

学位論文 博士（理学）

光電子分光法による有機半導体分子ならびに  
半導体表面、ナノ構造体修飾表面の電子状態の  
解明

2009年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

中村 恒幸

# 目次

	ページ
図表一覧	・・・ vi
謝辞	・・・ viii
<u>第 1 章 緒論</u>	
1.1 はじめに～電子状態が機能を規定する～	・・・ 2
1.2 電子状態と緩和	・・・ 3
1.3 有機半導体	・・・ 4
1.4 表面科学	・・・ 5
1.5 金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴	・・・ 7
1.6 論文の目的とねらい	・・・ 11
参考文献	・・・ 14
図表	・・・ 15
<u>第 2 章 実験</u>	
2.1 有機半導体分子の電子状態測定	
2.1.1 負イオン光電子分光法	・・・ 17
2.1.2 負イオン光電子分光装置概要	・・・ 22
2.2 表面およびナノ構造体蒸着基板の電子状態測定	

2.2.1 紫外光電子分光法 (UPS)	・ ・ ・ 24
2.2.2 2光子光電子分光法 (2PPE)	・ ・ ・ 25
2.2.3 表面電子分光装置概要	・ ・ ・ 28
2.2.3.1 排気系	・ ・ ・ 28
2.2.3.2 試料保持部	・ ・ ・ 28
2.2.3.3 試料搬送部	・ ・ ・ 29
2.2.3.4 光源	・ ・ ・ 30
2.2.3.4.1 紫外光	・ ・ ・ 30
2.2.3.4.2 フェムト秒レーザー	・ ・ ・ 31
2.2.3.4.3 高調波生成部	・ ・ ・ 32
2.2.3.5 分析部	・ ・ ・ 33
2.3 粒径選別したナノ粒子の作製	
2.3.1 低圧微分型電気移動度分級装置 (LP-DMA)	・ ・ ・ 35
参考文献	・ ・ ・ 37
図表	・ ・ ・ 38
<b>第3章 <u>オリゴフェニル分子の断熱電子親和力:負イオン光電子分光法と密度汎関数法による研究</u></b>	
3.1 序	・ ・ ・ 46
3.2 実験方法	・ ・ ・ 47
3.3 結果および考察	・ ・ ・ 48
3.3.1 ビフェニル負イオンの光電子分光	・ ・ ・ 48
3.3.2 o-ターフェニル負イオンの光電子分光	・ ・ ・ 50

3.3.3	<i>m</i> -ターフェニル負イオンの光電子分光	・・・ 50
3.3.4	<i>p</i> -ターフェニル負イオンの光電子分光	・・・ 51
3.3.5	1,3,5-トリフェニルベンゼン負イオンの光電子分光	・・・ 52
3.3.6	<i>p</i> -クォーターフェニル負イオンの光電子分光	・・・ 54
3.3.7	シアノビフェニル負イオンの光電子分光	・・・ 55

3.4	結論	・・・ 56
-----	----	--------

	参考文献	・・・ 57
--	------	--------

	図表	・・・ 59
--	----	--------

## 第4章 水素終端シリコン基板の電子状態の測定

4.1	序	・・・ 69
-----	---	--------

4.2	実験	・・・ 70
-----	----	--------

4.3	結果および考察	・・・ 73
-----	---------	--------

4.3.1	H-Si(111)の UPS スペクトル	・・・ 73
-------	----------------------	--------

4.3.2	H-Si(111)の 2PPE スペクトル	・・・ 74
-------	-----------------------	--------

4.3.2.1	H-Si(111)の 2PPE スペクトルのピーク同定	・・・ 74
---------	-----------------------------	--------

4.3.2.2	偏光依存性	・・・ 76
---------	-------	--------

4.3.2.3	角度分解 2PPE	・・・ 77
---------	-----------	--------

4.3.3	2PPE, UPS およびバンド計算による帰属	・・・ 78
-------	-------------------------	--------

4.3.3.1	表面準位	・・・ 78
---------	------	--------

4.3.3.1.1	帰属	・・・ 78
-----------	----	--------

4.3.3.1.2	鏡像準位	・・・ 80
-----------	------	--------

4.3.3.1.3	ダイナミクス	・・・ 81
-----------	--------	--------

4.3.3.2	バルク準位	・・・	82
4.3.3.2.1	H-Si(111)のバンド構造	・・・	82
4.3.3.2.2	ピーク B, C, D の帰属	・・・	84
4.3.3.2.3	ピーク E の帰属	・・・	85
4.4	結論	・・・	87
	参考文献	・・・	88
	図表	・・・	90
<u>第 5 章 銀ナノ粒子の 2 光子光電子分光:局在表面プラズモン共鳴を介した光電子増強放出</u>			
5.1	序	・・・	98
5.2	実験	・・・	100
5.3	結果および考察	・・・	101
5.3.1	銀ナノ粒子のプロフィール	・・・	101
5.3.2	銀ナノ粒子蒸着 H-Si(111)の 2PPE スペクトル	・・・	102
5.3.2.1	多光子光電子放出	・・・	102
5.3.2.2	LSPR の共鳴エネルギー	・・・	104
5.3.2.3	共鳴エネルギーの見積もり	・・・	106
5.3.2.4	蒸着量依存性	・・・	107
5.3.3	光電子放出増強機構	・・・	108
5.3.3.1	銀ナノ粒子の LSPR	・・・	108
5.3.3.2	粒子間距離による解析	・・・	109
5.3.3.2.1	平均粒子間距離	・・・	109

5.3.3.2.2 金属ナノ粒子間で誘起される電場	・・・110
5.3.3.2.3 光電子収量の粒子間距離依存性	・・・112
5.3.3.3 近接場光の空間異方性	・・・113
5.4 結論	・・・115
参考文献	・・・116
図表	・・・120
<u>第6章 結論</u>	
結論	・・・128
参考文献	・・・131
図表	・・・132
<u>付録 業績一覧</u>	
業績一覧	・・・134

# 図表一覧

第 1 章..... 15

図 1-1 緩和に関するタイムスケール

第 2 章..... 38-44

図 2-1 負イオン状態および中性状態のポテンシャル模式図

図 2-2 負イオン光電子分光装置

図 2-3 単色 2PPE における 4 つの励起プロセスの模式図

図 2-4 紫外光電子分光, 2 光子光電子分光装置

図 2-5 紫外光電子分光, 2 光子光電子分光装置 (写真)

図 2-6 半球型電子エネルギー分析器

図 2-7 微分型電気移動度分級装置 (Differential mobility analyzer: DMA)

第 3 章..... 59-67

図 3-1 各種オリゴフェニル分子

図 3-2 ビフェニル二量体の負イオン光電子スペクトル

図 3-3 *o*-ターフェニル二量体の負イオン光電子スペクトル

図 3-4 *m*-ターフェニル二量体の負イオン光電子スペクトル

図 3-5 *p*-ターフェニル単量体の負イオン光電子スペクトル

図 3-6 1,3,5-トリフェニルベンゼン単量体の負イオン光電子スペクトル

図 3-7 *p*-クォーターフェニル単量体の負イオン光電子スペクトル

図 3-8 4-シアノビフェニル単量体の負イオン光電子スペクトル

表 3-1 各種オリゴフェニル分子の電子親和力

第 4 章..... 90-96

図 4-1 無偏光 He-I (21.2 eV) 光源による H-Si(111) の UPS スペクトル

- 図 4-2 H-Si(111)基板と電子エネルギー分析器のエネルギー図
- 図 4-3 H-Si(111)の 2PPE スペクトル (光子エネルギー4.23~4.86 eV)
- 図 4-4 2PPE スペクトルにおけるピーク A, B, C, D, E の光子エネルギー依存性
- 図 4-5 2PPE スペクトルの偏光依存性 (光子エネルギー4.86 eV, 4.23 eV)
- 図 4-6 ピーク A, B, D の  $k_{||}$ に対する分散曲線 (光子エネルギー4.75 eV, 4.35 eV)
- 図 4-7 H-Si(111)の 2PPE とバルクバンド, および表面準位との比較

第 5 章..... 120-126

- 図 5-1 LP-DMA で粒径選別した後の Ag NPs の TEM 像と粒径分布
- 図 5-2 0-, 0.07-, 0.29-MLE Ag NPs/H-Si(111)の 2PPE スペクトル
- 図 5-3 0.07-MLE Ag NPs/H-Si(111)の 2PPE スペクトルのレーザーパワー依存性
- 図 5-4 0.01 MLE Ag NPs/H-Si(111)の光電子収量の光子エネルギー依存性
- 図 5-5 Ag NPs/H-Si(111)の 2PPE スペクトルから求めた, (a) 仕事関数, (b) 表面法線方向 ( $0^\circ$ ) に放出された光電子の収量, (c) 表面法線方向に放出された光電子収量の p/s 比, (d) 表面法線方向から  $30^\circ$  に放出された光電子の収量の蒸着量依存性
- 図 5-6 2種類の粒径(a) 6.15 nm, (b) 12.3 nm の Ag NPs/H-Si(111)における光電子収量の粒子間距離依存性
- 図 5-7 均一かつ球形な Ag NPs を蒸着した H-Si(111)基板の LSPR の模式図

第 6 章..... 132

- 図 6-1 自己集積単分子膜に蒸着されたクラスターの表面増強分光

## 謝辞

本研究は、著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程在学中に、同大学理工学部化学科中嶋敦教授の指導のもとに行なったものです。

著者はまず主査である中嶋敦教授に大変感謝いたします。卒業研究から6年間という長い期間に渡り指導していただいた中で、自分で計画した実験をほとんど思った通りに行うことが出来たというのが一番の感想です。メリハリのある指導によって無事博士課程を修めることができました。また中嶋教授の教育に対する熱意はこれからの著者の教育現場での目標になります。ありがとうございました。

著者は副査である佐藤徹哉教授、近藤寛教授、栄長泰明准教授に感謝いたします。年末年始に博士論文をお読みいただき、また研究に関してディスカッションできる時間は少なかつたにもかかわらず、非常に的確なアドバイスをいただきました。ありがとうございました。

中嶋研究室では本当にたくさんの方にお世話になりました。三井正明准教授（現静岡大）には本研究における有機分子の光電子分光を中心にお世話になりました。宮島謙博士（現東大助教）には表面電子分光を中心にお世話になりました。特に2光子光電子分光装置の作製では大変お世話になりました。小安喜一郎博士（現東北大助教）には公私ともに大変お世話になりました。特に機械工作とプログラミングに関しては、宮島博士、小安博士のお2人がいなければ決して習得できませんでした。この場を借りて御礼申し上げます。有機分子の光電子分光では、安藤直人博士、松本由生乃さんに大変お世話になりました。またこれまでの研究室生活で大変お世話になった古瀬駿介君、石原良太君、北出雄平君、池本佳織さんにも感謝いたします。

さて現在のメンバーとして、まず助教である長岡修平博士に感謝いたします。日々のディスカッション、また2光子光電子分光装置への冷却部の取り付けなど実験のサポートでは本当にお世話になりました。また同じチームとして、平田直之君、関野祐司君に感謝いたします。平田君がいなければここまで研究が進まなかったと思います。関野君にはこれから著者の研究をさらに発展してくれることを期待しています。また中嶋研究室の杉山彰教君、辻享志君、大井克也君、堀内一樹君、栗野智敬君、北澤和也君、酒井宏育君、敷島真也君、深澤駿君にも感謝いたします。異なるテーマながら、ディスカッションを通じて様々な知識を身につけることができました。中嶋研のホープである皆さんに期待し

ています。

そして藪下聡教授をはじめ、藪下研の皆さんにはいろいろご一緒させていただく機会が多く、大変お世話になりました。

最後にこれまでの学生生活を支えてくれた家族にこれ以上ない感謝を申し上げます。一緒に暮らす祖母、母、弟には夜遅くに帰ってきて迷惑をかけました。これから中学高校の教員として、規則正しい生活になると思いますので、よろしくをお願いします。兎にも角にも、著者が博士課程に進学することを快諾し、楽しみにしてくれていた亡き父に直接報告できないことが残念でなりません。

著者は、博士課程3年間を日本学術振興会特別研究員（DC1）として過ごし、研究生生活の援助を受けました。末筆ながらここに感謝の意を記します。

2010年3月

中村 恒幸

# 第 1 章

## 緒論

## 第1章 緒論

### 1.1 はじめに～電子状態が機能を規定する～

人類は太古の昔から、自分たちをとりまく自然界の現象や自身の人体の構造について関心を抱き続けてきた。そのなかでも自然界の物質を構成する最小単位が素粒子であることまで見出し、その対極として宇宙という途方もなく広い存在の実態をも明らかにしてきた。単なる知的好奇心からいわゆる自然科学という学問まで昇華させたのは人類の偉大な功績である。

その自然科学の中で主に物質の構造や性質、反応、法則などを探究する学問が物質科学である。人類は冒頭に述べたような自然界の現象を調べることに飽き足らず、自ら新しい物質を創り出すことに成功した。新しい物質とは新しい機能、物性をもった物質のことである。物理学、化学、生物学などの従来の学問の枠を越え、さらに基礎研究（サイエンス）と技術（テクノロジー）とをうまく融合させることによって得られる新しい物質は、次世代の情報通信技術やエネルギー高度利用の上で極めて重要な実用材料を生み出す源泉になり得る。

そもそも物質は原子、分子を基本として、その数個から数百個程度の集合体であるクラスター、さらに大きな集合体であるナノ粒子、さらに表面、バルクと、構成原子数に応じた階層構造をとっている。1959年にリチャード・ファインマン教授は講演「There's Plenty of Room at the Bottom」（アメリカ物理学会）においてナノスケール領域での機能発現を予言し、1962年には東京大学の久保亮五教授が構成原子数の少ないクラスター、ナノ粒子においてはエネルギー準位の間隔が熱エネルギーより大きくなるためバンド理論が成立しなくなるという

“久保効果”を見出した[1]ことから、クラスターやナノ粒子は単に物質の中間領域にあたるだけでなく、新たな機能発現単位として注目されるようになった。これまでフラーレン[2], カーボンナノチューブ[3], サンドイッチクラスター[4,5], シリコンケージクラスター[6]など、光学特性, 磁気特性, 触媒活性などの機能を発現する, 特異な構造や化学組成をもった新奇なナノ構造体が次々と発見されている。ナノサイエンス・ナノテクノロジーはまさにこのような新たな機能を有するナノスケールでの新物質の創成を意味している。

新たな機能を持つ新物質を創成することとともに, もう一つ物質科学を究める上で重要なのは, その物性を精密に評価できる手法を開拓すること, およびそのシステムを構築することである。物質が示す光学特性, 触媒活性などの機能は, ある意味全て電子の挙動に依存する物性である。したがって, 物質の電子状態を明らかにすることはその機能発現機構の理解に大変重要な意味を持つ。

## 1.2 電子状態と緩和

電子状態の測定に対して考慮しなければならないのは, 緩和である。原子, 分子からナノ粒子, 表面と構成原子数が多くなっていくため, 自由度が増えてしまう。自由度が大きければ大きいほど, 電子励起の後, 電子基底, 高振動励起状態への緩和, 分子内反応, 解離などの現象が起こりやすくなる。緩和に関するタイムスケールを図 1-1 に示した。純粋な電子状態を測定するには, 緩和が無視できるような環境, もしくは緩和に打ち勝つような測定手法を用意する必要がある。

後者に対しては、フェムト秒レーザーパルス光を用いた電子状態測定という手法が考えられる。通常の光励起や熱励起であると励起速度が十分でなく、励起直後から直ちに緩和過程によって純粋な状態が失われる。先ほど述べたようにナノ構造体や表面、固相中では、電子励起状態が電子基底状態、格子振動などにピコ秒以下で緩和されてしまう。フェムト秒レーザーパルス光を用いると、基底状態における電子状態を瞬間的に励起状態に励起することができるので、純粋な電子状態の測定が可能となる。

またフェムト秒のパルスは瞬間的な出力（尖頭値）が極めて大きいことが特徴として挙げられる。市販のフェムト秒レーザーで得られるエネルギーはミリジュールのオーダーと低いが、そのパルス幅は 100 fs 程度と大変短い。したがって、このピーク値は  $10^{10}$  W 程度となる。これによって 2 光子吸収などの非線形光学効果が誘導され、電子緩和に打ち勝つ新たな分光法が生まれる。

このように、緩和を考慮した電子状態測定法の確立が、物質の電子状態測定においてきわめて重要であるといえる。

### 1.3 有機半導体

有機半導体とは一般に  $\pi$  共役系を有する有機分子のうち、薄膜等にすることで伝導度が大きく半導体として振る舞う分子のことをいう。この有機半導体分子から構成される有機半導体薄膜は、次世代の光学デバイスや電子デバイスを担う機能性材料として大きく期待されている。特に有機薄膜と金属・半導体基板の界面における電子状態や電荷移動の理解は、有機薄膜の機能性を制御する

上での重要な知見を与える。このように有機半導体分子－金属・半導体界面の電子状態の理解を目指す中で、有機半導体分子自体の電子状態の研究も十分なされているとは言い難い。特に n 型有機半導体において、キャリアである電子の移動度を決めるのは、最低非占有分子軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) のエネルギーであり、具体的な物性値でいえば電子親和力である。これまで有機半導体においては中性分子の光イオン化で測定できるため、気相中の紫外光電子分光による最高占有分子軌道 (Highest occupied molecular orbital: HOMO) のエネルギー、いいかえればイオン化エネルギーの直接測定が多数なされてきた。しかしながら電子が占有されていないがために、LUMO のエネルギーすなわち電子親和力の直接測定は難しく報告例が少ない。基板に蒸着した上で、逆光電子分光法 (Inverse photoemission spectroscopy: IPES) を用いて LUMO のエネルギーの測定を行なった例もあるが、そもそも分子間、基板との相互作用、また他の分子、基板への緩和を考慮に入れていないため、分子の LUMO を測定したとはいえない。かつ電子の持つエネルギー分布が広いこと分解能が 0.3 eV 程度と低いことや、電子線照射由来の試料破壊も問題となる。また理論計算によるアプローチも有用であるが、実験なしに計算精度を判断するのは難しい。したがって、実験的な手法による有機半導体分子の直接的な電子親和力の測定が重要であるといえる。

#### 1.4 表面科学

基板はいわゆる固体であり、その多くは結晶という長距離で秩序立った構造

を有している。したがって、構成原子一個一個が持つ原子軌道は、他の原子軌道との重なりでもはや離散的なエネルギーをとらない。これを連続帯（バンド）と呼ぶ。多くの場合、固体の重要な電子的性質はこのバンドの理解で事足りる。

ところが、固体表面に関してはバンドの理解だけでは不十分である。固体内部の原子が3次元的なネットワークを組んでいるのに対して、固体表面においては、基板に対して垂直方向に原子が存在しない。したがって、対称性の破れからバンド以外にも表面由来の電子準位が生まれる。これを表面準位という。

ここで表面準位について触れておく。バンド理論によれば、固体結晶の内部では、電子は結晶全体を自由に伝播するブロッホ波として記述される。一方、表面の外側の真空中では自由電子のように振る舞い、平面波によって記述される。固体の内部あるいは真空中を伝播してきた電子が表面にぶつかる時、電子は回折されながら表面を透過し、あるいは反射される。表面の近傍での電子の振る舞いは、表面近傍の価電子密度分布を決定する。

3次元結晶のブロッホ波は、表面で散乱される波の漸近解であるので、その取り得るエネルギーが表面のバンド状態として許されるものとなる。この解を表面に垂直な波数成分を変化させながら集合をとると、帯状の連続したエネルギー領域を形成する。これは価電子帯の射影域と呼ばれる。

これとは別に、エネルギーがある条件を満足すると、表面近くに捕らえられた波を表すことができる。このような波を表面準位または表面状態 (Surface state: SS) と呼ぶ。射影域と異なり、離散的な準位となる。

以上より、結晶表面のバンド構造は、帯状の3次元結晶射影域と、その外部

にある表面準位の曲線群からなる。表面準位には表面のポテンシャルで束縛された Tamm 状態（共有結合型半導体の表面に取り残された非結合  $sp^3$  混成軌道がバンドギャップ内に取り残されるダングリングボンド状態も含まれる）や、先に述べたような無限の結晶を半無限にしたために表面原子の対称性が破れて生じる Shockley 状態などがある。その他にバルクバンドに埋もれていた準位が表面への原子吸着によってエネルギーシフトし、バンドギャップ内に表面準位として現れる表面共鳴という準位も存在する。

このような表面準位を含むフェルミエネルギー近傍の占有準位および非占有準位の測定には感度のよい分光法が必要で、特に非占有準位に対しては緩和に打ち勝つような分光法でなければならない。

### 1.5 金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴

最初の節で述べたようにナノ構造体の電子状態を明らかにすることはその機能発現機構の理解に直接結び付く。分光学的手法を用いて電子状態を明らかにしていくため、ナノ構造体の光学応答、すなわち光に対するナノ構造体の電子の挙動を理解することが必要となる。そこでナノ構造体を代表してナノ粒子の特徴的な光学応答である局在表面プラズモン共鳴について簡単に説明する。

そもそもプラズマとは正負の電荷が分かれて自由に動き回れる状態（全体としては中性）をいう。一つの例として、気体中で放電させれば、正の電荷をもつイオンと負の電荷をもつ電子とに別れて自由に飛び回る。金属中の自由電子においては、光電場中におかれると集団的に振動することができる。このよう

な電子の集団振動はプラズマ振動とよばれ、固体の物性を決定する重要な現象である。これを量子と考えたものがプラズモンである。なおプラズモンは分極場と電磁場の連成振動であるので、プラズモンポラリトンが正式な名称であるが、単にプラズモンと呼ばれるのが一般的である。今述べたものをバルクプラズモンと呼ぶのに対して、金属薄膜や金属ナノ粒子といった、表面が存在するような系では表面プラズモンが定義される。特に金属ナノ粒子は閉じた平面であるので、局在表面プラズモンが励起される。

これから Mie の散乱理論[7]に基づいて具体的な表式で示していく。まず一般的に光電場中に置かれた物質中の電子が分極する場合、光電場を  $E$  , 分極を  $P$  , 電束密度を  $D$  , 真空中の誘電率を  $\epsilon_0$  とすれば,

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (1-1)$$

$E$  があまり大きくないときには  $D$  が  $E$  に比例し,

$$D = \epsilon(\omega)E \quad (1-2)$$

となる。誘電率  $\epsilon$  は一般に電場の周波数  $\omega$  の関数であり、この場合誘電関数とも呼ぶ。特に銀の誘電率は周波数に大きく依存しており、誘電関数と考える必要がある。誘電関数としては、自由電子による分極を表すのによく用いられるドルーデモデルを用いて次の式のように表せる。

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1-3)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m^*}} \quad (1-4)$$

ここで  $m^*$  は電子の有効質量,  $N$  は単に体積あたりの電子数,  $\tau = \gamma^{-1}$  は平均散乱時間である。式(1-4)で定義された  $\omega_p$  はプラズマ振動数と呼ばれ, これがプラズマの基本的な物性値となる。

次に誘電関数  $\epsilon(\omega)$  の球形金属ナノ粒子に外部電場  $E_0$  が印加された場合に誘起される分極  $P$  に焦点を絞る。外部電場が印加されると金属ナノ粒子内部の電子が変位し分極が誘起されるが, このとき金属ナノ粒子に特有の現象として, 金属ナノ粒子表面には表面電荷が同時に誘起される。この表面電荷は金属ナノ粒子内に外部電場とは逆方向の電場 (反分極場) を発生させる。簡単のために媒質を真空として

$$\mathbf{E}_{d,i} = -L_i \mathbf{P}_i \quad (1-5)$$

ここで  $L_i$  は反分極場係数[8]と呼ばれ, 金属ナノ粒子の形状に依存する定数で, 回転楕円体であれば

$$\sum_i L_i = 1 \quad (1-6)$$

を満たし, 球形の金属ナノ粒子の場合,

$$\mathbf{E}_{d,i} = -\frac{1}{3} \mathbf{P}_i \quad (1-7)$$

となる。金属ナノ粒子内部の電場は

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d \quad (1-8)$$

と表せるので、半径  $d$  の球形ナノ粒子に誘起される双極子モーメント  $\mathbf{P}'$  は式 (1-1), (1-2), (1-7) を用いて、

$$\mathbf{P}' = \frac{1}{3} d^3 \mathbf{P} = \frac{\varepsilon_m \{\varepsilon(\omega) - 1\}}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} d^3 \mathbf{E}_0 \quad (1-9)$$

と表すことができる。ここで  $\varepsilon_m$  は周囲媒質の誘電率である。誘電関数は虚部を持つため現実の系では発散することはないが、次の関係

$$\varepsilon_1(\omega_{\text{res}}) = -2\varepsilon_m \quad (1-10)$$

を満たすときに非常に大きな分極を引き起こすことになる[9]。ここに示した  $\varepsilon_1$  は誘電関数の実部（すなわち  $\varepsilon_1 = \text{Re}[\varepsilon(\omega)]$ ）である。これを局在表面プラズモン共鳴といい、式(1-10)を満たす周波数  $\omega_{\text{res}}$  が共鳴周波数となる。

本研究では、金属ナノ粒子の置かれた環境が「基板上」であるため、周囲媒質の誘電率  $\varepsilon_m$  を実効的な誘電率  $\varepsilon_m^{\text{eff}}$  とし、かつ金属ナノ粒子の変形も考慮に入れ、式(1-10)を次のように改良して用いている[10]。

$$\varepsilon_1(\omega_{\text{res}}) = -\frac{1-L_i}{L_i} \varepsilon_m^{\text{eff}}(\omega_{\text{res}}) \quad (1-11)$$

ここで実効的な誘電率  $\varepsilon_m^{\text{eff}}$  は基板の誘電率と真空の誘電率の平均で表せると近似し[10]、基板の誘電率の割合を  $x$  とすると、

$$\varepsilon_m^{\text{eff}}(\omega) = x\varepsilon_{\text{substrate}}(\omega) + (1-x)\varepsilon_{\text{vacuum}}(\omega) \quad (1-12)$$

となる。式(1-11), (1-12)における誘電関数の値としては文献値[11]を参照し、銀

ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴の共鳴エネルギーを評価した。

以上より、特定の周波数  $\omega_{\text{res}}$  を持つ光を金属ナノ粒子に照射すると、局在表面プラズモン共鳴すなわち電子の集団運動が励起され、著しい吸収を起こすことが示された。

ここで入射光の電場により揺らされた電子の誘起分極は新しい電磁場を生成することができる。もし近傍に他の金属ナノ粒子が存在すれば、入射光だけではなく、この新しい電磁場も相手の金属ナノ粒子と相互作用することができ、新たな誘起分極が金属ナノ粒子中に生じ、更に新しい電磁場が発生する。すなわち、誘起分極と電磁場の発生が二つの金属ナノ粒子間で延々と続くことになる。これを電磁場の再帰的生成と呼ぶ。このようにして発生した電磁場は後の第5章で述べるように表面からの距離の3乗で減衰し、少しでも遠ざかると一気に減衰する性質があるため、非常に狭い範囲に電磁場が閉じ込められ、著しく増強される。この短距離の電磁場は近接場光と呼ばれており、金属ナノ粒子の電子振動に伴う非一様で局所的な空間構造を持った場である。

## 1.6 論文の目的とねらい

以上より、種々の物質に対して緩和を考慮した統一的な電子状態測定法の確立を行なうことが物質科学の上で重要な課題と位置付けられる。本論文では有機半導体分子、半導体表面、ナノ粒子を電子状態測定モデル系として採用した。実際、有機半導体、ナノ構造体自体の電子状態、電子物性の理解は未だ不十分であり、ましてやナノ構造体の動的性質に関わる研究領域には、極めて多

くの未解決問題が残されている。

まず有機半導体分子の電子親和力の直接測定に対しては、基板に蒸着するのではなく、分子自体に対して負イオン光電子分光法を適用し、その分子間で起こる緩和を排除できる環境でその電子状態を測定した。以上を踏まえて第3章では、典型的な $\pi$ 共役系オリゴフェニル分子であるビフェニル、シアノビフェニル、*o*-ターフェニル、*m*-ターフェニル、*p*-ターフェニル、*p*-クォーターフェニル、1,3,5-トリフェニルベンゼンの負イオン光電子スペクトルの測定、および電子親和力の決定について詳述した。

半導体表面の電子状態測定に対しては、非占有準位への電子励起を經由し、非占有準位からの緩和に打ち勝ち光電子放出へと導く2光子光電子分光法を適用し、占有準位、非占有準位を詳細に測定することとした。そのため表面の2光子光電子分光用の装置を新たに作製した。第4章では、シリコンの表面に存在するダングリングボンドを水素で終端した非常にシンプルな水素終端シリコン基板[H-Si(111)-(1×1)]の電子状態の2光子光電子分光法による解明について詳述した。これまで紫外光電子分光や逆光電子分光で明らかにされてきた準位以外に、表面共鳴に帰属される占有準位を初めて見出した。また鏡像準位に帰属される非占有準位を見出すことにも成功した。

金属ナノ粒子の電子状態測定に対しては、その特徴的な光学応答である局在表面プラズモン共鳴に対して詳細な知見を得るために、2光子光電子分光法を適用した。特に金属ナノ粒子の蒸着に関しては、低圧微分型電気移動度分級装置 (Low-pressure differential mobility analyzer: LP-DMA) を用いて、粒径選別され

た配位子のないナノ粒子を清浄な水素終端シリコン基板に蒸着する手法を確立した。以上をまとめて第5章では、銀ナノ粒子を蒸着した水素終端シリコン基板の2光子光電子分光について詳述した。

光電子脱離レーザーに銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴波長に相当するTi:Sapphireレーザーの第二高調波を用いることで、局在表面プラズモン共鳴が光電子放出に与える影響を検証した。水素終端シリコン基板に蒸着する銀ナノ粒子の蒸着量を変化させて測定することで、銀ナノ粒子が少ないときには水素終端シリコン基板から光電子放出が、また銀ナノ粒子が多いときには銀ナノ粒子からの光電子放出が増強されることを見出した。偏光依存性、および光電子放出角依存性の結果も含め、局在表面プラズモン共鳴によって発生した近接場光が光電子放出に関与していることを実験的に証明することに成功した。

## 参考文献

- [1] R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **17**, 740 (1962).
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).
- [3] S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).
- [4] A. Nakajima and K. Kaya, J. Phys. Chem. A **104**(2), 176 (2000)
- [5] N. Hosoya, T. Takegami, J. Suzumura, K. Yada, K. Koyasu, K. Miyajima, M. Mitsui, M.B. Knickelbein, S. Yabushita, A. Nakajima, J. Phys. Chem. A **109**, 9 (2005).
- [6] K. Koyasu, M. Akutsu, M. Mitsui, and A. Nakajima, J. Am. Chem. Soc. **127**(14), 4998 (2005).
- [7] G. Mie, Ann. Phys. **25**, 377 (1908).
- [8] H. Hövel, A. Hilger, I. Nusch, U. Kreibig, Z. Phys. D **42**, 203 (1997).
- [9] U. Kreibig, V.M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer Series of Materials Science 25, Springer, Berlin, 1995.
- [10] A. Hilger, M. Tenfelde, and U. Kreibig, Appl. Phys. B **73**, 361 (2001).
- [11] E.D. Palik (Ed.), Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, San Diego, 1985.

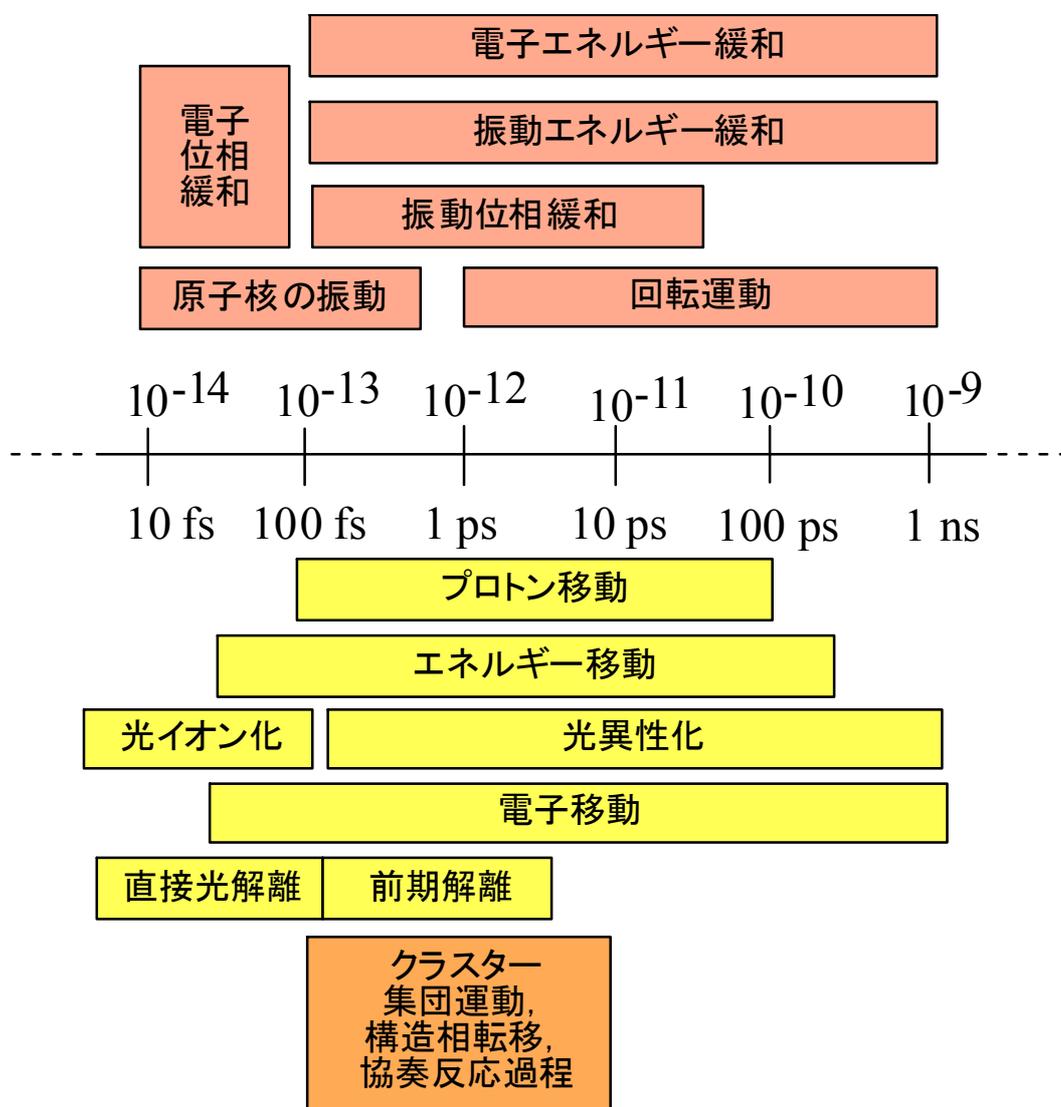


図 1-1 緩和に関するタイムスケール

## 第 2 章 実験

## 第2章 実験

### 2.1 有機半導体分子の電子状態測定

#### 2.1.1 負イオン光電子分光法

光電子分光法とは、光の照射によって原子あるいは分子の軌道から放出された電子の運動エネルギー、あるいは放出される電子角度分布を測定するもので、断熱電子親和力(Adiabatic electron affinity:  $EA_a$ ) やクラスター中の分子の相対配置、さらに化学反応遷移状態の振動状態などに関連する知見を引き出すことができる。

光電子分光法の特徴を選択則の観点から示す。もとの電子の角運動量を  $l$  とすれば、中性分子からイオンになるときの角運動量  $\Delta L$  は次式で表される。

$$\Delta L = 0, \pm 1, \dots, \pm l \quad (2-1)$$

またスピン多重項に関する選択則は次式で表される。

$$\Delta S = \pm 1 \quad (2-2)$$

これらは光イオン化の可能性を何ら規制する法則ではなく、中性分子とイオン化された分子（他の電子状態は変化しない）との違いを表現したものである。

ここで示した光イオン化における性質は、終状態がイオンと自由電子であるという事実に基づいている。分子と光からなる系がイオンと電子からなる系へ変化する過程は通常の大極子選択則によって規制されるが、自由電子はこれらの選択則を満たすような角運動量を取りながらイオンから離れていくため、光電子脱離の際の選択則は分子の光励起に比べて制限がゆるい。そのためスピン禁制あるいは対称禁制の中性励起種を生成し、その性質を研究することが可能で

ある。

本研究では負イオン光電子分光法を用いているが、これは光電子分光法を負イオンに対して適用したものであり、前述の特徴を活かして中性種 M に対する電子の束縛エネルギーを求めることができる。負イオン光電子分光法による M の電子束縛エネルギー (Electron binding energy:  $E_{\text{bin}}$ ) の決定は、余剰電子の  $E_{\text{bin}}$  を上回るエネルギー  $h\nu$  の光を照射し、脱離する光電子の運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$  を測定することにより行なう。

$$h\nu = E_{\text{bin}} + E_{\text{kin}} \quad (2-3)$$

例えば、飛行時間を用いたエネルギー分析器では、光電子脱離後に特定の距離  $L$  までの到達時間  $t$  を測定することによって  $E_{\text{kin}}$  を求めることができる。そして、上式から  $E_{\text{bin}}$  を求めることができる。

もう少し詳細に議論するために、式(2-3)で示した基本方程式を以下のように改良する。第一に、光電子は複数の異なる軌道から生じ、その各々を占有していた電子を引き離すために必要なエネルギーは異なる。それ故、一連の異なる光電子の運動エネルギーが得られるはずであって、その各々が

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i \quad (2-4)$$

を満たす。ただし  $I_i$  は、ある  $\phi_i$  という軌道から電子を追い出すために必要なエネルギーである。したがって、光電子の運動エネルギーを測定することにより、これらのエネルギーを決定できる。光電子スペクトルは、Koopmans の定理という近似を使って解釈する。この定理は、光電子脱離に必要なエネルギー  $I_i$  が、放出された電子が占有していた軌道エネルギーに等しい (形式的には  $I_i = -\varepsilon_i$ ) と

いうものである。しかしこの定理は近似にすぎない。それは光電子脱離が起こるときに、残っている電子に再配置が起こるという事実を無視しているからである。

改良すべき第二の点は、光電子が放出される際に振動励起状態にある中性種が残される可能性があることである。このとき光電子放出に必要なエネルギー以外の一部が振動励起に用いられるので、

$$h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + I_i + E_{\text{vib}} \quad (2-5)$$

と書かなければならない。ただし  $E_{\text{vib}}$  は光電子脱離後の中性種の振動を励起するのに使われたエネルギーである。励起された振動の量子数に応じて異なる運動エネルギーの光電子を生じるので、光電子スペクトルに微細構造が生じる。このようにスペクトルに振動構造が観測されれば、電子-振動結合や電子脱離/付着に伴う分子の構造緩和に関する情報も得ることができる。

さて実際に行なった実験では、光電子脱離後に特定の距離  $L$  までの到達時間  $t$  を測定することによって  $E_{\text{kin}}$  を得た。そして式(2-3)から  $E_{\text{bin}}$  を求めた。実際に測定されるスペクトルは積算値であるので、以下でこれを導くことにする。

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{L}{t}\right)^2 \quad (2-6)$$

この両辺を時間  $t$  で微分すると、

$$\frac{dE_{\text{kin}}}{dt} = -m\frac{L^2}{t^3} = A\frac{1}{t^3} \quad (2-7)$$

となる。ここで時間  $t$  で検出器に到達する光電子数を  $f(t)$  としたとき、エネルギーを関数とした強度  $g(E_{\text{kin}})$  に変換すると

$$f(t)dt = f(t) \frac{dt}{dE_{\text{kin}}} dE_{\text{kin}} = g(E_{\text{kin}}) dE_{\text{kin}}$$

$$\therefore g(E_{\text{kin}}) = f(t) \frac{1}{A} t^3 \quad (2-8)$$

となる。 $E_{\text{kin}} = mL^2/(2t^2)$  より  $E_{\text{kin}} \rightarrow$  小で  $t \rightarrow$  大という関係から、エネルギーを単位として測定すると、運動エネルギーが低いところ、すなわち束縛エネルギーの大きいところでは、時間を単位として測定した光電子の強度よりも強調されたスペクトルとなることがわかる。

ところで、 $E_{\text{bin}}$  を上回るレーザー光を用いればすべての電子親和力を決定できるわけではない。そこで次に、負イオン光電子分光における電子脱離過程について述べる。負イオン状態から中性状態への電子脱離過程は、遷移モーメント  $\mu$  を用いて次のように書ける。

$$\mu = \langle \Phi''(r, Q) | \mu(r) | \Phi'(r, Q) \rangle \quad (2-9)$$

ここで、 $r$  は電子の座標を、 $Q$  は核の座標を示しており、 $\Phi''(r, Q)$  は負イオン状態の全波動関数、 $\Phi'(r, Q)$  は中性状態の全波動関数を示している。原子核は電子に比べて約 1800 倍質量が大きいために、電子の動くタイムスケールにおいて原子核はほとんど静止しているとみなすことができる (Born-Oppenheimer 近似)。したがって、全波動関数は電子の運動に関する部分  $\phi_e(r, Q)$  と原子核の運動に関する部分  $\chi_v(Q)$  との積の形で表すことが可能となり、

$$\text{負イオン状態} : \Phi''(r, Q) = \phi''_e(r, Q) \times \chi''_v(Q) \quad (2-10)$$

$$\text{中性状態} : \Phi'(r, Q) = \phi'_e(r, Q) \times \chi'_v(Q) \quad (2-11)$$

となる。式(2-10)および(2-11)を用いて式(2-9)は、

$$\mu = \langle \phi''_e(r, Q) \times \chi''_v(Q) | \mu(r) | \phi'_e(r, Q) \times \chi'_v(Q) \rangle \quad (2-12)$$

と表すことができる。ここで、電子脱離の過程に対する核座標依存性を無視すると（コンドン近似）

$$\mu = \langle \phi''_e(r) | \mu(r) | \phi'_e(r) \rangle \langle \chi''_v(Q) | \chi'_v(Q) \rangle \quad (2-13)$$

となる。式(2-13)の第2項( $\langle \chi''_v(Q) | \chi'_v(Q) \rangle$ )は核座標に依存する負イオン状態と中性状態間の重なり積分で、フランク・コンドン因子(Franck-Condon factor)と呼ばれる。

電子脱離の確率は、 $\mu$ に比例するので、電子脱離の過程で負イオン状態と中性状態間で波動関数の重なりが最も大きい、言い換えれば最も構造が近いところで最も高くなる。以上の電子脱離過程を踏まえた上で、実際に観測される光電子スペクトルから得られる物理量について述べる。

図 2-1 に化学種 X のクラスター負イオン： $X_n^-$  と中性クラスター： $X_n$  の模式的なポテンシャル関係図を示す。本来多くの核が含まれるクラスターのポテンシャルエネルギー面は多次元（ $3n-5$ 次元）的な性質をもつ超曲面であるが、横軸に分子の配位座標、縦軸にエネルギーをとることで単純な2次元表現への簡略化が可能となる。これから図 2-1 のポテンシャル模式図と負イオン光電子スペクトルの対応を見ていく。 $X_n^-$  の振動基底状態（ $v''=0$ ）から  $X_n$  の振動励起状態（ $v'>0$ ）への遷移により光電子が脱離する過程において、最低限必要なエネルギーを断熱電子脱離エネルギー(Adiabatic electron detachment energy: ADE)

と呼び、光電子スペクトルにおいては最も束縛エネルギーの低いピークの立ち上がりに対応する。中性状態と負イオン状態の最安定構造がほとんど等しい場合には、スペクトルの形状が鋭い線ピークとなり ADE が両状態の基底状態間のエネルギー差である断熱電子親和力 ( $EA_a$ ) に相当する。一方、中性状態に対して負イオン状態の最安定構造が異なる場合、遷移した中性状態で構造変化に伴う振動や回転が励起されスペクトルはブロードな形となるため  $EA_a$  の決定は困難である。このときは ADE、すなわち最も束縛エネルギーの低いピークの立ち上りを  $EA_a$  として定義する。また式(2-13)より電子脱離は中性-負イオン状態間で同じ構造をとったところで最も高い確率を持って起こる。この電子脱離過程を垂直電子脱離といい、このときに必要な電子脱離エネルギーを垂直電子脱離エネルギー (Vertical electron detachment energy: VDE) と呼ぶ。光電子スペクトル上では、VDE は最も束縛エネルギーの低いピークのトップ値に等しい。

詳細は後述するが、本研究ではいずれの負イオン光電子スペクトルにも光電子脱離に付随した振動構造が現れている。このような場合には、 $X_n^-$  の振動基底状態 ( $v''=0$ ) から  $X_n$  の振動基底状態 ( $v'=0$ ) への遷移に由来するピークを同定することが可能となるので、このピークトップの値を断熱電子親和力 ( $EA_a$ ) として決定した。

### 2.1.2 負イオン光電子分光装置概要

負イオン光電子分光装置は図 2-2 に示したように、クラスター生成部、光電子測定部からなる。詳細は[1]にゆずり、ここでは概要のみを記す。

クラスター生成部では、超音速ジェット法によりクラスターを生成させる。具体的には、サンプル蒸気を He ガス（最大 120 atm）により押し出し超短パルス（約 50  $\mu\text{s}$ ）で噴出可能な Even-Lavie バルブ[2] を用いて、真空中にサンプルと He の混合ガスを噴出させ、断熱膨張による冷却でクラスターが生成される。そして断熱膨張直後の分子の凝集過程が進行する領域に約 300 eV の電子線を照射し（電子衝撃イオン化）、負イオンクラスターを生成させた。

クラスター生成部で生成したクラスターは飛行時間型質量分析部へと導かれ、パルス電場によって加速される。電極電圧は質量分析を行なう際には-4.2 kV とし、光電子スペクトルを測定するときには-1.5 kV に固定した。加速された負イオンクラスターはイオン検出器まで 1.5 m あり、この空間に質量の小さいものから順にイオン検出器に到着する。この到着時間の差（Delay time）を横軸に、強度を縦軸にとったものが質量スペクトルとなる。本研究ではイオン検出器にマイクロチャンネルプレート（Micro-channel plate: MCP）を用いた。

最後に光電子測定部について説明する。本研究では磁気ボトル型電子エネルギー分析器[3]を用いている。この分析器は円錐状の永久磁石（太さ 20 mm, 長さ 30 mm,  $\sim 0.1$  T）と長さ 125 cm の電子飛行管に巻かれたソレノイドコイル（約  $10^{-3}$  T）で構成されている。

クラスター負イオンは偏向板（Deflector）およびイオンレンズ（Einzel lens）によって集束されながら光電子脱離領域に導入され、そのうち質量選別された特定のサイズのクラスター負イオンに脱離レーザー（Nd<sup>3+</sup>:YAG, 基本波 1064 nm; 1.165 eV）を照射し、光電子を脱離させる。脱離した光電子は永久磁石の不均一

磁場により磁気ボトルに導かれ、その後ソレノイドコイルによる弱い均一磁場に誘導されながら電子検出器（MCP）に到達する。このようにして光電子の並進エネルギー分布を積算し、光電子スペクトルを得た。

ここで、クラスタービーム軸上で起こる電子脱離過程を考えると、 $E_{\text{kin}}$  を持った光電子の速度が  $v_e$  であるとき、クラスター負イオンの並進速度が  $v_A$  であると、クラスタービームの上流と下流側では、光電子はそれぞれ  $v_e - v_A$ ,  $v_e + v_A$  の異なる速度で放出されることになる。したがって、全空間でクラスター負イオンの併進速度の影響を受けてしまうために、光電子の到達時間に広がりが生じ、結果として幅広なスペクトル、もしくはピークが分裂したスペクトルしか得られない。そこで、クラスタービームと脱離レーザーが交差する領域に円筒型の減速装置を設置した。これにより、スペクトルの半値幅がおよそ 50 meV の分解能を達成した。

## 2.2 表面およびナノ構造体蒸着基板の電子状態測定

表面の電子状態を測定する手法はプローブと検出するものの組み合わせで多数存在する。本研究で用いたのは、プローブが光、検出を電子で行なう光電子分光法である。プローブに光を用いているため試料損傷はほとんどないのが特徴である。

### 2.2.1 紫外光電子分光法（UPS）

試料に紫外光ないし X 線光を照射したとき、光のエネルギーによって固体内

の電子が真空準位以上にある空準位に励起されて、真空中に放出される電子のエネルギー分布を測定することにより、試料の電子状態、特に占有された電子準位に関する知見を得るものである。特に励起光として紫外光ないし真空紫外光を用いるものを紫外光電子分光法 (Ultraviolet photoemission spectroscopy: UPS) と呼ぶ。UPS においては、真空準位以上のエネルギーに励起される電子は価電子帯など浅い準位の電子であるので、これらの電子準位に関する知見が得られる。UPS は励起光として X 線を用いた X 線光電子分光法 (X-ray photoemission spectroscopy: XPS) と比べると、真空中に放出される電子のエネルギーが小さいため、原理的に表面に敏感な測定が可能であり、半導体清浄表面上の真性表面準位あるいは不純物吸着状態の解明などに適した測定法である。

### 2.2.2 2光子光電子分光法

2光子光電子分光法 (Two-photon photoemission spectroscopy: 2PPES) は紫外光電子分光法と原理的には同じであるが、紫外光電子分光が1光子吸収であるのに対し、2光子吸収によって光電子脱離を引き起こす方法である。照射光に Ti:Sapphire レーザーなどのフェムト秒レーザーを用いるのが重要である。これはレーザーパルスの尖頭値が大きく2光子吸収を引き起こしやすくするためと、後述する時間分解測定を行なうためである。

ここで2光子光電子分光における光電子放出プロセスについて述べる。図 2-3 に2光子吸収時の励起スキームを示す。2光子吸収には次の4つのプロセスがある。

1. 占有準位の電子が同時に2光子を吸収し、光電子が放出される。放出された光電子の運動エネルギーは次の式を満たす。

$$E_{\text{kin}} = E_i + 2h\nu - \phi \quad (E_i \text{ は始状態エネルギー}) \quad (2-13)$$

これが2光子同時吸収による非共鳴2光子過程である。

2. 励起光 (Pump 光) により非占有準位に電子が励起され、さらに検出光 (Probe 光) によって光電子が放出される。放出された光電子の運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$  は次の式を満たす。

$$E_{\text{kin}} = E_m + h\nu - \phi \quad (E_m \text{ は中間状態エネルギー, } \phi \text{ は仕事関数}) \quad (2-12)$$

これは非占有準位を介した共鳴2光子過程と呼ばれ、いわゆる2段階過程による(1+1)光子吸収である。

3. 真空準位よりも上に準位がある場合、何らかの形で励起された電子が一旦この準位に落ち着き、その後自動的に光電子が放出される。放出された光電子の運動エネルギーは次の式を満たす。

$$E_{\text{kin}} = E_f - \phi \quad (E_f \text{ は終状態エネルギー}) \quad (2-14)$$

4. 非占有準位に励起された電子が、その前に同じ非占有準位に励起されていた電子がフェルミ準位付近に緩和される分のエネルギーを受け取り、ちょうど非占有準位の2倍のエネルギー位置 (フェルミ準位基準) に光電子が観測される。これをエネルギープーリングと呼ぶ。

実際、光子エネルギー  $h\nu$  を変化させていくと、始状態エネルギーのピーク位置は式(2-12)より2光子エネルギー差 ( $2\Delta h\nu$ ) シフト、すなわち傾き2の直線にのり、中間状態エネルギーのピーク位置は式(2-13)より1光子エネルギー差

( $1\Delta h\nu$ ) シフト, すなわち傾き 1 の直線にのる。また終状態エネルギーのピーク位置, もしくはエネルギープーリング過程のピーク位置は式(2-14)より光子エネルギーには依存しない。このように波長を変化させて光電子スペクトルを測定するとそれぞれのピークがどのような過程で放出された光電子由来かを区別することができ, 中間状態となる非占有準位のエネルギーや始状態となる占有準位のエネルギー, 終状態となる非占有準位のエネルギーを知ることができる。

また非占有準位に関しては, 時間分解測定, すなわち 1 光子目と 2 光子目に時間差をつけて測定することでその非占有準位の寿命の情報を得ることができる。このことも 2 光子光電子分光法の大きな特徴といえる。

ここで一般に固体試料の非占有準位を測定する方法として用いられる逆光電子分光 (Inverse photoemission spectroscopy: IPES) と比較しておく。試料に電子を入射すると一旦非占有準位に入り, その後それがよりエネルギーの低い非占有状態に遷移するとき, エネルギー保存則を満足するエネルギーの光を放出する。電子がある非占有状態に遷移する確率は, その状態密度に依存するため, 放出される光を分光すれば非占有領域の電子状態密度の情報を得ることができる。しかし IPES は遷移確率が小さく, 強度の大きな電子線が必要になる。そもそも電子の並進運動エネルギー分布のため分解能が 0.3 eV 程度しかないことが IPES の弱点であるが, 電子線を強くすると空間電荷効果によりエネルギー分解能がより低下することになる。また電子線による試料損傷も決して無視することができない。さらに光励起による測定ではないためバンド間遷移に関する情報は含まない。これらを考慮に入れると 2 光子光電子分光法によって非占有準

位を測定することはかなり有利であるといえる。

### 2.2.3 表面電子分光装置概要

#### 2.2.3.1 排気系

図2-4, 図2-5に電子分光装置図を示す。測定装置本体は超高真空のチャンバーであり, その他XYZ $\theta$ マニピュレーター (Vacuum Generator社製), 半球型電子エネルギー分析器(Thermo VG Scientific Alpha 110), UV 光源 (Thermo electron UV source) , イオン銃 (Thermo VG Scientific Ion Gun) などで構成されている。測定チャンバーは測定する電子が地磁気の影響を受けないように透磁率の高い $\mu$ メタルを用いて作製した。

この装置の排気系は次の通りである。チャンバーに2台の280 l/s ターボ分子ポンプを並列に接続し, そのバックアップとして55 l/s ターボ分子ポンプを直列に, 最後にスクロールポンプを接続している。さらに超高真空の環境にするため, イオンポンプおよびチタンサブリメーションポンプを備えている。全てのポンプはオイルフリーであり, 試料表面を汚染しない排気系を実現している。さらなる高真空のために, リボンヒーターを用いて150°C で8時間以上のベークを繰り返し行なった。この結果到達真空度は $7.5 \times 10^{-11}$  Torr ( $1.0 \times 10^{-8}$  Pa) となり, 表面分析に堪える真空度を達成した。

#### 2.2.3.2 試料保持部

試料保持は, XYZ $\theta$  マニピュレーターの先に試料ホルダを取り付けることで

行なった。試料ホルダは大きく分けてホルダ，反射電極（リペラ），フィラメントからなる。ホルダは無酸素銅，反射電極はステンレス（SUS 316L），フィラメントはタングステンワイヤーを用いた。それぞれはアルミナ碍子によって絶縁されている。またホルダ，反射電極はそれぞれマニピュレーターのフィードスルーを通して外部の電源に接続されており，電圧を印加することができる。

試料基板はフィラメントにより500°C程度まで加熱することが可能で，試料付近およびホルダ上部の温度をクロメル・アルメルの熱電対により測定している。また初期のマニピュレーターを改造し基板を冷却できるようにした。マニピュレーターの回転導入機を取り外し，そのかわりに液体窒素のデュワーを導入した。デュワーの先端に基板ホルダを接続し，新たな回転導入部を追加した。この結果，液体窒素の導入により基板を100 Kまで冷却することに成功した。

### 2.2.3.3 試料搬送部

測定装置内は表面汚染の防止，および光電子測定のために超高真空を必要とする。超高真空を破らずに試料を大気中からホルダに輸送するためには，区切られたチャンバーで試料をあらかじめ真空引きし，そこから測定装置に移動できる試料搬送部が必要となる。以下に概要を示す。

まず真空光学社のロードロックトランスファーシステムに試料を取り付け，スクロールポンプで粗引きをする。その後一段目のターボ分子ポンプで $10^{-6}$  Torr台まで引く。それから二段目のターボ分子ポンプで常時真空引きされているICF70のキューブ状チャンバーにおいて，リニアトランスファー（VG Vacuum

Generator 社製) に試料を移し替え、ゲートを閉める。 $10^{-8} \sim 10^{-9}$  Torr 台に引けたところで電子分光測定装置内に輸送して完了となる。なお電離真空計のホットフィラメントから放出される熱電子は、残留気体をクラッキングし試料表面に悪影響を及ぼす可能性がある。したがって試料搬送時には必要最低限の電離真空計のみを使用した。

#### 2.2.3.4 光源

##### 2.2.3.4.1 紫外光

本研究で使用した紫外光源はThermo Electron Corporation のUltraviolet Source である。希ガスの放電を効率よく起こせるよう設計されており、主にHe I 線 (21.2 eV) 用である。最初電極に5 kV かかっており、Heガスが適当な圧力で水晶のチューブに入ったとき放電が起こる。その後電圧が約600 V に維持され、安定したHeガスの共鳴線がキャピラリーチューブから試料に照射される仕組みになっている。またガス圧を低下させるとHe II 線の割合が大きくなる。そしてガスの種類はHe以外にもNe, Ar, Xe と数多く対応しており、Ne I 線 (16.8 eV) , Ar I 線 (11.7 eV) , Xe I 線 (8.44 eV) が使用可能で、ガス圧を変化させればそれぞれNe II 線 (26.9 eV) , Ar II 線 (30.3 eV) , Xe II 線 (9.58 eV) として用いられる。光源のスポット径は1.5 mm で、He I 線を使用した場合の分解能は100 meV (@400 kc/s) である。放電する電流は最大で60 mAであるが、測定する際には分解能を上げるため32 mAまで落としている。

#### 2.2.3.4.2 フェムト秒レーザー

2光子光電子分光の励起光源として導入したフェムト秒レーザーは、Coherent社のTi:Sapphire 自己モード同期フェムト秒レーザーMira900, および再生増幅器RegA 9050である。Mira900においては、Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー (CoherentVerdi V-5) の第2高調波 (532 nm, 5 W) によってTi: Sapphire 結晶が励起され、超短パルスレーザー光 (半値幅200 fs, 波長710-1000 nm, 繰り返し76 MHz) が出力される。波長を変化させるには回折格子を調節する必要がある、モードロックが解けないように波長を変化させるためには操作に熟練する必要がある。また出力波長領域によってオプティクス (ミラーセット) を入れ替える必要がある、本研究では720-810 nm に対応したオプティクスを用いている。このときの平均出力は500 mW である。

1パルスのエネルギーは約7 nJ であり、必要があれば再生増幅器により増幅を行なう。まず、パルス幅を広げるパルス伸張器を通し、その後再生増幅器 (Regenerative amplifier) においてNd:YVO<sub>4</sub> レーザー (Coherent Verdi V-10) 第2高調波 (532 nm, 10 W) によってTi: Sapphire 結晶を励起し増幅を行なう。その後でパルス圧縮器に通すことで再び200 fs の短パルスを得ることができる。このとき、増幅後の出力は約1.5 W である。増幅を行なったパルスの繰り返し周波数は250 kHz になる。

装置のキャリブレーションに用いた単結晶銅以外の試料に対しては、再生増幅器を用いなくて2光子光電子分光測定を行なった。

#### 2.2.3.4.3 高調波生成部

本研究ではフェムト秒レーザーで出力される基本波から第二高調波，第三高調波を得るために，高調波生成部を導入した。まずフェムト秒レーザーの出力を凹面鏡で集光する。フェムト秒レーザーの出力波長は広い範囲で変化させるため，焦点距離の波長依存性がない凹面鏡を用いた。そして集光したレーザー光を二次高調波発生（Second-harmonic generation: SHG）結晶に通すことで，第二高調波が発生する。ここでは全ての基本波が第二高調波になるわけではなく，基本波と第二高調波が混在している。第三高調波発生にはこの両方の成分が必要であるので，これらの位相差を補償しなければならない。そこでこの次にTime plate と呼ばれる位相補償板を通し，基本波と第二高調波の位相をそろえる。その後，偏光板（半波長板）を通し偏光面をそろえて，三次高調波発生

（Third-harmonic generation: THG）結晶に通す。これにより第三高調波，第二高調波，基本波の3種類が混在したレーザー光となる。その後第三高調波にあたる波長の光を反射するミラーで分析装置まで導くことで，目的となる第三高調波のみを試料に照射することができる。なお，分析装置の手前で偏光板（半波長板）を通し，p偏光とs偏光を容易に切り替えることが出来る。厳密に言えば出力波長に対応した偏光板を用いる必要があるが，Ti: Sapphireレーザーのミラーセットの制限から波長が可変な範囲は狭い（基本波：750-879 nm，第二高調波：380-440 nm，第三高調波：250-293 nm）。実際入射する波長は，それぞれ用意した偏光板の使用波長範囲に十分おさまっており問題ないと判断した。

### 2.2.3.5 分析部

本実験装置の光電子分光のための電子エネルギー分析器として、Thermo VG Scientific社の半球型電子エネルギー分析器Alpha 110 を使用している。内部の模式図を図2-6に示す。装置の内径を $r_1$ 、外径を $r_2$  とし、偏向電極板により内側と外側に電位差 $V_p$  をかけると、両半球間の電位勾配 $V(r)$  は、

$$V(r) = -V_p \frac{r_1 r_2}{r_0^2 (r_2 - r_1)} \quad (2-15)$$

となる。ここで、 $r_0$  は両半球間の midpoint 電位となる等電位面の半径である。 $r_0$  を通過する電子のエネルギー $E_0$  (パスエネルギー) は次式で表される。

$$E_0 = \frac{eV_p}{\begin{pmatrix} r_2 - r_1 \\ r_1 \quad r_2 \end{pmatrix}} \quad (2-16)$$

またここで分析器の分解能 $\Delta E_A$  はスリット幅を $w$ として

$$\Delta E_A = \frac{wE_0}{2r_0} \quad (2-17)$$

となる。入射点での電子の入射角 $\alpha$  の広がりを考慮に入れると、

$$\Delta E_A = \frac{wE_0}{2r_0} + \frac{1}{4} \alpha^2 E_0 \quad (2-18)$$

となる。高分解能のためには $2r_0 \rightarrow$  大、 $w \rightarrow$  小、 $E_0 \rightarrow$  小とすればよいことがわかるが、 $w$ 、 $E_0$  を小さくすると強度の面で不利になる。

先にも述べたように、試料から放出された初期エネルギー $E_p$  の電子は前段のレンズで集光され、パスエネルギー $E_0$  まで減速される。このとき、レンズの倍率および減速比 $E_p/E_0$  によって取り込み立体角や分析面積が変化する。また、減

速比が大きいほどレンズの出射点（分析器の入射点）での電子の軌道は大きく外側に曲がり、立体角が大きくなる。分析器の入射スリット幅が固定されている場合、式(2-18)で表される収束条件のために、集光された電子の全てがスリットを通過し観測にかかるわけではない。すなわち、電子のエネルギーが大きいほど透過率が下がり、検出される電子の数は減少する。分析器の透過特性は入射レンズに支配されているといえる。

使用した分析器であるAlpha 110 半球型電子エネルギー分析器の分解能を実際に求めてみると、平均半径 $r_0 = 110 \text{ mm}$  と、測定時の条件である入射および出射スリット $w = 2 \text{ mm}$ 、パスエネルギー $E_0 = 1 \text{ eV}$  より式(2-18)から $\Delta E_A \approx 9 \text{ meV}$ となった。

ここでTi:Sapphireレーザーのエネルギー幅との比較を行っておく。Heisenbergの不確定性原理から時間幅 $\tau$ のレーザーパルスが持つエネルギーの不確定性幅 $\Delta\nu$ は

$$\Delta\nu \approx \left( \frac{1}{2\pi c} \right) \frac{1}{\tau} \quad (2-19)$$

で与えられる（ $c$ は光速）。この式からパルス幅が約 $200 \text{ fs}$ であるTi:Sapphireレーザー(Coherent Mira)の不確定性幅は $3 \text{ meV}$ と求められた。不確定性幅は電子エネルギー分析器の分解能（ $9 \text{ meV}$ ）よりも小さいので、測定には支障をきたさないことがわかる。

### 2.3 粒径選別したナノ粒子の作製

第1章で述べたように、ナノ構造体のサイズ、形状と電子状態は切っても切

り離せない関係にある。基板に担持されたナノ構造体の電子状態を明らかにするためには、ナノ構造体をあらかじめサイズ選別してから基板に蒸着させることが大変重要であるといえる。そこで著者は銀ナノ粒子蒸着のために、低圧微分型電気移動度分級装置 (Low-pressure differential mobility analyzer: LP-DMA) を用いて、ナノ粒子と基板の清浄度を保ちつつサイズ選別された配位子のない金属ナノ粒子を蒸着するシステムを確立した。

### 2.3.1 低圧微分型電気移動度分級装置 (LP-DMA)

金属ナノ粒子の作製方法は種々あるが、配位子のない金属ナノ粒子作製の観点からレーザーアブレーションを採用した。ただし、レーザーアブレーションにより生成するナノ粒子の粒径分布は一般的に大きく、単分散ナノ粒子 (標準偏差<10%) を得ることは不可能である。したがって、単分散のナノ粒子を得るためには生成したナノ粒子を分級する何らかの手法が必要となる。そのために著者はナノサイズの粒子の分級に有効であるとされる低圧微分型電気移動度分級装置 (Low-pressure differential mobility analyzer: LP-DMA) を採用した。

詳細は文献[4,5]にゆずり、ここでは概要のみ述べる。図 2-7 に装置図を示す。二重円筒管 (図 2-7 のほぼ中央) の垂直方向にはシースガスの層流が一定流量で流されており、水平方向には内筒に電圧をかけることにより定常電場が印加されている。外筒上部からレーザーアブレーションによって生成されたナノ粒子が流入されると、荷電粒子は電場により内筒方向にひきつけられながら、シースガスにより下方向に押しやられることになる。荷電粒子の内円筒への到達位

置は粒子サイズに応じて変化する。ナノ粒子の生成条件を調節することにより、粒子の電荷をほぼすべて1価にすることが可能であるため、特定サイズの粒子のみを内筒の下部に設けたスリットから取り出すことができる。

本研究で用いた LP-DMA は粒径 2~15 nm 程度のナノ粒子を分級可能である。また荷電粒子を分級するため、蒸着中にナノ粒子が中性化される際のイオン電流値をモニターすることで蒸着量を見積もることが可能である。

## 参考文献

- [1] a) A. Nakajima, T. Taguwa, K. Hoshino, T. Sugioka, T. Naganuma, F. Ono, K. Watanabe, K. Nakao, Y. Konishi, R. Kishi, K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 22 (1993).  
b) M. Mitsui, A. Nakajima, K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **117**, 9740 (2002).
- [2] U. Even, J. Jortner, D. Noy, N. Lavie, C. Cossart-Magos, *J. Chem. Phys.* **112**, 8068 (2000).
- [3] P. Kruit, F.H. Read, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 313 (1983).
- [4] Y. Naono, S. Kawabata, S.H. Huh, A. Nakajima, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **7**, 209 (2006).
- [5] A. Sugiyama, Y. Taguchi, S. Nagaoka, A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 129 (2010).

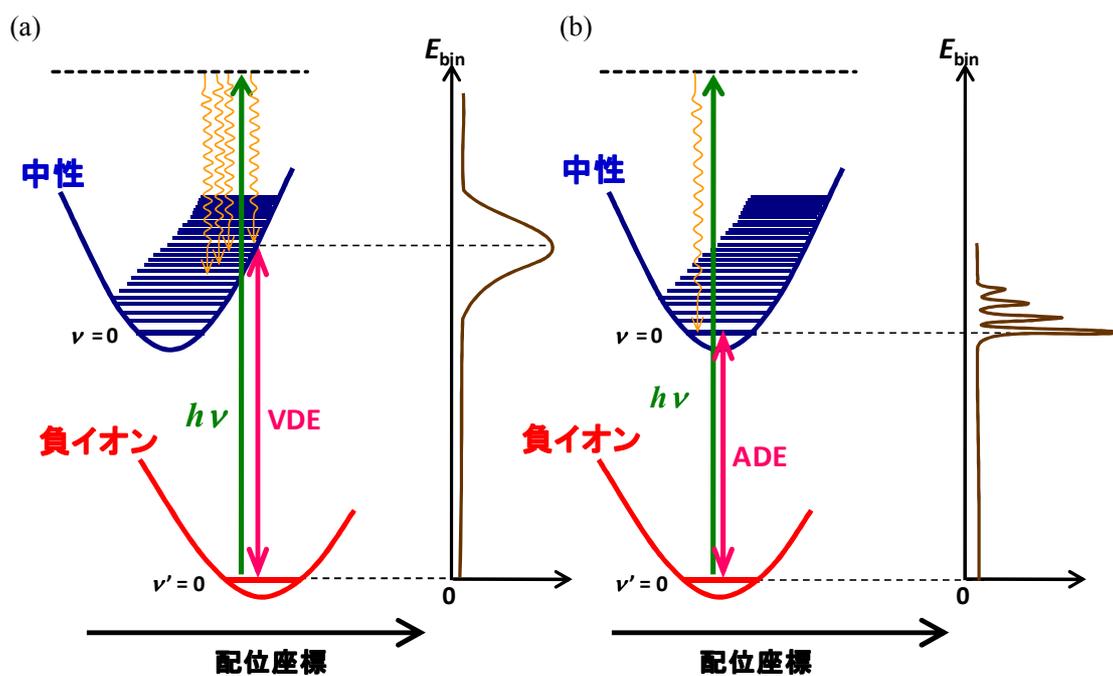


図 2-1 負イオン状態および中性状態のポテンシャル模式図。(a)負イオン状態と中性状態で構造が大きく異なる場合，(b)負イオン状態と中性状態で構造がほとんど同じである場合。

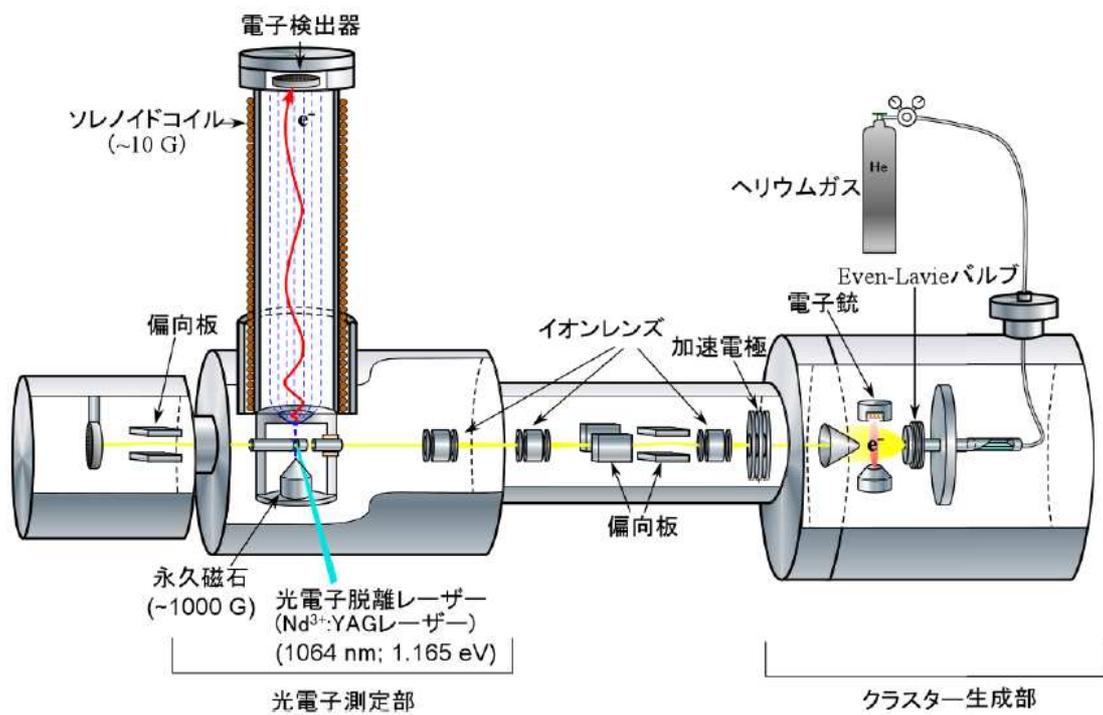
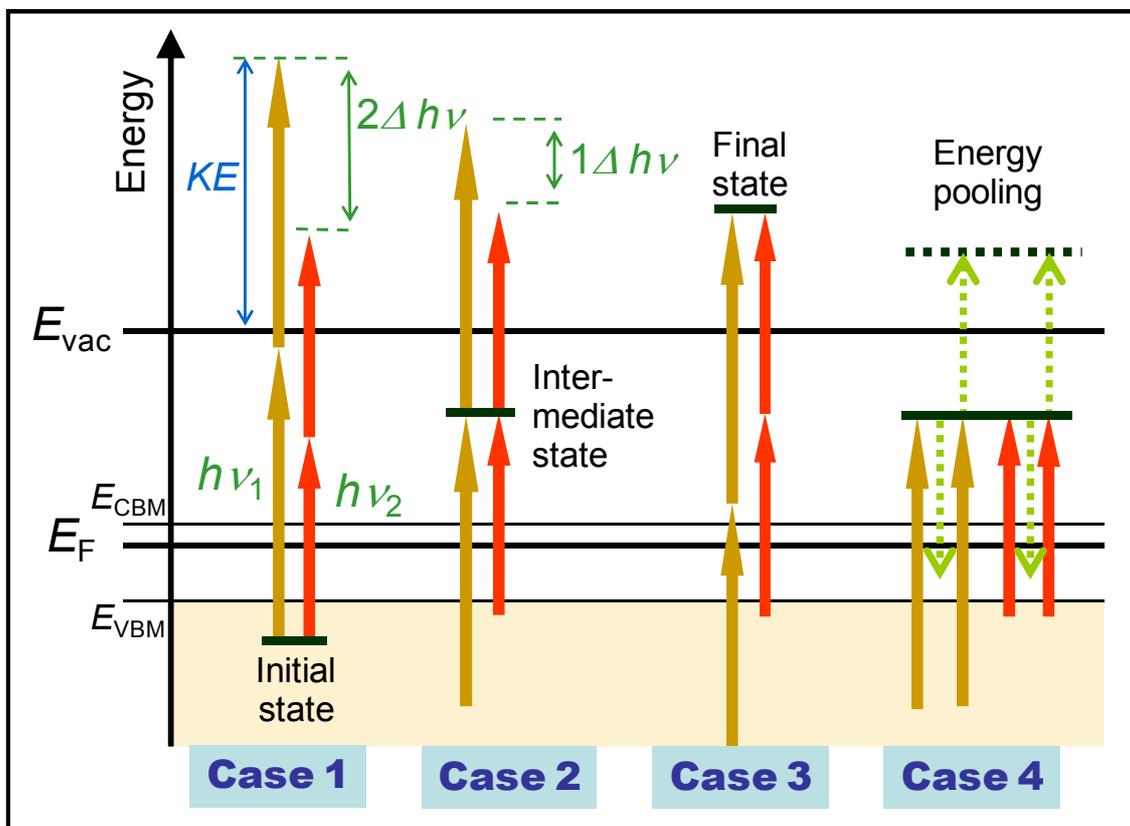


図 2-2 負イオン光電子分光装置



**図 2-3** 単色 2PPE における 4 つの励起プロセスの模式図。光子エネルギーは  $h\nu_1$  と  $h\nu_2$  の 2 種類を示した(エネルギー差は  $h\nu_1 - h\nu_2 = \Delta h\nu$  である)。占有始状態由来のピークは光子エネルギーの差の 2 倍( $2\Delta h\nu$ )シフトし(Case 1), 非占有中間状態由来のピークは光子エネルギーの差の 1 倍( $1\Delta h\nu$ )シフトし(Case 2), 非占有終状態由来のピークは光子エネルギーが変化してもシフトしない(Case 3)。エネルギープーリング (energy pooling) 過程においては, 光子エネルギーによらず中間状態の 2 倍のエネルギーに電子が励起される。

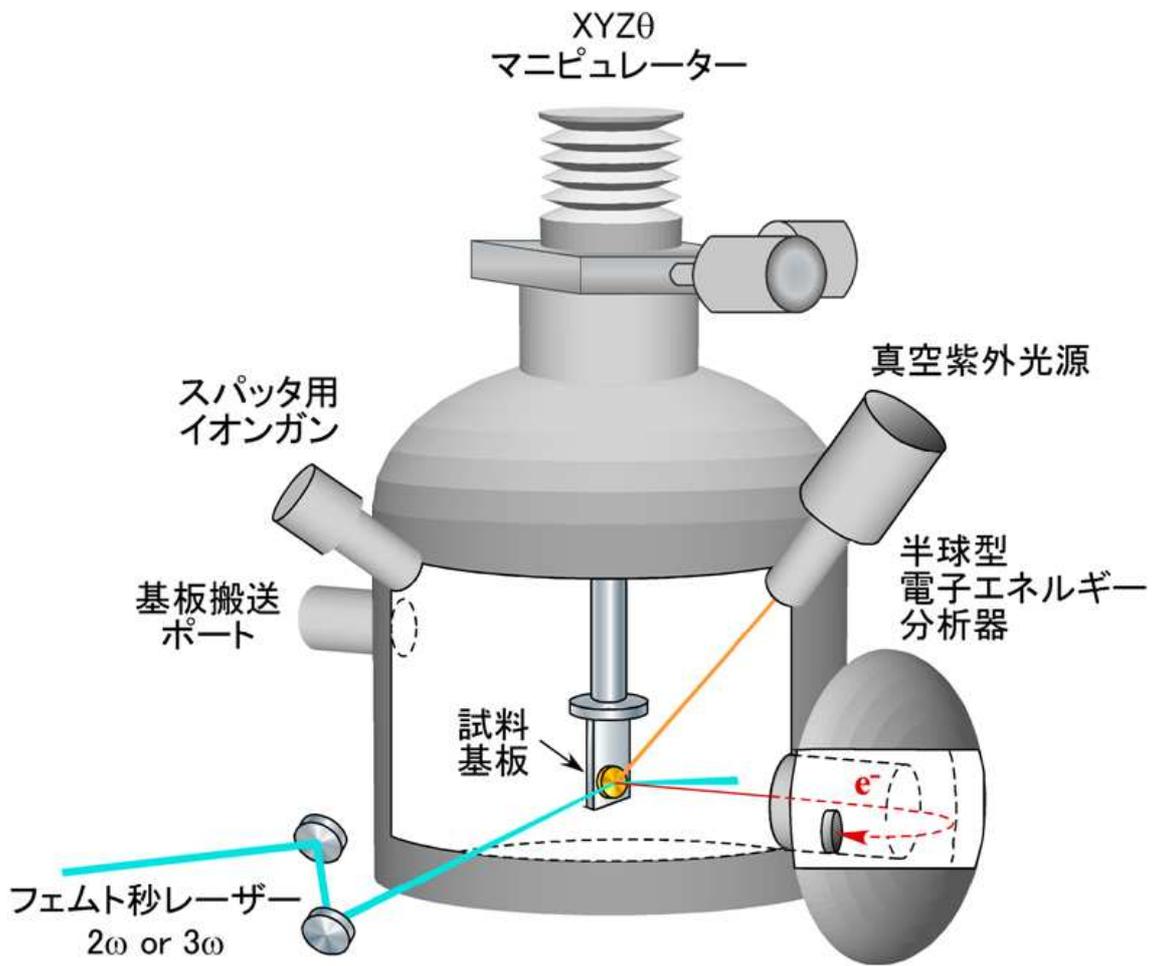


図 2-4 紫外光電子分光，2光子光電子分光装置



图 2-5 紫外光电子分光，2 光子光电子分光装置（写真）

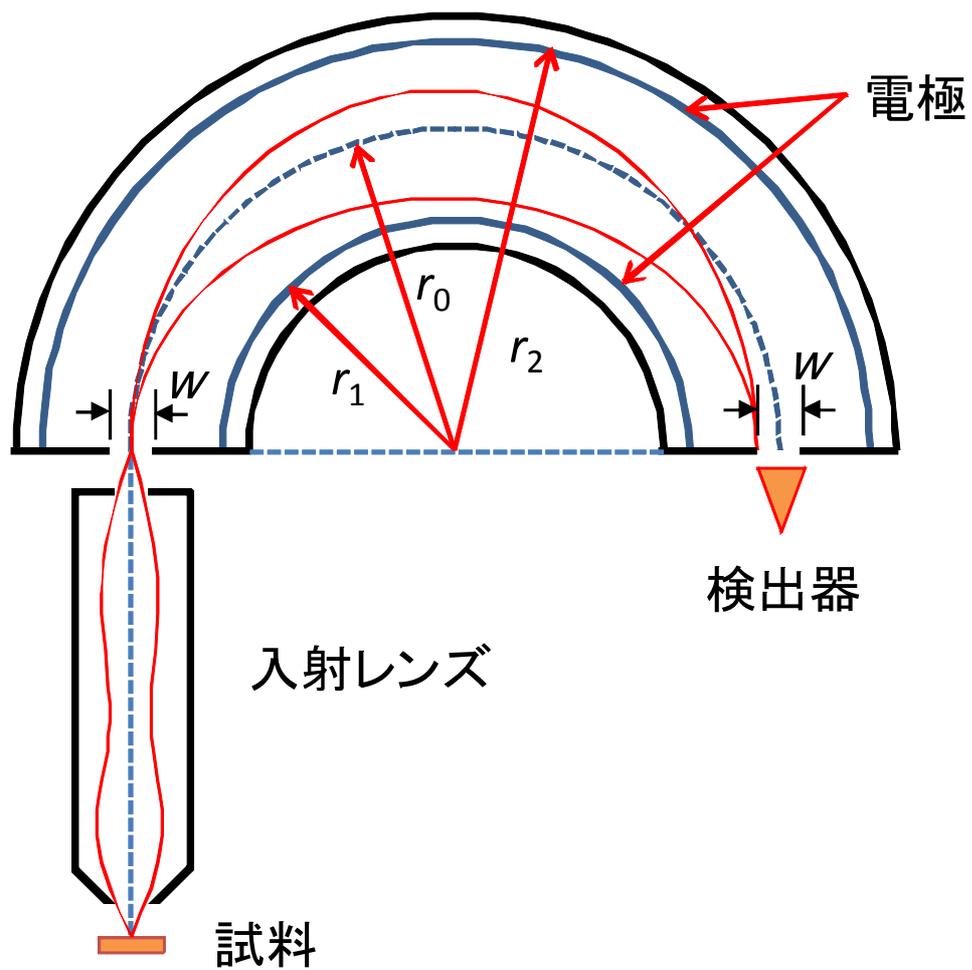


図 2-6 半球型電子エネルギー分析器

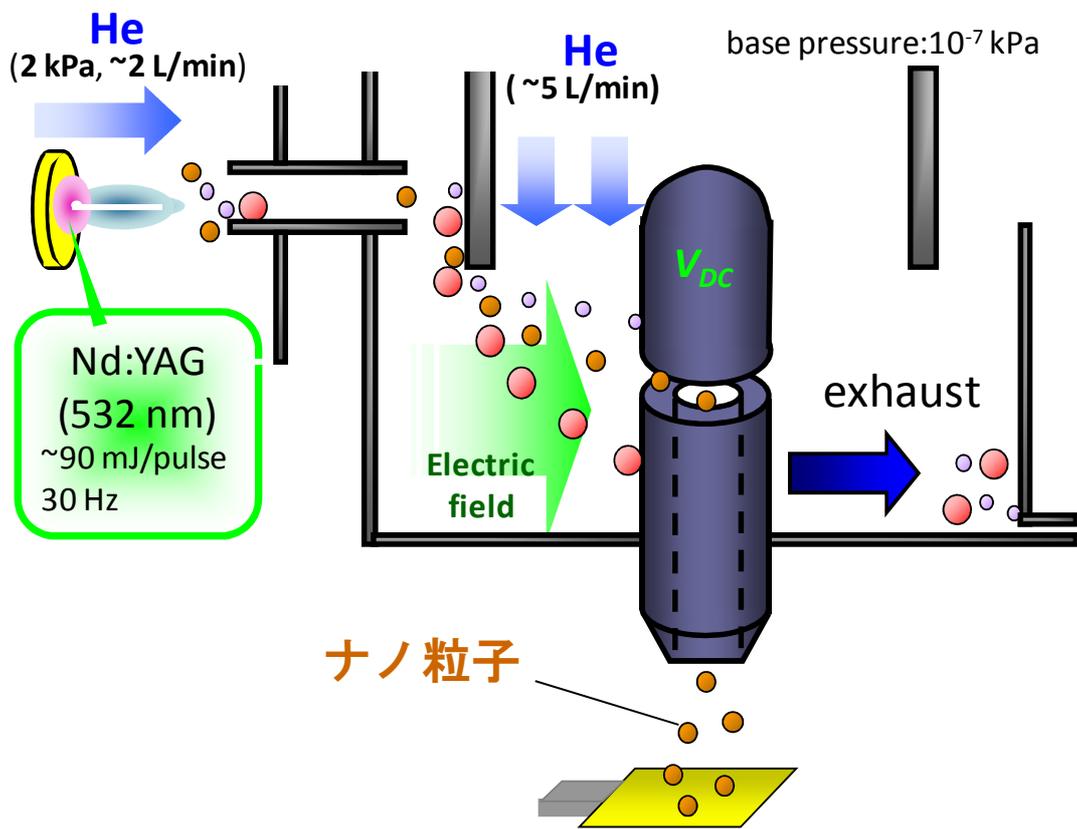


図 2-7 微分型電気移動度分級装置 (Differential mobility analyzer: DMA)

## 第3章

オリゴフェニル分子の断熱電子親和力：負イオン光電子分光法と密度汎関数法による研究

### 第3章 オリゴフェニル分子の断熱電子親和力：負イオン光電子分光法と密度汎関数法による研究

#### 3.1 序

$\pi$  共役系オリゴマーは有機発光ダイオード (Organic light-emitting diode: OLED) や電界効果トランジスタ (Field-effect transistors: FET) への応用など、有機半導体の材料となる有機半導体分子として注目を浴びている[1]。このような有機材料中のキャリアは (Charge carriers) は局在化していて、一般に分子負イオン (電子) と分子正イオン (正孔) に分類される。具体的な物性値として孤立分子 (気相中) の断熱イオン化エネルギー (Adiabatic ionization energy:  $IP_a$ ) と断熱電子親和力 ( $EA_a$ ) は有機材料中の電荷輸送のエネルギー準位を決める主要なパラメーターといえる。これまで  $\pi$  共役系オリゴマーの断熱イオン化エネルギーに関しては気相中での紫外光電子分光法など多くの実験がなされてきた。これに対して断熱電子親和力はほとんど測定されてこなかった。特にオリゴフェニル系の分子に関してはこれまで報告された例はない。そこで気相中における負イオン光電子分光法を用いて、オリゴフェニル系の分子7つ (図 3-1, ビフェニル biphenyl: BP, 4-シアノビフェニル 4-cyanobiphenyl: CNBP, *o*-ターフェニル *o*-terphenyl: *o*-TP, *m*-ターフェニル *m*-terphenyl: *m*-TP, *p*-ターフェニル *p*-terphenyl: *p*-TP, *p*-クォーターフェニル *p*-quarterphenyl: *p*-QP, 1,3,5-トリフェニルベンゼン 1,3,5-triphenylbenzen: TPB) に対して電子親和力を実験的に決定した。また密度汎関数法による理論計算も合わせて行なった。

### 3.2 実験方法

サンプルホルダーにビフェニル固体試料（東京化成工業社製）を詰め、Even-Lavie バルブのメカニズム直前部分にセットした。セットしたビフェニルサンプルはバルブ先端部にあるヒーターによって 100-270°C に加熱し、He ガス（純度 99.9999%）中にサンプル蒸気を混入させた。サンプル蒸気が混入した He キャリアガスを押し圧約 50 atm で真空中（ $\sim 5 \times 10^{-6}$  Torr）へ断熱膨張させた。バルブから極力近い位置（ $\sim 2$  mm）で電子銃による電子衝撃イオン化を行なってビフェニルクラスターを生成させた。生成したクラスター負イオンは -1500 V で加速し TOF-MS で質量選別し、サイズ選別された各々のクラスター負イオンに対して光電子脱離レーザーを照射し、放出された光電子の運動エネルギーを磁気ボトル型電子エネルギー分析器で測定することにより、目的のサイズのビフェニルクラスターの光電子スペクトルを得た。本研究では Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの基本波（1064 nm, 1.165 eV）を用いて光電子脱離を行なった。また脱離レーザーを照射する直前に一時的に加速のときとは逆向きに 1750 V の電圧を印加することによってクラスターを減速して測定を行なった。

ビフェニルの場合と同じように、*p*-ターフェニル（関東化学社製）を 130- 200°C に加熱して Even-Lavie バルブから約 5-80 atm の幅広い押し圧で真空中へ断熱膨張させ、電子衝撃イオン化によりクラスター負イオンを生成させた。-1500 V で加速し TOF-MS で質量選別した後、目的のサイズの *p*-ターフェニルクラスターに光電子脱離レーザーを照射し光電子スペクトルを得た。用いたレーザーは

Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの基本波 (1064 nm, 1.165 eV) であり、脱離レーザーを照射する直前に一時的に加速のときとは逆向きに 1750 V の電圧を印加することによってクラスターを減速して測定を行なった。*o*-ターフェニル, *m*-ターフェニル, *p*-クォーターフェニル (それぞれ Aldrich 社製), 1,3,5-トリフェニルベンゼン, シアノビフェニル (それぞれ関東化学社製) についても同様の実験を行なった。各試料の加熱温度は, *o*-ターフェニルは 150-200°C, *m*-ターフェニルは 180-210°C, *p*-クォーターフェニルは~300°C, 1,3,5-トリフェニルベンゼンは 200°C 前後, シアノビフェニルは 100°C 前後とし, 脱離レーザーはすべて Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザーの基本波 (1064 nm, 1.165 eV) であり, 脱離レーザーを照射する直前に 1750 V の電圧を印加することによってクラスターを減速して測定を行なった。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 ビフェニル負イオンの光電子分光

ビフェニル単量体の負イオンは, よどみ圧を変えたり, ノズル先端に取り付けてあるヒーターの温度を変えたりするなど, クラスターの生成条件を変化させても観測されなかった。このことからビフェニル分子の断熱電子親和力 (EA<sub>a</sub>) は負の値であると考えられる。これまで電子補足検出法によって得られた値 (0.130 ± 0.02 eV) [2] や理論計算で算出された値 (0.021 eV) [3] などが報告されている。今回ビフェニル単量体の電子親和力を評価する方法として, ビフェニル二量体の負イオン光電子スペクトルから単量体の電子親和力を見積もる方法を採用した。ビフェニル二量体負イオンの光電子スペクトルを図 3-2 に示す。

横軸は真空準位を基準とした余剰電子と分子の束縛エネルギーであり，縦軸は任意強度である。二量体には分子間座標があるためスペクトルから「真」の電子親和力を決定することが難しいが，負イオンの二量体と中性の二量体の間にほとんど構造の変化がないと仮定すると，最低束縛エネルギーピーク値から断熱電子親和力を決定できる。このようにしてビフェニル二量体の断熱電子親和力を  $0.13 \text{ eV}$  と決定した。

ここで単量体の断熱電子親和力の見積もり方について述べる。一般に二量体が負イオンになったとき，一つの分子に余剰電子が局在化して負イオンコアを生成し，もう一つの分子が分極し誘起双極子として負イオンコアを安定化する。この場合，サイズ増加に伴う中性状態と負イオン状態の安定化がほぼ同程度であることを意味している。ほぼ同サイズの芳香族系炭化水素であるナフタレン[4]，アントラセン[5]，ピレン[6]においても，同様の効果により余剰電子の安定化が起こることが報告されており，いずれも二量体と単量体の断熱電子親和力（もしくは垂直脱離エネルギー）の差は約  $0.3 \text{ eV}$  となっている。同様の議論をビフェニルに適用すれば，今回得られたビフェニル二量体の断熱電子親和力から，単量体の断熱電子親和力は  $-0.17 \text{ eV}$  と見積もられた。この結果は本研究で合わせて行なった理論計算（Gaussian 98 プログラム[7] による密度汎関数計算，計算手法は B3LYP，基底関数は 6-31+G\* [3]）によって求められた断熱電子親和力  $-0.18 \text{ eV}$  とよい一致を示した。

なおビフェニル二量体の光電子スペクトルをガウス関数でデコンボリューションした結果（図 3-2 を参照）， $0.16 \text{ eV}$  のエネルギー間隔でピークが存在して

いると判断できる。このエネルギーは中性の単量体においてフェニル環をつなぐ C-C 結合の伸縮振動運動[3]に相当するため、この振動が光電子スペクトルにプロGRESSIONとして現れたものと判断した。

### 3.3.2 *o*-ターフェニル負イオンの光電子分光

*o*-ターフェニル単量体の負イオンは、ビフェニルと同様にクラスターの生成条件を変化させても観測されなかった。このことから *o*-ターフェニル分子の断熱電子親和力は負の値であると考えられる。

そこでビフェニルと同様に *o*-ターフェニル二量体の光電子スペクトルを測定することで、その値を見積もることとした。*o*-ターフェニル二量体の負イオン光電子スペクトル (図 3-3) の最も低エネルギー側のピーク値から、*o*-ターフェニル二量体の断熱電子親和力は 0.28 eV と決定した。そして先ほどと同じ議論から二量体と単量体の断熱電子親和力の差を 0.3 eV ととると、*o*-ターフェニル単量体の断熱電子親和力は -0.02 eV と見積もられた。

また合わせて行なった理論計算から求められた *o*-ターフェニル単量体の断熱電子親和力は 0.003 eV であるが、精度の点からほぼ 0 であると結論付けた。

なお *o*-ターフェニル二量体の負イオン光電子スペクトルはビフェニル二量体の負イオン光電子スペクトルに比べて歪なスペクトルであることから、これは分子内、分子間の低エネルギーの振動モードの励起に加え、異性体の存在によるものと考察した。実際 2 つの中性の *o*-ターフェニル分子からなる集合構造にはエネルギー的に近接した構造が 2 つあると報告されている[9]。

### 3.3.3 *m*-ターフェニル負イオンの光電子分光

*m*-ターフェニル単量体の負イオンは観測されたものの、極めて強度が小さかった。そのため *o*-ターフェニルと同様に二量体の断熱電子親和力から見積もることとした。*m*-ターフェニル二量体の負イオン光電子スペクトル (図 3-4) の最も低いエネルギー側のピーク値から、*m*-ターフェニル二量体の断熱電子親和力は 0.28 eV と決定した。

再び二量体と単量体の断熱電子親和力の差を 0.3 eV として単量体の断熱電子親和力を見積もると、*m*-ターフェニル単量体の断熱電子親和力は -0.02 eV となる。また合わせて行なった理論計算から求められた *m*-ターフェニル単量体の断熱電子親和力は 0.063 eV である。単量体がわずかながら観測されたことから電子親和力は正と考えられるが、精度の点からほぼ 0 であると考察される。

なお *m*-ターフェニル二量体の負イオン光電子スペクトルをガウス関数でデコンボリューションすると、0.16 eV のエネルギー間隔でピークが見られ、フェニル環をつなぐ C-C 伸縮振動モード[3]に由来するプログレッションと考察した。

### 3.3.4 *p*-ターフェニル負イオンの光電子分光

*p*-ターフェニル負イオンは単量体から生成したため、正の断熱電子親和力を持つことがわかる。図 3-5 に *p*-ターフェニル負イオンの光電子スペクトルを示す。束縛エネルギーが  $0.39 \pm 0.01$  eV のところに最も強度の大きい鋭いピークが観測された。このピークは負イオンの基底状態 ( $D_0$ ) から中性の基底状態 ( $S_0$ )

への電子脱離に由来していると考えられ、負イオンと中性の振動基底状態間の遷移であると考えられる。したがって、*p*-ターフェニル分子の断熱電子親和力を  $0.39 \pm 0.01 \text{ eV}$  と決定した。

また合わせて行なった理論計算から求められた *p*-ターフェニル単量体の断熱電子親和力は  $0.33 \text{ eV}$  であり、実験値とよい一致を示した。

なお *p*-ターフェニル負イオンの光電子スペクトルをガウス関数でデコンボリューションすると、 $0.16 \text{ eV}$  の間隔で振動構造が現れていることがはっきりとわかる。ラマン散乱によって測定された *p*-ターフェニル中性分子のフェニル環同士の C-C 結合の伸縮振動[10]や密度汎関数法により求められた同 C-C 伸縮振動の結果[11] と極めて近いことから、観測された振動構造は C-C 伸縮振動と帰属した。フェニル環間 C-C 伸縮振動が見られることは、この C-C 結合に比較的多く分布している *p*-ターフェニル分子の LUMO に余剰電子が占有されていることを示唆している。

### 3.3.5 1,3,5-トリフェニルベンゼン負イオンの光電子分光

1,3,5-トリフェニルベンゼン負イオンは単量体から生成したため、正の断熱電子親和力を持つことがわかる。図 3-6 は 1,3,5-トリフェニルベンゼン負イオンの光電子スペクトルである。 $0.30 \pm 0.02 \text{ eV}$  のところにピークが観測された。次の極大ピークに比べて強度が小さいことから、ホットバンドや構造異性体の存在によるものである可能性があるが、よどみ圧やバルブが開いてから加速するまでの時間を変えるなど、負イオン種の冷却を促進しても  $0.30 \pm 0.02 \text{ eV}$  のピーク

は観測され、その次のピークとの強度比も変化しなかったことから、負イオンの基底状態 ( $D_0$ ) から中性の基底状態 ( $S_0$ ) への遷移に由来するピークであると考えられる。一般に分子の回転エネルギーは  $10^{-5} \sim 10^{-2}$  eV 程度であるのに対して、本研究で用いた装置のエネルギー分解能は 50 meV であることから、電子脱離過程における回転励起状態を光電子スペクトル上で分離することは不可能である。したがって、電子脱離過程における回転遷移をここでは近似的に無視すると、振動のプログレッションから最も低束縛エネルギーに観測されているピークが振動基底状態間の遷移に相当すると考えられる。したがって、 $0.30 \pm 0.02$  eV に観測されているピークを  $S_0$  |neutral,  $v' = 0$ )  $\leftarrow$   $D_0$  |anion,  $v'' = 0$ ) の遷移と帰属した。これより 1,3,5-トリフェニルベンゼンの断熱電子親和力を  $0.30 \pm 0.02$  eV と決定した。

また合わせて行なった理論計算から求められた 1,3,5-トリフェニルベンゼン単量体の断熱電子親和力は 0.19 eV である。この結果は中性分子と負イオン分子の全エネルギーの差であって、ゼロ点振動エネルギーは考慮していない。より正確に断熱電子親和力を求めるために、中性分子、負イオン分子それぞれにゼロ点振動エネルギーを補正した。するとこの補正によって得られた断熱電子親和力は 0.36 eV となり、実験値とよい一致を示した。

なお 1,3,5-トリフェニルベンゼンの負イオン光電子スペクトルには極大をもつピークがいくつか観測されている。このスペクトルに対してピークのエネルギー幅を 0.17 eV として、ガウス関数でデコンボリューションしたところよい一致を示した。エネルギー幅として適用した 0.17 eV はオリゴフェニル分子のフェ

ニル環の C-C 伸縮振動の値である  $0.16 \text{ eV}$ [3,9-10] と非常に近い値である。したがって、1,3,5-トリフェニルベンゼンにおいてもフェニル環の C-C 伸縮振動が励起されていると考えられる。フェニル環間 C-C 伸縮振動が見られることは、*p*-ターフェニルと同様にこの C-C 結合に比較的多く分布している 1,3,5-トリフェニルベンゼン分子の LUMO に余剰電子が占有されていることを示唆している。

### 3.3.6 *p*-クォーターフェニル負イオンの光電子分光

*p*-クォーターフェニル負イオンは単量体から生成したため、正の断熱電子親和力を持つことがわかった。図 3-7 は *p*-クォーターフェニル負イオンの光電子スペクトルである。束縛エネルギーが  $0.66 \pm 0.02 \text{ eV}$  のところにピークが観測された。このピークよりも高エネルギー側 ( $0.83 \pm 0.01 \text{ eV}$ ) により強度の大きいピークが観測されていることから、低エネルギー側のピークは、ホットバンドや構造異性体の存在によるものである可能性があるが、1,3,5-トリフェニルベンゼンの場合と同様に、よどみ圧やバルブが開いてから加速するまでの時間を変えるなど、負イオン種の冷却を促進しても  $0.66 \pm 0.02 \text{ eV}$  のピークは観測され、その次のピークとの強度比も変化しなかったことから、負イオンの基底状態 ( $D_0$ ) から中性の基底状態 ( $S_0$ ) への遷移に由来するピークであると考えられる。これより *p*-クォーターフェニルの断熱電子親和力を  $0.66 \pm 0.02 \text{ eV}$  と決定した。また合わせて行なった理論計算から求められた *p*-クォーターフェニル単量体の断熱電子親和力は  $0.61 \text{ eV}$  であり、実験値とよい一致を示した。

なお上で述べた 2 つのピーク ( $0.66 \pm 0.02 \text{ eV}$  と  $0.83 \pm 0.01 \text{ eV}$ ) のエネルギー

差はおよそ 0.17 eV である。これはオリゴフェニル分子のフェニル環の C-C 伸縮振動の値である 0.16 eV[10,11] と非常に近い値である。したがって、*p*-クォーターフェニルにおいてもフェニル環の C-C 伸縮振動が励起されていると考えられる。フェニル環間 C-C 伸縮振動が見られることは、*p*-ターフェニル、1,3,5-トリフェニルベンゼンと同様にこの C-C 結合に比較的多く分布している *p*-クォーターフェニル分子の LUMO に余剰電子が占有されていることを示唆している。

### 3.3.7 シアノビフェニル負イオンの光電子分光

シアノビフェニル負イオンは単量体から生成したため、正の断熱電子親和力を持つことがわかる。図 3-8 はシアノビフェニル負イオンの光電子スペクトルである。束縛エネルギーが  $0.72 \pm 0.01$  eV のところに最も強度の大きい鋭いピークが観測された。このピークは負イオンの基底状態 ( $D_0$ ) から中性の基底状態 ( $S_0$ ) への電子脱離に由来していると考えられ、負イオンと中性の振動基底状態間の遷移であると考えられる。したがって、シアノビフェニル分子の断熱電子親和力を  $0.72 \pm 0.01$  eV と決定した。また合わせて行なった理論計算から求められたシアノビフェニル単量体の断熱電子親和力は 0.73 eV であり、実験値とよい一致を示した。

なおシアノビフェニル負イオンの光電子スペクトルをガウス関数でデコンボリューションすると、高エネルギー側に 2 つのピークが現れていることがわかる。まず  $0.88 \pm 0.02$  のピークは最も低エネルギー側のピークとのエネルギー差が約 0.16 eV である。ラマン散乱によって測定された *p*-ターフェニル中性分子

のフェニル環同士の C-C 結合の伸縮振動[10]や密度汎関数法により求められた同 C-C 伸縮振動の結果[11]と極めて近い (0.16 eV) ことから、観測された振動構造は C-C 伸縮振動と帰属した。

また  $0.78 \pm 0.01$  eV のピークはシアノビフェニル誘導体の IR の結果[12]及び Raman の結果[13]から、フェニル環の面外ひずみによるものと考えられる。

### 3.4 結論

以上より、ビフェニル、4-シアノビフェニル、*o*-ターフェニル、*m*-ターフェニル、*p*-ターフェニル、*p*-クォーターフェニルの7つの分子の断熱電子親和力を実験（負イオン光電子分光法）と理論計算（密度汎関数法）から評価した。

また中でも 4-シアノビフェニル、*p*-ターフェニル、*p*-クォーターフェニル、1,3,5-トリフェニルベンゼンに関しては、断熱電子親和力を負イオン光電子分光法から直接決定することに成功した。以上の結果を表 3-1 にまとめた。

この結果から分子の非占有準位の情報を分子間の緩和なしに直接観測することに成功したといえる。

## 参考文献

- [1] G. Witte, C. Woll, *J. Mater. Res.*, **19**, 1889 (2004).
- [2] E.C.M. Chen and W.E. Wentworth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **171**, 271 (1989).
- [3] S. Wakamatsu, U. Akiba and M. Fujihira, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4998 (2002).
- [4] J.K. Song, S.Y. Han, I. Chu, J.H. Kim, S.K. Kim, S.A. Lyapustina, S. Xu, J.M. Nilles, K.H. Bowen, *J. Chem. Phys.*, **116**, 4477 (2002).
- [5] J.K. Song, N.K. Lee, J.H. Kim, S.Y. Han, S. Maeda, *J. Chem. Phys.*, **119**, 3071 (2003).
- [6] N. Ando, S. Kokubo, M. Mitsui, A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.*, **389**, 279 (2004).
- [7] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Peterson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian 98*, revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [8] a) A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).  
b) C. Lee, W. Yan, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).

- [9] J.N. Andrew and A.R. Ubbelohde, *Proc. R. Soc. Lond. A, Math. Phys. Eng. Sci.*, **228**, 28 (1955).
- [10] S. Matsunuma, S. Yamaguchi, C. Hirose, and S. Maeda, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1777 (1988).
- [11] K. Honda and Y. Furukawa, *J. Mole. Struct.*, **735**, 11 (2005).
- [12] E. Galbiati and G. Zerbi, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3509 (1986).
- [13] C. Fehr, P. Dieudonn'e, J.L. Sauvajol, and E. Anglaret, *Phys. Rev. E*, **67**, 061706(2003).

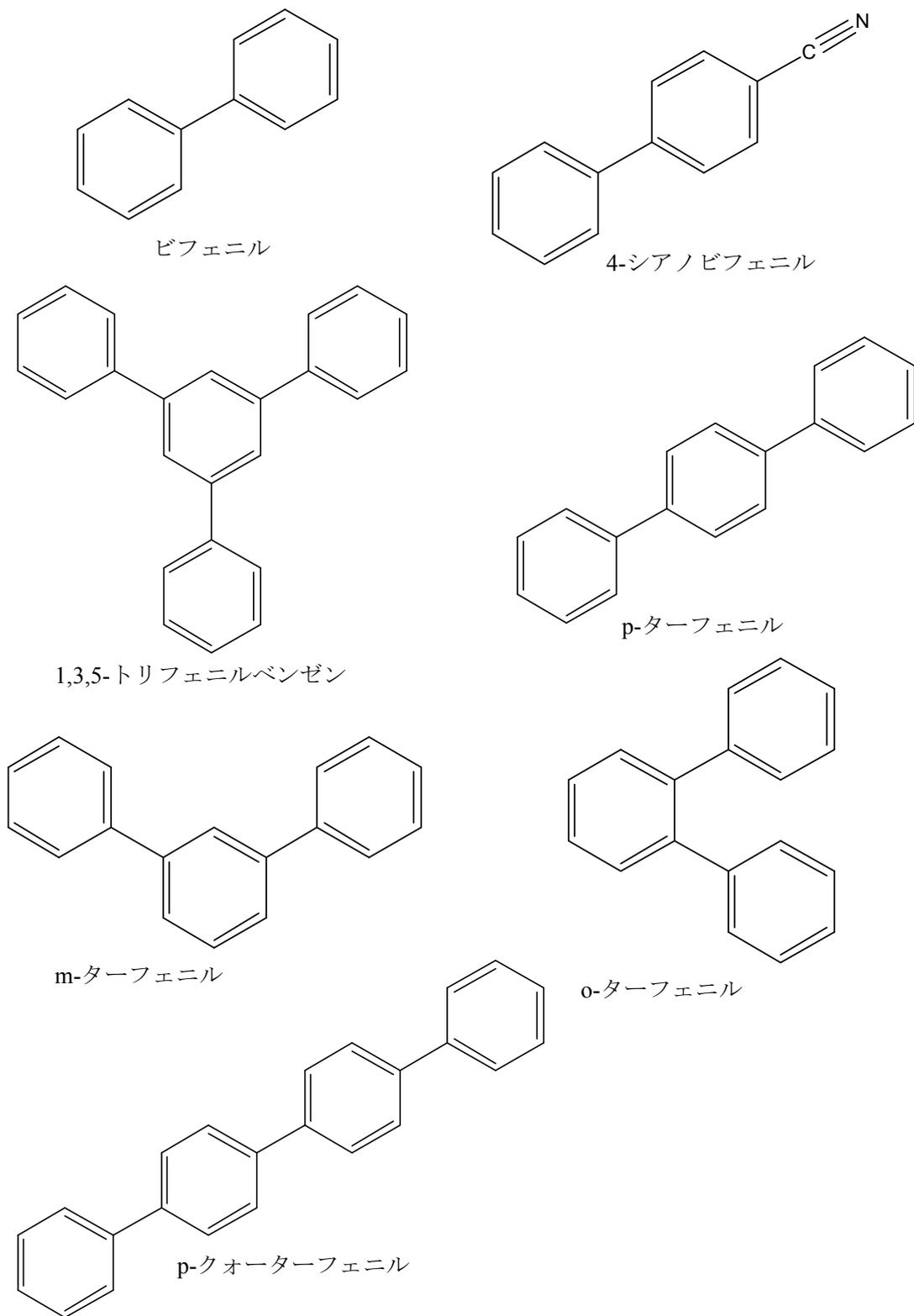


図 3-1 各種オリゴフェニル分子

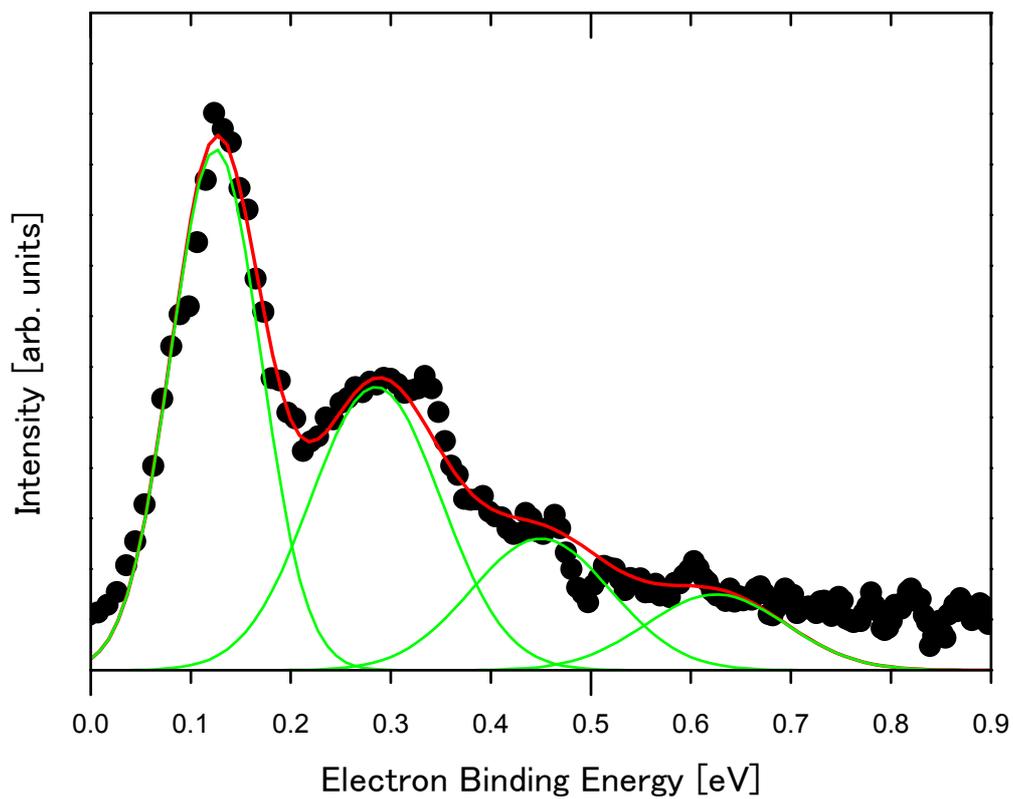


図 3-2 ビフェニル二量体の負イオン光電子スペクトル

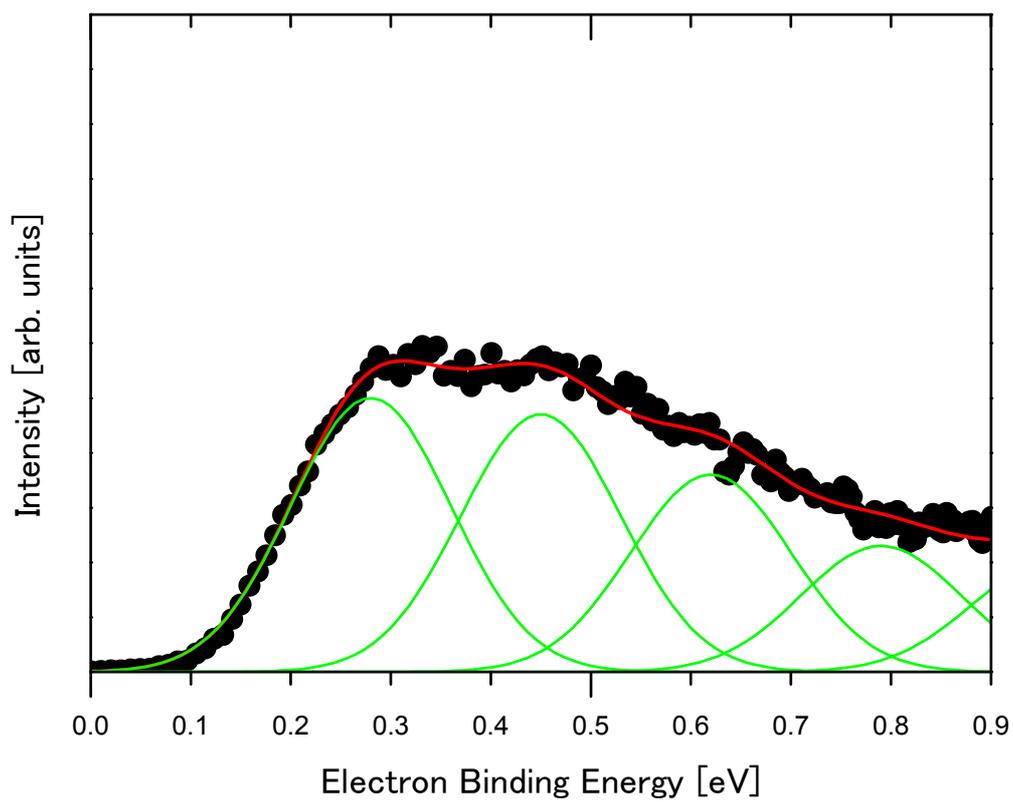


図 3-3 o-ターフェニル二量体の負イオン光電子スペクトル

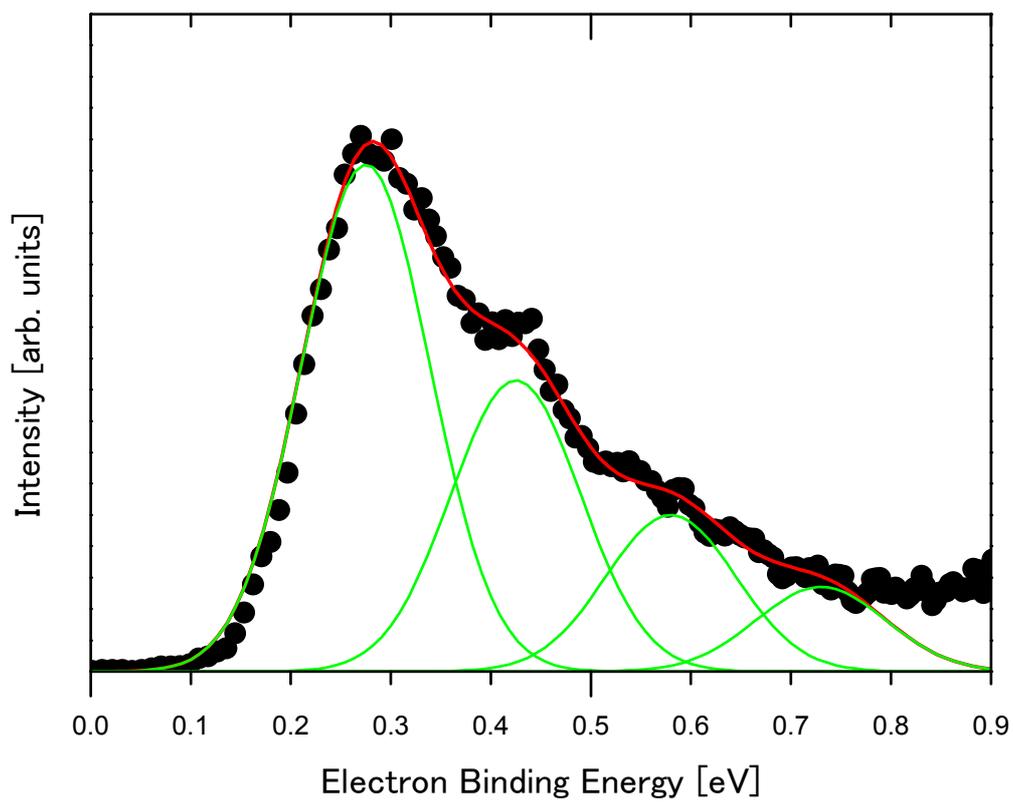


図 3-4 *m*-ターフェニル二量体の負イオン光電子スペクトル

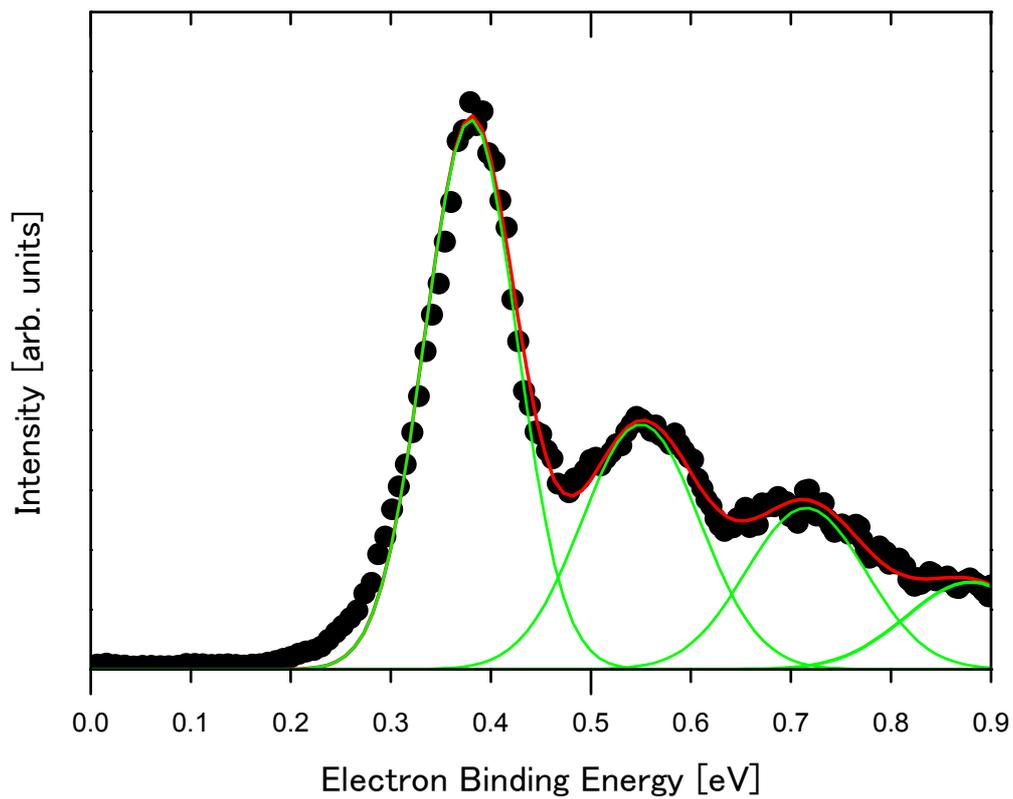


図 3-5 *p*-ターフェニル単量体の負イオン光電子スペクトル

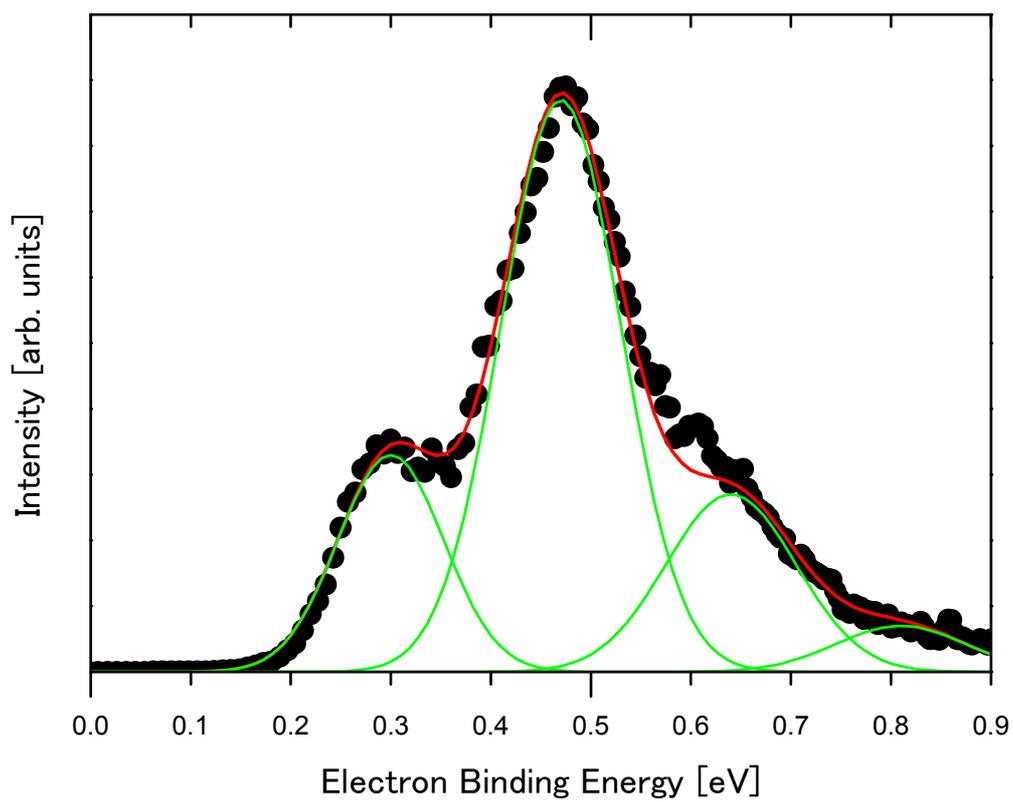


図 3-6 1,3,5-トリフェニルベンゼン単量体の負イオン光電子スペクトル

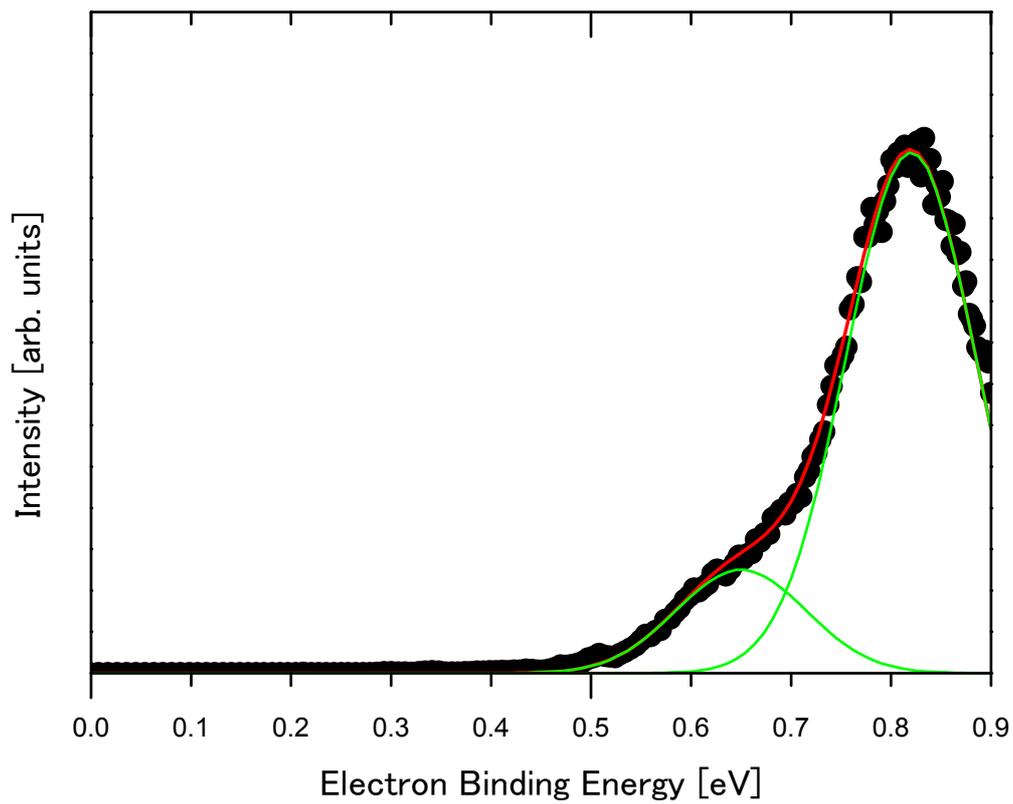


図 3-7 *p*-クオーターフェニル単量体の負イオン光電子スペクトル

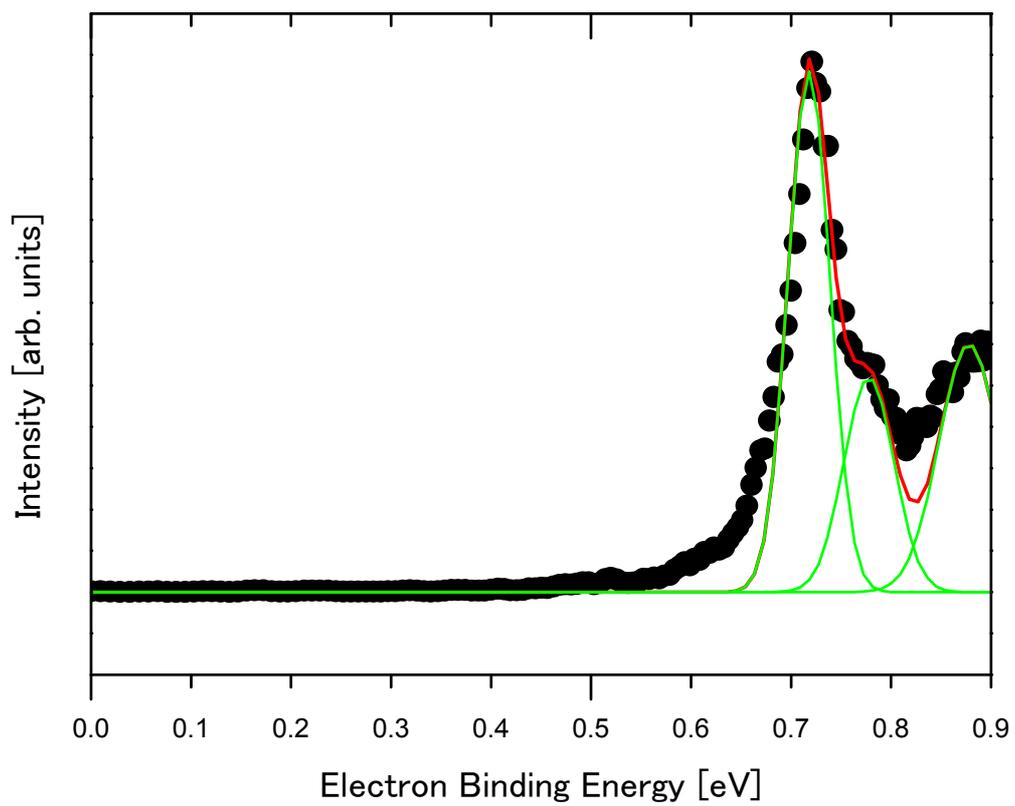


図 3-8 4-シアノビフェニル単量体の負イオン光電子スペクトル

	断熱電子親和力 (実験値) [eV]	断熱電子親和力 (計算値) [eV]	断熱電子親和力 (ゼロ点振動補正) [eV]
ビフェニル	$\approx -0.17$	-0.18	-0.04
4-シアノビフェニル	$0.72 \pm 0.01$	0.73	0.83
<i>o</i> -ターフェニル	$\approx -0.02$	0.003	0.14
<i>m</i> -ターフェニル	$\approx -0.2$	0.063	0.21
<i>p</i> -ターフェニル	$0.39 \pm 0.01$	0.33	0.45
<i>p</i> -クォーターフェニル	$0.66 \pm 0.02$	0.61	0.73
1,3,5-トリフェニルベンゼン	$0.30 \pm 0.02$	0.19	0.36

表 3-1 各種オリゴフェニル分子の電子親和力

第4章  
2光子光電子分光法による  
水素終端シリコン基板の電子状態の解明

## 第4章 2光子光電子分光法による水素終端シリコン基板の電子状態の解明

水素終端シリコン基板 H-Si(111)-(1×1)の表面およびバルクの電子準位を2光子光電子分光法によって測定した。光子エネルギー $h\nu$ を4.23 eVから4.90 eVまで変化させることで、2PPE スペクトルに現れた5つの特徴 A, B, C, D, E の帰属を行なった。 $h\nu < 4.6$  eV ではピーク A はフェルミ準位  $E_F$  を基準に-1.01 eV の表面共鳴であり、光子エネルギーが4.6 eV よりも大きいときにはピーク A はフェルミ準位  $E_F$  から3.61 eV 上の鏡像準位に由来する非占有準位であることがわかった。その他の特徴 B, C, D はバルク準位由来であり、特徴 E は電子-正孔励起過程によるものと帰属した。偏光依存性、角度分解測定からこれらの帰属が確かめられ、H-Si(111)基板の表面共鳴と鏡像準位を初めて見出すことに成功した。

### 4.1 序

固体表面に局在化した電子状態の解明は、化学反応の素過程や電荷移動機構の理解に必要な情報を与える。特に半導体の電子構造の理解は表面におけるキャリアダイナミクスにとっても重要である。不活性化された半導体表面のプロトタイプとして、水素終端シリコン[H-Si(111)]の表面特性に関する情報は表面再構成しない、原子レベルで平坦な表面といった基礎的な観点と同様に、基板上でエピタキシャル成長による薄膜形成が可能であるといったテクノロジーとしての観点からも求められている[1]。これまで水素終端シリコンの電子状態に関する研究は理論的[2-5]および実験的に[2, 3, 5-10]数多く行われてきた。電子構造はしばしば2つの分光手段、すなわち占有準位については紫外光電子分光法を、

非占有準位については逆光電子分光法を用いて議論されてきた。しかしながら両方の準位を正確に決定することだけでは不十分で、フェルミ準位近傍の表面準位およびバルク準位の緩和ダイナミクスを明らかにすることも必要不可欠である。2光子光電子分光法(2PPE) [11]は原理的に占有準位と非占有準位を同時に測定可能である。加えて光励起過程においては表面、バルク準位の電子緩和に関する情報も得られる。さらに時間分解2光子光電子分光法を用いれば位相散逸現象[12]を通して電子ダイナミクスに関する情報も得られる。

この章では、バルク準位間の励起とともに表面準位間の励起をプローブする2PPEの有用性を実証する。2PPEでプローブできる特異的な表面準位として鏡像準位がある。これは鏡像ポテンシャルによって束縛された準位であり、表面特性にわずかながら影響を及ぼす[12-14]。プローブに電子を用いている逆光電子分光(IPES)に比べて、2PPEはプローブに光子を用いているため鏡像準位を測定するにも分解能がよく、鏡像準位と占有表面準位とのエネルギー差に対応する光子エネルギーのレーザー光を用いれば共鳴励起を観測できる利点がある。現在まで半導体表面の鏡像準位の報告例はSi(100)の2PPEの1件しかない [12]。本論文ではH-Si(111)表面の鏡像準位を初めて見出した。また光子エネルギー依存性から占有表面準位との共鳴励起も観測し、この占有表面準位は理論計算から表面共鳴であると帰属した。

## 4.2 実験

シリコン基板はWadeとChidseyの方法[15]にしたがって作製した。具体的に

は、Si(111)基板 (SEMITEC,  $3 \times 7 \times 0.3 \text{ mm}^3$ , *n*-type,  $\sim 0.05 \Omega \text{ cm}$ ,  $< 0.5^\circ$  miscut) を濃硫酸(Nacalai tesque, electronic grade)を「3」、30%過酸化水素水 (Kanto Chemical, special grade)を「1」の割合で混合したピラニア試薬により  $150^\circ\text{C}$  で 30 分処理し、表面の有機物を除去するとともに表面を酸化した。この基板は各処理過程で  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  の超純水(A Millipore 4-bowl purification system)によりすすいだ。表面が酸化されたシリコン基板は 5%のフッ化水素酸(Morita Chemical, electronic grade)に 3 分、40%フッ化アンモニウム水溶液(Morita Chemical, electronic grade)に 10 分浸漬させた。ここで溶液中の酸素は H-Si(111)表面のピットの原因となるので[15]、フッ化アンモニウム水溶液はあらかじめアルゴンガス(純度 99.9999%)で 30 分パージして溶存酸素を除去しておいた。化学処理の後、わずかに残る  $\text{SiF}_4$  や  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HF}$  などの物理吸着種は最後のすすぎによって除去される。酸化を防ぐため、最終段階のすすぎ時間は 10 秒以内とした。

基板表面は X 線光電子分光 (XPS) および全反射赤外分光法 (Attenuated total reflection infrared spectroscopy: ATR-IR) で確認した[16]。最終段階のすすぎを行っていない基板に関しても、XPS では酸素やフッ素はほとんど検出されなかった。加えてシリコン水素化物 Si-H の伸縮振動に由来するピークが ATR-IR で観測された一方で、シリコン二水素化物、シリコン三水素化物の Si-H 伸縮振動のピークは検出されなかった。したがって、水素終端化処理をしたシリコン基板は、表面のシリコン 1 原子に対し 1 原子の水素が結合し、ダングリングボンドが終端された基板 H-Si(111)-(1 $\times$ 1)であることが確認された。

以上の手順で水素終端化が十分になされるが、超高真空チャンバーへの導入

にも注意を払う必要がある[5]。タンタルカバー付きのモリブデン製基板ホルダに水素終端シリコン基板を処理後迅速に取り付け、準備チャンバーに導入した。ターボ分子ポンプで  $10^{-7}$  Torr まで引いた後、 $10^{-9}$  Torr の部屋を経由して、分析チャンバーに基板を搬送した。ここで電離真空計のフィラメントからの熱電子が水素終端シリコン表面に影響を及ぼすことがわかったため、基板の移動中はフィラメントを全て消した。

2PPE に用いているレーザーシステムは超高速フェムト秒レーザーと第三高調波発生部からなる。パルス幅 200 fs, 繰り返し周波数 76 MHz のモードロック Ti:sapphire レーザー (Coherent Mira 900) から得られた出力を第 3 高調波に変換し、4.23~4.90 eV の光子エネルギーのレーザー光を得た。半波長板を用いて s 偏光と p 偏光を切り替えた。レーザー光(~8 mW) は 30 cm の焦点距離のレンズを用いて CaF<sub>2</sub> 窓を通して入射角 55° で試料に集光した。表面法線方向に放出された光電子の運動エネルギーを半球型電子エネルギー分析器によって測定し 2PPE スペクトルを得た。エネルギー分解能と装置最適化は Cu(111) の 2PPE スペクトルを測定し、過去に報告されている結果[11]と比較することで行なった。

また角度分解 2PPE 測定は基板を回転させ光電子の放出角を変えて行なった。過去の角度分解 UPS [5] との比較により、分析器の許容角は 3° と見積もった。角度分解測定においては、測定で得られた光電子の運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$  とそのときの光電子の表面法線からの検出角  $\theta$  から、次式

$$k_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_{\text{kin}}} \sin\theta / \hbar \quad (4-1)$$

を用いて波数の平行成分  $k_{\parallel}$  を求める。ここで  $m_e$  は自由電子の質量である。

その後、横軸に波数の平行成分  $k_{\parallel}$  を、縦軸に光電子の運動エネルギー  $E_{\text{kin}}$  をとって得られたプロットに対して、次式

$$E_{\text{kin}} = E_0 + \hbar^2 k_{\parallel}^2 / (2m^*) \quad (4-2)$$

を用いた放物線フィットを行なうと、有効質量  $m^*$  が得られる。

UPS の測定では、紫外光源(He I 線：光子エネルギー  $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ )から基板表面に  $45^\circ$  の角度で紫外光を入射し、表面法線方向に放出された光電子の運動エネルギーを半球型電子エネルギー分析器により測定し光電子スペクトルを得た。パスエネルギーは  $1 \text{ eV}$  とした。フェルミ準位は周囲のタンタル箔の光電子スペクトルを測定することで決定した。試料には  $-1.00 \text{ V}$  のバイアスを印加した。

## 4.3 結果及び考察

### 4.3.1 H-Si(111)の UPS スペクトル

図 4-1 は H-Si(111) 表面の UPS スペクトルである。横軸は Fermi 準位からのエネルギーである。UPS スペクトルでは 7 つの特徴 a-g が見られ、それらのエネルギーはガウス関数によるデコンボリューションからそれぞれ  $-2.2, -3.1, -5.5, -7.0, -7.8, -9.4, -11.8 \text{ eV}$  (フェルミ準位から) と求まり、He ら[5], Yasufuku ら[10]によって報告された値とよい一致を示した。特に、特徴 a はバルクバンド  $L_3^V$  (図 4-6 参照)からの直接遷移[5], 特徴 c は H-Si の  $\sigma$  表面準位[10]であると帰属した。

図 4-1 に示した UPS スペクトルの低エネルギー側の立ち上がり ( $-16.96 \text{ eV}$ ) を低エネルギーのカットオフと呼ぶが、このエネルギー値に光子エネルギーを

足したもの (4.24 eV) は真空準位に相当する。逆に高エネルギー側でピークが見られなくなる限界 (-0.91 eV) が価電子帯の上端(VBM)に対応する。水素終端シリコン基板のイオン化エネルギーは VBM から真空準位までのエネルギー差なので  $5.15 \pm 0.05$  eV と求められ、報告された値[17]とよい一致を示した。

ここで H-Si(111)の仕事関数について触れておく。前述の通り、フェルミ準位のエネルギー位置は基板の周囲にあるタンタル箔の光電子スペクトルを測定することでキャリブレーションした。その結果 H-Si(111)の仕事関数は  $4.24 \pm 0.05$  eV と求められた。したがって、VBM はフェルミ準位より 0.91 eV 下に ( $E_{\text{VBM}} = E_{\text{F}} - 0.91$  eV),そしてバンドギャップの値(1.11 eV [18])から伝導帯の下端(CBM)はフェルミ準位より 0.20 eV 上と決定した ( $E_{\text{CBM}} = E_{\text{F}} + 0.20$  eV)。これらをまとめて図 4-2 に示した。

UPS は表面とバルク、両方からの光電子放出を伴うので、正確なバンド計算の助けなしでは両者を区別するのは難しい。したがって UPS の結果と仕事関数の結果は、試料の H-Si(111) は表面が原子状に平滑で、理想的な水素終端がされ表面再構成していないことの確認に用いた。

### 4.3.2 H-Si(111)の 2PPE スペクトル

#### 4.3.2.1 H-Si(111)の 2PPE スペクトルのピーク同定

図 4-3 は光子エネルギー4.23-4.65 eV と変化させて測定した H-Si(111)の 2PPE スペクトルである。それぞれのスペクトルの強度は見やすいように任意に調節している。図 4-3 に示したように、主なピークには A, B, D, E とラベリングした。

ここでピーク B の麓に広い丘があるのでデコンボリューションによりピーク B, C と分けた。スペクトルのデコンボリューションは過去の報告[5]に基づいて, (1) 全てのピークはガウス関数でフィットし, (2) ピーク幅は異なる光子エネルギーにおいても同一とした。

さて, 2PPE プロセスにおいて各ピークが占有始状態由来か, 非占有中間状態由来か, また非占有終状態由来かを判断するために, 光子エネルギー依存性を調べた。図 4-4 はピーク A, B, C, D, E の光子エネルギー依存性である。定量的な議論のために実験で得られたピーク値を直線でフィットした。フィット直線の傾きは A が 1.0 ( $h\nu > 4.6 \text{ eV}$ ) および 1.9 ( $h\nu < 4.6 \text{ eV}$ ), B が 1.2, C が 1.0, D が 1.1, E は 0 と求められた。光子エネルギー  $h\nu < 4.6 \text{ eV}$  のとき, ピーク A は  $2\Delta h\nu$  でシフトすることから, フェルミ準位から  $-1.01 \text{ eV}$  の占有準位であると帰属した。一方光子エネルギー  $h\nu > 4.6 \text{ eV}$  のとき, ピーク A は  $1\Delta h\nu$  でシフトすることからフェルミ準位から  $3.61 \text{ eV}$  上の非占有準位であると帰属した。フィット直線が交わる  $4.6 \text{ eV}$  では占有準位からの励起が非占有準位と共鳴している。

ピーク B は  $1.2 \Delta h\nu$  シフトをすることから, フェルミ準位より  $3.2 \text{ eV}$  上の非占有準位と帰属した。傾きが  $\Delta h\nu$  の整数倍ではないが, これはバルク準位由来のためと考えられる。なぜならバンドからの励起では励起光の光子エネルギーを変化させると始状態と中間状態が波数の垂直方向に分散するので, 傾き  $m = \Delta E_{\text{kin}} / \Delta h\nu$  が整数 2 や 1 にならない[19]からである。

ピーク C と D は  $1.0$  および  $1.1 \Delta h\nu$  でシフトするので, フェルミ準位よりそれぞれ  $2.7, 1.9 \text{ eV}$  上に位置する非占有準位である。ピーク E は光子エネルギー変

化に対してシフトしないため、この準位はフェルミ準位から 5.40 eV 上の非占有準位と考えられる。これらの準位の帰属は後の 4.3.3 で詳細に議論する。

ピーク E よりも左側（低光電子運動エネルギー側）の特徴は低エネルギーカットオフであり、このカットオフの強度は光子エネルギーを大きくしていくにつれて増大していく。このような挙動は Si(111)や Si(100)など他のシリコン基板の 2PPE においても見られる[20-24]。

ここで H-Si(111)のバンドベンディングについて述べる。バンドベンディングは n 型基板においてレーザーパワーを大きくすると CBM に励起される電子が増えるため仕事関数が低下する現象である。したがって 2PPE スペクトルのレーザーパワー依存性を調べることで、表面フォトルテージを見積もることができる[20]。0.5-20 mW の範囲では低エネルギーカットオフは 0.04 eV しかシフトしなかった。今回用いた基板は高ドープ(約 0.05  $\Omega\text{cm}$ )であるため、すでにフェルミ準位に CBM が接近していると考えられる。したがって、今回用いた試料においてはバンドベンディングを考慮する必要はないと判断した。

#### 4.3.2.2 偏光依存性

図 4-5 に水素終端シリコン基板の 2PPE スペクトルにおける偏光依存性を示した。光子エネルギーはピーク A の由来に応じて 4.23 eV と 4.86 eV を選択した。(a)が 4.86 eV の p 偏光、(b)が同 s 偏光、(c)が 4.23 eV の p 偏光、(d)が同 s 偏光である。固体のバルク準位間の励起を伴って放出された光電子の p/s 偏光に対する強度比は、バルクでの p/s 偏光に対する吸収係数の 2 乗の比にほぼ一致する。し

かし表面準位はこの関係にあてはまらないので、偏光依存性を調べることで光電子の由来が表面準位由来かバルク準位由来かを判断することができる。

図 4-5 に示したスペクトルは p, s 偏光それぞれに対してバルクの p/s 偏光に対する吸収係数の 2 乗で割ることで規格化したものである[19,25]。このときピーク A, B, C, D, E の強度比は 4.86 eV において 3.4, 1.0, 1.6, 1.3, 0.9 であり, 4.23 eV においては 3.9, 0.8, 1.1, 0.9, 0.5 となった。

すでに述べたようにピーク A は光子エネルギー  $h\nu = 4.86 \text{ eV}$  のときフェルミ準位から 3.61 eV 上の非占有準位であるが, p 偏光に比べて s 偏光で強度が小さくなっているのがわかる。このことからバルク準位ではなく表面準位由来であると考えられる。光子エネルギー  $h\nu = 4.23 \text{ eV}$  のときはピーク A がフェルミ準位に対して  $-1.01 \text{ eV}$  の占有準位由来であると述べたが, 同様に s 偏光で強度が小さくなっている。したがって, ピーク A も表面準位由来と考えられる。

一方, 光子エネルギーが 4.86 eV, 4.23 eV どちらのときも, ピーク B, C, D, E の p/s 偏光に対する強度比はバルクの p/s 偏光の吸収係数の 2 乗の比にほぼ一致した。したがって, ピーク B, C, D, E はバルク準位由来であると判断できる。

ところで図 4-5 の(d)に, ピーク A よりわずか高エネルギー側に小さなピークを示したが, これは偏光依存性がなく別のバルク準位, おそらく VBM であると考えられる。

#### 4.3.2.3 角度分解 2PPE

表面準位や表面共鳴, 鏡像準位等は角度分解測定で帰属できることが多い。

図 4-6 は  $\Gamma$ K 方向の角度分解 2PPE 測定から得られたピーク A, B, D の表面平行方向の分散である。光子エネルギーは 4.35 eV と 4.75 eV を選択した。

4.35 eV においては、ピーク A は分散がなく波数が 0.2 Å 程度で消失した。それに対してピーク B, D は 0.2 eV 程度の分散があり、測定範囲の波数ではピークは消失しなかった。加えて、ピーク D は 2 つのピークに分裂した。(分裂したピークを D' と表記した。)

光子エネルギーが 4.75 eV のときにおいてもピーク B は同じ挙動を示した。一方でピーク A は 0.1 eV 以内の分散を示し、波数の増大とともに消失した。式(4-1)に基づいて、4.75 eV におけるピーク A の有効質量を  $4.9 \pm 1.3 m_e$  と算出した。

### 4.3.3 2PPE, UPS およびバンド計算による帰属

#### 4.3.3.1 表面準位

##### 4.3.3.1.1 帰属

光子エネルギー  $h\nu < 4.6$  eV のとき、ピーク A はフェルミ準位から -1.01 eV の占有表面準位由来であることはすでに述べた通りである。ここでは SS と表記する。表面準位か表面共鳴かを判断するため、波数分解局所状態密度 ( $k$ -resolved local density of states: LDOS) と比較する。Blase らは、水素の層の LDOS, 中間のシリコンの層の LDOS およびバルクの DOS (シリコン 1 2 層分) を計算している[3]。 $\Gamma$ 点での LDOS では VBM のエネルギー  $E_{\text{VBM}}$  に対して約 -0.1 eV の位置に特徴があり ( $E_{\text{VBM}} = E_{\text{F}} - 0.91$  eV より、フェルミ準位に対しては -1.0 eV の位置である), バルクの DOS と強い重なりがある。したがって、SS は表面共鳴と帰

属できる。最近行なった予備的計算では最初のシリコンの層の $\Gamma$ 点における価電子帯のトップが Si  $p_x$  と  $p_y$  軌道に由来し, Si  $p_z$  軌道はほとんど寄与していないことを確認した[26]。また K 点での LDOS においては  $E_{\text{VBM}}$  に対して約 $-0.1$  eV の位置に特徴がなく, これは角度分解の結果と一致する。

Schlüter, Cohen らは, H-Si(111)は非金属的でギャップ内に表面準位はないが, Si-H 結合からの弱い寄与で Si-Si バックボンド ( $sp^3$  混成をしている Si にある 4 つの結合のうち Si-H 結合の反対側にある 3 つの結合のことを指す) から表面様準位が生じると報告している[27]。したがって, H-Si(111)において表面共鳴が観測されたのは妥当である。ちなみに清浄な W(110)表面への水素吸着によって射影されたバルクバンド端がバンドギャップ内にシフトし表面準位として現れるという結果が H-W(110)-(1 $\times$ 1)でも見られている[28]。

次にシリコンのダングリングボンドについて考察する。理論計算より, 理想 Si(111)-(1 $\times$ 1)表面にはフェルミ準位に対して $-0.8$  eV に  $sp$  ダングリングボンドに由来する表面準位がある[27]。対して H-Si(111)の系においてダングリングボンドは全て水素で終端されている。水素は非極性の H-Si 共有結合を作るので, ダングリングボンド由来の非占有表面準位は生まれない。同様に, 非共有電子対がないので純粋な占有表面準位もないはずである。ただしダングリングボンドが一部終端されずに残っているという可能性を否定しなければならない。そのため H-Si(111)基板を 60 分間  $1 \times 10^5$  Pa の  $O_2$  に暴露した。しかし 2PPE スペクトルに主だった変化は生じなかった。この結果は H-Si(111)基板を  $10^3$  分間空気にさらしても酸化されないという酸化耐性の結果に相当する[29]。したがって, ダ

ングリングボンドは全て終端されていると結論付けた。

#### 4.3.3.1.2 鏡像準位

すでに述べたようにピーク A は光子エネルギー  $h\nu > 4.6 \text{ eV}$  のときフェルミ準位より  $3.6 \text{ eV}$  上の非占有表面準位由来であった。エネルギー値の点から見て、この準位は鏡像準位と帰属できる[12-14]。鏡像準位は、表面の正電荷に由来する鏡像ポテンシャルによって束縛された準位で、真空準位  $E_{\text{vac}}$  に対する束縛エネルギーは Rydberg 系列のように式(4-3)のように示される;

$$E_n = Z^2 / (n + a)^2 \text{ Ry}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4-3)$$

金属では  $Z$  が  $1/4$  をとり、 $a = 0$  のとき  $E_1 = 0.85 \text{ eV}$  となる。正電荷の遮蔽の度合いを表す量子欠損  $a$  は表面に射影されたバルクバンドギャップの幅に依存する。絶縁体では  $Z$  が

$$Z = (1/4) (\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 1) \quad (4-4)$$

と小さくなる。ここで  $\varepsilon$  は誘電率である。

光子エネルギー  $h\nu > 4.6 \text{ eV}$  のピーク A を鏡像準位と帰属するため一般に用いられている Rydberg 系列由来の  $n = 1$  を以降ピーク A のラベルとした。H-Si(111) の仕事関数が  $4.24 \text{ eV}$  であるので、フェルミ準位から  $3.6 \text{ eV}$  上の非占有準位は真空準位からの束縛エネルギーで表すと  $0.64 \text{ eV}$  となる。

Au(111)や Si(100)において、 $n = 1$  の鏡像準位は表面に射影したバルクのバンドギャップの外に見られている。その束縛エネルギーは 2PPE で決定され、量子欠損がないとした場合に対応している[30]。Si(100)の場合[12]と同様に  $a = 0$  , バ

バルクのシリコンの誘電率 $\epsilon = 11.9$  [31]を式(4-4)に代入し、真空準位からの束縛エネルギーが  $0.61 \text{ eV}$  と求められる。ここで実験値  $E_1 = 0.64 \text{ eV}$  とのずれは H-Si(111)の誘電率がバルクと若干異なるからと考えられるが十分近いといえる。

鏡像準位は表面平行成分の波数に対して自由電子の分散( $m^* = 1 m_e$ )を示すと考えられている。角度分解の節で述べたように H-Si(111)の  $n = 1$  の電子は  $4.9 \pm 1.3 m_e$ を示し、自由電子よりかなり大きな値となった。実際、金基板上的アルカンチオール SAM では Au-S 結合の生成により鏡像準位の電子の有効質量が増加するという報告がある。これはチオレート金界面で静電ポテンシャルが横方向に波打ち、波動関数の閉じ込めが起こるためであり[32]、本研究の H-Si(111)の場合にも Si-H 結合の生成により同様の波動関数の閉じ込めが起き、有効質量が増加したものと考えられる。

ちなみに角度分解の結果、波数が大きくなると鏡像準位由来のピークが消失した。これは波数が大きくなるとバルクの寄与が大きくなり、 $n = 1$  が消失するという過去の Si(100)と一致する結果である[12]。

#### 4.3.3.1.3 ダイナミクス

表面共鳴と鏡像準位の共鳴以下のエネルギー ( $h\nu < 4.6 \text{ eV}$ ) ではピーク A の光子エネルギー依存性は傾き  $m = 1.9$  を示し、共鳴以上のエネルギー ( $h\nu > 4.6 \text{ eV}$ ) では傾き  $m = 1.0$  を示した。これは表面共鳴 SS からは 2 光子吸収で光電子放出されること、また鏡像準位には励起した電子が一旦緩和を伴って入り、その後 1 光子吸収により光電子放出していることを示している。

Cu(111)などの 2PPE では共鳴エネルギーの前後で表面準位と鏡像準位がともに観測される[33]のに対して、本研究の H-Si(111)では共鳴以下では表面共鳴 SS のみが、共鳴以上では鏡像準位のみが観測された。同様のことは Si(100)の 2PPE でも観測されている[12]。Kutschera らは Si(100)について位相散逸 (dephasing), すなわち別の位相状態への程度移行しやすいかという値を用いて議論しており[12], これと同様に本研究の H-Si(111)のピーク A の挙動は次のように説明できる。 $n = 1$  の準位が光子エネルギー  $h\nu = 4.23 \text{ eV}$  のときにほとんど観測されないのは, SS  $\rightarrow n = 1$  への遷移における位相散逸速度 (dephasing rate) がかなり小さく,  $n = 1$  という非占有準位に励起されにくいからである。それに対して光子エネルギー  $h\nu = 4.86 \text{ eV}$  のときは SS  $\rightarrow n = 1$  の遷移に対する位相散逸速度はかなり大きくなり, SS の電子が効率よく  $n = 1$  に励起されるようになったと考えられる。なぜならば SS のピークが観測されないからである。Si(111) [19]と Si(001) [25] について同様の結果が宗像らによって報告されており, これらの結果は中間準位である鏡像準位に電子が励起できる十分な光子エネルギー以上になると位相散逸速度が大きくなると考えられている[12]。このことは 2PPE の励起プロセスに関する重要な議論であり, 実際のところまだ結論がでていない。

#### 4.3.3.2 バルク準位

##### 4.3.3.2.1 H-Si(111)のバンド構造

以前の Si(111) [19]と Si(001) [25]の 2PPE の報告にしたがって, バルク準位をバンド計算から得られた分散曲線を用いて帰属する。図 4-7 の右側は計算[34-36]

から得られた H-Si(111)の $\Gamma L$  方向（表面法線方向）の分散曲線である。VBM を基準にすれば H-Si(111)のバルクバンドは蒸着前の Si(111)とほとんど同一と考えられる。

すでに述べたように本研究で用いた H-Si(111)では VBM はフェルミ準位から 0.91 eV 下, すなわち  $E_{\text{VBM}} = E_{\text{F}} - 0.91 \text{ eV}$ , である。VBM と伝導体の下端 CBM とのバンドギャップは 1.11 eV [18]という報告があるので, CBM はフェルミ準位から 0.20 eV 上,  $E_{\text{CBM}} = E_{\text{F}} + 0.20 \text{ eV}$  である。図 4-7 には IPES の報告[37]による分散曲線も示した (Free Elec.と表記した)。内部ポテンシャルは VBM から-12.1 eV とした[37]。2PPE プロセスの終状態を IPES と同じ自由電子と仮定すれば, 表面法線方向の波数  $k_{\perp}$  は 0.0-0.4 の領域に対応する。

表面法線方向( $\theta = 0^{\circ}$ ,  $\phi = 0^{\circ}$ ,  $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ )のバルク準位に関していえば, Straub らが報告した Si(111) [38]に対応する。そこでは VBM から 2.4 eV および 4.15 eV 上に 2つの準位があると報告されている。これらは図 4-7 の  $\Lambda_1^{\circ}$  と  $\Lambda_3^{\circ}$  に対応し,  $\Gamma L$  方向への分散でわずかにエネルギーがシフトしている。H-Si(111)とも  $0 < k_{\perp} < 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  の範囲でよい一致を示した[39]。

図 4-7 に示したバンド分散曲線において, 測定する光子エネルギーが増大すると表面法線方向の波数が大きくなることに対応する。したがって, バンド分散が起こる場合は光子エネルギー依存性における傾きが整数にならないことが示される。

ここで 2PPE の終状態について述べておく。先に述べた通り, 終状態を自由電子近似することは有用である[19,25]。しかしながら, Kentsch らは半導体のエネ

ルギーバンドは 10 eV 以下の範囲では自由電子では表せないと主張している[40]。それゆえ、本研究では終状態の候補として、自由電子、伝導体バンドの両方を考慮して帰属した。

#### 4.3.3.2.2 ピーク B, C, D の帰属

これからバルク準位の帰属を行なう。図 4-7 には光子エネルギーが 4.23 eV の場合に可能な励起プロセスを矢印で示した。ピーク B の遷移を縦の矢印で示すと終状態が“Free Elec.”線に一致する。中間状態は $\Gamma_{15}^C$  と  $L_3^C$  のブランチすなわち $\Lambda_3^C$ に対応し、始状態は $\Gamma_{25}^V$  と  $L_3^V$  のブランチ  $\Lambda_3^V$  に非常に近い。ブランチ  $\Lambda_3^C$  のエネルギーは $\Gamma_{15}^C$  から  $L_3^C$  に移るにしたがって上昇するので、光子エネルギー依存性の傾きは 1.0 より大きくなると考えられ、ピーク B の実験結果に対応している[40]。宗像らによって報告された Si(111)-(7×7) (光子エネルギー: 3.6 eV - 4.5 eV) の結果[19]では、光子エネルギー 4.05 eV 以上で $\Lambda_3^V \rightarrow \Lambda_3^C$  の遷移が中間非占有状態として観測されており、本研究とよい一致を示している。さらに図 4-6 に示したピーク B の波数の表面平行方向に対する分散も、角度分解 IPES の結果[5]および波数分解局所状態密度(LDOS)とよい一致を示したことから、ピーク B は $\Lambda_3^V$  から $\Lambda_3^C$ への遷移と帰属した。

ピーク C の遷移は $\Gamma_{15}^C$  から  $L_1^C$  へのブランチ $\Lambda_1^C$ と対応している。この非占有準位は He らが報告した IPES[5]で見られるフェルミ準位から 2.6 eV 上の準位  $L_1^C$  とよい一致を示している。ブランチ $\Lambda_1^C$ のエネルギーは表面法線方向の波数が大きくなる、すなわち $\Gamma_{15}^C$  から  $L_1^C$  に移るにしたがって下降するので、光子

エネルギー依存性の傾きは 1.0 より小さくなると考えられ、ピーク C の実験結果と一致している。ピーク C の始状態は  $\Gamma_{25}^V$  から  $L_3^V$  へのブランチ  $\Lambda_3^V$  に近い。この  $\Lambda_3^V$  は、図 4-7 に示した UPS での特徴  $L_3^V$  (オレンジ色の丸) と対応している。このように考えていくと、ピーク C の終状態は自由電子の曲線にあまり合わず、それよりも  $\Gamma_1^C$  から  $L_1^C$  へのブランチ  $\Lambda_1^C$ 、もしくは  $\Gamma_2^C$  から  $L_2^C$  のブランチ  $\Lambda_1^C$  と考える方が妥当である。

ピーク D も光子エネルギー依存性の傾きが 0.93 であることから非占有準位由来であると考えられる。中間準位は  $\Gamma_{15}^C$  から  $L_1^C$  へのブランチ  $\Lambda_1^C$  に近い。ピーク C との違いは始状態にあり、ピーク D は  $\Gamma_{25}^V$  から  $L_1^V$  へのブランチ  $\Lambda_1^V$  由来と考えられる。始状態  $\Lambda_1^V$  のエネルギーは  $\Lambda_3^V$  より低いので、ピーク D のエネルギーはピーク C より低いと考えられる。始状態が異なるため、同じ中間状態由来のピークが別々に観測されるという結果が Kentsch ら[40]によって報告されている。ピーク D の終状態は、自由電子か、 $\Gamma_1^C$  から  $L_1^C$  へのブランチ  $\Lambda_1^C$  のどちらかは判断するのは難しい。

また図 4-6 に示したように、表面平行方向の波数が大きくなるにつれてピーク D が分裂したことについて述べる。これは、近接するバンド  $\Lambda_1^V$  と  $\Lambda_1^C$  が分散するにしたがって、始状態  $\Lambda_1^V$  からの 2 光子吸収と中間状態  $\Lambda_1^C$  からの 1 光子吸収が分離されたものと考えられる。実際  $\Lambda_1^V$  と  $\Lambda_1^C$  の表面平行方向の分散は角度分解 UPS と IPES の結果[5]とよい一致を示している。

#### 4.3.3.2.3 ピーク E の帰属

ピーク E は光子エネルギー変化に対してシフトしなかった。これは終状態由来であると考えられる。しかし図 4-7 に示したバンドのうち、エネルギー的にピーク E の終状態に対応するものが存在しない。その他の可能性として 2.2.2 で議論したエネルギープーリングが考えられる (図 2-3)。これは中間状態において 2 電子が相互作用して Auger 過程のように一方の電子が緩和し、もう一方の電子がそのエネルギーを受け取り励起するという過程である[11,41]。非占有準位に励起された電子が、その前に同じ非占有準位に励起されていた電子がフェルミ準位付近に緩和される分のエネルギーを受け取り、ちょうど非占有準位の 2 倍のエネルギー位置 (フェルミ準位基準) に光電子が観測される。もしピーク E がエネルギープーリング過程によるものとするれば、ピーク C が対応する中間状態となる。この仮定はバルク準位ではあまり一般的でなく、表面準位や吸着物誘起準位で見られる。

ピーク E は偏光依存性から判断すると表面準位の可能性が低いため、別の可能性も考慮する。例えばエネルギープーリング過程がバルク準位間で起きると考えるか、バルクバンドから別の終状態を対応させるか等を考える。前者は Tsilimis らによって報告された電子-正孔対励起過程[42]で説明できる。電子が 1 光子によって占有準位から空準位へ励起される。最初の電子のエネルギーは占有バンドに生成された正孔によって安定化され、次の電子がそのエネルギーを受け取り光電子放出されるという過程が電子-正孔対励起過程である。この場合、真空準位よりも上には終状態に対応するバルクバンドが存在しなくてもよいと報告されている[42]。バルク準位間なので、偏光依存性はないことも妥当

である。もちろんさらなる詳細な検証が必要であるが、以上のことからピーク E を電子-正孔対励起によるものと帰属した。H-Si(111)基板を  $1 \times 10^5$  Pa の  $O_2$  に 60 分さらしてもスペクトルに変化が見られなかったため、酸素は関係ないことがわかった。

#### 4.4 結論

H-Si(111)表面の表面共鳴と鏡像準位が 2 光子光電子分光によって明らかになり、2 光子光電子スペクトルにみられるその他の特徴はバルクバンドからの遷移と帰属され、バンド計算ともよい一致を示した。真空準位よりも上の終状態に準位が観測されたが、これは電子-正孔対励起によるものと考えられる。2 光子光電子分光の表面敏感さの観点から、この研究で見出した表面共鳴、鏡像準位などの表面準位は吸着物の表面上での光化学反応や電子移動にとって重要な知見となりうる。

## 参考文献

- [1] H. Tada, T. Kawaguchi, and A. Koma, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2021 (1992).
- [2] K.C. Pandey, T. Sakurai and H.D. Hagstrum, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1728 (1975).
- [3] X. Blase, X. Zhu, and S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **49**, 4973 (1994).
- [4] K.C. Pandey, *Phys. Rev. B* **14**, 1557 (1976).
- [5] Y. He, S. Bouzidi, B.-Y. Han, L.-M. Yu, P.A. Thiry, R. Caudano, and J.-M. Debever, *Phys. Rev. B* **54**, 17654 (1996).
- [6] E. Landemark, C.J. Karlsson, and R.I.G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **44**, 1950 (1991).
- [7] H. Ogawa, K. Ishikawa, C. Inomata, and S. Fujimura, *J. Appl. Phys.* **79**, 472 (1996).
- [8] T. Kawaguchi, H. Tada, and A. Koma, *J. Appl. Phys.* **75**, 1486 (1996).
- [9] F.P. Leisenberger, H. Öfner, M.G. Ramsey, and F.P. Netzer, *Surf. Sci.* **383**, 25 (1997).
- [10] H. Yasufuku, K. Meguro, S. Akatsuka, H. Setoyama, S. Kera, Y. Azuma, K. K. Okudaira, S. Hasegawa, Y. Harada, and N. Ueno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1706 (2000).
- [11] W. Steinmann, *Appl. Phys. A*, **49**, 365 (1989).
- [12] M. Kutschera, M. Weinelt, M. Rohlfing, and T. Fauster, *Appl. Phys. A* **88**, 519 (2007).
- [13] P. M. Echenique and J. B. Pendry, *J. Phys. C* **11**, 2065 (1978).
- [14] M. Rohlfing, N.-P. Wang, P. Krüger, and J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 256802 (2003).
- [15] C.P. Wade and C.E.D. Chidsey, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1679 (1997).
- [16]本研究と全く同じ方法で作製した H-Si(111)基板の XPS, ATR-IR スペクトルは以下の文献に示されている: T. Matsumoto, S. Nagaoka, K. Ikemoto, M. Mitsui, M. Ara, H. Tada, and A. Nakajima, *Eur. Phys. J. D* **52**, 99 (2009).
- [17] A. Akremi, J.-P. Lacharme, and C.A. Sébenne, *Surf. Sci.* **402-404**, 746 (1998).
- [18] H. Kato, T. Taoka, S. Nishikata, G. Sazaki, T. Yamada, R. Czajka, A. Wawro, K. Nakajima, A. Kasuya, and S. Suto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 5701 (2007).
- [19] K. Shudo, S. Takeda, and T. Munakata, *Phys. Rev. B* **65**, 075302 (2002).
- [20] M. Weinelt, M. Kutschera, R. Schmidt, C. Orth, T. Fauster, and M. Rohlfing, *Appl. Phys. A* **80**, 995 (2005).
- [21] J.R. Goldman and J.A. Prybyla, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1364 (1994).
- [22] S. Jeong, H. Zacharias, and J. Bokor, *Phys. Rev. B* **54**, R17300 (1996).

- [23] S. Jeong and J. Bokor, Phys. Rev. B **59**, 4943 (1999).
- [24] S. Tanaka and K. Tanimura, Surf. Sci. **529**, L251 (2003).
- [25] K. Shudo and T. Munakata, Phys. Rev. B **63**, 125324 (2001).
- [26] Y. Morikawa, *unpublished results*.
- [27] M. Schlüter and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **17**, 716 (1978).
- [28] E. Rotenberg and S. D. Kevan, Phys. Rev. Lett. **80**, 2905 (1998).
- [29] W. Henrion, M. Rebien, H. Angermann, and A. Roeseler, Appl. Surf. Sci. **202**, 199 (2002).
- [30] C. Reuß, W. Wallauer, and T. Fauster, Surf. Rev. Lett. **3**, 1547 (1996).
- [31] O. Madelung, in Semiconductors – Group IV Elements and III-V Compounds (Data Sci. Technol.), ed. By R. Poerschke (Springer- Verlag Berlin Heidelberg 1991).
- [32] C. D. Lindstrom, M. Muntwiler, and X.-Y. Zhu, J. Phys. Chem. B **109**, 21492 (2005).
- [33] E. Knoesel, A. Hotzel, and M. Wolf, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88-91, 577 (1998).
- [34] M. Cardona and F.H. Pollak, Phys. Rev. **142**, 530 (1966).
- [35] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen, Phys. Rev. B **10**, 5095 (1974).
- [36] J.R. Chelikowsky, T.J. Wagener, J.H. Weaver, and A. Jin, Phys. Rev. B **40**, 9644 (1989).
- [37] D. Straub, L. Ley, and F.J. Himpsel, Phys. Rev. B **33**, 2607 (1986).
- [38] D. Straub, L. Ley, and F.J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **54**, 142 (1985).
- [39] S. Bouzidi, F. Coletti, J.M. Debever, P.A. Thiry, P. Dumas, and Y.J. Chabal, Phys. Rev. B **45**, 1187 (1992).
- [40] C. Kentsch, M. Kutschera, M. Weinelt, T. Fauster, and M. Rohlfing, Phys. Rev. B **65**, 035323 (2002).
- [41] K. Giesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H. J. Riess, and W. Steinmann, Phys. Rev. Lett. **55**, 300 (1985).
- [42] G. Tsilimis, G.H. Fecher, J. Braun, J. Kutzner, and H. Zacharias, Appl. Phys. A **78**, 177 (2004).

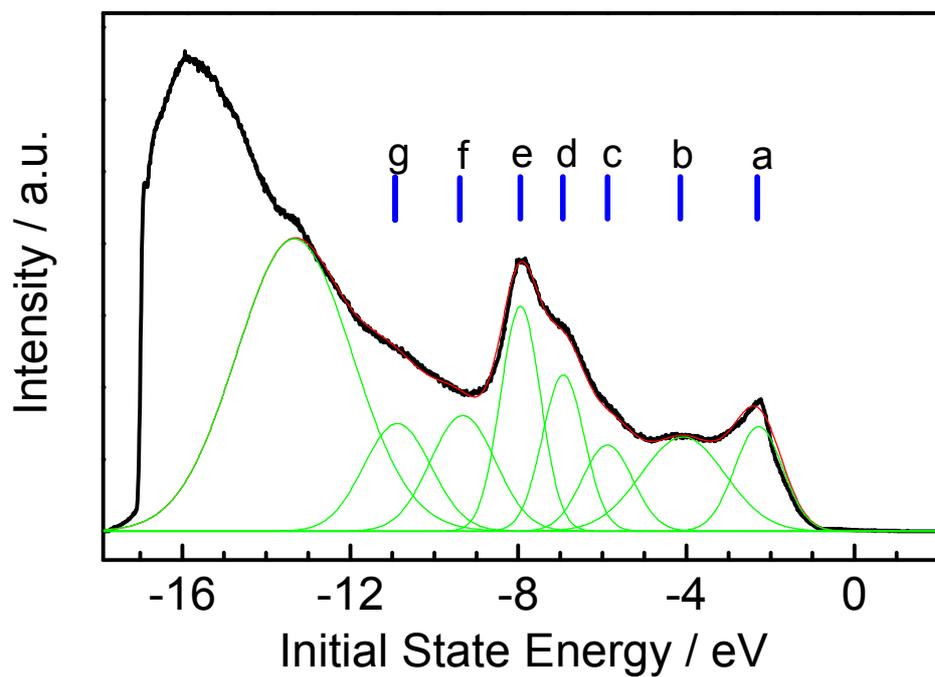


図4-1 無偏光 He-I (21.2 eV) 光源による H-Si(111) の UPS スペクトル(黒太実線)。報告されている準位 a-g [5,10] に基づき、スペクトルはガウス関数でデコンボリューションした (緑細実線)。

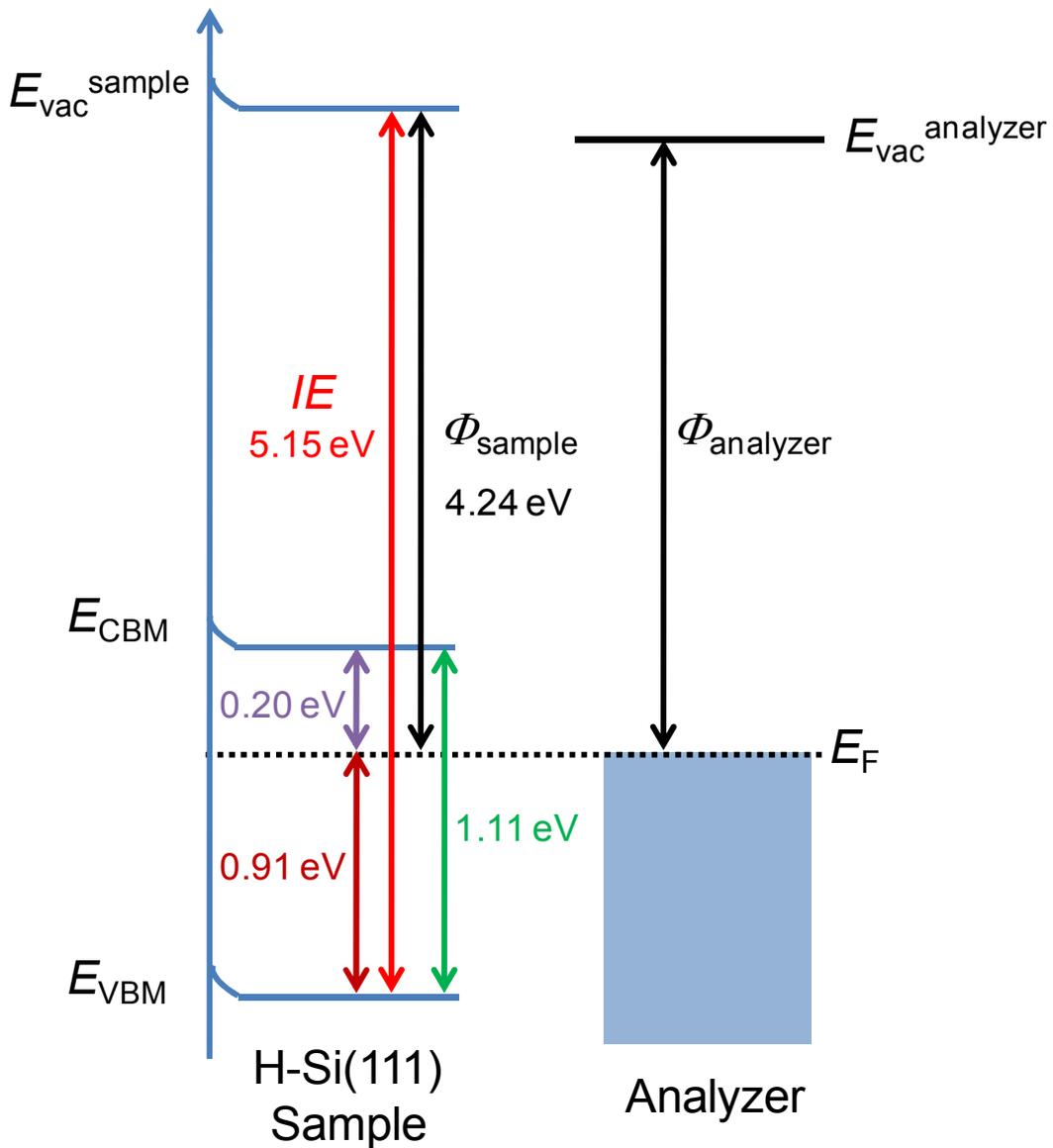


図 4-2 H-Si(111)基板と電子エネルギー分析器のエネルギー図。基板と分析器のフェルミ準位は一致している。UPS スペクトルから VBM が  $0.91 \text{ eV}$  と求められ、バンドギャップが  $1.11 \text{ eV}$  と報告されているので[18]、フェルミ準位と VBM、CBM のエネルギー位置関係が定まる。

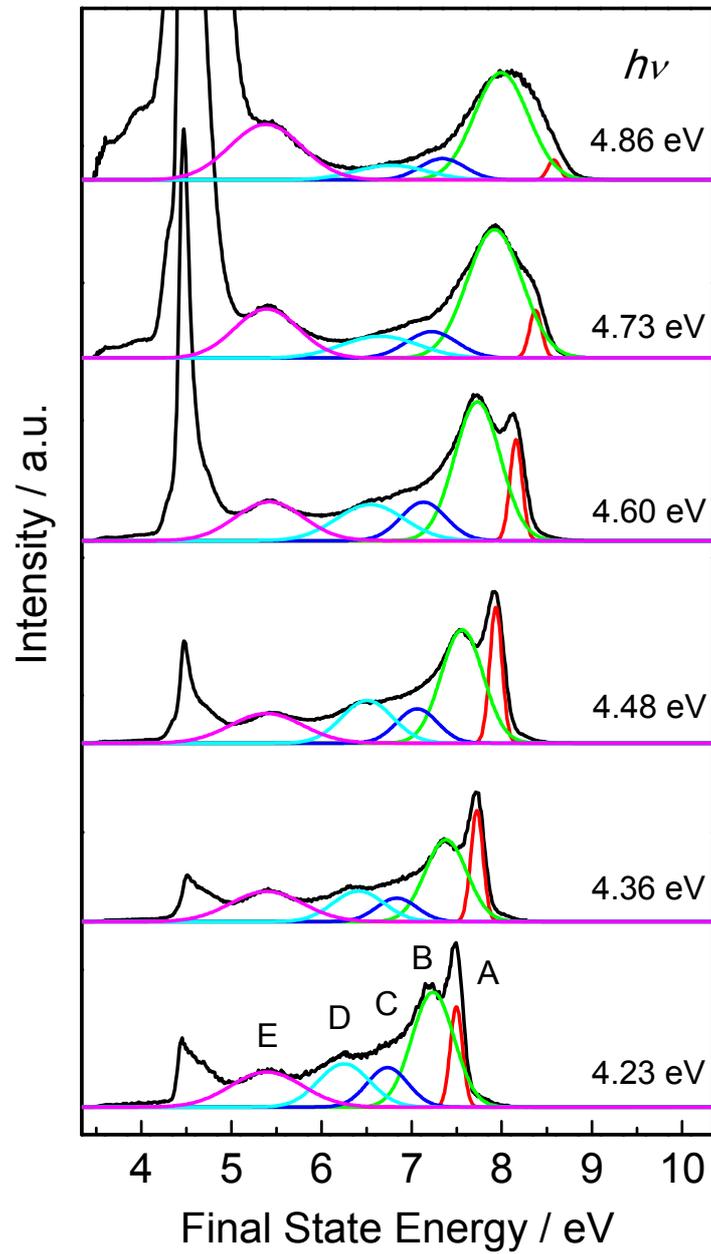


図 4-3 4.23 eV から 4.86 eV の範囲で光子エネルギーを変化させて測定した H-Si(111)の 2PPE スペクトル (p 偏光)。横軸はフェルミ準位を基準とした終状態エネルギーである。

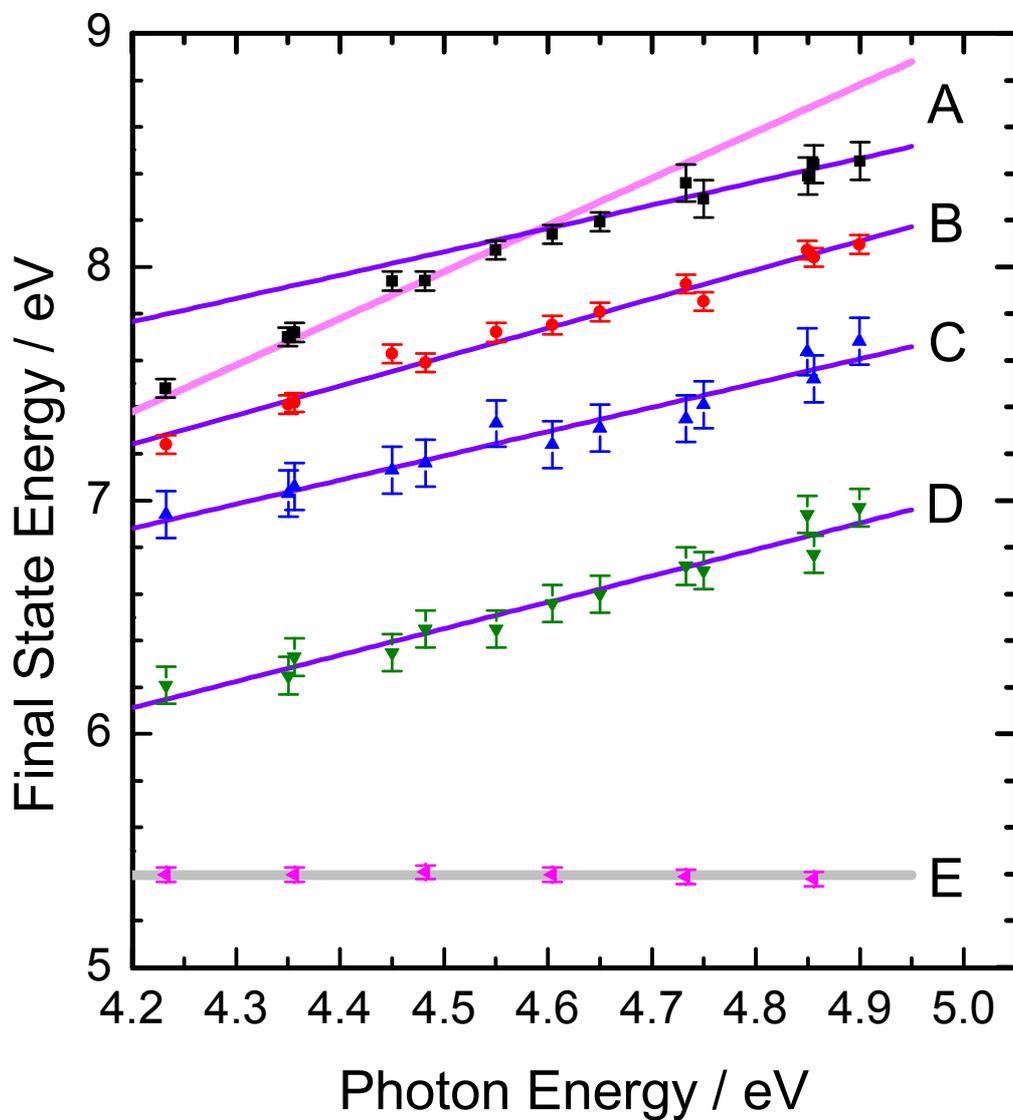


図 4-4 2PPE スペクトルにおけるピーク A, B, C, D, E の光子エネルギー依存性。シンボルは実験値を示し、実直線はフィッティング直線である。ピーク B, C, D の光電子の運動エネルギーはほぼ  $1 \Delta h\nu$  でシフトし (紫色), 非占有中間状態由来であることを示している。それに対してピーク A は 4.6 eV 以下のとき占有始状態由来 ( $\sim 2 \Delta h\nu$  シフト, ピンク色), 4.6 eV 以上のとき非占有中間状態由来である。ピーク E は光子エネルギーによらず終状態由来と考えられる (灰色)。

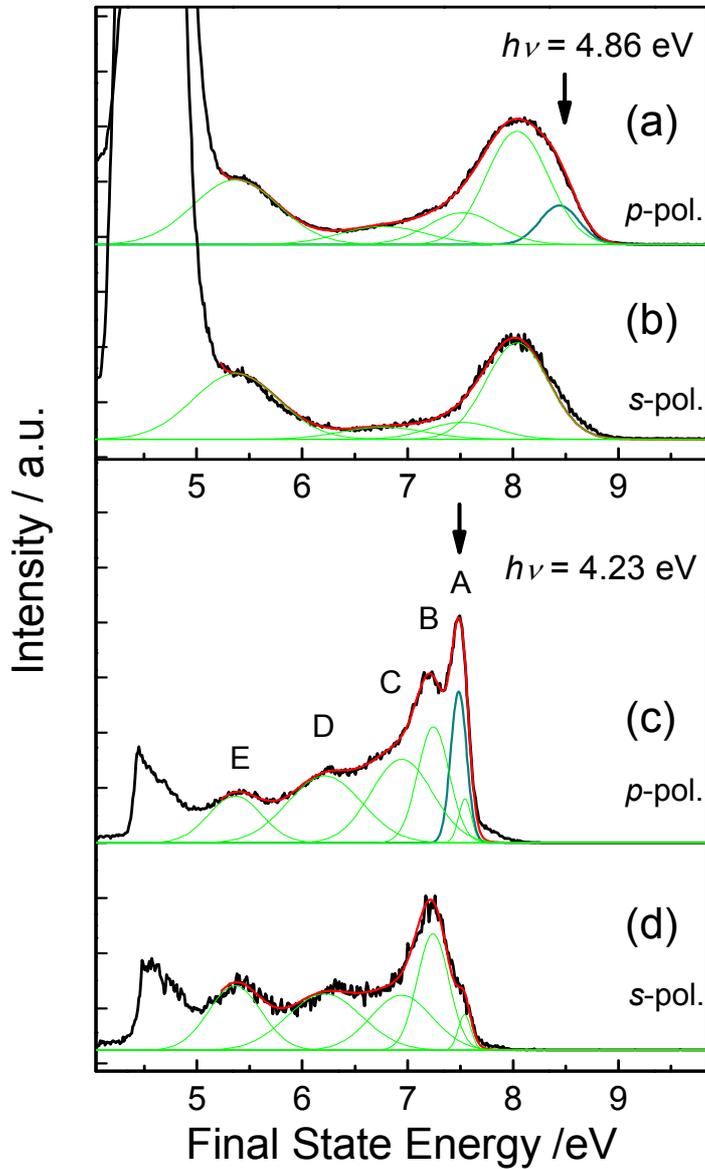


図 4-5 光子エネルギー4.86 eV と 4.23 eV で測定した 2PPE スペクトルの偏光依存性。ピーク A の位置は矢印で強調した。(a) は 4.86 eV の p 偏光, (b) は同 s 偏光, (c) は 4.23 eV の p 偏光, (d) は同 s 偏光である。(a) と(b) を比較するとピーク A は s 偏光で非常に弱い。(c) と(d) の比較でも同様に、ピーク A はバルク由来ではなく、表面準位であると考えられる。

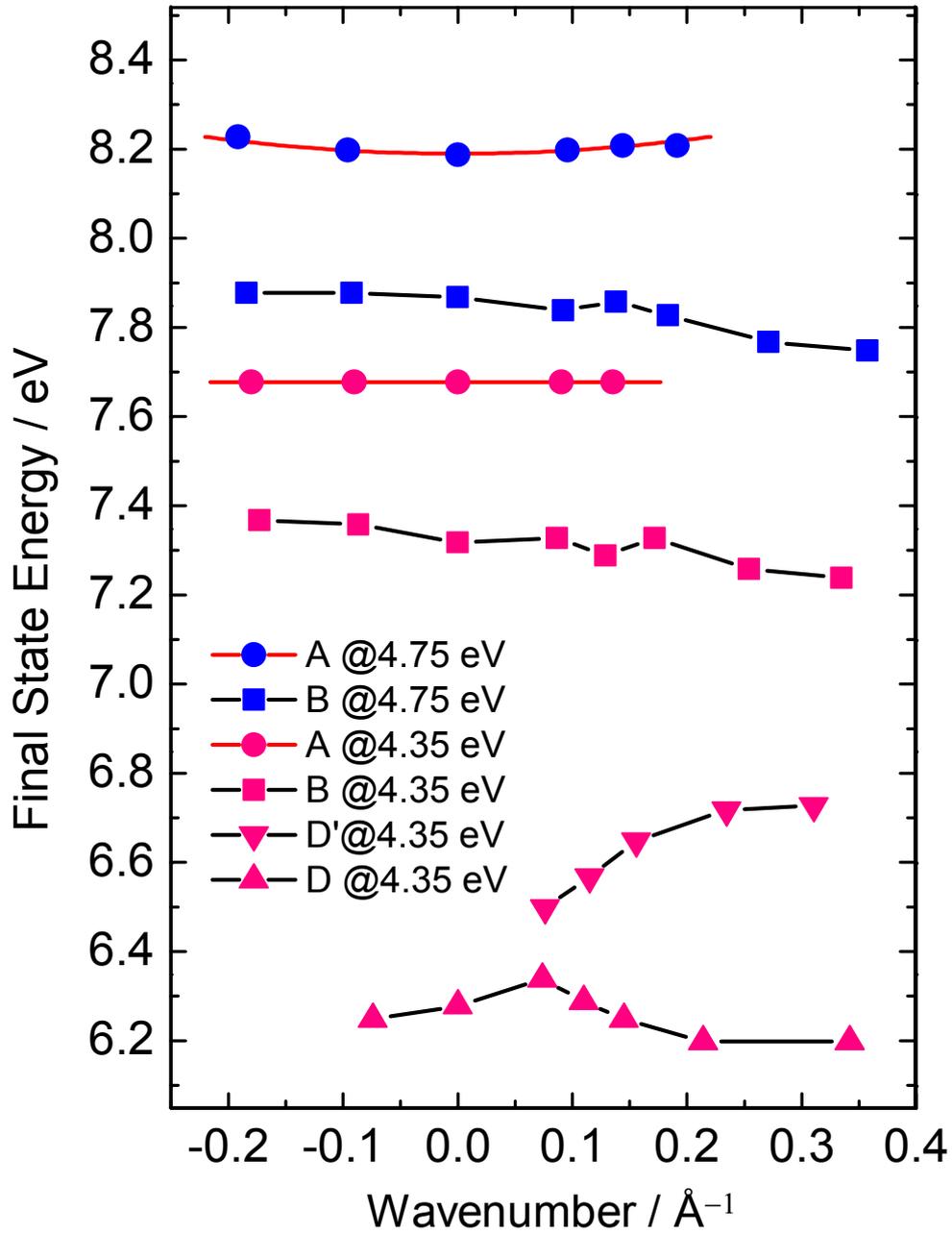


図 4-6 光子エネルギー4.35 eV(赤シンボル)および4.75 eV(青シンボル)で測定した2PPEスペクトルから得られたピークA, B, Dの、波数の表面平行成分に対する分散曲線。赤い曲線は式(4-1)によってフィットした結果であり、有効質量は4.75 eVのとき $4.9 \pm 1.3 m_e$ 、4.35 eVのとき $>20 m_e$ と求められた。

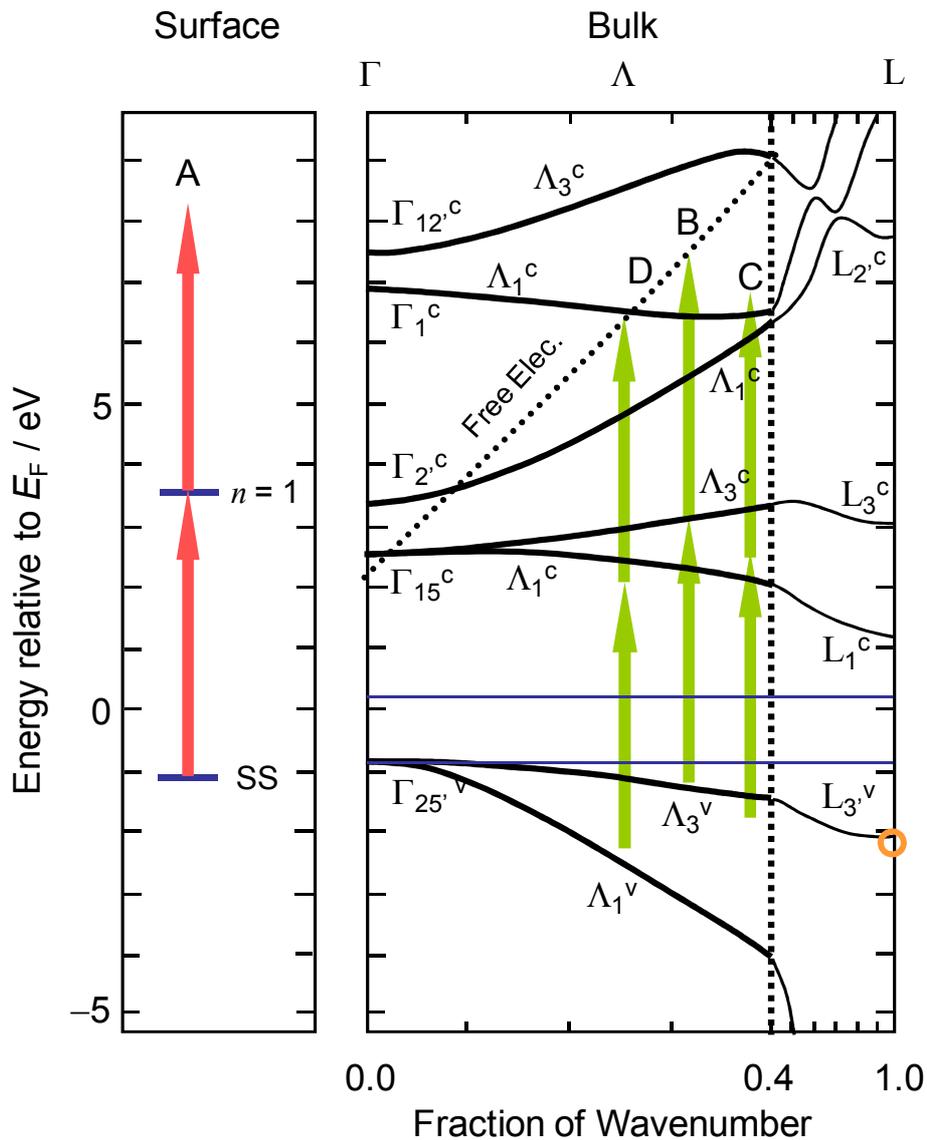


図 4-7 H-Si(111)の 2PPE の結果とバルクバンド (右側), および表面準位 (左側) との比較。バルクバンドの横軸は  $L$  点を基準とした波数である。0.4 から 1.0 まで圧縮している。計算[34-36]によって得られたバンド構造を示している。占有表面準位 SS, および非占有表面準位  $n = 1$  は水平な横棒で示している(本文参照)。2PPE における終状態の候補として IPES の結果から得られた自由電子曲線[37]を“Free Elec.”として示している。ピーク A の遷移として 4.60 eV の場合を, ピーク B, C, D の遷移として 4.23 eV の場合を垂直な矢印で示している。ピーク B, C, D はバルクバンド由来である。特にピーク B は UPS スペクトルで得られたピーク a (オレンジ色の丸)と同じバンド由来である。

## 第 5 章

# 銀ナノ粒子の 2 光子光電子分光： 局在表面プラズモン共鳴を介した 光電子増強放出

## 第5章 銀ナノ粒子の2光子光電子分光：局在表面プラズモン共鳴を介した光電子増強放出

局在表面プラズモン共鳴による光電子放出の増強について報告する。水素終端シリコン基板 H-Si(111)に蒸着した銀ナノ粒子および金ナノ粒子の2光子光電子分光により、その光電子放出効率を調べた。銀ナノ粒子を 0.005 MLE 程度蒸着した場合（低蒸着量）でも H-Si(111)に比べて  $2 \times 10^2$  倍の光電子増強がみられた。仕事関数から H-Si(111)由来の光電子が増強されていると考察した。蒸着量が 0.10 MLE になると銀ナノ粒子自体からの光電子放出が主になり、H-Si(111)由来の光電子は増強されなくなった。偏光依存性と光電子の放出角依存性から、銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴によって銀ナノ粒子近傍に発生した近接場光が周囲の光電子放出過程を増強することが実験的に示唆された。加えて、サイズ選別された銀ナノ粒子は高い均一性を有しているため、3光子、4光子光電子放出過程が誘起されるようになったと考えられる。

### 5.1 序

ナノ粒子(Nanoparticles: NPs)はサイズごとに体積に対する表面積の割合が劇的に変化し、それに伴う物性の変化も著しい。特に銀や金などの貴金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴 (Local surface plasmon resonance: LSPR) と呼ばれる特徴的な光学特性を持つため、ここ十年で大きな注目を浴びている。LSPR によって金属ナノ粒子の近傍に非常に大きな局在電場が生成するため、特に貴金属ナノ粒子は表面増強振動分光に広く適用されている。例として表面増強ラマン

散乱 (Surface-enhanced Raman scattering: SERS)[1-5] や表面増強赤外吸収 (Surface-enhanced infrared absorption: SEIRA)[6,7] が挙げられる。貴金属ナノ粒子の LSPR は電子励起過程の一つであるため、貴金属ナノ粒子からの光電子放出が増強されることも既に報告されている[8-12]。しかしながら清浄な環境で前もって粒径を選別し蒸着する方法が確立されていないため、LSPR による光電子増強機構の解明はもちろん LSPR に伴う光電子放出とナノ粒子の形態との関係は現在まで明らかにされていない。

これまで電気移動度を用いたナノ粒子の分級装置、特に低圧微分型電気移動度分級装置(A low pressure-differential mobility analyzer: LP-DMA)を用いて基板に配位子のない単一サイズの金属ナノ粒子を蒸着した例が報告されている[13-16]。LP-DMA を用いた手法では、特定の粒径を持つ金属ナノ粒子を LP-DMA 中のシーソガスの流速、印加電圧、金属蒸発用レーザーのレーザーフルエンスといった実験条件を調節することで選別することができる。

本論文では粒径選別された貴金属ナノ粒子の LSPR による光電子放出機構を解明するため、LP-DMA によってサイズと蒸着量の規定された貴金属ナノ粒子を生成し、その光電子放出過程を調べた。銀ナノ粒子および金ナノ粒子を水素終端シリコン基板 (A hydrogen-terminated Si(111): H-Si(111)) [17]に蒸着した後、2光子光電子分光法 (Two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy) を適用した。この方法を用いれば波長可変・超短パルスレーザーである Ti:Sapphire レーザーの光子エネルギーを LSPR の共鳴エネルギーに合わせることができ、またレーザー光の尖頭エネルギーが高いため LSPR の緩和を追跡することができる。さらに

レーザー光の偏光依存性や光電子の放出角依存性を調べることで、光電子増強機構の解明を試みた。

その結果、約 0.005 MLE という低蒸着量において H-Si(111)由来の光電子放出が下地のみ光電子数に比べて約  $2 \times 10^2$  倍増強されることがわかった。一方、0.10 MLE 以上の蒸着量では、銀ナノ粒子自体の光電子放出が観測され始めた。これらの結果から、銀ナノ粒子の LSPR によって生じた近接場光が光電子の増強に関与していることを実験的に示すことに成功した。

## 5.2 実験

サイズ選別された金属ナノ粒子の作製方法、H-Si(111)基板の作製方法、また 2PPE の実験方法など、実験方法の詳細はすでに報告している[16,18,19]。ここでは概略のみを示す。まず銀ナノ粒子の生成法について述べる。Nd<sup>3+</sup>:YAG の第二高調波(532 nm, ~16 mJ/pulse)を Ag ディスク(直径 50 mm, 厚み 2 mm, 純度 99.98%)に照射し、銀ナノ粒子を生成させる。得られたナノ粒子のうちカチオン種のみを LP-DMA に送り、He シースガスと印加する電圧をコントロールすることによって特定のサイズのみを選別し H-Si(111)基板に蒸着した (ノズル径: 4.0 mm)。ナノ粒子の蒸着量は、基板への蒸着時ナノ粒子カチオンが中性化される際に流れる電流値をモニターすることで見積もった。銀ナノ粒子の粒径分布と蒸着形態は、透過型電子顕微鏡 (A field emission transmission electron microscope: FE-TEM) と走査トンネル顕微鏡 (A scanning tunnel microscope: STM; JSTM-4610; JEOL) で測定した。

銀ナノ粒子蒸着基板は 99.9999% N<sub>2</sub> ガスを詰めた輸送容器で運び、2PPE/UPS 測定チャンバーへ搬送した（到達真空度 < 8.0 × 10<sup>-11</sup> Torr）。N<sub>2</sub> への暴露前後で UPS スペクトルは特に変化しなかった。

2PPE の測定において、光子エネルギー 2.90-3.23 eV（428-384nm）のレーザー光はモードロック Ti:sapphire レーザー（パルス幅 200 fs, 繰り返し周波数 76 MHz）の第二高調波として得た。このレーザー光（レーザーパワー 1-100 mW, 特に断りがなければ 5 mW を用いた）は入射角 55°で試料に集光し、表面法線方向（または 30°）に放出された光電子の運動エネルギーを半球型電子エネルギー分析器により測定し 2PPE スペクトルを得た。フェルミ準位はタンタル箔を測定することで決定し、試料にバイアス電圧として -5.00 V を印加した。

## 5.3 結果および考察

### 5.3.1 銀ナノ粒子のプロフィール

図 5-1 はサイズ選別された銀ナノ粒子の TEM 像（TEM グリッド：カーボン支持膜に蒸着）から得られた粒径分布である。挿入図として代表的な TEM 像を合わせて示した。銀ナノ粒子はいずれの粒径に対しても球状で、(a)平均粒径 4.5 nm で半値全幅は 1.0 nm（すなわち 4.5 ± 1.0 nm）、(b)は 6.15 ± 1.17 nm、(c)は 12.3 ± 1.3 nm となった。銀ナノ粒子がプラス一価であると仮定すると、銀ナノ粒子を TEM グリッド（直径 3 mm）に平均電流値 0.36 pA で 20 分蒸着したときの粒子数は、約 2.7 × 10<sup>9</sup> 個と見積もられる。この銀ナノ粒子は TEM 像から 0.01 モノレイヤー相当（Monolayer equivalents: MLE）と見積もられ、2.7 × 10<sup>9</sup> 個のナノ粒子が TEM グ

リッド内の直径 2.54 mm の領域に蒸着されたものとみなせる。したがって、TEM 像から蒸着量を見積もることは妥当であり、これ以降銀ナノ粒子の蒸着量は蒸着時間を変化させることで制御し、TEM 像で確認した。本研究では Ag NPs 蒸着 H-Si(111)の蒸着量を 0-0.29 MLE の範囲で変化させてその 2PPE スペクトルを測定した。なお 2PPE 測定チャンバーと DMA 間で基板移動を行っても、基板の測定位置の誤差は 0.5 mm 以内であることを確認している。

また H-Si(111)上における銀ナノ粒子の蒸着形態は STM 像で確認した。STM 像 (H-Si(111)への蒸着) で観察された銀ナノ粒子の横方向の直径と TEM 像 (カーボン支持膜への蒸着) で観察された銀ナノ粒子の直径は同じか少し長いものとして観測された。したがって、H-Si(111)上において銀ナノ粒子は回転楕円体 (少しつぶれた形) となっていると考察される。

### 5.3.2 銀ナノ粒子蒸着 H-Si(111)の 2PPE スペクトル

#### 5.3.2.1 多光子光電子放出過程

図 5-2(a) は、蒸着量 0, 0.07, 0.29 MLE の銀ナノ粒子 (平均粒径 4.5 nm) 蒸着 H-Si(111)および蒸着量 1 MLE の金ナノ粒子 (平均粒径約 10 nm) 蒸着 H-Si(111)の代表的な 2PPE スペクトル (光子エネルギー 3.10 eV, p 偏光) である。蒸着前の H-Si(111)基板に比べて銀ナノ粒子蒸着基板の 2PPE スペクトルでは光電子数が増加した。一方金ナノ粒子蒸着基板では光電子数の増加は見られなかった。蒸着量 0.07 MLE では 2 光子光電子放出過程に対応するフェルミ端が終状態の横軸で 6.20 eV に見られるようになった。蒸着前の H-Si(111), 銀ナノ粒子蒸着

H-Si(111)の仕事関数が 4.24-4.33 eV の範囲にある[19,20]ので、2光子による光電子放出が起きることは妥当である。また銀ナノ粒子の蒸着量が 0.29 MLE まで増加したとき、別の端（エッジ）が 9.30 eV に見られるようになった。これは3光子光電子放出に対応する（図 5-2(a)の影の部分）。2光子過程、3光子過程は光子エネルギーを変化させたときにフェルミ端がそれぞれ  $2\Delta h\nu$ ,  $3\Delta h\nu$  シフトすること、また図 5-3(a),(b)に示したようにレーザーパワー依存性においてそれぞれ2乗のべき（レーザーパワーと光電子数の両対数プロットで傾きが2）、3乗のべき（同じく傾きが3）に従うことから確認している。

過去の研究[8-12]では最大で3光子過程であったのに対し、本研究ではレーザーパワーをより大きくしたときに4光子過程をも観測している。図 5-3(c)（赤い影の部分）に示したように、蒸着量 0.07-MLE 銀ナノ粒子蒸着 H-Si(111)基板の 2PPE スペクトル（光子エネルギー3.1 eV, レザーパワー50-150 mW）において、4光子過程のエッジが 12.40 eV にはっきりと現れている。4光子過程はレーザーパワー依存性において4乗のべき（傾きが4）以上になったこと、光子エネルギーを変化させたときにエッジが  $4\Delta h\nu$  シフトすることから確認している。本研究でもって4光子光電子放出がはじめて観測されたことはサイズ選別された銀ナノ粒子が高い均一性をもって蒸着されていることに起因するといえる。ちなみにレーザーパワー依存性において傾きが4を大きく超えた理由は、照射するレーザーパワーが大きく、熱によって光電子放出効率が上昇したためと考えられる[21]。

### 5.3.2.2 LSPR の共鳴エネルギー

図 5-2(a) に示した蒸着量 0, 0.07, 0.29 MLE 銀ナノ粒子, および 1 MLE 金ナノ粒子の 2PPE スペクトルを積分して求めた光電子収量の光子エネルギー依存性を図 5-2(b) に示した。ローレンツ関数によるフィッティングにより 0.07 MLE では極大が  $3.16 \pm 0.09$  eV, 0.29 MLE では極大が  $3.15 \pm 0.13$  eV と求められた。異なる銀ナノ粒子蒸着基板においても, 極大値は p 偏光において 3.15-3.21 eV の範囲に収まった。この極大値が銀ナノ粒子の LSPR の共鳴エネルギーとして報告されている 3.6 eV [22] (真空中) や 3.1 eV [23] (媒質中) と近い値であることから多光子光電子放出は銀ナノ粒子の LSPR に由来すると考えられる。ただし同様の LSPR の研究において銀ナノ粒子蒸着 HOPG 基板では極大値が 3.4 eV [8], 銀ナノ粒子蒸着  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  基板では 3.6 eV [9,10] と報告されている。

より重要なことには, 光電子収量と共鳴エネルギーは励起レーザー光の偏光に依存している。図 5-4 に示したのは蒸着量 0.01 MLE の光電子収量の光子エネルギー依存性であり, (a)は p 偏光, (b)は s 偏光の結果である。ローレンツ関数によるフィッティングから p 偏光では  $3.21 \pm 0.18$  eV で極大を, s 偏光では  $2.96 \pm 0.10$  eV で極大を迎えることがわかった。また光電子収量に関していえば, s 偏光の極大における光電子収量に比べて約 20 倍 p 偏光の方が多いことがわかった。ここで先に入射光の偏光について述べておく。基板への入射角は  $55^\circ$  であるため, p 偏光は基板表面に垂直な電場成分と平行な成分の両方を持っている。それに対して, s 偏光は基板表面に平行な電場成分のみ持っている。光電子収量の大きな差から, ここでの LSPR 共鳴エネルギーの p 偏光, s 偏光に対する依存性は, そ

れぞれ基板表面に垂直な電場成分，基板表面に平行な電場成分に対する依存性と考えるとよい。そうすると共鳴エネルギーに関しては，基板表面に平行な電場成分によって励起されたときの方が基板表面に垂直な電場成分によって励起されたときよりも  $0.1-0.2 \text{ eV}$  低い値をとっている。この結果に対しては(1) 蒸着された銀ナノ粒子の形状が球から楕円体へと変形した[24]，(2) 基板に誘起されたイメージダイポール (image dipole) によってシフトした[22,25,26,27]，(3) 基板表面に平行な電場成分によって励起されるとき近傍の銀ナノ粒子と集団振動するために銀ナノ粒子の LSPR の共鳴エネルギーがシフトした[28]，という3つの理由が考えられる。

まず(3) はすぐに排除できる。なぜならば蒸着量が  $0.01 \text{ MLE}$  と少ないので，近傍の銀ナノ粒子との相互作用は起こりにくいと考えられるからである。

次に(2) イメージダイポールの効果について述べる。局在表面プラズモン共鳴は電子の振動であるため，金属ナノ粒子が基板にのることで基板の誘電率の効果を受け，具体的には共鳴エネルギーが低エネルギーシフトする[22,25,26,27]。

ここで入射電場の偏光の影響は，基板とどれだけ相互作用するかに現れる。すなわち，基板表面に垂直な電場成分による励起の方が，基板表面に平行な電場成分による励起よりも共鳴エネルギーが低エネルギーシフトすると考えられる。したがって，イメージダイポールの効果では本研究における共鳴エネルギーの入射電場依存性の結果，すなわち基板表面に垂直な電場成分による共鳴励起エネルギーの方が基板表面に平行な電場成分による共鳴励起エネルギーよりも高いことを説明できない。

そこで最後に(3) 銀ナノ粒子の変形について述べる。銀ナノ粒子の形状が楕円体へと変形した場合は、長軸に平行な電場成分を持つ偏光で励起した LSPR の共鳴エネルギーが低エネルギーシフトする[24]と考えられる。したがって、銀ナノ粒子は基板表面に対してつぶれるように回転楕円体へと変形したと考えれば、基板表面に平行な電場成分で励起された LSPR の共鳴エネルギーの方が基板表面に垂直な電場成分で励起された LSPR の共鳴エネルギーよりも低くなり、入射電場成分の違いに対する共鳴エネルギーのシフトを説明することができる。

### 5.3.2.3 共鳴エネルギーの見積もり

金属ナノ粒子の LSPR は、1.5 で述べたように Mie 理論でよく説明される。前節で述べた銀ナノ粒子の変形による共鳴エネルギーのシフトを式(1-11)、式(1-12)を、および基板であるシリコンの誘電率(11.9)[29]を用いて算出してみる。その結果、p 偏光での共鳴エネルギー 3.21 eV と s 偏光での共鳴エネルギー 2.96 eV を示す変形パラメータおよび有効誘電率は、 $L_1 = 0.39$ 、 $L_{2,3} = 0.30$ 、 $\epsilon_m^{\text{eff}}(\omega) = 2.08$  と求められた。これより長軸/短軸の比 ( $L_1/L_{2,3}$ ) を求めると  $\sim 0.78$  となり、STM での結果と矛盾しない。

また過去に報告された銀ナノ粒子蒸着 HOPG 基板[8]の 2PPE 実験において、p 偏光では極大値が 3.4 eV にあるのに対し s 偏光では極大値が 3 eV 付近に全く現れなかったことから考えると、本研究における p 偏光、s 偏光の共鳴エネルギーの違いはわずかで、サイズ選別した銀ナノ粒子の蒸着が有用であることを示す結果といえる。

#### 5.3.2.4 蒸着量依存性

図 5-5(a)は銀ナノ粒子( $d_{\text{NP}} = 6.15 \pm 1.17 \text{ nm}$ , 0-0.15 MLE) 蒸着 H-Si(111)基板の仕事関数の蒸着量依存性である。蒸着量が増えるにしたがい、仕事関数は 4.22 eV (H-Si(111)の値) から徐々に増加する。銀の仕事関数が約 4.6 eV[20]と報告されているので、蒸着量増加に伴い H-Si(111)基板由来から銀ナノ粒子由来の光電子へと変遷したと考えられる。

一方、図 5-5(b)には表面法線方向( $\theta = 0^\circ$ )に放出された光電子収量の蒸着量依存性 (光子エネルギー  $h\nu = 3.10 \text{ eV}$ ) を示した。図 5-5(b)から蒸着量 0.005 MLE 銀ナノ粒子蒸着 H-Si(111)では p 偏光において光電子収量が  $2.8 \times 10^6$  となり、蒸着前の  $1.4 \times 10^4$  に比べて  $2 \times 10^2$  倍に増大したことが確認できる。これによりナノ粒子の蒸着量が無視できるほど少ないときから光電子放出が著しく増強されることがわかった。また仕事関数が蒸着前の H-Si(111)とほとんど変わらないという事実から H-Si(111)由来の光電子が増強されていると考えられる。

さて s 偏光においてもわずかに増強が見られる。蒸着量 0.005 MLE 銀ナノ粒子蒸着 H-Si(111)では光電子収量が  $2.9 \times 10^4$  となり、蒸着前の  $3.4 \times 10^3$  に比べておよそ 8.5 倍に増大した。しかしながら p 偏光の増大率に比べれば著しく小さいといえる。

このような増大率の違いを p/s 偏光に対する光電子収量の比として見てみる。図 5-5(c)には表面法線方向( $\theta = 0^\circ$ )に放出された光電子収量の p/s 偏光に対する比を、蒸着量を横軸にとって示した。これより光電子収量の p/s 偏光比は銀ナノ粒

子蒸着前が 4.1 であったのに対して、蒸着量 0.005 MLE では 95 となり、偏光に対する増大率が銀ナノ粒子の蒸着で大きく変化したことがわかる。

これから蒸着量に対する光電子収量の変遷を見ていく。図 5-5(b)に示したようにごく少量の蒸着量(< 0.05 MLE)では光電子収量は約  $10^4$  倍に増大する (p 偏光のみ)。一旦 0.05 MLE で極大を迎え、その後光電子収量は徐々に減少する。しかしながら 0.10 MLE を超えたくらいから再び光電子収量が増強し始める。このように蒸着量の多いときには p 偏光、s 偏光のどちらでも増強される。図 5-5(c)に示すように、蒸着量増加に対して p/s 比は単調減少していく。

図 5-5(d)に銀ナノ粒子蒸着 H-Si(111)基板の表面法線方向から  $30^\circ$  の方向に放出される光電子収量の蒸着量依存性を示した。光電子収量は 0.1 MLE 以上でのみ両方の偏光で増大する。このことは  $30^\circ$  の方向に放出される光電子は銀ナノ粒子由来であることを示している。球状の銀ナノ粒子から放出される光電子が、表面法線方向のように、ある特定の方向に放出されていないと考えれば妥当である。このことから逆に表面法線方向に放出される光電子は主に H-Si(111)基板由来であると考えられる。

以上の結果は別の粒径を持つ銀ナノ粒子蒸着基板に対して、また他の光子エネルギーに対してもほぼ同様に得られた。

### 5.3.3 光電子放出増強機構

#### 5.3.3.1 銀ナノ粒子の LSPR

本研究では、蒸着量の少ないときには H-Si(111)基板の光電子放出が増強され、

蒸着量の多いときには銀ナノ粒子由来の光電子が観測されようになった。局在表面プラズモン励起している銀ナノ粒子以外を由来とする光電子が増強されるためには、銀ナノ粒子からのエネルギー放出や移動が必要となる。貴金属ナノ粒子に代表的なエネルギーを放出する現象として、貴金属ナノ粒子の近接場光発生が挙げられる[4,30-38]。また本研究で重要な結果は、光電子収量の偏光依存性である。図 5-4 に示したように p 偏光と s 偏光で光電子収量に 20 倍以上の大きな差があった。このことは近接場光に、入射電場成分に応じた空間異方性があることを示唆している。

### 5.3.3.2 粒子間距離による解析

#### 5.3.3.2.1 平均粒子間距離

近接場光はナノ粒子の特に直下（ナノ粒子と基板の間）で大きな強度を持ち、基板への近接場光の強度と広がりには粒子間距離に強く依存する[39]。金属ナノ粒子の下地に作用する近接場光は粒子間距離が入射光の波長に等しいときに最大となり、それ以降はナノ粒子が近づくと減少し、ナノ粒子間が接近したときに最小になると報告されている[39]。

一方金属ナノ粒子が互いに接近すると別のナノ粒子から近接場光を受けることになる。ナノ粒子は基板上で平行に並んでいるため、入射光が s 偏光の場合のみ隣接するナノ粒子を励起することができる。特に基板に平行な近接場光の成分はナノ粒子間の距離が 0 になったときに最大となる[39,40]。

したがって、金属ナノ粒子間の平均粒子間距離は近接場光の影響を見るため

の重要なパラメーターである。金属ナノ粒子の蒸着量も平均粒子間距離に焼きなおせる。まず金属ナノ粒子が一辺  $N$  の正方形に並んでいるとする。蒸着量  $\theta$  は全面積中ナノ粒子が占める面積なので、次の式で表すことができる。

$$\theta = \frac{\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \times N^2}{(d+R)^2 \times N^2} = \frac{\pi d^2}{4(d+R)^2} \quad (5-2)$$

ここで  $d$  はナノ粒子の直径、 $R$  はナノ粒子の淵から測った粒子間距離である。式(5-2)を粒子間距離  $R$  について解くと、次の式を得る。

$$R = d \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\theta}} - 1 \right) \quad (5-3)$$

TEM 像から得られた粒径と蒸着量を式(5-3)に代入し図 5-5(b)の光電子収量を平均粒子間距離の関数としてプロットしなおしたものを図 5-6 に示した( $d_{\text{NP}} = 6.15 \pm 1.17$  nm)。同様の結果が大きな粒径の銀ナノ粒子( $d_{\text{NP}} = 12.3 \pm 1.3$  nm)に対しても得られ、これを図 5-6(b)に示した。ここではより蒸着量の多い 0.3 MLE ( $6.5 \times 10^{11}$  個 Ag NPs)までプロットした。

### 5.3.3.2.2 金属ナノ粒子間で誘起される電場

外部電場  $E_0$  が 2 つの金属ナノ粒子に照射されたとき、電気双極子モーメント  $p_1$  と  $p_2$  が誘起される[41]。続いて  $p_1$  と  $p_2$  がお互いの電気双極子モーメントの変化  $\Delta p_2$  と  $\Delta p_1$  を誘起する。

最初に双極子モーメントから観測点までの距離が入射光の波長よりかなり短

い場合, 電気双極子モーメント  $\mathbf{p}$  によって作られる電場は次のようにかける[42]。

$$\mathbf{E} = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (5-4)$$

ここで  $\mathbf{n}$  はナノ粒子から観測点の方向を向いた単位ベクトル,  $r$  は双極子モーメントから観測点までの距離である。 $\mathbf{n} // \mathbf{p}$  の場合, 式(5-4)から一つの金属ナノ粒子から別の金属ナノ粒子に生成される電場  $\mathbf{E}_2$  は

$$\mathbf{E}_2 = \frac{2\mathbf{p}_2}{4\pi\epsilon_0 R'^3} = \frac{\alpha}{2\pi\epsilon_0 R'^3} \mathbf{E}_0 \quad (5-5)$$

ここで  $\alpha$  は金属ナノ粒子の分極率で,  $R'$  は粒子間距離(中心から中心)である。

これから電気双極子モーメントの変化は

$$\Delta\mathbf{p}_1 = \alpha\mathbf{E}_2 = \frac{\alpha^2}{2\pi\epsilon_0 R'^3} \mathbf{E}_0 = \Delta\alpha\mathbf{E}_0 \quad (5-6)$$

一方電場強度は

$$I \propto |(\mathbf{p}_1 + \Delta\mathbf{p}_1) + (\mathbf{p}_2 + \Delta\mathbf{p}_2)|^2 \approx 4\alpha^2 |\mathbf{E}_0|^2 + 8\alpha\Delta\alpha |\mathbf{E}_0|^2 \quad (5-7)$$

式(5-7)の右辺第2項は金属ナノ粒子から誘起された近接場光の強度を表している。ここで  $\Delta\alpha$  と粒子間距離の関係を導く。分極率  $\alpha$  は  $d^3$  に比例する[42]ので,  $\Delta\alpha$  は次の関係を満たす:

$$\Delta\alpha \propto \frac{d^6}{R'^3} = \frac{d^6}{(R+d)^3} \quad (5-8)$$

ここで式(5-8)の  $R'$  と  $R$  の違いに留意する。2PPE の収量  $Y_{2PPE}$  は式(5-7), (5-8)から次のように表せる:

$$Y_{2PPE} \propto \left\{ \frac{8d^9}{(R+d)^3} |\mathbf{E}_0|^2 \right\}^2 = \frac{64d^{18}}{(R+d)^6} |\mathbf{E}_0|^4 \quad (5-9)$$

式(5-9)は金属ナノ粒子 2 個に対するものである。近接場光によって励起される金属ナノ粒子の数は式(5-2)から蒸着量に比例するので、近接場光で励起された 2PPE の全光電子収量  $Y'_{2PPE}$  は:

$$Y'_{2PPE} = Y_{2PPE} \times \frac{\theta}{2} \propto \frac{1}{(R+d)^8} \quad (5-10)$$

と表すことができる。

### 5.3.3.2.3 光電子収量の粒子間距離依存性

式(5-10)を用いて s 偏光に対する光電子数を粒子間距離の関数としてフィットし、その結果を図 5-6 のピンクの曲線として表した。フィットは粒子間距離が短いときをよく再現しており、近接場光による励起であることを裏付けている。若干のずれがあるとすれば、金属ナノ粒子 1 個が 2 個以上の他の金属ナノ粒子を励起する可能性があるためと考えられる。

先にも述べたように本研究において入射光は基板に対して  $55^\circ$  で入射させているため、p 偏光は基板に平行な電場成分も持つ。したがって、粒子間距離が 10 nm 以下になる場合は s 偏光, p 偏光どちらの偏光方向でも光電子数が増大する。図 5-6 に示したように粒子間距離が 10 nm 以下の p 偏光の結果に対しても式

(5-10)を用いたフィッティングがよく成り立つ。

それに対して粒子間距離が十分大きく、銀ナノ粒子間にほとんど相互作用がない場合には光電子収量 $Y_{2PPE}''$ は蒸着量に比例すると考えられる。粒子間距離に換算すれば

$$Y_{2PPE}'' \propto \frac{1}{(R+d)^2} \quad (5-11)$$

のように粒子間距離の2乗に反比例することがわかる。式(5-11)を用いて図5-6(a)のp偏光の結果に対してフィッティングを行なうと、粒子間距離の長い範囲でよい一致を示す。粒子間距離が40 nmより短くなるとずれを生じるのは、先ほど述べたように基板に垂直な近接場光の成分が粒子の接近により減少することが原因と考えられる。

### 5.3.3.3 近接場光の空間異方性

以上で議論したようにLSPRの近接場光によって光電子の増強が引き起こされたものと考えられる。特に入射したレーザー光の電場成分によって発生する近接場光の空間分布が異なることが、実験結果を説明するのに重要である。図5-7には、入射光によってH-Si(111)基板上的単分散銀ナノ粒子のLSPRが励起された場合の模式図を示した。誘起された近接場光の方向は入射光の偏光方向に強く依存している。p偏光の入射光にのみ含まれる基板表面に垂直な電場成分は、基板表面に垂直な方向に電子の集団運動を誘起する。したがって、銀ナノ粒子のLSPRに由来する近接場光は基板に垂直な方向に生じる。一方p偏光、s偏光

の両方に含まれる基板表面に平行な電場成分に誘起された LSPR の近接場光は基板に平行な方向に生じる。

以上より p 偏光で発生する、表面に垂直な広がりを持つ近接場光のみが H-Si(111)基板の電子を励起できる。ここで基板表面からの光電子放出についてもう少し詳しく触れておく。LSPR の励起が基板表面の鏡像電荷を誘起するため、もっとも強く増強されるのは金属ナノ粒子が基板と接している点である[39,40]。実際誘起される鏡像電荷は基板の誘電特性によって決まり、基板が金属や半導体の場合最も大きな増強電場が金属ナノ粒子と基板との接点に生じる。本研究で用いた H-Si(111) 基板は高ドープ（約  $0.05 \Omega \text{ cm}$ ）のものであるので、H-Si(111) 基板由来の光電子が効率よく増強されたことは妥当である。

また表面に平行な電場成分によって生じた近接場光が近傍のナノ粒子の電子を励起するには、蒸着量がある程度多くなりナノ粒子間の距離が短いことが必要になることもわかる。そしてこのことは前節で述べた近接場光の電場強度の粒子間距離依存性の理論的予測に矛盾しない結果となり、金属ナノ粒子の近接場光が光電子放出にどのように関与するかを実験的に示すことに成功したといえる。

最後に近接場光の特殊性について述べる。金属ナノ粒子から発生した近接場光は先ほど述べたように全体として空間異方性を持っており、金属ナノ粒子から離れるとすぐに減衰する。このように近接場光は一般の伝搬光と大きく異なる性質をもつ。（註：近接場光は、英語では a near-field と呼び light と考えない。）  
いいかえれば近接場光自体は空間的に不均一な電場（磁場）をもつので、近接

場光を用いれば波動関数の対称性によらない励起が可能となり、高次励起状態も含んだ励起、すなわちコヒーレントな多光子励起が可能となる[43]。本研究で4光子光電子放出過程が観測されたことも、金属ナノ粒子のLSPRによる近接場光による励起であることの妥当性を示す結果となった。

#### 5.4 結論

H-Si(111)に蒸着した銀ナノ粒子の2光子光電子スペクトルを測定し、銀ナノ粒子が担持されている基板からの光電子放出も増強することを見出した。蒸着量依存性と偏光依存性から、光電子の増強は銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴によって生じる近接場光によるものと示唆された。近接場光は多光子過程を容易に誘起するため、本研究で4光子光電子放出が見られたことは妥当である。近接場光はこれまでSERSやSEIRAの原因と考えられていた巨大電場と同一のものといえる。金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴から生じた近接場光が金属ナノ粒子自体ではなく、担持している基板自体からの光電子放出を増強することを実験的に見出した。

## 参考文献

- [1] M. Kerker, D.S. Wang, and H. Chew, *Appl. Opt.* **19**, 4159 (1980).
- [2] M. Inoue and K. Ohtaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3853 (1983).
- [3] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- [4] S. Lal, N. K. Grady, G. P. Goodrich, and N. J. Halas, *Nano Lett.* **6**, 2338 (2006).
- [5] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nanolett.* **5**, 1569 (2005).
- [6] M. Osawa and M. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **95**, 9914 (1991).
- [7] M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2861 (1997).
- [8] M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, and G. Gerber, *Appl. Phys. A* **71**, 547 (2000).
- [9] F. Evers, C. Rakete, K. Watanabe, D. Menzel, and H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **43**, 593 (2005).
- [10] N. Nilius, N. Ernst and H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3994 (2000).
- [11] W. Pfeiffer, C. Kennerknecht, and M. Merschdorf, *Appl. Phys. A* **78**, 1011 (2004).
- [12] K. Watanabe, D. Menzel, N. Nilius, and H.-J. Freund, *Chem. Rev.* **106**, 4301 (2006).
- [13] E.O. Knutson and K.T. Whitby, *J. Aerosol Sci.* **6**, 443 (1975).
- [14] T. Seto, Y. Kawakami, N. Suzuki, M. Hirasawa and N. Aya, *Nano Lett.* **1**, 315 (2001).
- [15] K. Sakiyama, K. Koga, T. Seto, M. Hirasawa and T. Orii, *J. Phys. Chem. B* **108**, 523 (2004).

- [16] Y. Naono, S. Kawabata, S.H. Huh and A. Nakajima, *Sci. Tech. Adv. Mater.* **7**, 209 (2006).
- [17] H. Tada, T. Kawaguchi, and A. Koma, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2021 (1992).
- [18] A. Sugiyama, Y. Taguchi, S. Nagaoka, and A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.* **485**, 129 (2010).
- [19] T. Nakamura, K. Miyajima, N. Hirata, T. Matsumoto, Y. Morikawa, H. Tada, and A. Nakajima, *Appl. Phys. A* (in press).
- [20] M. Cinchetti, D.A. Valdaitsev, A. Gloskovskii, A. Oelsner, S.A. Nepijko, and G. Schönense, *J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom.* **137–140**, 249 (2004).
- [21] A. Gloskovskii, D. Valdaitsev, S.A. Nepijko, G. Schönense, and B. Rethfeld, *Surf. Sci.* **601**, 4706 (2007).
- [22] A. Hilger, M. Tenfelde, and U. Kreibig, *Appl. Phys. B* **73**, 361 (2001).
- [23] R.C. Johnson, J. Li, J.T. Hupp, and G.C. Schatz, *Chem. Phys. Lett.* **356**, 534 (2002).
- [24] T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz, and F. Träger, *Surf. Sci.* **432**, 257 (1999).
- [25] J.W.Little, T.A.Callcot, T. L. Ferrell, and E. T. Arakawa, *Phys. Rev. B* **29**, 1606 (1984).
- [26] R. Ruppin, *Phys. Rev. B* **45**, 11209 (1992).
- [27] R. Lazzari, J. Jupille, and J.-M. Layet, *Phys. Rev. B* **68**, 045428 (2003).
- [28] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, J. R. Krenn, B. Lamprecht, and F. R. Aussenegg, *Optics Comm.* **220**, 137, (2003).

- [29] O. Madelung, in *Semiconductors – Group IV Elements and III-V Compounds* (Data Sci. Technol.), ed. By R. Poerschke (Springer, Heidelberg, 1991), p. 11.
- [30] D. Bayer, C. Wiemann, O. Gaier, M. Bauer, and M. Aeschlimann, *J. Nanomaterials* (2008).
- [31] J. R. Krenn, J. C. Weeber, A. Dereux, E. Bourillot, J. P. Goudonnet, B. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and C. Girard, *Phys. Rev. B* **60**, 5029 (1991).
- [32] U. Busolt, E. Cottancin, H. Röhr, L. Socaciu, T. Leisner, and L. Wöste, *Appl. Phys., B* **68**, 453 (1999).
- [33] C. Wiemann, D. Bayer, M. Rohmer, M. Aeschlimann, and M. Bauer, *Surf. Sci.* **601**, 4714 (2007).
- [34] L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, J. Prikulis, B. Kasemo, M. Kall, S. L. Zou, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **109**, 1079 (2005).
- [35] T. Shimada, K. Imura, M. K. Hossain, H. Okamoto, and M. Kitajima, *J. Phys. Chem. C* **112**, 4033 (2008).
- [36] H. Okamoto and K. Imura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6055 (2008).
- [37] P. Zhang, S. Smith, G. Rumbles, and M. E. Himmel, *Langmuir* **21**, 520 (2005).
- [38] B. Takimoto, H. Nabika, and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C* **113**, 11751 (2009).
- [39] P. A. Atanasov, N. N. Nedyalkov, T. Sakai, and M. Obara, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 794 (2007).
- [40] N. N. Nedyalkov, P. A. Atanasov, and M. Obara, *Nanotechnology* **18**, 305703 (2007).

[41] T. Saiki, M. Ohtsu (ed.), *Near-Field Nano / Atom Optics and Technology*

(Springer-Verlag, 1998), Chap. 2.

[42] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2<sup>nd</sup> ed. (John Wiley & Sons, 1975)

[43] K. Nobusada, private communication.

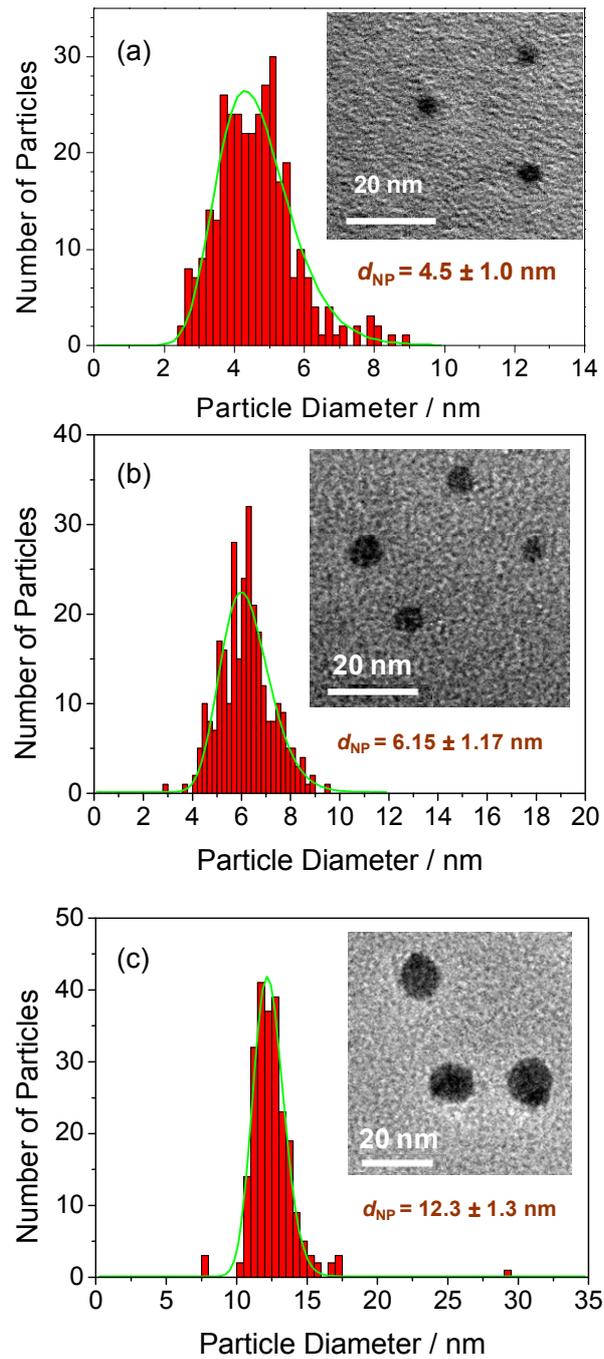


図 5-1 LP-DMA で粒径選別した後の Ag NPs の TEM 像と粒径分布：(a)平均粒径 4.5 nm，(b)平均粒径 6.15 nm，(c)平均粒径 12.3 nm。ヒストグラムは対数正規分布でフィットした。

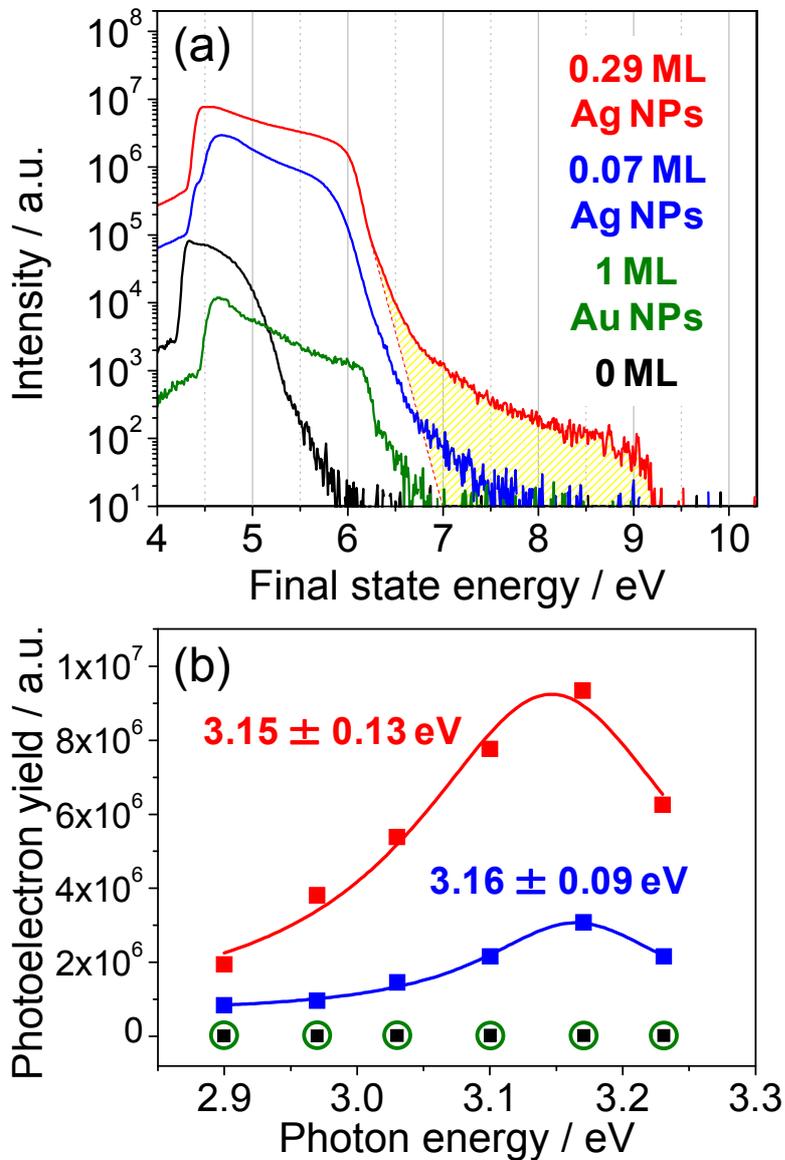


図 5-2 (a) 0-, 0.07-, 0.29-MLE Ag NPs (平均粒径 4.5 nm) 蒸着 H-Si(111)の 2PPE スペクトル (光子エネルギー 3.10 eV, p 偏光)。比較のために 1 MLE Au NPs 蒸着 H-Si(111)のスペクトルも合わせて示した。横軸はフェルミ準位を基準とした終状態エネルギーである。(b) 光電子収量の光子エネルギー依存性。ローレンツ関数のフィッティングにより 0.07 MLE, 0.29 MLE に対する極大はそれぞれ 3.16 eV, 3.15 eV であることがわかった。

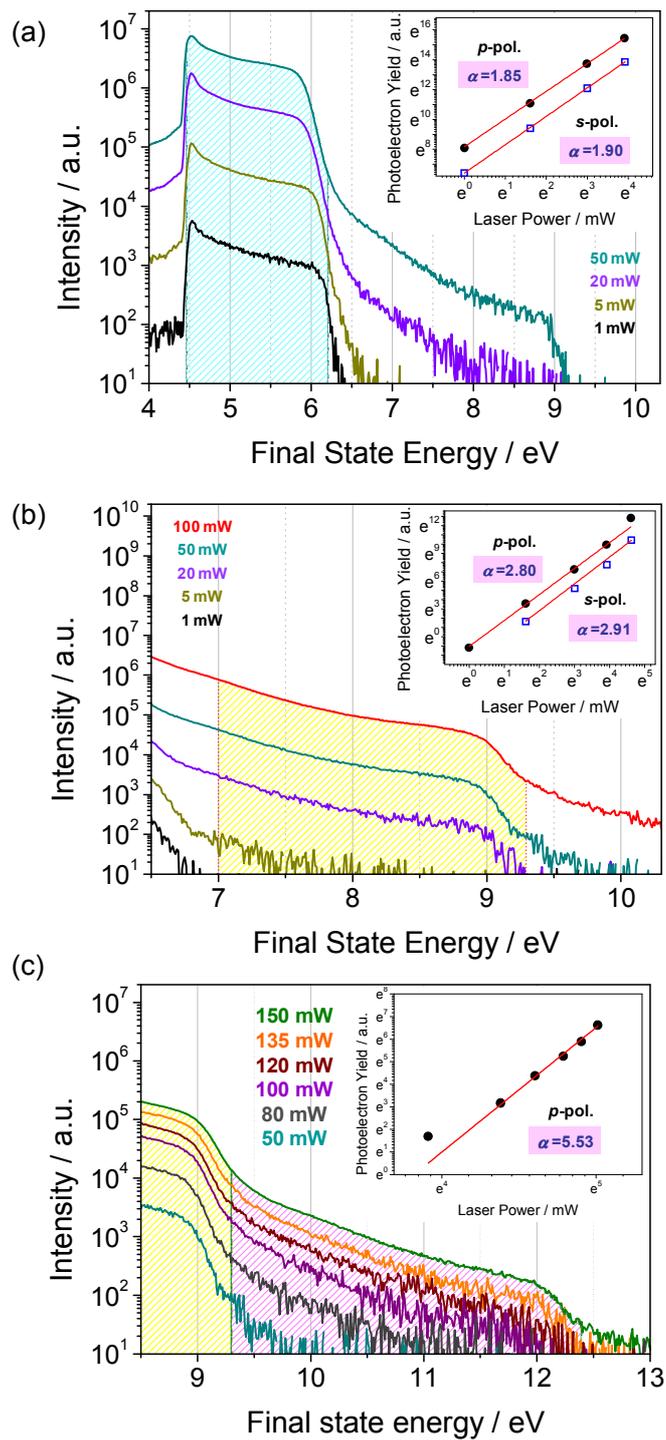


図 5-3 0.07-MLE Ag NPs (平均粒径 4.5 nm) 蒸着 H-Si(111)の 2PPE スペクトル (光子エネルギー 3.10 eV, p 偏光) : (a) 2 光子光電子放出領域, (b) 3 光子光電子放出領域, (c) 4 光子光電子放出領域のレーザーパワー依存性。

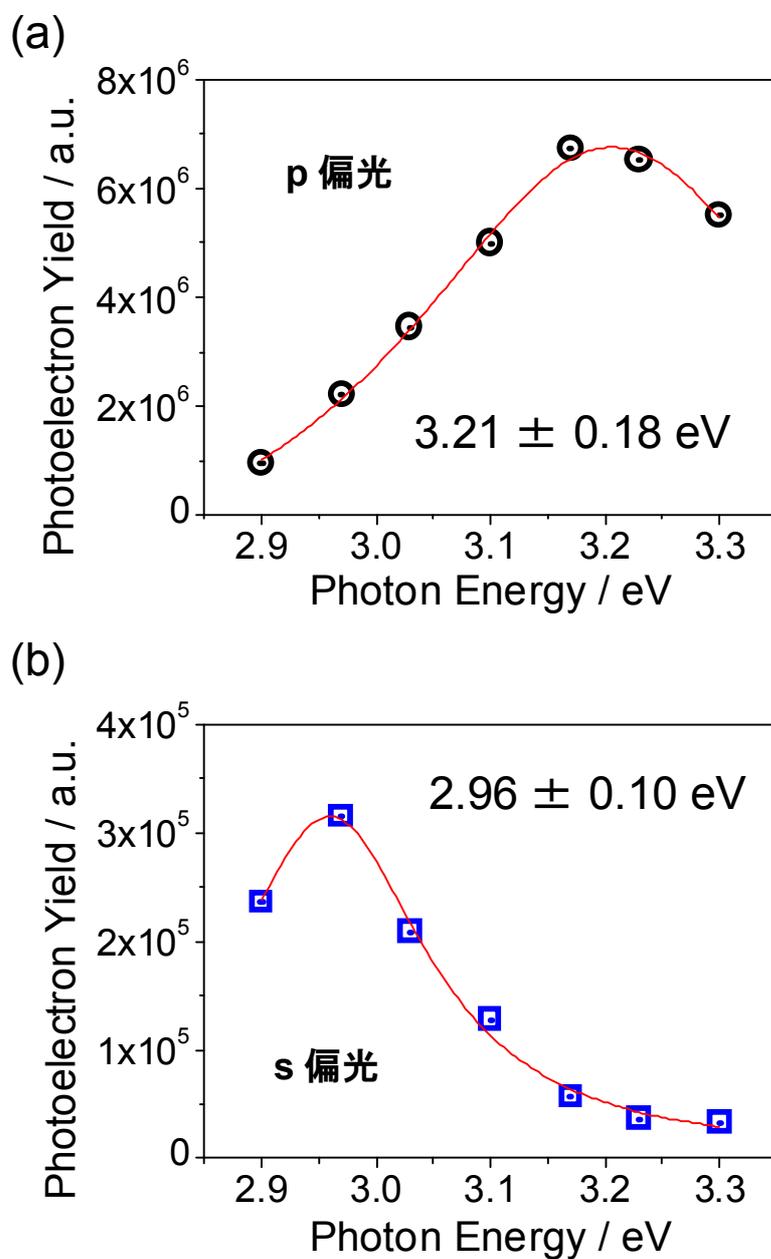


図 5-4 0.01 MLE の Ag NPs (平均粒径 5 nm) 蒸着基板の光電子収量の光子エネルギー依存性 (黒丸 : p 偏光, 青四角 : s 偏光)。赤い曲線はローレンツ関数によるフィット結果であり, p 偏光では 3.21 eV, s 偏光では 2.96 eV において極大を迎えることがわかった。

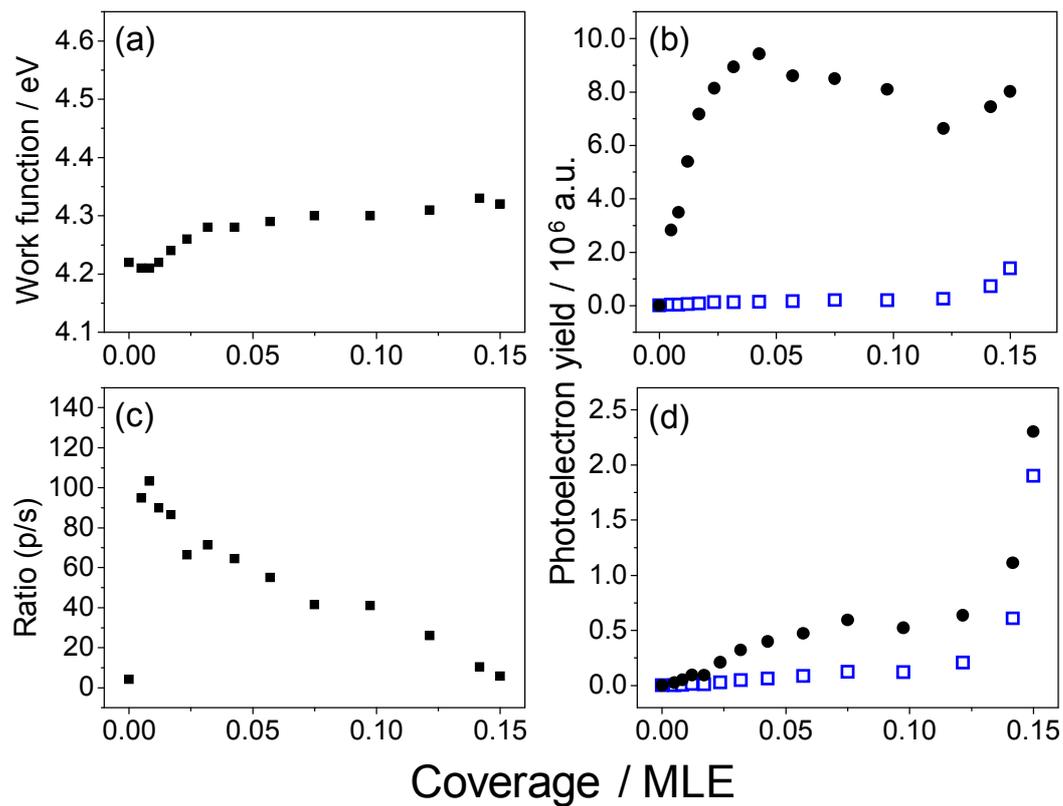


図 5-5 Ag NPs (粒径 6.15 nm) 蒸着 H-Si(111) の 2PPE スペクトルから求めた (a) 仕事関数, (b) 表面法線方向 ( $0^\circ$ ) に放出された光電子の収量, (c) 表面法線方向に放出された光電子収量の p/s 比, (d) 表面法線方向から  $30^\circ$  に放出された光電子の収量の蒸着量依存性 (黒丸 : p 偏光, 青四角 : s 偏光)。

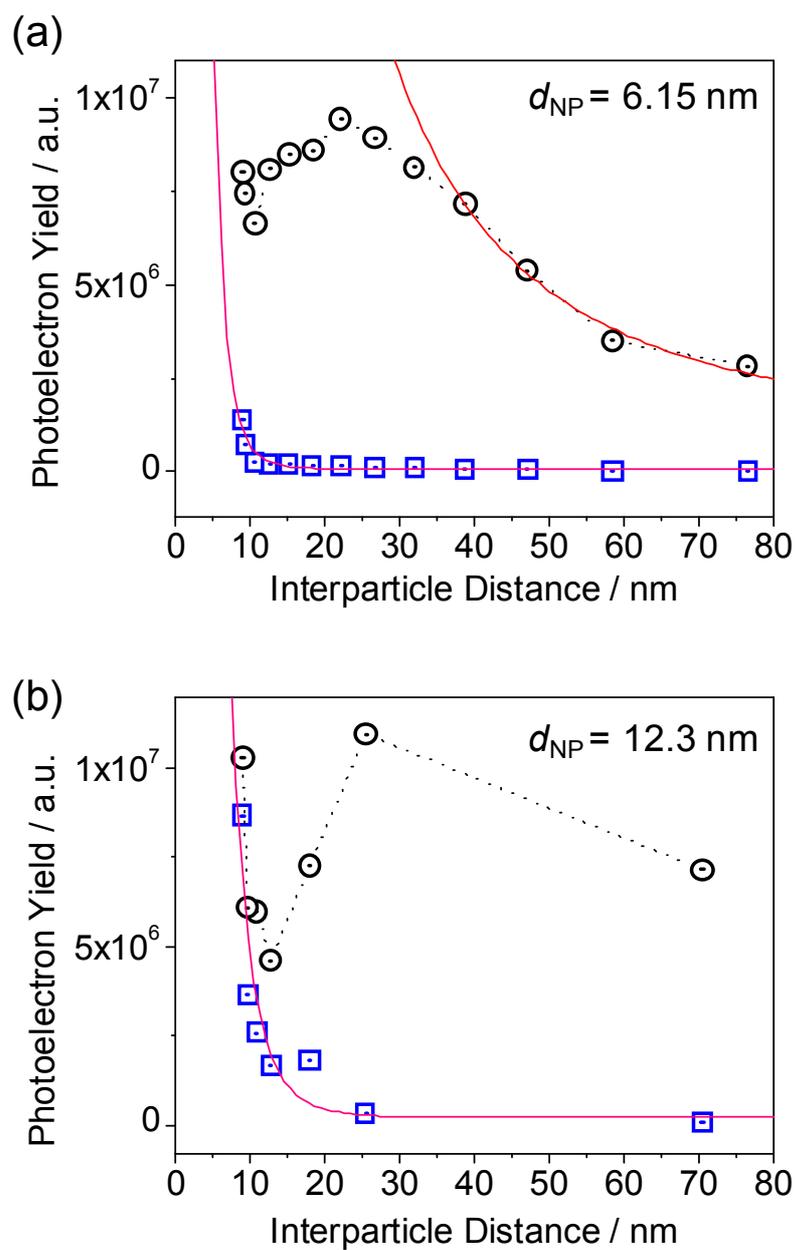
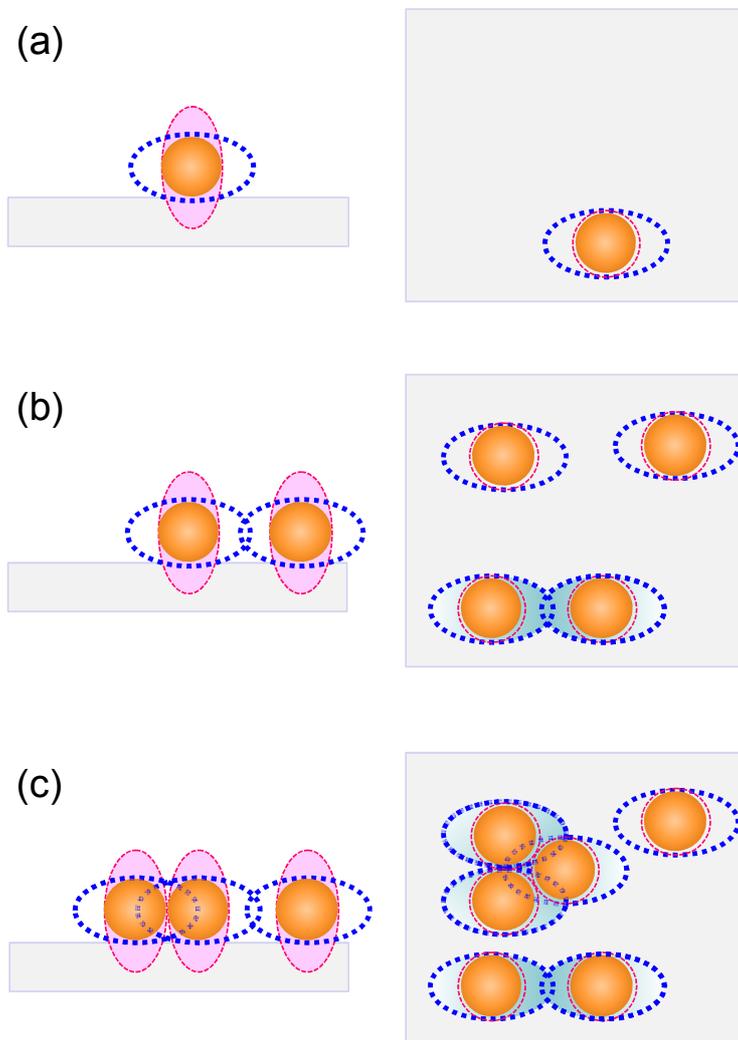


図 5-6 2つの異なる粒径(a) 6.15 nm, (b) 12.3 nm の Ag NPs 蒸着基板における光電子収量の粒子間距離依存性。s 偏光に対するフィッティング曲線は、近隣のナノ粒子が発生した近接場光によって励起されたとして計算した (本文参照)。



**図 5-7** 均一かつ球形な Ag NPs を蒸着した H-Si(111)基板の LSPR の模式図。ナノ粒子の電子が集団振動し、近接場光を放出する。(a) 銀ナノ粒子が単独に存在する場合、 $p$  偏光で基板からの光電子放出のみ増強される。(b) 銀ナノ粒子がお互いに近接場光を放出しているとき、銀ナノ粒子からの光電子放出も起こり始める。(c) 銀ナノ粒子が互いに接触し始めた場合、銀ナノ粒子から著しい光電子放出が起こる。

## 第 6 章

### 結論

## 第6章 結論

この論文では、種々の物質に対して緩和を考慮した統一的な電子状態測定法の確立を行なうことを目的とした。

まず著者は有機半導体である各種オリゴフェニル分子、ビフェニル、4-シアノビフェニル、*o*-ターフェニル、*m*-ターフェニル、*p*-ターフェニル、*p*-クォーターフェニルの7つの分子の断熱電子親和力を、実験（負イオン光電子分光法）と理論計算（密度汎関数法）から評価した。緩和の影響を排除した環境で、分子の非占有準位を直接測定することに成功し、このことは有機薄膜の物性評価に対する基礎的知見を得たといえる。

次に著者は水素終端シリコン基板[H-Si(111)-(1×1)]の電子状態を2光子光電子分光法により詳細に明らかにした。これまでに紫外光電子分光や逆光電子分光で明らかにされてきた準位を2光子光電子分光によって観測するとともに、表面共鳴に帰属される占有準位を初めて見出した。角度分解測定を合わせて行ない、この結果も含めて理論計算とよい一致を示した。その一方で、この表面共鳴はこれまで紫外光電子分光、準安定励起原子分光などで観測されたことはなく、2光子光電子分光法が表面近傍の電子状態を測定するための高感度、高分解能な分析手法であることを実験的に示すことに成功したといえる。また鏡像準位に帰属される非占有準位をも見出し、非占有準位からの電子緩和に打ち勝ってその準位を直接測定することに成功した。以上より2光子光電子分光法を用いて水素終端シリコン基板に関する基礎的知見を深めることに成功したと結論付ける。

次に著者は、水素終端シリコン基板に粒径選別された銀ナノ粒子を蒸着し、この基板に対して2光子光電子分光を行なった。まず銀ナノ粒子の蒸着に関しては、低圧微分型電気移動度分級装置を用いて、粒径選別された配位子のないナノ粒子を清浄な水素終端シリコン基板に蒸着する手法を確立した。

また2光子光電子分光においては、銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴波長に相当するレーザー光を用いることで、局在表面プラズモン共鳴が光電子放出に与える影響を検証した。

水素終端シリコン基板に蒸着する銀ナノ粒子の蒸着量を変化させて測定した結果、まず銀ナノ粒子が非常に少ないときから光電子の増強がみられた。蒸着量の増加にともない、光電子の増強はいったん頭打ちとなるが、その後再び著しい光電子の増強がみられた。これを仕事関数の変化で見えていくと、水素終端シリコン基板の仕事関数から銀ナノ粒子の仕事関数へと単調に増加していくことがわかった。このことから銀ナノ粒子の蒸着量が少ないときには水素終端シリコン基板由来の光電子が増強され、また銀ナノ粒子の蒸着量が多いときには銀ナノ粒子由来の光電子が増強されることを見出した。偏光依存性を調べてみると、銀ナノ粒子の蒸着量の少ないときには、基板に垂直な p 偏光のみで増強がみられ、銀ナノ粒子の蒸着量が多くなると、基板に平行な s 偏光でも増強がみられてくることがわかった。この結果から、入射光によって励起した局在表面プラズモン共鳴が入射光の電場の偏光方向に対応した近接場光を発生し、光電子放出の増強を引き起こしていることを実験的に証明することに成功した。

今回銀ナノ粒子の蒸着量が少ないときには、銀ナノ粒子の局在表面プラズモ

ン共鳴を励起しているにもかかわらず、そのエネルギーは銀ナノ粒子の内部ではなく、外部すなわち今回の系では基板表面へと移り光電子放出を増強することがわかった。本論文が明らかにした近接場光による光電子増強機構は表面増強光電子分光という新たな分光法を提案するものである。具体的には図 6-1 に示すように、自己集積単分子膜 (Self-assembled monolayer: SAM) にクラスターをソフトランディングし、さらに銀ナノ粒子を蒸着する。こうすることで、銀ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴によって発生した近接場光により、クラスター由来の光電子放出が増強されると期待できる。

金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴はこれまでも表面増強ラマン散乱 (SERS) [1-5]や表面増強赤外吸収 (SEIRA) [6,7]などの表面増強振動分光に応用されてきた。適用条件の探索はこれからの課題であるが、本論文で得られた知見が、表面増強光電子分光という新しい測定手法の開拓につながることを期待している。

以上をまとめて本論文では、種々の物質に対して緩和を考慮した統一的な電子状態測定法の確立に成功した。

## 参考文献

- [1] M. Kerker, D.S. Wang, H. Chew, *Appl. Opt.* **19**, 4159 (1980).
- [2] M. Inoue, K. Ohtaka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3853 (1983).
- [3] M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- [4] S. Lal, N. K. Grady, G. P. Goodrich, N. J. Halas, *Nano Lett.* **6**, 2338 (2006).
- [5] C. E. Talley, J. B. Jackson, C. Oubre, N. K. Grady, C. W. Hollars, S. M. Lane, T. R. Huser, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **5**, 1569 (2005).
- [6] M. Osawa, M. Ikeda, *J. Phys. Chem.* **95**, 9914 (1991).
- [7] M. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**, 2861 (1997).

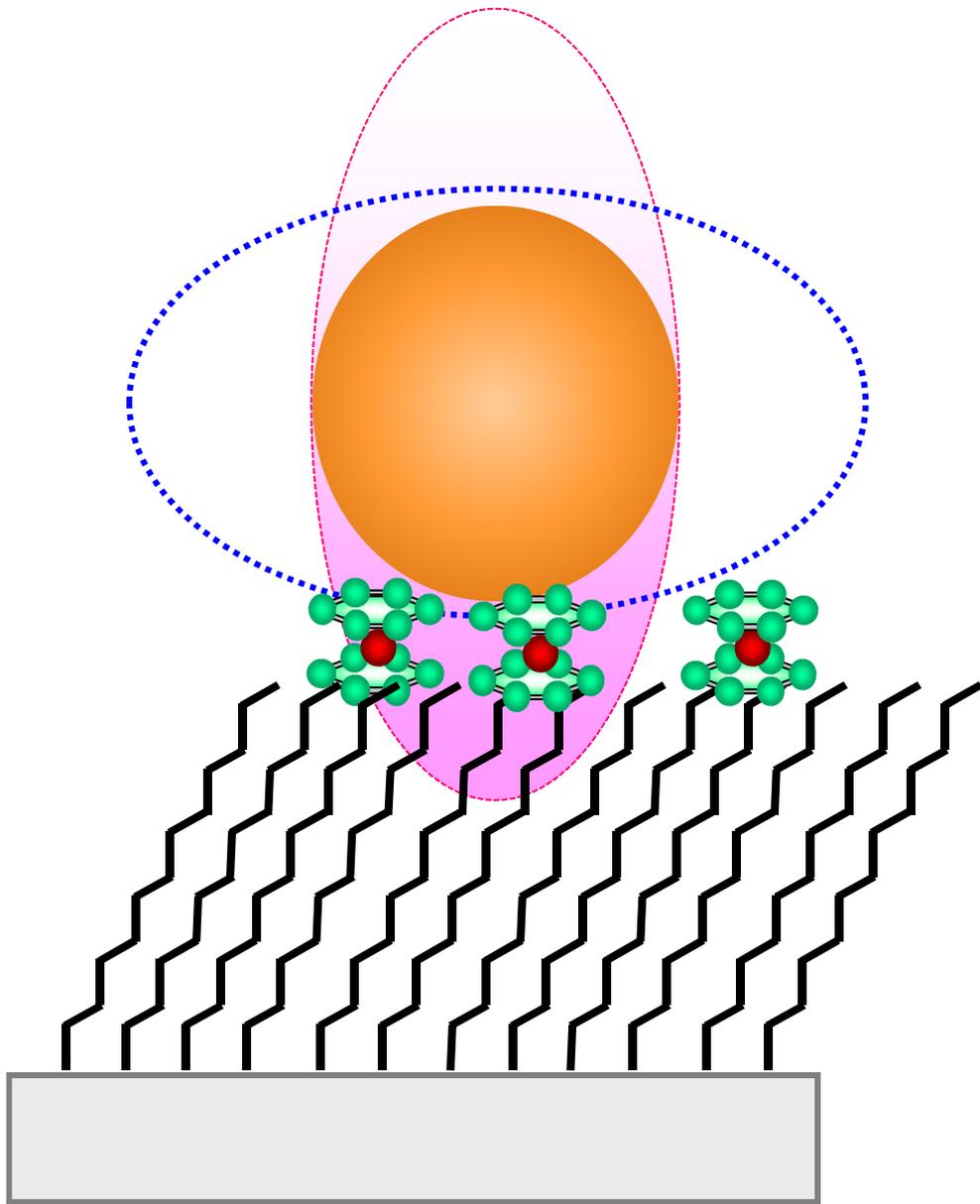


図 6-1 自己集積単分子膜に蒸着されたクラスターの表面増強分光

## 付録 業績一覧

付録 業績一覧

①原著論文

T. Nakamura [1], N. Ando [1], Y. Matsumoto [1], S. Furuse [1], M. Mitsui [1], A. Nakajima [1,2]

([1] Keio Univ., [2] JST-CREST)

“Adiabatic Electron Affinities of Oligophenyls:  
Anion Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Theory Study”  
Chemistry Letters **35**, 888 (2006).

S. H. Huh [1], D. H. Riu [1], C. Y. Kim [1], Y. Naono [2], T. Nakamura [2], A. Sugiyama [2], and A. Nakajima [2]

([1] KICET, [2] Keio University)

“Nanogranular structures formed by combinatorial control processing of size-selected metal nanoparticles”  
Journal of Applied Physics **103**, 094317 (2008).

T. Nakamura [1], K. Miyajima [1], N. Hirata [1], T. Matsumoto [1], Y. Morikawa [2], H. Tada [3], A. Nakajima [1,4]

([1] Keio Univ., [2] Osaka Univ., [3] Osaka Univ., [4] JST-CREST)

“Electronic structure of hydrogen-terminated silicon surfaces [H-Si(111)] studied by two-photon photoemission”  
Applied Physics A: Materials Science & Processing **98**, 735 (2010).

T. Nakamura, N. Hirata, S. Nagaoka, A. Nakajima

(Keio Univ.)

“Two-photon photoemission spectroscopy for silver nanoparticles on a

hydrogen-terminated Si(111) surface: Metal nanoparticle-enhanced photoemission”

Chemical Physics Letters, in press.

②国際会議発表

ポスター発表

T. Nakamura\*, N. Hirata, S. Nagaoka, and A. Nakajima

(Keio Univ.)

“Electronic Structure of Metal Nanoparticles Studied by Two-Photon Photoemission Spectroscopy”

XIV International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 14),

Sep. 15-19, 2008, Valladolid, Spain

T. Nakamura\*, N. Hirata, S. Nagaoka, and A. Nakajima

(Keio Univ.)

“ Electronic Properties of Noble Metal Nanoparticles Studied by Two-Photon Photoemission Spectroscopy”

GRI Symposium II on Cluster Science: Reactivity of Clusters,

Feb. 24-26, 2009, Nagoya, Japan

T. Nakamura\*, N. Hirata, S. Nagaoka, and A. Nakajima

(Keio Univ.)

“Multiphoton photoemission of size-selected noble metal nanoparticles associated with the surface plasmon resonance”

International Workshop on Electronic Spectroscopy for Gas-phase Molecules and Solid

Surfaces, Oct. 12-15, 2009, Sendai, Japan

③国内会議発表

ポスター発表

中村 恒幸\*[1], 宮島 謙\*[1,2], 中嶋 敦[1,2] ([1] 慶大理工, [2] JST-CREST)

“2光子光電子分光法による Cu(111)表面の分子吸着による電子状態変化の観測”

第22回化学反応討論会, 2006年6月7日~9日, 岡崎コンファレンスセンター

ポスター発表

中村 恒幸\*[1], 松本 剛士[1], 宮島 謙[1,2], 中嶋 敦[1,2] ([1] 慶大理工, [2] JST-CREST)

“金属ナノ粒子を付着させた金属基板および有機単分子膜シリコン基板の紫外光電子分光法による電子状態の測定”

分子構造総合討論会 2006, 2006年9月20日~23日, グランシップ静岡

ポスター発表

中村 恒幸\*[1], 松本 剛士[1], 川端 小百合[1], 宮島 謙[2], 三井 正明[1], 中嶋 敦[1,3]

([1] 慶大理工, [2] 東大院総合, [3] JST-CREST)

“シリコン基板上に担持された金属ナノ粒子の2光子光電子分光”

第23回化学反応討論会, 2007年6月13日~15日, 神戸大学

口頭発表

中村 恒幸\*[1], 松本 剛士[1], 川端 小百合[1], 宮島 謙[2], 三井 正明[1], 中嶋 敦[1,3]

([1] 慶大理工, [2] 東大院総合, [3] JST-CREST)

“水素終端シリコン基板に担持された金属ナノ粒子の2光子光電子分光”

第1回分子科学討論会, 2007年9月20日~23日, 東北大学

口頭発表

中村 恒幸\*, 平田 直之, 長岡 修平, 中嶋 敦 (慶大理工)

“2光子光電子分光法による金属ナノ粒子の電子構造の解明”

第24回化学反応討論会, 2008年6月2日~4日, 北海道大学

口頭発表

中村 恒幸\*, 平田 直之, 長岡 修平, 中嶋 敦 (慶大理工)

“2光子光電子分光によるシリコン基板に担持された金属ナノ粒子の電子状態の解明”

日本化学会第89回春季年会, 2009年3月27日~30日, 日本大学

ポスター発表

中村 恒幸\*, 平田 直之, 長岡 修平, 中嶋 敦 (慶大理工)

“サイズ選別された金属ナノ粒子の表面プラズモン共鳴を介した多光子光電子放出”

ナノ学会第7回大会, 2009年5月9日~11日, 東京大学

ポスター発表

中村 恒幸\*[1], 宮島 謙[1], 平田 直之[1], 松本 剛士[1], 森川 良忠[2], 冨田 博一[3], 中嶋 敦[1]

(慶大理工[1]・阪大産研[2]・阪大基礎工[3])

“2光子光電子分光法による水素終端シリコン基板の電子状態の解明”

第3回分子科学討論会, 2009年9月21日~24日, 名古屋大学

職歴

2007年4月～2010年3月 日本学術振興会 特別研究員 (DC1)

賞罰

2009年4月 日本化学会第89回春季年会 学生講演賞

以上