cu(111) 表面に比べて

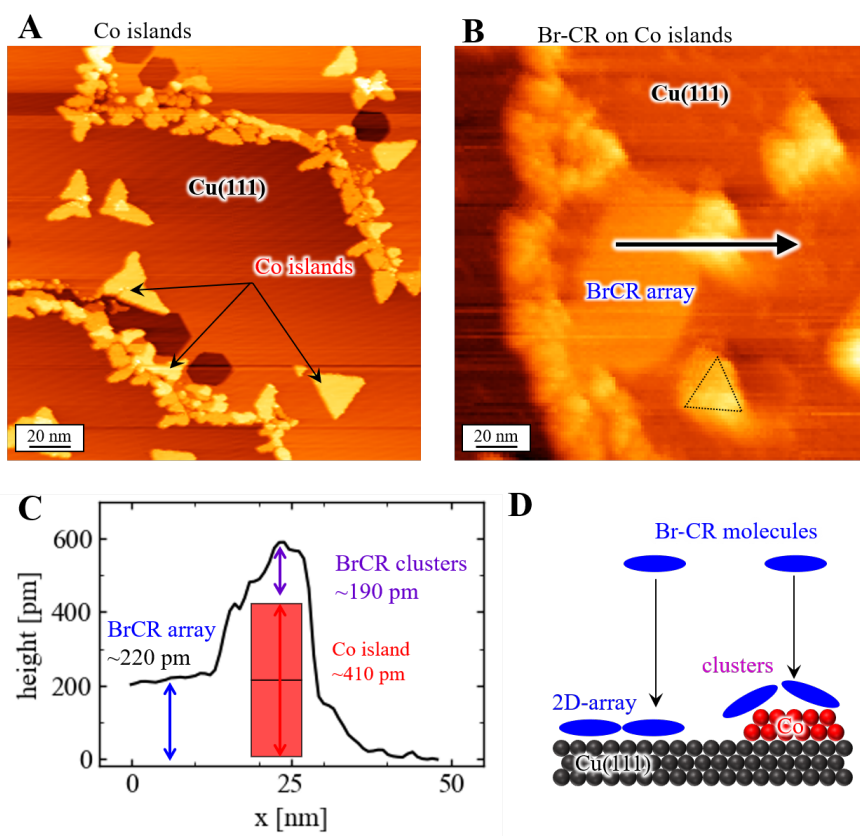


図 3.3 STM results [Br-CR (0.25 ML) / Co islands (0.57 ML) / Cu(111)] (A,B) STM images ($200 \times 200 \text{ nm}^2$) obtained before (A) and after (B) the Br-CR deposition (0.25 ML) on Co bilayer islands at 300 K in UHV. (A) $V_S = -1.0 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. (B) $V_S = -2.0 \text{ V}$, $I_t = 50 \text{ pA}$. (C) Height profile along the arrow in (B). (D) The schematic model of Br-CR molecules adsorbed on Co islands on Cu(111).

高いことを示唆する。

また、図 3.3(A) では Co 蒸着後も Cu(111) 表面が露出している領域が広がっていた。この Cu(111) の領域上に吸着した Br-CR 分子は熱拡散し、図 2.2 と同様の Br-CR 島の形成を確認した (図 3.3(B) 中の Br-CR array 部分)。

図 3.3(B) 中の矢印に沿った高さプロファイルを図 3.3(C) に示す。Cu(111) で確認された Br-CR 島の高さは約 220 pm である。一方、Br-CR が吸着した Co 島は高さ約 600 pm を示した。Br-CR を吸着する前の bilayer Co 島の高さ 410 pm よりも高いことから、Co 島上に Br-CR 分子が吸着した領域であると考えられる。Br-CR 分子高さ 220 pm + 410 pm = 630 pm で良い一致を示した。高さ約 600 pm は、Co 島上の Br-CR 厚さは約 190 pm であることを意味する。Cu(111) 上の Br-CR の高さよりも約 30 pm 低い。一般に、 π 共役系分子と 3d 磁性金属間には $\pi-d$ の結合が生じる [4]。Br-CR と Co 間の相互作用が、Br-CR と Cu(111) 間の相互作用より強い場合、STM 像中では低く観測されたと考える。

しかしながら、Co 島上の Br-CR 分子の高さは一定ではない。また、図 3.3(B) の STM 像からも分子一つ一つを判別することができなかった。これは、分子-Co 島間の相互作用 ($\pi-d$ 結合) が強いため、Br-CR 分子同士が分子間力による規則配列を形成することができず、Co 島上にランダムに吸着すること示唆する。Cu(111) 表面上に吸着した Br-CR 分子は熱拡散し Br-CR 島を形成するが、Co 上に吸着した Br-CR 分子は熱拡散せず規則配列しないことが明らかとなった。

3.2.3 Br-CR 規則配列への Co 吸着

Br-CR 規則配列上へ Co を室温吸着した。分子規則配列を保持したまま Co 原子吸着が生じるのか、それとも全く異なる成長過程が出現するのか検証した。

Co 原子個数が Br-CR 分子個数よりも多い場合

蒸着する Co 個数が Br-CR 分子個数に比べ十分に多い試料を作製した。まず、Cu(111) 上に Br-CR 分子 (0.25 ML) を蒸着し、Br-CR 分子規則配列を作製した。その上に Co (0.57 ML) 蒸着した。Br-CR 規則配列の Co 吸着による構造変化を STM 観察した。10×10 nm² の領域内に Br-CR 分子約 16 個に対し、Co 原子約 1000 個を吸着することに相当する。

図 3.4(A) は、Cu(111) 上に 0.25 ML Br-CR 分子を室温蒸着した表面の STM 像である。Cu(111) テラス上に Br-CR 島が形成された。この Br-CR/Cu(111) 表面上に 0.57 ML Co を室温蒸着した。得られた STM 像を図 3.4(B) に示す。図 3.4(A) で観察されていた高さ約 220 pm の単分子層厚さの Br-CR 島は一切確認できなかった。代わりに、高さの異なる二種類の粒状の島を多数確認した。この二種類の粒状の島で、大きさが直径 5–10 nm の島を type I、直径約 20 nm の島を type II と名付けた。図 3.4(B) 内の矢印に沿った高さプロファイルを図 3.4(C) に示す。type I は約 390 pm の高さを示した。高さ 390 pm は、Cu(111) 上の Br-CR の高さ (220 pm) に Co 原子 1 層分の高さ (205 pm) を足した 425 pm に近い値である。また、Co と Cu 間の相互作用は、Br-CR と Cu(111) 表面の相互作用と比べ遥かに大きいことから、type I は Br-CR と Cu(111) 間に Co 原子が入り込んだ構造をとっていると考えた。金属原子は有機分子の上に吸着するよりも、有機分子と金属基板の間に潜り込んだ方がエネルギー的に安定である [16]。図 3.4(A) の表面の 75 % は Cu(111) テラスであるため、表面に吸着した Co 原子は Cu(111) 表面上を熱拡散し、基板上の Br-CR 分子に対して横方向 (面内方向) から吸着したと考える [5]。一方、表面上で Co 原子や Co 島が確認されなかったことから、全ての Co 原子が Br-CR 分子に吸着した際、エネルギー安定な Br-CR 分子の下に潜り込んだと考える。

一方、type II の島の高さは約 560 pm と type I よりも高い傾向にある。仮に、Co 吸着量が Br-CR 分子と Cu(111) 表面の間でトラップできる量を超えたならば、余剰 Co 原子は分子を上へ押し上げて分子の下で成長を続け、分子下で Co 二層構造ができている可能性がある。この場合、高さ 390 pm の Co-BrCR 島に対して、さらに Co 原子 1 層分 (205 pm) が入り込んだと考えれば高さ 595 pm となり、type II の高さ約 560 pm に近くなる。また、type I, type II 双方の高さは、一定ではなく分子一つ一つを判別して観察できなかった。この高さの不均一さは、3.2.2 と酷似している。分子-Co 島間の相互作用 (π -d 結合) が強いため、分子が分子間力による規則配列を形成することができず、Br-CR 分子-Cu(111) 間に侵入した Co が、一層または二層の島を形成し Br-CR 規則配列を破壊したと考える。Cu(111) 表面に対してフラットな Br-CR 分子の骨格構造の変化もありうる。

図 3.4(D) にモデル図を示す。Co 蒸着前の Br-CR 規則配列は、Co 吸着により完全に壊さ

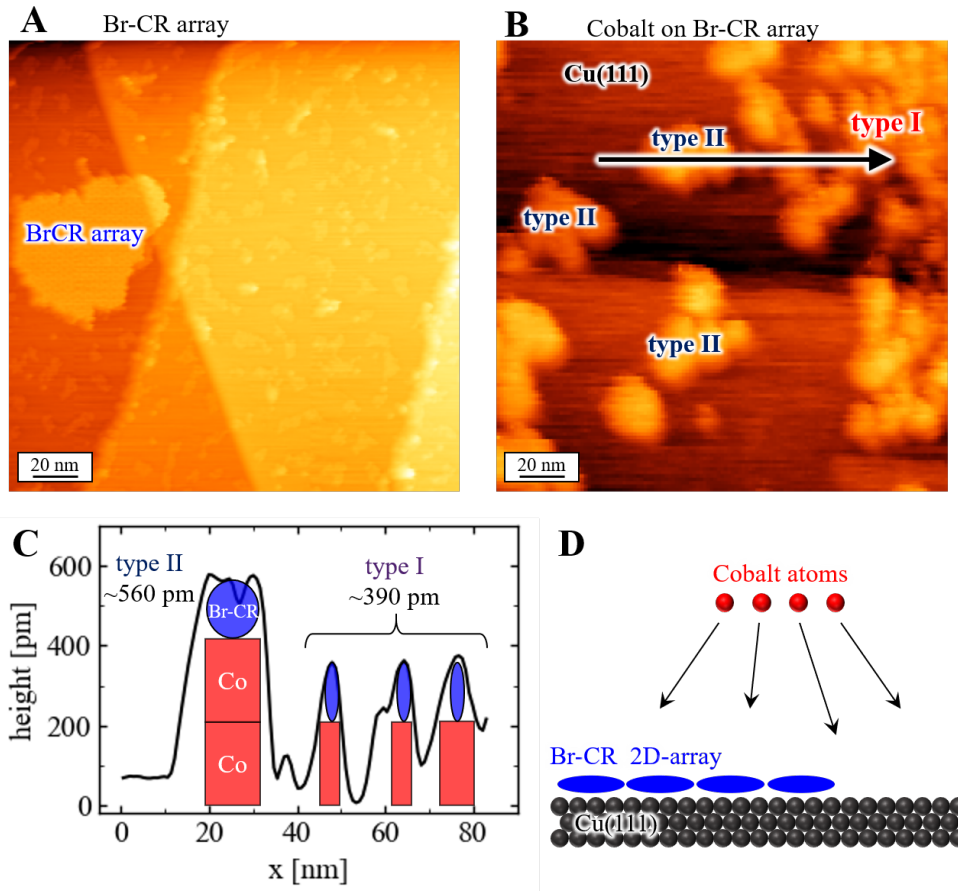


図 3.4 STM results [Cobalt (0.57 ML) / Br-CR (0.25 ML) / Cu(111)] (A,B) STM images ($200 \times 200 \text{ nm}^2$) obtained before (A) and after (B) the Co deposition (0.57 ML) on Br-CR array at 300 K in UHV. $V_S = -2.0 \text{ V}$, $I_t = 50 \text{ pA}$. (C) Height profile along the arrow in (B). (E) The schematic models of Co deposition on Br-CR molecules adsorbed on Cu(111) and on-surface constructed Co-BrCR islands : type I and type II.

れ、代わりに二種類の新たな Co-BrCR 複合島を形成した。その原因は、Br-CR 分子間のファンデルワールス結合により構築されていた規則配列を壊してでも、Co は Br-CR 分子の下に潜り込んだ方がエネルギー的に安定であることが要因と考えられる。本結果は、Co を 2HTPP 分子規則配列に蒸着した場合とよく似ている [5]。2HTPP (高さ 220 pm) よりも Co + TPP の島の高さは高くなる (350 pm)。さらに Co が分子下にインタカレートすると高さは 500 pm 以上まで増える。蒸着する Co の個数が分子の個数に比べ十分に多い場合、Co と TPP で起きた吸着過程と類似した事が Co と Br-CR 分子でも生じたと考える。

ARPES/LEED 測定結果

ARPES/LEED 測定では、より明瞭な LEED 像や光電子スペクトルの変化を確認するため、Br-CR 分子蒸着量を 0.25 ML から 1.00 ML に増やした。この分子単層膜に、Co を 0.57

ML, 室温蒸着した。この蒸着量は, $10 \times 10 \text{ nm}^2$ の領域内に Br-CR 分子約 64 個, Co 原子約 1000 個が吸着している事に相当する。

LEED 測定結果を図 3.5(A-C) に示す。図 3.5(A) は, Co 蒸着前の Br-CR 規則配列の LEED 像である。第 2 章の LEED 測定結果と同じ分子由来の LEED パターンを得た。図 3.5(B,C) に示すのは, Co 蒸着後の LEED 像を示す。ここでは, 分子由来の LEED パターンはほぼ消失し, Cu(111) 由来の六回対称の LEED スポットのみ確認した。また, Co 蒸着後に新たな LEED スポットは現れていない。つまり, Br-CR 規則配列が Co の吸着により破壊された。STM 測定 (図 3.4) で確認された分子規則配列の破壊が再現された。

次に, それぞれの試料に対する ARPES 測定結果を図 3.5(D-F) に示す。図 3.5(D) は, Co 蒸着前後と Cu(111) 表面の三つの光電子スペクトルを示す。

Cu(111) 表面 (図 3.5(D) 中黒点) では, $-2 \sim -4 \text{ eV}$ の領域で *d* バンドのピークが複数確認できた。一方, Br-CR 分子のみ蒸着したスペクトル (図 3.5(D) 中青点) では, 第 2 章と同様に -1.48 eV に Br-CR 分子の HOMO ピーク, $-3.5 \sim -6.0 \text{ eV}$ にかけて Br-CR 分子由来のピークを複数確認した。様々な分子軌道が重なりあっているため, 個々の分子状態ピークの位置をフィッティングすることは困難であるが, 分子蒸着後に現れた電子状態であるため, Br-CR 分子由来の分子状態であることは明らかである。

Br-CR 規則配列上に Co 蒸着後の光電子スペクトルを図 3.5(D) 中赤点で示す。region I, region II, region III のエネルギー領域で Co 蒸着前と明瞭な変化が確認できた。region I ($0.0 \sim -1.7 \text{ eV}$) では, HOMO のピークが消失し, フェルミ準位にかけてブロードに光電子強度が上昇した。これは, Co の吸着により Cu(111) 表面が露出する領域が現れた。または Co の *d* 軌道由来の電子状態を反映していることを示唆する。さらに, HOMO 状態近傍に結合性・反結合性軌道由来の特異的なピークが生じていない。このことから, ARPES 測定結果において, Co と Br-CR 分子の結合の存在は否定できないが, 表面に一様な結合状態は生じていないと考える。

region II ($-3.5 \sim -4.1 \text{ eV}$) と region III ($-4.6 \sim -5.2 \text{ eV}$) は, 分子軌道由来のピーク強度が落ち込みスペクトルに dip が確認できた。この 2 つの領域で, Co 吸着後のスペクトル (図 3.5(D) 中赤点) では, スペクトルの dip 形状は消失し, 平坦な光電子スペクトルに変化した。この 3 つのエネルギー領域での変化は, Co の吸着により Br-CR 分子の規則配列が崩され, Co と Br-CR 分子間に吸着構造が複数生じたことを示唆する。光電子スペクトルは, これら複数の吸着構造による電子状態の平均をとらえたと考える。

そこで, Co 原子の吸着個数を Br-CR 分子の吸着個数よりも少なくすることで, より明瞭な Co 原子と Br-CR 分子の吸着構造を STM により探った。

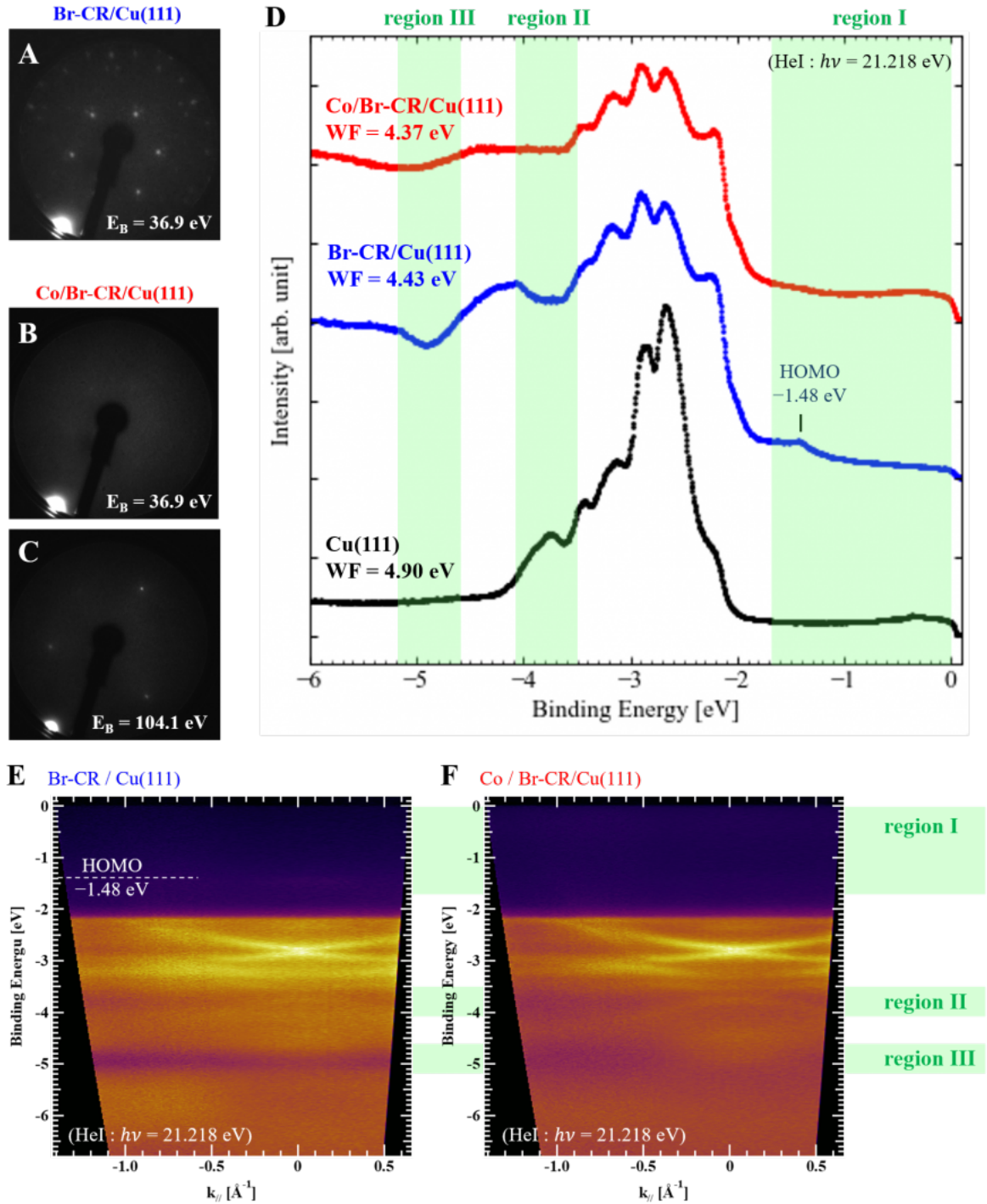


Fig. 3.5 ARPES and LEED results [Cobalt (0.57 ML) / Br-CR (1.00 ML) / Cu(111)] (A,B,C) show LEED result of before (A) and after (B,C) depositing cobalt on Br-CR/Cu(111) system. Beam energy of ion gun was 36.9 eV, 36.9 eV and 104.1 eV, respectively. (D) Photo-electron spectrum (Cu(111) : black dots, Br-CR/Cu(111) : blue dots, Co/Br-CR/Cu(111) : red dots) by means of ARPES measurements. (E,F) show 2D mapping of $E-k_{parallel}$ was measured by ARPES. (E) $E-k_{parallel}$ mapping before cobalt deposition (Br-CR/Cu(111)). (F) $E-k_{parallel}$ mapping after cobalt deposition (Co/Br-CR/Cu(111)).

Co 原子個数が Br-CR 分子個数よりも少ない場合

STM 測定結果

0.45 ML の Br-CR 分子膜に 0.01 ML の Co を室温蒸着した。この蒸着量は、 $10 \times 10 \text{ nm}^2$ の領域内に Br-CR 分子約 30 個、Co 原子約 10 個吸着している事に相当する。STM 像を図 3.6(A-C) に示す。図 3.4(B) とは対照的に図 3.6(A) では Br-CR 規則配列が確認できた。さらに、Br-CR 規則配列の分子島内に分子よりも高い領域が存在した。分子島の端にはさらに高い領域が確認できた。この二つの領域での高さプロファイルを図 3.6(D) に示す。分子島内で確認された type I (灰色矢印) は、約 400 pm を示した。分子島の端で確認された type II (黒矢印) は約 630 pm を示した。この両者においても分子一つ一つの構造は判別できなかった。この結果は、3.2.3 の結果に酷似している。つまり、Co 原子の吸着個数を Br-CR 分子の吸着

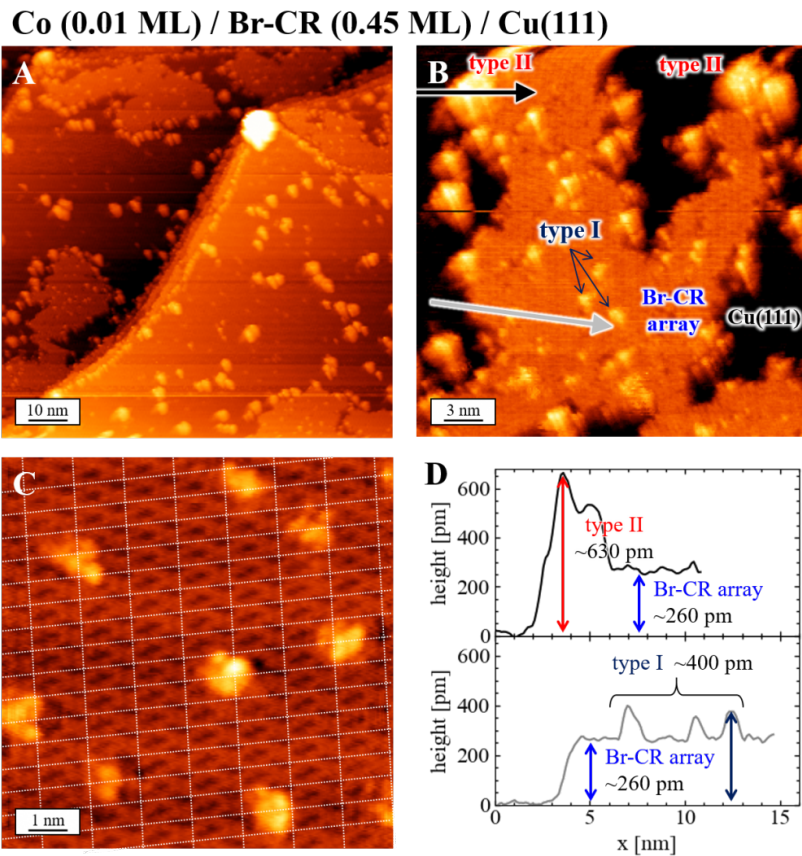


図 3.6 STM results [Co islands (0.01 ML) / Br-CR (0.45 ML) / Cu(111)] (A,B,C) STM images of after cobalt deposition (0.01 ML) on Br-CR (0.45 ML) / Cu(111) system. (A) (scan size : $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_S = -2.0 \text{ V}$). (B) (scan size : $30 \times 30 \text{ nm}^2$, $I_t = 20 \text{ pA}$, $V_S = -2.0 \text{ V}$). (C) White dots lattice mean auxiliary line of Br-CR uniform array. Cross points indicate the center of crown-ring. (scan size : $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $I_t = 10 \text{ pA}$, $V_S = -2.0 \text{ V}$). (D) Line profiles of the height information along black and gray arrows in B.

個数よりも少なくすることで、STM/STS 測定では、Br-CR 規則配列と図 3.4 で形成した type I, type II の三者が共存する表面を得た。

図 3.6(C) に Br-CR 膜内の type I を示す。図中の白点線は、Br-CR 規則配列の格子を示す。格子の交点は Br-CR 分子の中心 (クラウン環) を示す。図 3.6(C) 中の type I は、Br-CR 分子の中心と分子間の位置に確認できた。これは、Co と Br-CR 分子間に複数の吸着構造があることを示唆する。

STS 測定結果

type I と type II の STS 測定結果を図 3.7 に示す。図 3.7(A,D) は同じ領域で測定した STM 像である。type I と type II の dI/dV 曲線を抽出した領域をラベリングしている。図 3.7(B,E) は、Br-CR 分子膜の HOMO と LUMO のエネルギー位置で得た dI/dV mapping を示す。type I と type II 以外の Br-CR 分子規則配列が保持されている領域において図 2.2 と同様の二次元格子が確認できる。

type I では、三種類のスペクトルを得た。それぞれ $I\alpha$, $I\beta$, $I\gamma$ とし、 dI/dV 曲線を図 3.7(C) 上部に示す。青色で示す type $I\beta$ の dI/dV 曲線は、 $+0.25$ eV と -0.73 eV にピークを示した。しかし、type $I\alpha$, type $I\gamma$ の dI/dV 曲線は、特異的なピークはを示さなかった。一つの Br-CR 分子に複数の Co 原子が吸着することにより、Co-分子間の結合由来であるピークが現れなかったと考える。

一方、type II では二種類のスペクトルを得た。それぞれ $II\alpha$, $II\beta$ と名付けた。 dI/dV 曲線を図 3.7(C) 下部に示す。type $II\alpha$ と type $II\beta$ の双方とも、特異的なピークを示さなかった。

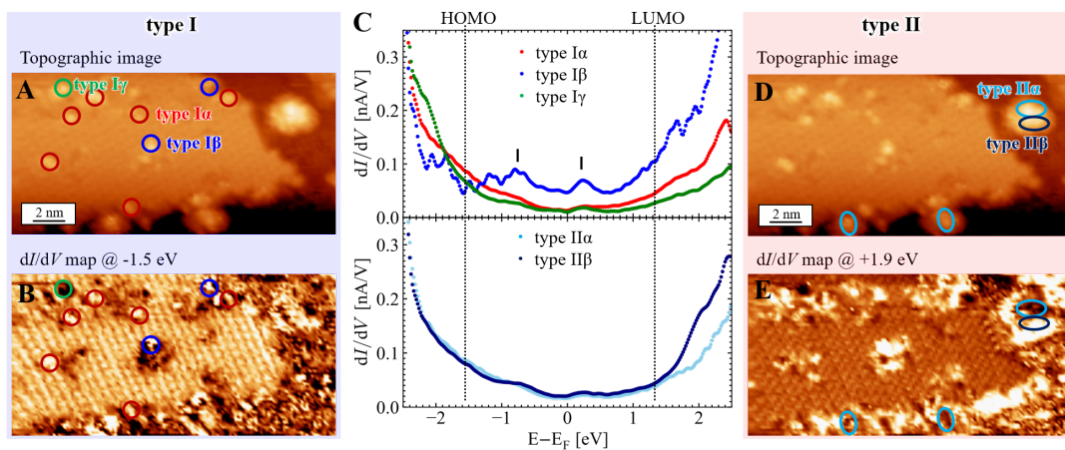


図 3.7 STS results [Co islands (0.01 ML) / Br-CR (0.45 ML) / Cu(111)] (A,D) STM images are obtained after cobalt deposition (0.01 ML) on Br-CR (0.45 ML) / Cu(111) system in the same area (scan size : 20×10 nm², $I_t = 200$ pA, $V_S = -2.5$ V). (B,E) dI/dV mapping measured at -1.5 eV and $+1.9$ eV, respectively. (scan size : 20×10 nm²). (C) dI/dV spectrum were measured at type $I\alpha$, $I\beta$, $I\gamma$ in A and type $II\alpha$, $II\beta$ in D.

以上より、Br-CR 分子と Co 原子の結合種類が複数ある事を示した。Br-CR 分子と Co 原子は、安定な単一種の構造は持たないことを意味する。この結果は、これまでに報告のある π 共役系分子への 3d 遷移金属吸着とは、大きく異なる [3-6]。そこで、Br-CR 分子の吸着エネルギー変化を DFT 計算により探った。

DFT 計算結果

五つの吸着サイトを考慮し、DFT 計算による構造最適化を行った。構造最適化後の Co 吸着モデルを図 3.8 に示す。図 3.8(A) の case i が最安定の吸着構造である ($E_{\text{total}} = -718.3$ eV)。case i は、Co 原子が Br-CR 分子中のベンゼン環と Br 原子間に Co 原子が吸着している。Co 原子により Br-CR 分子内の C-B 結合が切れた。図 3.8 で ΔE は case i における吸着エネルギーを基準にした変化量を示す。次に安定な構造は、 $\Delta E = 2.5$ eV だけ吸着エネルギーが高い case ii である。Cu(111) 表面と Br-CR 分子のベンゼン環に挟まれた領域に Co 原子が吸着している (図 3.8(B))。図 3.8(C) の case iii は、Br-CR 分子の二つの Br と Cu(111) 表面の間に Co 原子が吸着している。図 3.8(D) の case iv は、クラウン環の二つの O と Cu(111) の間に Co 原子が吸着している。case iii と iv は $\Delta E = 3.5$ eV だけ高い吸着エネルギーを持つ。最後に、図 3.8(E) の case v は、 $\Delta E = 5.1$ eV と最も不安定な構造であることが分かった。Br-CR 分子のベンゼン環上に Co 原子が吸着している。他の四つの吸着構造では、Br-CR 分子と Cu(111) 表面の間に Co 原子が位置する構造であるのに対し、Br-CR 分子上に Co 原子が吸着している case v では、エネルギー的に最も不安定であった。この現象は、 π 共役分子の場合にも同様の議論がなされている [4]。今回の系においても、Br-CR 分子の上に Co 原子が吸着する構造は、本実験では起きていないことが考える。

以上のことから、最安定構造である case i が支配的であると考えられる。しかしながら、実験結果 (LEED, ARPES, STM) から Br-CR 分子と Co の吸着構造は、一様 (一種類のみ) ではな

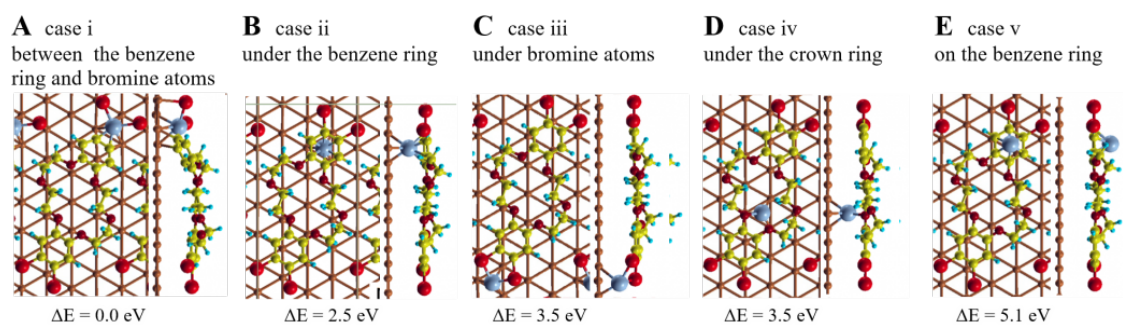


図 3.8 DFT calculation results of cobalt adsorption on Br-CR / Cu(111) system (A) Co adsorbed between C and Br bonding position. This structure indicates minimum adsorption energy ($E_{\text{total}} = -718.3$ eV). (B) Co is adsorbed between benzene ring and Cu(111) surface. (C) Co is adsorbed between two Br atoms and Cu(111) surface. (D) Co is adsorbed two O atoms in crown ring and Cu(111) surface. (E) Co is adsorbed on a benzene ring of Br-CR molecule.

いため、case i の構造に加え、case ii, case iii, case iv の四種類の構造が混在した吸着構造を成していることが示唆された。いずれの構造においても、Co 原子は Br-CR 分子と Cu(111) 表面の間に吸着し、安定構造をなしている。

3.3 結論

STM/STS 測定および ARPES 測定、LEED 測定を用いて、Br-CR 環状分子規則配列へ Co 単原子が蒸着した際の、Br-CR 膜の吸着構造の変化および電子状態変化を探った。Co と Cu(111) 基板間、Co と Br-CR 分子間、そして Br-CR 分子と Cu(111) 基板間の相互作用が蒸着プロセスを支配することが分かった。

室温 (300 K) で吸着した Co 原子は熱拡散し、エネルギー的に安定である Br-CR 分子下へ入り込もうとする。その結果、分子規則配列は破壊され、Br-CR 分子と Co 原子の複合した島が生成された。STS 測定と ARPES 測定では、Co 吸着後に Br-CR 規則配列由来の HOMO ピークが消失し、フェルミ順位近傍 (± 1 eV) において、電子状態の上昇がみられた。ARPES 測定においては、さらに深い占有準位 ($-2 \sim -6$ eV) では、光電子スペクトルの平滑化がみられた。このことから、Co 吸着による Br-CR と Cu(111) 基板表面との距離あるいは Br-CR 分子の複数の吸着構造の存在が示唆された。STM/STS 測定と ARPES/LEED 測定を行い、DFT 計算結果と相補的に議論することにより、第 2 章で得られた Br-CR 分子規則配列は、Co の吸着により、Co 原子は分子-基板間に潜り込み、Br-CR 分子の規則配列と骨格構造を乱すことが明らかとなった。最安定構造は Br-CR 分子の Br 原子が Co 原子に置換される構造を持っており、Br-CR 分子膜におけるウルマン型結合の可能性を示唆した。

これまでの研究では、平面分子 (Pc, TPP) と磁性金属との間で、錯体化やインターカレーションの状態が議論されてきたが、今回初めて環状分子とゼロ価の金属の吸着構造と電子状態に関する知見を得た。

参考文献

- [1] Schmaus, S.; Bagrets, A.; Nahas, Y.; Yamada, T. K.; Bork, A.; Evers, F.; Wulfhekel, W. Giant magnetoresistance through a single molecule. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 185 (2011).
- [2] Isshiki, H.; Kondou, K.; Takizawa, S.; Shimose, K.; Kawabe, T.; Minamitani, E.; Yamaguchi, N.; Ishii, F.; Shiotari, A.; Sugimoto, Y.; Miwa, S.; Otani, Y. Realization of Spin-dependent Functionality by Covering a Metal Surface with a Single Layer of Molecules. *Nano Lett.* **19**, 7119 (2019).
- [3] Yamada, T. K.; Yamagishi, Y.; Nakashima, S.; Kitaoka, Y.; Nakamura, K. Role of $\pi - d$ hybridization in a 300-K organic-magnetic interface: Metal-free phthalocyanine single molecules on a bcc Fe(001) whisker. *Phys. Rev. B* **94**, 195437 (2016).
- [4] Inami, E.; Shimasaki, M.; Yorimitsu, H.; Yamada, T. K. Room temperature stable film formation of π -conjugated organic molecules on 3d magnetic substrate. *Sci. Rep.* **8**, 353 (2018).
- [5] Inami, E.; Yamaguchi, M.; Nemoto, R.; Yorimitsu, H.; Krüger, P.; and Yamada, T. K. Direct Imaging of Precursor Adcomplex States during Cryogenic-Temperature On-Surface Metalation: Scanning Tunneling Microscopy Study on Porphyrin Array with Fe Adsorption at 78.5 K. *J. Phys. Chem. C* **124**, 3621 (2020).
- [6] Gottfried, J. M. Surf. Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. *Sci. Rep.* **70**, 259 (2015).
- [7] Pedersen, C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495 (1967).
- [8] Shinkai, S. Switch-functionalized systems in biomimetic chemistry. *Pure Appl. Chem.* **59**, 425 (1987).
- [9] Glendening, E. D.; Feller, D.; Thompson, M. A. An Ab Initio Investigation of the Structure and Alkali Metal Cation Selectivity of 18-Crown-6. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 10657 (1994).
- [10] Grootenhuis, P. D. J.; Kollman, P. A. Molecular mechanics and dynamics studies of crown ether - cation interactions: free energy calculations on the cation selectivity of dibenzo-18-crown-6 and dibenzo-30-crown-10. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2152 (1989).

- [11] Nemoto, R.; Krüger, P.; Hartini, A. N. P.; Hosokai, T.; Horie, M.; Kera, S.; Yamada, T. K. Well-Ordered Monolayer Growth of Crown-Ether Ring Molecules on Cu(111) in Ultra-High Vacuum: An STM, UPS, and DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **123**, 18939 (2019).
- [12] Vance, Jr. T. B.; Holt, E. M.; Pierpont, C. G.; Holt, S. L. *Acta Crystallogr., Sect. B* **36**, 150 (1980).
- [13] Inami, E.; Yamaguchi, M.; Yamaguchi, T.; Shimasaki, M.; Yamada T.K. Controlled Deposition Number of Organic Molecules Using Quartz Crystal Microbalance Evaluated by Scanning Tunneling Microscopy Single-Molecule-Counting. *Anal. Chem.* **90**, 8954 (2018).
- [14] Vázquez de Parga, A.L.; García-Vidal, F.J.; Miranda,R. Detecting Electronic States at Stacking Faults in Magnetic Thin Films by Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4365 (2000).
- [15] Pietzsch, O.; Kubetzka, A.; Bode, M.; Wiesendanger R. Spin-Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy of Nanoscale Cobalt Islands on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.* **92**, 057202 (2004).
- [16] Pham, V. D.; Repain, V.; Chacon, C.; Bellec, A.; Girard, Y.; Rousset, S.; Abad, E.; Dappe, Y. J.; Smogunov, A.; Lagoute, J. Tuning the Electronic and Dynamical Properties of a Molecule by Atom Trapping Chemistry . *ACS Nano* **11**, 10742 (2017).

第 4 章 Pb(111) 上のホルミウム原子吸着

4.1 研究の背景・目的

近年, s-wave 超伝導体表面における磁性不純物原子の研究が盛んになっている。この系において, もっとも注目すべき点は, 超伝導体-磁性金属間において, Shiba state を発現することにある [4]。超伝導体内のクーパー対と原子の磁気モーメントとで散乱を生じ, 磁気モーメントの起因となる軌道の形を STM による STS mapping によって直接観測できる。この Shiba state は, 今回用いる鉛表面上においては, Mn[5], Cr[5], Fe[6] 原子の STM 測定が行われている。本研究では, 4f 磁性金属元素中で磁気モーメントが最大である常磁性体 Holmium (Ho) を用いて, 単原子で Pb(111) 表面に蒸着し, Pb(111) 表面上 Ho 原子の電子状態解明を目的とした。

4.2 Pb(111)

4.2.1 Pb(111) 単結晶基板

Pb(111) 単結晶基板を用いた (MatecK, 99.999%, $\phi 8 \times \phi 6 \times 2\text{mm}$)。以下に鉛の物質特性をまとめる。

Crystal structure : fcc

Lattice constant : 3.246 Å

Melting point : 327 °C

Critical temperature(T_C) : 7.2 K (Type-I, s-wave)

Critical field(H_C) : 80 mT(0 K)

Coherence length(ξ_0) : 83 nm

London penetration depth(λ_0) : 37 nm

4.2.2 Cleaning cycles

大気から基板導入後, 以下に示す Sputter・Anneal サイクルを 10 回行った後, 清浄表面を得た。

1. Ar⁺ Sputter

$$\theta = 310^\circ, x = y = 0.0 \text{ mm}, z = 410.5 \text{ mm}$$

$$I_{\text{fil}} = 1.1 \text{ A}, V_{\text{fil}} = 4.5 \text{ V}$$

$$E_{\text{beam}} = 2.0 \text{ kV}, \text{Emission} = 10 \text{ mA}$$

$$P_{\text{pre}} = 3.2 \times 10^{-8} \text{ mbar}, I_{\text{sample}} = 0.3 \mu\text{A}$$

$$\text{Time} = 30 \text{ min}, T_{\text{manip}} = 22^\circ\text{C} \rightarrow 65^\circ\text{C}$$

2. Air cooling

Apply compressed air into the manipulator for 30 min

$$T_{\text{manip}} = 65^\circ\text{C} \rightarrow 28^\circ\text{C}$$

3. Anneal

$$I_{\text{fil}} = 1.5 \text{ A}, V_{\text{fil}} = 7.3 - 6.6 \text{ V}$$

$$\text{Time} = 6 \text{ min}, T_{\text{manip}} = 28^\circ\text{C} \rightarrow 60^\circ\text{C}, T_{\text{sample}} \approx 180^\circ\text{C}$$

4.2.3 Pb(111) measurements at 40 mK

Pb(111) clean surface

4.2.2 で示した清浄化サイクル後の Pb(111) 測定結果を図 4.1 に示した。図 4.1(A) では、Pb(111) 表面に二つの単原子ステップがあり、テラスの幅は最大で約 200 nm である。図 4.1(B) は単一テラスの STM 像である。約 5 nm の幅を持つ黒点が 8 個確認できた。これは Ar⁺ sputter で Ar⁺ が表面数層にまで入り込み、Anneal のプロセスまで居残ることが原因で発現する。過去の報告においても同様の構造が確認されており、Ar nanocavity と呼ばれている [1, 2]。この Ar nanocavity については、後述する。

Lock-in アンプを用いた STS 測定で得た dI/dV 曲線を図 4.1(C) 中の青線で示した。同時に、python による BCS + Fermi-Dirac 関数フィットの結果も示した。明灰色線が内側のギャップ、灰色線が外側のギャップ、黒線がこの二つのギャップ関数の足し合わせである。また、下のグラフは、上のフルスペクトルの 1~2 mV を拡大したグラフである。この結果から、Pb は二つの超伝導ギャップを有し、ギャップ半値 (Δ) はそれぞれ $\Delta_1 = 1.25 \text{ meV}$, $\Delta_2 = 1.40 \text{ meV}$ であった。さらに、この 2 つの超伝導ギャップは、Pb のフェルミ面に存在する $s-p$ バンドと $p-d$ バンドがそれぞれにクーパー対を形成することが由来である。ピーク強度の差は、 k 空間中の両バンドの形状と結晶面により決まるため、測定する表面の面指数を変えれば、ピーク強度の割合も変化する。今回得られた Δ_1 と Δ_2 の値は、過去の報告にある、超伝導探針 (Pb tip) での STS 測定結果 [1] と一致している。

以上のことから、Pb(111) の表面清浄化が十分であると判断した。また、今回の測定では全てタングステン ($H_C = 16 \text{ mK}$) 探針を用いており、金属探針における Pb(111) の STM 測定としては過去に類をみない結果である。

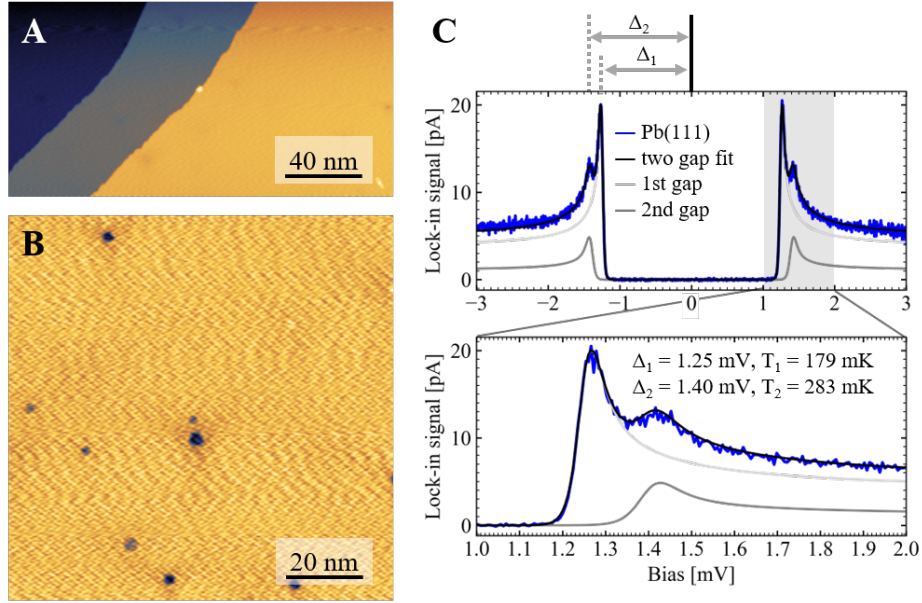


図 4.1 STM results of Pb(111) at 40 mK. (A,B) STM topographic images (A : scan size = $100 \times 200 \text{ nm}^2$, $V_S = +1.0 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. B : scan size = $100 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_S = +100 \text{ mV}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (C) STS (dI/dV) spectrum on Pb(111) surface ($V_S = +3.0 \text{ mV}$, $I_t = 1.0 \text{ nA}$, $V_{mod} = 15 \text{ } \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Blue line shows dI/dV curve of Pb(111) surface. Black, light gray and gray lines show fitted curve of double gap, 1st gap and 2nd gap, respectively.

Fitting function

今回フィッティングするにあたって、使用した関数を以下に示した。実際のフィッティングでは、二つのコヒーレントピークに対して計算を行ったため、出力されるフィッティングパラメータは、 $\Delta_1, \Delta_2, T_1, T_2$ である。つまり、二つの *broadenedBCS(E)* の足し合わせでフィッティングを行った。

$$BCS(E) = \frac{|E|}{E^2 - \Delta^2}$$

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E}{k_B T}}}$$

$$broadenedBCS(E) = \int_{-\infty}^{\infty} BCS(E - x) \times df(E - x) dx$$

Δ : superconducting gap

k_B : Boltzmann constant

T : measurement temperature

$f(E)$: Fermi distribution function

Ar nanocavities on Pb(111)

前述した通り、Pb(111) 表面には Ar nanocavity が存在する。そこで、この Ar nanocavity 上で STS 測定を行った。結果を図 4.2 に示す。図 4.2(A) の STM 像中にある二つの暗い領域が Ar nanocavity である。その半径は、1~3 nm と幅があり、その他の吸着物との見分けが難しい。しかし、Ar nanocavity には、特徴的な三回対称の構造が現れる。この三回対称の構造は、Ar nanocavity を中心にクーパー対が散乱され、量子井戸効果により現れた構造である。そのため、 $p-d$ バンドの構造を反映している [1, 2]。また、 $s-p$ バンドのクーパー対も散乱されているが、バンド構造が Γ 点から同心円状に広がっているため、特徴的な構造として観測されていない。

図 4.2(B) のスペクトルは、黒線が Pb(111) 上、赤線が Ar nanocavity 上で測定した dI/dV 曲線である。Ar nanocavity 上では、Pb(111) と比べ、 Δ_1 のピーク強度が約 41 % 減少し、 Δ_2 のピーク強度は 27 % 増加した。これは、Ar の表層侵入により、Pb(111) 配列が崩され、 $s-p$ バンド、 $p-d$ バンドからのトンネル過程が変化したためである。バンド構造そのものが変化したわけではなく、表面局所の格子構造変化により引き起こされた。そのため、この強度変化は、Ar nanocavity の端から 3~5 nm 以上離れると発現しない。Pb(111) の dI/dV 曲線は、Ar nanocavity の端から 8 nm 離れた位置で測定した結果である。このことから、Pb(111) 表面の清浄化は今回の Ho 原子蒸着の実験に影響を及ぼさないことが確認できる。

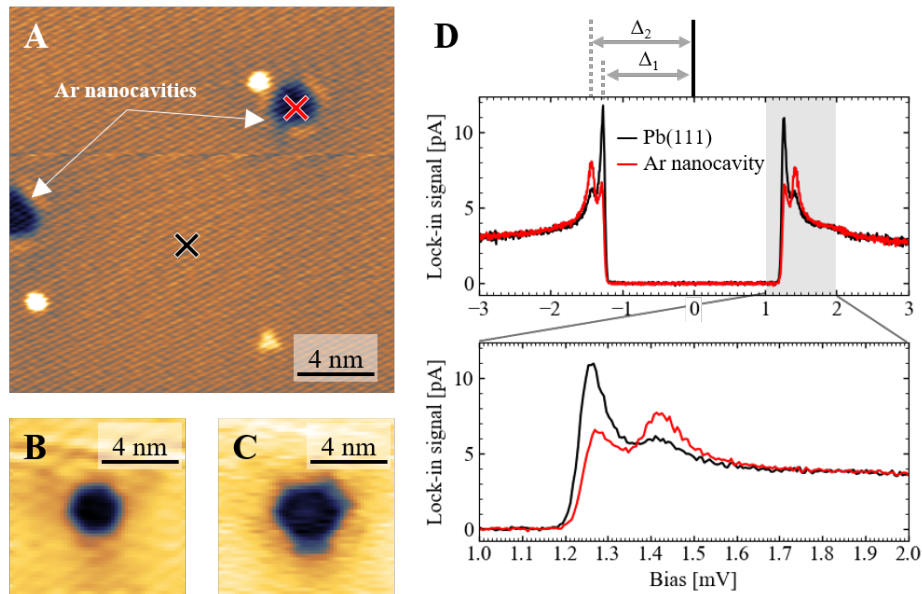


図 4.2 **STM results of Ar nanocavities on Pb(111) at 40 mK.** (A,B,C) STM topographic images (A : scan size = $20 \times 20 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. B : scan size = $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. C : scan size = $10 \times 10 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (D) dI/dV spectrum on Pb(111) surface ($V_S = +3.0 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \text{ } \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Black and red lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) and Ar nanocavity, respectively.

このトンネル過程の変化を考えると、今回のフィッティングで用いた関数では、完璧なフィッティングとは言えなくなる。トンネル過程の変化、つまり、それぞれのバンドから形成されるクーパー対の散乱過程は異なり、それぞれのバンドからの散乱も考えなくてはならない。結果として、 T_1, T_2 の値は等しくあるべきで、 $s-p$ バンドクーパー対のトンネル過程における pair breaking parameter : PBP (Γ_1), $p-d$ バンドクーパー対のトンネル過程における PBP (Γ_2), $s-p$ バンドから $p-d$ バンドに対する PBP(Γ_12), $p-d$ バンドから $s-p$ バンドに対する PBP (Γ_21) を考慮することになる [3]。しかしながら、PBP を考慮したフィッティングには時間を要するため、今回は簡易的ではあるが、フェルミ分布関数内の温度パラメータをそれぞれのコヒーレントピークに対して異なる値を導入し、フィッティングを行った。

4.3 Ho atoms on Pb(111)

4.3.1 Holmium evaporator

STM Chamber にある 6-pocket evaporator を用い、試料を低温で保ち Holmium 原子の蒸着を行った。蒸着時の Pb(111) 基板度は 1.0~2.0 K であった。

Degas of Ho

Ho の蒸着源には、酸化膜が形成されるため、他の金属蒸着器とは degas 方法が異なる。蒸着時の 100 倍近いフラックスが来るまで加熱を行い、Ho 蒸着時の純度を高めた。

1. Filament Current を上げる。

$I_{\text{fil}} = 4.20$ A まで上げる。この電流値は蒸着のときと同じ値に設定する。

2. HV を上げていく。

HV = 0 400 V : この区間では、Ho は飛ばないので、真空度が悪くなりすぎない程度に上げていく。

HV = 400 600 V : flux を見ながら HV を上げていく。途中で flux がいきなり上がるポイントがある。ここで表面の酸化膜が飛んでいく。同時に Ho も溶けている。今回は flux = 600 nA までの上昇を確認した。

Ho deposition

HV = 430 V, $I_{\text{fil}} = 4.20$ A, emission = 16.83 mA

flux = 14.60 nA, $I_{\text{tip}} \approx 20$ pA

$T_{\text{STM}} = 1.36$ K, $P_{\text{STM}} = 2.0 \times 10^{-10}$ mbar, Time = 5 sec

4.3.2 Holmium atoms on Pb(111)

Ho 原子の吸着サイト

Ho 蒸着後の STM 測定結果を図 4.3 に示した。図 4.3(B) は、(A) 中の STM 像の白枠部を測定した STM 像である。今回の Ho 原子の測定では、3 種類の吸着原子が確認された。(B) 中に示した type-1, type-2, type-3 の 3 つである。この 3 つそれぞれの高さ情報を図 4.3(D) に示す。約 132 pm の高さを持つ原子を type-1, 約 123 pm の原子を type-2, そして極端に低い約 40 pm の原子を type-3 と呼ぶ。テラス表面に吸着された原子は、表面ポテンシャルの低い hollow-site に吸着すると考えられる。さらに、Pb(111) 表面は bcc 構造の (111) 面であることを考慮すると、fcc-hollow と hcp-hollow の 2 つの吸着サイトが考えられる。この 2 つの吸着サイトの模式図を図 4.3(C) に示す。type-1 と type-2 の高さの違いはこの吸着サイトの違いからきていると考えられる。

過去の研究では、Cu(111) 表面上にコバルト原子を吸着させ、fcc-hollow と hcp-hollow のサイトの違いから、コバルト原子の高さが異なることが示されている [7]。この論文では、高い方が fcc-hollow サイトに吸着していると結論づけており、今回の系とは元素が異なるが、吸着サイトの対称性は等価であることから、type-1 が fcc-hollow サイト、type-2 が hcp-hollow サイトに吸着していると考えられる。しかしながら、type-3 の低い高さを持つ原子に関しては、他種の原子が観測されなかったため、仮定できない。

STS 測定結果

3 つの Ho 原子に対して STS 測定を行った結果を図 4.3(E) に示す。灰色のスペクトルは、Pb(111) 上での測定結果である。図 4.1(C) と同様に、2 つのコヒーレントピークが確認され、それぞれ $\Delta_1 = 1.25$ meV, $\Delta_2 = 1.40$ meV であった。type-1 と type-2 のスペクトル (青線と赤線) は同じエネルギー位置にコヒーレントピークを持っているが、 Δ_1 と Δ_2 で異なる強度を示した。これは、吸着サイトが異なることにより、吸着原子の周りの Pb 原子の対称性が異なるため、結合状態の違いが表れていることが考えられる。前述した高さ情報の結果も考慮すると、type-1 と type-2 の Ho 原子は吸着サイトが異なることを明確に示している。そして、Cu(111) 上の Co 原子の結果が今回の系にも対応するならば、STS 測定結果からも type-1 は fcc-hollow サイト、type-2 は hcp-hollow サイトに吸着していることが考えられる。

type-3 の結果 (緑線) は、type-1 のスペクトルと一致していた。このことから、type-3 の周りの Pb 原子の対称性は type-1 と等しい。前述した通り、type-3 は約 40 pm しか高さを持っておらず、type-1 と比較すると 3 分の 1 以下である。このことから、type-3 の吸着サイトは fcc-hollow サイトではあるが、吸着時点で Ho 原子がイオン化していて Pb(111) 表面に入り込んだ構造を持っていることが考えられる (図 4.3(C))。subgap には、Shiba-state は確認されなかった。Shiba-state の発現には、吸着した磁性原子の磁気モーメントの存在が必要である。Pb(111) 上に吸着した Ho 原子が中性であるならば、吸着した状態においても基底状態はクラマー縮退により二重縮退し、磁気モーメントが発現する。しかしながら、測定結果で Shiba-

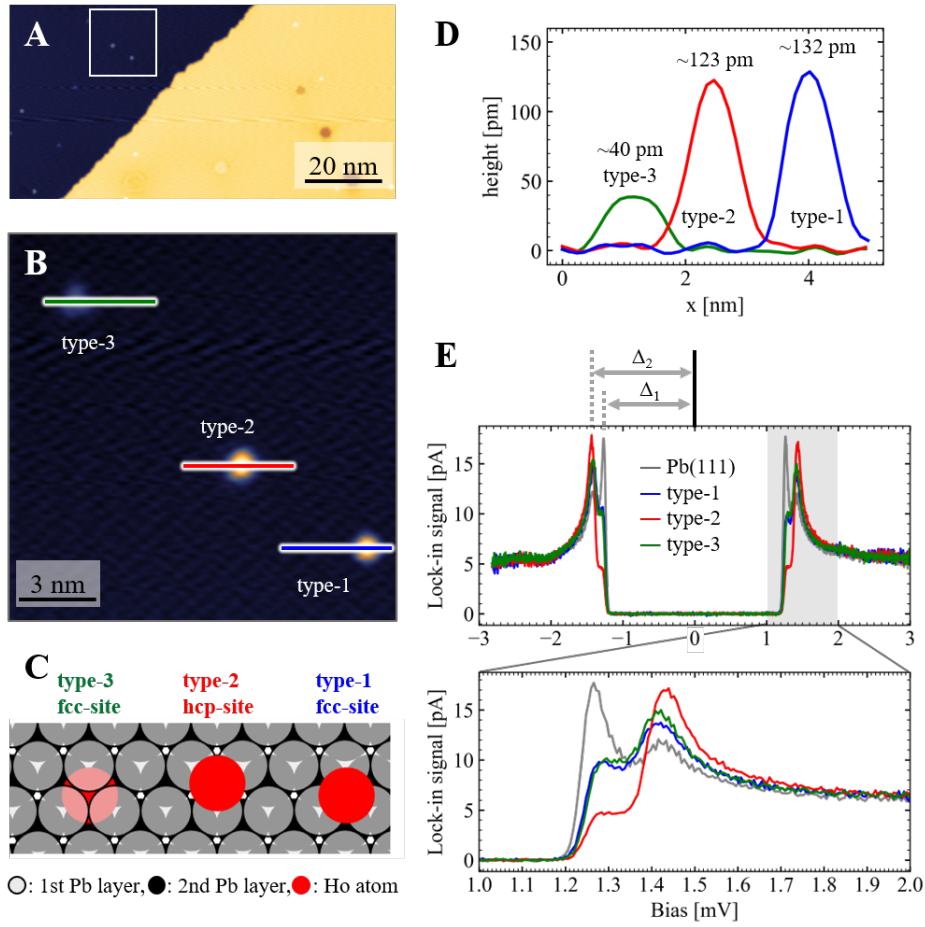


図 4.3 STM results of Ho ad atoms on Pb(111) at 40 mK. (A,B) STM topographic images (A : scan size = $50 \times 100 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. B : scan size = $15 \times 15 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (C) Schematic image of the adsorption sites of Ho atoms. (D) Line profiles along bold color lines in B. (E) dI/dV spectrum on Ho atoms and Pb(111) bare surface ($V_S = +3 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \text{ } \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Gray, blue, red and green lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) and Ho atoms (type-1, type-2 and type-3), respectively.

state は確認されなかった。このことから、今回吸着した Ho 原子は、吸着過程で Ho^+ になり、全電子数が偶数になることでクラマー縮退が解け、磁気モーメントを失ったことが考えられる。

4.3.3 磁場印加 Ho/Pb(111)

4.3.2 では、Pb(111) 表面と Ho 原子上の両方において、超伝導由来のコヒーレントピーク以外の電子状態が確認されなかったが、コヒーレントピークに隠れてしまった可能性が残っている。この subsection では、試料表面に対し、面直上向き方向に磁場を印加することにより Ho 由来の電子状態の有無について確認を行う目的で測定を行った。探針には、Au(111) 上で調整したタングステン探針を用いている。

B = 100 mT

初めに、鉛の臨界磁場 ($H_C = 80 \text{ mT}(0 \text{ K})$) 以上である 100 mT の磁場を印加することにより、超伝導由来のコヒーレントピークを完全に消失させた。結果を図 4.4(A,B) に示す。図 4.4(A) の STM 像には、3 種類の Ho adatom があり、そのすべてで STS 測定を行った。図 4.4(B) が STS 測定結果である。参照スペクトルとして、0 mT で測定した Pb(111) 上の結果を灰色線で追加した。この結果から、100 mT の磁場印加後は、全ての Ho adatom と Pb(111) のコヒーレントピークは消失していることがわかる。加えて、全てのスペクトルが同種の曲線を描き、特異的なピークは確認されなかった。これにより、Pb-Ho 間の相互作用による磁性現象 (Kondo effect など) が起きていない可能性が高い。しかしながら、臨界磁場以上の磁場では Shiba-state の存在の有無が確認できないため、次に臨界磁場以下での測定を行った。

B = 50 mT

今回の試料において、Shiba-state が発現しているならば、臨界磁場よりも弱い磁場を印加することで Shiba-state ピークのエネルギーシフトや強度の変化が現れる。そこで、鉛の臨界磁場に満たない 50 mT の磁場を印加した状態での測定を行った。結果を図 4.4(C,D) に示す。図 4.4(D) の青線で示したように、Ho adatom 上では、図 4.4(B) と同様、コヒーレントピークが消失し、特異的なピークが確認されなかった。しかし、このコヒーレントピークが完全に消えるこのスペクトルは非常に特異である。なぜなら、磁場の強度は臨界磁場以下であるため、通常の第一種超伝導体の振る舞いはコヒーレントピークは broad になり、そのギャップ幅が狭くなる。これを考えると、試料平面に正確に 50 mT が印加されていない、もしくは、今回考慮していない別の物理現象の存在が考えられる。そこで、50 mT の磁場を印加したまま、Pb(111) 上の各点で STS 測定を行った。

図 4.4(D) の黒と赤で示した曲線は、それぞれ Ho 原子から 15 nm と 70 nm 離れた位置で測定した STS 曲線である。この測定で、これまでの測定結果とは大きく異なる結果を得た。

subgap 領域に正負 2 つずつピークが現れ、中心と Δ_1 の位置に dip 構造がみられる。subgap 領域における 2 つのピークの差は $150 \mu\text{eV}$ であることから、アンドレーエフ反射によるピークだと考えられるが、測定位置によってピークの位置が異なる。2 種類の dip 構造に関しては、予想を立てられない。さらに、この特異的なスペクトルは、10 分後に同じ位置で測定すると消失し、青線と同様のピーク、dip の無い曲線を示した。つまり、今回のこの特異的なスペクトルは、時間に依存した準安定な状態を反映した結果と考えられる。

次に、この準安定な状態が、Ho 原子による影響なのかを確認するため、試料を再度清浄化し、原子蒸着をしていない Pb(111) 表面で同様の測定を行った。

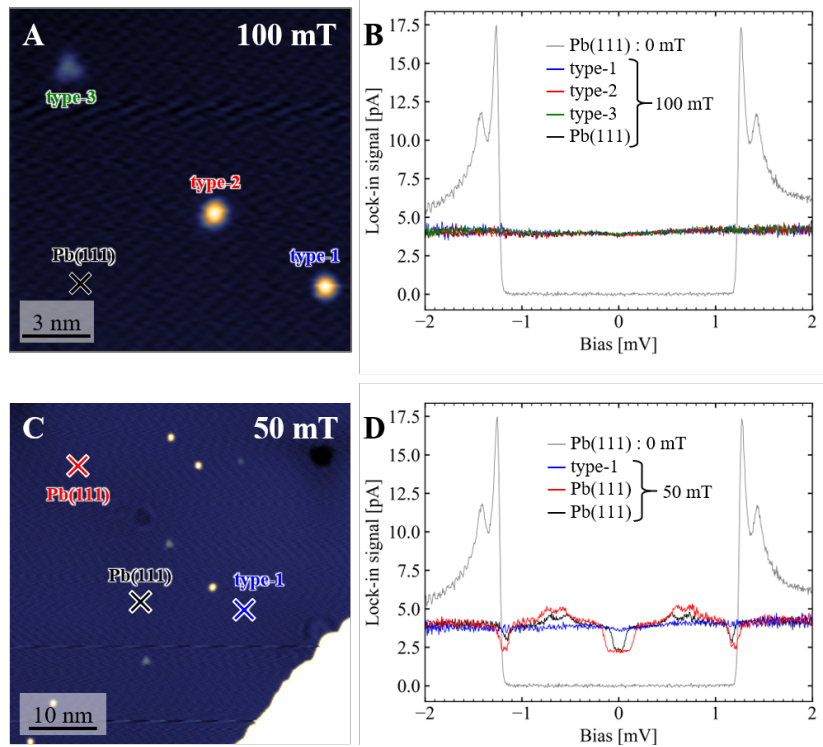


図 4.4 Applied magnetic field to Ho atoms on Pb(111) at 40 mK. (A,C) STM topographic images (A : scan size = $15 \times 15 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$. C : scan size = $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_S = +0.1 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$). (B) dI/dV spectrum on Ho atoms and Pb(111) bare surface ($V_S = +3 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Black, blue, red and green lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) and Ho atoms (type-1, type-2 and type-3), respectively ($B = 100 \text{ mT}$). Gray spectrum shows the reference spectrum measured on Pb(111) under $B = 0 \text{ mT}$. (D) dI/dV spectrum on Ho atoms and Pb(111) bare surface ($V_S = +3 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Blue, red and black lines show dI/dV spectrum measured on Ho atom (type-1) and Pb(111) 15 nm far from type-1 and Pb(111) 70 nm far from type-1, respectively ($B = 50 \text{ mT}$). Gray spectrum shows the reference spectrum measured on Pb(111) under $B = 0 \text{ mT}$.

4.3.4 磁場印加 Pb(111)

4.3.3 で観測された特異的なスペクトルが Ho 原子による影響なのかを確認するため、試料を再度清浄化し、原子蒸着をしていない Pb(111) 表面で同様の測定を行った。結果を図 4.5 に示す。ここでは、局所領域 ($100 \times 100 \text{ pm}^2$) で grid 測定を行い、その間に磁場を 80 mT から 0 mT に変化させた。これにより、図 4.5(C,D) に示すような xy 方向が磁場、コントラストが微分伝導強度を表す dI/dV mapping を得た。図 4.5(A,B) は、異なる磁場におけるスペクトルを抽出したのになっており、A には 0, 30, 63, 80 mT における通常 (特異的なスペクトル以外) のスペクトルを、B には 24, 35, 64 mT において現れた特異的なスペクトルを示した。Ho の蒸着されていない Pb(111) 清浄表面においても、特異的なスペクトルが確認されたことにより、Ho 原子の影響ではなく、鉛本来の物理現象を表していることがわかる。

そこで起きている物理現象は、第一種超伝導体の低磁場における常伝導と超伝導の中間状態 (intermediate state) であることが考えられる。この中間状態であるかの証明に低磁場における広域 (約 $10 \mu\text{m}$ スケール) での dI/dV map 測定が必要であり、今後の課題である。しかしながら、今回得られた結果は第一種超伝導体への磁場印加を行う測定系へ一石を投じる結果となった。

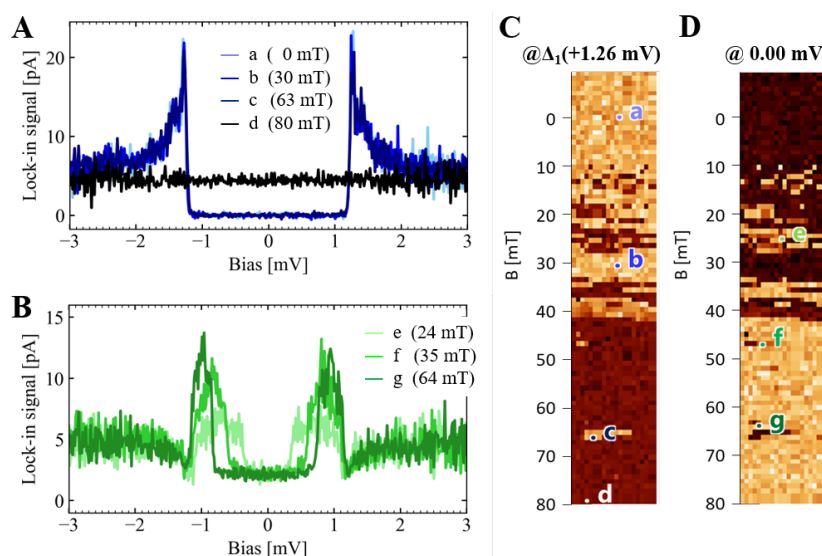


図 4.5 Applied magnetic field to clean Pb(111) at 40 mK (A) dI/dV spectrum of Pb(111) bare surface ($V_S = +3.0 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Light blue, blue, dark blue and black lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) $B = 0 \text{ mT}$, 30 mT , 63 mT and 80 mT , respectively. (B) dI/dV spectrum of Pb(111) bare surface ($V_S = +3 \text{ mV}$, $I_t = 500 \text{ pA}$, $V_{mod} = 15 \mu\text{V}$, $f_{mod} = 1994 \text{ Hz}$). Light green, green and dark green lines show dI/dV spectrum measured on Pb(111) $B = 24 \text{ mT}$, 35 mT and 64 mT , respectively. (C) dI/dV mapping image at $+1.26 \text{ mV}$. (D) dI/dV mapping image at 0.00 mV .

4.3.5 結論

第一種超伝導体である Pb(111) 表面の STM 測定から、2つの超伝導ギャップを確認し、ギャップ半値 (Δ) はそれぞれ $\Delta_1 = 1.25$ meV, $\Delta_2 = 1.40$ meV であった。これまでに、超電導の探針 (Pb または Nb) による Pb 表面の 2 バンド超伝導スペクトルの測定が報告されているが、今回初めて常伝導の探針 (タングステン;W) による Pb の 2つの超伝導ギャップ測定に成功した。

Pb(111) 単結晶基板へ、面直方向に磁場を印加することで、Pb の臨界磁場である約 80 mT 以上では、超伝導状態が失われることを STS 測定から確認された。しかし、20~70 mT の領域にて、これまでに得られたスペクトルに則さない特異的なスペクトルが確認された。今後、広域 (μm スケール) での dI/dV map 測定によりこのスペクトルの起源に迫る。

Pb(111) 表面に吸着した Holmium 原子は、fcc-hollow サイトと hcp-hollow サイトに吸着した。STS 測定から、それぞれの吸着サイトの違いから、異なる超伝導ピーク強度の比を観測することができた。しかしながら、ギャップ内に特異的なピークは確認されず、Shiba-state の存在は確認されなかった。これは、Ho 原子が吸着過程で Ho^+ になり、全電子数が偶数になることでクラマー縮退が解け、磁気モーメントを失ったことが原因と考えられる。勿論、理論的結果からの補足は必要不可欠ではあるが、今後の展開として、Ho 原子と全電子数の偶奇性が異なる 4f 金属原子であるジスプロシウム (Dy) またはエルビウム (Er) などを吸着させることが挙げられる。

参考文献

- [1] Ruby, M.; Heinrich, B. W.; Pascual, J. I.; Franke, K. J. Experimental Demonstration of a Two-Band Superconducting State for Lead Using Scanning Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 157001 (2014).
- [2] Song, S. Y.; Seo, J. *Sci. Rep.* **7**, 12177 (2017).
- [3] Noat, Y.; Cren, T.; Debontridder, F.; Roditchev, D. Signatures of multigap superconductivity in tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B* **82**, 014531 (2010).
- [4] Balatsky, A. V.; Vekhter, I.; Zhu, J. X. Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 373 (2006).
- [5] Ji, S. H.; Zhang, T.; Fu, Y. S.; Chen, X.; Ma, X. C.; Li, J.; Duan, W. H.; Jia, J. F.; Xue, Q. K. High-Resolution Scanning Tunneling Spectroscopy of Magnetic Impurity Induced Bound States in the Superconducting Gap of Pb Thin Films. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226801 (2008).
- [6] Ruby, M.; Pientka, F.; Peng, Y.; Felix von Oppen, Heinrich, B. W.; Franke, K. J. End States and Subgap Structure in Proximity-Coupled Chains of Magnetic Adatoms. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 197204 (2015).
- [7] Stroschio, J. A.; Celotta, R. J. Controlling the Dynamics of a Single Atom in Lateral Atom Manipulation. *Science* **306**, 242-247 (2004).

第 5 章 走査トンネル顕微鏡の設計・立ち上げ

5.1 装置の設計・立ち上げ

固体表面の構造・電子状態を測定する強力なツールである走査トンネル顕微鏡 (STM) 装置の設計・立ち上げを行った。本章では、超高真空容器に試料清浄機構、分子蒸着機構、STM 測定機構の作製を行った。

図 5.1 に実際に立ち上げた低温超高真空 STM 装置の CAD 図を示す。青色の部分は、STM 測定を行う測定室、測定中の温度を低温に保つためのタンク (cryostat) が内蔵されている。赤色の部分は、金属単結晶基板の清浄化 (スパッタアニールサイクル) を行う準備室である。緑色の部分は、大気からの試料導入または試料基板への分子蒸着を行う導入室になっている。以下、それぞれの詳細な内部構造・到達真空度、STM 本体の設計・作製を示す。

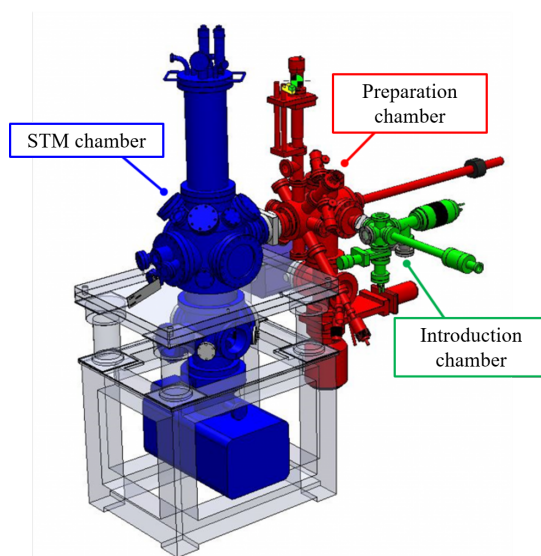


図 5.1 CAD image of home built STM setup The STM measurement part is mounted with the cryostat in STM chamber (blue part). The metal substrate is cleaned in Preparation chamber (red part). The home built molecular evaporator is mounted in Introduction chamber (green part).

5.1.1 導入室 (Introduction Chamber)

排気機構

図 5.2(A)(B) は、導入室の断面を模式的に表した図である。排気機構としては、ターボ分子ポンプ (turbo molecular pump : TMP, PFEIFFER), Neo Dry(dry vacuum pump : DVP, Kashiya NeoDry15E) を用いており、図 5.2(B) の青矢印の方向に排気を行っている。到達真空度は、 1.0×10^{-7} Pa である。準備室内部の体積は少ないが、青矢印 (排気機構) の部分に 1 m の蛇腹管を用いているため、排気コンダクタンスが低下し、 10^{-8} Pa に到達していない。改善策として、蛇腹管を用いずに直接 TMP を設置することが挙げられる。しかしながら、分子蒸着の際には、5 分程度のみ試料を導入室に保持するため、現状の真空度 (1.0×10^{-7} Pa) においても、試料表面の汚染は確認されていない。また、 1.0×10^{-7} Pa (273 K) での平均自由行程は、 6×10^2 m であり、分子の蒸着には十分な真空度に達している。

試料作製機構

図 5.2(A)(B) で示すように、導入室には三つの試料作製機構がある。試料基板への有機分子 (パウダー状の固体であり、真空加熱時に昇華する分子に限る) 蒸着の為に分子蒸着器、分子蒸着器からの昇華した分子の昇華量を測定するための水晶振動子 (QCM)、溶液中の高分子材料

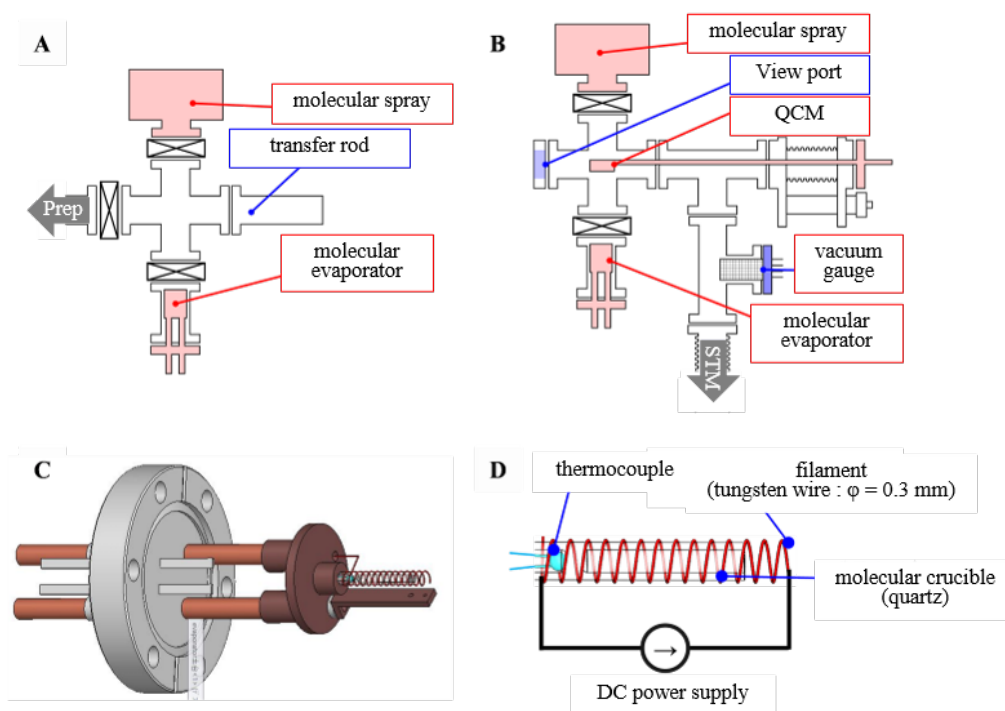


図 5.2 Introduction chamber (A,B)The schematic images of Introduction chamber. (A)The view from STM chamber. (B)The view from Preparation chamber. (C)3D-CAD image of the home built molecular evaporator. (D)The schematic image of heating part in the home built molecular evaporator.

を試料基板へ塗付するための分子スプレーの三つが設置されている。分子スプレーは現在立ち上げ中の機構になる為、今回は省略する。

分子蒸着器の CAD 図を図 5.2 に示す。分子坩堝には、石英管 (外径 4 mm, 内径 2 mm) をバーナーにより竹の節状に成形した坩堝用いている (分子挿入側 20 mm, 熱電対挿入側 10 mm)。坩堝の固定・加熱フィラメントの設置位置を考慮し、図 5.2(C) の濃い茶色部分の設計・作製を行った。加熱フィラメントは、タングステンワイヤー ($\phi=0.3$ mm) を用いて石英管の径に合うフィラメントを作製した。るつぼの加熱機構の模式図を図 5.2(D) に示す。分子坩堝の温度は節部分 (厚さ約 1 mm) の石英を挟んでアルメルクロメル熱電対で測定している。

5.1.2 準備室 (Preparation Chamber)

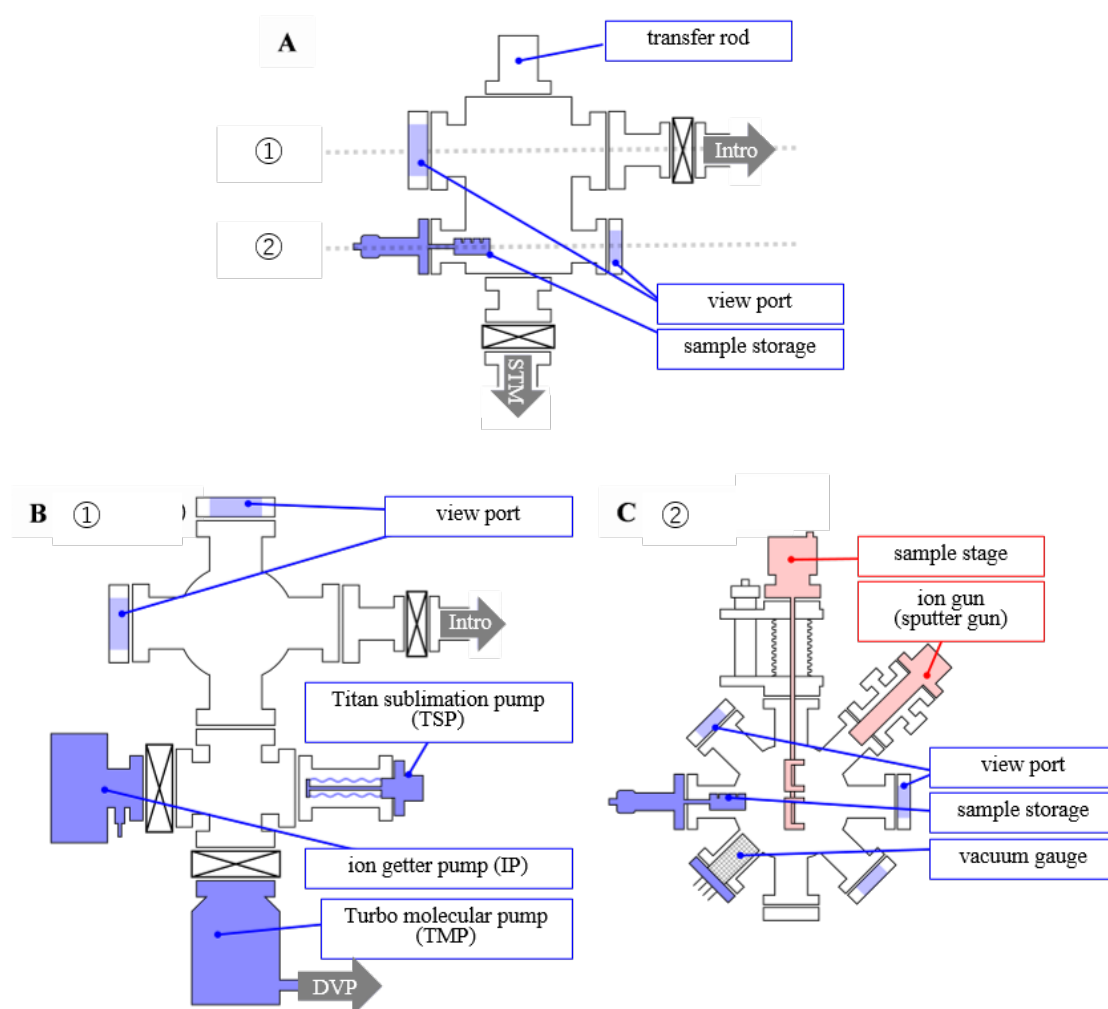


図 5.3 Preparation chamber (A,B,C) The schematic images of Preparation chamber. (A) The view from the top of Preparation chamber. (B) The cross sectional view along dash line ① in A. (C) The sectional view along dash line ② in A.

排気機構

図 5.3(A,B,C) は、準備室を模式的に表した図である。図 5.3(B,C) は、図 5.3(A) 中の点線①,②の断面図を表している。排気機構は、TMP (leybold vacuum TURBOVAC350i) と DVP (Kashiyama NeoDry15E) に加え、イオンポンプ (IP), チタンサブレーションポンプ (TSP) を用いて排気している。到達真空度は、 1.0×10^{-8} Pa である。

試料準備機構

図 5.3(A,B,C) で示すように、準備室には Ar+ スパッタ用のイオン銃、試料加熱機構の 2 つがある。試料加熱機構は、1000 °C以上の加熱が可能な電子衝撃法を採用し、設計・作製を行った。

加熱フィラメントにはタングステンワイヤー ($\phi=0.15$ mm) を用いている。イオン銃にはOMICRON 社製のスパッタガンを用いている。

5.1.3 測定室 (STM Chamber)

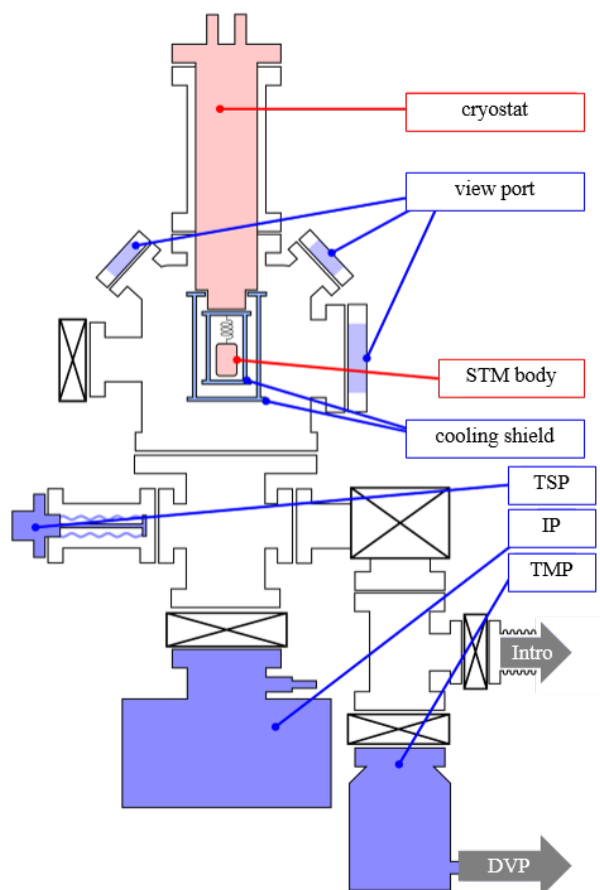


図 5.4 **STM chamber** The schematic image of STM chamber view from Preparation chamber.

排気機構

図 5.4 は、測定室の断面を模式的に表した図である。排気機構としては、準備室と同様に、TMP (PFEIFFER) と DVP (Kashiyama NeoDry15E), IP, TSP を用いて排気している。到達真空度は、 1.0×10^{-8} Pa である。

冷却機構

図 5.5(A,B) に示すように、測定中は STM 測定部は外部からの振動除去のため、クライオスタットから銅ベリリウムバネでつるされている。この周囲を熱伝導性の高い素材、無酸素銅に金メッキ製、あるいはアルミニウム製 (A6063) のシールドで囲むことにより、STM 測定部の低温維持時間を延ばすことができる。この二層のシールドの設計・作製を行った。

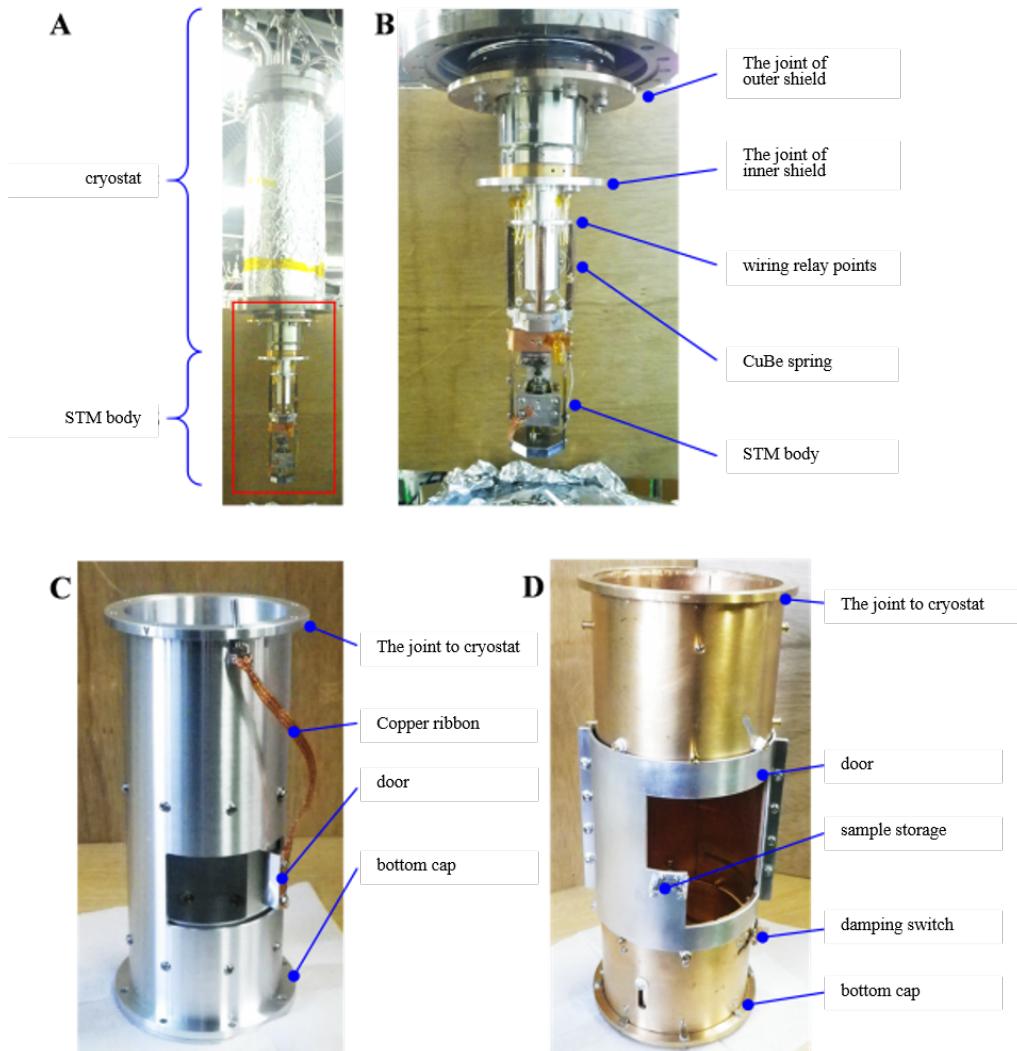


図 5.5 STM cooling system (A) Pictures of cryostat and STM measurement part (STM body). (B) Enlarged picture of the red square in A. (C) The picture of inner shield. (D) The picture of outer shield.

【内シールド】図 5.5(C) に実際に作製した内シールドの写真を示す。アルミニウム製の円筒の上部をクライオスタット下部に接続し、円筒下部はアルミニウム製の円盤でふさぐ。それぞれの接続部分は熱伝導性を向上させるため、幅 5 mm 以上の面で接合している。STM 測定部に試料・探針を挿入するための窓を開けている。また、測定中の温度を保温しなければならないため、窓を閉める回転可動式のドアを設置している。回転可動させるためにテフロンビスを使用しており、ドア部の熱伝導率が極端に低下してしまうため、銅製リボンによりつなげている。

【外シールド】作製後の外シールドの写真を図 5.5(D) に示す。内シールドと同様に円筒の上部をクライオスタット下部に接続し、円筒下部は円盤でふさぐ。ドアは試料輸送用の試料台を設置し、円筒の外側に回転可動なドアを設計した。さらに、試料・探針輸送時に銅ベリリウムバネで吊りしている STM 測定部をクライオスタットに固定するための固定機構も設置した。図中の測定部固定機構のつまみを横方向にスライドすることで測定部の固定・解放を容易に行えるようになっている。

5.2 STM 測定部の設計・立ち上げ

本章では、STM 測定部の設計・作製と測定中の振動ノイズの除去を目的とした除振機構の構築・振動測定結果をまとめる。

5.2.1 STM 測定部の設計

STM 測定部の CAD 図と作製後の写真を図 5.6 に示す。大きく分けて試料部と探針部からなる、シンプルな機構になっている。それぞれの部分の可動方向を CAD 図中の赤矢印で示す。試料部の動きにより、“探針の交換”と“試料の任意の位置での測定”を可能にしている。また、探針部の動きは、試料面直方向であり、探針部の動きを SPM コントローラ (NANONIS) を用いてフィードバック制御することにより試料表面に探針をアプローチすることができる。今回の STM 装置は低温での測定を想定しているため、熱伝導率の高い物質を用いる必要がある。代表的に挙げられるのが銅またはアルミニウムである。それぞれの熱伝導率 ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) は 100 K において $Al = 1.0 \times 10^{-2}$, $Cu = 5.0 \times 10^{-2}$ 。一方、5 K では $Al = 5 \times 10^0$, $Cu = 1.0 \times 10^4$ である。本装置は液体窒素温度 (78 K) での測定系であるため、構成部品には主にアルミニウム (A6063) を用いた。一部の部品は、測定部作製後の重心位置を中心にするために無酸素銅製を用いた。

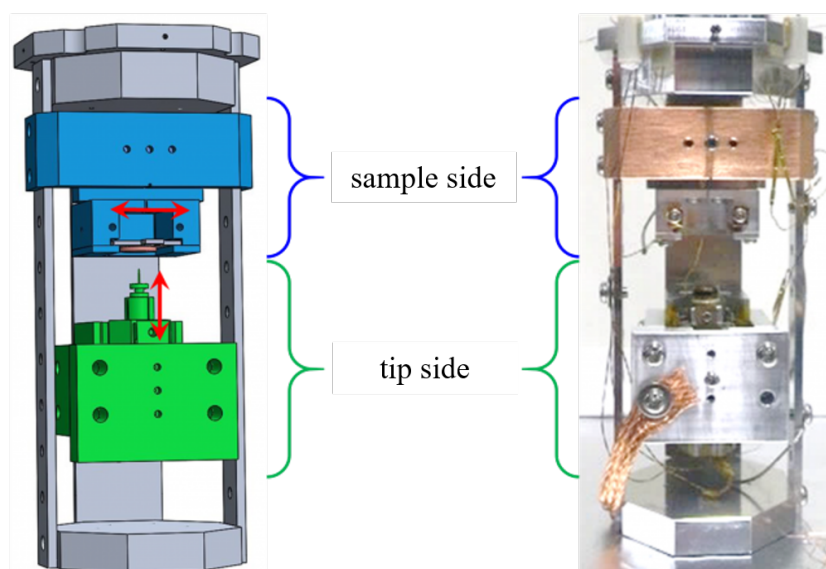


図 5.6 The part of STM body in home built STM 3D-CAD image of STM body I designed (left panel). The picture of STM body I assembled (right panel).

5.2.2 除振機構

STM 測定装置に用いられる除振機構として、STM 装置全体をダンピングする空気圧を使った空気バネダンパー、測定部のみを STM 装置ダンピングする金属バネダンパー、磁場中の非磁性金属の動きによる渦電流を利用した Eddy Current ダンパー (EC) がある。本装置では、それぞれの除振機構を段階的に付加し、SPM コントローラで探針の検知する周波数ごとの電流ノイズスペクトルを測定することで除振機構の評価を行っている。

空気バネダンパー

空気バネダンパーを図 5.7(A) の Air の部分に設置し、STM 装置全体を浮上させる。浮上させる前と後の各周波数における電流ノイズスペクトルを図 5.7(C) に示す。赤矢印で示したノイズのピークは、50 Hz である。このピークは GND ループが起因しているため、除振機構の有無に関わらず同じ強度を示す。50 fA/ $\sqrt{\text{Hz}}$ 以下に抑えられているため、実際の測定に与える影響は無視できる。しかし、緑色で示した 17 ± 1 Hz のノイズピーク ($320 \text{ fA}/\sqrt{\text{Hz}}$) は空気バネダンパーを用いると ($50 \text{ fA}/\sqrt{\text{Hz}}$) と減衰しているため、装置外部 (建物) からの振動ノイズということがわかる。この状態でのトンネル電流を検知していない時のノイズ電流値は、 $550 \pm 100 \text{ fA}$ であった。空気バネダンパーのみの除振の場合、人の声など音により起こる振動の影響を反映し、ノイズ電流値が安定していない。そのため、CuBe バネによる除振機構を追加した。

金属バネダンパー (CuBe)

バネの最大長は本 STM の固定システム上 mm オーダーでの調節が必要なため、銅ベリリウム製のばねを作製した。CuBe ワイヤ (φ=0.6 mm,) を用い、バネ内径 6.0 mm で 80 回巻きした後にホットプレートで 12 時間 300 °C で加熱した。このバネを 4 つ作成し、STM 測定部を吊るした。金属バネの最大長は設計の段階で 70 mm 以下で作ることが限定されていたため、次式を用いて最大長に合うバネ径・巻き数を同定し作製した。

CuBe バネで吊るした状態でのノイズ電流スペクトルを図 5.7(D) に示す。ノイズ電流は、 600 ± 30 fA であり、空気バネダンパーのみの場合と比べ、ノイズ電流値が安定していることがわかる。しかし、 $2, 5 \pm 1, 40 \pm 1$ Hz のノイズが確認できた (黒矢印)。この振動ノイズは空気バネダンパーのみの時には現れていないことから、バネの共振及びサージング (金属線の線軸に沿った振動モード) と STM 測定部の配線からくる振動と考えられる。内訳は、2 Hz の振動は金属バネによる測定部の振り子運動の振動モード、 5 ± 1 Hz は金属バネの延伸方向の振動モード、 40 ± 1 Hz は金属バネのサージング共振と配線の振動であることが推察される。緑矢印の周辺 17 ± 3 Hz にも新たにノイズピークが確認できるが、このノイズピークは時間とともに強度が大小どちらの方向にも変化し、強度変化が無秩序であったため、建物からの振動と考えられる。ノイズ電流値は 600 ± 30 fA を示し、空気バネダンパーのみの場合よりも安定したが、装置内 (STM 測定部・CuBe バネ) からの振動が現れてしまった。そのため、Eddy Current ダンパーを追加し、内因的振動の軽減を試みた。

Eddy Current ダンパー (EC)

図 5.7(B) に示すように、内シールドの円筒下部に設置した円盤に SmCo 磁石を設置し、STM 測定部の水平方向の除振を行った。STM 測定部はアルミニウム製のため、底面垂直方向に磁場を加えることで磁場と垂直な方向の振動を減衰することができる。この場合でのノイズ電流スペクトルを図 5.7(E) に示す。赤線のスペクトルが EC 追加後のスペクトルである。2 Hz ノイズは 96% 減、 5 ± 1 Hz ノイズは 70% 減、 40 ± 1 Hz ノイズは 60% 減であった。このことから、最も減衰している 2 Hz のノイズが STM 測定部の水平方向の振動 (振り子運動) である。このことから、残り 2 成分のノイズは STM 測定部垂直方向の振動、配線の振動と考えられる。

テフロンテープによる金属バネ共振の減衰

ここで、本研究室で行っている金属バネから発生する共振の減衰方法 (金属バネの中にテフロンテープを詰める) を試みた。この時のノイズ電流スペクトルを図 5.7(F) に示す。テフロンテープを詰めた後は、 5 ± 1 Hz のノイズが 2 Hz 高周波側にシフトした。それ以外のショットノイズには変化は見られない。このことから、 5 ± 1 Hz の振動は STM 測定部垂直方向の振動と断定した。振動強度の減少がみられなかった原因として、Eddy Current ダンパーにより、振動減衰が効率よく行われており、金属バネによるサージング成分のみが残っていることが考えられる。

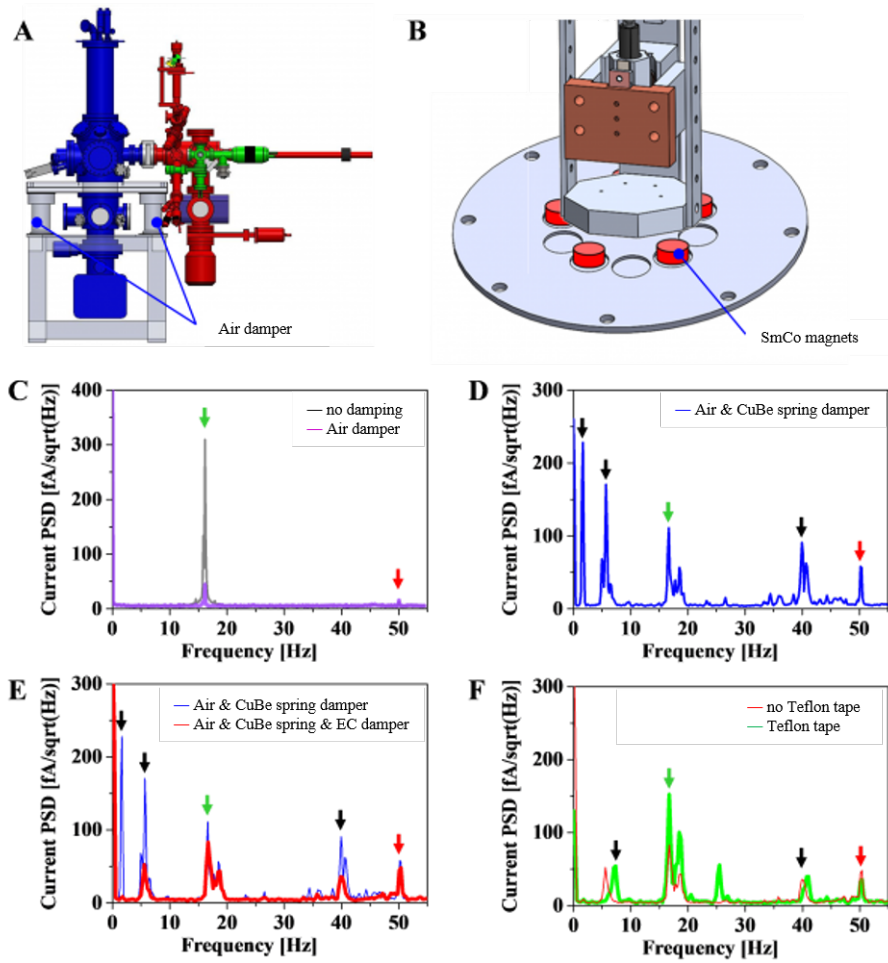


Figure 5.7 The damping system in STM measurement part (A)3D-CAD image of the home built STM setup. Air damper is mounted under the STM chamber and supports the whole STM equipments. (B)3D-CAD image of the eddy current damping system. The red cylindrical parts are SmCo magnets. (C,D,E,F)The current value graph at each frequency detected by the probe when not approaching the sample (noise current spectrum). Red arrow : The noise from the power supply (50 Hz), green arrow : The vibration from the floor (17 ± 1 Hz), black arrow : The vibration from the STM setup. (C)Noise current spectrum before and after activating air damper (gray : no damping, purple : activating air damper). (D)Noise current spectrum after activating air damper and CuBe spring damper (blue). (E)Noise current spectrum before and after activating eddy current damper (blue : activate air and CuBe spring damper, red : activate air, CuBe spring and eddy current damper). (F)Noise current spectrum before and after mounting Teflon tape in CuBe springs (red : before mount Teflon tape, green : after mount Teflon tape).

5.2.3 STM 測定部の改良

これまでの除振機構テストから、図 5.7(C) のノイズ電流スペクトルに着目した。このスペクトルでは、金属バネでの除振はしていないが、他の内因的な振動 (配線、バネのサージング) のノイズピーク (2, 5±1, 40±1 Hz) が見られない。この時の STM 測定部は、下からは外シールドの測定部固定機構、上はクライオスタットにより完全に固定されている。この状態では、STM 測定部の試料部と探針部の相対的な位置のひずみは起きにくい。しかし、振動バネによって吊るされている状態では、STM 測定部の試料部と探針部をつなぐフレーム部のアルミニウム製板が厚さ 3 mm しかないために相対的な位置にズレが生じやすくなり、試料へのアプローチ中に金属バネの共振振動を増強して検知していると考えられる。そこで、アルミニウムよりも硬度が高く、78 K での熱伝導率が同等の無酸素銅を用いた新たな STM 測定部を設計した。試料部と探針部は厚さ 8 mm 以上の一体型のフレーム (図 5.8(A) 中灰色部) で固定されており、前述した試料部と探針部の相対的な位置のズレが起きにくい設計にした。図 5.6 の設計でのノイズ電流スペクトルとの比較を図 5.8(B) に示す。スペクトルの測定では、空気バネダンパーと金属バネダンパーを使用した。図 (B) 中青線で示したものが、再設計前のスペクトルで、赤線で示したものが再設計後の測定結果である。再設計前のスペクトルでは、金属バネダンパーの振動 (2, 5±1 Hz, 黒矢印) と外部からの振動 (17±3 Hz, 緑矢印)、配線の振動 (40±1 Hz, 黒矢印) のピークが確認できる。しかし、再設計後の測定結果では、電源ノイズである 50 Hz のピークは残留しているものの、その他のピークは検出されなかった。再設計において、外部振動に強固な設計にすることにより、STM 測定時に外部振動の影響を測定系の検出限界まで低減することに成功した。その後の測定において、Au(110) 表面の原子像を確認し、建物の振動 (17±3 Hz) が比較的大きい環境 (9 階建て 3F) においても、原子分解能を有する低ノイズ STM 測定を実現した。

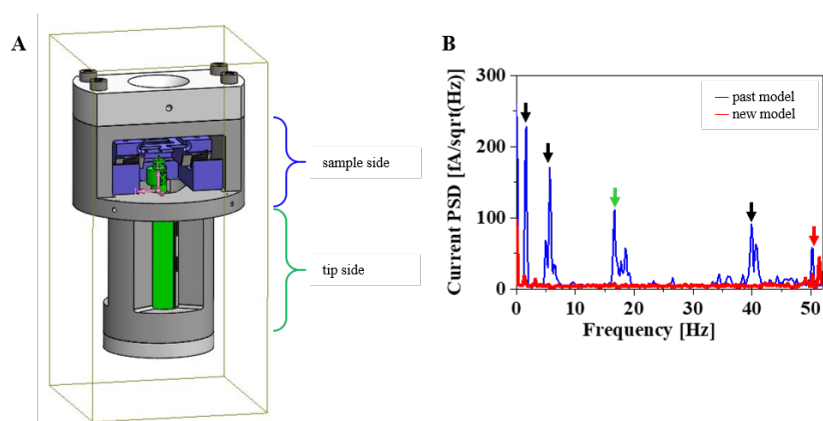


図 5.8 Newly designed of STM body (A)3D-CAD image of new STM body that is constructed by integrated body part. (B)Comparison of Noise current spectrum in previously designed STM body (blue) and newly designed STM body (red). Both spectrum were measured in activating the air damper and CuBe spring damper.

総括

第2章と第3章では、二次元磁気デバイスへの応用を見据え、3d遷移金属薄膜と有機分子膜の界面での成長や混合プロセスの解明を目的とし、研究を行った。有機分子には、環状分子として知られる Br-CR 分子、3d遷移金属には、Co を用いた。

第2章では、Cu(111) 表面上 Br-CR 分子の sub-monolayer 領域における膜成長過程と、吸着後の分子骨格構造・電子状態を複数の実験装置による測定 (STM/STS, LEED, ARPES) と理論計算 (DFT) 結果から、詳細に明らかにした。

(1) Br-CR 分子は、Cu(111) 平面に対して平行・平坦に、吸着した。これは、分子-基板間相互作用であるファンデルワールス結合と弱い化学的結合によって形成されており、これまでに報告されているガス状態 (ボート型) や単結晶バルク (チェアー型) での構造とは異なる、Cu(111) 表面固有の構造であった。

(2) 蒸着された Br-CR 分子は、室温において Cu(111) 表面上で拡散し、分子間相互作用と分子-基板間相互作用とのエネルギーバランスから、 $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 2 \\ 0 & 7 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} as_1 \\ as_2 \end{pmatrix}$ の規則配列構造をもつ Br-CR 分子単層の島を形成した (室温での吸着において)。

(3) Cu(111) 上の Br-CR 分子の HOMO 状態は、2つの実験結果 (STS, ARPES) と理論計算結果 (DFT) から、約 -1.5 eV に位置することが明らかとなった。

第3章では、STM/STS 測定および ARPES 測定、LEED 測定を用いて、Br-CR 環状分子規則配列へ Co 単原子が蒸着した際の、Br-CR 膜の吸着構造の変化および電子状態変化を探った。Co と Cu(111) 基板間、Co と Br-CR 分子間、そして Br-CR 分子と Cu(111) 基板間の相互作用が蒸着プロセスを支配する。300 K で吸着した Co 原子は熱拡散し、エネルギー的に安定である Br-CR 分子下へ入り込もうとする。その結果、分子規則配列は破壊され、Br-CR 分子と Co 原子の複合した島が生成された。STS 測定と ARPES 測定では、Co 吸着後に Br-CR 規則配列由来の HOMO ピークが消失し、フェルミ順位近傍 ($-1 \sim 1$ eV) において、電子状態の上昇がみられた。ARPES 測定においては、さらに深い占有準位 ($-2 \sim -6$ eV) において、光電子スペクトルの平滑化がみられた。このことから、Co 吸着による Br-CR と Cu(111) 基板表面との距離あるいは Br-CR 分子の複数の吸着構造の存在が示唆された。STM/STS 測定と ARPES/LEED 測定を行い、DFT 計算結果と相補的に議論することにより、第II部で得られた Br-CR 分子規則配列は、Co の吸着により、Co 原子は分子-基板間に潜り込み、Br-CR 分子の規則配列と骨格構造を乱すことが明らかとなった。最安定構造は Br-CR 分子の Br 原子が Co 原子に置換される構造を持っており、Br-CR 分子膜におけるウルマン型結合の可能

性を示唆した。これまでの研究では、平面分子 (Pc, TPP) と磁性金属との間で、錯体化やインターカレーションの状態が議論されてきたが、今回初めて環状分子とゼロ価の金属の吸着構造と電子状態に関する知見を得た。

第 4 章では、4f 磁性金属元素中で磁気モーメントが最大である常磁性体 Holmium(Ho) を用いて、単原子で Pb(111) 表面に蒸着し、Pb(111) 表面上 Ho 原子の電子状態の計測を極低温 (30 mK) STM 装置で行った。Pb(111) 表面に吸着した Holmium 原子は、fcc-hollow サイトと hcp-hollow サイトに吸着した。STS 測定から、それぞれの吸着サイトの違いから、異なる超伝導ピーク強度の比を観測することができた。しかしながら、ギャップ内に特異的なピークは確認されず、Shiba-state の存在は確認されなかった。これは、Ho 原子が吸着過程で Ho^+ になり、全電子数が偶数になることでクラマー縮退が解け、磁気モーメントを失ったことが原因と考えられる。勿論、理論的結果からの補足は必要不可欠ではあるが、今後の展開として、Ho 原子と全電子数の偶奇性が異なる 4f 金属原子であるジスプロシウム (Dy) またはエルビウム (Er) などを吸着させることが挙げられる。

第 5 章では、低温 (78 K) STM 装置の立ち上げを行った。さらに、STM 測定部を、外部振動に強固な設計にすることにより、STM 測定時に外部振動の影響を測定系の検出限界まで低減することに成功した。その後の測定において、Au(110) 表面の原子像を確認し、建物の振動 (17 ± 3 Hz) が比較的大きい環境 (9 階建て 3F) においても、原子分解能を有する低ノイズ STM 測定を実現した。

研究業績

査読付き原著論文

1. Ryohei Nemoto, Peter Krüger, Ayu Novita Putri Hartini, Takuya Hosokai, Masaki Horie, Satoshi Kera, Toyo Kazu Yamada, Well-Ordered Monolayer Growth of Crown-Ether Ring Molecules on Cu(111) in Ultra-High Vacuum: An STM, UPS, and DFT Study, *The Journal of Physical Chemistry C* 123, **31**, 18939-18950 (2019)
2. Loic Mougél, Patrick M. Buhl, Ryohei Nemoto, Timofey Balashov, Marie Hervé, Julian Skolaut, Toyo Kazu Yamada, Bertrand Dupé, Wulf Wulfhekel, Instability of skyrmions in magnetic fields, *Applied Physics Letters* 116, 262406 (2020)
3. Eiichi Inami, Masataka Yamaguchi, Ryohei Nemoto, Hideki Yorimitsu, Peter Krüger, Toyo Kazu Yamada, Direct Imaging of Precursor Adcomplex States during Cryogenic Temperature On-Surface Metalation: Scanning Tunneling Microscopy Study on Porphyrin Array with Fe Adsorption at 78.5 K, *The Journal of Physical Chemistry C* 124, **6**, 3621-3631 (2020)
4. 根本 諒平, Peter Krüger, 細貝 拓也, 堀江 正樹, 解良 聡, 山田 豊和, クラウンエーテル環状分子 (7×4) 配列へのコバルト単原子層の室温吸着：超高真空 STM・UPS 研究, *表面と真空* 63 (No.9) pp.465-469 (2020)

国際学会 (口頭)

5. Ryohei Nemoto, Ayu Novita P.H., Takuya Hosokai, Masaki Horie, Peter Krüger, Satoshi Kera, Toyo Kazu Yamada, "Self-Assembled Sub-Monolayer Cyclic Conjugated Molecular film on Cu(111)", ACSIN-14 & ICSPM26 international conference, Sendai International Center(Japan), 2018 年 10 月 25 日
6. Ryohei Nemoto, Loic Mougél, Wulf Wulfhekel, Toyo Kazu Yamada, "Instability of skyrmion due to external magnetic field: milli-kelvin STM study of Co islands on Ru(0001)", the 2020 Around-the-Clock Around-the Globe (AtC-AtG) Magnetism Conference (Online), 2020 年 8 月 27 日

国際学会 (ポスター)

7. ○Ryohei Nemoto and Toyo Kazu Yamada, "Development of LT-UHV-STM for 2D Molecular Film Study", The First Symposium of Chiral Molecular Science and Technology in Chiba University, Chiba Univ.(Japan), Feb. 29th, 2016
8. ○Ryohei Nemoto, Ayu Novita P.H, Peter Krüger, Takuya Hosokai, Satoshi Kera, Toyo Kazu Yamada, "STM study of two dimensional hexagonal network of crown ether films adsorbed on Cu(111)", The 8th International Symposium on Surface Science, Tsukuba International Congress Center(Japan), Oct. 26th, 2017
9. 【ポスター賞「**First Prize**】 ○Ryohei Nemoto, Satoshi Kera, Peter Krüger, Toyo Kazu Yamada, "Growth process and electronic structures of crown ether ultrathin films by means of STM and UPS", Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials, Taipei(Taiwan), Dec. 23rd, 2017

国内学会 (口頭)

10. ○根本 諒平, アユ ノビタ, ピーター クリューガー, 細貝 拓也, 解良 聡, 山田 豊和, 「STM と DFT による Cu(111) 上のクラウンエーテル分子膜の研究」, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜パシフィコ, 2017 年 3 月 15 日
11. ○根本 諒平, アユ ノビタ, ピーター クリューガー, 細貝 拓也, 解良 聡, 山田 豊和, 「STM,DFT による Cu(111) 上のクラウンエーテル分子膜の研究」, 新学術領域研究分子アーキテクトニクス第 6 回若手の会研究発表会, 横国大電情工学科棟 4 階講義室, 2017 年 3 月 16 日
12. ○根本 諒平, アユ ノビタ, ピーター クリューガー, 上羽 貴大, 細貝 拓也, 解良 聡, 山田 豊和, 「STM,DFT,UPS による Cu(111) 上のクラウンエーテル分子膜の研究」, 第 37 回表面科学学術講演会, 横浜市立大学, 2017 年 8 月 17 日
13. ○根本 諒平, 稲見 栄一, 解良 聡, クリューガー ピーター, 山田 豊和, 「STM/UPS による有機分子 2 次元ナノ構造の電子状態解析」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 2018 年 3 月 18 日
14. ○根本 諒平, アユ ノビタ, 細貝 拓也, 堀江 正樹, ピーター クリューガー, 解良 聡, 山田 豊和, 「STM,DFT,UPS によるクラウンエーテル単分子膜と磁性原子吸着の研究」, 第 9 回分子アーキテクトニクス研究会, 函館 金森ホール, 2018 年 11 月 1 日
15. ○根本 諒平, ピーター クリューガー, 堀江 正樹, 細貝 拓也, 解良 聡, 山田 豊和, 「Cu(111) 上の環状分子配列への磁性原子吸着によるスピンネットワーク作製: 超高真空低温 STM 研究」, 2019 年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場, 2019 年 10 月 28 日

16. ○根本 諒平, Peter Krüger, 細貝 拓也, 堀江 正樹, 解良 聡, 山田 豊和, 「環状分子規則配列への Co 原子吸着による構造変化」, 第 11 回分子アーキテクトニクス研究会, オンライン, 2020 年 7 月 24 日
17. ○根本 諒平, Peter Krüger, 細貝 拓也, 堀江 正樹, 解良 聡, 山田 豊和, 「環状分子規則配列への遷移金属 Co 吸着による電子構造変化」, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン, 2020 年 9 月 11 日
18. ○根本 諒平, ルイク モーゲル, ウルフ ウルフヘケル, 山田 豊和, 「希釈冷凍 mK-STM による Ru(0001) 上の Co 単層膜内のスキルミオン磁場依存性」, 日本物理学会 2020 年秋季大会, オンライン, 2020 年 9 月 10 日

国内学会 (ポスター)

19. ○根本 諒平, アユ ノフィタ, ピーター クリューガー, 細貝 拓也, 上羽 貴大, 解良 聡, 山田 豊和, 「STM 測定・UPS 測定による Cu(111) 上クラウンエーテル分子膜の研究」, 新学術領域研究分子アーキテクトニクス第 8 回研究発表会, 松山大学, 2017 年 12 月 4 日
20. 【ポスター賞 「優秀ポスター賞」】 ○根本 諒平, アユ ノフィタ, ピーター クリューガー, 細貝 拓也, 上羽 貴大, 解良 聡, 山田 豊和, 「STM,UPS,DFT による Cu(111) 上のクラウンエーテル単分子膜の研究」, 顕微ナノ材料科学研究会・放射光表面科学研究会・プローブ顕微鏡研究会合同シンポジウム, 東京大学物性研究所, 2018 年 3 月 26 日
21. ○根本 諒平, アユ ノビタ, 細貝 拓也, 堀江 正樹, ピーター クリューガー, 解良 聡, 山田 豊和, 「STM,DFT,UPS による Br-crown-ether 2 次元単層膜と磁性原子吸着の研究」, 表面界面スペクトロスコーピー 2018, 茨城 五浦温泉五浦観光ホテル, 2018 年 11 月 30 日

謝辞

まず初めに、学部4年から今に至るまで、指導教員としてご指導ご鞭撻を頂いていた山田豊和先生に深く感謝申し上げます。実験系の立ち上げから論文執筆に至るまで事細かくご指導いただき、本論文の執筆にまで到達することができました。これからの山田 豊和研究室の更なる発展を願い、感謝の言葉とさせていただきます。同研究室に所属していた先輩方には、様々な面で生徒の模範として多くの知識・技術を共有していただきました。また、後輩の皆様からも学ぶことは数多くあり、自分の成長の大きな足掛かりとなりました。

第2章、第3章のテーマでは、多くの共著者の皆様に助力いただきました。細貝拓也先生、堀江正樹先生には、試料分子の提供、研究テーマへのご助言、研究結果の議論にてご指導を頂きました。解良聡先生、長谷川友里博士には、角度分解光電子分光装置のオペレーションから解析・議論に至るまで多くの経験の場を頂きました。Krüger Peter 先生, Ayu Novita Putri Hartini 氏には、理論計算結果の提供、実験結果との相補的な議論、合同ゼミにおけるご指導まで、活発な議論の場やご指導を頂きました。改めて、共著者の皆様に感謝申し上げます。

第4章のテーマでは、Wulf Wulfhekel 先生のご指導の下、本研究へのご助言や測定技術のみならず、日本国内では経験することのできない数多くの体験の場を頂きました。彼の研究室に所属している生徒並びに研究者の皆様にも併せて、感謝申し上げます。

私生活において多大なる支援を頂いた家族・親戚一同に深く感謝申し上げます。特に両親と祖母、友人たちには、精神的な面で多く支えられました。山田 豊和研究室への配属から始まった研究生生活は、辛く苦しい時期も乗り越え、楽しく有意義に過ごすことができました。指導教員である山田豊和先生並びに関係者各位に厚くお礼申し上げます。