

有機半導体のドーピングに関する微視的研究

角 直也

2021年 2月

筑波大学大学院博士課程
数理物質科学研究科博士論文
博士(工学)

有機半導体のドーピングに関する微視的研究

角 直也
電子・物理工学専攻

要旨

有機半導体分子膜の移動度の向上や電子状態制御の手法の一つとして、有機半導体分子膜へのドーピングが注目されている。ドーピングとは対象とする有機分子に対して、異種原子や分子を混合することで、対象の分子の電子状態を変調することを指す。構造と物性の相関性の強い有機半導体は試料の構造により電子状態が大きく変化する。そのため、異種原子を混入させたドーピングした有機半導体は構造不均一性が生じることに伴い、研究グループによって異なる電子物性の実験結果が報告されてきた。本研究では、有機半導体分子膜のドーピングに関して、3つのよく定義された系を対象として、分子内部からドーピングする「内包ドーピング」、ドーパントを化学結合により新たに導入する「外接ドーピング」、金属との界面における電荷移動を利用した「表面ドーピング」の3つの異なるドーピング手法を適用した系を対象に研究を行った。これらの系のドーピングに伴う電子状態変化と微視的構造変化を計測することで、有機半導体のドーピング機構を包括的に理解することを目的とした。

まず、 C_{60} の Li^+ 内包ドーピングの影響を調べた。 Li^+ の内包ドーピングにより、 Li^+C_{60} の非占有準位のエネルギーが低下していることが STM 計測と DFT 計算から明瞭に示された。このとき特に、 Li^+ の位置に敏感な SAMO (Super Atomic Molecular Orbital) の空間分布の計測結果と DFT 計算と比較することにより、 C_{60} 内部の Li^+ の位置を決定することができた。本研究により内包ドーピングによる SAMO のエネルギー安定化とその空間分布を実験的に確認することができたが、これは今後の SAMO を用いた新たなエレクトロニクス開拓に有用である。

次に、GNR (Graphene Nano Ribbon) の側鎖導入によるドーピングを研究した。ここでは欠陥構造や縮合した構造のないよく規定されたシアノ基を導入したカイラル GNR (CN-chGNR) を作製できたので、これを研究対象とした。CN 基のドーピングに伴い、GNR の伝導帯と価電子帯は高束縛エネルギーへシフトし、そのバンドギャップは増大した。これは CN 基に由来する分極が原因であると考えられる。さらに、CN-chGNR に Fe を添加したところ、添加量が増加するにつれて、伝導帯のエネルギーが低下し、バンドギャップが減少した。これは Fe から CN-chGNR への電荷移動に由来すると考えられるが、その効果は Fe ドープしたエッジ付近に局在することがわかった。以上の結果は、GNR の外接ドーピングにおけるドーピング効果の局在性の存在を示唆するものであり、GNR 全体の電子状態変調を行うための重要な注意点を指摘した。

さらに、フタロシアニン分子(Pc)による表面ドーピングの効果について調べた。ここでは、表面ドーピングが表面超伝導体の転移温度に与える影響に特に着目した。表面超伝導体 $\text{Si}-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ 上に CuPc を吸着させることにより、CuPc が $\text{Si}-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ から電子を引き寄せる(表面ドーピング)ことで、 $\text{Si}-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ の超伝導転移温度が 0.2 K 上昇した。一方で、さらにアクセプタ性の強い F_{16}CuPc を吸着させた場合、 $\text{Si}-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ の超伝導転移温度が 1.0 K 低下した。光電子分光や DFT 計算からは、両分子による $\text{Si}-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ へのホールの移動量は同程度であった。一方で、STM 計測によると両分子の吸着形態はやや異なっており、CuPc は平面吸着、 F_{16}CuPc では傾斜吸着形態をとることが明らかとなった。このことから吸着形態の違いにより、 F_{16}CuPc では分子側鎖のスピン磁気モーメントと基板のクーパー対の交換相互作用が生じた結果、転移温度が減少に転じたものと解釈することができる。以上の結果は、表面超伝導体へのドーピングは、分子の電子状態のみならず吸着形態にも強く依存されることを示している。

本研究ではよく規定された均一な系を作製し、ナノレベルの構造計測と電子状態計測を行った。その結果、分子に電荷移動を伴う比較的強いドーピングが施された場合、非占有準位のエネルギーや軌道の空間分布が大きく変調された。また、有機半導体ではドーピングの効果が局在していることから、ドーパントの吸着位置や、わずかな吸着形態の違いが系の電子状態に重大な影響を与えることが明らかとなった。これらの研究成果はマクロレベルの計測では解明できないドーピングの機構が、ナノレベルで計測することで初めて明らかになったものであり、本研究によって自己組織化的に原子レベルで均一な構造を形成する系を用いてドーピング機構を調べることの重要性が示された。

目次

1 章 研究背景.....	1
1 節 C_{60} への Li^+ 内包ドーピング.....	3
1 項 Li^+C_{60} の電子物性.....	3
2 項 C_{60} の超原子分子軌道.....	5
2 節 グラフェンナノリボン(GNR)への外接ドーピング.....	7
3 節 表面ドーピング.....	11
2 章 計測原理.....	15
1 節 走査トンネル顕微鏡.....	15
1 項 計測原理.....	15
2 項 1次元のトンネル障壁.....	15
3 項 3次元のトンネル障壁 Simmons の理論.....	17
4 項 Tersoff-Hamman の理論.....	26
5 項 計測法.....	28
2 節 紫外光電子分光法.....	29
1 項 角度分解光電子分光.....	30
2 項 仕事関数計測.....	31
3 項 光電子分光法の表面敏感性.....	32
3 節 四端子電気伝導計測.....	33
3 章 実験装置.....	35
1 節 STM 装置.....	35
1 項 STM 装置構成.....	35
2 項 準備室.....	35
3 項 処理室.....	36
4 項 観測室.....	36
5 項 試料ホルダー、探針ホルダー.....	36
6 項 STM 装置.....	38
7 項 STM ヘッド.....	38
8 項 制御部分.....	40

9 項	データ処理ユニット.....	40
2 節	除震装置.....	40
3 節	Ar ⁺ スパッタ装置.....	41
4 節	蒸着源.....	41
5 節	水晶振動子膜厚計.....	42
6 節	UPS 計測装置.....	43
7 節	電気伝導計測装置.....	43
4 章	C ₆₀ への内包ドーピング.....	45
1 節	研究背景.....	45
2 節	実験方法.....	45
3 節	試料準備.....	46
1 項	Cu(111)基板.....	46
2 項	加熱前 Li ⁺ @C ₆₀ [PF ₆ ⁻].....	46
4 節	加熱後 Li ⁺ @C ₆₀ [PF ₆ ⁻].....	48
5 節	DFT 計算 Li ⁺ @C ₆₀ / Cu(111).....	48
3 項	HOMO LUMO+1.....	51
4 項	s-SAMO.....	52
5 項	p _z -SAMO.....	52
6 節	加熱前 Li ⁺ @C ₆₀ [NTf ₂ ⁻].....	53
7 節	加熱後 Li ⁺ @C ₆₀ [NTf ₂ ⁻].....	55
	まとめ.....	56
5 章	グラフェンナノリボンの外接ドーピング.....	57
1 節	研究背景.....	57
2 節	実験方法.....	57
3 節	実験結果 CN-chGNRs/ Au(111).....	58
1 項	Au(111)基板.....	58
2 項	DBBN-CN/ Au(111)の低温 STM 像.....	59
3 項	CN-chGNRs/ Au(111) STM 計測.....	61
4 項	CN-chGNRs/ Au(111) 電子状態計測.....	64
4 節	FeBr ₂ 蒸着後 STM.....	66

1 項	CN-chGNRs/ Au(111) FeBr ₂ 蒸着 STM 像.....	66
2 項	CN-chGNRs/ Au(111) FeBr ₂ 蒸着 加熱後 STM 像.....	67
5 節	Fe-CN-chGNRs/ Au(111) STM 像.....	69
	まとめ.....	72
6 章	フタロシアニン分子の表面ドーピング.....	74
1 節	研究背景.....	74
2 節	試料.....	74
1 項	Si(111)基板.....	74
2 項	In インゴット.....	74
3 項	CuPc, F ₁₆ CuPc.....	75
3 節	試料作製.....	75
1 項	Si(111)基板の清浄化.....	75
2 項	Si-(7×3)-In の作製.....	76
3 項	CuPc, F ₁₆ CuPc の蒸着.....	76
4 節	構造計測.....	76
1 項	Si(111)-(7×7)の STM 像.....	76
2 項	Si-(7×3)-In 表面の評価.....	78
3 項	CuPc 単分子層の STM 像.....	82
4 項	F ₁₆ CuPc 単分子層の STM 像.....	83
5 節	電気伝導計測.....	85
6 節	電子状態計測.....	86
7 節	DFT 計算.....	91
	まとめ.....	94
7 章	総括.....	96
8 章	参考文献.....	98
9 章	謝辞.....	107

1章 研究背景

マイクロエレクトロニクスに用いられる電界効果トランジスタ(FET)は単結晶や多結晶 Si などの無機半導体を用いて作製される。Si は高移動度、低コスト、低消費電力などの利点を有するために広い範囲で用いられている一方で、柔軟性、印刷などの特性が必要な分野には適していない。それらの部分を補完する新たな基板技術として有機エレクトロニクスが注目を集めている。有機エレクトロニクスは材料のほとんどを π 共役系を有する炭素原子をベースにできており、柔軟性のある材料や透明な基板に容易に成膜することができる。このような有機エレクトロニクスの主な欠点は、シリコンなどの無機結晶性半導体に比べて移動度が非常に低いため、デバイスの速度が制限されてしまう点である。

このような有機半導体を用いたデバイスの性能を向上するための手法としてドーピングが挙げられる。ドーピングとは対象とする有機分子に対して、異種原子や分子を混入することで、対象の分子の電子状態を変調することを指す。ドーピングを有機半導体に施すことにより、移動度の向上のみならず、電気伝導度の向上、エネルギーアライメントの制御が可能となる。このようなドーピングの手法は主に、異種の有機半導体分子を用いた分子ドーピングの手法と異種原子を用いた原子ドーピングの手法に分けられる。

分子ドーピングの手法では従来は2種類の分子を混ぜることで分子間のキャリア移動によりフリーキャリアを生成することが可能となる。これまでにフタロシアニン分子に対してオルト-クロラニル[1]、テトラシアノ-キノジメタン (TCNQ) またはジシアノ-ジクロロキノン (DDQ) [2,3]のような有機アクセプタ分子によってドーピングが施されてきた。しかし、これらのドーパントは以下に示す原子ドーピングに比べてドーピングによる電子状態変調の効果が小さいことが知られている。

一方で、Picene への K ドーピングに代表されるような原子ドーピングの手法では、超伝導の発現などやエネルギー準位への変調など電子状態を大きく変えることが可能となる [4-9]。しかし、超伝導転移の発現やその電子状態には疑問が呈されている。これは K ドーピングに伴う試料の不均一性による再現性の低さのためである。構造と物性の相関性の強い有機半導体は試料の構造により電子状態が大きく異なる。そのため、異種原子を混入させたドーピングした有機半導体は構造が不均一であり、研究グループによって異なる電子物性の実験

結果が報告されてきた。

これらの有機半導体のドーピング過程の微視的な理解は、極めて乏しく、ドーピングが電荷キャリア密度やフェルミ準位などの半導体の重要な特性やデバイス性能に与える影響については、体系的な研究が不足している [3,10]。これは特に、微視的な観点での有機半導体のドーピング機構の理解が不足していることに由来する。有機分子へのドーピングでは、ドーパントは分子の周囲に存在し、比較的多くの原子・分子ドーパントが必要となる。そのため、ドーピングにより、分子の構造そのものや、分子結晶の配置に容易に乱れが生じる。構造物性相関が非常に強い有機半導体においては、このような構造変調は電子状態に大きな影響を与える。このことは無機半導体のドーピングと大きく異なり、有機半導体のドーピングでは微視的構造の理解が特に求められる所以である。しかし、有機材料の微視的構造の観測は難しいため、ドーピングの効果と構造変化を結び付けた実験報告が非常に少なく、ドーピングによる電子物性制御はいまだに確立していない[3,10]。

このようなドーピングに関する微視的研究を行う上では、よく規定された構造のモデル系を対象とし、ドーピングによる微視的構造と電子状態の変化の相関を計測することが重要である。本研究では、フラーレンの内包ドーピング、グラフェンナノリボンの外接ドーピング、フタロシアニンの表面ドーピングの三つの異なるドーピング現象を対象とした(図 1-1)。内包ドーピングではフラーレン内部にドーパントを導入した際のフラーレンの電子状態変調を計測する。また、グラフェンナノリボンの外接ドーピングではドーパントを外部から導入し、化学結合により強いドーピングによる電子状態変調を行う。そして、表面ドーピングでは分子と金属基板との界面における弱い電荷移動を利用したドーピングを行う。いずれもよく規定された均一構造を有する分子膜を対象とし、ドーピングに伴う系の電子状態変化と微視的構造変化の両者を計測することでドーピングのメカニズムを明らかにすることを目的として研究を行った。

有機半導体への電子ドーピング

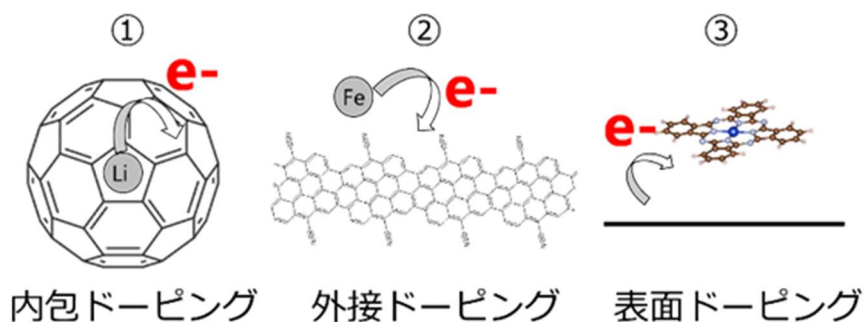


図 1-1 本研究で対象にするドーピング手法

1節 C₆₀ への Li⁺内包ドーピング

1項 Li⁺C₆₀ の電子物性

C₆₀ は数少ない n 型の特性を示す有機半導体材料の一つであり、有機太陽電池などの幅広いデバイスに用いられている。近年、C₆₀ 内部にドーパントを入れる内包ドーピングという手法が注目を集めており、C₆₀ 内部に Li⁺ を内包した構造を有する Li⁺ 内包 C₆₀ (Li⁺@C₆₀) が開発された。Li⁺@C₆₀ は DFT 計算から Li が陽イオンになっており、C₆₀ 自身は中性であることが報告されている [11]。そのことから C₆₀ 自身の特性は維持されている一方で Li⁺ を内包したことで C₆₀ の軌道エネルギー準位の安定化が期待でき、実際に他のグループの DFT 計算や計測から孤立系の Li⁺@C₆₀ の非占有準位のエネルギーが低下することが報告されている(図 1-2) [12,13]。このことから Li⁺@C₆₀ は C₆₀ よりエネルギー準位の深い n 型材料としての応用が期待されている。

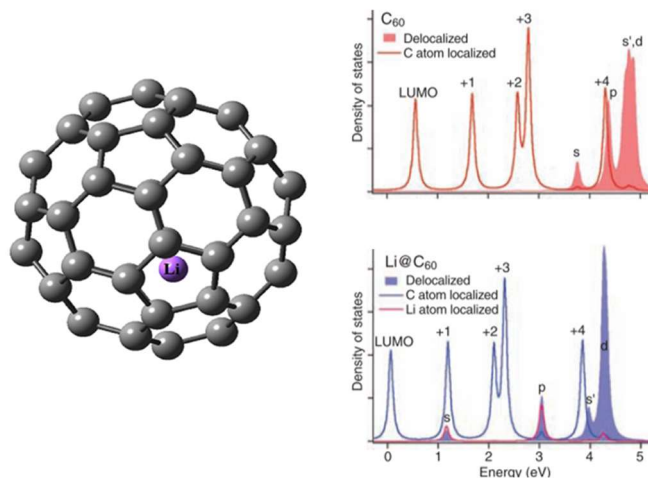


図 1-2 C_{60} と $Li^+@C_{60}$ の SAMO の空間分布とエネルギーの DFT 計算 [12]

これまでにフラーレンに原子や分子を内包させるドーピング手法が研究されてきたが、内包フラーレンの合成収率が低く、反応性が通常のフラーレンよりも高いことから高い純度で大量合成することは困難であった [14-17]。このような中で、金属内包フラーレンを作製する手法としてプラズマシャワーと呼ばれるイオン注入技術を用いた技術が開発された。ここでは $SbCl_6^-$ 、 PF_6^- や Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (NTf_2^-) などの対となるアニオンを用いて塩を形成することで、高純度の $Li^+@C_{60}$ を含む安定な化合物の精製に成功した(図 1-3) [18-20]。 $Li^+@C_{60}[SbCl_6^-]$ は $Li^+@C_{60}$ と $SbCl_6^-$ が 1 : 1 で構成された岩塩型の結晶構造を有する。この結晶内の C_{60} は 99% 以上の内包率を有しており、純度の高い $Li^+@C_{60}$ の結晶が実現された [18]。

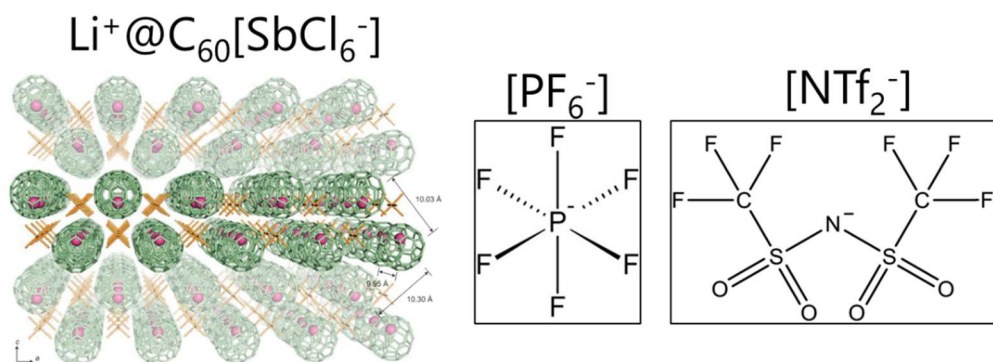


図 1-3 $Li^+@C_{60}[SbCl_6^-]$ の結晶構造と PF_6^- 、 NTf_2^- の構造式 [18]

$\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を高純度で精製可能になったことから、p 型の有機半導体と組み合わせた応用的な研究が行われてきた。これまでの研究では、p 型の分子と組み合わせることで長寿命の励起子の発生 [21] や、椀状の構造を有する Corannulene と組み合わせることで広い吸収波長を有することが報告されている [22]。しかし、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ のデバイスへの応用研究は比較的多く行われている一方で、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の電子物性をはじめとする HOMO や LUMO などのエネルギー準位といった基礎的な電子状態の理解は乏しいのが現状である。そこで本研究では第一の研究目的として $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の分子軌道を評価することを目的とした。

2項 C_{60} の超原子分子軌道

本研究では $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の電子物性のほかに $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ が有する特殊な分子軌道に着目した。一般に分子軌道は炭素原子核からなる分子骨格の周囲に位置しており、分子間を移動する自由電子は空の分子軌道を介して伝導する。近年、分子軌道の中でも超原子分子軌道 (Super Atomic Molecular Orbital: SAMO) と呼ばれる非占有軌道が注目を集めている。SAMO は空間的に大きく広がった軌道であり、グラフェンのイメージポテンシャルに由来する。グラフェンのイメージポテンシャルはグラフェンの上下に浮いており、分子平面と並行方向に広がっている。このようなグラフェンをフラーレン状に丸めた場合、イメージポテンシャルは構成原子ではなく、中空に核を持つような原子状の軌道に変化する。そのため、この空軌道は特に SAMO と呼ばれている [12,23,24]。

フラーレン(C_{60})の分子軌道の DFT 計算(図 1-4)では LUMO は C_{60} の分子骨格近傍に局在している一方で、SAMO は空間的に大きく広がっている。これらの C_{60} の SAMO は電子分布の形から、水素の原子軌道(s, p, d)と関連付けられている。

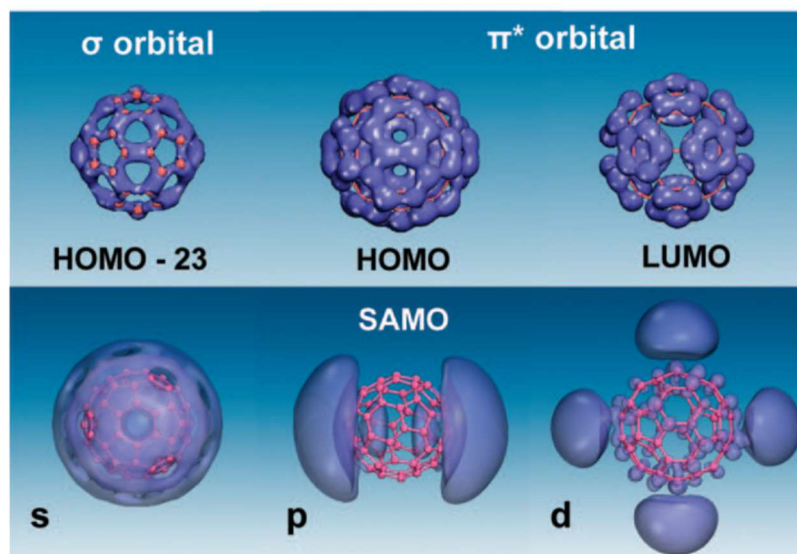


図 1-4 C_{60} の SAMO 軌道の空間分布の DFT 計算 [23]

DFT 計算からこのような空間的に広がった SAMO は隣接する C_{60} の SAMO と重なり合う軌道を形成することが報告されている(図 1-5)[12]。ここでは各バイアスにおける SAMO の空間分布を STM の計測手法の一つの CITS(Current Imaging Tunneling Spectroscopy: CITS)像として計測した(b)-(d)。(a)の通常の STM 像では個々の C_{60} 分子一つ一つが区別されるが、試料に+3.85 V を印加した CITS 像では分子が繋がった像が得られた(b)。これは DFT 計算で示されたように C_{60} の s-SAMO が空間的に重なり合ったためである p_x -SAMO(c)と p_z -SAMO(d)においても DFT 計算と一致する軌道が観察された(e)。このように空間的に広がった SAMO は、角度分解 2 光子光電子分光法 (AR-2PPE) を用いて実験的に計測され、電子の有効質量が $1.4 m_e$ という自由電子的な状態を有することが報告されている。

以上から、SAMO は従来の HOMO、LUMO とは異なる、分子間の新たな伝導経路として期待されている。しかしながら、 C_{60} の SAMO 軌道のエネルギーは、LUMO よりも 3 eV 以上高い位置にあるため、分子間を電子が伝導するためのバンドとしては使うのが困難である。そのため、ドーピングにより分子軌道のエネルギーをコントロールすることが重要となる。そこで Li^+ の存在により $Li^+@C_{60}$ の SAMO のエネルギー準位の低下が期待されているが、 $Li^+@C_{60}$ の SAMO を実空間観測した例はこれまでにない。そこで本研究では第二の研究目的として $Li^+@C_{60}$ の SAMO を STM を用いて実空間観察することを目的

とした。

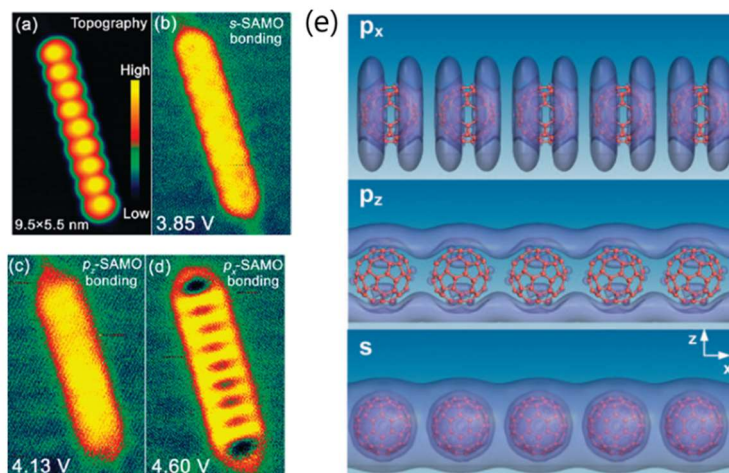


図 1-5 C₆₀ の STM 像と SAMO の DFT 計算結果 [24]

2節 グラフェンナノリボン(GNR)への外接ドーピング

グラフェン(Graphene)は物理的強度や熱伝導率の高さ、ディラックコーンなどの特異な電子物性から注目を集める一方で、バンドギャップがないことが半導体デバイスへの応用を妨げている。グラフェンを細長いリボン状に切り出した構造を有するグラフェンナノリボン(Graphene Nano Ribbon: GNR)はグラフェンの特徴的な二次元構造や電荷移動度などの多くの特性を維持しながら、グラフェンが持たないバンドギャップを有する。このような GNR はデバイス応用が進められており、熱電素子 [25,26]やコンデンサ [27,28]、電池 [29]、光電素子 [30]、トランジスタ [31]や直接集積回路 [32]に至るまで、様々な用途での研究が行われてきた。

GNR はエッジ構造によってアームチェア(Armchair)型とジグザグ(Zigzag)型の 2 種類に分けられ、エッジ構造によって電子状態が大きく変化する(図 1-6)。Armchair のエッジ構造を持つ GNR はディラックコーンに由来した線形の分散が現れ、GNR の幅に依存するバンドギャップを有する。一方で Zigzag 構造を持つ GNR はフェルミ準位近傍に電子状態密度をもつことや Zigzag エッジ近傍にスピン偏極した電子を持つことが報告されている [33,34]。このように GNR はエッジ構造によって電子状態が大きく異なることから、原子レベルでのエッジ構造の制御が必要不可欠である。

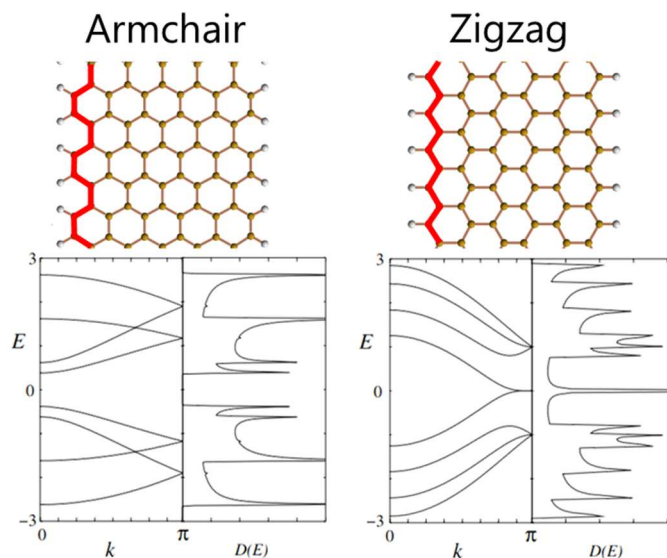


図 1-6 Armchair 型と Zigzag 型 GNR の電子状態の強束縛近似の計算結果 [34]

GNR の電子状態はエッジ構造のみならず、GNR の幅にも影響される。ここでは Armchair のエッジ構造を有する GNR について述べる。Armchair 型の GNR のバンドギャップは GNR の幅の炭素数 N によって 3 種類の式で表すことができる(図 1-7)。ここで t は隣接するカーボン間の Transfer Integral で、グラフェン系では約 3 eV である。これらの式の \cos をテイラー展開することで下の式に変換することができる。ここで W は $W = \frac{\sqrt{3}(N-3)}{2+\sqrt{3}}$ で表される N に比例する数である。従って、グラフェンの Band Gap は GNR の幅 N に反比例する。従って、GNR の電子状態制御には原子レベルでのエッジ構造のみならず GNR の幅の制御も必要となる。

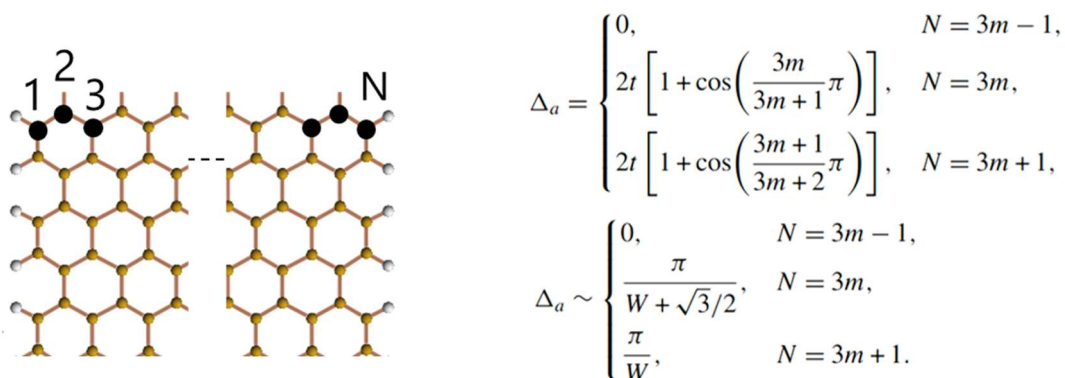


図 1-7 Armchair 型 GNR のバンドギャップの理論式

現在、nm オーダーの幅の GNR の作製手法には主に 2 つあり、カーボンナノチューブ (Carbon Nano Tube: CNT)を開く手法と表面合成の手法がある。しかしながら、前者の手法は均一な直径を有する CNT の作製が困難なことから、切り開かれた GNR の幅も均一性が悪いものであった [35,36]。また、この手法ではエッジ構造の制御が困難なため、GNR の電子物性の制御は困難である。

一方で、後者の表面合成の手法では、前駆体から均一なエッジ構造と幅をもつ GNR を作製することができる(図 1-8) [37]。ここでは基板の触媒効果を用いて前駆体の Br 基を脱離させた後に炭素間結合を形成し、脱水素環化反応により原子レベルで正確な構造の GNR を作製することに成功しており、GNR の構造制御において将来有望な手法であると言える。

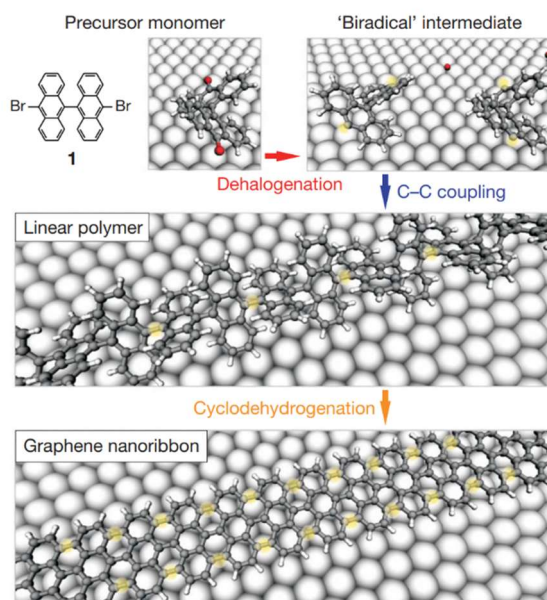


図 1-8 前駆体を用いた GNR の表面合成のモデル図 [37]

表面合成の手法は前駆体の構造を変えることで、様々な幅やエッジ構造を持つ GNR を作製することができる。この手法を用いて多くの種類の原子レベルで制御された構造を有する GNR が作製されてきた [34,38-42]。その中でも近年、前駆体に異種原子や官能基を組み込むことで GNR に化学的なドーピングを施し、電子状態を制御する試みが盛んに行われている。

前駆体に異種原子を組み込む原子ドーピングでは前駆体の炭素原子をホウ素や窒素に置

換することでドーピングを行う [43-48]。この手法では欠陥や縮合した構造のない均一な構造を有する GNR を作製することができる一方、GNR の π 共役が崩れることなどから結果の解釈や電子状態の制御が困難になる。

GNR の側鎖に官能基を導入する官能基ドーピングでは、アミノ(NH₂)基やシアノ(CN)基を前駆体に加えることで GNR へのドーピングが行われてきた [49,50]。CN 基を用いたドーピングでは CN-7-ArmchairGNR が報告されている(図 1-9)[51]。ここの 7 は GNR 幅の炭素数である。GNR のここでは CN ドーピングにより CN 基一つあたり、GNR の価電子帯(VB)と伝導帯(CB)がそれぞれ 0.3 eV ダウンシフトする。しかし、作製した CN-7-Armchair GNR から多くの CN 基が GNR から脱離している。これは Armchair 型の GNR では CN 基が GNR の水素に近い位置にあるため、脱離や縮合が促進されたことが原因である。脱離することで GNR 内の電子状態が不均一になるため、GNR の官能基ドーピングにおいては欠陥や縮合した構造のない均一な構造を有する官能基ドーピングした GNR を作製することが重要となる(図 1-9)。

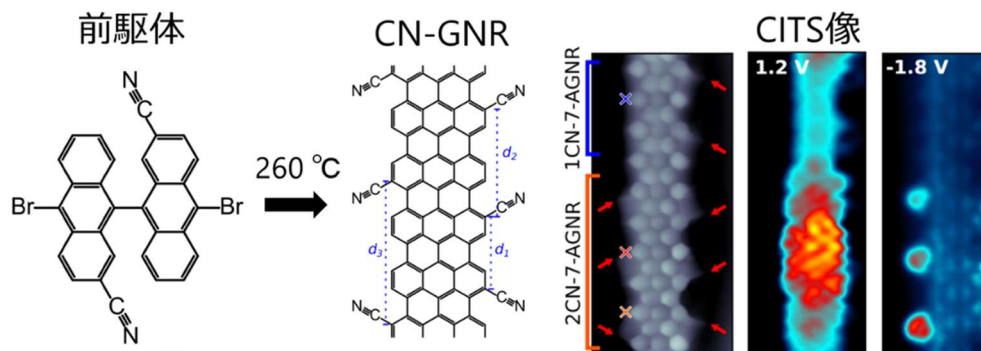


図 1-9 CN 基ドーピングした GNR の作製手順と STM 及び CITS 像 [50]

そこで本研究では先行研究で脱離が報告された Armchair 型の骨格を有する GNR の代わりに Armchair と zigzag を交互に有するカイラル(Chiral)構造の GNR を作製することを試みた。Chiral 構造の GNR は CN 基と水素が離れた構造をもつために、反応過程において官能基が脱離する可能性が低いことが予想される(図 1-10)。また、CN 基は Fe 原子と容易に配位結合を形成することから、作製したシアノ基を有するカイラルグラフェンナノリボン(CN-chGNR)に Fe ドーピングを追加で施し、Fe による外接ドーピングを施した。Fe は CN 基と配位結合することで、より強いドーピングを施すことが可能となる。このように強い化学結合を形成するドーパントを外部から官能基の位置に導入する(外接

ドーピング)を行い、ドーピング前後の構造と電子状態を計測することでGNRの外接ドーピング機構の解明を目指す。

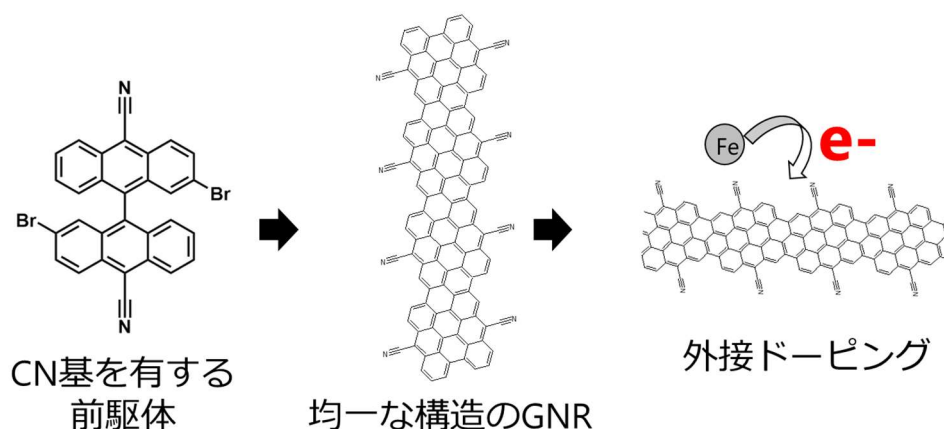


図 1-10 外接ドーピングによる電子状態変調

3節 表面ドーピング

Siをはじめとする無機半導体の強い共有結合と異なり、有機半導体の結晶構造はファンデルワールス力や水素結合などの弱い分子間相互作用を介して維持される。そのため、不純物を混入させるドーピング手法では容易に有機半導体の結晶構造を壊すことで、多くの分子結晶内に欠陥が生じ、デバイスの性能を低下させる。このような不純物を混入させる手法に代わって、非破壊的なドーピング手法として表面領域近傍でドーピングする手法が提案されてきた。この手法は有機半導体分子と金属基板の間の電荷移動を利用する手法であり「表面ドーピング」と呼ばれる [51]。有機半導体と金属基板のフェルミ準位を一致させるための固体/固体表面に生じる電荷移動のプロセスは一般的な物理現象として知られているが、ナノサイズでの電子状態を制御するためのドーピング手法として表面ドーピングを利用することが提案されたのは最近のことである。

表面ドーピングにより界面に基板から分子に電子が移動した電荷移動(Charge Transfer: CT)状態を形成することで、金属電極のフェルミ準位 (E_F) 近傍にギャップ状態密度 (Density of Gap States: DOGS) が生じる。実際にこのような DOGS は金属基板上に蒸着した単層の Diindenoperylene(DIP)の光電子分光計測で確認されている(図 1-11)。DOGS の発生は金属基板と有機分子の界面における一般的な現象であり、特に金属基板に最も隣接する分子層にて顕著に表れる。

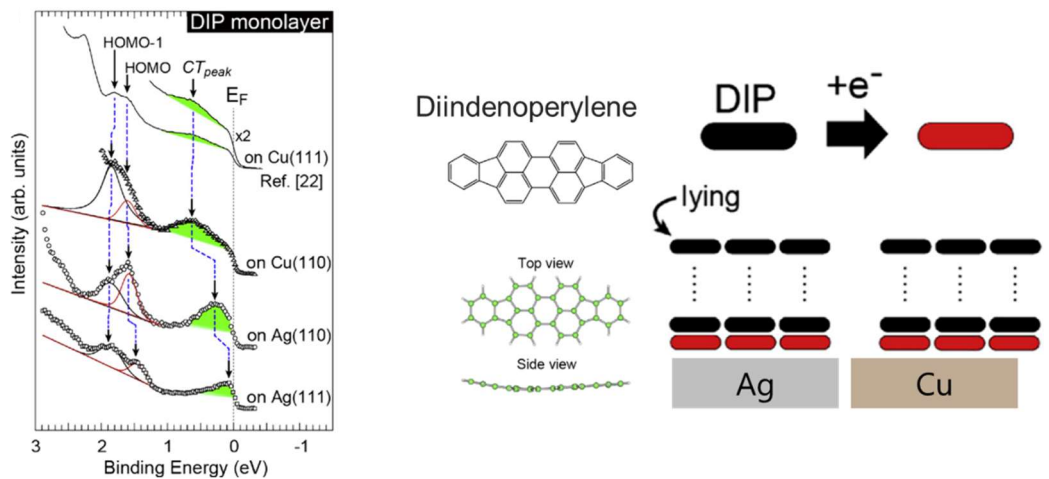


図 1-11 DIP の光電子分光スペクトルと電荷移動の模式図

このような表面ドーピングは基板上に吸着した有機半導体のみならず、基板にも同様に影響を与える。本研究ではこの表面ドーピングの手法を二次元材料の一つの表面超伝導体に適用した。

表面超伝導体はナノレベルの厚さを持つ超伝導体であり、近年の超高真空技術や薄膜作製の技術の進歩に伴い実現された材料の一つである。これらの表面超伝導体の特徴の一つにドーピングが容易で、かつその効果が顕著に現れる点がある。これまでの研究では SrTiO₃ 上の FeSe に代表されるように表面超伝導体の転移温度はドーピングによって大きく上昇する [52]。他にも金属不純物の吸着やインターカレーション [53,54]、ゲート誘起電場を利用した手法などが報告されてきた [55,56]。しかし、表面超伝導体は吸着物により構造が容易に崩れることから、これらの手法はすべての種類の材料に適用できるわけではない。そのため、表面超伝導体の構造を壊さずに超伝導特性を変調するためには表面ドーピングの手法が重要となる。

本研究では、表面超伝導体の一つである Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In に注目する。Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In は Si(111) 結晶表面上の 2 層の In 原子層が作る表面超構造の一種であり、3 K で超伝導転移を示すことが報告されている。この基板は物質材料研究機構の内橋グループから in-situ での電子輸送測定により、試料全体に渡って 3 K で超伝導転移を再現性よく示すことが報告された(図 1-12) [57]。

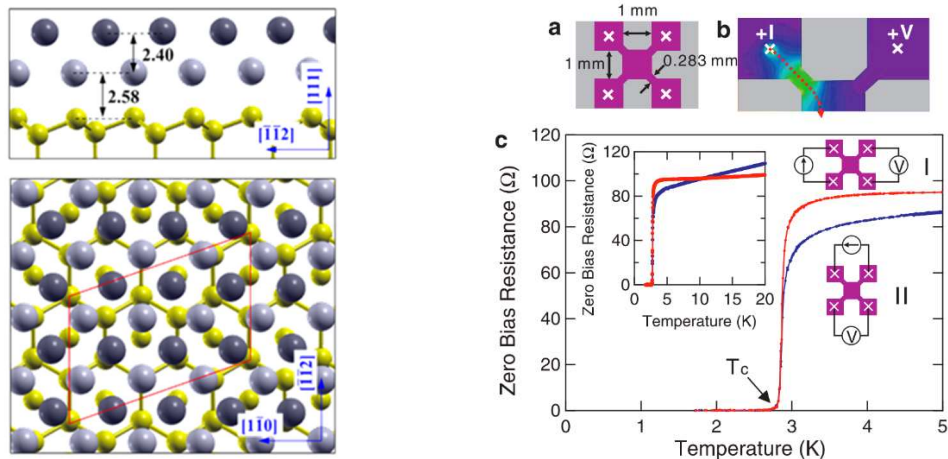


図 1-12 Si(111)- $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -In のモデルと電気伝導計測

最近、この Si(111)- $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -In 表面超構造（以下 SiIn と略す）上に 2 種類の金属フタロシアニン(Pc)を吸着させることで、表面ドーピングにより SiIn の転移温度が上下することが吉澤らによって報告された[58]。SiIn に銅フタロシアニン(CuPc)を吸着させると転移温度が上昇した一方で、マンガンフタロシアニン(MnPc)では転移温度の減少が確認された(図 1-13)。この遷移温度変化のメカニズムは、基板から分子への電子移動による転移温度上昇の効果と、中心の遷移金属に由来するスピン磁気モーメントと基板間の交換相互作用による転移温度低下の 2 つの効果の観点から議論されている。

このように表面超伝導体上に吸着した有機分子は、エネルギーポテンシャルの違いによりキャリアの授受が可能となる[59–61]。その一方で、有機半導体はファンデルワールス力により基板に対して弱く吸着するため、表面超伝導体の構造を壊すことがない[62–64]。従って、有機半導体材料は表面超伝導体のドーパントとして応用できる可能性を秘めた材料である。しかし、吉澤らの研究を除いて有機半導体を表面超伝導体のドーピングに用いた例は殆どなく、転移温度上昇のメカニズムも明らかにされていないのが現状である。

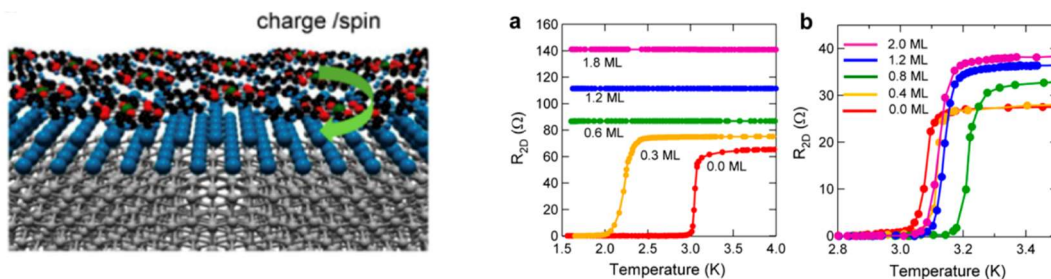


図 1-13 金属 Pc の吸着モデルと電気伝導計測結果

以上のことを踏まえて本研究ではフタロシアニン分子のドーピング効果をより深く理解することを目的とした。ドーパントとして、これまでに転移温度が上昇することが報告されている CuPc と F₁₆CuPc を用いた。F₁₆CuPc は CuPc の水素をフッ素に置換した分子であり、CuPc よりも電気陰性が強く、より強いホールドーパントとして働くことが期待される(図 1-14)。実際に F₁₆CuPc は CuPc よりも HOMO や LUMO が 1 eV 程度深くなっていることが DFT 計算から示されている。その一方で中心の Cu のスピン状態は変わらない [65]。以上のことから、ホールドーピング性能のみが異なる CuPc と F₁₆CuPc を蒸着した際の SiIn の構造と電子状態を詳細に調べることで転移温度上昇の機構解明を目指す。

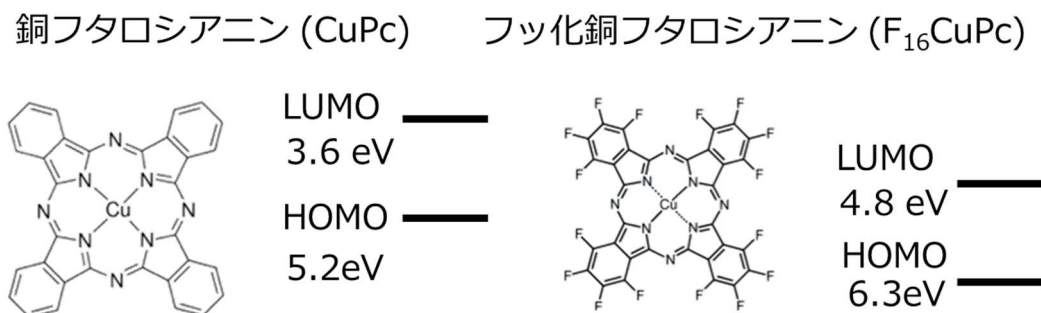


図 1-14 CuPc と F₁₆CuPc の構造式とエネルギー準位

2章 計測原理

1節 走査トンネル顕微鏡

ここでは走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy: STM)について述べる。STM は原子レベルで先鋭化された探針と試料表面間に流れるトンネル電流をプローブして計測を行う。その際に探針-試料間に流れるトンネル電流を一定に保つことで、表面の局所状態密度を原子スケールで計測することができる。STM は 1982 年にスイスの IBM チューリッヒ研究所で Rohrer 氏と Binnig により発明された [66]。両氏は 1986 年に STM 開発の功績によりノーベル物理学賞が授与されている。

1項 計測原理

STM は探針と試料間に±数 mV~数 V のバイアス電圧を印加し、先鋭化した探針を試料表面数 1 nm 程度まで近づけることで表面形状を実空間で計測することのできる装置である。探針と試料表面はポテンシャルエネルギーの障壁があるにも関わらず、探針-試料表面間を電子が量子力学的にトンネルして数 pA~数 nA の電流が流れる。この現象をトンネル効果と呼び、走査トンネル顕微鏡の“トンネル”はこの効果に由来する。このトンネル電流をプローブとして表面を走査することで表面形状を壊すこと無く計測することができる。トンネル電流は探針-試料表面間の距離により指数関数的に変化するために距離に対して敏感であり、STM は表面の局所的情報を原子レベルで検出することができる。

2項 1次元のトンネル障壁

ここでは STM でプローブとして用いるトンネル電流を時間依存しないシュレディンガー方程式の解により検討する [67]。図 2-1 に示すような高さ V の一次元トンネル障壁を質量 m 、エネルギー E の電子がトンネルする場合に、各領域での時間に依存しないシュレディンガー方程式は領域ごとに

$$\text{(領域 1)} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_1}{dz^2} = E\psi_1 \quad (2-1)$$

$$\text{(領域 2)} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_2}{dz^2} + V\psi_2 = E\psi_2 \quad (2-2)$$

$$\text{(領域 3)} \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_3}{dz^2} = E\psi_3 \quad (2-3)$$

と、書くことができる。ここで \hbar は換算プランク定数である。各領域の解は

$$\text{(領域 1)} \quad \psi_1 = Ae^{ikz} + Be^{-ikz} \quad (2-4)$$

$$\text{(領域 2)} \quad \psi_2 = Ce^{ik'z} + De^{-ik'z} \quad (2-5)$$

$$\text{(領域 3)} \quad \psi_3 = Ee^{ikz} \quad (2-6)$$

で表される。ただし、

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad k'^2 = \frac{2m(E-V)}{\hbar^2} \quad (2-7)$$

である。

バリアを通過する際のトンネル確率 T と、バリアに反射される反射確率 R はそれぞれ

$$T = \left| \frac{E}{A} \right|^2, \quad R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 \quad (2-8)$$

である。また、 $Z=0, s$ のとき、それぞれの波動関数が滑らかに連続であることから

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad (2-9)$$

$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0) \quad (2-10)$$

$$\psi_2(s) = \psi_3(s) \quad (2-11)$$

$$\psi_2'(s) = \psi_3'(s) \quad (2-12)$$

から T、R の値はそれぞれ

$$T = \left| \frac{E}{A} \right|^2 = \frac{4k^2k'^2}{4k^2k'^2 + (k^2 + k'^2) \sinh^2 k'z} \quad (2-13)$$

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \frac{(k^2 + k'^2)^2 \sinh^2 k'z}{4k^2k'^2 + (k^2 + k'^2) \sinh^2 k'z} \quad (2-14)$$

となる。T は一次元のトンネル電流を表しており、バリア中の減衰定数 k' が十分に大きい時は

$$\sinh k'z = \frac{e^{k'z} - e^{-k'z}}{2} \cong \frac{e^{k'z}}{2} \quad (2-15)$$

が成り立つ。そのため、透過率 T は距離 z を含む関数に注目すると(2-13)式より

$$T \sim \frac{1}{\sinh^2 k'z} = e^{-2k'z} = e^{-2\frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}z} \quad (2-16)$$

となる。実際に値を代入して計算すると、 $\frac{\sqrt{2m(E-V)}}{\hbar}$ はおよそ $(0.1 \text{ nm})^{-1}$ のオーダーである。従って z が 0.1 nm 変化するとトンネル電流が一桁程度変化することになり、トンネル電流が探針—試料表面間に非常に敏感であることが分かる。

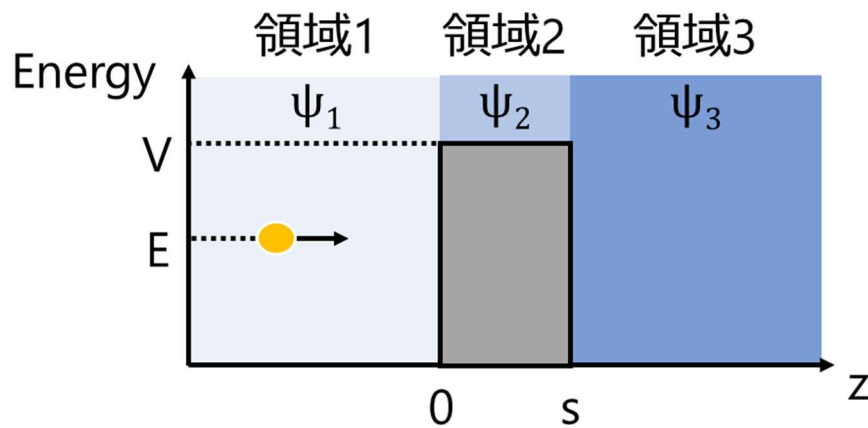


図 2-1 一次元トンネル障壁の模式図

3項 3次元のトンネル障壁 Simmons の理論

前節では簡単のために一次元のトンネル障壁を用いたが、実際の計測は三次元空間で計測されており、ポテンシャル障壁も矩形のように簡単な形で表すことはできない。Simmons らは、低電圧や高電圧領域 [68] と中間領域 [69] でそれぞれ別々の形で扱われていた、三次元の金属—絶縁体—金属のトンネル電流を一つの式で定式化することを行った [70]。この取扱の結果は、トンネル電流の重要な性質をよく記述している。以下にその概要を示す。

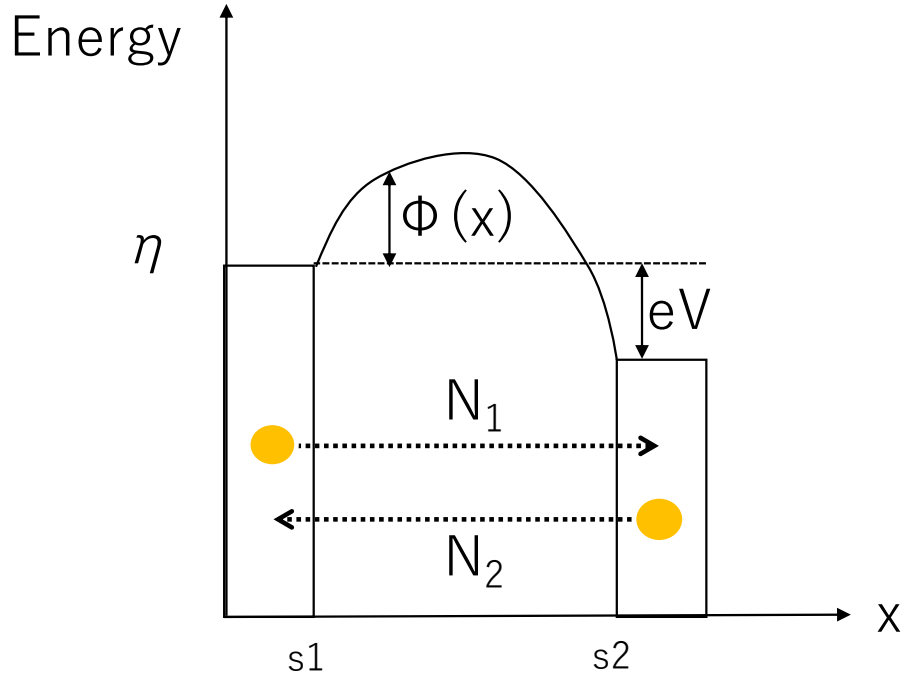


図 2-2 一般的な金属—絶縁体—金属のポテンシャル模式図

ここではバイアス電圧 V により電極間 1 と電極 2 の間に eV のエネルギー差が生じている場合を考える(図 2-2)。WKB 法によると任意のポテンシャル形状 $V(z)$ の障壁のトンネル確率 $D(E_x)$ は

$$D(E_x) = \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{2m(V(x) - E_x)} dx \right\} \quad (2-26)$$

と書くことができる。ここで、 E_x は電子の運動エネルギーである。左から右へトンネルする電子の数を N_1 、右から左へとトンネルする電子の数を N_2 とする。この時、電子数の差 $\Delta N = N_1 - N_2$ が左から右へと流れるトンネル電流に実質的に寄与する。 N_1 の電子の x 方向の速度を v_x とし、トンネル確率を $D(E_x)$ とすると、

$$N_1 = \int_0^{V_M} v_x \cdot n(v_x) \cdot D(E_x) dv_x \quad (2-17)$$

と表すことができる。ここで、 $E_x = \frac{1}{2} m v_x^2$ なので、変数変換を行うと N_1 は

$$N_1 = \frac{1}{m} \int_0^{E_M} n(v_x) \cdot D(E_x) \cdot dE_x \quad (2-18)$$

と書くことができる。ここでの $n(v_x) dv_x$ は単位体積中あたりに含まれる速度 $v_x \sim v_x + dv_x$

の電子の数であり、以下の式で与えられる。

$$n(v_x)dv_xdv_ydv_z = \frac{2m^4}{h^3} f(E)dv_xdv_ydv_z \quad (2-19)$$

ここで $f(E)$ はフェルミ・ディラックの分布関数である。この式から $n(v_x)$ は

$$n(v_x) = \frac{2m^4}{h^3} \iint_{-\infty}^{\infty} f(E) dv_y dv_z = \frac{4\pi m^3}{h^3} \int_0^{\infty} f(E) dE_r \quad (2-20)$$

と表される。最後の式変形には

$$v_r^2 = v_y^2 + v_z^2 \quad (2-21)$$

$$E_r = \frac{mv_r^2}{2} \quad (2-22)$$

の関係式を用いて行った。 $n(v_x)$ を (2-18)式に代入すると

$$N_1 = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{E_M} D(E_x) dE_x \int_0^{\infty} f(E) dE_r \quad (2-23)$$

となる。式(2-23)の前半の積分項はトンネル確率を後半の積分項は粒子のエネルギーごとの分布を表している。同様に V でバイアスされた電極からの電子 N_2 は

$$N_2 = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{E_M} D(E_x) dE_x \int_0^{\infty} f(E + eV) dE_r \quad (2-24)$$

と表される。従って、 $\Delta N = N_1 - N_2$ は

$$\Delta N = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{E_M} D(E_x) dE_x \int_0^{\infty} [f(E) - f(E + eV)] dE_r \quad (2-25)$$

となる。ここで

$$\xi_1 = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{\infty} f(E) E_r \quad (2-26)$$

$$\xi_2 = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{\infty} f(E + eV) E_r \quad (2-27)$$

として、 $\xi = \xi_1 - \xi_2$ とすると式(2-25)は

$$\Delta N = \int_0^{E_M} D(E_x) \xi dE_x \quad (2-28)$$

となる。

図 2-2 の一次元のバリア形状でのポテンシャル形状 $V(x)$ はフェルミレベルからのバリアの高さ $\phi(x)$ を用いて

$$V(z) = \eta + \phi(x) \quad (2-29)$$

と書くことができる。これを用いると図 2-2 のトンネル確率 $D(E_x)$ は

$$D(E_x) = \exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{(\eta + \phi(x) - E_x)} dx \right\} \quad (2-30)$$

となる。 $D(E_x)$ に、トンネル障壁を $\Delta s = s_2 - s_1$ として、平均バリアハイト $\bar{\phi} = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} \phi(z) dx$ を用いて (2-30) 式を変形すると (APPENDIX)

$$D(E_x) \cong \exp \left(-A \sqrt{E_F + \bar{\phi} - E_x} \right) \quad (2-31)$$

となる。ここでは $A = \frac{4\pi\beta\Delta}{h} \sqrt{2m}$ とした。

ここで、温度を 0K と仮定すると、 ξ はフェルミ・ディラックの分布関数から 3 つの領域でそれぞれ異なる解を持ち、

$$\xi = \begin{cases} \frac{4\pi m^2}{h^3} eV & (0 < E_x < \eta - eV) \\ \frac{4\pi m^2}{h^3} (\eta - E_x) & (\eta - eV < E_x < \eta) \\ 0 & (E_x > \eta) \end{cases} \quad (2-32)$$

となる。以上からトンネル電流密度 $J = e\Delta N$ は、式 (2-28) より式 (2-30) と式 (2-32) を踏まえ

$$J = \frac{4\pi m e}{h^3} \left[eV \int_0^{\eta - eV} \exp \left(-A \sqrt{\eta + \bar{\phi} - E_x} \right) dE_x + (\eta - E_x) \int_{\eta - eV}^{\eta} \exp \left(-A \sqrt{\eta + \bar{\phi} - E_x} \right) dE_x \right] \quad (2-33)$$

この式を解き易くするために上記の式を変形し

$$J = \frac{4\pi m e}{h^3} \left[eV \int_0^{\eta - eV} \exp \left(-A \sqrt{\eta + \bar{\phi} - E_x} \right) dE_x - \bar{\phi} \int_{\eta - eV}^{\eta} \exp \left(-A \sqrt{\eta + \bar{\phi} - E_x} \right) dE_x + (\eta + \bar{\phi} - E_x) \int_{\eta - eV}^{\eta} \exp \left(-A \sqrt{\eta + \bar{\phi} - E_x} \right) dE_x \right] \quad (2-34)$$

とする。以下では式(2-34)の項を一つずつ考察していく。式(2-34)の第一項を計算すると

$$\begin{aligned} & \left(\frac{8\pi mV}{h^3}\right) \left(\frac{e}{A}\right)^2 \left\{ A\sqrt{\bar{\phi} + eV} + 1 \right\} \exp\left(-A\sqrt{\bar{\phi} + eV}\right) \\ & - \left(A\sqrt{\bar{\phi} + eV} + 1 \right) \exp\left(-A\sqrt{\bar{\phi} + \eta}\right) \end{aligned} \quad (2-35)$$

となる。ここで第二項は第一項に比べて小さいため無視することができ、 $A\sqrt{\bar{\phi} + eV} \gg 1$ なので

$$\left(\frac{8\pi mVe^2}{h^3 A}\right) \left(\sqrt{\bar{\phi} + eV}\right) \exp\left(-A\sqrt{\bar{\phi} + eV}\right) \quad (2-36)$$

となる。

第二項の計算も第一項の場合と同様に行うと、第二項の積分結果は

$$-\left(\frac{8\pi me}{h^3 A^2}\right) \bar{\phi} \left\{ \left(A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}} + 1\right) \exp\left(-A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right) - \left[A\sqrt{\bar{\phi} + eV} + 1\right] \exp\sqrt{\bar{\phi} + eV} \right\} \quad (2-37)$$

となる。

第三項の計算結果は以下の式を用いて解くことができる。

$$\int z^3 e^{-Az} dz = e^{-Az} \left(\frac{z^3}{A} + \frac{3z^2}{A^2} + \frac{6z}{A^3} + \frac{6}{A^4} \right) \quad (2-38)$$

ここで $z^2 = \eta + \bar{\phi} - E_x$ である式(2-38)の第三項と第四項は最初の二項に比べると無視できるほど小さいため、式(2-34)の第三項は

$$\begin{aligned} & \left(\frac{8\pi me}{h^3 A^2}\right) \left\{ \bar{\phi}^{\frac{3}{2}} \exp\left(-A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right) - \left(\bar{\phi}^{\frac{1}{2}} + eV\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-A\left(\bar{\phi} + eV\right)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \\ & + \left(\frac{8\pi me}{h^3 A}\right) \left(\frac{3}{A}\right) \left\{ \bar{\phi} \exp\left(-A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right) - \left(\bar{\phi} + eV\right) \exp\left[-A\left(\bar{\phi} + eV\right)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \end{aligned} \quad (2-39)$$

となる。

以上より式(2-36)、式(2-37)、式(2-39)をまとめるとトンネル電流密度 J は

$$J = \frac{\left(\frac{e}{2\pi\hbar}\right)}{(\beta\Delta s)^2} \left\{ \bar{\phi} \exp\left(-A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right) - \left(\bar{\phi} + eV\right) \exp\left[-A\left(\bar{\phi} + eV\right)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \quad (2-40)$$

と表せる。この式を以下のように書き直す。

$$J = J_0 \left\{ \bar{\phi} \exp\left(-A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right) - (\bar{\phi} + eV) \exp\left[-A(\bar{\phi} + eV)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \quad (2-41)$$

ここで J_0 は $J_0 = \frac{(\frac{e}{2\pi\hbar})}{(\beta\Delta s)^2}$ である。式(2-41)から電流電圧特性を計測すれば、平均バリア障壁

についての知見が得られることがわかる。

式(2-41)においてバイアス電圧が(a)小さい場合、(b)中間の場合、(c)大きい場合についてそれぞれ考察していく [71]。

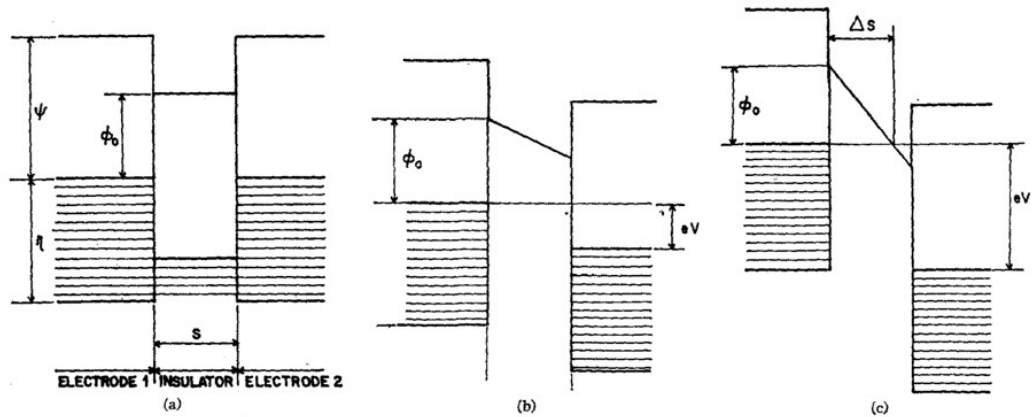


図 2-3 金属—絶縁体—金属のポテンシャル模式図
(a)低バイアス、(b)中バイアス、(c)高バイアス領域

(a)低バイアス領域

図 2-3(a)に示すような V がとても小さい値のとき、すなわちバイアスポテンシャル eV が平均バリアハイトより十分小さい時、 $\bar{\phi} \gg eV$ を用いて

$$J = J_0 \left\{ \bar{\phi} - (\bar{\phi} + eV) \exp\left[-\frac{A(\bar{\phi} + eV)}{2\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}}\right] \right\} \times \exp\left(-A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2-42)$$

となる。ここで、 $\exp\left[-\frac{A(\bar{\phi} + eV)}{2\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}}\right]$ を V で展開し、 V^2 以降の項を無視すると

$$J = J_0 \left[\bar{\phi} - (\bar{\phi} + eV) \left(1 - \frac{AeV}{2\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \times \exp\left(-A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2-43)$$

$$= J_0 eV \left(\frac{A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}}{2} - 1 \right) \times \exp\left(-A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right) \quad (2-44)$$

$A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}} \gg 1$ を踏まえると、

$$J = J_L \bar{\phi}^{\frac{1}{2}} V \exp\left(-A\bar{\phi}^{\frac{1}{2}}\right)$$

ここで、 J_L は $J_L = \left(\frac{\sqrt{2m}}{\Delta}\right) \left(\frac{e}{h}\right)^2$ とした。式(2-44)から、低バイアス極限においては、トンネル電流はバイアス電圧に比例する振る舞いを示すことがわかる。また、トンネル電流が平均バリアハイトの平方根の指数関数に依存することが明らかになった。これらの結果は通常のSTMに応用できる。

(b)中バイアス領域

図 2-3(b)に示すような場合のとき、すなわちバイアス電圧 V がある程度大きい時を考える。負バイアスを印可された金属のフェルミ準位の電子の実効的なバリアハイトは $V/2$ だけ低くなり、正バイアスを印可すると $V/2$ だけ高くなる。負バイアスされた場合を考えると、式(2-41)の $\bar{\phi}$ を $\phi_0 - \frac{eV}{2}$ で置き換えて

$$\begin{aligned} J &= J_0 \left\{ \left(\eta - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-A \left(\phi_0 - \frac{eV}{2} \right) \right] - \left(\phi_0 + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-A \left(\phi_0 + \frac{eV}{2} \right) \right] \right\} \\ &= \frac{e}{2\pi h (\beta \Delta s)^2} \left\{ \left(\phi_0 - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\pi\beta\Delta s}{h} \sqrt{2m} \left(\phi_0 - \frac{eV}{2} \right) \right] \right. \\ &\quad \left. - \left(\eta + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\pi\beta\Delta s}{h} \sqrt{2m} \left(\phi_0 + \frac{eV}{2} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (2-45)$$

と表せる。

第二項が小さいことから通常は無視することができ、 $\beta \cong 1$ を用いて実用的には

$$J = \left(\frac{e}{2\pi h s^2} \right) \left\{ \left(\eta - \frac{eV}{2} \right) \exp \left(-\frac{4\pi\Delta s}{h} \sqrt{2m} \left(\phi_0 - \frac{eV}{2} \right) \right) \right\} \quad (2-46)$$

となる。

(c)高バイアス領域

図 2-3(c)に示すような場合のとき、すなわち電圧が高い領域では真空障壁の厚みと平均バリアハイトはそれぞれ

(2-47)

$$\Delta s = \frac{s\phi_0}{eV}, \bar{\phi} = \frac{\phi_0}{2}$$

と表すことができる。これらを用いて式(2-41)を書き換えると

$$J = \left[\frac{2e^3 \left(\frac{F}{B}\right)^2}{8\pi h\phi_0} \right] \left[\exp\left(-\frac{4\pi\beta}{eF} \sqrt{m\phi^{\frac{3}{2}}}\right) - \left(1 + \frac{2eV}{\phi_0}\right) \times \exp\left(-\frac{4\pi\beta}{eF} \sqrt{m\phi^{\frac{3}{2}} \sqrt{1 + \frac{2eV}{\phi_0}}}\right) \right] \quad (2-48)$$

となる。ここで F は $F = \frac{V}{s}$ で表される電場の強さである。

β の値は APPENDIX より

$$\begin{aligned} \beta &= 1 - \frac{1}{8\bar{f}^2\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} [f(x) - \bar{f}]^2 dx = 1 - \left[\frac{\left(\frac{eV}{s}\right)^2}{8\pi\Delta s} \int_0^{\Delta s = \frac{e\phi_0}{eV}} \frac{\left(\frac{\Delta s}{2} - x\right)^2}{\frac{\phi_0}{2}} dx = 1 - \frac{1}{24} \right] \\ &= \frac{23}{24} \end{aligned} \quad (2-49)$$

従って β は V に依存しないので、電流値 J は

$$J = \frac{2.2e^3 F^2}{8\pi h\phi_0} \left\{ \exp\left(-\frac{8\pi}{2.96\hbar eF} \sqrt{2m\phi^{\frac{3}{2}}}\right) - \left(1 + \frac{2eV}{\phi_0}\right) \exp\left(-\frac{8\pi}{2.96\hbar eF} \sqrt{2m\phi^{\frac{3}{2}}}\right) \left(1 + \frac{2eV}{\phi_0}\right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (2-50)$$

となる。ここで、電極2のフェルミ準位は電極1の伝導体の底に存在する。このような状況下では電極1にトンネルすることはできない。一方で、電極1から電極2へは電極2の状態が空のため、トンネルすることができる。そのため、 eV が ϕ_0 よりも大きいような状況下では

$$J = \frac{2.2e^3 F^2}{8\pi h\phi_0} \left\{ \exp\left(-\frac{8\pi}{2.96\hbar eF} \sqrt{2m\phi^{\frac{3}{2}}}\right) \right\} \quad (2-51)$$

となる。これは電解放射電流を表すファラー・ノルドハイムの式である [72]。

APPENDIX

任意の関数 $f(x)$ を $1/2$ 乗した関数を s_1 から s_2 において積分することを考える。これを式で表すと

$$\int_{s_1}^{s_2} f^{\frac{1}{2}}(x) dx \tag{2-52}$$

となる。 $\bar{f} = \frac{1}{\Delta s} \int f(x)$ と定義すると

$$\int_{s_1}^{s_2} f^{\frac{1}{2}}(x) dx = \bar{f}^{\frac{1}{2}} \int_{s_1}^{s_2} \left\{ 1 + \frac{[f(x) - \bar{f}]}{\bar{f}} \right\}^{\frac{1}{2}} dx \tag{2-53}$$

と書くことができる。ここで $\frac{[f(x) - \bar{f}]}{\bar{f}}$ の項を展開し、三次以降の項を無視すると

$$\int_{s_1}^{s_2} f^{\frac{1}{2}}(x) dx = \bar{f}^{\frac{1}{2}} \int_{s_1}^{s_2} \left\{ 1 + \frac{[f(x) - \bar{f}]}{2\bar{f}} - \frac{[f(x) - \bar{f}]^2}{8\bar{f}^2} \right\} dx \tag{2-54}$$

となる。ここで定義より $\bar{f} = \frac{1}{\Delta s} \int f(x)$ を用いて

$$\begin{aligned} \int_{s_1}^{s_2} f^{\frac{1}{2}}(x) dx &= \bar{f}^{\frac{1}{2}} \int_{s_1}^{s_2} \left\{ 1 - \frac{[f(x) - \bar{f}]^2}{8\bar{f}^2} \right\} dx \cong \bar{f}^{\frac{1}{2}} \Delta s \left\{ 1 - \frac{1}{8\bar{f}^2} \int_{s_1}^{s_2} [f(x) - \bar{f}]^2 dx \right\} \\ &= \beta \bar{f} \Delta s \end{aligned} \tag{2-55}$$

ここでは $\Delta s = s_2 - s_1$ 、 $\beta = 1 - \frac{1}{8\bar{f}^2} \int_{s_1}^{s_2} [f(x) - \bar{f}]^2 dx$ とした。一般的に $1 \gg \frac{1}{8\bar{f}^2} \int_{s_1}^{s_2} [f(x) - \bar{f}]^2 dx$ なので、 $\beta \cong 1$ となるため、式(2-55)は

$$\int_{s_1}^{s_2} f^{\frac{1}{2}}(x) dx = \bar{f} \Delta s \tag{2-56}$$

となる。

4項 Tersoff-Hamman の理論

図 2-4 に Tersoff と Hamman の理論に基づく探針のモデルを示す [73]。ここでは探針の波動関数として球面波を、表面の波動関数として平面波を用いることで、トンネル電流を計算している。Bardeen 遷移行列要素を用いて探針を電極 μ 、試料表面を電極 ν として扱う。探針を曲率半径 R の球であると仮定したとき、電極 μ と電極 ν の間に流れるトンネル電流 I は

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2-57)$$

と書くことができる。 $f(E)$ はフェルミ・ディラックの分布関数、 $|M_{\mu\nu}|$ は遷移行列要素である。ここでは電極 μ の μ 状態の電子(エネルギー E_μ)の電子が、電極 ν の ν 状態の電子(エネルギー E_ν)の状態に遷移する場合を考える。

実験は室温かつ低バイアスの領域で行われることから、低バイアスと低温の極限をとることで上記の式は

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (2-58)$$

と書き表せる。ここで E_F はフェルミ準位である。ここでバーディーン理論によると遷移行列要素 $M_{\mu\nu}$ は以下のように計算できることが知られている [74]。

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu \nabla \psi_\nu^* - \psi_\nu \nabla \psi_\mu^*) \quad (2-59)$$

ここで、 ψ_μ は探針の波動関数、 ψ_ν は試料表面の波動関数を表す。ここで、 $M_{\mu\nu}$ を評価するために試料表面の波動関数 ψ_ν と探針の波動関数 ψ_μ を求める。

$$\psi_\nu = \sqrt{\frac{1}{\Omega_s}} \sum_{\vec{G}} a_G \exp[-\sqrt{(k^2 + |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2)z}] \times \exp[i(\vec{k}_\parallel + \vec{G}) \cdot \vec{x}] \quad (2-60)$$

ここで Ω_s は試料の体積、 k は $k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$ となる真空中での減衰定数、 ϕ は試料表面の仕事関数、 \vec{k}_\parallel は試料表面のブロッホ波の波数、 \vec{G} は試料表面の逆格子ベクトルである。探針の波動関数 ψ_μ は球面波の形で表すことができ、

$$\psi_\mu = \sqrt{\frac{1}{\Omega_t}} c_t k R e^{kR} \frac{e^{-k|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{k|\vec{r}-\vec{r}_0|} \quad (2-61)$$

となる。ここで、 Ω_t は探針の体積、 R は探針の半径、 c_t は規格化因子である。ここでは簡単のため、探針と試料表面の仕事関数を同一とみなしている。この式を

$$\frac{e^{-kr}}{kr} = \int d^2q b(\vec{q}) \exp\left[-\sqrt{k^2 + q^2}|z|\right] \times \exp(i\vec{q} \cdot \vec{x}) \quad (2-62)$$

$$b(\vec{q}) = \frac{1}{2\pi k^2 \sqrt{1 + \frac{q^2}{k^2}}} \quad (2-63)$$

を用いて式変形を行い、試料表面の波動関数と同様の形に式変形をした後に、(2-59)式に代入すると

$$M_{\mu\nu} = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) 4\pi k^{-1} \Omega_t^{-\frac{1}{2}} k R e^{kR} \psi_\nu(\vec{r}_0) \quad (2-64)$$

の関係式が得られる。ここで、 \vec{r}_0 は曲率半径の中心座標を表す。これを(2-57)式に代入すると

$$I = \frac{32\pi}{\hbar} e^2 \varphi^2 D_t(E_F) R^2 k^{-4} e^{2kR} \times \sum_\nu |\psi(\vec{r}_0)| \delta(E_\nu - E_F) \quad (2-65)$$

が得られる。ここで $D_t(E_F)$ は探針の状態密度である。ここで重要なのは最後の項である。この項は探針中心位置での表面のフェルミ準位における局所状態密度である。すなわち、トンネル電流は表面の局所状態密度に比例する。つまり、STM像が示す表面の凸凹は表面の電子状態密度分布を表すものであり、必ずしも幾何学的な形状を与えるものではない。ここで示したものはバイアスが十分小さい場合であるが、バイアスを加えた際のSTM像はフェルミ準位からバイアス V までのトンネルが起ころうる状態間の遷移を積算したものとなる。

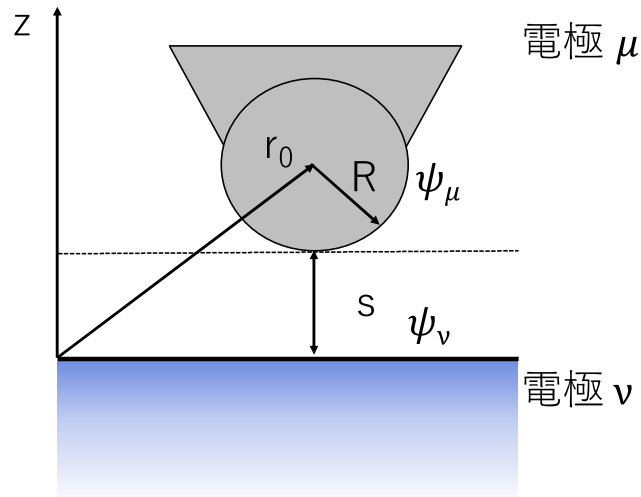


図 2-4 Tersoff と Hamman の理論に基づく探針のモデル

5項 計測法

実際の STM 計測ではピエゾ素子(圧電素子)の先端に導電性の探針を取り付ける。ピエゾ素子は電界による固体の歪みを利用した素子で、これにより 0.1 nm 以下の位置決めが容易に実現できる。前述したように、トンネル電流は試料と探針との距離に依存するため、試料の表面を二次元的に走査することで表面の情報を取得できる。以下に STM で用いられる二つの計測モードについて説明する。

定電流モード(Constant Current Mode)

定電流モードは、トンネル電流が一定に保たれるように探針の高さを制御しながら、試料表面を走査したときの探針の変位を画像化する計測モードである。STM による表面計測法としては最も一般的に用いられている。トンネル電流が一定に保たれるようフィードバックをかけながら走査することにより探針-試料間の距離は一定に保たれる。その際に得られる試料の高さの変位量は z 軸方向のピエゾ素子にかかるフィードバック電圧として取得され、この変位量を直接画像化して表面状態密度の構造に対応した像を取得する。なお、ピエゾ素子に印加されるフィードバック電圧に対して応答が遅れが生じるため、正確な測定を行うためには走査速度に制限がかかる。

定高モード(Constant Height Mode)

定高モードは、探針の高さを固定しながら試料表面を走査してトンネル電流の変化を画像化する計測する計測モードである。定高モードでは定電流モードと異なり、フィードバック制御を行う必要がないため、比較的高速に計測を行うことができる。

また、定高モードでは探針先端を CO で終端し、試料-探針間の距離を近づけることで原子分解能を有する高分解能 STM 像が撮像可能となる。CO が走査対象とのファンデルワールス力により振り子状に振れることで、原子がある位置でトンネル電流の値が大きく変化する。その時の電流値を計測することで分子骨格を撮像することができる分解能を得ることが可能になる。

2節 紫外光電子分光法

ここでは、紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS)について説明する。紫外光電子分光法は、試料の表面に波長の揃った光を当て、放出された電子の運動エネルギーを測定することにより、試料表面の電子状態を調べる手法である。

物質に単色光を当てると、電子がこれを吸収し外部光電効果によって、物質の外部に飛び出してくる。この電子の運動エネルギー分布(縦軸:電子数、横軸:運動エネルギー)が光電子スペクトルである。図 2-5 に UPS の概念図と光電子スペクトルを示す。光電子の運動エネルギー E_{kin} は

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi \quad (2-66)$$

で表される。ここで $h\nu$ は入射した光のエネルギー、 E_b はフェルミ準位 E_F から測定した電子の結合エネルギー、 ϕ は試料の仕事関数である。ここで、 ϕ が既知であれば、波長の揃った光を照射して光電子のエネルギーを測定することで、試料の占有準位の状態密度を調べることができる。

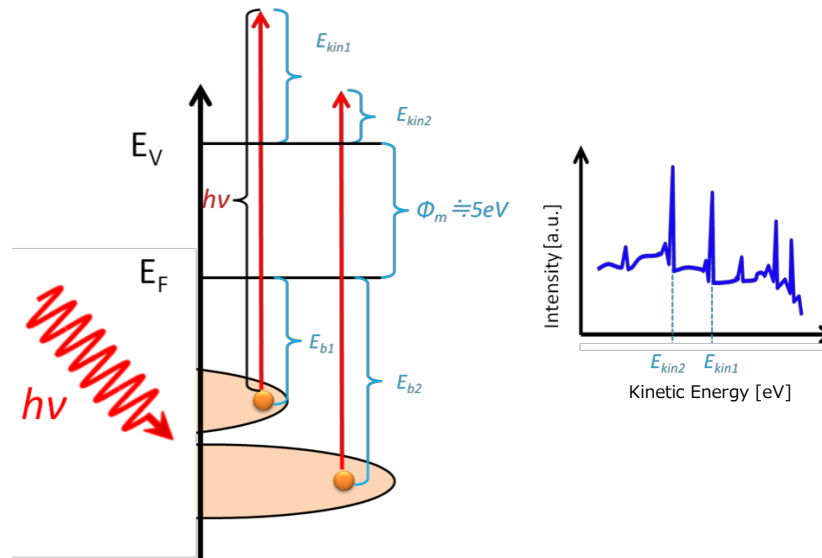


図 2-5 UPS の概念図と光電子スペクトル

1項 角度分解光電子分光

角度分解高電子分光(Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: ARPES)では放出された光電子のエネルギーに加え、光電子が放出された角度も併せて測定する [75]。図 2-6 に ARPES の概略図を示す。放出方向は結晶表面からの放出角度(θ : polar angle)と結晶表面内の角度(ϕ : azimuthal angle)で指定される。

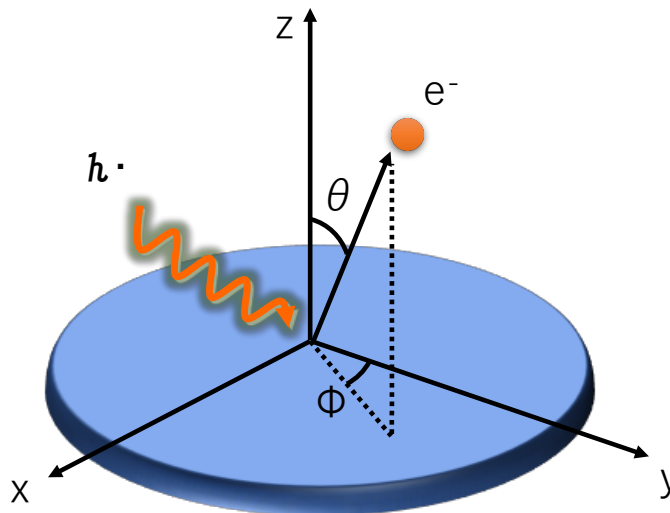


図 2-6 ARPES 計測の概略図

光で励起状態に上がった光電子は、表面のポテンシャルで屈折を受けて真空中に放出さ

れる(図 2-7)。光電子の真空中での運動エネルギーを E_k 、運動量を $p = \hbar k'$ とすると、 $E_k = \frac{p^2}{2m}$ であるから、 $\hbar k' = \sqrt{2mE_k}$ となる。運動量を結晶表面に平行な成分と垂直成分に分解すると、それぞれ運動エネルギーと放出角度(θ)との関係は以下ようになる。

$$\hbar k'_{\parallel} = \sqrt{2mE_k} \sin\theta \quad (2-67)$$

$$\hbar k'_{\perp} = \sqrt{2mE_k} \cos\theta \quad (2-68)$$

ここで注意しなければならないことは図 2-7 に示したように、光電子は結晶表面から脱出する際に表面ポテンシャルにより屈折を受けるので、運動量は保存しない。上記の式から運動量は結晶外に放出された光電子の運動量であり、固体内の電子の運動量と同じではない可能性がある。しかし、結晶表面には並進対象性が存在するため、表面並行方向では運動量は保存する。つまり、

$$\hbar k_{\parallel} = \hbar k'_{\parallel} = \sqrt{2mE_k} \sin\theta \quad (2-69)$$

となり、真空中の光電子の運動エネルギー(E_k)と固体中の電子の運動量($\hbar k_{\parallel}$)の関係を実験的に決定することができることになる。

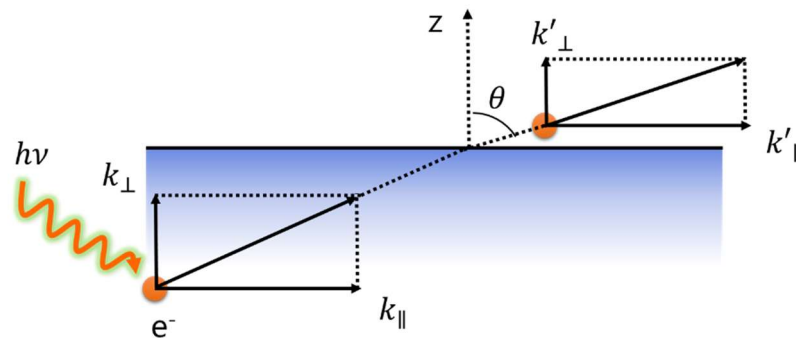


図 2-7 光電子放出の際の運動量保存の模式図

2項 仕事関数計測

光電効果で放出される電子のカットオフを計測することで試料の仕事関数を計測することができる。仕事関数計測の際の電子のエネルギーダイアグラムを図 2-8 に示す [76]。最も高いエネルギーで放出される電子(E_F)はフェルミレベルの電子が仕事関数分のエネルギー障壁を超えて真空中に放出されエネルギー分光器に達するもので、そのエネルギーは $h\nu - \phi$ となる。最もエネルギーの低い電子(E_{cutoff})は、光で励起された後に固体中で散乱されてエネルギーを失い、仕事関数分のエネルギー障壁を超えて真空中に放出されたもの

で、そのエネルギーは限りなくゼロに近い。従って下記の関係式が成り立つ。

$$E_F - E_{cutoff} = h\nu - \phi \quad (2-70)$$

この関係から、光のエネルギー $h\nu$ を一つに固定して、 E_F と E_{cutoff} を測定することで、仕事関数を求めることができる。この計測にはエネルギー分光器にすべての電子が入ることが必要であるが、エネルギー分析機の材料の仕事関数が試料と違っているため、試料から放出された限りなくゼロエネルギーで放出された電子が分析機に入るとは限らない。そのため、実際の測定では試料に負バイアス電圧を印加し、スペクトル右側に並行移動させて試料表面から限りなくゼロエネルギーで放出された電子を分析機に向けてバイアス電圧分加速して確実に分析機に入るようにする。このようにしても、上記の関係式は保たれる。この際、 E_F は $E_F + V$ に変化していることに注意して、この時に計測した E_{cutoff} を E'_{cutoff} とすると

$$\phi = h\nu - (E_F + V - E'_{cutoff}) \quad (2-71)$$

となる。

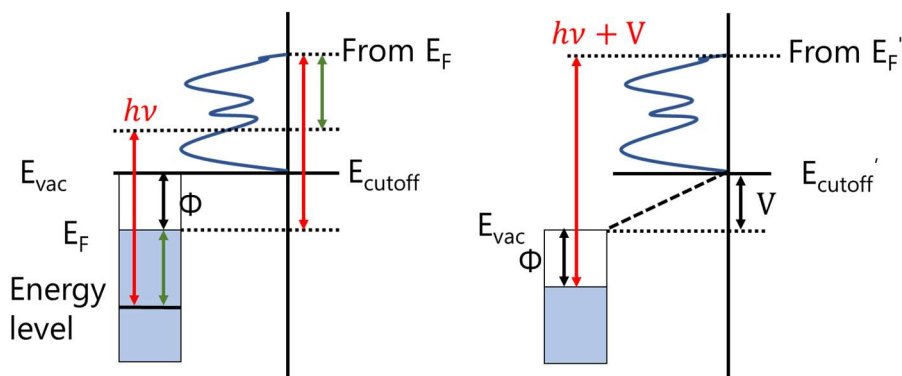


図 2-8 仕事関数計測のエネルギーダイアグラム

3項 光電子分光法の表面敏感性

光電子分光法の表面敏感性は励起された電子の脱出深さが浅いことに起因している。図 2-9 に物質中の電子の平均自由行程について計測した先行研究を示す。ここでは横軸が電子のエネルギー、縦軸が電子の非弾性平均自由行程(脱出深さ)を表している。グラフから電子の脱出深さはエネルギーの関数となっており、30~70eV 近傍で最も脱出深さが浅くなっている。光電子の脱出深さは非常に短く、物質の種類にあまり依存しない。光電子を励起する紫外線は表面から数 100 nm から数 mm は物質中に入り込む。しかし、紫外線で

励起された数 10 eV 程度のエネルギーをもつ光電子は非弾性散乱や弾性散乱によってエネルギーの一部や、方向を変えることで試料に吸収される。このため、電子の脱出深さは 1 nm 程度のもとなる。そのため、表面近傍で発生した光電子のみが、発生したエネルギーを保持して、光電子のピークとして認識される。

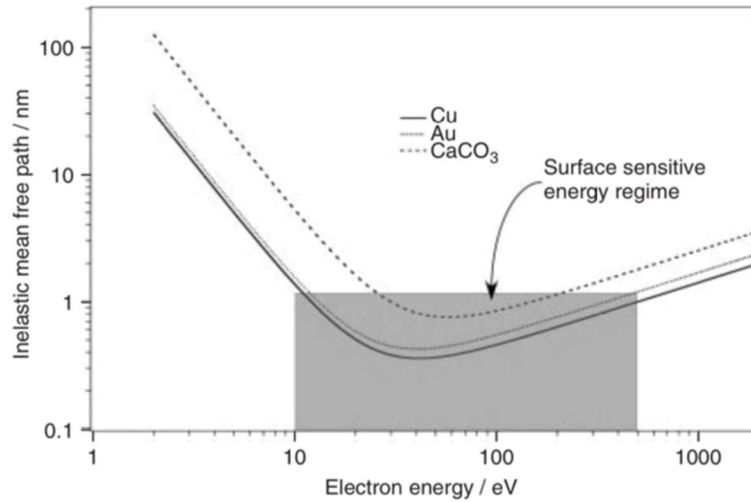


図 2-9 物質中の電子の平均自由行程

3節 四端子電気伝導計測

本研究では試料の電気抵抗を計測するために、真空中での四端子電気伝導計測法を行った。一般的に試料の超伝導転移を計測するには、試料に電極を取り付けて、試料の電気抵抗を計測する必要がある。通常バルク試料の計測では銀ペーストを試料に取り付けて電極にすることが多いが、本計測ではすべての実験を超高真空中で行う必要があるため、この手法は難しい。そこで、本研究では基板上に固定された電極を作製する手法を用いた。図 2-10 に四端子プローブを備えたクライオスタットと装置の模式図を示す [77]。この装置では四端子プローブをサンプルに押し付けることで、電極を固定して接触を取る。この手法では測定する位置を自由に選ぶことはできないが、一度安定した接触が得られれば、温度や磁場といった外部パラメーターを自由に変化させることが可能となる。

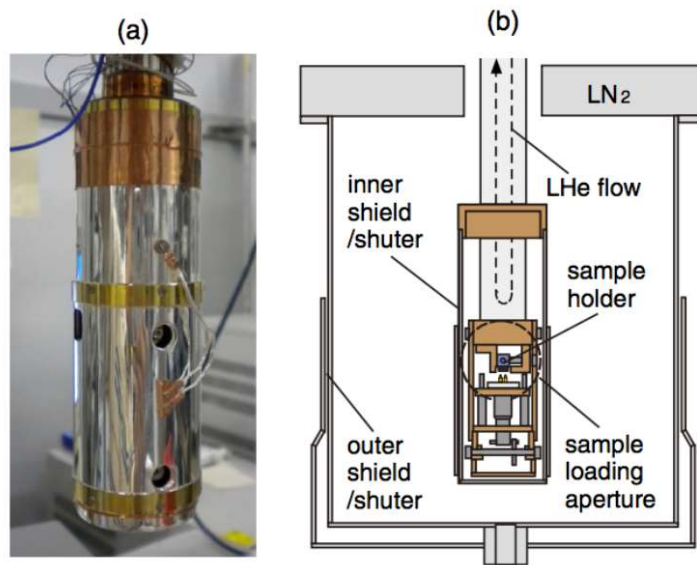


図 2-10 (a)電気伝導計測装置の写真, (b)装置の模式図

3章 実験装置

1節 STM 装置

1項 STM 装置構成

図 3-1 に本研究に用いた室温 STM 装置の概略図を示す。STM 装置は準備室、処理室、観測室の 3 つのチャンバーから構成されており、内部はポンプによって超高真空に保たれている。以下に各チャンバーの構成要素について述べる。

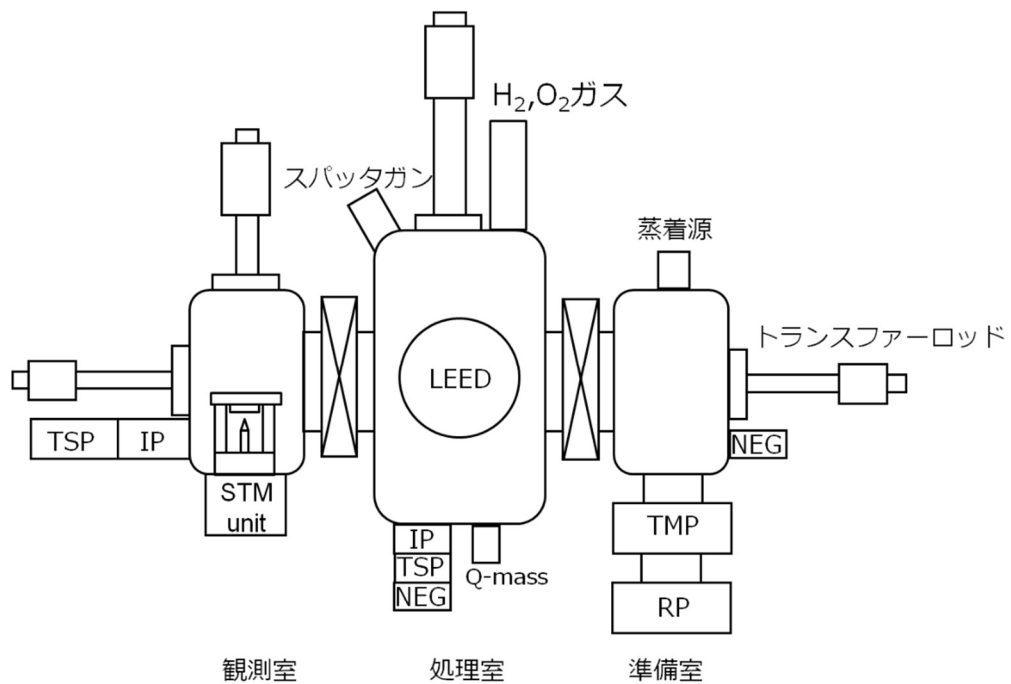


図 3-1 STM 装置の概略図

2項 準備室

準備室はロータリーポンプ(Rotary Pump : RP)、ターボ分子ポンプ(Turbo Molecular Pump : TMP)、NEG(Non-Evaporable Getter)ポンプによって排気されており、有機分子及び金属の蒸着源を備え付けている。大気から真空槽内に試料や探針を導入する際、準備室のみを大気開放することで装置全体を大気に晒す手間を省くことができる。準備室のトランスファーロード先端には一度に試料ホルダーを 4 個、探針を 8 個保管することが可能である。

3項 処理室

処理室はイオンポンプ(Ion Pump: IP)、チタンサブレーションポンプ(Titanium Sublimation Pump: TSP)、NEG ポンプによって排気される。処理室には試料の清浄化を行うための通電加熱機構、酸素暴露機構、スパッタガンが備え付けられている。また、Q-mass が備え付けあり、チャンバー内に存在する原子及び分子の量を原子量ごとに知ることができる。LEED 装置は試料の回折パターンを計測することで試料表面の広範囲の表面構造を評価することができる。

4項 観測室

観測室は IP および TSP によって排気される。備え付けられた STM 装置で試料表面の微視的構造計測を行う。この装置では試料ホルダーを最大で 5 個、探針を 14 個保管することができる。

5項 試料ホルダー、探針ホルダー

半導体試料のホルダーの模式図を図 3-2 に示す。半導体試料のホルダーは 3 つの電極を有し、そのうち 2 つが試料の両端を固定する電極と繋がっている。残りの一つはホルダーと等電位になっている。試料の加熱は電極を介して半導体を通電加熱することで行う。

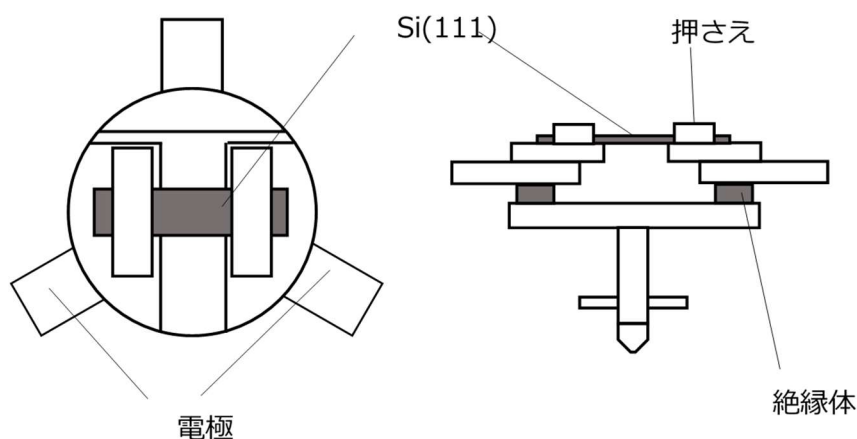


図 3-2 半導体の試料ホルダー模式図

金属の試料ホルダーを図 3-3 に示す。金属の試料ホルダーは 3 つの電極のうち一つがサンプル、残りの 2 つがフィラメントに繋がっている。試料の加熱はフィラメントを通じて

加熱を行い、温度が十分に上がらない場合は試料にプラスのバイアスを印可することでEB(Electron Bombardment)加熱を行う。

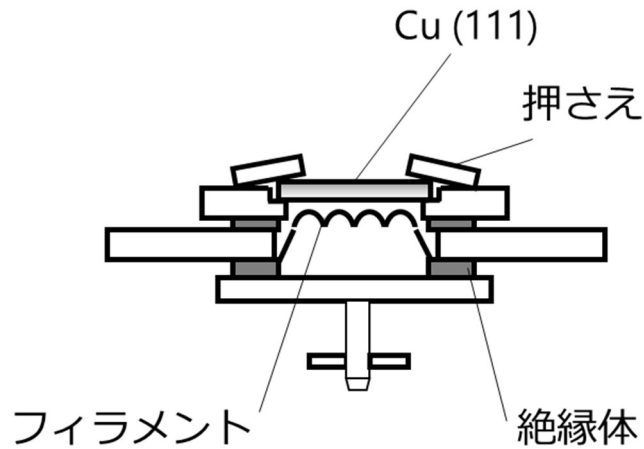


図 3-3 金属の試料ホルダー模式図

試料ホルダーはトランスファーロッドによってチャンバー内に搬送される。トランスファーロッドは図 3-4 に示すような形状をしており、試料ホルダーの背面のつまみを掴むことができる。トランスファーロッドの先端はフレキシブルカップラーで連結されている。

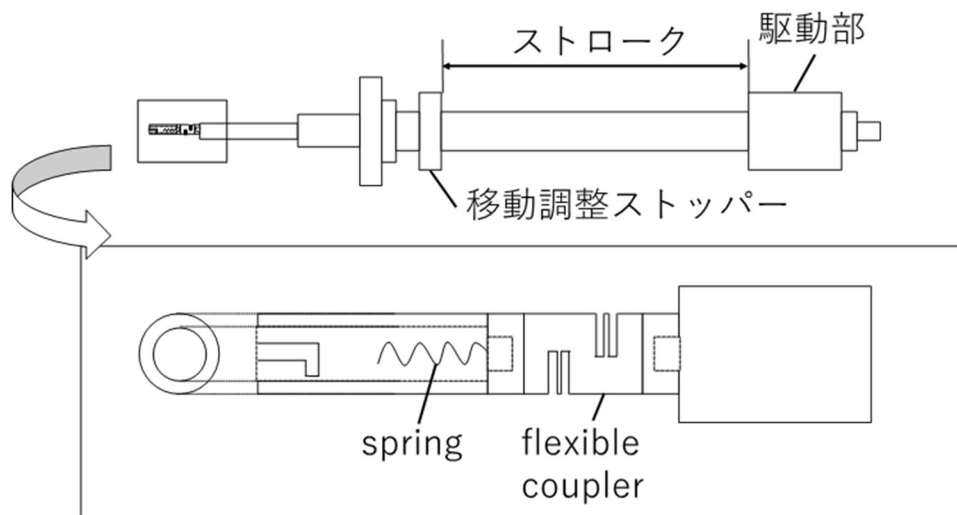


図 3-4 トランスファーロッドと先端模式図

探針は図 3-5 に示す探針ホルダーに取り付けられる。探針は左右からネジで固定されている。STM ヘッドや、チャンバー内の探針ストックへの針ホルダーの固定は、ホルダー下

部のネジにより行う。探針ホルダーはトランスファーロードにより搬送を行う。

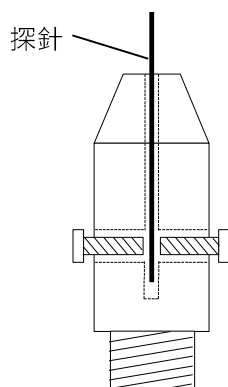


図 3-5 探針ホルダー模式図

6項 STM 装置

本研究では UNISOKU 社製の STM 装置を用いて計測を行った。図 3-6 に STM の定電流モードのブロック図を示す。STM 装置は STM ユニット、制御部分、データ処理部分、除震装置から構成されている。トンネル電流がプリアンプを通して STM コントローラーに出力され、その際のフィードバック電圧を画像化することで表面形状を得ることができる。

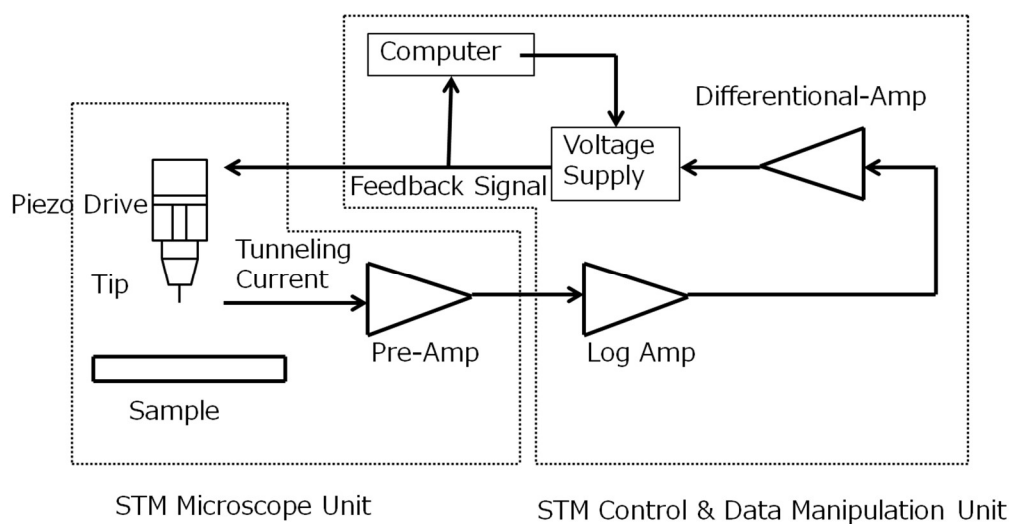


図 3-6 STM 定電流モードのブロック図

7項 STM ヘッド

STM ヘッドの概略図を図 3-7 に示す。STM ヘッドは探針ホルダーマウントが取り付け

られたチューブスキャナー（ピエゾ素子）、試料ホルダーのマウント、及びチューブスキャナーの粗動機構からなる。探針の粗動は、回転導入器を回すことで行う。この際、表面から1 mm 程度までは手動で行い、その後はコンピューター制御のステッピングモーターで回転させる。探針の走査はチューブスキャナーの6つの電極に電圧を印加することで行う。トンネル電流は探針側から検出し、プリアンプへ出力される。バイアス電圧は試料ホルダーマウントの電極により試料側に印加される。STM ヘッドは低周波の振動を軽減するために小さく、硬く作られている。また、高周波の振動を軽減するため、バイトンでできたOリングがSTMヘッドとチャンバーの間に挿入されている。

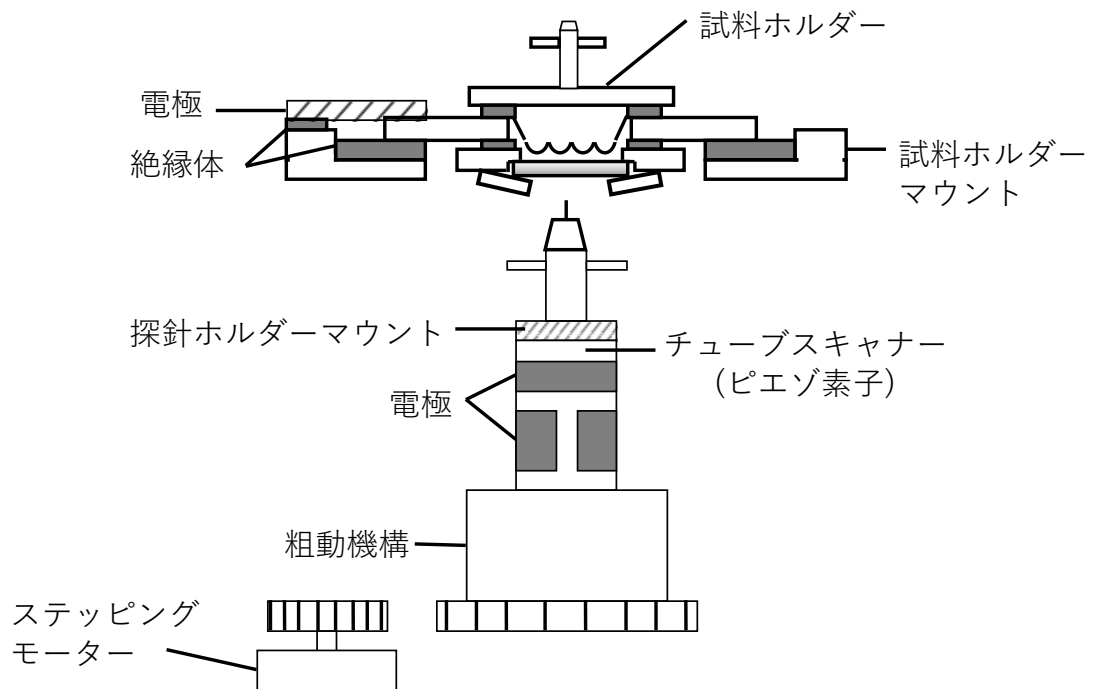


図 3-7 STMヘッドの概略図

図 3-8 に、チューブスキャナー(ピエゾ素子)の概略図を示す。円筒形のピエゾ素子の内面及び外面に6つの電極が取り付けられてあり、XY方向の動きは外面の4つの対向する電極にそれぞれ逆極性の電圧 $\pm V_x$, ($\pm V_y$)を印加することで行う。 V_x , V_y はコンピューターにより制御される。Z方向の走査は外面の電極から印加する電圧 V_{FB} と、内面の電極から印加する電圧 V_c で行う。 V_{FB} と V_c はそれぞれフィードバック回路及びコンピューターが制御するため、Z方向の制御はコンピューターとフィードバック回路の両方で制御できる。

ピエゾ素子の電圧応答は、標準試料のSTM像を計測することにより校正される。本研

究では、表面構造のよく定義された Si(111)7×7 表面を用いて、x, y 方向の校正を行った。本研究で示す STM 像は既に校正されたものを示す。

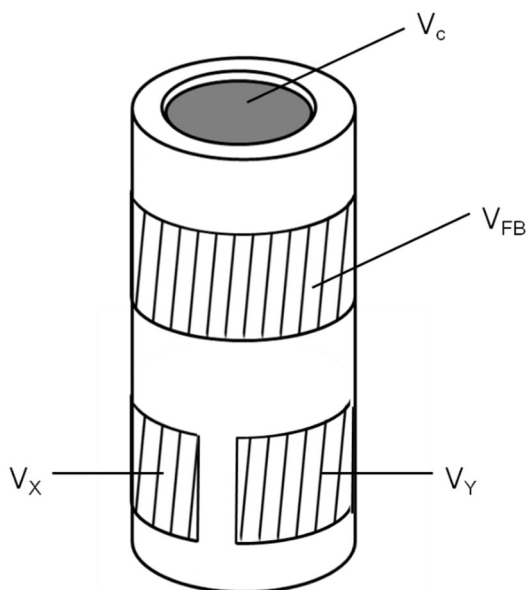


図 3-8 チューブスキャナーの概略図

8項 制御部分

探針で検出されたトンネル電流 I_T は、プリアンプで I/V 変換が行われ、信号が増幅される。プリアンプは RHK Technology 社の IVP-200 を用いた。

9項 データ処理ユニット

コンピューターにより、探針をトンネル電流が検出されるまで試料表面に近づける粗動の制御や、 piezo 素子に印加する電圧の制御、データの取り込み及び処理を行う。

2節 除震装置

トンネル電流は探針-試料間の距離に強く依存するため、外部からの振動伝播を十分に抑制する必要がある。そのためには、装置の共振周波数に注意する必要がある。本 STM 装置を含む真空装置は空気バネ徐震装置の上に設置し、外部からの振動を遮断している [67]。床振動の振幅 X を周波数の関数として $X(f)$ とすると、それを $T(f)$ 倍するのが、通常の徐震装置の役割であり、除震台の振幅 x は

$$x(f) = T(f)X(f) \quad (3-1)$$

と表す事ができる。ここで T は

$$T(f) = \frac{x}{X} = \frac{1 + \left(\frac{\omega}{Q\omega_0}\right)^2}{\sqrt{\left(1 - \frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + \left(\frac{\omega}{Q\omega_0}\right)^2}} \quad (3-2)$$

と表される。ここで ω_0 は共振周波数であり 1-2Hz 程度である。これらの式から、周波数に対する除震台の周波数に対する除震効果への知見が得られる。すなわち、

$\omega \ll \omega_0$ (領域 1) では式(3.2)より伝導率は 1 である。つまり、地面の揺れをそのまま徐震台

に伝達し、除震効果はない。 $\omega \approx \omega_0$ (領域 2) では伝導率は 1 よりも大きい。この周波数域では、地面の揺れを増倍して徐震台に伝えてしまう。 $\omega > \omega_0$ (領域 3) では $\omega_0 < \omega < \sqrt{2}\omega_0$ では伝導率は 1 より大きい、 $\omega = \sqrt{2}\omega_0$ では伝導率が 1 となり $\omega > \sqrt{2}\omega_0$ では徐震の効果が表れる。 $\omega \gg \omega_0$ (領域 4) では徐震の効果が高い領域であり、振動が低減される。

3節 Ar⁺スパッタ装置

Ar⁺スパッタ装置はイオン化室内に Ar ガスを導入し、フィラメントーグリッド間に高電界をかけて電子を加速させ、電子衝突によりガスをイオン化させる。その後、Ar⁺はイオン化室前方の電極によって加速、及び収束させられ試料表面に衝突する。なお、試料をアースに落とすことで Ar⁺を加速させるとともに試料のチャージアップを防ぐ。Ar⁺スパッタ中はサンプルを加熱することで、スパッタによって生じる欠陥を減らした。

4節 蒸着源

本研究では Ta を用いて蒸着源を自作した。Ta 蒸着源は 1 枚の Ta 板を筒状にして、上下をつぶして、封をすることで作製した。この際、加熱した際に分子が出るが、逆さまにしても試料がこぼれ落ちないように封がされている。また、通電端子を取り付けるために端の部分は細く加工している。Ta 製の蒸着源は通電加熱することにより中の分子を加熱、昇華させることができる。

5節 水晶振動子膜厚計

本研究では蒸着量を水晶振動子膜厚計で計測した。水晶振動子は、水晶の結晶を板状に切り出した切片の両側に金属薄膜を取り付けた構造をもつ。水晶振動子の固有振動数は非常に安定しており、交流電場を印加すると、水晶振動子の固有振動数と交流電場の振動数が等しくなったところで共振現象が起きる。板状の水晶に試料が蒸着した場合、水晶振動子の固有振動数が低下し、その低下値から膜厚を測定することができる。このような方法論は水晶振動子マイクロバランス法(Quartz Crystal Microbalance: QCM)と呼ばれ、単原子層程度の微量な蒸着料を見積もる際に用いられる。

水晶板薄膜の両面に電極を作製した水晶振動子は水平方向に厚みすべりずり振動(Thickness-shear-mode-resonator)をする。この時の水晶振動子の周波数は水晶の厚さで決まり、薄い水晶板を用いることでより高い周波数で振動する水晶振動子を得られる。周波数の変化量と付着物質の質量との関係は Sauerbrey 式と呼ばれる以下の式で表される [78]。

$$\Delta F = -\frac{2F_0^2}{\sqrt{\rho_Q\mu_Q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (3-3)$$

ここで、 ΔF は周波数変化量、 F_0 は共振周波数、 Δm は質量変化量、 ρ_Q は水晶の密度 (2.65g/cm^3)、 μ_Q は水晶のせん断応力、 A は金電極面積である。水晶振動子表面に蒸着物質が一様に付着したとすると、質量変化 Δm は蒸着物の密度 ρ_e と、膜厚 Δt を用いて

$$\Delta m = \rho_e A \Delta t \quad (3-2)$$

と表せる。この関係式を当てはめると

$$\Delta t = -\frac{\Delta F \sqrt{\rho_Q\mu_Q}}{2F_0^2 \rho_e} = -\frac{K \Delta F}{\rho_e} \quad (3-3)$$

となる。ただし、

$$K = \frac{\sqrt{\rho_Q\mu_Q}}{2F_0^2} \quad (3-4)$$

とした。 $f_0 = 6\text{ MHz}$ とすると、 $K = 1.2227 \times 10^{-8}\text{ g/cm}^2\text{Hz}$ となる。

例として、密度 1.729 g/cm^3 の C_{60} を 1 ML 蒸着させることを考える。この場合は、 C_{60} のおおよその高さ 1 nm を膜厚 Δt に代入して ΔF の計算を行なえばよい。すると必要な共振周波数の減少は約 14 Hz ほどであると見積もられる。しかし、実際に蒸着を行う際には蒸

発源-膜圧間距離と蒸発源-基板間距離の違いや、試料以外の物質の水晶振動子への蒸着・堆積の可能性も考慮しなくてはならない。

6節 UPS 計測装置

UPS の実験は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリー・ビームライン 3B(KEK PF BL13A)において計測を行った。図 3-9(a)に UPS 装置の概略図を示す [79]。装置は有機分子蒸着チャンバー、LEED チャンバー、測定チャンバーの3つのチャンバーから構成されている。有機分子蒸着チャンバーには蒸着源と水晶振動子膜厚系が取り付けられており、ここで蒸着を行う。LEED チャンバーには Ar⁺スパッタ装置、加熱機構が取り付けられており、試料のクリーニングや清浄表面の確認を行うことができる。図 3-9 (b)に通電加熱ホルダーの図を示す。図に示すように通電加熱ホルダーに試料を取り付けた後に、通電加熱機構に取り付け、試料に電流を導通させることを通じて加熱を行う。測定チャンバーには BL からの放射を通すニップル、光電子エネルギー分光器の Gammadata Scienta 社製の SES-200 が取り付けられている。BL-13A でのエネルギー分解能は 10 meV 程度である。ここで UPS 計測などの測定を行う。

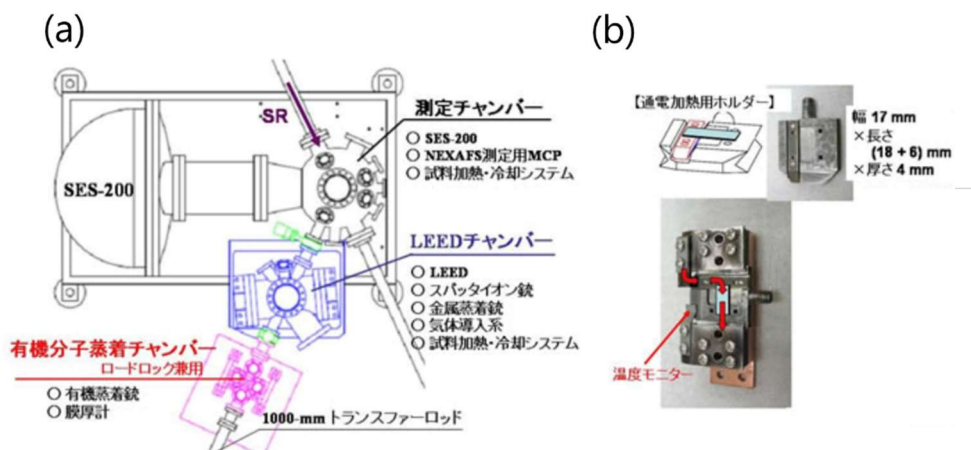


図 3-9 (a)UPS 装置の概略図, (b)サンプルホルダー概略図 [79]

7節 電気伝導計測装置

試料の電気伝導計測は NIMS の内橋グループの装置をお借りした [80]。測定装置の外観を図 3-10 (a)に示す。装置はロードロック、準備チャンバー、主チャンバーの3つから構成される。準備チャンバーには LEED、オージェ分光(AES: Auger Electron Spectroscopy)装

置、蒸着源、通電加熱機構、Ar⁺スパッタリング装置などが備わっている。試料の作製や評価をこのチャンバーで行う。

主チャンバーには室温 STM 装置や超高真空クライオスタット内の四端子電気伝導計測装置が備わっている。図 3-10 (b)に四端子電気伝導計測部の模式図を示す。試料は液体ヘリウムフロートポンピングによって冷却される。最低到達温度は 1.6 K である。室温からの熱放射を防ぐために輻射シールドに覆われている。試料の電気伝導計測の際には電極と伝導領域のパターン形成を行った。

図 3-10(c),(d)にその模式図とスパッタ後の写真を示す。このパターン形成には準備チャンバーに備わっているシャドーマスクを介した Ar⁺スパッタによって、不要な領域を削ることで行った。電極パターンへの接触は金コートしたスプリングプローブを押し付けることで行った。スプリングによって試料との接触は温度を変化させても常に良好に保たれていた。

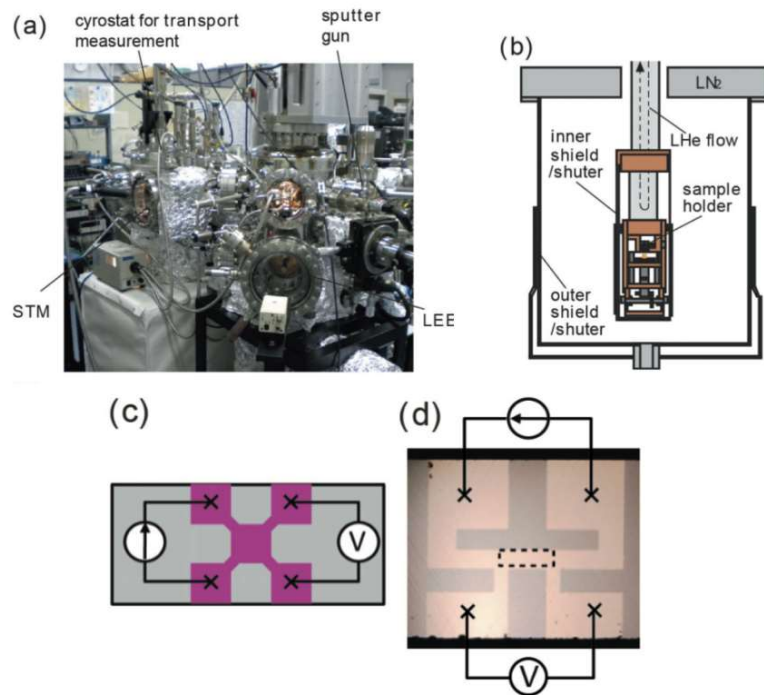


図 3-10 (a)電気伝導計測装置全体の概略図、(b)四端子計測部の模式図、
(c)マスクパターン、(d)スパッタ後の試料の写真

4章 C₆₀ への内包ドーピング

1節 研究背景

C₆₀ は数少ない n 型特性を示す有機半導体材料の一つであり、電子輸送材料として多く用いられている。球状の構造を持つ C₆₀ は分子内に異種金属元素を内包することによるドーピング（内包ドーピング）が可能である。このとき、特に強い電子ドナー性のアルカリ金属の内包ドーピングが注目されてきており、Li 原子を内包した Li⁺内包 C₆₀(Li⁺@C₆₀)は特に多く研究されてきた。Li⁺の存在により C₆₀の軌道のエネルギー準位が安定化することで Li⁺@C₆₀はより強い電子アクセプタ性を示す。このことから Li⁺@C₆₀は次世代の n 型有機半導体材料として注目を集めている。

このような Li⁺@C₆₀はこれまで合成や精製が困難であったが、最近 PF₆⁻などの対となるアニオンと塩を形成することで、高純度の Li⁺@C₆₀を含む安定な化合物の合成が達成された [18-20]。この塩を用いて、これまでに比較的多くの有機トランジスタなどの応用研究が報告されてきたが、Li⁺@C₆₀の電子物性をはじめとする基礎物性を計測した例は、その重要性にも関わらず皆無である。

そこで本研究では、Li⁺@C₆₀塩を真空昇華させることで Li⁺@C₆₀の薄膜を作製し、STM による分子レベルでの電子状態計測と光電子分光による巨視的電子状態計測を行うことで、Li⁺@C₆₀の電子物性を評価する。

このとき特に、ドーピングによる C₆₀の超原子分子軌道（Super-atom molecular orbital: SAMO）のエネルギー及び空間分布の変調に着目した。SAMO は非占有軌道の一つであり、空間的に大きく広がった軌道を有するため、新たな伝導機構として注目されている。特に C₆₀の SAMO は非常に対称性が良く、ドーピングによる SAMO のエネルギー制御が期待されている。本研究では、よく規定された独自の Li⁺@C₆₀薄膜を用いることで、Li⁺@C₆₀の SAMO を分子レベルで詳細に評価する。

2節 実験方法

Li⁺@C₆₀塩は対アニオンとイオン結合することで、高い結晶性と純度を有する。本研究では、対アニオンとして PF₆⁻と Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (NTf₂)の 2 種類を用

いた。NTf₂は PF₆⁻よりイオン半径が大きいため Li⁺@C₆₀ とのイオン結合が弱いことが予想される。これらの2種類の塩を Knudsen cell を用いて2段階の加熱により、真空蒸着を行った。第1段階の加熱でアニオンと Li⁺@C₆₀ の昇華温度の違いを利用して、PF₆⁻塩から 370°C、NTf₂塩から 350°Cでアニオンを真空中で加熱除去した。その後、第2段階の加熱で Li⁺@C₆₀ のみを選択的に Cu(111)基板上に真空蒸着した。最後に、試料全体を均質化するために、試料を 450 °Cで加熱した。作製した試料の構造を STMを用いて評価した。

3節 試料準備

1項 Cu(111)基板

清浄化が完了した Cu(111)基板の STM 像を図 4-1 に示す。ここでは広いテラスを有するステップテラス構造が確認された。ステップの高さは 3Å程度であり、Cu(111)基板のステップ一つの高さと一致している。また、拡大した像からもノイズレベル以上の大きさを持つ不純物は確認されなかった。以上から、Cu(111)清浄表面が得られたことを確認し、Li⁺@C₆₀を Cu(111)基板上に真空蒸着した。

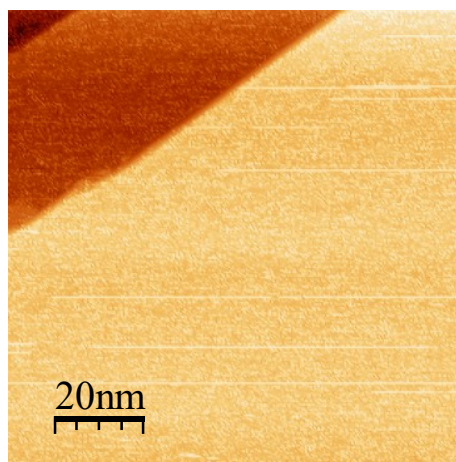


図 4-1 Cu(111)清浄表面の STM 像 ($V_s = -0.43$ V)

2項 加熱前 Li⁺@C₆₀[PF₆⁻]

図 4-2 に Li⁺@C₆₀[PF₆⁻]から選択的に Li⁺@C₆₀のみを Cu(111)基板上に蒸着した際の広域 STM 像を示す。蒸着量は水晶振動子を用いて見積もり、10 Hz 相当の量を蒸着した。STM 像から広い範囲に渡って2種類の高さを持つ球状の材料が広範囲に渡って観察された。これらの吸着物の直径は 1 nm 程度であることから C₆₀に由来する吸着物だと考えら

れる。また、Cu(111)基板表面に球状の材料以外の不純物が確認されなかったことから、PF₆などの不純物は蒸着されていない。また、これらの球状の隙間に Cu(111)基板が確認されたことから分子の蒸着料は基板に対しておよそ 0.7 ML 程度だと考えられる。

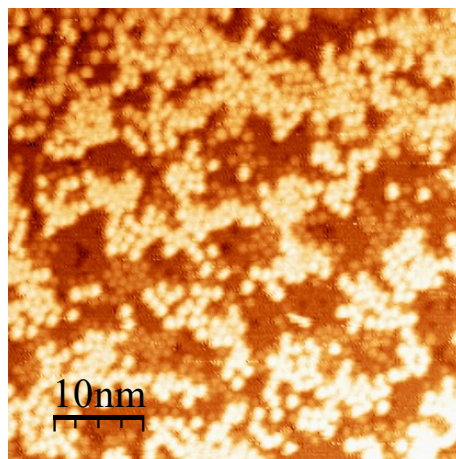


図 4-2 Li@C₆₀[PF₆]を蒸着した広域 STM 像 (V_S = -0.85 V)

図 4-3 に図 4-2 の拡大 STM 像とラインプロファイルを示す。2 種類の明るさの吸着物の直径が約 1 nm 程度であることから、C₆₀ 分子に由来する吸着物だと考えられる。また、Line Profile から 2 種類の吸着物の見かけの高さの違いは 2 Å 程度であった。従って、このコントラストの違いは層数によるものではなく、吸着種の違いに由来すると考えられる。先行研究から Li@C₆₀ は C₆₀ に比べて明るく見えることが報告されていることから、明るいものが Li@C₆₀、暗いものが C₆₀ に由来すると考えられる。ここでの Li@C₆₀ と C₆₀ の存在比は 1:1 程度であった。この試料のままでは STM 計測が困難であることから、この試料を 450 °C で加熱することで均一な構造を有する試料を作製した。

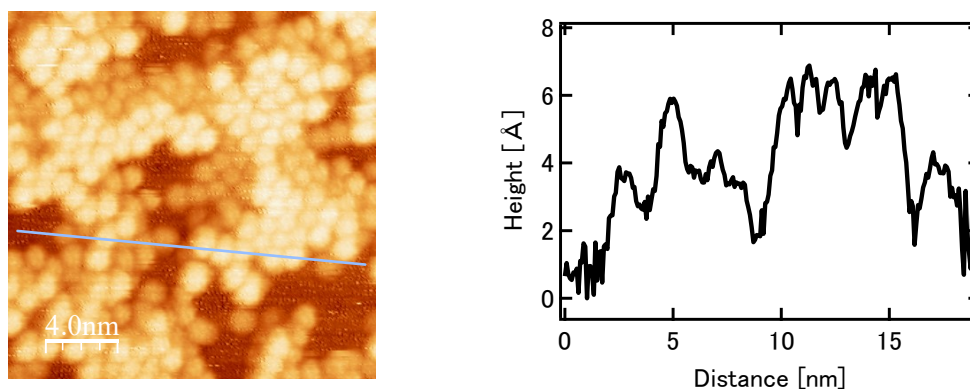


図 4-3 Li@C₆₀[PF₆]を蒸着した拡大 STM 像 (V_S = -0.85 V)

4節 加熱後 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6^-]$

図 4-4 に図 4-2 の試料を 450°C で加熱した試料の広域 STM 像を示す。ここでは試料に $+2.3\text{ V}$ を印加し非占有準位の計測を行った。テラス領域に 2 種類の明るさの吸着物が確認できる。これらは先行研究から明るい輝点が $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 、比較的暗い輝点は C_{60} であることが知られている[11]。ここでは明るい輝点が高い範囲に渡って分散しており、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ が凝集してアイランドを形成していることから C_{60} の静電遮蔽により Li^+-Li^+ 間のクーロン反発はあまり大きくないことが示唆された。

ここでの $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ は C_{60} と同様に基板に対して 4×4 構造を広い範囲で形成しており、LEED でも明瞭にスポットが観察された。ここでは、 C_{60} が三つ葉模様状に見える。これは C_{60} が $\text{Cu}(111)$ 基板との強い相互作用により回転運動が止まり、五員環が明るく見えることに由来する。

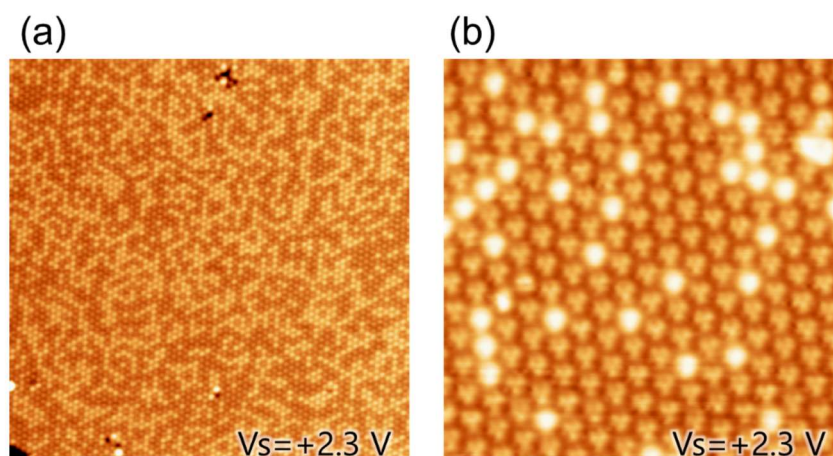


図 4-4 450°C で加熱した $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6^-]$ の広域 STM 像

5節 DFT 計算 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{Cu}(111)$

$\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の電子状態について議論するために $\text{Cu}(111)$ 基板上的 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と C_{60} の系の DFT 計算を共同研究者のシベリア連邦大学の Artem V. Kuklin 氏に行っていただいた。

DFT 計算は DFT により、VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)[82,83] に実装されている PAW(Projector Augmented Wave)法と一般化勾配近似(Generalized Gradient Approximation: GGA)を用いた。分散力を補正する G-D3 法 [83] と周期的境界条件 (PBC)

を採用した。

$\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{Cu}(111)$ の幾何学的最適化と電子状態計算のために、Monkhorst-Pack スキーム [84]を用いてブリルアンゾーンの逆数空間を $6 \times 6 \times 1$ と $9 \times 9 \times 1$ の k 点でサンプリングした。その際の運動エネルギーカットオフは 450 eV に設定した。400 を超える原子を含む非常に大きなスーパーセルでは、 $3 \times 3 \times 1$ のグリッドを使用した。真空領域は、すべての $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{Cu}(111)$ 計算において z 方向の相互作用を避けるために 12\AA 以上に設定して計算を行った。図の作製には Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA) を用いた。電荷の解析には Bader 解析を用いて行った。理論的な走査型トンネル顕微鏡 (STM) 画像は、 Tersoff-Hamann 法に基づく Hive プログラムを使用して作製した。

初めに Cu(111)面の 6 層のスラブについての構造最適化を行った。計算されたバルクの Cu のユニットセル (3.629\AA) は実験値 (3.613\AA) とよく一致した。

次に、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を含めた計算を行った。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 及び C_{60} は Cu(111)基板上で 4×4 構造を形成することが知られている。また、多くの実験や理論データからこれらの分子 6 員環を介して Cu(111)表面に吸着することが知られている。そのため、これらの構造パラメータを用いて構造最適化を行ったところ、その単位ベクトルは STM の実験値と等しい 10.264\AA になった。

さらに、ここではモデル作製の際に C_{60} 内部の Li 位置について検討した(図 4-5 (a))。Li は六印環近傍がエネルギー的に安定となることが知られている。Cu(111)基板上の $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ はその対称性から 6 員環を 6 種類に分けることができる。そこで、それぞれの位置において SAMO の空間分布とエネルギーについての計算を行った。計算から Li はボトムポジションにいるよりもトップポジションにいる時の方がエネルギー的に安定であることが明らかとなった。このとき内部の Li は、ケージの中心からケージの六角形の中心に向かって 1.54\AA 変位している。この変位は Li が Cu(111)基板との間にクーロン反発が生じていることに由来する。また、このトップポジションがほかの第二安定なエネルギー準位に遷移する際の障壁エネルギーは 0.13 eV であった。従って、室温下においても Li の位置は六印環近傍に固定されている。

図 4-5 (b))に Li 位置を変化させた際の SAMO の空間分布の計算結果を示す。 C_{60} 内に挿入された Li は SAMO の非対称性を引き起こす。Li がトップに位置する 1 のモデルでは、 p_z -SAMO は傘状の構造を有しており空間的に対称な分布をしている。一方で、2, 3 のモデ

ルでは傘状の構造を有しているが、 C_{60} 内で偏っていることから p_z -SAMO も偏った空間分布を有している。さらに、4, 5, 6 のモデルでは基板と混成していることが明瞭に示された。後述する実験結果から、 p_z -SAMO は空間的に広がった対称な構造を有していたことから、1 の位置に Li の位置があるモデルが最も適当だと考えられる。以上から、DFT 計算のエネルギー的な観点と実験の空間的な対称性と合わせることで Li の位置を 1 に決定することができた。

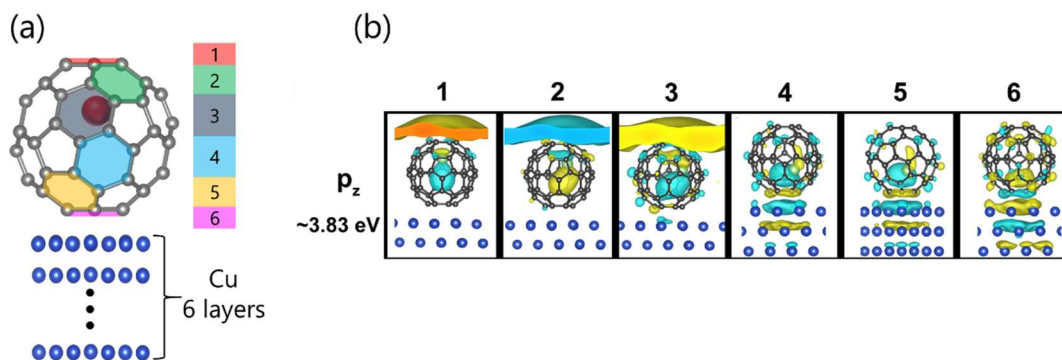


図 4-5 (a) $Li^+@C_{60} // Cu(111)$ の計算モデル,
(b) Li 位置を変化させた際の p_z -SAMO の空間分布

図 4-6 に図 4-5 のモデルの $Cu(111)$ 上の $Li^+@C_{60}$ と C_{60} の分子の PDOS(Projected Density Of States)のみを選択的にプロットした状態密度を示す。エネルギーがマイナスの占有領域では両分子間において電子状態密度やエネルギー準位に大きな違いが見られなかった。その一方で、エネルギーがプラスの占有領域ではエネルギー準位の低下が観測された。 $Li^+@C_{60}$ 内部の Li^+ は軌道のエネルギーを安定化させる方向に働くために、 $Li^+@C_{60}$ ではエネルギー準位が低下したと考えられる。このエネルギーの低下は $Au(111)$ 上の $Li^+@C_{60}$ の DFT 計算においても確認されている。しかし、 $Au(111)$ 上の $Li^+@C_{60}$ と今回得られた計算結果はわずかに軌道のエネルギーが異なっている。これは Cu 基板と Au 基板の相互作用の大きさの違いに由来するものと考えられる。

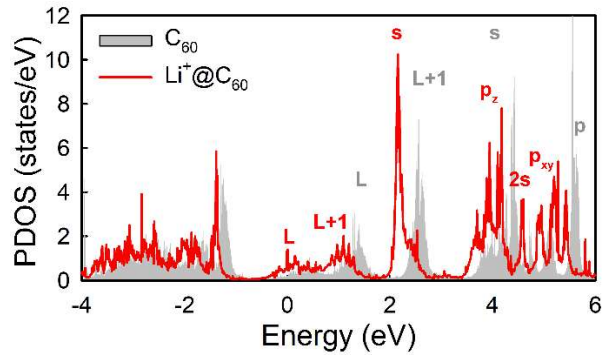


図 4-6 Cu(111)上の $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と C_{60} の分子の PDOS

3項 HOMO LUMO+1

図 4-7 (a), (b)に HOMO と LUMO+1 の $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の STM 像をそれぞれ示す。ここでは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と C_{60} が混在しているが、二つの分子の像に違いは見られない。これは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と C_{60} の電子状態がこの領域においては大きな違いがないことを意味する。図 4-6 に示した PDOS の DFT 計算からも同様に HOMO と LUMO+1 の DOS のエネルギーや大きさに違いは見られない。一分子の軌道の空間分布に注目すると LUMO+1 の軌道の空間分布では C_{60} 近傍に電子状態が局在している(図 4-7 (c))。そのため、ここでは一分子を明瞭に区別することが可能となっている。図 4-7(d)に Tersoff-Hamann 法を用いた $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と C_{60} の STM 像のシミュレーションを示す。ここでは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の一部に C_{60} を 3×3 の周期で配置して計算を行った。ここでも $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と C_{60} を区別をすることは困難であり、実験結果をよく再現する結果となった。

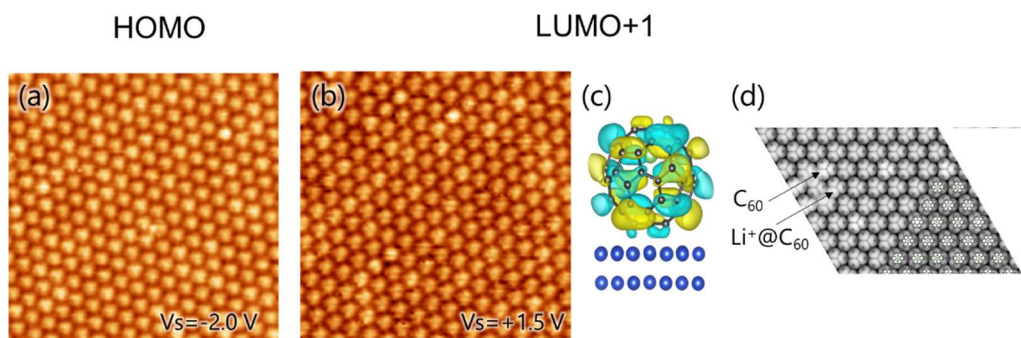


図 4-7 (a)HOMO の STM 像と(b)LUMO+1 の STM 像, (c)軌道の空間分布, (d) C_{60} と $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の STM 像のシミュレーション

4項 s-SAMO

図 4-8(a)に試料に+2.3 V を印可した s-SAMO の領域の STM 像を示す。ここでは2種類の明るさの分子が観察されており、明るい輝点は $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 、暗い輝点は C_{60} に相当する。ここでの $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ は C_{60} よりも 5 Å 程度高く観察された。これは図 4-6 の PDOS にも表れているように、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の s-SAMO の大きな DOS がトンネル電流に寄与していることに由来する。また、一分子に注目すると C_{60} は三つ葉模様が現れているが、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ は球状の像が得られている。これは、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 内部に広がっている球対称の s-SAMO に由来する。

先行研究で C_{60} の s-SAMO は分子間が重なって見えていたにも関わらず、ここでは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 一分子自体を区別することができる。これは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の s-SAMO が分子内部に局在しているためである(図 4-8(b))。そのため、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と C_{60} の STM 像のシミュレーションにおいても $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ は一分子が明瞭に区別されており、かつ $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 明るく観察される実験結果をよく再現した(図 4-8(c))。

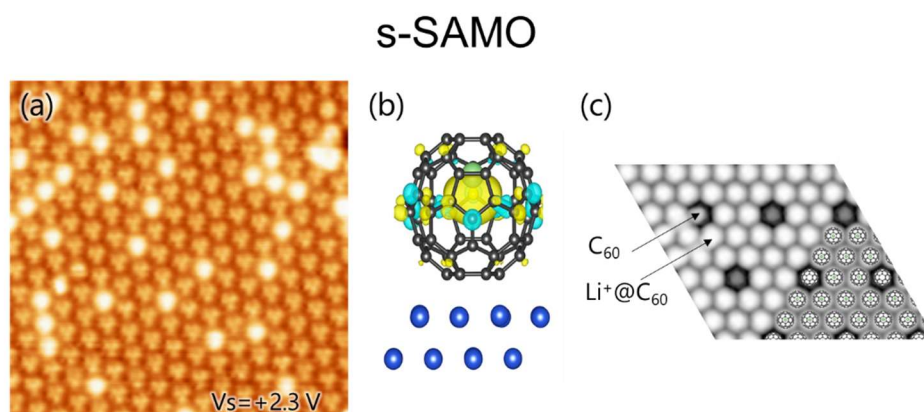


図 4-8 (a)s-SAMO の STM 像, (b)軌道の空間分布,
(c) C_{60} と $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の STM 像のシミュレーション

5項 p_z -SAMO

図 4-9(a)に試料に+4.5 V を印可した p_z -SAMO の STM 像を示す。ここでは s-SAMO の場合と同様に明るい輝点は $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 、暗い輝点は C_{60} に相当する。コントラストの違いは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の p_z -SAMO の DOS がトンネル電流に寄与していることに由来する。また、ここでは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ が空間的に繋がった像が得られた。これは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の p_z -SAMO 軌道が空間的に広がり、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の p_z -SAMO が重なりあっているためである。図 4-9 (b)の p_z -SAMO

の空間分布の DFT 計算から p_z -SAMO は $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の上部に広がった空間分布を持つ。そのため、STM シミュレーションにおいても同様に空間的に繋がったような像が得られた(図 4-9 (c))。

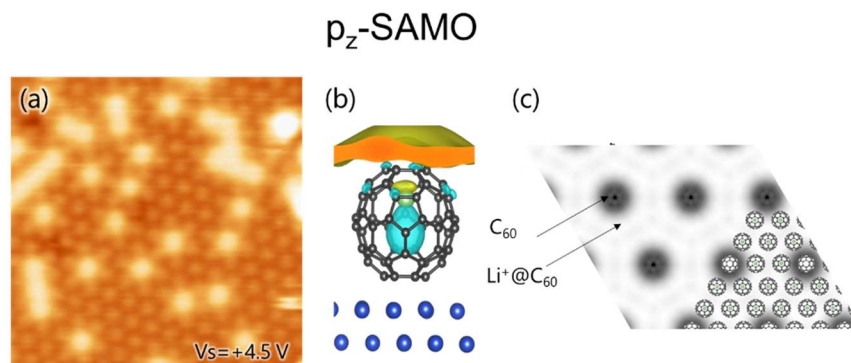


図 4-9 (a)LUMO+1 の STM 像, (b)軌道の空間分布,
(c) C_{60} と $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の STM 像のシミュレーション

6節 加熱前 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{NTf}_2^-]$

次に塩の種類を変えて $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の計測を行った。図 4-10 に $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{NTf}_2^-]$ から選択的に $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ のみを Cu(111)基板上に蒸着した際の広域 STM 像を示す。ここでの蒸着量は水晶振動子を用いて 10 Hz 分の量を真空蒸着した。PF₆の場合と異なり、テラスやステップエッジ近傍に凝集した吸着物が多く見られる。これは、提供された $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{NTf}_2^-]$ 塩の $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の純度が低いことや、アニオンの除去を低温で行ったために十分に不純物が除去されなかったことが要因として挙げられる。テラス付近に Cu(111)基板が確認できることから蒸着料は 0.8 ML 程度だと推測される。

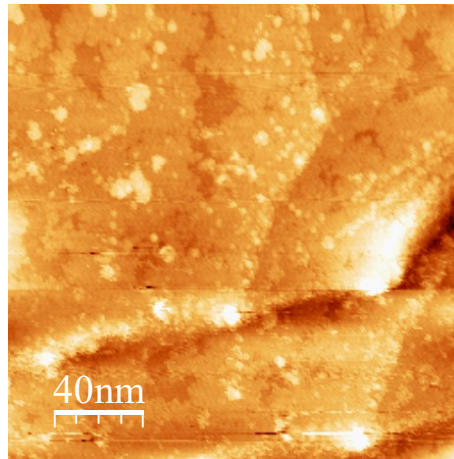


図 4-10 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{NTf}_2]$ を蒸着した広域 STM 像 ($V_s = -0.85 \text{ V}$)

図 4-11 に図 4-10 の拡大 STM 像を示す。ここでは比較的大きな吸着物が存在しているため、明瞭な像を撮ることは困難であった。テラス部分に多く存在している球状の材料の高さの違いを比較することは難しく、 PF_6 の場合と異なりこの地点では $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の蒸着物の内包率がどちらの塩が高いかについての比較をすることはできない。

大きな吸着物の見かけの高さは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ に比べておよそ 6 \AA 程度高い。 NTf_2 の大きさは C_{60} よりも少し小さい程度なので、 C_{60} 上に NTf_2 や不純物が混入している可能性が考えられる。こちらの試料もこのままでは STM 計測が困難であることから、この試料を $450 \text{ }^\circ\text{C}$ で加熱することで均一な構造を持つ試料を作製した。

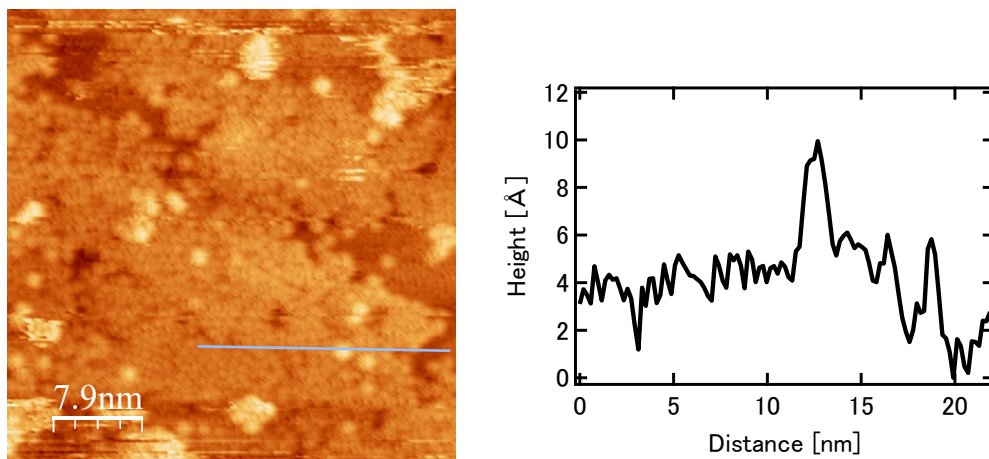


図 4-11 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{NTf}_2]$ を蒸着した拡大 STM 像 ($V_s = -0.85 \text{ V}$)

とラインプロファイル

7節 加熱後 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{NTf}_2]$

図 4-12 に NTf_2 塩から選択的に $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ のみを $\text{Cu}(111)$ 基板上に蒸着した後、 450°C で加熱した試料の広域 STM 像を示す。ここでは試料に $+2.3\text{ V}$ を印加して計測を行った。作製した試料のアイランドに注目すると 2 種類の球状の吸着物が確認できる。これらは PF_6 塩の場合と同様に、明るい輝点は Li が試料に内包された $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 、比較的暗い輝点は C_{60} である。ここでは PF_6 塩を用いた場合に比べて $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の割合が大幅に上昇した。この原因としてはデガス処理を PF_6 塩の場合よりも低温で行ったことや、蒸着温度がわずかに低かったことなどが原因である。

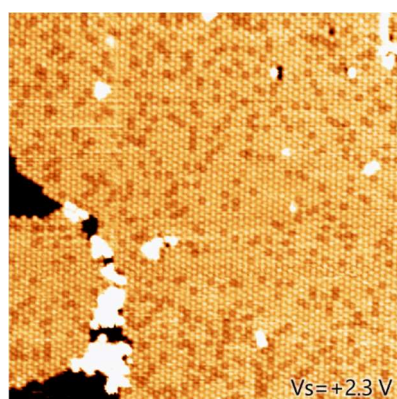


図 4-12 450°C で加熱した $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{NTf}_2]$ の広域 STM 像

図 4-13 (a)-(d) にアイランドを拡大した STM 像のバイアス依存性を示す。これらの一連の STM 像は中心の吸着物をマーカーにして同じ位置で計測を行った。試料の (a) HOMO と (b) LUMO+1 を計測した像では、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と C_{60} 間に違いは観測されなかった。この結果は PF_6 塩の場合と同様である。

試料の電圧 $+2.5\text{ V}$ にした際の (c) s-SAMO の計測では C_{60} と $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 間に見かけの高さの違いが現れた。また、試料の印加電圧を $+4.5\text{ V}$ まで上昇させた p_z -SAMO の STM 像では全体ぼやけており、一部に黒点のある STM 像が得られた。これは $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の p -SAMO 軌道が重なりあった結果、全体がぼやけていると考えられる。また、黒点は (c) s-SAMO の C_{60} があった位置に存在していることから C_{60} に由来すると考えられる。このように全体がぼやけているのは PF_6 塩よりも $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の内包率が高い結果、 p_z -SAMO が STM 像の全体に渡っているためにこのような像が得られたと考えられる。このように像全体に広がった p_z -SAMO は自由電子的なバンドを形成していることを示唆しており、新たな電子伝導機

構としての応用が期待できる。

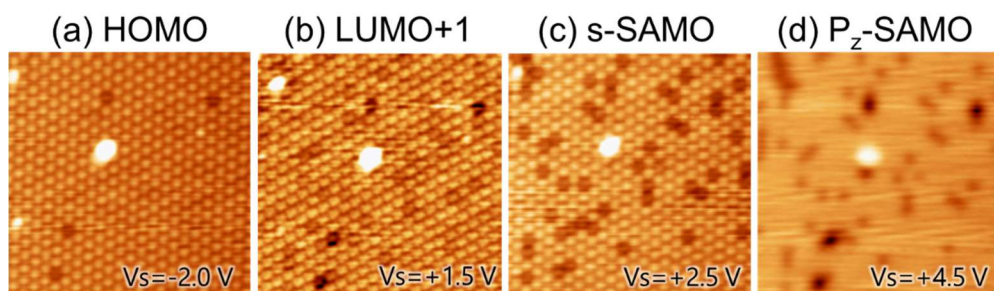


図 4-13 印可電圧を変化した際の STM 像

まとめ

本章では $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6^-]$ と $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{NTf}_2^-]$ の 2 種類の塩を用いて、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の薄膜を作製し、 C_{60} の Li^+ 内包ドーピングの影響を調べた。2 つの試料の蒸着温度の違いから、作製した試料の内包率は $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{NTf}_2^-]$ 塩を用いた薄膜の内包率がより高い結果となった。これは試料作製時のデガス温度を低温で行ったことが影響していると考えられる。

Li^+ の内包ドーピングにより、 Li^+C_{60} の非占有軌道のエネルギーが特に安定化していることが STM 計測と DFT 計算から明瞭に示された。また、STM 計測の際に p_z -SAMO 空間的に広がることで Li^+C_{60} 同士が繋がった像を得ることができた。これは、 p_z -SAMO が自由電子的なバンドを形成していることを示唆している。

本研究により内包ドーピングによる SAMO のエネルギー安定化とその空間分布を実験的に確認することができたが、これは今後の SAMO を用いた新たなエレクトロニクス開拓に有用であろう。

5章 グラフェンナノリボンの外接ドーピング

1節 研究背景

グラフェンナノリボン(Graphene Nano Ribbon: GNR)はグラフェンの構造特性や電荷移動度などの多くの特性を維持しながら、グラフェンが持たないバンドギャップを有する。これまで GNR の構造制御は困難とされてきたが、最近になって前駆体を用いた表面合成の手法により原子レベルで正確な構造を有する GNR の作製が可能になった [85]。

このような表面合成の手法では前駆体を化学修飾することで、GNR のバンドアライメントを制御するためのドーピングを施すことが可能となる。これまでにドーピング手法として、GNR の原子骨格に異種原子を組み込む手法や GNR のエッジに官能基を加える手法でドーピングが試みられてきた [50]。異種原子を GNR に組み込む手法では GNR の π 共役が崩れることで、電子状態の均一な制御が困難になるといった問題点があるが、官能基によるドーピングではより安定的な電子状態変調を行うことが可能である [47,48]。しかし、官能基によるドーピングでも、官能基の脱離や、官能基と GNR の縮合に起因する構造の不均一性が GNR 内の電子状態の不均一を引き起こす。このため、GNR のドーピングの理解のためには光電子分光などのマクロな情報に加えて原子レベルでの微視的な計測が必要となる。

そこで本研究では、欠陥構造や縮合した構造のない官能基ドーピングした GNR を作製し、そのドーピング機構について調べることを目的とした。そのために、官能基の中でも安定で、脱離しにくいと考えられている CN 基を有するカイラル(ch: Chiral) GNR を作製し、よく規定された GNR を作製し、その微視的電子状態を評価した。さらに、この CN-chGNR に Fe を付加し、さらなるドーピングを試みた。

2節 実験方法

実験には前駆体分子 2,2'-dibromo-[9,9'-biantracene]-10,10'-dicarbonitrile (DBBN-CN)を用いた(図 5-1)。Au(111)表面に DBBN-CN を真空蒸着した後に、表面上で結合させることで CN-chGNR を作製した (図 5-2)。この時、第一段階の 210°Cアニールで前駆体の Br 基を脱離させ、Ulman カップリングにより前駆体同士を反応させた後に、第二段階の 270°Cアニールで脱水素環化反応を起こすことで CN-chGNR を作製した。さらに CN-chGNR に、Fe 元

素を蒸着することで外接ドーピングを施した。計測の際には試料温度を4.2Kまで冷却し、STMを用いて計測した。また、高分解能STM計測の際にはCOで先端を修飾したSTM-tipを用いた。

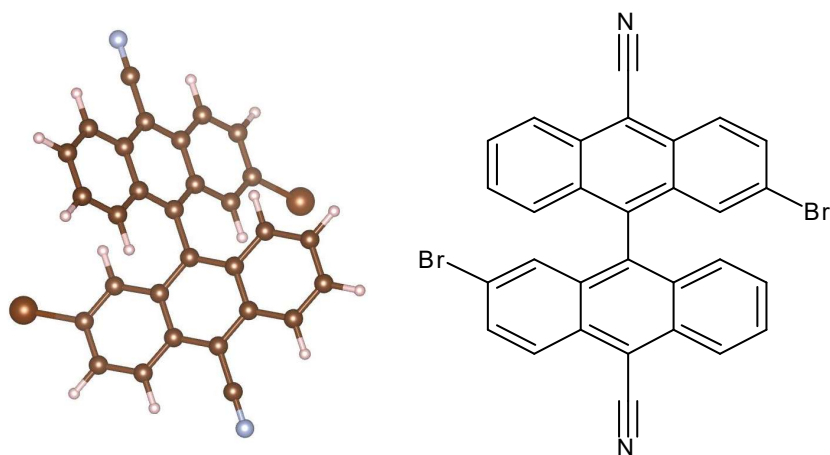


図 5-1 DBBN-CN の構造式と分子モデル

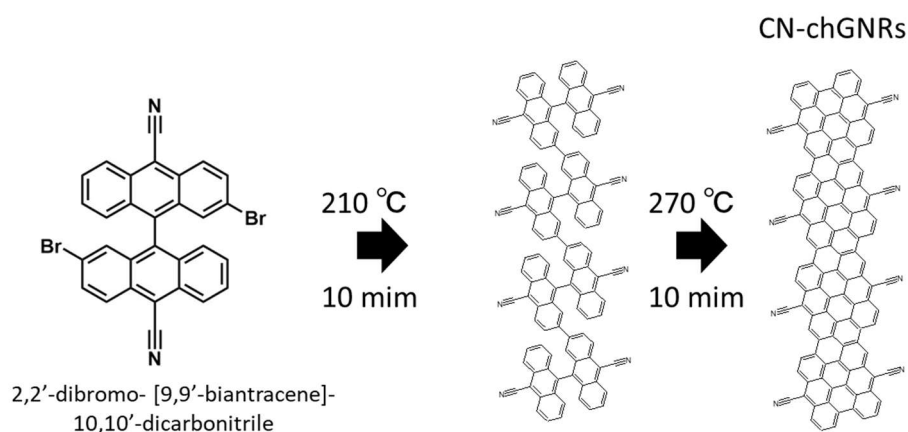


図 5-2 CN-chGNRs の作製手順

3節 実験結果 CN-chGNRs/ Au(111)

1項 Au(111)基板

図 5-3 に清浄化した Au(111)の低温 STM 像を示す。herringbone 構造がテラス表面全体に渡って確認された。テラス幅は 100 nm 程度あり、分子を蒸着するのに十分平坦なテラス幅を有している。ステップ近傍にわずかにゴミがみられるが、少量であったため無視できると考えられる。また、拡大した STM 像の herringbone 構造の方向から Au(111)基板の[112]と[110]の面方位指数を決定した。herringbone の折れ曲がった部分に吸着物が

見られるが、これは真空中に残留している一酸化炭素などが吸着していると考えられる。しかし、通常このような不純物は室温条件では基板から脱離すると考えられるため、GNRの形成過程においては無視できる。以上から、清浄な基板表面が得られたと判断し、前駆体の DBBN-CN を室温条件下で蒸着した。

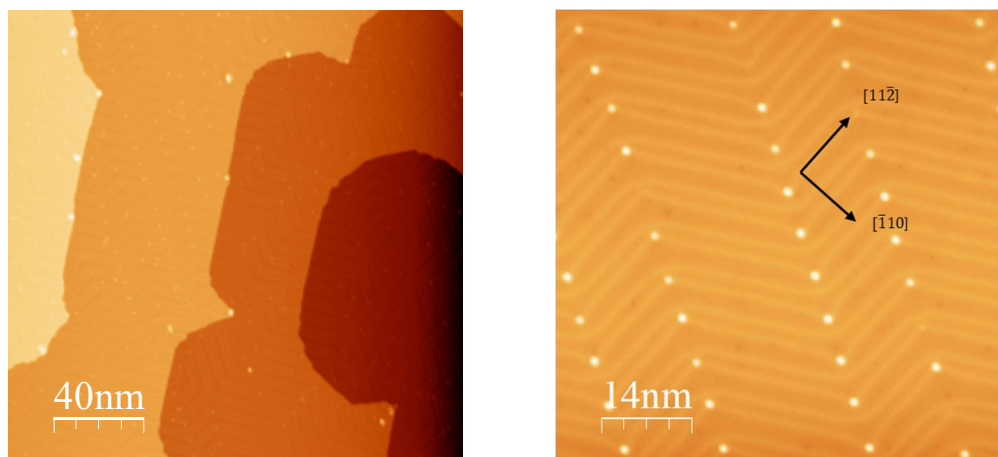


図 5-3 清浄化後の Au(111)基板 STM 像 ($V_s = 1.0V$)

2項 DBBN-CN/ Au(111)の低温 STM 像

図 5-4 に前駆体の蒸着源を 210 °Cで加熱し、室温条件下で Au(111)基板の上に蒸着した際の低温 STM 像を示す。ここでは前駆体が Au(111)の herringbone 構造の折れ曲った部分に優先的に吸着した。これは herringbone の折れ曲った部分の活性が Au(111)基板の中でも特に高いために、分子が吸着し易いためである。Au 基板の触媒作用により前駆体の Br 基が脱離した場合、Br が Au 基板に吸着したことで herringbone 構造の乱れが生じるが、今回の計測では確認されなかった [86]。これは前駆体の DBBN-CN は室温下では基板表面に Br を維持して吸着していることを意味する。

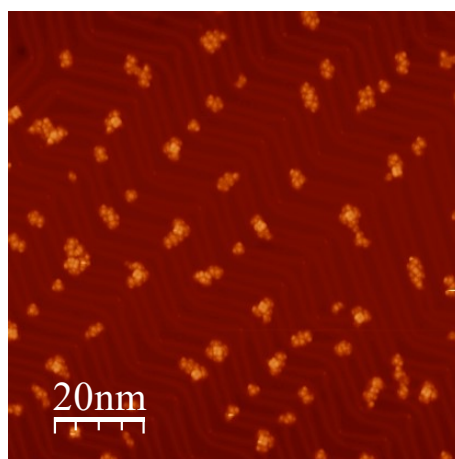


図 5-4 DBBN-CN/Au(111)の STM 像 ($V_s = -1.0$ V)

図 5-5 に図 5-4 の拡大 STM 像と吸着モデルを示す。ここでは、4つの輝点からなる吸着物が観察された。吸着物の大きさから前駆体一分子が観察されていると考えられる。輝点の大きさから、中央の最も明るい輝点が基板に対して並行に吸着している anthracene 基だと推察される。先行研究などから多くの前駆体の Br 基は STM で明るく見えることが報告されているため、手前と右上の輝点が Br 基に対応すると考えられる。

今回用いた前駆体分はアントラセン基間の結合が単結合であるため、アントラセン基は互いにねじれの位置にある。今回得られた STM 像の右下の輝点が右上の Br 基の輝点と比べて大きく見えるのは Br 基が真空側に突き出していることが原因だと考えられる。

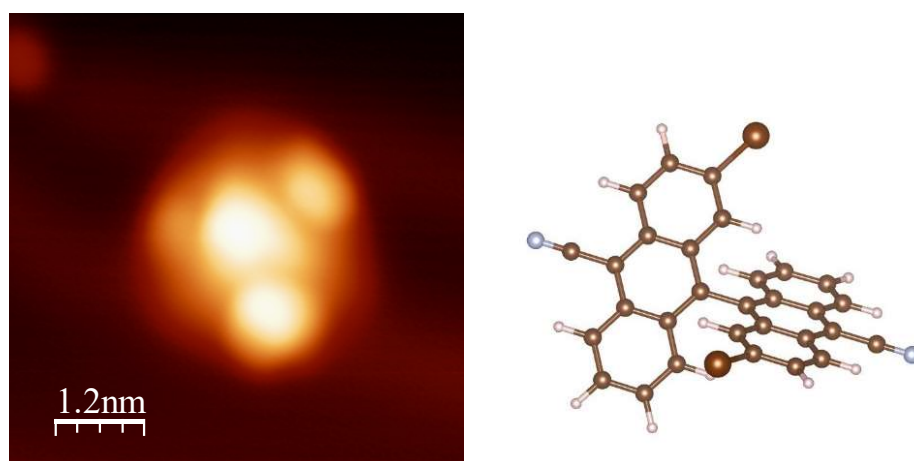


図 5-5 CN-DBBN の拡大 STM ($V_s = -1.0$ V) と吸着モデル

図 5-6 に図 5-4 の別領域の拡大 STM 像を示す。ここでは多数の輝点から構成される吸

着物が観察された。これは吸着物の大きさから複数の DBBN-CN が Au(111)基板上で凝集したものだと考えられる。前駆体の DBBN-CN は Br や N などを分子骨格に有しているため、極性を有する分子である。そのため、分子間に引力が働くことでこのような凝集した構造を形成したと考えられる。ここでは分子同士が重なり合うなどしているため、輝点の大きさから官能基の種類を識別するのが難しいため、吸着形態の判断は困難である。そのため、この段階での詳細な吸着形態については議論しない。

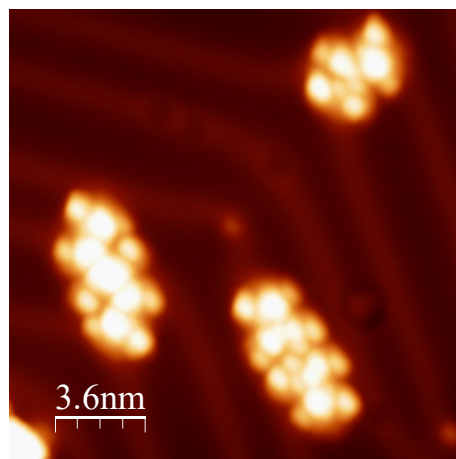


図 5-6 別領域の CN-DBBN の拡大 STM 像 ($V_s = -1.0$ V)

3項 CN-chGNRs/ Au(111) STM 計測

図 5-4 の DBBN-CN の蒸着量から 5 倍の量の DBBN-CN を Au(111)基板上に追加で室温蒸着した後に、Au(111)基板を 210°C と 270°C でそれぞれ 10 分間加熱した試料の広域 STM 像を図 5-7 に示す。テラスの広い範囲に渡って、GNR は凝集したアイランド構造を形成した。先行研究の C と H のみからなる GNR(Pristine ch-GNR)では凝集したアイランドを形成することはなく、テラス上に散らばった状態になることが報告されている [86]。今回アイランド構造を形成したのは、作製した CN-chGNR 自体の極性に由来すると考えられる。また、Au(111)基板の herringbone 構造が乱れていないことから、DBBN-CN から脱離した Br はアニール過程で基板から脱離したことが示唆された。

また、GNR のアイランド近傍に 4\AA 程度の高さを持つ不純物がいくつか吸着している。これは今回用いた前駆体が凝集していると考えられる。GNR 形成過程において、ウルマンカップリング過程の DBBN-CN ラジカルは周辺水素によって終端されてしまったために、このようにいくつかの前駆体は不純物として残ってしまう。これを改善する手法とし

て、ウルマンカップリングと脱水素環化反応の反応温度に差をつけることが提案されている [87]。今回は不純物が十分少ないと考え、不純物の少ない領域を計測することで実験を行った。

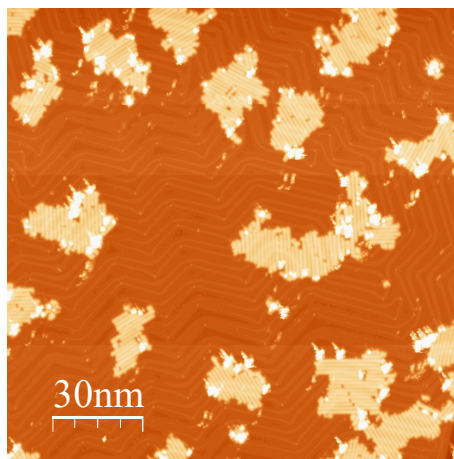


図 5-7 加熱後の CN-chGNR/ Au(111)の広域 STM 像 ($V_s = 1.0 \text{ V}$)

図 5-8(a)-(c)に図 5-7 の拡大 STM 像を示す。通常の金属の STM-tip を用いた Constant Current(CC)モードの計測では GNR の詳細な構造についての理解は困難である(図 5-8(a))。そこで、ここでは通常の STM 像の他に、CO で終端した STM-tip を用いて Constant Height(CH)モードを用いた高分解能 STM 計測も行った(図 5-8(b),(c))。

通常の STM 像では GNR の詳細な分子骨格についてはわからないが、CH モードの計測では GNR の分子骨格を確認することができる。今回作製した GNR は前駆体から予想された通りの Zigzag と Armchair が混在する Chiral 構造の分子骨格を有していた。また、STM 像からそれぞれの Armchair 部の中心のベンゼン環に突起状の構造が確認できる。これは前駆体の DBBN-CN が有していた、CN 基であり、CN-chGNR の形成を確認した(図 5-8(d))。

今回得られた CN-chGNR では先行研究で確認されたような欠陥や縮合構造は観察されなかった [50]。先行研究の Armchair 型の CN 基を有する GNR ではこれはシアノ基が H 基の近くに位置しているため、縮合反応が起きるためのバリアが低いことが原因だと考えられている。今回得られた CN-chGNRs ではシアノ基が互いに離れた位置に存在するために、CN 基の欠陥が生じなかったと考えられる。

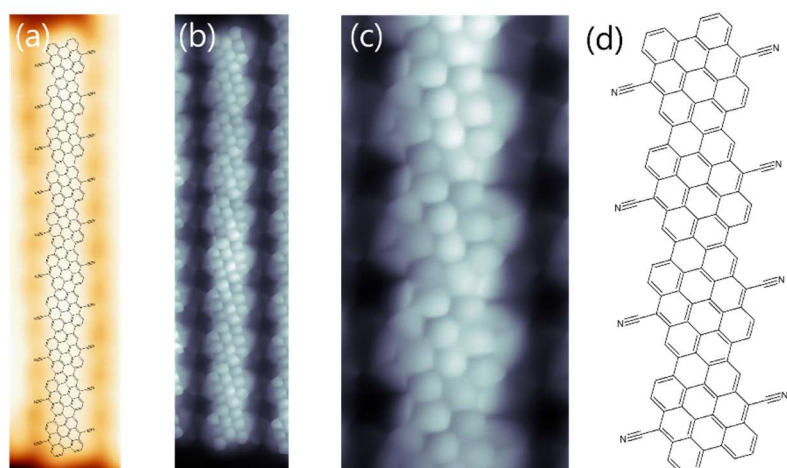


図 5-8 (a)-(c)N-chGNR/ Au(111)の広域 STM 像, (d)構造モデル

(a) $V_s = -1.0 \text{ V}$, (b, c) $V_s = 5 \text{ mV}$

今回作製した、GN-chGNRs には伸長方向に基板に対する異方性が存在する。図 5-9 にキラリティと CN-chGNRs の伸長方向の関係を示す。GNR はキラリティによって S と R の 2 種類に分けることができる。S キラリティの GNR は基板の [11-2] 方向から 14° ずれた方向に伸びている。一方で、R のキラリティを持つ GNR は [11-2] 方向から -14° ずれた方向に伸びている。これらの伸縮方向とキラリティの相関は、それぞれのキラリティによって安定な吸着サイトが異なるために生じていると考えられている。

また、それぞれのアイランド内の GNR は同様の方向に伸びており、同一アイランド内の CN-chGNR のキラリティはすべて揃っていた。これは、立体障害により異なるキラリティの GNR がアイランド内に入りづらいこと、同様の分極を持った GNR が並ぶほうが分極の相互作用が大きく安定であることが要因として挙げられる。

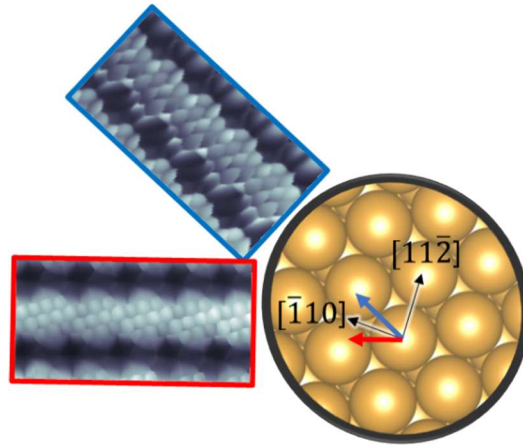


図 5-9 CN-chGNR のカイラリティと伸長方向の相関のモデル図

4項 CN-chGNRs/ Au(111) 電子状態計測

続いて、作製した GN-chGNR の電子状態計測を行った。図 5-10 に CN-chGNR の dI/dV スペクトルと対応する STM 像を示す。はじめに、tip が清浄であることを確認するために Au(111)基板状の dI/dV スペクトルを取得した(図 5-10(b))。Au(111)基板上で計測したところ、-500 meV 付近で急峻なピークが立ち上がった後に、フラットな形のスペクトルが得られた。これは tip が清浄であり、正しく dI/dV スペクトルが取得されていることを意味している。

Tip が清浄であることを確認した後に、図 5-10(a)の黒点で示した部分で CN-chGNR の dI/dV スペクトルを取得した。 dI/dV スペクトルから 250 meV と -750 meV 近傍に GNRs 由来のピークが現れた。それぞれのピークが今回作製した CN-chGNR の CB と VB に対応している。通常の Pristine の ch-GNR の VB と CB はそれぞれ 300 meV, 450 meV という値が報告されている [50]。今回作製した CN-chGNR では VB と CB はいずれも高束縛エネルギーへシフトし、バンドギャップは増大した。先行研究の Armchair CN-GNR では CN 基の分極効果により高束縛エネルギー側へのシフトが観測された。バンドギャップの変化は先行研究と一致していないが、これはエッジ構造の違いに由来すると考えられる。これ以上の電荷移動などの議論については今後 DFT 計算と合わせて議論を進めていく予定である。

今回作製した GNR は Au(111)基板の場所に依存して電子状態や GNR の長さに依存してバンドギャップやバンドの位置が変化することが在りうるが、今回の計測では場所依存

性や長さ依存性は小さかった。

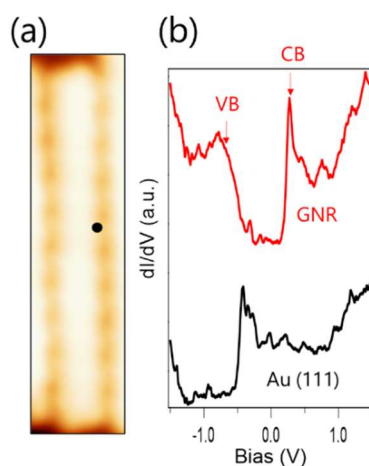


図 5-10 (a)CN-chGNRのSTM像, (b)dI/dV スペクトル

次に電子状態の空間マッピングを行うために CITS(Current Imaging Tunneling Spectroscopy)を行った。ここで CITS 像の取得エネルギーは図 5-10 のピーク位置をもとに決定し、CH モードを用いて計測を行った。

図 5-11(a),(b)に CITS 計測の結果を示す。(a)の VB の CITS で CN 基を有するベンゼン環に隣接するベンゼン環が明るく観察された。これは、先行研究で報告されている CN 基の分極による GNR 内の電子変調だと考えられる。

一方で、(b)の CB の CITS 像では Pristine chGNR と同様のパターンが観測された [88]。この結果は CB は CN 基による影響は小さい一方で、VB の方が電子ドープによる影響を大きく受けていることを示唆している。

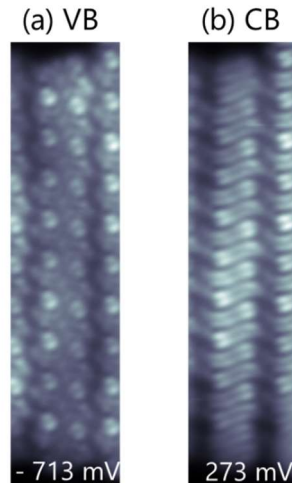


図 5-11 CN-chGNR の STM 像と dI/dV 空間マッピング

以上から、CN-chGNR の構造と電子状態をよく規定した。これらの CN-chGNR に FeBr_2 を蒸着し、Fe ドープによるさらなる外接ドーピングを試みた。

4節 FeBr_2 蒸着後 STM

1項 CN-chGNRs/ Au(111) FeBr_2 蒸着 STM 像

図 5-12 に作製した CN-chGNR に FeBr_2 を室温蒸着した際の STM 像を示す。ここでは FeBr_2 の吸着に伴い、広域像の GNR の配向や構造に大きな変化は見られなかった。しかし、GNR が吸着している付近の Au(111)基板の herringbone 構造が歪んでいる。これは FeBr_2 由来の Br が Au(111)基板と結合しているために基板の再構成構造を乱しているためである。

拡大像では GNR のエッジや GNR の間に多くの吸着物が確認された。これは FeBr_2 由来の吸着物だと考えられるが、試料が不均一であるために場所依存性が大きいと考えられる。そこで、試料をアニールすることで、均一な試料構造の作製を試みた。

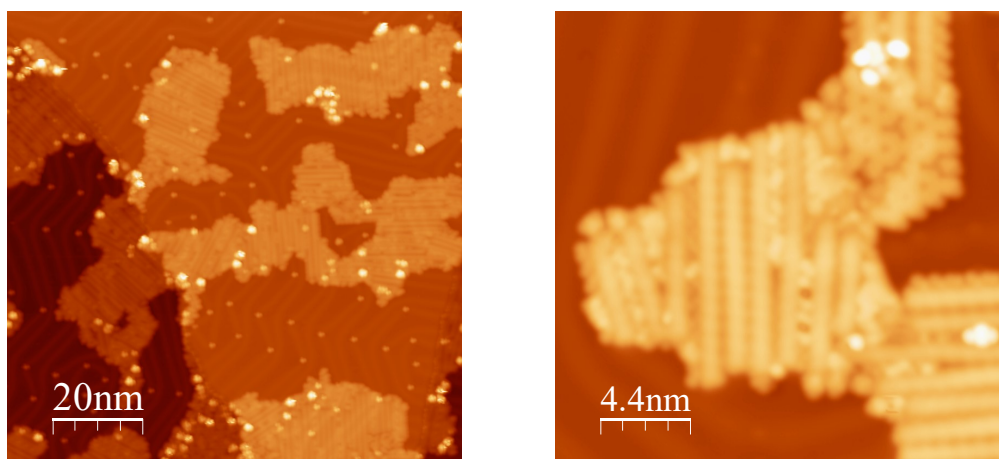


図 5-12 FeBr₂室温蒸着後の CN-chGNR/ Au(111)の広域と拡大 STM 像

(a) $V_s = -1.0$ V, (b) $V_s = -1.0$ V

2項 CN-chGNRs/ Au(111) FeBr₂蒸着 加熱後 STM 像

図 5-13 に図 5-12 の試料を 250 °Cで加熱した STM 像を示す。広域 STM 像では Au(111)基板の herringbone 構造が FeBr₂蒸着前に戻っていた。これはアニールに伴い、基板に吸着した Br が脱離したためだと考えられる。

また、GNR アイランドの周囲についての吸着物が脱離した。これは GNR と反応していない単体の FeBr₂が基板から熱脱離したためだと考えられる。アイランド周辺には 5Å 程度の球状の吸着物が確認できるが、これは FeBr₂蒸着前から観測されていることから、前駆体由来のものだと考えられる。

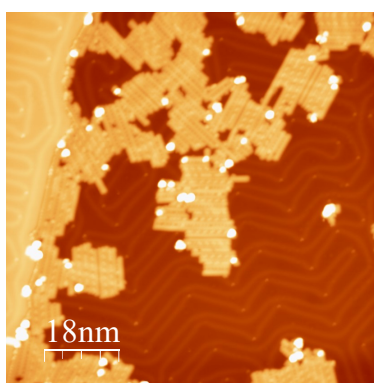


図 5-13 250°Cで加熱した FeBr₂-CN-chGNR/ Au(111)の STM 像 ($V_s = -2.0$ V)

図 5-14 に図 5-13 の拡大 STM 像を示す。ここでは GN-chGNR の間には、球状の吸着

物と S 字型の吸着物の 2 種類が観測された。S 字型のものは、 FeBr_2 がそのままの形で残っていると推測される。これは FeBr_2 自身の結合が強いため、そのままの形で GNR の間に残っているためだと考えられる。一方で、球状の吸着物は Fe または Br が GNR 間にある可能性が大きい。Fe である場合、CN-chGNR と結合を作っていれば電子状態が大きく変調されていると考えられる。しかし、今回作製した試料では試料構造が均一でないために電子状態の議論が困難である。

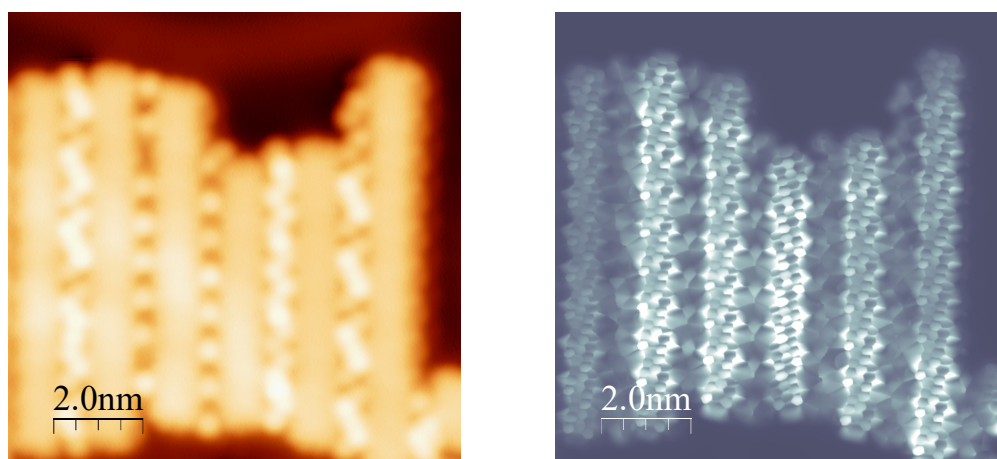


図 5-14 250°Cで加熱した FeBr_2 -CN-chGNR/ Au(111)の拡大 STM 像 ($V_s = -1.0 \text{ V}$) と高分解能 STM 像 ($V_s = 10 \text{ mV}$)

図 5-14 の試料は試料が不均一であることから電子状態の計測が困難である。このように不均一な要因とし、Br が FeBr_2 の形で残ってしまうことが挙げられる。これを除去するために本研究では実験手順を工夫することで、試料の均一化を試みた。

Br は水素と結合することで Au(111)基板から容易に脱離することが知られている[87]。そこで、 FeBr_2 を脱離させるために脱水素環化反応過程で生じる水素を用いる(図 5-15)。はじめに FeBr_2 の蒸着を行い、その後 DBBN-CN を蒸着し、同時に加熱することで試料の作製を行う。この手法をとることで、CN-chGNRs の作製過程で DBBN-CN から脱水素環化反応過程で脱離した水素が FeBr_2 の Br と結合することで試料が均一になることが期待できる。

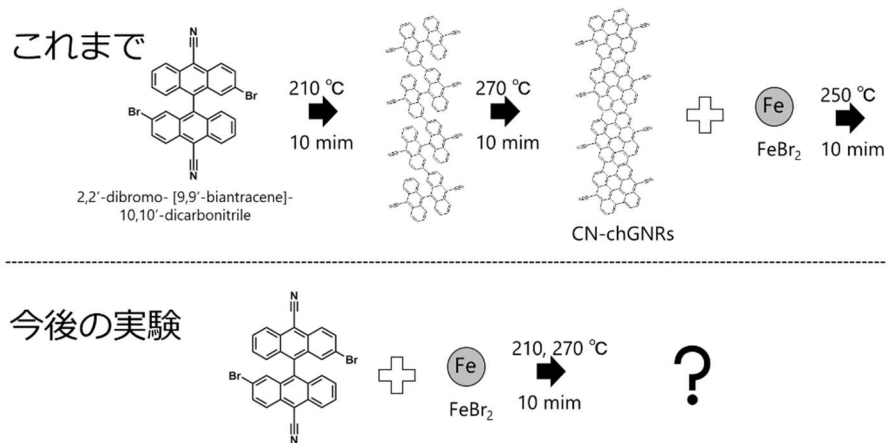


図 5-15 これまでと今後の実験過程

5節 Fe-CN-chGNRs/ Au(111) STM 像

図 5-16 に FeBr₂ と DBBN-CN を同時に加熱した試料の広域 STM 像を示す。GNR は FeBr₂ の影響を受けず、GNR の伸長方向は Fe ドープ前と同様であった。基板の Au(111) 基板に注目すると、herringbone 構造が歪んでいないことから Br はアニールにより脱離していると考えられる。

また、以前の GNR アイランドに比べて、アイランド近傍に見られた吸着物の減少が確認された。以前の反応は前駆体の水素環化反応過程で脱離した水素とラジカルが反応することで水素終端された前駆体が吸着していた。しかし、今回の試料では FeBr₂ の脱離過程に水素が使われたため、前駆体が水素終端されずに吸着物の減少が起きたと考えられる。

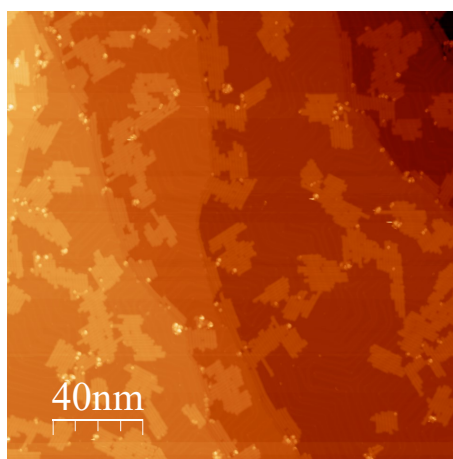


図 5-16 Fe-CN-chGNR/ Au(111)の広域 STM 像 ($V_s = -1.5$ V)

図 5-17(a)-(c)に FeBr₂ と DBBN-CN を同時に加熱した試料の拡大 STM 像を示す。アイランド内の CN-chGNR のキラリティは揃っており、アイランド内の CN-chGNR 間には等間隔で輝点が観察された(図 5-17(a))。

次に、GNR のキラリティなどの詳細について調べるために CC モードの高分解能計測を行った(図 5-17(b))。アイランド内の CN-chGNR のキラリティは揃っており、伸長方向も Fe ドープ前と同様に Au(111)基板の[11-2]方向から 14° ずれた方向に伸びていた。

図 5-17(c)にさらに拡大した STM 像を示す。高分解能 STM 像から、中心の CN-chGNR のシアノ基の先端に球状の Fe がシアノ基と結合していることが確認できる。また、Fe は両側の CN-chGNR を架橋したような構造を形成した。このように Fe がシアノ基と周期的な構造を形成した要因として、FeBr₂の乖離の問題を解決したためだと考えられる。

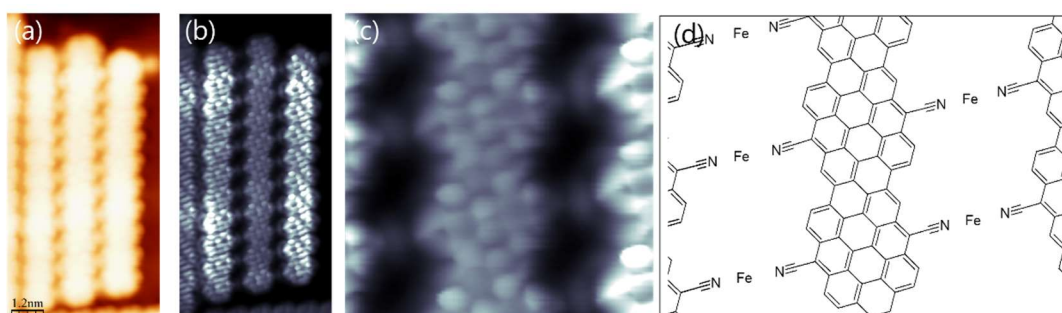


図 5-17 (a)-(c)Fe-CN-chGNR/ Au(111)の拡大 STM 像, (d)分子骨格

(a) $V_s = -0.5 \text{ V}$, (b, c) $V_s = 10 \text{ mV}$

図 5-18 に Fe-CN-chGNR/ Au(111)の別領域の STM 像を示す。左の二列の CN-chNR は異なるキラリティを有しており、従来の CN-chGNR と異なる構造が観察された。このように異なるキラリティを有する chGNR が同じアイランド内に存在する構造は Fe ドープ前には確認されなかった。これは、キラリティが揃うことによるエネルギー利得よりも、Fe-CN 間の結合が強いことを示唆している。

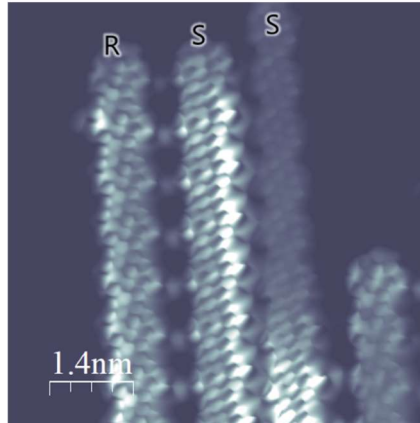


図 5-18 別領域の Fe-CN-chGNR/ Au(111)の STM 像 ($V_s = -5$ mV)

本研究では特に、Fe 外接ドーピングの空間依存性を検討するために、片側のエッジにのみ Fe がドーピングされた CN-chGNR に注目した。図 5-19 (a)に dI/dV スペクトルを取得した領域の STM 像を示す。Fe ドーピングに伴い CN-chGNR の CB と VB の位置は大きく変化した。ここでは Fe ドーピングされた CN-chGNR の領域を 3 つに分けて考える。

図 5-19 (b)に、それぞれの領域の dI/dV スペクトルを示す。それぞれのスペクトルは図 5-19 (a)の点の 1-3 の位置でそれぞれ取得した。1 の位置のスペクトルは Fe がドーピングされていない側のエッジである。この領域では CB のピークが 10 meV に現れた一方で、VB は明瞭でない。このバイアスで取得した(d)の CITS 像では CB 特有の対称的なパターンが得られた。

2 の位置のスペクトルは Fe がドーピングされた側のエッジである。ここでは VB のピークが -500 meV に現れ、(c)の CITS 像では Fe ドーピングされた領域にのみ VB のパターンが観測された。一方で CB のピークはとても弱い。このように片側エッジの外接ドーピングの効果は局在化し、GNR が非対称な電子状態になっていることがわかった。

一方で両側が Fe で終端された 3 の位置のスペクトルは、CB と VB のピーク位置がそれぞれ -610 meV, -210 meV に現れ、(e), (f)の CITS 像では左右対称な像が得られた。これは Fe が両端で同程度のドーピングをしていることを示している。

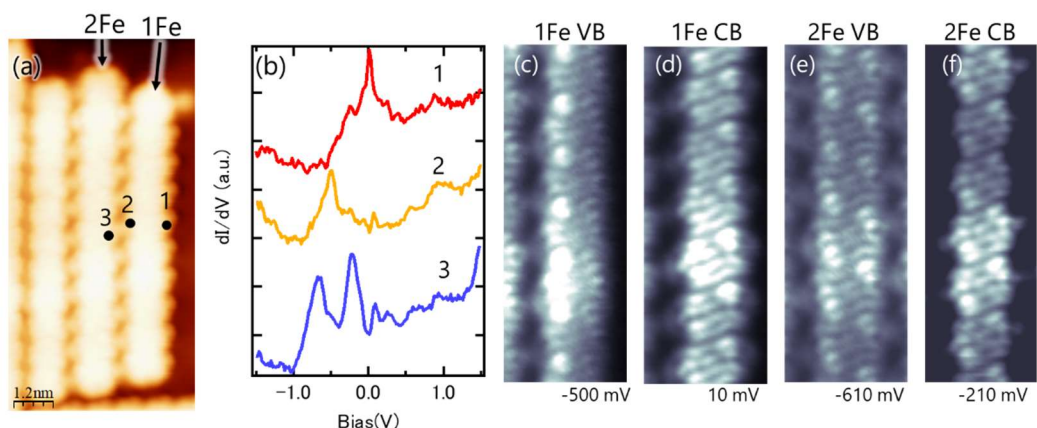


図 5-19 Fe-CN-chGNR/Au(111)のSTM像とdI/dVスペクトル

次に、表 5-1 に Fe ドーピングに伴う CB と VB のエネルギー準位の変化をまとめた表を示す。Fe ドーピングに伴い、CB はエネルギーが大きく低下する結果となった。その一方で VB のエネルギーに大きな変化は見られない。これは CB が Fe ドーピングに伴い、Fe からの電荷移動が生じた結果だと解釈することができる。

この電子状態変調の機構の詳細については DFT 計算と合わせて議論する必要があり、今後取り組んでいく予定である。

表 5-1 Fe ドーピングに伴うエネルギー準位の変化

	VB (meV)	CB	ΔE_g
CN-chGNR	-713	273	980
Fe half terminated	-500	10	510
Fe terminated	-610	-210	400

まとめ

本章では GNR の外接ドーピングの研究を行った。ここでは欠陥構造や縮合した構造のないよく規定された GNR (CN-chGNR) を作製できたので、これを研究対象とした。CN 基のドーピングに伴い、GNR の CB と VB は高束縛エネルギーへシフトし、そのバンドギャップは増大した。これは CN 基の分極が原因であると考えられる。さらに、CN-chGNR

に Fe をドーピングしたところ、Fe の量が増加するにつれて、CB が低下し、バンドギャップが減少した。これは Fe から CN-chGNR への電荷移動に由来すると考えられるが、その効果はドーピングしたエッジ付近に局在することがわかった。

以上の結果は、GNR の外接ドーピングにおけるドーピング効果の局在性の存在を示唆するものであり、GNR 全体の電子状態変調を行うための重要な注意点を指摘した。

6章 フタロシアニン分子の表面ドーピング

1節 研究背景

基板表面に吸着した有機半導体分子はしばしば表面と電子の授受を行う(表面ドーピング)。これは分子層の電子状態変調効果に加えて、基板表面のドーピングとしても利用できる。ここでは、表面超伝導体への表面ドーピングに着目した。分子は主に van der Waals 力による弱い吸着をするため、表面超伝導体の構造を乱すことなくキャリアドーピングが可能になる。

最近、Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 表面超構造上に銅フタロシアニン(CuPc)を吸着させることで、Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In の転移温度が 0.2 K 上昇することが報告された [58]。これはアクセプタ性の CuPc が Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In にホールドーピングをした結果と解釈されてきたが、その機構の詳細は十分に明らかではない。そこで、本研究では CuPc に加え、電子アクセプタ性がより強い F_{16} CuPc による表面ドーピング効果を系統的に調べた。

2節 試料

1項 Si(111)基板

ケイ素(Si)は原子番号 14 の元素で、常温・常圧でダイヤモンド構造を有し、バンドギャップは 1.12 eV の半導体である。本研究では Si 単結晶基板を株式会社ニラコから購入した。Si 基板は面方位数(111)、n 型、抵抗率 0.01 Ω cm 以下で、4 mm \times 10 mm \times 0.4 mm 程度の短冊状にカットして用いた。

2項 In インゴット

インジウム(In)は、原子番号 49 の元素で、銀白色の柔らかい金属である。結晶構造は常温では正方晶である。In 単結晶は臨界温度 3.4 K で超伝導を示すことが報告されている [89]。この超伝導転移温度 T_c は Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In で報告されている 3.1 K [90] よりもわずかに高い温度である。本研究では株式会社ニラコから純度 99.9999% の In のインゴットを購入して実験に用いた。

3項 CuPc, F₁₆CuPc

フタロシアニン(Pc)は4つのフタル酸イミドが窒素原子で架橋された構造をもつ環状化合物である。中心部分では様々な元素と錯形成し、安定な錯体を形成することが知られている。Pc分子全体に π 電子共役系が広がっているため、安定な平面構造をとる。本研究では中心金属に銅(Cu)の錯体をとった銅フタロシアニン(CuPc)を用いた(図 6-1))。CuPc は SIGMA-ALDRICH 社から純度 99.95%以上のものを購入して実験に用いた。

フッ化銅フタロシアニン(F₁₆CuPc)(図 6-1)は銅フタロシアニン(CuPc)分子の周囲の水素原子を全てフッ素原子で置換した分子である。置換されたフッ素により、F₁₆CuPc は CuPc と比べると LUMO の準位が 1.2 eV 深く、電子アクセプタ性が大きいことが DFT 計算から報告されている [91]。本研究では F₁₆CuPc は東京化成株式会社から純度 98.0% 以上のものを購入して実験に用いた。

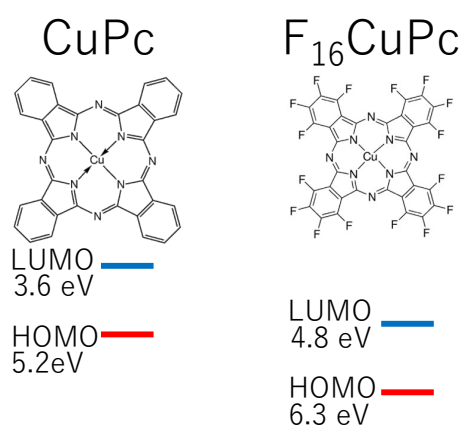


図 6-1 CuPc, F₁₆CuPc の構造式とエネルギーダイアグラム [91]

3節 試料作製

1項 Si(111)基板の清浄化

試料作製の第一段階として Si(111)基板の清浄化を行った。真空層へ導入した Si(111)基板を 600°C の低温加熱によりよく脱ガス処理を行った。その後、1200°C で 10 秒間のフラッシングを数回行った後に、600°C まで徐冷することで Si 基板の清浄化を行った。Si 基板の温度は放射温度計を用いて、放射率を 0.4 に設定して計測した。

2項 Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In の作製

Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In は、清浄化した Si(111)-7×7 基板に In を 3 原子層程度蒸着した後に、400°C の加熱を 10 秒間行うことで作製した。In の蒸着には、自作の K-cell を用いた。その後、表面再構成を作製するために In を蒸着後の Si 基板を加熱した。この際に、加熱温度が高すぎると異なる構造が形成され、加熱時間が長過ぎると In が Si 基板から過剰に脱離してしまう。このため、本研究では加熱温度と加熱時間は、表面を観察しながら最適化した。この結果、本研究では 400°C のアニールを 10 秒間行う条件で良好な試料作製が可能であることがわかった。

Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 超構造は Si(111) 表面の基本単位格子ベクトルと異なった方位の基本単位格子ベクトルをとるため、本来ならば行列で $\begin{vmatrix} 2 & -1 \\ 1 & 2 \end{vmatrix}$ と表す必要がある [92]。しかし、本論文では便宜上、一般的に使われている Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In の表記を用いる。

3項 CuPc, F₁₆CuPc の蒸着

CuPc と F₁₆CuPc の蒸着には円筒形の Ta の蒸着源(K-cell)を用いた。蒸着は真空チャンバー内で蒸着源を通電加熱し、蒸着量を水晶振動子膜厚計により見積もった。CuPc, F₁₆CuPc を基板に対して蒸着し、構造計測により膜構造が確認された量を 1 ML としてその他の計測にも用いた。

4節 構造計測

1項 Si(111)-(7×7)の STM 像

試料表面の構造を調べるために STM 計測を行った。図 6-2 に同試料の STM 像を示す。STM 像から、清浄で広い範囲にテラスの存在が確認された。わずかな吸着物が確認できるが、これは Si(111) の表面が活性で原子が吸着しやすいため、清浄化後に真空中内のガスが吸着したためだと考えられる。また、一部の 7×7 超構造に欠陥が生じている様子が観察された。これはフラッシュアニール後の冷却速度が速すぎたため、表面再構成がうまく行われなかったためだと考えられる。しかし、欠陥の量はテラスに対してわずかであったため、この基板を用いて今後の実験を行った。

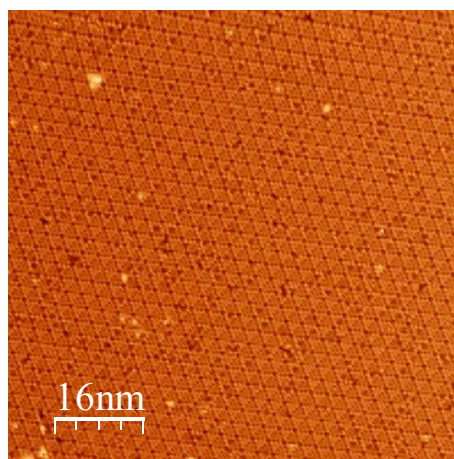


図 6-2 Si(111)の広範囲 STM 像 ($V_s = -1.67$ V)

図 6-3(a)に拡大した Si(111)面の占有準位の STM 像を示す。図中の 1 つの球が Si 一原子に対応している。基本単位格子の大きさは 2.64 nm であり、これは Si(111)面の格子定数(3.84 Å)の 7 倍に相当する。

STM 像からユニットセル内部の下側半分が上側半分に比べて明るく見えている。これは、Si の表面第二層以降の原子配列に起因する。Si(111)-(7×7)のユニットセルは積層欠陥を持つ faulted half (FH)と積層欠陥を持たない unfaulted half (UF)から構成される(図 6-3(c) [93])。模式図の左側半分が FH、右側半分が UF に対応しており、緑の丸が Si 一原子を表している。Si の中でも 12 個あるオレンジの丸はアドアトム、6 個ある青丸はレストアトムを表している。STM 像で計測されているのはアドアトムの Si 一原子である。占有軌道を計測した STM 像では FH が UF に比べて明るく計測されることから、今回得られた像のユニットセルの下側半分が FH、上側半分が UF に相当する。

図 6-3(b)に非占有準位の STM 像を示す。ここでは占有準位と同様にユニットセル内に 12 個の輝点を確認することができる。ここでは、アドアトムのダングリングボンドがフェルミ準位近傍に存在するため、非占有準位の計測でも占有準位と同様の数の輝点を確認されている [94]。しかし、ここでは FH と UF に違いは見られなかった。

以上の計測から、Si(111)-(7×7)再構成構造の形成された十分に広いテラスを有する表面を準備出来たことを確認した。

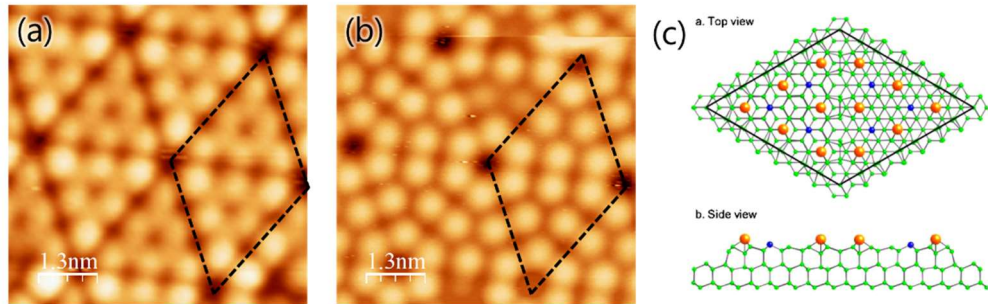


図 6-3 Si(111)のSTM像(a) $V_s = -1.67$ V, (b) $V_s = 1.66$ V,
(c)ユニットセル模式図 [93]

2項 $\text{Si}-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -In 表面の評価

次に、清浄化処理を行った Si(111)表面に In を蒸着し、 400°C の加熱を 10 秒間することで $\text{Si}-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -In 表面を作製した。

$\text{Si}-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -In 表面の微細な構造を調べるために STM 計測を行った。図 6-4(a)に 500 nm 四方の広範囲の STM 像を示す。STM 像から幅 100 nm 程度の平坦なテラスが形成されていることが確認できる。ところどころに小さな欠陥が見られるが、その密度は十分小さい。

図 6-4(b)にテラス部分を拡大した $\text{Si}-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -In の原子スケールの STM 像を示す。基本単位格子(図中黒線)は、長辺が 10.0 \AA 、短辺が 6.4 \AA の長さからなる平行四辺形であり、Si(111)の基本単位格子(3.84 \AA)に対してそれぞれ $\sqrt{7}$ 倍、 $\sqrt{3}$ 倍に相当する。これは以前の報告と同様の構造であり、ドーパント添加の実験に十分な表面が得られたと判断した。

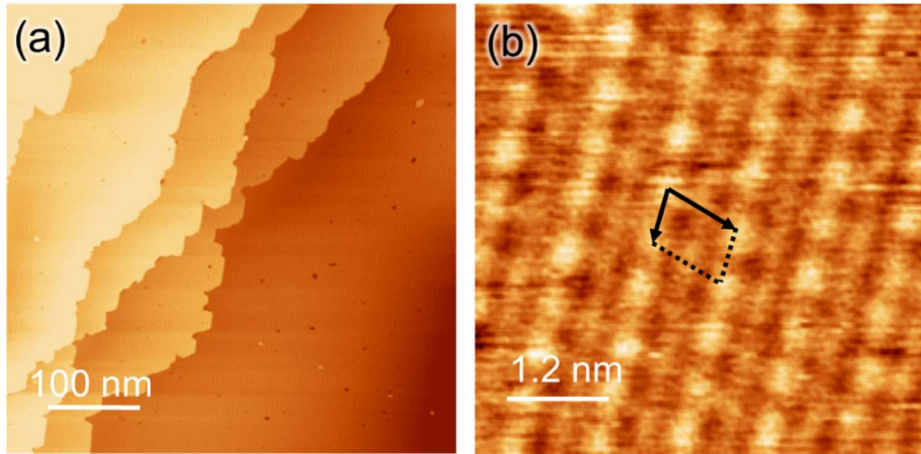


図 6-4 Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 表面の STM 像 (a) $V_s = -2.0$ V, (b) $V_s = -0.43$ V,

テラスの別領域を拡大した 20×20 nm の STM 像を図 6-5 に示す。この領域では Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In の 2 つの異なる回転ドメイン領域が観察された。それぞれの回転ドメインは、 120° ずれており、これは三回対称の Si(111)基板の対称性を反映していると考えられる。

ドメインの境界の In の配列は disorder になり欠陥も多く存在している。これはドメインごとに In の原子配列が異なるため、In の格子緩和により disorder になっていると考えられる。これらの三回対称結果は LEED 像の三階対称の結果と一致しており、表面全体に渡って回転ドメインが形成されていることが明らかとなった。

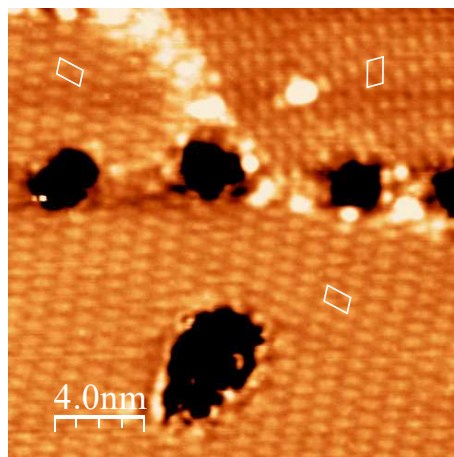


図 6-5 Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In のドメイン境界の STM 像 ($V_s = -0.49$ V)

図 6-6 に In 蒸着後に試料の加熱時間を長くしすぎた場合の Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In の 400×400 nm の広範囲 STM 像を示す。STM 像から、幅 200 nm 程度のテラスが形成され

ていることが確認できるが、テラスの部分やステップの近傍に大きな欠陥が形成されている。欠陥の大きさは最大で直径 40 nm 程度であり、テラス部分を拡大すると直径 3 nm 程度の小さな欠陥も多数観察された。これらの欠陥構造は In 蒸着後の加熱温度が高すぎることや、加熱時間が長すぎることで、In が表面から脱離してしまうために生じる。テラスの In が脱離していないところでは $\text{Si}-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ が形成されているが、LEED のスポットは不明瞭となり、転移温度は 1~2 K 程度低下する。また、この STM 像では In の塊がテラス部分に吸着しているが、これは脱離した一部の In が凝集したものだと考えられる。

本研究ではこのような試料が作製された場合は $\text{Si}-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ を 1200°C でフラッシュアニールを行い、 $\text{Si}(111)\text{-(7}\times\text{7)}$ 表面を作り直して実験をやり直した。

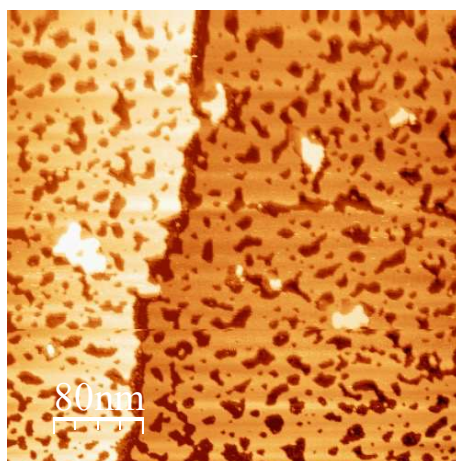


図 6-6 過加熱された $\text{Si}-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ の広範囲の STM 像 ($V_s = -2.56 \text{ V}$)

本研究では超伝導電流が流れる領域を限定するために、回路パターンの作製を行った。回路パターンの作製には $\text{Si}-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})\text{-In}$ にマスクを押し当てて回路パターンを保護した後、 Ar^+ スパッタにより加速電圧 0.2 keV、 $3.0\times 10^{-5}\text{Torr}$ の圧力下で 20 分間行った。

図 6-7 に Ar^+ スパッタされた領域の STM 像を示す。テラス幅は 200 nm 程度であり、清浄表面と同程度のテラス幅であった。ステップは Si 基板に由来するものであり、今回用いたエネルギーでは Si 基板自体の構造を乱すには十分ではなかったと考えられる。一方でテラス部分の In の構造は STM から disorder な構造となっていることが確認された。スパッタ後の LEED の回折点は Si の一倍の回折点のみが観察され、表面の In の構造が disorder となり、周期的な構造を形成していない。

表面超伝導体は構造の乱れにより転移温度が大きく低下する。今回の計測で用いた 1.6

K の範囲ではこの部分は超伝導転移を示さなかったため、十分にスパッタがおこなわれたと判断した。また、マスクをした部分では構造の乱れはなく、Ar⁺スパッタ前と同様の構造が観察された。

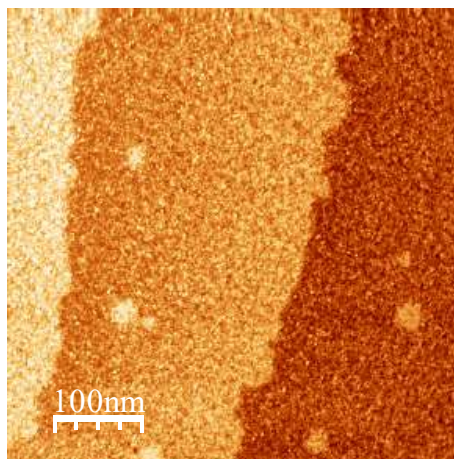


図 6-7 Ar⁺スパッタされた Si-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In の広範囲の STM 像 ($V_s = -2.0$ V)

このよく規定された基板を用いて電気伝導計測を行った(図 6-8)。電気抵抗の温度依存性は四端子法を用いて、真空中でプローブを押し付けることで行った。計測の際は電流値を 10 mA で固定し、電圧の値を計測することで抵抗値に換算した。ここでは先行研究と同様に、3.0 K 近傍で再現性よく超伝導転移を示した。

電気抵抗の値が 3.3 K 近傍で下がり始めていることが確認できる。これは In が 3.4 K で超伝導転移を示すことに由来する。今回作製した、2 次元超伝導体のような低次元の系では量子揺らぎのため転移温度が低下していることが知られている。

以上の電気伝導計測から試料全体にわたって超伝導転移を示すことが明らかとなった。以上より、試料全体にわたって再現性の良い Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In 表面が得られていることを確認した。

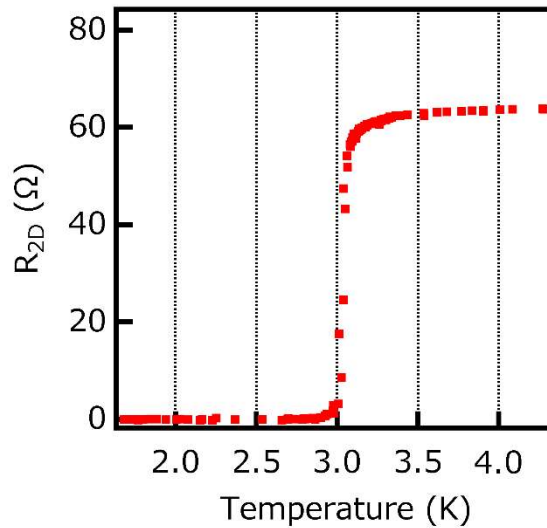


図 6-8 Si-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In の電気伝導計測

3項 CuPc 単分子層の STM 像

次に Si-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In 上に CuPc を単分子層程度蒸着し、単分子膜の構造を調べた。図 6-9 に広域 STM 像を示す。STM 像では、蒸着前と同様の欠陥とテラスがあり、テラスでは CuPc 由来の周期構造が確認された。蒸着前と同様のステップテラス構造や、欠陥構造が残っていることは分子が基板の Si-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In の構造を壊しておらず、ファンデルワールス力により分子が基板に弱く吸着していることを意味する。

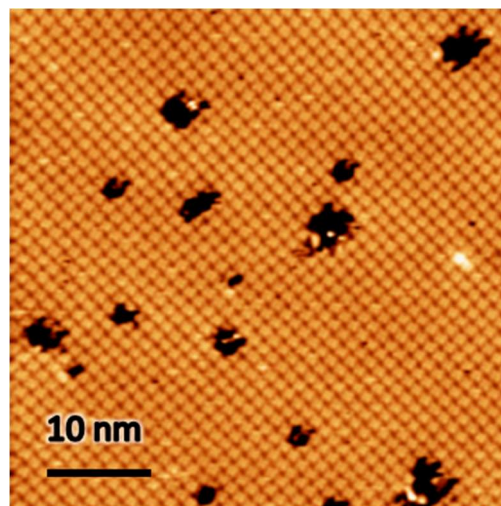


図 6-9 CuPc/Si-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In の広域 STM 像 ($V_s = -2.0$ V)

図 6-10(a)に CuPc/Si-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In の拡大 STM 像を示す。CuPc 単分子膜は Si-($\sqrt{7}\times$

$\sqrt{3}$ -In 上に菱形のユニットセルを持つ配列を形成し、ユニットセルの一辺の大きさは $1.33 \pm 0.02 \text{ nm} \times 1.38 \pm 0.02 \text{ nm}$ であった。この分子の $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 倍のユニットセルは基板の 3×2 のユニットセルと一致しており、格子整合な構造となっている(図 6-10(b)) [58]。一分子の構造に注目すると、CuPc は基板に対して分子面が並行に吸着している (face-on)。以上の結果から CuPc は Si- $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -In 基板に対してよく広い範囲でよくオーダーした face-on の吸着形態をとることが明らかとなった。

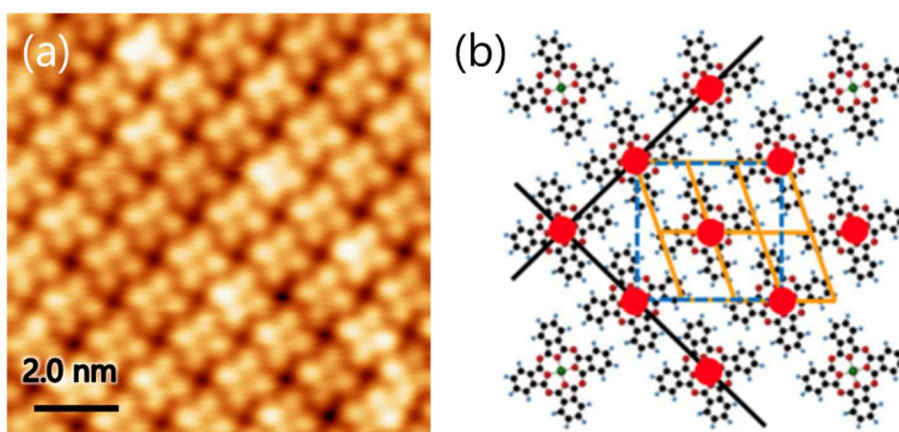


図 6-10 CuPc/ Si- $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -In の拡大 STM 像と吸着模式図 [58]

($V_s = -2.0 \text{ V}$)

4項 F₁₆CuPc 単分子層の STM 像

次に Si- $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -In 上に F₁₆CuPc を単分子層程度蒸着し、単分子膜の構造を調べた。図 6-11 に F₁₆CuPc 単分子層の STM 像を示す。蒸着前と同様の欠陥とテラスが確認され、テラスでは F₁₆CuPc 由来と考えられる周期構造が確認された。F₁₆CuPc 単分子層はテラスで2つのドメイン領域を形成した。一つは分子が列構造を形成している領域 A と、分子が均一に配列している領域 B である。2つの領域は同程度の割合で存在していた。以下では領域 A と領域 B の F₁₆CuPc の吸着形態について詳しく考察していく。

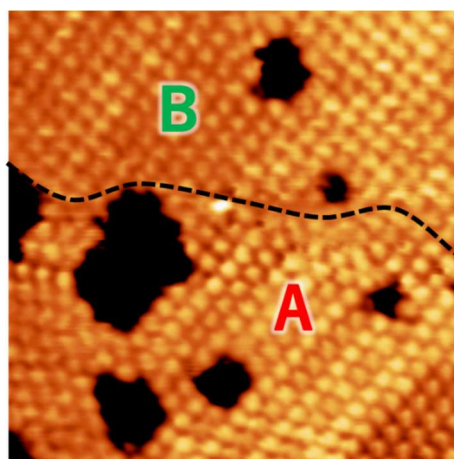


図 6-11 $F_{16}CuPc/Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ の STM 像 ($V_s = -1.80 V$)

図6-12 に領域 A の広域像と拡大 STM 像を示す。ここでは後述する領域 B と比べて広い領域に単一のドメインをもった分子構造で配列している様子が観察された(図6-12(a))。また、図6-12(b)の拡大 STM 像からユニットセルの大きさは $1.49\pm 0.02\text{ nm}\times 1.52\pm 0.02\text{ nm}$ 程度と、CuPc の場合よりもわずかに大きい値となっている。このことから $F_{16}CuPc$ は基板に対して格子不整合になっていると予想される。また、一分子の構造に注目すると CuPc の場合と異なり、分子が傾斜吸着している様子が観察された。分子内での見かけの高さの違いは最大で 0.7 \AA 程度であった。

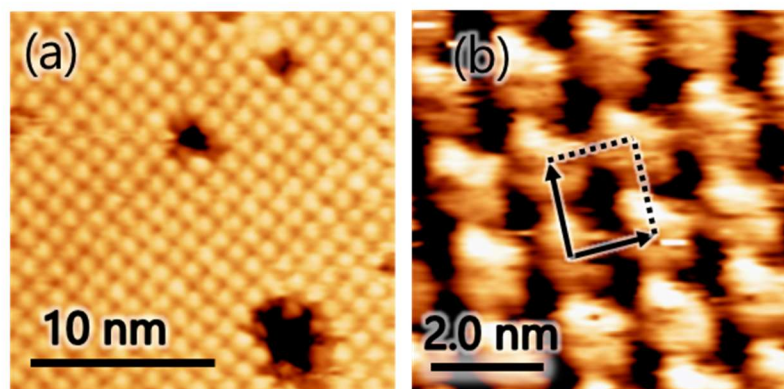


図6-12 $F_{16}CuPc/Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ の領域の(a)広域 ($V_s = -2.0 V$),
(b)拡大 STM 像 ($V_s = -1.43 V$),

図6-13 に領域 B の広域像と拡大 STM 像を示す。領域 B では多数のドメインバウンダリーを有する構造を形成した(図6-13(a))。図6-13(b)の拡大像から、 $F_{16}CuPc$ は一辺

1.58 nm の単位格子を有する菱形のユニットセルを有する。この値は CuPc よりもわずかに大きく、領域 B においても $F_{16}CuPc$ は $Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ に対して格子不整合であることが予想される。

$F_{16}CuPc$ は CuPc の水素をフッ素に置換した構造であり、分子の直径は CuPc に比べて大きくなる。そのため、CuPc では格子整合だったものが、分子間の反発が大きくなったために $F_{16}CuPc$ では基板に対して格子不整合になったと考えられる。また、領域 B においても $F_{16}CuPc$ は基板に対して傾斜吸着している様子が観察された。以上のことから、 $F_{16}CuPc$ は 2 つの領域において傾斜吸着していることが明らかとなった。

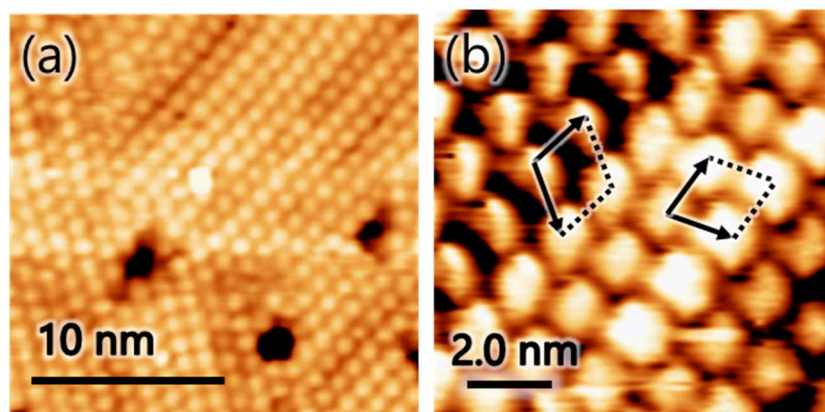


図6-13 $F_{16}CuPc/Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ の(a)広域 ($V_s = -1.80 V$),
(b)拡大 STM 像 ($V_s = -2.15 V$)

以上のように、CuPc、 $F_{16}CuPc$ の単分子層は $Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ 上にオーダーした構造を形成しており、更に下地の $Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ 構造を見だしていないことが明らかとなった。しかし、 $F_{16}CuPc$ は CuPc に比べて大きな分子であったため、 $Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ 基板に対して格子不整合となったと考えられる。

5節 電気伝導計測

次に、分子の吸着に伴う超伝導転移温度変化を計測した。図 6-14 に $F_{16}CuPc$ と CuPc をそれぞれ蒸着した際の電気抵抗の温度依存性の計測結果を示す。図 6-14 (a) の CuPc を吸着した試料では 0.8 ML 蒸着した時点で転移温度が 3.2 K まで上昇した。この転移温度上昇は CuPc が $Si(111)-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ から電子を引き寄せる(表面ドーピング)に由来する。

その後、蒸着量を増やしていくと転移温度は減少に転じたが、いずれの被覆率において

もドーピング前の転移温度よりも高い転移温度を有している。また、分子の蒸着に伴い、常伝導状態の電気抵抗が上昇している。この電気抵抗の上昇は先行研究と一致しているが、その起源については未だ解明されていない。

一方で、図 6-14(b)の $F_{16}CuPc$ を蒸着した試料では $CuPc$ の場合と対照的に蒸着量の増加に伴い、転移温度が低下し始め、1 ML 蒸着した時点で転移温度は 2.0 K まで低下した。 $CuPc$ よりも強いホールドーピングによる転移温度上昇が期待されたが、 $F_{16}CuPc$ では転移温度が低下する結果となった。

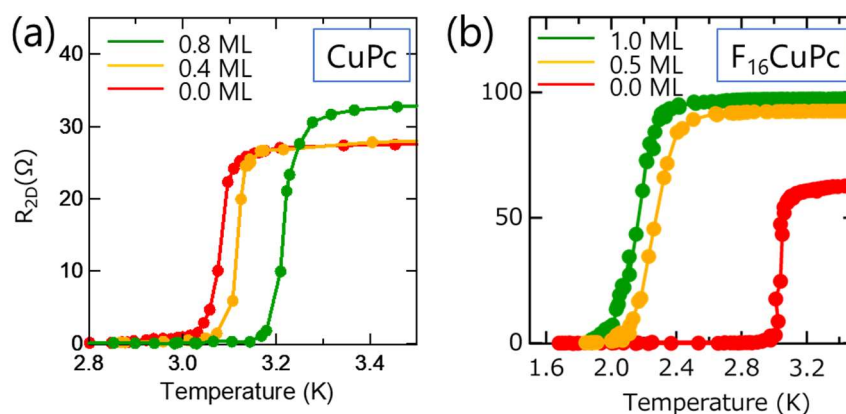


図 6-14 (a) $CuPc$, (b) $F_{16}CuPc$ を蒸着した際の電気抵抗の温度依存性

6節 電子状態計測

次にこれらの系の電子状態の違いを調べるために光電子分光計測を行い、電子状態を比較した。図 6-15 に角度積算した紫外光電子分光計測(UPS)計測の結果を示す。ここでは基板の $Si-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})-In$ を黒線で示している。この基板に $F_{16}CuPc$ (赤線)、 $CuPc$ (青線) をそれぞれ単分子層程度蒸着すると、基板のスペクトル強度が減少し、矢印で示された分子軌道に由来する新たな電子状態が現れた。これらの $F_{16}CuPc$ 、 $CuPc$ のエネルギー準位の位置やスペクトルの形は多層成長させた試料のスペクトル [96,97] やガス状態のスペクトル [98] にそれぞれ類似している。この結果から分子が自身の状態を維持していることから、基板—分子間の相互作用が弱いことが示唆された。

ここでは実験結果と DFT 計算を比較するためにそれぞれの系の PDOS をスペクトル下部にプロットした。分子が吸着した系の UPS スペクトルの下部にある破線と点線はそれぞれ孤立状態と基板に吸着した分子の DOS の DFT 計算結果をプロットしたものである

(ここで用いた計算のモデルについては後述する)。なお、ここではDFT 計算の結果をプロットする際に、HOMOのエネルギーが実験値と合うように両分子のエネルギーを0.4 eV シフトさせた。F₁₆CuPc、CuPc 両分子において孤立系の分子と吸着系の分子のスペクトルの形や位置が非常によく類似している。これは分子と基板間の相互作用がとても弱いことを意味する。さらに、実験のスペクトルと DFT 計算はよく一致していることから DFT 計算は実験とよく一致しており、基板-分子間の相互作用が相当に弱いことが明らかとなった。

また、F₁₆CuPc では分子が基板に対して格子不整合であるため、分子のスペクトル幅が広がることが期待されるが、今回の計測では確認されなかった。これは分子と基板間の相互作用が弱かったためだと予想される。

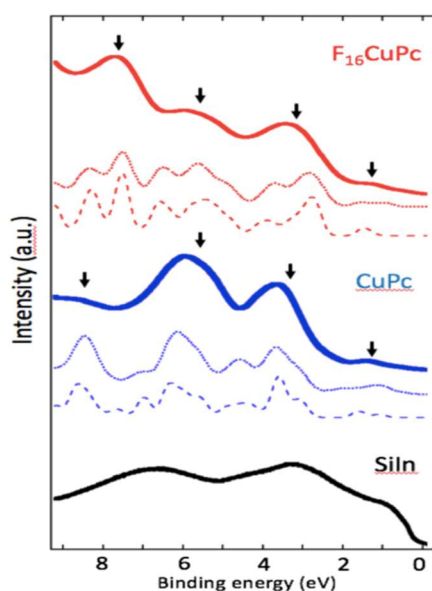


図 6-15 価電子帯の光電子分光スペクトルと DFT 計算結果

(実線: UPS スペクトル、点線: 吸着系の PDOS、破線: 孤立系の PDOS)

図 6-16 に F₁₆CuPc と CuPc をそれぞれ蒸着した際の HOMO 近傍の UPS スペクトルを示す。ここでは両分子の HOMO が Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 基板のフェルミ準位から 1.7 eV のところに存在する。これは、SiIn のフェルミ準位から見た時の HOMO のエネルギーアライメントが同じであることを意味している。両分子のバンドギャップがほとんど同様であることから、LUMO はおおよそ同様の位置にあり、ホールドープ性能が同程度であることが示唆された。

一般的に、基板から分子に電荷が入った場合フェルミ準位近傍に新たなピークが現れる。しかし、今回の計測では新たなピークは観測されず、むしろ分子の蒸着に伴いフェルミ準位近傍の強度は低下していった。これは基板から分子に電子が入っていないことを意味する。

以上の $F_{16}CuPc$ と $CuPc$ を吸着させた UPS 計測の結果から、明確な分子軌道の変調、ギャップ間の準位の形成がなかったことから、分子は基板上に物理吸着しており、電荷移動はほとんどないことが明らかとなった。

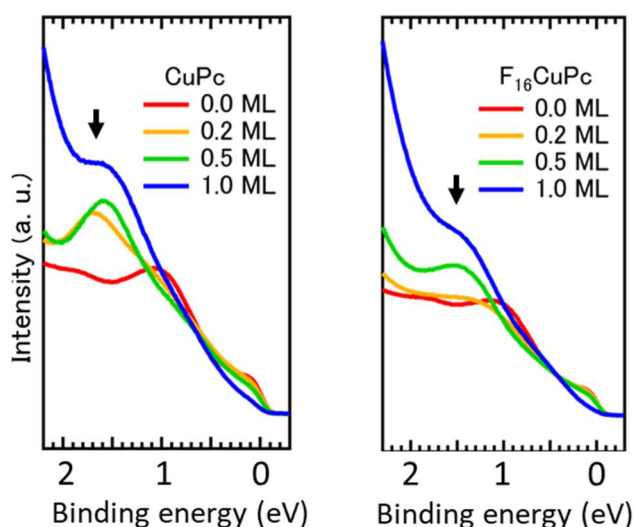


図 6-16 $CuPc$, $F_{16}CuPc$ を蒸着した際の E_F 近傍の DOS の変化

分子基板間の相互作用が UPS では観測されなかった一方で、仕事関数計測では In 層の自由電子の偏りが観測された。図 6-17 に、 $Si(111)-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})-In$ への $CuPc$, $F_{16}CuPc$ 蒸着量に伴う仕事関数の変化を示す。 $F_{16}CuPc$ を単層程度蒸着した試料では仕事関数が 0.4 eV 上昇した一方で、 $CuPc$ を蒸着した試料ではほとんど変化が見られなかった。

このような仕事関数の上昇は有機半導体-金属界面間で一般的に観測される現象ではない。 $CuPc$ のような比較的大きな分子が表面に吸着するとプッシュバック効果により仕事関数は減少する。プッシュバック効果では、基板表面の染み出した電子を分子がバルク側へ押し戻すことにより金属基板の表面ダイポールが減少する結果、仕事関数が減少する。

その一方で、 $CuPc$ のような電子アクセプタ性の分子は電荷を引き寄せる効果を持つため、表面ダイポールを上昇させる結果、仕事関数を上昇させる。したがって、 $CuPc$ の吸着により仕事関数がほとんど変化しなかったことは、分子と基板の界面において電子が真空

側に偏ったことで、プッシュバック効果を相殺した結果になったと考えられる。

一方で、 $F_{16}CuPc$ の場合では電子アクセプタ性が $CuPc$ よりも強かった結果、電子の偏りが $CuPc$ の場合よりも大きくなり仕事関数が上昇したと考えられる。

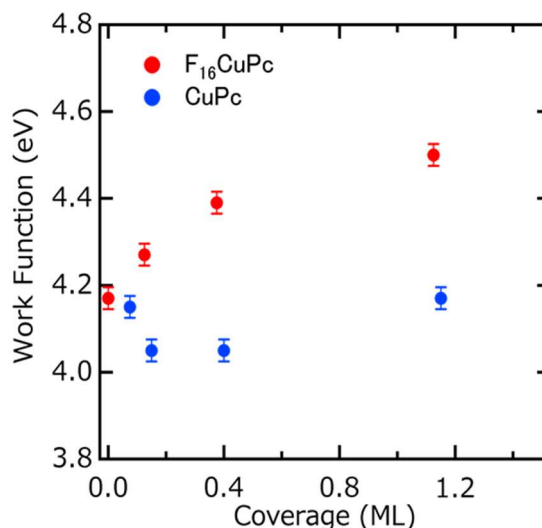


図 6-17 $CuPc$, $F_{16}CuPc$ を蒸着した際の仕事関数の変化

続いて、基板へのホールドーピングに伴う電子状態変化を調べるために、分子ドーピングに伴う基板の sp バンドの変化を計測した。計測は KEK の BL-13B で、入射光のエネルギーは 89.5 eV で計測した。

図 6-18 に $Si(111)-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})-In$ 基板の $[1\bar{1}0]$ 方向の ARPES スペクトルを示す。 $Si(111)-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})-In$ 基板のフェルミ準位の sp バンドはおよそ 1.41 \AA^{-1} の位置にあった。この値は先行研究の結果とよく一致している [58,99]。

分子の吸着に伴いホールドーピングによりフェルミ準位近傍の電子が抜けるため、このフェルミ準位近傍の sp バンドの波数が減少することが予想される。そこで本研究ではこの端数の変化を計測することで分子ドーピングに伴う基板の電子状態変化を明らかにする。

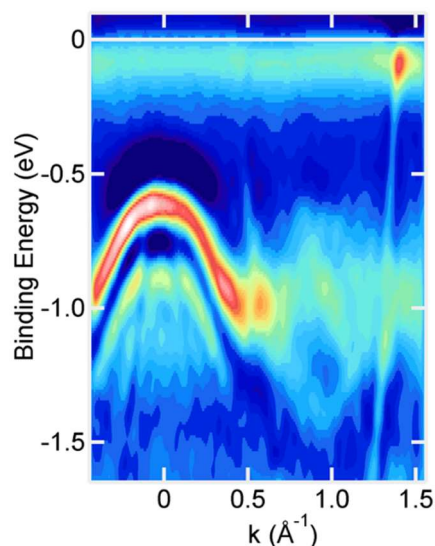


図 6-18 Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 基板の $[1\bar{1}0]$ 方向の ARPES スペクトル

図 6-19(a), (b)に $F_{16}\text{CuPc}$ と CuPc を蒸着した際のフェルミ準位近傍の sp バンドの ARPES の計測結果を示す。両分子において分子の蒸着に伴い、バンド分散に大きな変化は見られなかった。

分子吸着に伴う波数の変化を詳細に議論するためにフェルミ準位近傍の波数強度の分布を図 6-19(c), (d)に示す。ここでは、両分子の吸着に伴いフェルミ準位の端数が $0.1 \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 縮小している様子が観察された。しかしながら、この変化は装置の分解能と同程度であったことから、あまり明瞭には観察されていない。

後述する DFT 計算の結果から、基板から分子への電荷移動の量は $F_{16}\text{CuPc}$ では $1.4 e$ 、 CuPc では $1.3 e$ であった。この値は In 原子 1 個あたり、それぞれ 0.038 と 0.039 の電子数に相当する。この量は In 原子の価電子帯の電子の量と比べるとわずかな量である。そのため、 $F_{16}\text{CuPc}$ と CuPc のホールドーピング効果はあるが、常伝導状態の基板の電子状態の変化は小さいと考えられる。

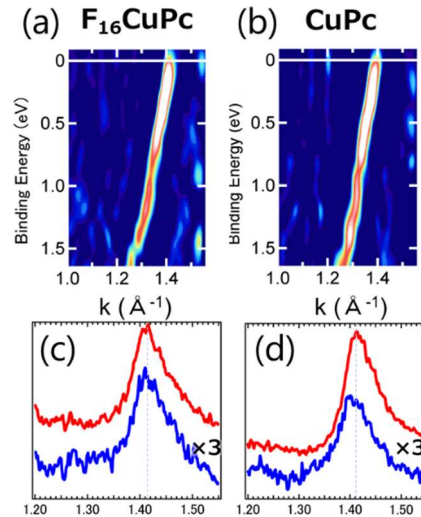


図 6-19 分子吸着した Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 基板の $[1\bar{1}0]$ 方向の ARPES

7節 DFT 計算

この系の電子状態変化についてより詳細に調べるために DFT 計算を NIMS の荒船研究員に協力していただいた。

第一原理計算には、平面波ベースの VASP(Vienna ab initio simulation package) [82,100] を用いて、射影補強波(PAW)法による密度汎関数理論(DFT)に基づいて行った [101]。今回の計算では局所密度近似交換相関汎関数を用いた [102]。Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 表面のモデル化には、In の 2 原子層と裏面に H で終端した 8 つの Si(111)層のスラブを使用した。CuPc と F₁₆CuPc 分子の吸着サイトは、分子にとって最も安定な In のオントップサイトを選択した。CuPc 分子の面内回転方向は前回の報告に基づき、 $[11\bar{2}]$ 方向に対して 15° の角度に設定した。個々の原子にかかる力が 0.02eV/Å 以下になるまで、すべての原子の位置を最適化した。計算の原子数が多いことから、Brillouin zone は Γ 点でのみサンプリングした。分子と基板間の電子移動量を評価するために、Bader 分析を用いた [103–106]。

ここでは単純化するために、大きなユニットセルの $30.3 \times 19.8 \text{ \AA}^2$ の x-y 平面上に孤立した状態の平面吸着した CuPc と F₁₆CuPc についてモデルについて考察する。図 6-20 に Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 上のリラックスさせた CuPc と F₁₆CuPc の構造最適化後の計算モデルを示す。平面吸着した CuPc と F₁₆CuPc の分子平面と一層目の In 原子間の距離はそれぞれ 3.08 Å と 3.15 Å であり、F₁₆CuPc の方がわずかに吸着距離が大きい。

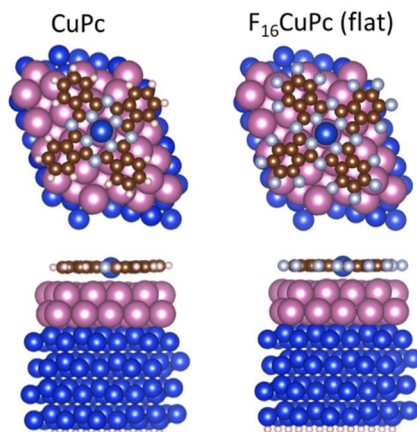


図 6-20 Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 上のリラックスさせた CuPc と F₁₆CuPc の計算モデル

分子の吸着に伴う、電子状態変化を調べるために差電荷の計算を行った。ここでは分子の吸着後の電子状態から、吸着前の Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In と分子の電子状態密度をそれぞれ引いた(図 6-21)。ここでは黄色と水色がそれぞれプラスとマイナスの電荷を表しており、isosurface の値は $6.5 \times 10^{-4} \text{ e/Bohr}^3$ である。

両分子の場合で分子と In 層の間に負電荷が堆積しており、CuPc では誘起された電荷が Cu-基板間の界面にローカライズしている。一方で、F₁₆CuPc では分子の下部全体の界面に広がっている。分子自体に注目すると、分子内の電荷の再分布はほとんどなく両分子で電荷は確認されなかった。分子内の電子の変調が少なかったことは分子への電荷移動はほとんどないことを意味する。これは UPS スペクトルで電荷移動に由来する新たなピークが現れなかったことと一致している。

Bader 解析から電子の移動量を求めると、CuPc では 1.4 e、F₁₆CuPc では 1.8 e の電子が基板から界面付近へ移動していた。F₁₆CuPc が大きな吸着距離にも関わらず、CuPc よりも多くの電荷移動が生じている原因は、F₁₆CuPc のほうが電気陰性度が大きいためだと考えられる。ここで観測された界面への電荷移動は電気双極子を形成する。この電気双極子により仕事関数は上昇し、プッシュバック効果を打ち消す形で仕事関数変化が起きたと考えられる。従って、分子は基板に対して電子を引き付ける役割をしてする一方で、自身の電子状態を変調することなくホルダーピングしていると考えられる。

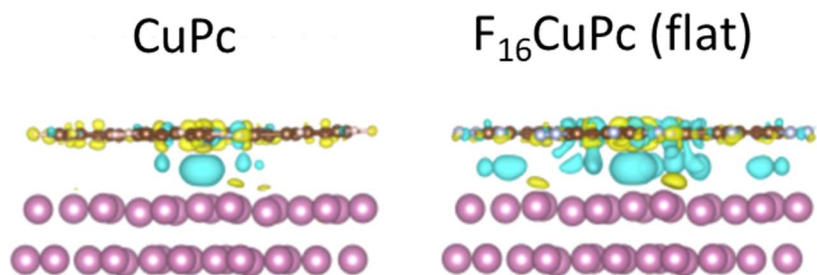


図 6-21 Si-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In 上の CuPc と F₁₆CuPc の差電荷の空間分布

次に傾斜吸着した F₁₆CuPc についての DFT 計算を行った。傾斜吸着した F₁₆CuPc の計算のためには詳細な吸着形態の情報が必要であるが、現段階では F₁₆CuPc の STM 画像から詳細な吸着形態の情報を得ることは困難である。そこで、CuPc のモデルから傾斜吸着した F₁₆CuPc のモデルを作製した。CuPc の吸着位置を変えずに、CuPc を F₁₆CuPc に置き換えた後に構造をリラックスさせることで、図 6-22 に示すような傾斜吸着した F₁₆CuPc のモデルを作製した。F₁₆CuPc のユニットセルは CuPc に比べて大きいため完全に正確なモデルとは言えないが、分子内見かけの高さの違いはおよそ 0.51 Å であり、この値は STM で得られた分子内内の見かけの高さの違いとおおよそ一致している。従って、このモデルは傾斜吸着した F₁₆CuPc として有用な近似だと考えられる。

図 6-22 の傾斜吸着した F₁₆CuPc の差電荷の計算結果を示す。分子内の電荷の再配列は小さく、傾斜吸着の影響は小さい。分子による電荷の偏りは中心の Cu 原子の下に蓄積している。Bader 解析から In から引き寄せた電荷の量は 1.3 e 程度と、平面吸着した F₁₆CuPc よりも少ない値であったが、CuPc と同程度であった。このことから 2 つの分子のホールドープ性能は同程度であると言える。

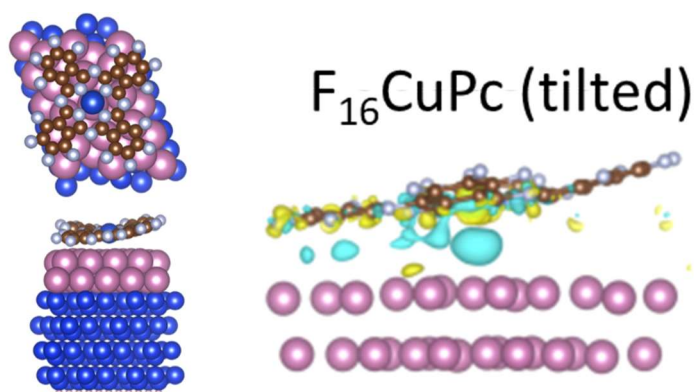


図 6-22 Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 上の傾斜吸着した F₁₆CuPc のモデルと差電荷の空間分布

先行研究では Mn のスピンの空間分布が超伝導転移温度に影響を与えていたことから、本研究でも Cu のスピンの空間分布の DFT 計算を行った。図 6-23 に Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 上の CuPc と傾斜吸着した F₁₆CuPc のスピンの空間分布の計算結果を示す。

平面吸着した CuPc はスピン磁気モーメントを中心の Cu に持ち、分子の面内方向に広がった空間分布を有する(図 6-23(a))。これはスピン磁気モーメントと基板の伝導電子との相互作用が弱いことを意味している。その結果、超伝導転移温度はスピン磁気モーメントがあるにも関わらず、ほとんど変化しなかったと考えられる。そのため CuPc の転移温度変化は電荷の偏りの観点から議論することができた。

しかし、DFT 計算で同程度の電荷の偏りが見られた傾斜吸着した F₁₆CuPc には以上の議論は当てはまらない。F₁₆CuPc のスピンの空間分布の DFT 計算から両分子で分子平面内にスピンが局在している(図 6-23(b))。平面吸着した F₁₆CuPc の分子面と In 原子間の距離は 3.39 Åであった一方で、傾斜吸着した F₁₆CuPc のベンゼン環の一つは基板と最も近いものは 3.09 Åである。つまり、F₁₆CuPc のスピンの軌道は CuPc よりも In 層にわずかに近い位置に存在している。そのため、分子内のスピン磁気モーメントが基板のクーパー対に交換相互作用を与えた結果、ドープ効果を相殺する形で転移温度が低下したのだと考えられる。しかしながら、スピンの空間分布からスピンはほとんど分子の中心に局在しているため、交換相互作用はあまり大きくない。そのため、表面超伝導体は吸着分子の吸着形態に非常に敏感であると言える。

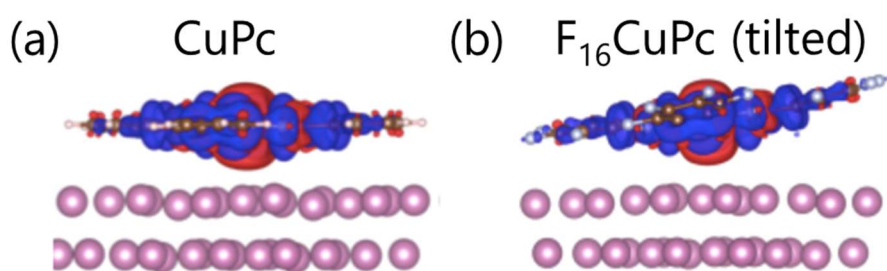


図 6-23 Si-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 上の(a)CuPc, (b)F₁₆CuPc のスピンの空間分布

まとめ

本研究では Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 上に CuPc と F₁₆CuPc を吸着させた際の構造と電子

状態を詳細に調べた。これらの系の電子状態はほとんど同様であり、基板から分子への電荷移動はない一方で、分子と基板界面での電荷の偏りが観察された。しかしながら、2つの分子では吸着形態が大きく異なっており、CuPc では平面吸着した一方で、F₁₆CuPc では傾斜吸着していた。これらの系の転移温度は、基板への表面ドーピングにより CuPc では超伝導転移温度が 0.2 K 上昇した一方で、F₁₆CuPc では 0.8 K 低下する結果となった。

CuPc と同程度のホールドーピングにも関わらず、F₁₆CuPc での転移温度低下は傾斜吸着に由来すると考えられる。F₁₆CuPc では傾斜吸着したことで、分子面内のスピン磁気モーメントと Si(111)-($\sqrt{7} \times \sqrt{3}$)-In 基板の伝導電子との交換相互作用が強まる。その結果、ホールドーピングによる転移温度上昇を打ち消す形で転移温度が低下したと考えられる。

今回の計測から、表面超伝導体の転移温度は吸着した分子の吸着形態に大きく依存することが明らかとなった。これは表面超伝導板の特性を様々な有機分子を用いた弱い相互作用によりコントロールすることができることを示唆している。

7章 総括

従来の研究では、ドーパントの量や試料の構造が不均一であることがドーピング機構の理解を妨げてきた。そこで本研究では、有機半導体のドーピングに関して、3つのよく定義された系を対象に、「内包ドーピング」、「外接ドーピング」、「表面ドーピング」の異なるドーピングを適用した。これらの系のドーピングに伴う電子状態変化と微視的構造変化を計測することで、有機半導体のドーピング機構を包括的に理解することを目的とした。

まず、 C_{60} への Li^+ 内包ドーピングを研究した。 Li^+ の内包ドーピングにより、 $Li^+@C_{60}$ の非占有準位のエネルギーが大きく低下していることが、STMとDFT計算から明瞭に示された。また、試料の大部分を占める $Li^+@C_{60}$ 分子の p_z -SAMOが分子外へ非局在化し、実空間で分子同士が繋がっている像が得られた。このことから、 $Li^+@C_{60}$ のSAMOは高効率の伝導機構としての応用が期待できる。

次に、外接ドーピングではCN基のGNRへの側鎖導入による外接ドーピングを研究した。側鎖のCN基の分極効果により、GNRの伝導帯と価電子帯は高束縛エネルギー側へシフトしたことを観測した。さらに、追加でCN-chGNRにFeを外接ドーピングしたところ、添加量が増加するにつれて、伝導帯が高束縛エネルギー側へさらにシフトした。これはFeからCN-chGNRへの電荷移動に由来すると考えられるが、その効果はCN-chGNRのエッジ付近に局在することが明らかとなった。以上の結果は、GNRの外接ドーピングにおけるドーピング効果の局在性の存在を示唆するものであり、GNR全体の電子状態変調を行うための重要な注意点を指摘した。

さらに、表面ドーピングでは銅フタロシアニン(CuPc)分子を用いて、表面上に形成した $Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ へのドーピングの影響について調べた。アクセプタ性を有するCuPcを吸着させることにより、 $Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ の超伝導転移温度が0.2 K上昇した。一方でさらにアクセプタ性の強い $F_{16}CuPc$ を吸着させた場合、逆に転移温度が1.0 K低下した。光電子分光やDFT計算からは、両分子による $Si-(\sqrt{7}\times\sqrt{3})-In$ へのホールの移動量は同程度であった。STM計測によると両分子の吸着形態はやや異なっており、CuPcは平面吸着、 $F_{16}CuPc$ では傾斜吸着形態をとっていた。このことから、吸着形態の違いにより、 $F_{16}CuPc$ では分子側鎖のスピンの磁気モーメントと基板のクーパー対の交換相互作用が生じた結果、

転移温度が減少に転じたものと解釈することができる。以上の結果は、表面超伝導体へのドーピングは、分子の電子状態のみならず吸着形態にも強く依存されることを示している。

以上より、外接ドーピングや内包ドーピングのような分子への電荷移動を伴うドーピングでは、分子の非占有軌道の準位が大きく変調され、外接ドーピングではドーピング効果がドーパント近傍に局在していることが示された。また、表面ドーピングのような電荷移動がほとんどないドーピングでは、電荷は界面に存在しており、分子自身の電子状態を変調していないことが明らかになった。これらの研究成果はマクロレベルの計測では解明できないことが、ナノレベルで計測することで初めて明らかになったものである。

本研究から得られた知見から、これらの3種類のドーピング手法を使い分けることにより対象の分子のエネルギー準位や電子状態を自在に制御することが可能になると考えられる。今後はドーピング手法を組み合わせ、ドーブ量を調整することで有機半導体の電子状態を自在に制御し、移動度などの巨視的な電子物性の理解、及び制御を目指した研究を行う予定である。

8章 参考文献

- [1] D. R. Kearns, G. Tollin, and M. Calvin, *Electrical Properties of Organic Solids. II. Effects of Added Electron Acceptor on Metal - Free Phthalocyanine*, J. Chem. Phys. **32**, 1020 (1960).
- [2] J. J. Andre, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Guillaud, and M. Maitrot, *Molecular Semiconductors and Junction Formation: Phthalocyanine Derivatives*, Synth. Met. **18**, 683 (1987).
- [3] M. Maitrot, G. Guillaud, B. Boudjema, J. J. André, and J. Simon, *Molecular Material - based Junctions: Formation of a Schottky Contact with Metallophthalocyanine Thin Films Doped by the Cosublimation Method*, J. Appl. Phys. **60**, 2396 (1986).
- [4] H. Okamoto, N. Kawasaki, Y. Kaji, Y. Kubozono, A. Fujiwara, and M. Yamaji, *Air-Assisted High-Performance Field-Effect Transistor with Thin Films of Picene*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 10470 (2008).
- [5] M. F. Craciun, S. Rogge, and A. F. Morpurgo, *Correlation between Molecular Orbitals and Doping Dependence of the Electrical Conductivity in Electron-Doped Metal - Phthalocyanine Compounds*, J. Am. Chem. Soc. **127**, 12210 (2005).
- [6] F. Bussolotti, S. Kera, and N. Ueno, *Potassium Doping of Single Crystalline Pentacene Thin Film*, Phys. Rev. B **86**, 155120 (2012).
- [7] R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa, and Y. Kubozono, *Superconductivity in Alkali-Metal-Doped Picene*, Nature **464**, 7285 (2010).
- [8] S. Heguri, M. Kobayashi, and K. Tanigaki, *Questioning the Existence of Superconducting Potassium Doped Phases for Aromatic Hydrocarbons*, Phys. Rev. B **92**, 014502 (2015).
- [9] B. Mahns, F. Roth, and M. Knupfer, *Absence of Photoemission from the Fermi Level in Potassium Intercalated Picene and Coronene Films: Structure, Polaron, or Correlation Physics?*, J. Chem. Phys. **136**, 134503 (2012).
- [10] E. J. Lous, P. W. M. Blom, L. W. Molenkamp, and D. M. de Leeuw, *Schottky Contacts on a Highly Doped Organic Semiconductor*, Phys. Rev. B **51**, 17251 (1995).
- [11] Y. Yamada, A. V. Kuklin, S. Sato, F. Esaka, N. Sumi, C. Zhang, M. Sasaki, E. Kwon, Y. Kasama, P. V. Avramov, and S. Sakai, *Electronic Structure of Li+@C60: Photoelectron Spectroscopy of the Li+@C60[PF6-] Salt and STM of the Single Li+@C60 Molecules on Cu(111)*, Carbon **133**, 23 (2018).

- [12] M. Feng, J. Zhao, and H. Petek, *Atomlike, Hollow-Core-Bound Molecular Orbitals of C₆₀*, *Science* **320**, 359 (2008).
- [13] M. Stefanou, H. J. Chandler, B. Mignolet, E. Williams, S. A. Nanoh, J. O. F. Thompson, F. Remacle, R. Schaub, and E. E. B. Campbell, *Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy Studies of the Endohedral Fullerene Li@C₆₀*, *Nanoscale* **11**, 2668 (2019).
- [14] H. Shinohara, *Endohedral Metallofullerenes*, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000).
- [15] T. Akasaka and S. Nagase, *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters* (Springer Science & Business Media, 2002).
- [16] A. A. Popov, S. Yang, and L. Dunsch, *Endohedral Fullerenes*, *Chem. Rev.* **113**, 5989 (2013).
- [17] R. Tellgmann, N. Krawez, S.-H. Lin, I. V. Hertel, and E. E. B. Campbell, *Endohedral Fullerene Production*, *Nature* **382**, 6590 (1996).
- [18] S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, and H. Tobita, *A Layered Ionic Crystal of Polar Li@C₆₀ Superatoms*, *Nat. Chem.* **2**, 8 (2010).
- [19] H. Okada, T. Komuro, T. Sakai, Y. Matsuo, Y. Ono, K. Omote, K. Yokoo, K. Kawachi, Y. Kasama, S. Ono, R. Hatakeyama, T. Kaneko, and H. Tobita, *Preparation of Endohedral Fullerene Containing Lithium (Li@C₆₀) and Isolation as Pure Hexafluorophosphate Salt ([Li+@C₆₀][PF₆-])*, *RSC Adv.* **2**, 10624 (2012).
- [20] S. Aoyagi, Y. Sado, E. Nishibori, H. Sawa, H. Okada, H. Tobita, Y. Kasama, R. Kitaura, and H. Shinohara, *Rock-Salt-Type Crystal of Thermally Contracted C₆₀ with Encapsulated Lithium Cation*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3377 (2012).
- [21] K. Ohkubo, Y. Kawashima, and S. Fukuzumi, *Strong Supramolecular Binding of Li+@C₆₀ with Sulfonated Meso-Tetraphenylporphyrins and Long-Lived Photoinduced Charge Separation*, *Chem. Commun.* **48**, 4314 (2012).
- [22] L. Wang, W.-Y. Wang, Y.-Q. Qiu, and H.-Z. Lu, *Second-Order Nonlinear Optical Response of Electron Donor–Acceptor Hybrids Formed between Corannulene and Metallofullerenes*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 24965 (2015).
- [23] J. Zhao, M. Feng, J. Yang, and H. Petek, *The Superatom States of Fullerenes and Their Hybridization into the Nearly Free Electron Bands of Fullerites*, *ACS Nano* **3**, 853 (2009).

- [24] M. Feng, J. Zhao, T. Huang, X. Zhu, and H. Petek, *The Electronic Properties of Superatom States of Hollow Molecules*, *Acc. Chem. Res.* **44**, 360 (2011).
- [25] F. Mazzamuto, V. Hung Nguyen, Y. Apertet, C. Caër, C. Chassat, J. Saint-Martin, and P. Dollfus, *Enhanced Thermoelectric Properties in Graphene Nanoribbons by Resonant Tunneling of Electrons*, *Phys. Rev. B* **83**, 235426 (2011).
- [26] H. Sevinçli, C. Sevik, T. Çağın, and G. Cuniberti, *A Bottom-up Route to Enhance Thermoelectric Figures of Merit in Graphene Nanoribbons*, *Sci. Rep.* **3**, 1 (2013).
- [27] M. Liu, W. W. Tjiu, J. Pan, C. Zhang, W. Gao, and T. Liu, *One-Step Synthesis of Graphene Nanoribbon–MnO₂ Hybrids and Their All-Solid-State Asymmetric Supercapacitors*, *Nanoscale* **6**, 4233 (2014).
- [28] L. Li, A.-R. O. Raji, H. Fei, Y. Yang, E. L. G. Samuel, and J. M. Tour, *Nanocomposite of Polyaniline Nanorods Grown on Graphene Nanoribbons for Highly Capacitive Pseudocapacitors*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 6622 (2013).
- [29] L. Li, A.-R. O. Raji, and J. M. Tour, *Graphene-Wrapped MnO₂-Graphene Nanoribbons as Anode Materials for High-Performance Lithium Ion Batteries*, *Adv. Mater.* **25**, 6298 (2013).
- [30] M. Freitag, T. Low, W. Zhu, H. Yan, F. Xia, and P. Avouris, *Photocurrent in Graphene Harnessed by Tunable Intrinsic Plasmons*, *Nat. Commun.* **4**, 1 (2013).
- [31] F. Schwierz, *Graphene Transistors*, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 7 (2010).
- [32] J. Kang, D. Sarkar, Y. Khatami, and K. Banerjee, *Proposal for All-Graphene Monolithic Logic Circuits*, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 083113 (2013).
- [33] 研究内容|物質設計理論研究室|先進エネルギーナノ工学科|関西学院大学理工学部 | 関学理工 | 物質設計理論研究室 | 関西学院大学理工学部 先進エネルギーナノ工学科, <http://www.kg-nanotech.jp/tmd/research/>.
- [34] K. Wakabayashi, K. Sasaki, T. Nakanishi, and T. Enoki, *Electronic States of Graphene Nanoribbons and Analytical Solutions*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **11**, 054504 (2010).
- [35] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, *Narrow Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes*, *Nature* **458**, 7240 (2009).
- [36] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, and J. M. Tour, *Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons*, *Nature* **458**, 7240

(2009).

[37] *Atomically Precise Bottom-up Fabrication of Graphene Nanoribbons* / *Nature*, <https://www.nature.com/articles/nature09211>.

[38] N. Kharche and V. Meunier, *Width and Crystal Orientation Dependent Band Gap Renormalization in Substrate-Supported Graphene Nanoribbons*, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1526 (2016).

[39] O. Deniz, C. Sánchez-Sánchez, T. Dumsloff, X. Feng, A. Narita, K. Müllen, N. Kharche, V. Meunier, R. Fasel, and P. Ruffieux, *Revealing the Electronic Structure of Silicon Intercalated Armchair Graphene Nanoribbons by Scanning Tunneling Spectroscopy*, *Nano Lett.* **17**, 2197 (2017).

[40] N. Merino-Díez, A. Garcia-Lekue, E. Carbonell-Sanromà, J. Li, M. Corso, L. Colazzo, F. Sedona, D. Sánchez-Portal, J. I. Pascual, and D. G. de Oteyza, *Width-Dependent Band Gap in Armchair Graphene Nanoribbons Reveals Fermi Level Pinning on Au(111)*, *ACS Nano* **11**, 11661 (2017).

[41] L. Colazzo, M. S. G. Mohammed, R. Dorel, P. Nita, C. García Fernández, P. Abufager, N. Lorente, A. M. Echavarren, and D. G. de Oteyza, *On-Surface Synthesis of Heptacene on Ag(001) from Brominated and Non-Brominated Tetrahydroheptacene Precursors*, *Chem. Commun.* **54**, 10260 (2018).

[42] S. Wang, L. Talirz, C. A. Pignedoli, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, and P. Ruffieux, *Giant Edge State Splitting at Atomically Precise Graphene Zigzag Edges*, *Nat. Commun.* **7**, 1 (2016).

[43] J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Graphene Nanoribbon Heterojunctions*, *Nat. Nanotechnol.* **9**, 11 (2014).

[44] C. Bronner, S. Stremlau, M. Gille, F. Brauße, A. Haase, S. Hecht, and P. Tegeder, *Aligning the Band Gap of Graphene Nanoribbons by Monomer Doping*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 4422 (2013).

[45] Y. Zhang, Y. Zhang, G. Li, J. Lu, X. Lin, S. Du, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, and H.-J. Gao, *Direct Visualization of Atomically Precise Nitrogen-Doped Graphene Nanoribbons*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 023101 (2014).

[46] G. D. Nguyen, F. M. Toma, T. Cao, Z. Pedramrazi, C. Chen, D. J. Rizzo, T. Joshi, C. Bronner, Y.-C. Chen, M. Favaro, S. G. Louie, F. R. Fischer, and M. F. Crommie, *Bottom-Up Synthesis of $N=13$ Sulfur-Doped Graphene Nanoribbons*, *J. Phys. Chem. C* **120**, 2684 (2016).

[47] S. Kawai, S. Saito, S. Osumi, S. Yamaguchi, A. S. Foster, P. Spijker, and E. Meyer, *Atomically Controlled Substitutional Boron-Doping of Graphene Nanoribbons*, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015).

[48] R. R. Cloke, T. Marangoni, G. D. Nguyen, T. Joshi, D. J. Rizzo, C. Bronner, T. Cao, S. G. Louie,

M. F. Crommie, and F. R. Fischer, *Site-Specific Substitutional Boron Doping of Semiconducting Armchair Graphene Nanoribbons*, J. Am. Chem. Soc. **137**, 8872 (2015).

[49] J. Li, P. Brandimarte, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, C. Moreno, A. Mugarza, J. S. Mollejo, D. Sánchez-Portal, D. Garcia de Oteyza, M. Corso, A. Garcia-Lekue, D. Peña, and J. I. Pascual, *Band Depopulation of Graphene Nanoribbons Induced by Chemical Gating with Amino Groups*, ACS Nano **14**, 1895 (2020).

[50] E. Carbonell-Sanromà, J. Hieulle, M. Vilas-Varela, P. Brandimarte, M. Iraola, A. Barragán, J. Li, M. Abadia, M. Corso, D. Sánchez-Portal, D. Peña, and J. I. Pascual, *Doping of Graphene Nanoribbons via Functional Group Edge Modification*, ACS Nano **11**, 7355 (2017).

[51] Yoshinobu J., *Electronic States of Acceptor Molecules Adsorbed on Solids and Surface Transfer Doping*, Hyomen Kagaku **30**, 22 (2009).

[52] Q.-Y. Wang, Z. Li, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C.-L. Song, K. He, J.-F. Jia, S.-H. Ji, Y.-Y. Wang, L.-L. Wang, X. Chen, X.-C. Ma, and Q.-K. Xue, *Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO₃*, Chin. Phys. Lett. **29**, 037402 (2012).

[53] *High-Temperature Superconductivity in Potassium-Coated Multilayer FeSe Thin Films / Nature Materials*, <https://www.nature.com/articles/nmat4302>.

[54] S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, and S. Hasegawa, *Superconducting Calcium-Intercalated Bilayer Graphene*, ACS Nano **10**, 2761 (2016).

[55] A. T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon, D. Pavuna, J. Misewich, and I. Božović, *Superconductor-Insulator Transition in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ at the Pair Quantum Resistance*, Nature **472**, 7344 (2011).

[56] Y. Saito, Y. Kasahara, J. Ye, Y. Iwasa, and T. Nojima, *Metallic Ground State in an Ion-Gated Two-Dimensional Superconductor*, Science **350**, 409 (2015).

[57] T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono, and T. Nakayama, *Macroscopic Superconducting Current through a Silicon Surface Reconstruction with Indium Adatoms: $Si(111)-(\sqrt{7} \times \sqrt{3})-In$* , Phys. Rev. Lett. **107**, 1 (2011).

[58] S. Yoshizawa, E. Minamitani, S. Vijayaraghavan, P. Mishra, Y. Takagi, T. Yokoyama, H. Oba, J. Nitta, K. Sakamoto, S. Watanabe, T. Nakayama, and T. Uchihashi, *Controlled Modification of Superconductivity in Epitaxial Atomic Layer-Organic Molecule Heterostructures*, Nano Lett. **17**, 2287

(2017).

[59] W. Chen, S. Chen, D. C. Qi, X. Y. Gao, and A. T. S. Wee, *Surface Transfer P-Type Doping of Epitaxial Graphene*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 10418 (2007).

[60] T. Hähnen, C. Vanoni, C. Wäckerlin, T. A. Jung, and S. Tsujino, *Surface Doping in Pentacene Thin-Film Transistors with Few Monolayer Thick Channels*, Appl. Phys. Lett. **101**, 033305 (2012).

[61] T. Bathon, P. Sessi, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, and M. Bode, *Systematics of Molecular Self-Assembled Networks at Topological Insulators Surfaces*, Nano Lett. **15**, 2442 (2015).

[62] J. Lobo-Checa, M. Matena, K. Müller, J. H. Dil, F. Meier, L. H. Gade, T. A. Jung, and M. Stöhr, *Band Formation from Coupled Quantum Dots Formed by a Nanoporous Network on a Copper Surface*, Science **325**, 300 (2009).

[63] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern, *Engineering Atomic and Molecular Nanostructures at Surfaces*, Nature **437**, 7059 (2005).

[64] L. Dong, Z. Gao, and N. Lin, *Self-Assembly of Metal–Organic Coordination Structures on Surfaces*, Prog. Surf. Sci. **91**, 101 (2016).

[65] S. Nénon, D. Kanehira, N. Yoshimoto, F. Fages, and C. Videlot-Ackermann, *Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on CuPc and F16CuPc: Impact of the Fine Microstructure at Organic–Organic Interface*, Synth. Met. **161**, 1915 (2011).

[66] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).

[67] 橋詰富博、一杉太郎、走査トンネル顕微鏡 (岩波書店, n.d.).

[68] F. W. Schmidlin, *Enhanced Tunneling through Dielectric Films Due to Ionic Defects*, J. Appl. Phys. **37**, 2823 (1966).

[69] J. C. Fisher and I. Giaever, *Tunneling Through Thin Insulating Layers*, J. Appl. Phys. **32**, 172 (1961).

[70] J. G. Simmons, *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*, J. Appl. Phys. **34**, 1793 (1963).

[71] 山田洋一、走査トンネル顕微鏡及び超音速分子線散乱法による表面単原子層の研究, (2004).

[72] 石川順三、荷電粒子荷電粒子ビーム工学 (コロナ社, n.d.).

[73] J. Tersoff and D. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys.

Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).

[74] M. Q. Tunnelling, *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*, **55**, 1010 (1985).

[75] 高橋隆、佐藤宇史, *ARPES で探る固体の電子構造* (共立出版, n.d.).

[76] M. Yoshitake, 連載企画⑥~知っておきたい新計測法~ *Ups, Xps, Aes* を用いた仕事関数計測の原理と実践的ノウハウ, **28**, 397 (2007).

[77] S. Yoshizawa and T. Uchihashi, *Superconducting Phase Transition of the Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In Surface: Solution of T_c Discrepancy*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 065001 (2014).

[78] ULBAC, 発信法(QCM), <http://www.initium2000.com/technology/qcm.html>.

[79] 間瀬一彦, *BL-13A/B 表面化学研究用真空紫外軟X線分光ステーション*, (n.d.).

[80] S. Yoshizawa and T. Uchihashi, *Superconducting Phase Transition of the Si(111)-($\sqrt{7}\times\sqrt{3}$)-In Surface: Solution of T_c Discrepancy*, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 065001 (2014).

[81] G. Kresse and J. Hafner, *Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals*, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).

[82] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set*, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

[83] S. Grimme, *Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction*, J. Comput. Chem. **27**, 1787 (2006).

[84] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Special Points for Brillouin-Zone Integrations*, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

[85] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Atomically Precise Bottom-up Fabrication of Graphene Nanoribbons*, Nature **466**, 7305 (2010).

[86] N. Merino-Díez, M. S. G. Mohammed, J. Castro-Esteban, L. Colazzo, A. Berdonces-Layunta, J. Lawrence, J. I. Pascual, D. G. de Oteyza, and D. Peña, *Transferring Axial Molecular Chirality through a Sequence of On-Surface Reactions*, Chem. Sci. **11**, 5441 (2020).

[87] M. Di Giovannantonio, O. Deniz, J. I. Urgel, R. Widmer, T. Dienel, S. Stolz, C. Sánchez-Sánchez, M. Muntwiler, T. Dumschlaff, R. Berger, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, P. Ruffieux, and R. Fasel, *On-Surface Growth Dynamics of Graphene Nanoribbons: The Role of Halogen Functionalization*, ACS Nano **12**, 74 (2018).

- [88] N. Merino-Díez, J. Li, A. Garcia-Lekue, G. Vasseur, M. Vilas-Varela, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, J. E. Ortega, D. Peña, J. I. Pascual, and D. G. de Oteyza, *Unraveling the Electronic Structure of Narrow Atomically Precise Chiral Graphene Nanoribbons*, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 25 (2018).
- [89] B. E. C. Wallace, E. Volum, and N. U. M. B. Er, *Critical Fields of Superconducting Tin, Indium, and Tantalum*, *Phys. Rev.* **120**, 88 (1960).
- [90] T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.-G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, Y. Wang, Y. Liu, H.-Q. Lin, J.-F. Jia, and Q.-K. Xue, *Superconductivity in One-Atomic-Layer Metal Films Grown on Si(111)*, *Nat. Phys.* **6**, 104 (2010).
- [91] S. Nénon, D. Kanehira, N. Yoshimoto, F. Fages, and C. Videlot-Ackermann, *Ambipolar Organic Field-Effect Transistors Based on CuPc and F16CuPc: Impact of the Fine Microstructure at Organic-Organic Interface*, *Synth. Met.* **161**, 1915 (2011).
- [92] J. Kraft, S. L. Surnev, and F. P. Netzer, *The Structure of the Indium-Si(111) (7 × 3) Monolayer Surface*, *Surf. Sci.* **340**, 36 (1995).
- [93] Y. L. Wang, H. J. Gao, H. M. Guo, H. W. Liu, I. G. Batyrev, W. E. McMahon, and S. B. Zhang, *Tip Size Effect on the Appearance of a STM Image for Complex Surfaces: Theory versus Experiment for Si(111)-(7×7)*, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **70**, 1 (2004).
- [94] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Surface Electronic Structure of Si (111)-(7x7) Resolved in Real Space*, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).
- [95] T. Uchihashi, P. Mishra, M. Aono, and T. Nakayama, *Macroscopic Superconducting Current through a Silicon Surface Reconstruction with Indium Adatoms: Si(111)-(???)?-In*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207001 (2011).
- [96] Q.-K. Wang, R.-B. Wang, P.-F. Shen, C. Li, Y.-Q. Li, L.-J. Liu, S. Duhm, and J.-X. Tang, *Energy Level Offsets at Lead Halide Perovskite/Organic Hybrid Interfaces and Their Impacts on Charge Separation*, *Adv. Mater. Interfaces* **2**, 1400528 (2015).
- [97] S. Zhong, J. Q. Zhong, H. Y. Mao, J. L. Zhang, J. D. Lin, and W. Chen, *The Role of Gap States in the Energy Level Alignment at the Organic–Organic Heterojunction Interfaces*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 14127 (2012).
- [98] F. Evangelista, V. Carravetta, G. Stefani, B. Jansik, M. Alagia, S. Stranges, and A. Ruocco, *Electronic Structure of Copper Phthalocyanine: An Experimental and Theoretical Study of Occupied and*

- Unoccupied Levels*, J. Chem. Phys. **126**, 124709 (2007).
- [99] E. Rotenberg, H. Koh, K. Rossnagel, H. W. Yeom, J. Schäfer, B. Krenzer, M. P. Rocha, and S. D. Kevan, *Indium $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ on Si(111): A Nearly Free Electron Metal in Two Dimensions*, Phys. Rev. Lett. **91**, 246404 (2003).
- [100] G. Kresse and J. Furthmüller, *Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set*, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [101] P. E. Blöchl, *Projector Augmented-Wave Method*, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [102] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [103] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, *A Grid-Based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias*, J. Phys. Condens. Matter **21**, 084204 (2009).
- [104] E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman, *Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation*, J. Comput. Chem. **28**, 899 (2007).
- [105] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, *A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density*, Comput. Mater. Sci. **36**, 354 (2006).
- [106] M. Yu and D. R. Trinkle, *Accurate and Efficient Algorithm for Bader Charge Integration*, J. Chem. Phys. **134**, 064111 (2011).

9章 謝辞

本研究を行うにあたって、多くの方々からご指導、ご助言頂きましたことをここに深く感謝致します。

筑波大学数理物質科学研究科、佐々木正洋教授には、実験結果を理論的に考察し、物事の本質を追求する重要性をご教授頂きました。また、発表や資料作製に関して懇切丁寧な指導をして頂きました。

筑波大学数理物質科学研究科、山田洋一講師には研究テーマを提案をしていただき、実験・解析に至るまで大変お世話になりました。また、申請書や書類を作製する際には多大なる指導をしていただきました。

スペインで研究を行った際には Dimas G. de Oteyza 氏, Martina Corso, Jose Ignacio Pascual 氏には実験の心構えや自由な雰囲気での議論を交わすことの楽しさを教わりました。

Nestor Merino Diez, Mohammed Sabri Gamal Mohammed, Alejandro Berdonces , James Lawrence, Tao Wang にはスペインでの実験や生活の際にとってもお世話になりました。

独立行政法人産業総合技術研究所、今村元泰氏には放射光実験の際に実験の手順や解析についてご助言を頂きました。

国立研究法人物質・材料研究機構、若山裕氏、内橋隆氏、吉澤俊介氏、一ノ倉聖には実験の手順のご指導や、実験結果へのご助言をいただきました。

長谷川友里さん(分子科学研究所)、渡邊貴弘氏、Zhang Chunyang さん、佐藤翔氏(日立オートモティブシステムズ)、麻薙健氏(新日鉄住金)、國原淳氏(DISCO)、清水亮助氏(野村総合研究所)、生津達也氏(村田製作所)、坪井大夢氏(小松製作所)、明神拓真氏(ジーテクト)、安達学君(ADVANTEST)、前田拓郎君(メガチップス)、庄司陸人君(DISCO)、西山裕二君(田中貴金属)、南颯人君(日産自動車)、宮城良世君、猪狩朋也君(日立ハイテク)、伊藤真澄君(小松製作所)、岩澤智也君(DISCO)、大田駿矢君、には研究だけでなく研究室の生活でもとてもお世話になりました。

筑波大学数理物質科学研究科 日向雄介君、深見優介君、瀧井康太君、高木勇樹君、岡村侑樹君、杉下正憲君、鈴木千紘さん、平松樹君、古澤怜也君、黄一迪君、また、筑波大学理工学群 柄澤岬君、竹入聡一郎君、星野亜門君、南端洸輝君には、研究のみならず、研究

室生活の様々な面でご協力いただきました。

最後に、大学生活を支えてくれた私の両親、弟、妹に深く感謝致します。