

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05182

研究課題名(和文)超原子電子軌道(SAMO)の実時間実像イメージング法の確立

研究課題名(英文)Real-time and real-space visualization of super-atom molecular orbital (SAMO)

研究代表者

佐々木 正洋(Sasaki, Masahiro)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：80282333

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文):本研究は、電界放出顕微鏡(FEM)を応用して、分子の外側に、分子を原子核と見なす巨大な原子軌道となる、超原子分子軌道(Super-atom Molecular Orbital; SAMO)をはじめとした非占有準位の実時間・実空間イメージング法を開拓するものである。

タングステンエミッタに、例えばC60分子を吸着、加熱することで安定な炭化物が形成され、それが安定なトンネル障壁層として機能し、その先端にC60をはじめとして、多様な半導体有機分子を吸着させFEM計測を行うことで、再現性よく非占有準位軌道を、回転、準位間遷移の動的挙動を含め、実時間・実空間で画像化できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

FEMは尖鋭化した金属針先端から放出される電子の投影であり、先端を構成する表面の仕事関数分布を反映した像が得られる。ここで、金属針先端に分子を吸着させると、吸着分子の幾何構造に対応したと推定されるパターンが現れることが観測されることがあるが、その起源は解明されていなかった。我々は、C60 SAMOを出発点として、一般の分子の軌道の形状がそのまま実時間・実空間像として画像化できることを見いだした。分子間の電荷移動等の現象を簡易的に可視化できることになる。この手法は、化学反応過程、半導体分子間の伝導過程の原子レベルでの直接計測など応用の広い範囲で活用でき、大きな波及効果が期待できる。

研究成果の概要(英文):The purpose of this study is to develop real-time and real-space visualizing methods of empty states of semiconducting organic molecules such as Super-atom Molecular Orbital (SAMO) of fullerenes by using field electron microscopy (FEM).

We have demonstrated that stable W carbide layers prepared by heating adsorbed C60 act as an excellent barrier layer for electron tunneling and that many large empty states of organic molecules and also their motions including rotations of and transitions between electronic states are successfully visualized in real-time and real-space manners.

研究分野：表面科学

キーワード：超原子電子軌道(SAMO) 電界放出顕微鏡(FEM) 実時間イメージング 実空間イメージング エネルギー分析 フラーレン 半導体有機分子

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2008年、Petekらは、金属表面に堆積させた C_{60} 分子の非占有電子状態の走査トンネル顕微鏡(STM)計測から、 C_{60} の周囲に大きく広がった超原子電子軌道(SAMO)を実験的に確認し、大きく注目されてきた。SAMOは C_{60} 分子表面に形成されるイメージチャージにより形成された励起状態であり、 C_{60} を原子核と見立てた水素原子軌道状の非常にシンプルな軌道形状を有する。この軌道は、周辺分子との重なりが大きく、自由電子的なバンドを作ることが可能である。従って、SAMOに注入した電荷を利用できれば、現在の有機エレクトロニクスの最重要課題である、分子間の非効率な電荷移動の問題を解決し、革新的なデバイスが実現すると予想される。

しかし、SAMOの理解は黎明期にある。特に、大きく広がった軌道であるSAMOの研究には、エネルギー状態計測と同時に軌道形状のイメージングが必要となるが、それらを計測できる環境は非常に限定されている。現状でSAMOのイメージングができるのはSTMと、フェムト秒レーザーパルスを用いた光電子速度イメージング(VMI)の二種類のみである。しかしSTMのSAMOイメージングは実験的制約から非常に不安定であり、この10年間にわずか数例の報告があるのみである。またVMIは世界でも数グループでしか実施することができない。すなわち、計測手法の不足がSAMOの学術的理解と活用に向けた検討を強く律速しているのが現状であり、SAMOの新しい高感度イメージング手法の開発は当該研究分野の核心的問い(研究課題)である。

我々は、電界放射顕微鏡(FEM)を用いたSAMOのイメージング法を提案した。FEMは、針状の金属材料(tip)に高電界を印加し、先端から電界放出される電子のパターンを実空間・実時間で計測するとともにエネルギーを計測する。この時、tip先端表面にトンネルバリアを介して分子を配置できれば、tipからのトンネル電子が分子の非占有軌道に共鳴的に注入され、それが電界放出される。この時の電界放出パターンは分子の非占有軌道を反映すると考えられる。

2. 研究の目的

我々は、FEMによるSAMOイメージングのフィジビリティを検討するため、タングステン tip に二層の C_{60} 分子を精密蒸着しFEM観察を試みてきた。この結果、FEMパターンには、球面調和関数に類似した、種々の対象性の良いSAMO軌道形状に対応したパターンが現れることを見出した。さらに C_{60} からの電界放出電子のエネルギースペクトルには、特異なピーク構造が現れることがわかった。これらの特徴は、以下のように C_{60} のSAMOを経由した電子放出であることを示唆する。

FEM計測におけるtip先端表面における電界強度と二層目の C_{60} 分子の一般的な吸着距離を考慮し、FEM計測のエネルギーアライメントを検討すると、tipのフェルミ準位は、幾つかのSAMOがタングステンのフェルミエネルギー付近に位置することがわかる。この時、タングステンからのトンネル電子は、大きく広がったSAMOに注入される確率が高い。SAMOにトンネル注入された電子は直ちに電界放出される。この時、放出電子の分布はSAMOの空間分布を反映したものとなる。これは、STMにおけるSAMOイメージングの逆過程に相当すると考えられる。

また、この時、 C_{60} からの電界放出電子のエネルギースペクトルのピークは、SAMOを介して共鳴的にトンネルして放出された電子によるものであり、フェルミ準位に対するSAMOの位置を反映する。このため、 C_{60} の吸着距離と電界強度がわかれば、原理的にはエネルギースペクトルから、画像化されている軌道の結合エネルギーを求めることができる。

以上の結果から、FEMを用いることで分子のSAMOの空間分布のイメージングとそのエネルギー状態の決定が可能となることが示唆された。しかし、現状では、実験を液体窒素温度で行っており、二層目の C_{60} 分子の拡散が顕著で、十分な精度でFEMの解析ができていない。

そこで本研究では、構造がよく規定された分子試料を、極低温下で精緻にFEM計測する。これによりSAMOパターンとエネルギー状態の両者を明らかにすることで、FEMにおけるSAMOイメージングの学理と技術を構築することを目標とする。本研究による、SAMOの実空間、実時間イメージングを達成することは、SAMOの基礎研究を大きく推進することが期待される。

3. 研究の方法

概要:本研究では、FEMを用いたSAMOの実空間、実時間イメージング法を確立するため、極低温でFEM計測を可能にする装置を開発する。それを用い、モデル分子として C_{60} の吸着構造をよく規定した試料のFEMの精緻な計測を行う。この結果を理論計算と比較し、SAMOイメージングの学理を構築する。その後、SAMOが注目されている分子群の計測を行うことで、SAMOイメージングの技術を確立する。以下に、各個別段階の具体的な研究内容と達成目標を述べる。

<FEM計測の極低温化のための装置改造>

FEM装置のマニピュレータを極低温仕様に改造し、10 K以下の試料温度でのFEM計測を実現する。このため、クローズドサイクル4 K冷凍機を導入する。設計開発は、実績のあるメーカー(AVC)とともに、FEM装置では輻射シールドが簡易的にしか設置できないため、tip温度の目標値は約10 Kと

する。

<C₆₀のSAMOの極低温における実時間、実空間計測>

本研究では、まず、モデル分子としてC₆₀に注目する。C₆₀は高い対称性からSAMO形状とその結合エネルギーが非常に良く規定されている。

Tip材料には単結晶のタングステンロッドを用い、先端をFIMにより原子レベルで規定しておく。そこに、精密蒸着により1.5 MLのC₆₀を蒸着したものを試料として用いる。ここでは、単結晶タングステンからのFEMを観察しながら、in situでC₆₀を蒸着する。タングステン上にC₆₀が1 ML被覆すると、放出電子量が小さくなり、FEM像が全体的に暗くなるのがわかっており、この現象を利用して1 MLを形成する。その後、0.5 MLを追加蒸着する。なお、ここまでの試料作製技術はすでに確立している。

この時、一層目のC₆₀は基板と強く結合しており、トンネルバリア層となる。二層目のC₆₀は量子井戸となり、タングステンからSAMOへのトンネル電子注入が可能となる。このような試料においては、タングステンからC₆₀の吸着距離が良い精度で確定できる(約1 nm)。ここで、100 K以下の温度では二層目のC₆₀も回転運動が止まり、第一層の上に比較的よく固定されることが知られている。

このような試料に対し、極低温でのFEM計測を行うことで、これまで得られなかった精度でFEM像と、そのパターンを与える放出電子のエネルギースペクトルの精密決定が可能となる。

<理論計算>

二層目のC₆₀分子が吸着したタングステン tipからの電界放出現象の理論計算を研究協力者の筑波大学准教授小林伸彦氏、筑波大学客員研究員樋口敏春氏の協力のもと行う。

小林氏らが開発してきた、再帰伝行列法(RTM)では、比較的簡易な計算により放出電子のパターンとエネルギースペクトルを計算できる。これにより、C₆₀が吸着したタングステン表面をモデル系として、電界放出現象の計算を行う。

一方、同様の系を時間依存密度汎関数法(TD-DFT)のパッケージ(Octopus)を用いた電子放出の時間分解計算も同時に行う。ここでは、C₆₀を介した電界放出パターンの形成過程の時間分解での検討が可能となる。計算は樋口氏が習熟しており、十分な技術的支援が得られる。

理論計算と低温実験の比較により、FEMにおけるパターンと放出電子のエネルギー分布の起源を詳細に同定することができる。

<多種の分子のSAMOイメージング>

近年、理論計算によりSAMOのエネルギー準位が深く、電子を注入しやすい分子が探索されてきた。また、この過程で、多くの分子に同様の水素原子様のSAMO軌道があることが示されてきた。ここでは、これまでSAMOが報告されてきた幾つかの異なる分子のSAMOイメージングを行い、当該技術を確立する。

対象とする分子は、C₆₀にLiを内包することによりSAMO準位が深くなるLi内包C₆₀、SAMOがLUMOに非常に近接すると予想されているコラニユレン、近年STMによりSAMOが可視化されているルブレン等を用いる。これらの分子はいずれも理論計算によりSAMOが十分に研究されているため、モデル系として適している。

実験はやはりタングステン tip上に単分子層のC₆₀を形成したのち、これらの分子を蒸着した試料を用いる。このようにすることで、分子とタングステンの吸着距離を一定としたFEM計測を実現することができ、理論計算との比較が容易となる。

4. 研究成果

<FEM計測の極低温化のための装置改造>

試料周りを改造するとともに、極低温冷凍機を導入した。ただし、研究初期段階で、重要な構成要素となる絶縁碍子が破損する事故があり、試料周りを大幅に改修することになった。これにより、期待した極低温には達しなかったものの、低温にて安定してtip先端からの電子放出を計測できる体制は整った。

<C₆₀のSAMOの極低温における実時間、実空間計測>

トンネルバリア層としてタングステン tip先端に堆積させた有機半導体分子を分解させることにより形成した炭化タングステンが安定して利用できるようになった。これを活用することにより、SAMO軌道によるFEMパターンが安定して再現性良く計測できるようになった。これにより、SAMOの動的な挙動が長時間の動画が容易に撮影でき、その挙動からSAMOに関する理解が大きく深まった。

SAMO軌道が観測される分子のほとんどは単一の分子であり、tip先端上で回転、移動し、それに対応してSAMO像の変化が観測された。吸着状態やトンネル障壁の状態によって、画像化されるSAMOのパターンが断続的に変化し続けることが観測された。

一方、放出電子のエネルギー分析において、様々なサイトからの電子が空間的に重なり、選択されずに電子分光器に入射する状況になっているため、エネルギースペクトルは、総じて幅が広く、特定のSAMO軌道のパターンに対応した放出電子のエネルギーを特定するには至らなかった。

<理論計算>

電界放出において、表面にある電子軌道の形状がそのままスクリーン上に投影されることは必ずしも自明なことではない。炭素系材料からの電子放出の詳細を、時間依存密度汎関数法(TD-DFT)のパッケージソフトであるOCTOPUSを用いて理論的に解析したところ、表面上の軌道形状がそのままスクリーン上に投影されることが明らかになった。本研究で対象にしている、SAMO軌道の実空間計測の理論的な裏付けを得たことになる。

<多種の分子のSAMOイメージング>

今回、当初計画していた Li 内包 C₆₀ 分子の計測には至らなかったものの、多様な有機半導体分子での FEM 計測を実施した。ここで試したのは、C₆₀に加えて、ルブレン、コロネン、4CZIPN の分子である。

全ての分子で、明確な SAMO 像が観測された。C₆₀と同様に、p 軌道、d 軌道に対応したパターンが、分子の吸着状況の変化に対応して、実時間で、断続的に、回転したり遷移したりする様子が明瞭に観測された。これら有機分子も SAMO 軌道を有する事は予想されており、SAMO 軌道が観測される事は、特別に意外なことではないものの、FEM による SAMO 軌道の可視化は、C₆₀ 特有の現象ではなく一般性のある現象であることが実験的に確認できたといえる。

<残された課題>

本研究で対象にした有機分子は、SAMO 以外の通常の占有、非占有分子軌道も有しているが、これまでに計測した範囲では、SAMO 以外の明瞭な分子軌道に対応したパターンは観測されていない。SAMO 軌道は通常の分子軌道に比べて幾何的に大きいサイズを有するが、これは、単に軌道の大きさによるものか、FEM イメージングに何らかの選択性があるかという点については、今後、検討を続ける予定である。

さらに、STM 計測では、特定の準位については、分子位置に局在することなく表面全体に非局在化している様子も観測されたが、今回、ここで観測した範囲での FEM 計測では、これも観測されなかった。FEM による軌道可視化の機構に関係する可能性もある。これも今後の検討課題である。

1,2,3,5-テトラキス(カルバゾール-9-イル)-4,6-ジシアノベンゼン(4CzIPN): 代表的な熱活性化遅延蛍光 Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF)分子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名 Katsuhisa Murakami, Manabu Adachi, Joji Miyaji, Ryo Furuya, Masayoshi Nagao, Yoichi Yamada, Yoichiro Neo, Yoshinori Takao, Masahiro Sasaki, and Hidenori Mimura | 4. 巻 2 |
| 2. 論文標題 Mechanism of Highly Efficient Electron Emission from Graphene/Oxide/Semiconductor Structure | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ACS Appl. Electron. Mater. | 6. 最初と最後の頁 2265-2273 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.0c00449 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Iwasawa, Masato; Tsuruta, Ryohei; Nakayama, Yasuo; Sasaki, Masahiro; Hosokai, Takuya; Lee, Sunghee; Fukumoto, Keiki; *Yamada, Yoichi | 4. 巻 124 |
| 2. 論文標題 Exciton Dissociation and Electron Transfer at a Well-defined Organic Interface of an Epitaxial C60 layer on a Pentacene Single Crystal | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C | 6. 最初と最後の頁 13572-13579 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c02796 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Tomoya Igari, Masayoshi Nagao, Kazutaka Mitsuishi, Masahiro Sasaki, Yoichi Yamada and Katsuhisa Murakami | 4. 巻 15 |
| 2. 論文標題 Origin of monochromatic electron emission from planar-type graphene/hexagonal boron nitride/n-type silicon electron emission devices | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review Applied | 6. 最初と最後の頁 014044-1-9 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.15.014044 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Murakami Katsuhisa, Igari Tomoya, Mitsuishi Kazutaka, Nagao Masayoshi, Sasaki Masahiro, Yamada Yoichi | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Highly Monochromatic Electron Emission from Graphene/Hexagonal Boron Nitride/Si Heterostructure | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces | 6. 最初と最後の頁 4061 ~ 4067 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaami.9b17468 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1. 著者名 Murakami Katsuhisa, Miyaji Joji, Furuya Ryo, Adachi Manabu, Nagao Masayoshi, Neo Yoichiro, Takao Yoshinori, Yamada Yoichi, Sasaki Masahiro, Mimura Hidenori | 4. 巻 114 |
| 2. 論文標題 High-performance planar-type electron source based on a graphene-oxide-semiconductor structure | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Letters | 6. 最初と最後の頁 213501 ~ 213501 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5091585 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

| |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Tomoya Igari, Masayoshi Nagao, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki and Katsuhisa Murakami |
| 2. 発表標題 Development of Planar-type Electron Emission Device Based on a Graphene/h-BN Heterostructure |
| 3. 学会等名 32nd International Vacuum Nanoelectronics Conference and 12th International Vacuum Electron Sources Convergence (IVNC-IVESC 2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Yuji Nishiyama, Tomoya Igari, Yusuke Hyuga, Manabu Adachi, Nobuhiko Kobayashi, Yoichi Yamada, Masahiro Sasaki |
| 2. 発表標題 Energy Distribution of Electrons Field-Emitted from Graphitized Pencil Lead |
| 3. 学会等名 32nd International Vacuum Nanoelectronics Conference and 12th International Vacuum Electron Sources Convergence (IVNC-IVESC 2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 猪狩 朋也、長尾 昌善、三石 和貴、佐々木 正洋、山田 洋一、村上 勝久 |
| 2. 発表標題 Graphene/h-BNを用いた原子層物質積層平面型電子源 |
| 3. 学会等名 2019年応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Masahiro Sasaki |
| 2. 発表標題 Nano-carbon materials from the view points of practical field electron emitters |
| 3. 学会等名 International Conference on Multifunctional Materials (ICMM-2019) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|----------------------------------------|-------------------------------|----|
| 研究分担者 | 山田 洋一 (Yamada Yoichi) (20435598) | 筑波大学・数理物質系・准教授 (12102) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| | |
|---------|---------|
| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|