

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540387

研究課題名(和文)高輝度スピン偏極準安定原子源の開発と表面磁性解析への応用

研究課題名(英文)Development of spin polarized metastable atom source and application of surface magnetic analysis

研究代表者

青木 優 (AOKI, Masaru)

東京大学・総合文化研究科・助教

研究者番号：50302823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、所属研究室で開発した世界的に最高輝度を持ったヘリウム準安定原子源にスピン偏極機能を付加し、電子分光測定に応用することにある。幅広い表面系にこの電子分光法を適用し、特にフェルミ準位近傍の価電子におけるスピン状態を調べた。特にカリウム添加ジベンゾペンタセン薄膜にこの分光手法を適用し、ギャップ準位と呼ばれる、その表面磁性を大きく支配する電子状態が新たに出現することが明らかになった。また、カリウム添加量によって系全体で反強磁性的なスピン配置をとる場合があることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Electronic properties of potassium-doped dibenzopentacene thin films were studied by electron spectroscopy method using helium metastable atom as a probe. The spectra for  $K_x\text{DBP}$  ( $0 < x < 3.5$ ) films show three types of gap state in the HOMO-LUMO gap of pristine DBP. The threshold of electron emission for  $K1\text{DBP}$  is located  $\sim 0.1$  eV below the Fermi level with no metallic feature, suggesting that  $K1\text{DBP}$  is a Mott-Hubbard insulator. At the formation of  $K2\text{DBP}$ , the film has a wide-gap insulator. Upon further deposition of K, the new gap state appears near Fermi level and is attributed to partial electron filling in the LUMO+1-LUMO+3 states, however, the leading edge of the gap state is located  $\sim 0.1$  eV below Fermi level without a metallic feature. Therefore, the heavily doped species transfers to a Mott-Hubbard insulator again. The gap state plays a key role in superconductivity of  $K3.5\text{DBP}$  at low temperature.

研究分野：表面科学

科研費の分科・細目：物理学・物性

キーワード：準安定原子 電子分光 表面磁性

1. 研究開始当初の背景

固体が外界と接する場合はその並進対称性が破綻しているため、バルクとは異なる電子物性を発現することが多い。中でも価電子のspin状態はその表面磁性を左右するもので最近特に注目されてきている。固体表面で生じるspin状態のキャラクタリゼーションを行うため、実験的な研究が望まれている。我々は  $\text{He}^*(1s2s, 2^3S)$  などの準安定原子をプローブとした電子分光法(準安定原子電子分光: MAES)を用いて表面科学の研究を行ってきた。原子は固体内部に進入できないので MAES では、固体表面最上層の価電子状態の情報が選択的に得られる。このユニークな特徴は、吸着分子の電子準位の帰属、有機薄膜における分子配向、最外層で生じる相転移や化学反応などの解析に応用されてきた。特に最近では、有機-金属界面において形成される吸着誘起準位を選択的に観測できるようになり、その空間分布について調べることが出来るようになった。

$\text{He}^*(1s2s, 2^3S)$  はいろいろなspin状態を持っているが、一つのspin状態(例えば  $\uparrow\uparrow; M_S = +1$ )のみを試料に衝突させることができれば固体試料最上層のspin状態を選択的に観測する道具となり得る。

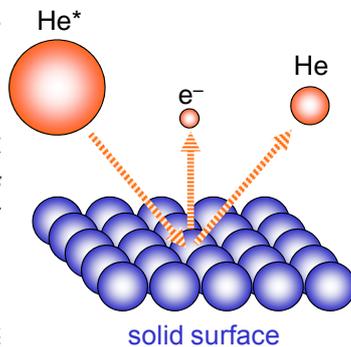


図1. 準安定原子電子分光.

2. 研究の目的

本研究での目標は2点ある。第一に、我々が開発した世界最高輝度の  $\text{He}^*(2^3S)$  原子源をspin分極し、超高輝度のspin偏極準安定原子源を立ち上げることにある。電子放射顕微鏡開発で培ったレンズ設計技術を用いてspin選別用の6極磁場レンズを設計・製作し、実現する。そして、今までに報告されているspin分解準安定原子電子分光とは桁違いに高感度かつ高エネルギー分解能なものとして機能させる。第二に、開発したプローブを用いて表面系の測定に適用する。有機・無機問わず、表面系の磁性はフェルミ準位近傍のspin状態に大きく依存する。この表面spinを高感度かつ選択的に直接観測する一手法を本研究で確立する。

3. 研究の方法

特異な表面磁性を発現していると期待できる表面系について超高真空電子分光装置を用いて電子分光測定を行った。取り上げた表面系はカリウムやセシウムなどのアルカリ金属をドーブしたジベンゾペンタセン(DBP, C30H18)有機薄膜である。金属単結晶(Au(111))を基板として用い、MAES測定を行った。加えて紫外光電子スペクトルも測定し、フェルミ準位近傍に誘起されたギャップ準位の解析を行った。

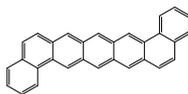


図2 DBP分子

C30H18 有機薄膜である。金属単結晶(Au(111))を基板として用い、MAES測定を行った。加えて紫外光電子スペクトルも測定し、フェルミ準位近傍に誘起されたギャップ準位の解析を行った。

4. 研究成果

図3はAu(111)上のDBP薄膜(10 ML)に室温でK原子を蒸着した  $\text{He}^*(2^3S)$  をプローブとした MAES スペクトルである。下から順に DBP 薄膜(10 分子層)、DBP 1 分子に対して K 原子の化学量論比  $x=0.5, 1, 2, 3$  及び  $3.5$  に対応するスペクトルである。K 添加前では DBP 分子軌道由来の a(最高被占軌道; HOMO)や b(HOMO-1, HOMO-2)などのバンドが観測される。DBP 薄膜に K 原子を蒸着すると、HOMO と  $E_F$  の間に新しいギャップ準位(gap state: GS)が観測された。このギャップ準位の数とバンド強度は K 原子蒸着量に依存して変化した。これらのギャップ準位は、DBP 薄膜内部へ K 原子が拡散し、有機分子と金属原子が相互作用することによって生じる金属錯体に由来する準位(complex-based gap state; CBGS)に帰属される。同様のギャップ準位は K-バソクプロインなどの縮環芳香族化合物や、K-ピセン、K-コロネンなどの芳香族超伝導体においても観測されている。K 原子が添加されると仕事関数が減少し、DBP 由来のバンドは高  $E_B$  側にシフトし、 $E_F$  近傍に 2 つの CBGS(GS-1, GS-2)が出現した。K 添加に伴い  $K_1$ DBP 錯体が形成されると、DBP の HOMO 由来のバンド a が消失した。 $K_2$ DBP 錯体の形成では GS-1, GS-2 バンドが高  $E_B$  側にシフトし、 $K_3$ DBP 錯体の形成ではさらに低  $E_B$  側に GS-3 バンドが出現した。GS-3 バンド

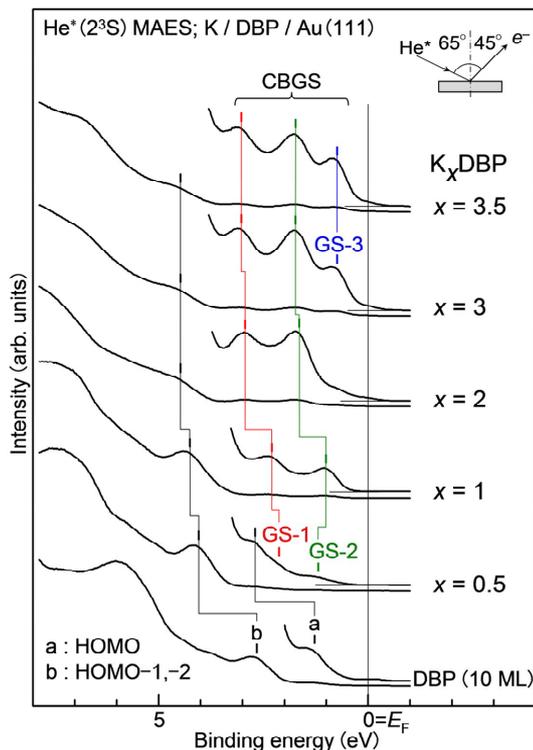


図3.  $K_x$ DBP/Au(111) の MAES.

は  $K_{3.5}$ DBP で飽和する。  $x=1, 2, 3$  それぞれの錯体における GS の定性的解釈は以下の通りである。

(1)  $x=1$  では、K から一つの電子が DBP の LUMO(最低空軌道)移動し GS-2 を形成する。GS-1 はこの電子移動により HOMO が変調されたものである。

(2)  $x=2$  では、更にもう一つの電子が LUMO に移動し、GS-1, GS-2 が安定化する。

(3)  $x=3$  では、LUMO より上の空軌道 (LUMO+1, +2, +3)への電子移動が起こり、GS-3 を形成する。

これらスペクトルの特徴は UPS の結果とよく対応したが違いも見られた。MAES スペクトルにおいて GS-3 バンドの強度が UPS に比べて大きく観測された点である。これは以下のように解釈できる。MAES スペクトルのバンド強度は波動関数の真空側への浸み出しを反映する。従って GS-3 状態の波動関数は真空側に大きく張り出していることとなる。

$K_1$ DBP や  $K_3$ DBP の薄膜では、定性的には電子の満たされていない状態が存在するはずである。これは第一原理計算でも示された一方、スペクトルにおいて、いずれの場合も GS は  $E_F$  から立ち上がりがなく、フェルミ端が存在しない。これはこれらが絶縁体的(半導体的)な電子構造として存在していることを示している。どのような K 量論比において金属的にならないのは、他の縮環芳香族超伝導体( $K_x$  ピセンや  $K_x$  コロネン)でも報告されている。これは強い電子相関効果により電子が局在化し反強磁性的な電子配置となる Mott 絶縁的な電子状態をとるためと解釈できる(図 4 参照)。また、K-DBP 系においては  $x=3.5$  で低温( $T_c=33$  K)における超電導現象が報告されているが、本研究で明らかとなった GS-3 の空間分布が密接に関係していると考えられる。

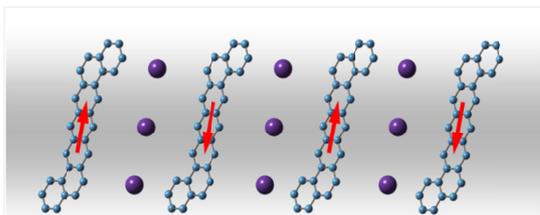


図4 . Mott 絶縁体 .

## 5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

M. Aoki, T. Kamada, K. Sasaki, S. Masuda, Y. Morikawa, Chemisorption-induced gap states at organic-metal interfaces: benzenethiol and benzeneselenol on metal surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **14** 巻, 2012, 4101-4108

H. Sato, S. Ushiyama, M. Sogo, M. Aoki, K. Shudo, T. Sugawara, S. Yanagisawa, Y. Morikawa, S. Masuda, Local electronic properties at organic-metal interfaces: Thiophene derivatives on Pt(111), *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, **14** 巻, 2012, 15229-15608

〔学会発表〕(計 8 件)

青木優, 増田茂 他, Local Electronic States Induced at Thiolate-Metal Interfaces, 8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11, 2011 年 5 月 23 日, Olympic Parktel (ソウル市)

佐藤博史, 青木優, 増田茂 他, チオフェン誘導体 - Pt(111)接合系における化学吸着誘起準位, 第 5 回分子科学討論会, 2011 年 9 月 21 日, 札幌コンベンションセンター(札幌市)

佐藤博史, 青木優, 増田茂 他, Local electronic properties at organic-metal interface: Thiophene derivatives on Pt(111), ICES2012, 2012 年 09 月 18 日, Palais des Congres(Saint -Malo)

青木優, 増田茂 他, セシウムドーブされた有機薄膜におけるギャップ準位のキャラクタリゼーション, 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 09 月 21 日, 東京大学本郷キャンパス(東京)

佐藤博史, 青木優, 増田茂 他, Gap states in Cs-doped organic films on Au substrate: A combined spectroscopic and theoretical study, 14th Vibrations at Surface, 2012 年 09 月 25 日, Nichii-Gakkan(Kobe)

佐藤博史, 青木優, 増田茂 他, カリウム添加ジベンゾペンタセンの価電子構造, 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 27 日

青木優, 増田茂 他, ジベンゾペンタセン薄膜のカリウム添加による価電子構造変化, 物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日, 東海大学(平塚)

佐藤博史, 青木優, 増田茂 他, カリウム添加ジベンゾペンタセン薄膜におけるギャップ電子準位の生成機構, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋大学東山キャンパス(名古屋)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://maildbs.c.u-tokyo.ac.jp/~masuda/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青木 優 (AOKI, Masaru)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：50302823

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者

増田 茂 (MASUDA, Shigeru)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：50173745