

## 論文の内容の要旨

### Revelation and elucidation of novel physical properties achieved by highly controlled heterostructures

(高度に制御されたヘテロ構造による新奇物性の発現とその解明)

氏名 吉川 元起

超高真空下、原子レベルで高度に制御されたヘテロ構造は、自然界では実現し得ない究極の人工物と言えよう。しかしながら、そこで発現する様々な新奇構造・物性に関しては、まだまだ未知の部分が多い。これまで、半導体/半導体など同じ化学結合の物質によるヘテロ構造はよく研究されているが、異種化学結合物質によるものの研究は充分ではなく、詳細な構造および電子状態は明らかになっていない。そこで本研究では、大きく分けて2つの複合ヘテロ系「イオン結晶/半導体」、「有機物/金属」に着目し、研究を行った。

イオン結晶として着目したアルカリハライドは、その多くが電子親和力1 eV以下であり、光電子を放出しやすく、その収率も大きいという非常に興味深い性質をもっている。そこで、アルカリハライド単結晶薄膜の光物性、特に光電子放出現象について研究を行った。本研究では、光電子増倍管など様々な光電子放出デバイスにも応用されているCsに着目し、その化合物であるCsClについて研究を行った。格子不整合が大きくても層状に成長するというアルカリハライドの特性を利用し、NaCl/GaAs(001)上にCsClをヘテロエピタキシャル成長させることで、帯電することのないCsCl単結晶薄膜を得ることに成功した。

このCsCl薄膜は、紫外光を照射することにより、可視光領域での光電子収率が大幅に増加するという特異な現象が観測された(Fig. 1)。CsClはバンドギャップが8.3 eVと大きく、可視光のような高々2~3 eV程度のエネルギーの光では、光電子放出は起こりえないはずである。この異常な可視光光電子放出現象を解明するため、可視光光電子収率測定を行った。その結果、紫外光照射によって光電子が放出されることで、CsCl薄膜中に欠陥が生成され、

その欠陥に捕らえられた電子が可視光によって放出されるというモデルを得ることができた。しかしながら一方、同じアルカリハライドであるNaCl薄膜ではこのような現象は見られなかった。これはUPS測定から、電子親和力に起因する現象であることが明らかになった。NaCl薄膜の電子親和力は0.9 eVであったのに対し、CsCl薄膜は-1.4 eVと負

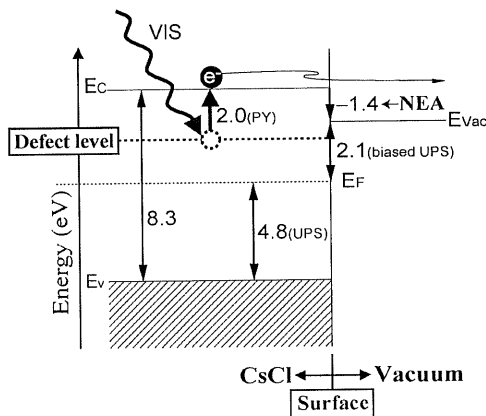


Fig. 2. 各種光電子分光測定によって得られた、CsCl 薄膜のエネルギー・ダイアグラム。

の電子親和性 (NEA) を示したのである。つまり CsCl の伝導帯の底は真空準位よりも高いエネルギーにあるため、可視光によって欠陥準位から伝導帯に励起され表面近傍に到達した電子が、エネルギー的な障壁なく容易に真空中に放出されたのである (Fig. 2)。

このように、高度に制御されたヘテロ構造を作製することにより、特異な光電子放出現象を見出し、また、各種光電子分光の詳細な解析により、その現象の由来を明らかにすることに成功した。

次に着目したのは、金属単結晶基板上に成長した有機半導体超薄膜の構造および電子状態である。柔軟、軽量、大面積といった、従来の無機半導体にはない特徴を持つ有機半導体は、有機LEDや、EL素子、有機電界効果トランジスタなどへの応用が進められており、実用段階を迎えつつある。しかしながら、これら有機半導体も、実用を考える上で重要となる、その薄膜、特に表面・界面における基礎的な物性に関しては不明な部分が多く残されている。

そこで本研究では、移動度が高く、次世代 FET 材料や偏光 LED 材料として注目されているオリゴチオフェンのなかで、最も応用が期待されている  $\alpha$ -sexithienyl (6T) (Fig. 3) をモデル有機半導体として取り上げ、超高真空下で、金属単結晶規整表面上に成長させることにより、6T 薄膜の詳細な構造および電子状態を明らかにすることを目的とした。



Fig. 3. 6T 分子の構造および電子状態。

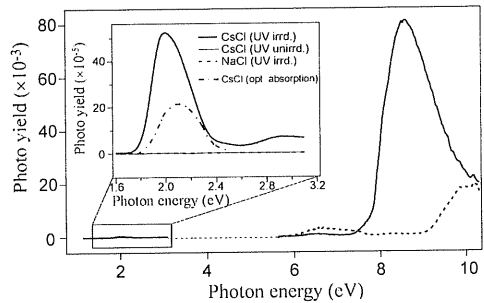


Fig. 1. NaCl/GaAs(001) 上に成長した CsCl 薄膜の光電子収率スペクトル。

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設(KEK-PF)の BL-11B にて測定を行った。

はじめに、金属基板表面に対して面直方向における 6T 薄膜の配向構造を、偏光依存性 NEXAFS を用いて調べた。基板温度を 300 K に保って、Ag(110), Ag(111)基板上に 6T を成長させた場合の結果を Fig. 4 に示す。2472.4 eV, 2473.3 eV のピークがそれぞれ  $\sigma^*$  軌道および  $\pi^*$  軌道由来のピークに対応する。いずれの場合も、明瞭な偏光依存性が見られ、直入射(90°)において  $\sigma^*$  ピークの、また斜入射(15°)において  $\pi^*$  ピークの強度が強くなるという結果が得られた。これにより、6T 分子は Ag 単結晶基板上では、面方位にかかわらず、分子軸を表面平行方向に揃えた状態(Flat-lying mode)で成長し、膜厚が増加してもこの配向を保ったまま成長することが明らかになった。

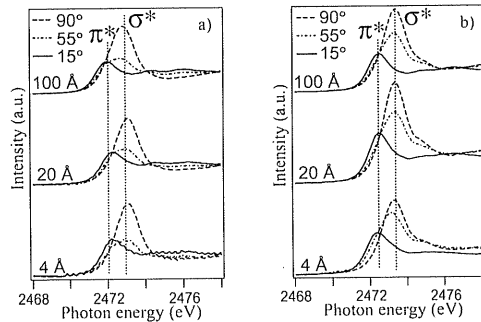


Fig. 4. 6T を(a) Ag(110), (b) Ag(111)上に成長させたときの NEXAFS スペクトル、およびその膜厚依存性。

次に、金属基板表面に対して面内方向における 6T 薄膜の配向および吸着構造を、RHEED および偏光依存性 NEXAFS を用いて調べた。Fig. 5 は、Ag(110) および Ag(111) 上に 6T を一層成長させたときの RHEED 像であり、それぞれ [001] および  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  方向においてのみこのようなシャープな回折像が得られ、膜厚が増加しても変化はな

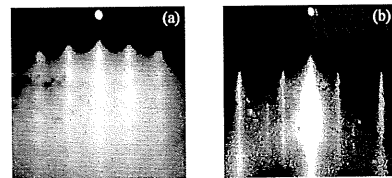


Fig. 5. 6T を(a) Ag(110), (b) Ag(111)上に 4 Å 成長させたときの RHEED 像。それぞれ(a) [001], (b)  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  から観測。

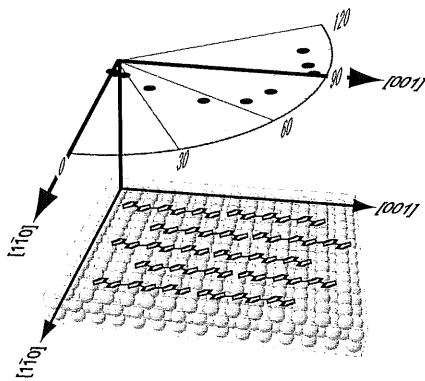


Fig. 6. 6T/Ag(110)の面内 NEXAFS 測定 の  $\sigma^*$  (分子軸平行)強度プロットおよび配向構造モデル。

かった。これは、6T 分子が基板に対して特定の方向に整列していることを示唆しており、ストリーク間隔から計算すると、6T はそれぞれ 5.70 Å, 6.46 Å の間隔で整列していることが明らかになった。

この面内配向構造をより詳細に観察するため、面内の偏光依存性 NEXAFS 測定を、6T/Ag(110) に対して行ったところ、分子軸平行方向に伸びている  $\sigma^*$  軌道由来のピーク強度が、大きな面内回転角度依存性を示した。この  $\sigma^*$  ピークの強度を、面内回転角度に対してプロットすると、Fig. 6 のようになり ([ $\bar{1}10$ ] 方向を 0° とし、それと垂直な [001] 方向を 90° とした)、6T

が、分子軸を [001] 方向に揃えて、一次元的な構造を形成していることが明らかになった。これまで報告されている、Pentacene/Cu(110) や  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ /Cu(110) などの系では、いずれの場合も有機物は分子軸を、表面金属原子列と平行な [ $\bar{1}10$ ] 方向に揃えて一次元構造を形成しているのに対し、本研究ではこれまで報告例のない [001] 方向に  $\pi$  電子系有機物が一次元的構造を形成することを見出した。

以上、NEXAFS および RHEED の結果を総合すると、Fig. 7 のような吸着構造モデルが考えられる。RHEED 像解析から得られた、6T 分子の間隔および、6T 分子内の隣り合うチオフェン環の間隔は、Ag(111)、Ag(110)どちらの面についても、表面 Ag 原子間隔とよく一致し(Fig.7 A-D)、チオフェン/metal 系の報告の場合と同様に、6T 分子は Ag 表面上においてその S 原子を Ag の bridge-site に整合性よく整列させることが可能である。また、Ag 原子と S 原子との適度な相互作用も、このように安定した新奇構造を形成させる一因になっていると考えられる(非常に活性な Ni(111)上に 6T を成長させると、6T の一部が解離してしまい、6T 分子は Standing mode をとるという結果を得ている)。また、AFM、STM 測定により、局所的な表面構造および 6T 薄膜の成長様式が明らかになった。

Fig. 8, 9 はそれぞれ、6T/Ag(111), 6T/Ag(110)における S-1s XPS および UPS の結果である。6T/Ag(111)の XPS において、S-1s ピークが、低膜厚時に低エネルギー側へシフトしており、また、

6T/Ag(110)の UPS においては、低膜厚時において、6T の HOMO ピークの、低結合エネルギーシフトや形状変化が見られ、界面においてバルクとは異なる電子状態にあることが明らかになった。また ARUPS 測定において、特定出射角度においてのみ HOMO ピークが観測されたが、この現象は、IAC 計算により、光電子の干渉効果によるものであることが明らかになった。

このように、超高真空下で、規整金属表面上に6Tを成長させることにより、Flat-lying mode や、擬一次元構造など特異な構造が発現することを明らかにした。また、6Tの電子状態を測定し、特に界面において特異な電子状態にあることを明らかにした。これにより、 $\pi$ 電子系有機物を成長させる基板として、単結晶の規整金属基板を用いることにより、バルクとは異なる新たな構造および電子状態を発現させることが可能であることを示した。

以上、本研究において、異種化学結合物質の原子レベルで高度に制御されたヘテロ構造を作製することに成功し、バルク結晶にはない様々な新奇構造および物性を発現することを見出し、その由来を解明した。これにより、ヘテロ構造による、NEA アルカリハライド可視光応答現象やその応用デバイス、Flat-lying 6T などのバルクとは異なる新奇構造有機薄膜、偏光 LED への指針となる擬一次元構造など、今後の基礎科学・応用両面における、様々な可能性を示すことができた。

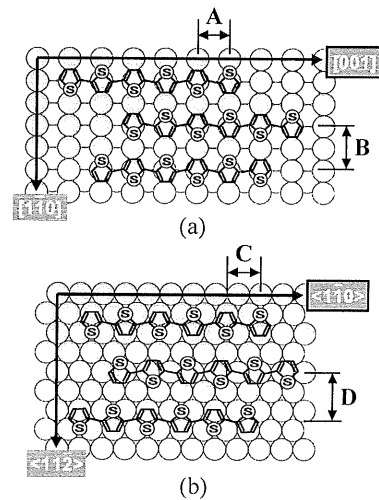


Fig. 7. (a) 6T/Ag(110), (b) 6T/Ag(111)の吸着構造モデル。

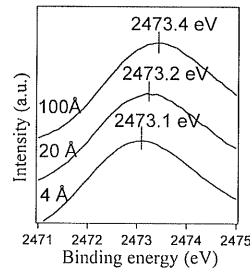


Fig. 8. 6T/Ag(111)の XPS。

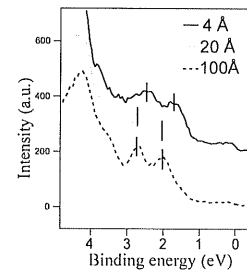


Fig. 9. 6T/Ag(110)の UPS。