

学位申請論文

主論文

走査型トンネル顕微鏡法による 有機エピタキシャル超薄膜界面構造の研究

星野 聡孝

目 次

1 緒言	3
2 研究背景	
2.1 エピタキシー	4
2.1.1 静的要因	5
2.1.2 動的要因	8
2.2 有機エピタキシー	10
2.2.1 有機エピタキシーにおける配向性発現	11
2.2.2 有機エピタキシー研究のこれまでの問題点	12
2.3 本研究の目的	14
3 実験	
3.1 試料作製	
3.1.1 基板結晶	17
3.1.2 試料有機分子	17
3.1.3 真空蒸着法	18
3.2 STM観察	19
3.3 STMによる配向決定	19
4 結果と考察	
4.1 STM像変調コントラスト解析による配向精密決定法	21
4.1.1 PTCDA/グラファイト	21
4.1.2 STM像変調コントラストの解析	25
4.1.3 配向関係の精密決定	29
4.2 point-on-line coincidence	32
4.2.1 DTPP/グラファイト	32

4.2.2	BTQBT/グラファイト	33
4.2.3	まとめ	35
4.3	point-on-line coincidenceの安定性	37
4.3.1	グラファイト基板上有機薄膜の安定配向	37
4.3.2	一般の系への拡張	41
4.3.3	point-on-line coincidenceの他の表現方法	42
4.4	ミスフィットと配向予測	44
4.4.1	ミスフィットの新しい定義	44
4.4.2	BTDA-TCNQとBSDA-TCNQの配向予測	46
4.4.3	BTDA-TCNQ/グラファイト	47
4.4.4	BSDA-TCNQ/グラファイト	48
4.4.5	配向予測の妥当性	50
5	結論	52
	謝辞	54
	参考文献	55
	発表論文	58

1 緒言

エピタキシーとは、ある結晶基板表面上に他種または同種の結晶が成長する際、成長する結晶と基板結晶との間に特定の軸方位関係（配向）が生じる現象のことであり、このエピタキシーを伴う結晶成長をエピタキシャル成長という[1-3]。エピタキシーは金属結晶同士のように格子定数・対称性が類似した結晶間で多く見られ、これまで金属や半導体などの結晶成長研究において精力的に調べられてきた。有機物に関しても種々の基板結晶上でのエピタキシーが報告され、特に近年では機能性有機薄膜の作製手段の一つである有機分子線エピタキシー法の基礎原理として注目を集めている。しかしながら、有機エピタキシーにおける配向性発現のメカニズムについては未だ充分には解明されていない。その最大の理由として、基板結晶とその上に成長する有機結晶との間の界面構造を明確にするための有効な方法がこれまでなかったことが挙げられる。現在でも界面構造を直接決定することは困難であるが、低速電子線回折法（low energy electron diffraction; LEED）や反射高速電子線回折法（reflection high energy electron diffraction; RHEED）などにより界面構造に対応する結晶化初期の単分子層膜の基板結晶に対する配向方位を決定することは可能である。しかしこれらの方法では、照射電子線による有機分子の損傷や帯電のために、配向方位を高精度で決定することが出来なかった。また、これらの電子線回折法ではバルク結晶でのX線回折法と比べて界面構造の解析が非常に困難であるために、ほとんどの場合、分子のパッキング等を考慮して構造が推定されてきたに過ぎない。それ故、単分子層膜の配向方位と構造とを直接決定できる手段の開発が待ち望まれていた。1982年にBinnigとRohlerによって開発された走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope; STM）はまさにこれを可能にする手段となった。本研究の目的は、このSTMを用いて有機単分子層膜の配向と構造を直接決定することにより、有機エピタキシーにおける配向決定要因を明らかにすることにある。

2 研究背景

2.1 エピタキシー

エピタキシーとは、ある結晶基板表面上に他種又は同種の結晶が成長する際、成長する結晶と基板結晶との間に特定の軸方位関係（配向）が生じる現象のことである。Fig. 2.1.1はエピタキシーを示す結晶成長とその他の一般的な場合を模式的に示したものであり、基板単結晶表面上に成長した結晶を上から見た様子を描いている。(a)では個々の結晶の外形も方位もバラバラである (random orientation) のに対して、(b)では結晶の外形は一定している。すなわち、(b)では成長結晶の特定の面が基板表面と接しており、従って、この面に垂直な方向が全ての結晶で同一である。ただし基板表面内での方位はバラバラであることから、このような方位関係は繊維構造 (texture orientation) と呼ばれている。一方、(c)では基板表面に垂直な方向のみならず、基板表面内での方位も一定である (azimuthal orientation)。この(c)の様式で示されるエピタキシーは、texture orientationと azimuthal orientationの二つによって特徴づけられる[4]。

このエピタキシー現象にいち早く気付いたのは19世紀前半の鉱物学者達であった。彼らは自然界に存在する鉱物結晶の観察を通してこの現象を発見し、1836年にはFrankenheimが方解石(CaCO_3)上で硝酸ナトリウム(NaNO_3)を人工的にエピタキシャル成長させることに初めて成功している[5]。エピタキシーについての系統的な研究がなされるようになったのは1906年のBarkerによる研究以降であるが、当時の研究はまだ光学顕微鏡による結晶の形態観察が中心であったため、配向性発現の原因についてはほとんど議論されていない。これについて具体的な検討が加えられるようになったのは、X線回折法 (1912年) や電子線回折法 (1927年) などの結晶構造解析手段が開発されてからであり、特にエピタキシー (epitaxy) の命名者であるRoyerの研究以降、エピタキシー研究は本格化した[6]。また真空装置の発達と共に、これまでの溶液や融液からの結晶成長法に代わり真空蒸着法による試料作製法が一般化し、現在では多くの場合、真空蒸着法により作成された試料が研究の対象となっている。

これまでのエピタキシー研究から、基板結晶とその上に成長する結晶との組合せ、基板温度、基板表面の形状、基板表面の清浄性、蒸着速度などが、エピタキシーに影響を与える因子として知られており、これらが配向性の発現にどのように関与しているかが無機エピタキシーの場合を中心に明らかにされてきている。これらの因子は大きく二つの側面から捉え直すことができる。一つは結晶界面での、あるいは基板とその上に成長する結晶とを併せた系全体でのエネルギー安定性としての静的側面であり、もう一つは、エピタキシー現象の結晶成長としての動的側面である。ここでは先ず、無機エピタキシーの場合についてこれらをまとめ、有機エピタキシーにおける配向性に関する議論については2.2節で言及する。

2.1.1 静的要因

エピタキシー現象を特徴づけているのは、基板結晶とその上に成長する結晶との間に生じる特定の軸方位関係 (配向) である。無数に考え得る二結晶間の方位関係のうち、ある特定の二つ又は幾つかの方位関係のみが選択的に生じることは、この特定の方位関係にある状態が他の方位関係にある状態よりもエネルギー的に安定であることを示していると推察される。また、エピタキシーが類似した結晶構造と格子定数を持つ結晶間で多く見られることから、この推察は支持される。

1928年、Royerは様々な系についてエピタキシーを系統的に研究した結果、二つの結晶のある格子面同士が非常に似た構造を持ち、かつ、その格子面内における格子間隔が近い場合にのみ、この面を界面としてエピタキシーが起こると結論した[6]。これは明らかにエピタキシャル界面における格子の整合性がエピタキシーにおいて重要であることを示唆している。この格子整合性の指標として、現在ではミスフィットと呼ばれる量が広く用いられている。ミスフィット $f(\%)$ は

$$f = \frac{b-a}{a} \times 100 \quad (2.1.1)$$

で定義される量であり、ここで a と b はそれぞれ基板結晶及びその上に成長する結晶の格子間隔を表している。Royerはミスフィットが15%以下の場合にのみエピタキシーが起こることを指摘している。

ミスフィットと配向性発現との関係を、界面構造の点から考察したのはFinchと

Quarrellであった。彼らはZn上に成長するZnOの格子定数がバルク結晶と異なることに着目し、pseudomorphismという考え方を提案した[7-8]。つまり、結晶成長初期にはエピタキシャル界面で、基板の格子定数 (a) とエピタキシャル層の格子定数とが一致することにより完全に整合した界面が形成され、エピタキシャル層が成長するにつれて徐々にバルクの構造 (格子定数 b) へ緩和していくと考えた (Fig. 2.1.2)。

これを理論的に定式化したのはFrankとvan der Merweである。彼らはまず、1次元周期ポテンシャル (周期 a , エネルギー障壁 W) と、この上に置かれた自然長 b のバネ (バネ定数 γ) により繋がれた質点の1次元鎖とからなる系を、1次元界面のモデルとして考察した[9-10] (Fig. 2.1.3(a))。そして、(2.1.1)で定義されるミスフィット f が、

$$f_s = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{W}{\gamma a^2 / 2}} \quad (2.1.2)$$

で与えられる f_s よりも小さい場合には、Fig. 2.1.3(b)のようにすべての質点がポテンシャル最小の位置に並ぶ状態 (整合界面) が最も安定であり、 f_s より大きい場合にはFig. 2.1.3(c)のような配置 (不整合界面) が安定となることを示した。また、 f_s より大きい場合であっても

$$f_s \leq f \leq \sqrt{\frac{W}{\gamma a^2 / 2}} \quad (\equiv f_{ms}) \quad (2.1.3)$$

であれば、Fig. 2.1.3(b)のような整合界面は準安定な状態であることを示した。原子間の相互作用を単純化して計算することにより、彼らはミスフィットの臨界値 (f_{ms}) を約14%と見積もっている。

しかし、その後、FinchとQuarrellの結果については否定的な実験が相次ぎ、またRoyerやFrankらが示した臨界ミスフィット値よりも大きなミスフィット値を持つ場合においてもエピタキシーがしばしば観察されたことから、pseudomorphismの考え方について疑問が持たれるようになった。

Pseudomorphismが実証されたのは、Hirschらにより透過型電子顕微鏡

(transmission electron microscope; TEM) を用いて薄膜結晶中の積層欠陥や転位の観察が可能になってからである。特に、MatthewsらはPb上でのPbSエピタキシャル薄膜の転位密度が膜厚に依存することを見出し、Finchらが提案したpseudomorphismによるエピタキシャル界面のモデルを実証した[11]。また、後にはエピタキシャル界面の

断面を高分解能電子顕微鏡法 (high resolution electron microscopy; HREM) により原子を直接観察することからも数多くのエピタキシャル成長についてミスフィット転位が観察され、pseudomorphismがエピタキシャル成長で重要であることが判ってきた。

pseudomorphismの場合には結晶界面が完全に整合することにより安定界面が形成されているが、これ以外にも界面の安定構造が存在し、理論モデルによる計算結果と良い一致を示す場合がいくつか知られている。その一つの例は、金属bcc(110)結晶面上でのfcc金属のエピタキシーである(Fig. 2.1.4)。fcc金属はbcc(110)面と構造的に類似している(111)面を底面として結晶成長し、金属の組合せによってNisiyama-Wassermann (NW)方位(Fig. 2.1.4(c))、あるいはKurjumov-Sachs (KS)方位(Fig. 2.1.4(d))と呼ばれる典型的な二つの配向関係の内のどちらかが生じることが知られている (Fig. 2.1.4(b))。これらの場合には、界面は2次元的には整合しておらず、「原子列の一致」という考え方で説明されている[12]。例えばNW方位の場合にはbcc(110)面上での[001]方向とfcc(111)面の[0 $\bar{1}$ 1]方向に沿った原子列の周期が一致する。van der Merweはbcc(110)面に対応する2次元周期的ポテンシャル上での、単層のfcc(111)面構造の安定方位をエネルギー的に検討することにより、NW、KS両方位の安定性を理論的に示すことに成功している[13-15]。さらに、具体的な金属の組合せにおいて、NW、KSの何れの方角が安定になるかが理論的に検討され、透過型電子線回折法 (transmission electron diffraction; TED) の実験結果との良い一致が得られている[16]。

もう一つの例は、グラファイト基板上でのKrの吸着構造の場合である。Kr吸着層は被覆率が低い場合にはグラファイト基板上で $\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R30^\circ$ の整合構造 (Fig. 2.1.5(a)) をとるが、被覆率の増加に伴い整合-不整合転移を起こしてグラファイト格子ベクトルの一つとKr吸着層格子の単位格子ベクトルとが一致なくなり (Fig. 2.1.5(b))、いわゆる回転エピタキシーを生じることが低速電子線回折法などから示されている[17-22]。この系はMcTagueとNovacoによって理論的に検討された[23]。この場合、基板-吸着原子間の相互作用だけでなく吸着層内での原子間相互作用を考慮することにより、実験結果との良い一致を見ている。

2.1.2 動的要因

エピタキシーは結晶成長に伴って発現する現象であるため、結晶成長を支配する様々な因子によって配向性が変化する。特に、結晶成長様式と配向性発現のメカニズムとの間には密接な関連があることが分かっている。

1936年、BruckはNaCl上の金属の配向発現が基板温度に依存することを見出し、エピタキシーが起こる最低の基板温度を「エピタキシャル温度」と呼んだ[24]。また、真空蒸着法によるエピタキシャル成長の場合、蒸着速度を J 、エピタキシャル温度を T_e とすると、

$$J \propto \exp\left(-\frac{E}{kT_e}\right) \quad (2.1.4)$$

という関係があることが知られている。これは、結晶成長過程において、ある状態から安定なエピタキシャル方位の状態への活性化過程（エネルギー障壁 E ）が存在し、基板から受け取る熱エネルギーによって活性化過程が起こる頻度が、成長する速度よりも大きい時にのみエピタキシーが起こることを意味している。そして、この活性化過程が結晶成長様式に依存していることが知られている。

結晶成長様式はBauerによって次の三つに分類されている[25] (Fig. 2.1.6)。

- (1) Volmer-Weber型
- (2) Frank-van der Merwe型
- (3) Stranski-Krastanov型

どの型の成長をするかを巨視的な物理量から考察した場合、基板結晶の表面エネルギー (σ_1)、成長する結晶の表面エネルギー (σ_2)、そして基板結晶と成長結晶との間の界面エネルギー (σ_{12}) の大小関係によって決まるとされる。

Volmer-Weber型 (Fig. 2.1.6(a)) は、基板表面上に発生した結晶核の各々が3次元的に成長し、これらがやがて合体して基板表面上を覆っていく成長様式である。一つ一つの結晶がFig. 2.1.7のような球帽型をしているとすると、表面張力等の釣合を考えるとより導かれるYoungの式

$$\sigma_1 = \sigma_{12} + \sigma_2 \cos\theta \quad (2.1.5)$$

が成り立つことから、 θ が存在するための条件 $\cos\theta < 1$ からVolmer-Weber型の成長が起こるための条件として

$$\sigma_1 - \sigma_{12} < \sigma_2 \quad (2.1.6)$$

が導かれる。多くの系でこの成長様式が見られ、例えばエピタキシー研究において最も研究された系の一つであるアルカリハライド表面上でのAuやAgの結晶成長はこの型に属する。この成長においては、結晶核が成長してできる島状結晶が、成長と共に、より安定な方位へと回転すること、そして隣の島状結晶と合体する際に液体的な振る舞いをして互いの方位が揃い、最終的には全体として方位が揃ってエピタキシーが生じること (coalescence) が、透過型電子顕微鏡によるその場観察から明らかにされている[2]。このように島の回転と合体がVolmer-Weber型成長の場合の活性化過程となっており、これはFinchらが提案したpseudomorphismによる配向発現において考えられた結晶成長メカニズムとは異なる成長である。そのため、Frankらが理論的に予想したよりもはるかに大きなミスフィットを持つ系においてもエピタキシーが起こりうる。

Frank-van der Merwe型 (Fig. 2.1.6(b)) は、結晶核が2次元的に成長して単層膜が基板表面上を覆った後、その上に更に層状に2次元的な結晶成長を繰り返していく成長様式である。この成長様式は(2.1.6)式とは逆に

$$\sigma_1 - \sigma_{12} > \sigma_2 \quad (2.1.7)$$

が成り立つときに起こると考えられる。PbS上のPbSeやPd上のAuの成長において見られ、配向が生じるか否かは第一層目の単層膜結晶が形成される際に決まる。この時、結晶核が2次元的に広がっていく過程で、入射して来た原子ないし分子が入射した位置から、より安定な位置に移動する、もしくは原子ないし分子の入射に伴い、より安定な方位へ第一層目の単層膜結晶が回転ないし移動する過程が活性化過程となる。Finchらによって提案され、Frankとvan der Merweによって定式化されたpseudomorphismはこの成長様式に関連して生じるものである。

また、Stranski-Krastanov型 (Fig. 2.1.6(c)) は、Frank-van der Merwe型と同じように1層ないし数層の単層膜が基板表面上を覆った後、Volmer-Weber型のような3次元的な結晶核の成長が進行する成長様式である。そのため、配向は先ずFrank-van der

Merwe型と同じように第一層目の単層膜結晶が生じる際に決まるので、この場合の活性化過程はFrank-van der Merwe型と同じである。この成長様式が起こるのは成長初期の数層まででは(2.1.7)式が成立し、その後には(2.1.6)式の関係が成立するような場合と考えられる。

以上のように、エピタキシーが生じるためにはより安定な方位へ変化するための活性化過程が存在し、結晶成長時の環境、例えば原子ないし分子の入射頻度、基板温度、基板表面の清浄性などによりエピタキシーの発現が支配されることになる。これらの成長様式を考えに入れてエピタキシャル成長の機構を考える必要がある。

2.2 有機エピタキシー

有機結晶のエピタキシー、特に無機単結晶基板表面上での有機エピタキシーにおいては、これまでに見てきた無機結晶間のエピタキシーと比べて二つの点で大きく異なる。一つは、多くの場合、基板結晶とその上に成長する有機結晶との間に格子定数・対称性の著しい差違が存在することである。例えば、金属間のエピタキシーの場合には互いの格子定数、結晶の対称性が類似しているのに対して、金属やアルカリハライドなどの無機結晶を基板とした有機エピタキシーの場合には、有機結晶の格子定数は基板表面格子間隔の2倍あるいは3倍以上であることがしばしばである。また、有機結晶の多くは複雑な結晶構造を持つため、これら基板結晶よりも低い対称性を有している。これらの点を考慮するとき、有機エピタキシーにおける界面の格子整合性は必ずしも自明のことではない。

もう一つの特徴は、結晶を構成する単位が原子ではなく分子である点である。一般的に言って分子の形状は非等方的であるため、基板に対する1分子の吸着エネルギーは方位依存性を示すはずである。特に極性基を持つ分子の場合には分子内に大きな電荷の偏りが生じている。そのため、特にイオン性の強い結晶表面上での有機エピタキシーにおいては、分子内の電荷分布による静電相互作用が重要な役割を果たす可能性がある。

これら二つの特徴と配向発現との関連を明らかにすることが、有機エピタキシー

研究において特に重要と考えられる。

2.2.1 有機エピタキシーにおける配向性発現

有機結晶のエピタキシーにおける配向性がどのようにして現れるかについては、これまでに主として二つの観点からの説明が試みられている。

その一つは、結晶成長の極初期、特に結晶核形成時におけるクラスターの安定方位が重要であるとする考え方である。Ashidaらはアルカリハライドやマイカの劈開面上での銅フタロシアニン等のエピタキシャル成長をTEM及びTEDにより詳細に検討した結果、次のような結論を導いている。すなわち、銅フタロシアニンなどの分子は分子内に電荷の偏りを持っているため、特にイオン性の強いアルカリハライドなどの基板結晶表面上で分子が静電的相互作用により比較的強く吸着し、この1個の分子の吸着姿勢がその後の有機結晶の配向性を決定するとしている[26-28]。例えば、KCl上での銅フタロシアニンの場合、中心金属の銅が基板のCl⁻上に、そしてポルフィリン環の窒素原子がK⁺上に位置する吸着姿勢が最も安定と考えられ (Fig. 2.2.1)、この吸着分子を成長核として結晶成長が進むことにより配向が生じることが指摘された。同様の考え方はTCNQのアルカリハライド上でのエピタキシーについても行われている[29]。また、Saitoらは、NaCl、雲母及びステアリン酸B型結晶上でのステアリン酸結晶の配向性を少数クラスター形成時のエネルギー計算から説明することを試みている[30]。

これらの考え方では、pseudomorphismで考えられたような界面の広い領域にわたる格子の整合性よりも、結晶核形成時における1個ないし数個の分子から構成されるクラスターの安定性をより重視している。したがって、これらの系において、界面における何らかの格子整合性が系の安定化に寄与しているのかどうか、あるいは従来の(2.1.1)で定義されるようなミスフィットが有機エピタキシーにおいても有効であるかどうかといった議論が省略されてしまっている。

一方、有機エピタキシーにおける界面での格子整合性の重要性を示唆する研究結果も報告されている。Somorjaiらは低速電子線回折法 (low energy electron diffraction; LEED) を用いて金属単結晶基板表面上での有機分子の吸着を調べ、その

吸着構造を次の3つに分類している[31-36] (Fig. 2.2.2) .

- (1) 2-D registry
- (2) 1-D registry
- (3) not in registry

2-D registryは、すべての有機単層膜結晶2次元格子点が基板格子上の等価な位置にくる場合であり、Ag(111)面上での*n*-butaneやCu(100)面上での銅フタロシアニンなどの系で観察されている (Fig. 2.2.2(a)) . この場合には界面は整合しており、無機エピタキシーの場合に提案されたpseudomorphismに対応する。したがって、このような格子整合性が界面の安定化に寄与していると思われる。これに対して、1-D registryでは、有機結晶格子のある一つの基本単位並進ベクトルで関係づけられた全ての有機結晶格子点が基板上の等価な位置にある場合である (Fig. 2.2.2(b)) . Fig. 2.2.2(b)の例でいえば、有機結晶格子の基本単位並進ベクトルの一つである \mathbf{a} が、基板格子ベクトルの一つに一致するため、 $n\mathbf{b}, n\mathbf{b}+\mathbf{a}, n\mathbf{b}+2\mathbf{a}, n\mathbf{b}+3\mathbf{a}, \dots$ (n は整数) で表される各格子点は、基板上で等価な位置になる。1-D registryは、Ag(111)面上での*n*-heptane (Fig. 2.2.2(a)) やCu(100)面上でのglycineの場合などに見られる。このような配向関係が界面構造の安定化にどのように寄与しているかは不明である。最後の場合 (not in registry) は特別な格子整合が見られなかった場合である。この場合にもエピタキシーが生じているが、何が配向を決めているかについては不明である。

この分類では、必ずしも格子整合性と界面安定性との関係が明確にされていないが、少なくとも有機物の場合にもpseudomorphismによって界面が安定化される場合があることは確かなように思われる。Somorjaiらの研究以降にも、反射高速電子線回折法 (reflection high energy electron diffraction; RHEED) やTEDなどによる研究からこのようなpseudomorphismの存在が指摘されている[37-39].

2.2.2 有機エピタキシー研究のこれまでの問題点

前節で述べたように、有機エピタキシーの配向性に関しては、成長極初期における1分子ないし数分子からなる結晶核の安定性を重視する立場と、界面の整合性に力点を置く立場とがあり、配向発現要因については必ずしも明確になっていない。

この原因のひとつとして、有機エピタキシャル膜の構造と配向を調べる手段として主に用いられてきたTEM, TED, LEED, RHEED, それぞれの実験手段の制約により、有機エピタキシャル界面の構造が明確にされなかったことが挙げられる。

これらの実験手段では、いずれも加速された電子線を試料に照射する。一般に、有機物は電子線による損傷を受けやすく、電子線を長時間試料に当てることはできない。また、有機物は電気伝導性が低いため電子線照射によって帯電が起こり、これが電子線回折法によるエピタキシャル膜の配向決定の実験精度を制限してしまう。

TEMあるいはTEDは有機薄膜の配向性を決定できる最も簡便な方法の一つである。しかし電子線を透過させるために非常に薄い試料が必要となるため、多くの場合、作製した有機薄膜を基板から剥離して観察していた。それ故、TEMあるいはTEDによって真の界面構造を明らかにすることは非常に困難であった。これに対して、Isodaらは界面構造を決める試みとして、高分解能電子顕微鏡法(HREM)を用いた有機二層薄膜のエピタキシャル界面の構造解析を行っている[40-41]. しかし、高分解能電子顕微鏡法は電子線に強い試料に対してのみ適用可能であり、また高分解能の像を得るためには二層のある一つの結晶軸と電子線の入射方位とが一致することが必要となるため、適用できる系が限られる。しかも得られる高分解能像は厚さ方向についての試料の投影となるため、得られた像の解釈には慎重さが要求される。界面構造のみを調べるためには、界面構造に対応する有機単分子層膜を作製し、これを観察すれば良いが、透過型電子顕微鏡では、電子線照射損傷等の問題などから、構造と配向を同時に精度良く明らかにすることは、多くの場合、非常に困難である。

これに対して、LEEDやRHEEDは表面構造解析に大きな威力を発揮することが知られており、特に、有機単分子層膜に対しても、基板との配向関係を決定することが可能である。ただし、TEM, TEDと同様に電子線による照射損傷や帯電などの問題から、これが有機薄膜結晶の配向決定精度を制限している。また、電子線の多重散乱や回折強度測定上の問題などから、これらの方法を用いて有機薄膜の結晶構造を直接、決定することは容易ではない。したがって、多くの場合、分子形状などを基に、分子配列が推定されてきたにすぎない。と同時に、分子が基板表面上のどの位置に吸着しているかはこれらの方法では明らかにすることは困難である。

2.3 本研究の目的

このように、これまでの有機エピタキシーの研究においてはエピタキシャル界面における配向と構造の両方を高い精度で明らかにすることが困難であったため、配向性が生じるメカニズムについて必ずしも明らかになったわけではない。それ故、有機エピタキシャル界面の構造と配向の両方を高い精度で決定できる実験手段の開発が待ち望まれていた。1982年にBinnigとRohlerによって開発された走査型トンネル顕微鏡 (STM) [42]はまさにこれを可能にする手段となった。本研究の目的は、これまでに十分には明らかにされてこなかった有機エピタキシャル成長初期に基板表面に形成されるでの単分子層膜の構造と配向を、このSTMにより精密に決定し、有機エピタキシーにおける配向性の発現メカニズムを明らかにすることにある。

STMは、非常に細く尖らせた探針と試料とを約1 nm程度に近づけ、この間に数mVから数Vのバイアス電圧をかけた際に流れるトンネル電流を元に、表面形状あるいは表面電子状態を画像化する顕微鏡である (Fig. 2.3.1)。トンネル電流が一定になるように試料表面に垂直方向 (Z方向) に探針の位置を制御しながら、探針を表面に沿って2次元的に走査して探針のZ方向の変化を画像として得る定電流モード (Fig. 2.3.1(b)) と、探針のZ方向の位置を固定して試料表面を2次元的に走査した時に変化するトンネル電流を画像として得る高さ一定モード (Fig. 2.3.1(c)) により、表面の構造などを調べることができる。

STMはその原理上、試料に電気伝導性が要求されるが、伝導性の基板上に吸着した有機分子を観察することも可能であることが知られている[43-44]。したがって、伝導性基板上に作製された単分子層の有機エピタキシャル薄膜をSTMによって観察することにより、このエピタキシャル薄膜の構造を実空間で明らかにできることが期待される。更には、基板自身のSTM像を参照することにより、エピタキシャル薄膜の配向性をも決定することが可能である。ただし、その配向決定の精度は、通常、STMによる画像取り込みサイズ、そして試料のドリフトなどによって制限され、LEEDやRHEEDと同程度である。しかし、本研究では後に述べるように有機エピタキシャル薄膜に現れる1次元周期的変調コントラストを解析することにより、従来

の方法と比較して約一桁高い精度での配向方位決定ができることを明らかにした。これを用いて配向を決定することにより界面構造がエピタキシーにおける配向性発現とどのように関わっているかを考察することが可能となった。

本論文の第3章で本研究の実験方法を記したのち、第4章において個々の有機分子におけるエピタキシーの実験結果と考察を4節に分けて詳述する。

4.1節では、perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA), 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole (DTPP)及びbis[1,2,5]thiadiazolo-*p*-quinobis (1,3-dithiole) (BTQBT)と呼ばれるの三つの分子のグラファイト基板上でのエピタキシャル薄膜のSTM像に現れる一次元周期的変調コントラストとその解釈、およびこれを利用した薄膜配向の精密決定法について述べる。この方法により従来のLEEDやRHEEDに比べて約一桁高い精度での配向決定が可能となることを示す。これはまた、エピタキシャル界面での特殊な格子整合関係—point-on-line coincidence—の発見をもたらした。4.3節ではこのpoint-on-line coincidenceがエピタキシーにおける配向性発現において本質的な役割を果たしていることを、界面エネルギーの数学的議論から明らかにする。4.4節では、これまでもエピタキシーを説明するために用いられてきたミスフィットという概念をpoint-on-line coincidenceを基に有機エピタキシーの場合に定義し直す。そして、これを用いてbis-1,2,5-thiadiazolo-tetracyano-quinodimethan (BTDA-TCNQ)とbis-1,2,5-selenadiazolo-tetracyano-quinodimethan (BSDA-TCNQ)と呼ばれる二つの分子についてグラファイト基板上での配向の予測を行い、STM観察から明らかにされた配向と比較する。また、先に調べたPTCDA, DTPPとBTQBTの各配向方位についてもこのミスフィットを検討し、この配向予測の有効性を議論する。

point-on-line coincidenceの概念が有機エピタキシーの本質的な部分をよく説明できたが、実際には、DTPPとBTQBTの二つの場合については予測される配向と実際に現れる配向との間に僅かな食違が見られた。これはpoint-on-line coincidenceでは格子のみの整合性を考えていたからで、各格子点に分配される分子の吸着エネルギーに吸着方位依存性が存在することが原因と考えられた。

以上から、有機エピタキシーにおける配向性が界面エネルギーの安定化によって生じていること、特にpoint-on-line coincidenceによる格子整合性が大きな要因であ

り、付加的に分子吸着エネルギーの吸着方位依存性の要因によって決まっていると考えられる。

3 実験

3.1 試料作製

3.1.1 基板結晶

STMによる観察のため、基板には電気伝導性が要求される。そこで本研究では、有機分子をエピタキシャル成長させる基板としてグラファイト(0001)面(劈開面)を用いることとした。グラファイト劈開面は化学的に不活性であり取り扱いが容易であることからSTMで最も観察されている表面の一つとなっており、STMによって大気中でも再現性のある表面原子像を得ることができることから、これを基板として用いることとした。

Fig. 3.1(a)はグラファイト劈開面のSTM像である。グラファイト最表面は2次元単位胞1個あたり6個の炭素原子を含んでいるが、表面第2層以下の原子位置を考慮すると、これら6個の原子位置は、いわゆるAサイトとBサイトの二つに分けることができる。つまり、Aサイトの原子の直下には表面第2層の炭素原子が位置しているが、Bサイト原子の直下には表面第2層の炭素原子は無い(Fig. 3.1(b))。この2種類の原子位置の内、STM像で明るく見えているのは、Bサイトであることが理論的に示されている[45]。

なお、グラファイトにはUnion Carbide社製ZYAグレードのHOPGを用いた。

3.1.2 試料有機分子

STM観察中は探針と試料との間に10 pA ~ 1 nA程度の非常に微少なトンネル電流が流れるが、その電流の殆どは探針の先端数nm²の領域に集中する。そのため、基板表面上に弱く吸着している単一の分子はこの電流によって動いてしまい、観察が困難である。薄膜を形成している場合でも、トンネル電流によって薄膜構造が破壊される可能性がある。したがって、薄膜内の分子をSTMで安定に観察するためには薄膜自体が比較的堅牢な結晶構造を有している方が有利と考えられる。

また有機分子は電気伝導性が低いため、厚い膜(> 1 nm)の試料をSTMで観察

しようとする、探針と薄膜試料とが接触して試料を破壊する可能性がある。もし、薄膜結晶がVolmer-Weber型の成長、すなわち3次元的な島状の結晶核から薄膜結晶が成長するような場合には、局所的にこのような厚い部分が生じるためSTM観察には適さない。そこで、単分子層または2分子層程度の試料を用いることはもちろんであるが、Frank-van der Merwe型ないしStranski-Krastanov型の成長が期待される有機分子を用いることがより賢明な選択である。

以上の観点から、本研究においては次に挙げる5つの有機分子を用いることとした (Fig. 3.2)。

perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA)

1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-*c*]-pyrrole (DTPP)

bis[1,2,5]thiadiazolo-*p*-quinobis (1,3-dithiole) (BTQBT)

bis-1,2,5-thiadiazolo-tetracyano-quinodimethan (BTDA-TCNQ)

bis-1,2,5-selenadiazolo-tetracyano-quinodimethan (BSDA-TCNQ)

これら分子のバルク結晶内ではいずれも水素結合、あるいは分子間の-S...S-, -S...N-といった比較的強い分子間相互作用などにより平面分子同士がシートを形成しており、このシートの積層により結晶が形成されている。例えば、BTQBTでは分子間の-S...S-で強い相互作用が働き、Fig. 3.3に示すようなシート面を形成する。また、これら平面分子の分子面はシート面に対してほぼ平行になっている。そのため、真空蒸着法によりこれら分子の有機薄膜を作製した時に、このシート面および分子面が基板に対して平行になるよう結晶が層状成長することが予想され、このシート構造が分子間相互作用により比較的堅牢であることから、STM観察に適していると考えられる。また、これらのことから初期の結晶成長様式としてはFrank-van der Merwe型又はStranski-Krastanov型のlayer-by-layer成長が期待される。

3.1.3 真空蒸着法

有機薄膜試料は真空蒸着法により作製した。大気中で劈開した基板のHOPGは予め 5×10^{-5} Paの真空中で400°C、1時間加熱脱ガス処理を施した。その後、温度を60°Cに下げたHOPG表面上に、石英坩堝に入れた有機分子を抵抗線加熱により真空

蒸着した。膜厚は、基板と石英坩堝との間に設けたシャッターと、水晶振動子型膜厚モニターによって約0.4 nmにコントロールした。その際の蒸着速度は約1 nm/minである。

3.2 STM観察

作製した試料は大気中に取り出した後、直ちにSTM (WA Technology社製)により大気中で観察した。探針には主にPtIr (90/10%)を用い、一部、PtPd (90/10%)も用いた。走査は定電流モードで行い、1画像 (256 pixel × 256 pixel) を約50秒で取り込んだ。また、得られた画像はMacintoshコンピュータ上でフーリエフィルタリング法によるノイズ逓減、試料ドリフトの補正などの画像処理を施した。

3.3 STMによる配向決定

STMにより有機単分子層膜の配向を決定するには幾つかの方法が用いられる。一つ目は単分子層膜及び基板自身の二つのSTM像からフーリエ変換を利用して配向関係を決定する方法である。単分子層膜直下の基板結晶表面のSTM像を得るためには、単分子層膜のSTM像を得た後にSTMの探針によって単分子層膜構造を破壊し、分子を走査領域の外へ掻き出して基板表面をSTMで直接観察する方法がしばしば用いられる。特に層状物質表面のように分子が物理吸着している場合には、トンネル電流を大きくして試料-探針間の距離を縮め試料表面を何回か走査することにより、容易に膜構造を破壊して基板表面のSTM像を得ることが出来る。ただし、この方法の場合、2回の走査に分けて二つのSTM像を得るため、配向決定精度は試料のドリフトに大きく影響を受けることになる。

このような「破壊法」に対して、非破壊で基板表面のSTM像を得ることが出来る場合もある。有機単分子層膜の場合、試料-探針間のバイアス電圧により基板のみの像が得られる場合と有機分子のみの像が得られる場合があることが知られている[46]。この場合、バイアス電圧が高い時には有機分子の像が得られ、低い時には基板表面の像が得られる。この際、走査中の各サンプリングポイントで毎回バイアス電圧を変化させて1回の走査で二つの像を得ることが出来れば、「破壊法」の場合

に比べて試料ドリフトによる影響を最小限に押さえることが出来、さらに分子が基板表面のどの位置に吸着しているかを決定できる。

しかしこれら「破壊法」, 「非破壊法」のいずれの場合にも配向決定精度は画像取り込みサイズの影響を受ける。通常, STM画像はコンピュータ処理能力の制限などから256ピクセル×256ピクセルあるいは512ピクセル×512ピクセルの画像として記録される。このため原子(分子)分解能の画像を得るためには最大走査領域が限定され, これが配向決定精度を大きく制限することになる。この場合の配向決定精度は0.01nm程度である。

これに対して本研究では, 4.1で詳しく説明するSTM像変調コントラスト解析による配向の精密決定を行った。この方法は, 有機単分子層膜のSTM像にしばしば現れる超周期の変調コントラストが, ある種のモワレと見なせることを利用したものである。特に層状物質表面での有機単分子層膜にはこのような変調コントラストがしばしば現れる。良く知られているようにモワレは二つの格子の僅かな差が拡大して表われたものであり, モワレの周期からこの僅かな差を非常に高い精度で決定することが出来る。これにより, 上述の「破壊法」や「非破壊法」に比して約一桁高い精度での配向決定が可能となった。

4 結果と考察

4.1 STM像変調コントラスト解析による配向精密決定法

ここではPTCDA分子の場合を取り上げ, エピタキシャル膜のSTM像に現れる1次元周期的変調コントラストと, これを利用した薄膜の配向精密決定法について述べる。変調コントラストを用いたこの配向決定法は, LEEDやRHEEDといった従来の表面構造解析手段よりも約一桁高い精度を有し, これにより明らかにされた基板-薄膜間の配向関係は, エピタキシー発現要因を解明する上でたいへん重要な示唆を与えるものである。すなわち, このPTCDA薄膜とグラファイトとの界面においては, 2次元的には不整合であるものの, ある意味で1次元的な格子整合性—point-on-line coincidence—の存在が明らかになった。

4.1.1 PTCDA/グラファイトのSTM像

初めに, グラファイト基板上のPTCDA薄膜についてこれまでに得られた典型的な二つのSTM像をFig. 4.1.1に示す。ここに掲げた二つの像は, いずれもトンネル電流 $I_t = 30$ pA, トンネルバイアス $V = 300$ mV (試料側で正) で得られたものである。図中の矩形は, 約12 nm×19 nmの大きさを持つ2次元PTCDA薄膜の単位胞を示している。PTCDAのバルク結晶には2つの多形構造(α 型, β 型)が知られているが[47-48], いずれもFig. 4.1.2に示した分子パッキングを持つシート構造の積層からなっており, この積層の仕方が互いに異なっている。シート面内の2次元格子の大きさは α 型と β 型についてそれぞれ, 1.1960 nm×1.9887 nm, 1.245 nm×1.930 nmである。したがって, Fig. 4.1.1(a)及び(b)中に示された二つの矩形の大きさは, このバルク結晶のシート面内の単位胞の大きさにほぼ一致している。

分子像のコントラスト自体については本節の後半で述べるが, これら2つの像に共通した特徴として, 超周期の1次元的なコントラスト変調構造が現れていることが挙げられる。一方, その周期と方向はFig. 4.1.1(a)とFig. 4.1.1(b)とで異なり, 図の水平方向(a 軸方向)に沿って見た場合, 周期は, 水平方向の格子定数のそれぞれ

約3倍と約2倍である。本研究で得られた超周期変調コントラストは、Fig. 4.1.1(a)かFig. 4.1.1(b)のいずれかのタイプのみであった。ここでは、これら二つのタイプをそれぞれType I, Type IIと呼ぶことにする。

このような超周期変調コントラストの成因としては、いくつかの可能性が考えられる。一つ目はSTMの探針の影響である。探針の先端に2本以上の突端があるか、もしくは探針先端にごみなどが付着した場合、二つの先端についての像の合成像が現れるために正しい像が得られず、モワレのようなコントラストが生じることが知られている。しかし、変調コントラストが見えている領域から遠く離れたところで探針-試料間に10 V以下のパルス電圧をかけて探針先端のクリーニングを行っても、元の場所で前と同じ変調コントラストが現れる。さらには、探針を交換して測定しても同様の変調コントラストが現れることから、変調コントラストは探針の影響によるものではないことがわかる。

二つ目に考えられるのは、これら二つの変調コントラストが、互いに異なる有機薄膜の構造を反映したものである可能性である。Fig. 4.1.3に示した、より高分解能の像を見るとわかるように、これら二つの構造は単位胞内の分子パッキングに関してほぼ同形である。また、先に述べたように、それぞれの単位胞の大きさもバルクの単位胞とほぼ一致することから、PTCDA薄膜面内の構造は、Fig. 4.1.2に示したバルクでのPTCDAのシート面内の構造とほぼ同じであると結論づけられる。従って、Type Iの変調コントラストを与える有機薄膜の構造は、Type IIを与える構造と大きく異なっているわけではない。

三つ目の可能性は、変調コントラストが基板であるグラファイト自身によってもたらされたもの、とするものである。というのは、グラファイト単独のSTM像にも異常な超周期の変調コントラストが現れることが報告されているからである[49-50]。しかし、この場合には、通常、変調コントラストは2次元かつ六方的なパターンとして現れ、本研究でのPTCDA薄膜のSTM像に見られる1次元的な変調コントラストとは異なる。さらに、PTCDA薄膜に見られる変調コントラストは、トンネル電流を大きくとることにより探針を基板表面に近づけ、分子を探針で引っ搔いて薄膜の構造を壊した後は観察されなくなる。この事実は、1次元かつ周期的変調コ

ントラストの原因がグラファイト自身によるものではないことを示すと同時に、この変調コントラストが、PTCDA分子とグラファイトとの間の何らかの相互作用により現れていることを強く示唆している。

従って、Type IとType IIの2種類の1次元周期的変調コントラストは、PTCDAとグラファイト基板との間の配向関係の相違にもとづく界面構造の相違を示していると考えられる。とすれば、これら2種の超周期しか見出されないことは、PTCDAとグラファイトとの間に特定の配向関係が存在していること、つまり、エピタキシーが生じていることを示しているといえる。実際、グラファイト表面格子のSTM像をレファレンスにしてPTCDA薄膜の配向方位を調べたところ、二つの異なる変調コントラストを示すPTCDA薄膜に対して、それぞれ異なる配向方位が対応していることが確かめられた。特に、Type I (Fig. 4.1.1(a)) の変調コントラストはLudwigらによって既に報告されているもの[51-52]とほぼ同じである。彼らはSTMとLEEDの実験から、グラファイト基板とPTCDA薄膜結晶との配向関係を次のように決定している。

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= 16/3 \mathbf{a}_g - 1/3 \mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b} &= -4 \mathbf{a}_g + 9 \mathbf{b}_g. \end{aligned} \quad (4.1.1)$$

ここで \mathbf{a} , \mathbf{b} はPTCDA薄膜の2次元単位格子ベクトルを、 \mathbf{a}_g , \mathbf{b}_g はグラファイト表面の2次元単位格子ベクトルをそれぞれ示している。(4.1.1)式からわかるように、 $3\mathbf{a}$ 離れたグラファイト上の点はPTCDA薄膜格子にとって等価な位置となり、 \mathbf{b} 離れた点もやはり等価な位置であることがわかる。つまり、この場合、完全に整合した2次元界面が形成されている。この関係により、PTCDAのSTM像には a 軸方向に沿って3倍周期の変調コントラストが生じていると彼らは考えた。そして、このような3倍のユニットをとることによって整合界面が形成されることが、エピタキシーにとって重要であると結論づけている。

しかし、Fig. 4.1.1(a)に示したType IのSTM像を詳細に見てみると、1次元周期的変調コントラストの周期は、 a 軸に沿った方向について僅かに $3a$ からずれていることがわかる。また、(4.1.1)式の配向関係が実現されているならば、変調コントラスト縞はPTCDAの b 軸に沿って平行に走っているはずであるが、Fig. 4.1.1(a)では b 軸から僅かに a 軸方向に傾いている。このことは、変調コントラストが界面の整合性を反映し

たものではないか、あるいは(4.1.1)式で示された配向関係が完全には正しくないことを示すものである。

LudwigらはSTM以外にLEEDによっても(4.1.1)式で示された配向関係を確かめていること、また一方で、LEEDによる配向決定精度が小数一桁程度であることを考慮すると、ここでの食い違いは、(4.1.1)式で表された格子整合関係が完全には正しくないことを示していると考えるのが妥当であろう。これはまた一方で、この変調コントラストが基板表面での分子とグラファイト格子との位置関係を反映したある種のモワレとして解釈できることを示していると言える。よく知られているように、モワレは二つの格子の周期の僅かな差を拡大して可視化するので、Fig. 4.1.1に現れたモワレを詳細に解析することにより、PTCDA薄膜の配向方位をより精密に決定できる。これについては4.1.2節で詳しく取り扱い、PTCDAの二つの配向方位を精密に決定するが、その前にPTCDAのSTM像に見られる他のいくつかの特徴について触れておく。

PTCDAのSTM像には、1次元周期的変調コントラストだけでなく、いくつかの興味深い特徴が見られた。PTCDAの2次元格子の単位胞内には二つの分子が含まれているが(Fig. 4.1.2)、Fig. 4.1.1やFig. 4.1.3では、これら二つの分子像のコントラストが異なっていることがわかる。すなわち、Fig. 4.1.3に示した単位胞の中の分子のうち、図示した単位胞の隅に位置している分子の方が、単位胞の中心に位置している分子よりも明るく見えている。Fig. 4.1.4での単位胞の隅に位置する分子と、中心に位置する分子のベンゼン環の向きを、グラファイトのベンゼン環の向きと比較してみると、単位胞の隅に位置する明るく見えている分子の向きの方が、中心に位置している分子の向きよりもグラファイトのベンゼンの向きに近いことがわかる。このことは、分子の吸着方位によるグラファイトとの電子状態の混合の度合いがSTM分子像形成に大きな役割を果たしていると考えられる。

また、個々の分子内のコントラストに着目すると、PTCDA分子は、粗く言えばいずれも“8の字型”に見える。この1分子内のコントラストは、STMのバイアス電圧を(極性も含めて)変化させても基本的には変わらなかった。ただし、PTCDAの膜厚が単分子層であるときには、バイアス電圧を低く(<500 mV)すると基板の

グラファイトと共に分子を観察することができた(Fig. 4.1.4)。液晶分子のSTM像では低バイアス時に分子が完全に見えなくなり、基板であるグラファイトの像のみが得られることが知られているが[46]、PTCDAの場合には、Fig. 4.1.4(a)に見られるように単位胞の隅に位置する分子は依然として観察されていることが注目に値する。

Fig. 4.1.4(b)は、Fig. 4.1.4(a)の一部を拡大してPTCDAの分子構造を重ねて描いたものであるが、これを見るとわかるように、分子内の炭素のうち、水素が結合している外側の炭素の部分が特に明るく見えていることがわかる。これをPTCDAの分子軌道計算をした結果(Fig. 4.1.5)と比較してみると、この特徴はPTCDAの最低非占有分子軌道(LUMO)の形に良く似ていることがわかる。このことから、グラファイト基板上でのPTCDA分子のSTM像は、主としてPTCDAのLUMOに由来する表面電子状態を観察していると推察される。これはPTCDAがアクセプター性の分子であることに対応していると考えられる。すなわち、PTCDAの最高占有分子軌道(HOMO)及びLUMOと、基板グラファイトのフェルミ準位の位置関係を考えると、分子のアクセプター性を反映して、HOMOよりもLUMOの方がグラファイトのフェルミ準位に近づき、フェルミ準位近傍の電子をPTCDAが受け取りやすくなるような位置関係が実現されていると考えられる(Fig. 4.1.6)。この時のフェルミ準位に近づいてグラファイトの電子状態とPTCDAのLUMOが混合してできる表面近傍の電子準位がSTMにおけるトンネル過程に効いているとすれば、先に示したSTM像における分子の特徴が理解できる。

4.1.2 STM像変調コントラストの解析

前節で見たように、PTCDAのエピタキシャル薄膜のSTM像には、非常に特徴的な1次元かつ周期的な変調コントラストが現れる。これは、基板格子上でのPTCDA分子位置を反映した一種のモワレと考えられる。

Fig. 4.1.7に、2次元系における典型的なモワレのシミュレーションの例を示す。ここで、図中の黒丸の大きさは2種類の格子間の格子点の近接の度合いを示しており、一方の格子点に対して他方の格子点の位置が近いほど、黒丸は大きくなっている。一般に、2次元系でのモワレはFig. 4.1.7(a)のように2次元的な超格子として現

れるが、先のSTM像で見られたものはFig.4.1.7(b)のような1次元的な超周期コントラストである。これは、基板格子と有機薄膜格子とが、ある特殊な配向関係にあることを意味している。以下では、2次元系界面においてPTCDAのSTM像に見られた1次元のかつ周期的変調コントラストが生じるための条件を考察する。

先のPTCDAのSTM像に見られた変調コントラストをモワレパターンとして解釈するためには、次のような簡単な仮定を用いればよい。すなわち、各有機分子のSTM像コントラストは分子中心と最近接基板格子点との近さに比例する、と考えればよい。このことは、変調コントラスト、すなわちモワレパターンが次の式で定義される「ずれベクトル(discrepancy vectors) $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ (Fig.4.1.8)によって決まることを意味している。

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= i\mathbf{a}_g + j\mathbf{b}_g + \Delta\mathbf{a}, \\ \mathbf{b} &= k\mathbf{a}_g + l\mathbf{b}_g + \Delta\mathbf{b}.\end{aligned}\quad (4.1.2)$$

ここで、 \mathbf{a} , \mathbf{b} は有機薄膜の2次元単位格子ベクトルを表し、 \mathbf{a}_g , \mathbf{b}_g はグラファイト基板表面の2次元単位格子ベクトルを表す。また、 $i\mathbf{a}_g + j\mathbf{b}_g$, $k\mathbf{a}_g + l\mathbf{b}_g$ はそれぞれベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} の終点に対する最近接基板格子点の位置ベクトルを表す。モワレパターンはこの $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ のみによって決まることから、同一の $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ を持つ配向関係に現れるモワレパターンは同一となる。すなわち、(4.1.2)式で表された配向関係を持つ有機薄膜に現れるモワレパターンと次式で表された配向関係において現れるモワレパターンとは、有機薄膜格子内の座標を基準にして見る限りにおいて同一である。

$$\begin{aligned}\mathbf{a}' &= \mathbf{a}_g + \Delta\mathbf{a}, \\ \mathbf{b}' &= \mathbf{b}_g + \Delta\mathbf{b}.\end{aligned}\quad (4.1.3)$$

したがって、モワレパターンの解析においては、(4.1.2)式の代わりに(4.1.3)式で表された単位格子ベクトル \mathbf{a}' , \mathbf{b}' を持つ縮約された格子(reduced lattice)を考察すれば十分である。以下では、この縮約された格子について、Fig. 4.1.7(b)のような1次元的なパターンが生じるための $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ についての条件を求める。

まず初めに、次式で定義される1次変換 T を考える。

$$\begin{aligned}T\mathbf{a}_g &= \mathbf{a}' = \mathbf{a}_g + \Delta\mathbf{a}, \\ T\mathbf{b}_g &= \mathbf{b}' = \mathbf{b}_g + \Delta\mathbf{b}.\end{aligned}\quad (4.1.4)$$

T は基板単位格子ベクトル \mathbf{a}_g , \mathbf{b}_g をそれぞれ有機薄膜単位格子ベクトル \mathbf{a}' , \mathbf{b}' に写す1次変換である。(4.1.3)式で表される配向関係から生じるモワレパターンの超格子点 \mathbf{r}_M (Fig. 4.1.7参照)は、この T を用いると

$$\mathbf{r}_M - T^{-1}\mathbf{r}_M = m\mathbf{a}_g + n\mathbf{b}_g \quad (m, n \text{は整数}) \quad (4.1.5)$$

を満足する \mathbf{r}_M として求めることができる[53]。

もし、 $\det(E - T^{-1}) \neq 0$ であるならば、すべての整数の組 (m, n) に対して \mathbf{r}_M が存在し、Fig. 4.1.7(a)に示したような2次元的なモワレパターンとなる。したがって、1次元的なモワレパターンが生じるためには $\det(E - T^{-1}) = 0$ という条件が必要である。

今、1次変換 T は互いに1次独立な2つのベクトル \mathbf{a}_g , \mathbf{b}_g をやはり互いに1次独立なベクトル \mathbf{a}' , \mathbf{b}' にそれぞれ写すため、1次変換の性質から $\det T \neq 0$ でなければならない。これより、条件 $\det(E - T^{-1}) = 0$ は $\det(T - E) = 0$ と同値となる。またこの条件 $\det(T - E) = 0$ は、(4.1.4)式を考慮すると、 $\Delta\mathbf{a}$ が $\Delta\mathbf{b}$ に平行という条件($\Delta\mathbf{a} \parallel \Delta\mathbf{b}$)と同値であることがわかる。なぜなら、(4.1.4)式を変形すると、

$$\begin{aligned}(T - E)\mathbf{a}_g &= \Delta\mathbf{a}, \\ (T - E)\mathbf{b}_g &= \Delta\mathbf{b},\end{aligned}\quad (4.1.6)$$

となり、1次変換の性質から $\det(T - E) = 0$ ならば $\Delta\mathbf{a} \parallel \Delta\mathbf{b}$ でなければならないし、逆に $\Delta\mathbf{a} \parallel \Delta\mathbf{b}$ ならば \mathbf{a}_g と \mathbf{b}_g が互いに1次独立であることから $\det(T - E) = 0$ でなければならないからである。したがって、ここまでの議論から、1次元的なモワレパターンが生じるためには $\Delta\mathbf{a} \parallel \Delta\mathbf{b}$ が成り立つことが必要であることが分かった。

今、 $\Delta\mathbf{a}$ と $\Delta\mathbf{b}$ を \mathbf{a}_g と \mathbf{b}_g との線形結合により

$$\begin{aligned}\Delta\mathbf{a} &= p\mathbf{a}_g + q\mathbf{b}_g, \\ \Delta\mathbf{b} &= r\mathbf{a}_g + s\mathbf{b}_g,\end{aligned}\quad (4.1.7)$$

と表したとすると、 $\Delta\mathbf{a} \parallel \Delta\mathbf{b}$ という条件は

$$ps - qr = 0 \quad (4.1.8)$$

とも表せることが分かる。これを確かめるためには、 $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ を3次元のベクトルと見なして、 $\Delta\mathbf{a} \parallel \Delta\mathbf{b} \Leftrightarrow \Delta\mathbf{a} \times \Delta\mathbf{b} = 0$ であることを用いれば良い。

次に、1次元的なモワレパターンの周期性と方向を考察する。1次元モワレ線のうち原点を通るものは、(4.1.5)式で $m = n = 0$ と置いたものに対応するので、モワレ線

の方向ベクトル $\mathbf{r}_{//}$ は

$$\mathbf{r}_{//} - T^{-1}\mathbf{r}_{//} = 0 \quad (\Leftrightarrow T\mathbf{r}_{//} - \mathbf{r}_{//} = 0) \quad (4.1.9)$$

によって求めることができる。(4.1.9)式から、 $r\mathbf{a}_g - p\mathbf{b}_g$ と $r\mathbf{a}' - p\mathbf{b}'$ ($p=r=0$ の時は、 $s\mathbf{a}_g - q\mathbf{b}_g$ と $s\mathbf{a}' - q\mathbf{b}'$)の両ベクトルが1次元モワレ線方向を表すベクトル $\mathbf{r}_{//}$ であることが確かめられる。したがって、原点を通る1次元モワレ線を表す式は、グラファイト基板格子座標 $((x, y); x\mathbf{a}_g + y\mathbf{b}_g)$ においても有機薄膜格子座標 $((x, y); x\mathbf{a} + y\mathbf{b})$ においても $px + ry = 0$ (もしくは、 $qx + sy = 0$)となる。

有機薄膜の2次元単位格子 \mathbf{a}' , \mathbf{b}' 軸方向に沿っての1次元モワレ線の周期性を調べるために、(4.1.5)式において $\mathbf{r}_M = \lambda_a \mathbf{a}'$, 又は $\mathbf{r}_M = \lambda_b \mathbf{b}'$ と置き換える。すると、(4.1.5)式を満たすような λ_a , λ_b が存在するためには、換言すれば、1次元モワレパターンが周期的であるためには、

$$\lambda_a = m/p = n/q \quad (4.1.10)$$

すなわち、

$$pn - qm = 0 \quad (4.1.11)$$

が成立していなければならない。この条件が成立する時、 $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ は

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{a} &= (m\mathbf{a}_g + n\mathbf{b}_g)/\lambda_a, \\ \Delta\mathbf{b} &= (m\mathbf{a}_g + n\mathbf{b}_g)/\lambda_b, \end{aligned} \quad (4.1.12)$$

と書けることが分かる。ここでも m と n とが互いに素であるならば、 $|\lambda_a|$ と $|\lambda_b|$ は有機薄膜格子の \mathbf{a}' , \mathbf{b}' それぞれの方向に沿っての1次元モワレ線の周期となる。また、原点を通るモワレ線の直線の方程式 $px + ry = 0$ (もしくは、 $qx + sy = 0$)は

$$\lambda_b x + \lambda_a y = 0 \quad (4.1.13)$$

と書けることも分かる。

ここで $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ についての条件式(4.1.12)の幾何学的意味を考えることにする。Fig. 4.1.9(a)に示すように、2次元格子における (h, k) 線 (3次元格子における (hkl) 面に対応するもの)の方向ベクトル \mathbf{l} は

$$\mathbf{l} = \mathbf{a}_g/h - \mathbf{b}_g/k \propto k\mathbf{a}_g - h\mathbf{b}_g \quad (4.1.14)$$

と書けることから、(4.1.12)式は次のような幾何学的意味を持っている。

$$\Delta\mathbf{a} // \Delta\mathbf{b} // \text{基板格子の}(n, \bar{m}) \text{線} \quad (4.1.15)$$

これはまた、 $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ が有機薄膜格子ベクトル \mathbf{a}' , \mathbf{b}' の最近接基板格子点からのずれを表すベクトルであることを考慮すると、Fig. 4.1.9(b)から明らかのように、位置ベクトル \mathbf{a}' , \mathbf{b}' の終点が基板格子の (n, \bar{m}) 線上に乗っていることを意味している。この時、(両格子の原点を一致させて考えた場合) \mathbf{a}' , \mathbf{b}' だけでなく全ての有機薄膜格子の格子ベクトル $m\mathbf{a}' + n\mathbf{b}'$ の終点、すなわち、全ての有機薄膜格子点が基板格子の (n, \bar{m}) 線上に位置していることを意味している。

ここまでは、縮約された有機薄膜格子 \mathbf{a}' , \mathbf{b}' について考えてきたが、もともとの格子 \mathbf{a} , \mathbf{b} についても全く同様であり、結局、全ての有機薄膜格子点が基板格子のある (hk) 線上に乗っている時にのみ、1次元かつ周期的なモワレパターンが生じることになる。したがって、STM像での1次元周期的変調コントラストの出現は、このような特殊な格子整合関係があることを意味していることが明らかになった。

4.1.3 配向関係の精密決定

基板結晶と有機薄膜との配向関係を決定するには、通常、基板格子と有機薄膜格子の2つのSTM像をフーリエ変換して得られるそれぞれの逆格子を用いるのが簡便である。つまり、基板の逆格子と有機薄膜の逆格子との位置関係から、実空間における有機薄膜の配向を決定することができる。しかし、この方法では、2つの像を得る際の試料ドリフト、そして取り込み画像サイズによって配向決定の精度が制限されてしまい、その精度は約1%である。

前節に述べたように、STM像に現れる1次元周期的変調コントラストは、ある種のモワレパターンと考えられる。よく知られているように、モワレは2つの格子の差 $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ を拡大して表しているものと考えられ、これを利用することにより配向を精密に決定できる。特に1次元かつ周期的なモワレが生じることは基板と有機薄膜格子との間に特別な配向関係があることを示しているため、この性質を利用すれば、より配向を精密に決定できる。

配向関係を決定するためには、(4.1.2)式において、薄膜格子ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} に対する終点の最近接基板格子点の位置ベクトル $i\mathbf{a}_g + j\mathbf{b}_g$, $k\mathbf{a}_g + l\mathbf{b}_g$, そして「ずれベクトル」 $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ を決める必要がある。 $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ は(4.1.12)式のように表されることから、

(4.1.12)式内の m, n , すなわち有機薄膜格子点に乗っている基板格子の $(n \bar{m})$ 線, そして1次元周期的変調コントラストの a, b 方向に沿っての周期 λ_a, λ_b を決めなければならぬ. このうち, $i\mathbf{a}_g + j\mathbf{b}_g, k\mathbf{a}_g + l\mathbf{b}_g$, そして m, n は, これまでのフーリエ変換を利用した配向決定法を用いて決めることができる. また λ_a, λ_b はSTM像の変調コントラストの周期から直接測ることができ, その符号は変調コントラストの方向を示す直線の式(4.1.13)を考慮することにより決めることができる.

以上から配向決定に必要な全ての値が求まり, 従来のフーリエ変換のみを利用した場合よりも精確に配向関係を決定できる. この方法により決定されたPTCDAの配向関係は, Type IIについては (Fig. 4.1.10(a))

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= 5.32\mathbf{a}_g - 0.32\mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b} &= -4.02\mathbf{a}_g + 9.02\mathbf{b}_g, \end{aligned} \quad (4.1.16)$$

また, Type IIIについては (Fig. 4.1.10(b))

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= 5.46\mathbf{a}_g - 1.00\mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b} &= -3.14\mathbf{a}_g + 9.00\mathbf{b}_g, \end{aligned} \quad (4.1.17)$$

である. このうちType IIについては, Ludwigらによって決定された配向関係(4.1.1)式と比較すると, \mathbf{a}, \mathbf{b} いずれについてもほんの少しだけ完全な整合からずれている. 特に, (4.1.16)式の配向関係では, $3a$ あるいは b 離れた2点は完全には等価な点になっていないことがわかる. これから明らかなように, PTCDA/グラファイト界面は通常の意味での2次元的な界面の整合性は無いと言える. しかし, (4.1.16)式の配向関係は, グラファイトの単位格子ベクトルを $\mathbf{a}'_g = \mathbf{b}_g, \mathbf{b}'_g = \mathbf{b}_g - \mathbf{a}_g$ と取り直して

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= 5.00\mathbf{a}'_g - 5.32\mathbf{b}'_g, \\ \mathbf{b} &= 5.00\mathbf{a}'_g + 4.02\mathbf{b}'_g, \end{aligned} \quad (4.1.18)$$

と表すと明瞭になるように, \mathbf{a}'_g の係数が共に整数となり, 同様にType IIでも \mathbf{b}'_g の係数が整数となることから, 特徴的な配向関係にあることがわかる. 実は次節で述べるように, \mathbf{a}'_g (もしくは \mathbf{b}'_g) の係数が整数値を取ることはグラファイト上での有機エピタキシーでの大きな特徴であり, これまでに述べたモワレパターンの詳細な解析によって初めて明らかになったものである.

係数の整数性の図形的な意味は, Fig. 4.1.10から明らかであろう. すなわち, \mathbf{a}_g

(もしくは \mathbf{b}'_g) の係数のみが整数となっていることは, PTCDAの格子点に乗っている基板の (hk) 線が, $(0, 1)$ 線 (もしくはこれと等価な線) であることを示している. ここでは, このような特殊な格子整合のことをpoint-on-line coincidenceと呼ぶことにする. Type I, Type IIいずれの場合もpoint-on-line coincidenceが界面で生じていることから, point-on-line coincidenceがPTCDAのエピタキシャル方位を安定化させる上で, 重要な寄与をしていることが推察される.

最後に, グラファイト上でのPTCDAの2次元格子定数・単位胞面積を, バルクでの構造と比較してTable 4.1.1にまとめておく. バルクの結晶には α 型と β 型の二つの多形があることが知られているが, シート面内のパッキングがほぼ同じであることを反映して, そのシート面内での格子定数の差は僅かである. グラファイト上での格子定数も, このバルクの値, 特に β 型の構造の格子定数に近いことが分かるが, 完全には一致していない. Type Iの構造では, a 軸と b 軸とのなす角が 90.0 度からずれており, 恐らく, 基板とのpoint-on-line coincidenceによる整合性を保つために格子がバルクの構造から歪んだものと思われる.

4.2 Point-on-line coincidence

4.1では、PTCDAとグラファイトとの界面に特殊な格子整合 (point-on-line coincidence) が生じていることを明らかにした。そして、Type I, Type IIのいずれの場合にも point-on-line coincidenceが界面で生じていることから、point-on-line coincidenceがPTCDAのエピタキシャル方位を安定化させる上で、重要な寄与をしていることが推察された。point-on-line coincidenceの界面安定化への寄与については、4.3節で議論することとし、本節では、PTCDA以外のDTPP, BTQBTの二つの分子についても point-on-line coincidenceが成り立つことを明らかにし、有機/グラファイト界面において、point-on-line coincidenceが、一般的に現れる格子整合様式であることを示す。

4.2.1 DTPP/グラファイト

Fig. 4.2.1にDTPP[54-59]のSTM像を示す。この像においてもPTCDAの場合と同様に個々の分子像上に超周期の1次元かつ周期的な変調コントラストが重畳して現れている。これまでに観察された変調コントラストの周期と方向はFig. 4.2.1(a)に示した1種類のみであり、これはDTPPがグラファイト基板上で(等価なものを除き)ただ一つのエピタキシャル配向方位を持って成長していることを示している。この変調コントラストを解析した結果、Fig. 4.2.1中に示す単位胞について、DTPP格子 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} はグラファイト格子 \mathbf{a}_g 、 \mathbf{b}_g に対して次のような配向関係にあることがわかった。

$$\begin{aligned}\mathbf{a} &= 6.00\mathbf{a}_g - 0.85\mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b} &= -1.00\mathbf{a}_g + 3.68\mathbf{b}_g.\end{aligned}\quad (4.2.1)$$

ここでも実験精度内で \mathbf{a}_g の係数は整数値となっていて、この配向関係を図示したFig. 4.2.2を見ても分かるように、DTPPの全ての格子点は基板格子の(0, 1)線上に位置している。すなわち、グラファイト基板上のDTPPにおいてもPTCDAの場合と同様に、その界面においてpoint-on-line coincidenceが生じていることが分かる。

(4.2.1)式で表された配向関係について、DTPPの2次元格子定数は $a = 1.381$ nm, $b = 0.809$ nm, $\Gamma = 82.8^\circ$ となる。DTPPのバルクの結晶構造についてはこれまでに3種類

の多形が報告されており、このうちFig. 4.2.3に示すType III結晶構造[59]の ac 面について2次元擬単位胞を考えると、その格子定数は $a' = 1.3353$ nm, $b' = 0.7935$ nm, $\Gamma' = 83.66^\circ$ となる。この ac 面はDTPP分子の分子面がほぼ平行に配列した面である。これはSTMで観察されたグラファイト基板上での2次元単位格子の大きさにほぼ一致する。また、より高分解能のSTM像を示したFig. 4.2.1(b)において、コントラストが明るく見えている部分がDTPP分子内の硫黄原子に対応していると仮定すると、そこに示されている分子の充填様式はType IIIの構造と一致する。したがって、グラファイト基板上でのDTPPエピタキシャル薄膜の結晶構造は、これまでに報告されている構造のうち、Type IIIの構造と同型であると結論づけられる。

Type IIIの結晶構造はDTPPの3つの多形構造の中で、唯一、分子間の水素結合-NH \cdots S-によりシート構造となっており、DTPPの分子面はこのシート面(ac 面)に対して平行になっている。STMにより明らかにされた配向関係は、このシート面が基板表面に対して平行になっていることを示している。したがってDTPPの分子面が基板に対して平行に成長することで、DTPP/グラファイトの界面安定化に寄与してType IIIの結晶構造がグラファイト基板上で生じたと考えられる。ただし、グラファイト基板上での格子定数がType IIIのそれと僅かだけ異なっており、これは界面において単にバルクと同じ分子充填面が形成されているのではなく、基板とのpoint-on-line coincidenceを実現するために格子が僅かに歪み、界面をより安定化させるためであると考えられる。

4.2.2 BTQBT/グラファイト

もう一つの例としてグラファイト基板上でのBTQBT[60-63]のエピタキシーについて述べる。BTQBTのSTM像をFig. 4.2.4(a)に示す。この像においても、PTCDA, DTPPと同様に1次元かつ周期的変調コントラストが像中に現れていることがわかる。これまでに観察された変調コントラストの周期と方向はいずれもFig. 4.2.4(a)に見られるものと同じであったことから、BTQBTはグラファイト基板上で(等価なものを除き)ただ一つの配向を持ってエピタキシャル成長していることがわかる。

変調コントラストを解析するためにBTQBTの a 軸と b 軸をFig. 4.2.4(a)のように取

ると、BTQBTとグラファイトとの配向関係は次式で表されることがわかった。

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= 5.06\mathbf{a}_g - 2.00\mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b} &= 2.33\mathbf{a}_g + 3.00\mathbf{b}_g. \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

ここでやはり \mathbf{b}_g の係数が整数と見なすことができ、界面においてpoint-on-line coincidenceが実現していることが分かる。BTQBTのバルクでの結晶構造はFig. 4.2.5に示したように-S...S-を通した比較的強い分子間相互作用によりシート構造を形成し、BTQBTの分子面はこのシート面に対して約5°傾いている。互いに隣り合う3つのBTQBT分子は1.119 nm, 1.092 nm, 1.092 nmを三辺とする三角形を構成することになるが、(4.2.2)式で示されたBTQBT単層膜格子においては $|\mathbf{a}| = 1.084$ nm, $|\mathbf{b}| = 1.137$ nm, $|\mathbf{a} - \mathbf{b}| = 1.065$ nmとなっている。これにより、この格子はバルク結晶のシート面とほぼ同一のものであることがわかる。実際に、Fig. 4.2.4(b)に示した高分解能のSTM像に見られるように薄膜内でのBTQBTのパッキングはFig. 4.2.5に示したバルクの構造と同じであることがわかる。STM像をバルクシート構造の結晶学的な関係をつけるのはBTQBTの充填が六方晶的であるので簡単ではない。三角形の各辺の長さを単純に比較すると、バルクでの1.119 nm, 1.092 nm, 1.092 nmは単層膜格子での $|\mathbf{b}| = 1.137$ nm, $|\mathbf{a}| = 1.084$ nm, $|\mathbf{a} - \mathbf{b}| = 1.065$ nmに対応していると考えられる。更に、Fig. 4.2.6のSTM像に見られるようなBTQBT薄膜結晶のエッジは \mathbf{a} または $\mathbf{a} - \mathbf{b}$ 方向に沿って現れて、これがほぼ等価な方向であることが推察できる。BTQBT分子の形とバルクの結晶構造とを考えると、このような直線のエッジはシート構造の単位胞の対角線方向に平行に走ると考えられる。したがって、 $|\mathbf{a}| = 1.084$ nm, $|\mathbf{a} - \mathbf{b}| = 1.065$ nmはバルクにおける1.092 nmに対応し、 $|\mathbf{b}| = 1.137$ nmは1.119 nmに対応することが結論づけられる。

ここでBTQBT薄膜の単位格子ベクトルを $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a} - \mathbf{b}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$ と取り直すとちょうどバルクの構造の単位格子に対応させることができ、この場合の配向関係は

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= 7.79\mathbf{a}_g - 7.00\mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b}' &= 2.33\mathbf{a}_g + 3.00\mathbf{b}_g. \end{aligned} \quad (4.2.3)$$

と表すことができる。この時の格子定数は $a' = 1.824$ nm, $b' = 1.137$ nm, $\Gamma = 88.9^\circ$ であり、これらはバルクにおけるシート面の2次元格子定数 $a = 1.87567$ nm, $b = 1.11910$

nm $\Gamma = 90^\circ$ と僅かだけ異なっているが、グラファイト基板上での構造は基本的にはバルクの構造と同じといえる。

BTQBTのグラファイト基板上での配向関係をFig. 4.2.7に示す。(4.1.22)式からもわかるように全ての格子点、すなわちBTQBT分子は基板格子の a 軸と平行な格子線上に位置していることがわかる。このような格子整合性を持ったために単分子層膜の単位胞はバルク結晶のものから少し歪んでいることになる。したがって、BTQBTもPTCDA, DTPPと同様に界面においてpoint-on-line coincidenceが生じていることが明らかになった。

4.2.3 まとめ

これまでの結果から、グラファイト基板上のPTCDA, DTPP, BTQBTのいずれのSTM像にも1次元かつ周期的コントラスト変調構造が見られ、これがFig. 4.1.11に示されたある種の格子整合関係の存在を示していることを明らかにした。また、これを用いてエピタキシャル配向関係を精密に決定する方法を定式化し各配向関係を求めた結果、いずれも界面においてpoint-on-line coincidenceが生じていることが明らかになった。すなわち、各界面は有機薄膜格子の全ての格子点が基板格子の(0, 1)線（若しくはこれと等価な格子線）上に位置しているような関係にあることが分かった。Table 4.2.1に、これまでに得られた配向関係をまとめる。このTable内では配向関係を行列表示により示している。行列表示では

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= p\mathbf{a}_g + q\mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b} &= r\mathbf{a}_g + s\mathbf{b}_g, \end{aligned} \quad (4.2.4)$$

で示される配向関係は

$$\begin{vmatrix} p & q \\ r & s \end{vmatrix} \quad (4.2.5)$$

で表される。

Table 4.2.1から明らかなように、ここで調べた有機薄膜結晶格子とグラファイト格子との間には通常の意味での2次元格子整合性は無い。したがって、これらの界面は不整合であると言える。しかし、どの配向においてもpoint-on-line coincidenceが生じていることから、このような特殊な格子整合関係が界面の安定化

に重大な寄与を与えていると考えられ、これについて次節において詳しく検討する。

4.3 point-on-line coincidenceの安定性

前節で明らかになったように、グラファイト基板上でのPTCDA, DTPP, BTQBTの各薄膜界面においては、特殊な格子整合関係—point-on-line coincidence—が存在していた。この事実から、この整合性を有する界面のエネルギー安定化がこれら有機エピタキシーにおける配向性発現にとって本質的であると考えられる。そこで本節では、薄膜界面の2次元モデルを考察することにより、point-on-line coincidenceが界面の安定化に寄与していることを示す。

ここで用いたモデルは、van der Merweが金属のfcc(111)/bcc(110)エピタキシャル界面に見られるKurjumov-Sachs (KS)方位とNishiyama-Wassermann (NW)方位の安定性を示すのに用いたもの[13-15]とほぼ同じである。ただし、van der Merweのモデルの場合には薄膜を構成する単位が等方的な金属原子であるのに対して、ここで取り扱うモデルでは構成単位が異方性を有する分子である点が異なり、そのような場合でも、界面での格子エネルギーが大きな寄与を持つ点をここでは強調する。

4.3.1 グラファイト基板上有機薄膜の安定配向

有機薄膜/グラファイト界面をモデル化するために、まず一つの有機分子がグラファイト表面上で感じるポテンシャルエネルギー $V(\mathbf{r}, \theta)$ を考える。 \mathbf{r} は基板表面での有機分子の2次元的位置を表す。また、実験的に明らかにされたように、分子は基板に対して常にその分子面を平行に保っているとし、分子の回転自由度としては基板表面内での分子の回転 θ のみを考えることにする。これにより、1分子が感じるポテンシャルエネルギーは2つのパラメータ \mathbf{r}, θ のみに依存することになる。このポテンシャルエネルギーの形は、分子が非等方的な形を有することから、非常に複雑なものになっていると予想されるが、一旦分子の向き θ を固定して考えると、ポテンシャルエネルギーは基板表面格子の周期性を反映したものになるはずである。したがって、ポテンシャルエネルギーは基板グラファイト表面格子の逆格子ベクトル \mathbf{g}_i を用いてフーリエ級数に展開でき、その際のフーリエ係数が、固定した分子の向き θ に依存することになる。今、簡単のために分子は対称中心を持つとすると、

$V(\mathbf{r}, \theta)$ は次のようにフーリエcos級数によって展開できる.

$$V(\mathbf{r}, \theta) = -\sum_i A_i(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r}. \quad (4.3.1)$$

より一般的な場合については次節で取り扱う.

(4.3.1)式を用いると, 有機単分子層薄膜とグラファイト基板との間の界面エネルギーが計算できる. ここでは, 有機薄膜は基板表面上で完全に周期性を保って単分子層膜を形成しているとし, 薄膜内の分子-分子間の相互作用によるエネルギーは無視することにする. また, 簡単のために単純格子を考え, 薄膜内の分子はすべて同じ向きで格子点上に配列していることとする. これらの仮定から, $(2M+1)(2N+1)$ 個の分子より成る単分子層膜の場合の界面エネルギー $E(\theta)$ は次のように計算される.

$$E(\theta) = \sum_{m=-M}^M \sum_{n=-N}^N V(m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + \mathbf{t}, \theta) \quad (4.3.2)$$

$$= -\sum_i A_i(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{t} \frac{\sin(2M+1)\pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}}{\sin \pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}} \cdot \frac{\sin(2N+1)\pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{b}}.$$

$E(\theta)$ は $m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + \mathbf{t}$ で表される位置にいる分子が感じるポテンシャルエネルギーの和として表されている. ここで, \mathbf{t} は薄膜の中心位置と基板格子中心位置とのずれを表し (Fig. 4.3.1), 任意の値を取ることが出来るが, 後の議論で $E(\theta)$ が最小に, すなわち界面が最も安定化するように選ぶことになる. グラファイトの対称性を考慮し, Fig. 4.3.1に示すグラファイト基板表面に対する3つの逆格子ベクトル $\mathbf{g}_{11}, \mathbf{g}_{12}, \mathbf{g}_{13}$ の項だけで $E(\theta)$ を近似すると, (4.3.2)式の一次近似として,

$$E(\theta) = -(2M+1)(2N+1)A_0(\theta) - A_{11}(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{t} \frac{\sin(2M+1)\pi \mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{a}}{\sin \pi \mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{a}} \cdot \frac{\sin(2N+1)\pi \mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{b}} - A_{12}(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{t} \frac{\sin(2M+1)\pi \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{a}}{\sin \pi \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{a}} \cdot \frac{\sin(2N+1)\pi \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{b}} - A_{13}(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{t} \frac{\sin(2M+1)\pi \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{a}}{\sin \pi \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{a}} \cdot \frac{\sin(2N+1)\pi \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{b}}. \quad (4.3.3)$$

が得られる.

(4.3.2), (4.3.3)式は, 3つの寄与から成っていることが分かる. 1つ目は吸着エネルギーの分子方位依存性を表す $A_i(\theta)$ である. グラファイト基板の場合, 特に最初の3つの項 $A_{11}(\theta), A_{12}(\theta), A_{13}(\theta)$ が最も大きな寄与をすると考えている. これらの項の θ 依存性については4.4節において言及することとし, ここではこれらの項が他の $A_i(\theta)$ に比して十分大きな値を持つと仮定するにとどめる. 2つ目の $\cos 2\pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{t}$ は

一種の位相因子と考えられる. \mathbf{t} は任意に選べるため, $E(\theta)$ が出来ただけ小さくなるように選ばばよく, 特に重要な意味を持たない. 3つ目は, 以下に述べる理由から格子整合性を表すものである $\sin(2M+1)\pi x / \sin \pi x$ の項である.

(4.3.3)式に現れる関数 $\sin(2M+1)\pi x / \sin \pi x$ は x が整数の時に最大値 $2M+1$ をとり, それ以外の時には0に近い値をとることが知られている (ただし, $M \gg 1$). したがって, ある θ に対して界面エネルギーが最小となるのは $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{b}, \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{b}, \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{b}$ が全て整数になるときであり, この時の界面エネルギーは

$$E(\theta) = -(2M+1)(2N+1) \times (A_0(\theta) + A_{11}(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{t} + A_{12}(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{t} + A_{13}(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{t}). \quad (4.3.4)$$

となる. ここで, \mathbf{t} は任意の値を取れるので, $E(\theta)$ が最小になるように選ばばよい. 例えば $A_{11}(\theta), A_{12}(\theta), A_{13}(\theta)$ が全て正であれば, \mathbf{t} としては $\mathbf{0}$ をとればよい. ここで, $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{a}$ が整数であるという条件は幾何学的に言うともベクトル \mathbf{a} の終点がベクトル \mathbf{g}_{11} が示す格子線のうちのひとつの上にあることを示している. したがって, $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{a}$ が全て整数であることは, \mathbf{a} ベクトルの終点が, \mathbf{g}_{11} が示す基板格子線上だけでなく, \mathbf{g}_{12} が示す基板格子線上にも, 更には \mathbf{g}_{13} が示す基板格子線上にもものっていることを意味している. つまり, これは \mathbf{a} ベクトルの終点が基板格子点上にあることを意味している. ベクトル \mathbf{b} についての条件も同様であることから $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{b}, \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{b}, \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{b}$ が全て整数になるという条件は, ベクトル \mathbf{a}, \mathbf{b} の終点が全て基板の格子点上に乗っていることを示している (Fig. 4.3.2(a)). このことは, \mathbf{a}, \mathbf{b} だけでなく $m\mathbf{a} + n\mathbf{b}$ で表される全ての薄膜側の格子点が, 基板格子のある格子点上に乗っていることを示している. そこで, このような格子整合関係のことを point-on-point coincidence と呼ぶことにする. Fig. 4.3.2(a)で明らかなように, これは commensurate な整合性がある場合である.

次に, 2番目にエネルギー的に安定な配置を考える. これは, (4.3.3)式から, $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{b}$ (又は $\mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{b}$, もしくは $\mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{b}$)のみが整数である場合である. もし, この時, $\mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_{12} \cdot \mathbf{b}$ も整数であるという条件も課してしまうと, 基板グラファイトの対称性から必然的に $\mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_{13} \cdot \mathbf{b}$ も整数となってしまうため, これは先の最安定の場合と同じになってしまう. そこで, 2番目に安定な配置は $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{b}$ のみが

整数になる場合である。この時の界面エネルギーは

$$E(\theta) = -(2M+1)(2N+1)(A_0(\theta) + A_{11}(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{t}). \quad (4.3.5)$$

となる。この式の $E(\theta)$ を最小にするためには、 $A_{11}(\theta)$ の正負に応じて \mathbf{t} を 0 もしくは $\mathbf{a}/2$ にとればよい。これにより、エネルギーは

$$E(\theta) = -(2M+1)(2N+1)(A_0(\theta) + |A_{11}(\theta)|). \quad (4.3.6)$$

と書ける。 $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_{11} \cdot \mathbf{b}$ が整数になるという条件は、先にも述べたように、ベクトル \mathbf{a} と \mathbf{b} の終点が共に \mathbf{g}_{11} が示す基板格子線上に乗ることを意味している。これはまた、 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} だけでなく全ての有機薄膜の格子点 $m\mathbf{a} + n\mathbf{b}$ がこの \mathbf{g}_{11} が示す基板格子線上に乗ることを意味している。これはまさしく前節でSTMによって観察された point-on-line coincidence の配向関係である (Fig. 4.3.2(b))。したがって、point-on-line coincidence は界面エネルギーの観点からすれば、2番目に安定な配向関係であるといえる。

最後に、特別な格子整合関係が無い場合を考えると、この時の界面エネルギーは次のように書ける。

$$E(\theta) = -(2M+1)(2N+1)A_0(\theta). \quad (4.3.7)$$

この場合のエネルギーは、分子が基板から感じる平均的なポテンシャルエネルギーの寄与のみとなる。したがって、もし $A_0(\theta)$ が分子の基板上での向き θ に強く依存した関数であるならば、この場合、分子の向きによる安定性がエピタキシーを引き起こすことになると思われる。

以上の考察をまとめると、有機薄膜/グラファイト界面の格子整合関係は次の3つの場合に分類することができる。

- (1) point-on-point coincidence
- (2) point-on-line coincidence
- (3) 特別な整合関係が無い場合

界面エネルギーの利得はこの順序で少なくなっていく。したがって、なぜ2番目に安定な界面構造である point-on-line coincidence が現実の系で実現されているかを考える必要がある。

これまでの議論では界面エネルギーは基板と分子との間の相互作用のみを考察してきたが、現実の系では有機薄膜内において分子-分子間相互作用が働いている。

もし point-on-point coincidence を界面で実現しようとする、有機薄膜格子はかなり歪まなければならないのに対し、point-on-point coincidence を実現するためにはほんの僅かだけ歪めれば良い。なぜなら、薄膜格子点を基板格子点に一致させるよりも格子線に一致させる方が幾何学的に容易だからである。それ故、有機薄膜内の歪みを併せて考慮すると、全体としては point-on-point coincidence よりも point-on-line coincidence の方が、より安定になると考えられる。つまり、point-on-point coincidence は有機薄膜の格子をできるだけ歪ませることなく基板との格子整合性による界面エネルギーの利得を得られる配向関係であると言える。

4.3.2 一般の系への拡張

これまでの議論では主にグラファイト基板を取り扱ってきたが、これは容易に一般の系へと拡張することができる。式(4.3.1)では一つの分子が感じるポテンシャルエネルギーをフーリエcos級数に展開したが、一般には、次式のように sin, cos が混ざった形となる。

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}, \theta) &= -\sum_i \{A_i(\theta) \cos 2\pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r} + B_i(\theta) \sin 2\pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r}\} \\ &= -\sum_i C_i(\theta) \cos \{2\pi(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r} + \phi_i)\}. \end{aligned} \quad (4.3.8)$$

$$C_i(\theta) = \sqrt{A_i(\theta)^2 + B_i(\theta)^2}, \quad \tan 2\pi \phi_i = -B_i(\theta)/A_i(\theta). \quad (4.3.9)$$

しかし、上式のように変形できることから、これまでと同様に界面エネルギーが計算でき、次式のようになる。

$$E(\theta) = -\sum_i C_i(\theta) \cos 2\pi(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{t} + \phi_i) \frac{\sin(2M+1)\pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}}{\sin \pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}} \frac{\sin(2N+1)\pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{b}}{\sin \pi \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{b}}. \quad (4.3.10)$$

この式から明らかなように、 $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{b}$ が共に整数であれば \mathbf{g}_i を適当に選ぶことにより $|C_i(\theta)|$ だけエネルギー的に安定化する。したがって、 $|C_i(\theta)|$ が充分大きい値をとるのであれば、 $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{b}$ が共に整数となるような幾何学配置は安定となるであろう。 $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{a}$ と $\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{b}$ が共に整数になるという条件は \mathbf{g}_i が示すある (h, k) 線上にベクトル \mathbf{a} 、 \mathbf{b} の終点が位置することを意味し、これは同時に \mathbf{a} 、 \mathbf{b} だけでなく全ての有機薄膜の格子点 $m\mathbf{a} + n\mathbf{b}$ がこの (h, k) 線上に位置することを意味する。これは、拡張された意味において point-on-line coincidence と言えることができる。グラファイト基板の場合、0次の項を除くと、最初の3項の $|C_i(\theta)|$ が大きいと考えられ、 (h, k) 線は普通、 $(0, 1)$ 線もしく

はこれと等価な線になるが、より一般の場合には他の格子線、例えば(2, 1)線上でもエネルギー的に安定化する可能性がある。これは、より複雑な構造を単位胞内に持つ基板の場合に当てはまるであろう。

4.3.3 point-on-line coincidenceの他の表現方法

前節において、point-on-line coincidenceは、基板格子のある (h, k) 線上に有機薄膜結晶格子の全ての格子点が位置することとして定義することができた。特にグラファイト基板の場合には(0, 1)線、ないしはこれと等価な格子線上への格子点の一致が特徴的であった。ここでは、point-on-line coincidenceの他の数学的表現方法を述べる。これは次節での有機薄膜の配向予測を行う際の基礎になると同時に、電子線回折法などの逆格子空間でのpoint-on-line coincidenceの解釈を容易にする。

Fig. 4.3.3はpoint-on-line coincidenceを図示したものであるが、ここで水平な平行線の組は、基板のある (h, k) 線を表している。ところで、有機薄膜格子の全ての格子点はこの平行線上に位置していることから、この平行線は有機薄膜側から見れば有機薄膜格子のある (h', k') 線と考えることができる (Fig. 4.3.3の例でいえば(1, -9)線)

すなわち、point-on-line coincidenceは基板格子のある (h, k) 線と有機薄膜格子のある (h', k') 線との一致と言うことができる。これはまた、 (h, k) 線と (h', k') 線のそれぞれに対応する面間隔 d_{hk} と $d_{h'k'}$ とが一致していると表現することもできる。これをより便利な形で表現するには逆格子空間での表現を用いるとよい。すなわち、point-on-line coincidenceは (h, k) 線、 (h', k') 線に対応する逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hk} と $\mathbf{g}_{h'k'}$ とが一致すると表現できる。したがって、point-on-line coincidenceを有する界面の電子線回折像を撮影すれば、二つの結晶の逆格子点の内のそれぞれ一つが必ず一致することになる。実際には有機薄膜の厚さ方向への成長と共に構造の緩和が起こる可能性が大きいので単分子層の回折像を撮影する必要がある。

以上をまとめると、point-on-line coincidenceは次の3つの形で表現することができる。

- (1) 有機薄膜格子の全ての格子点が基板格子のある (h, k) 線上に位置する。
- (2) 有機薄膜格子のある (h', k') 線が基板格子のある (h, k) 線に一致する。

- (3) 有機薄膜格子のある逆格子ベクトル \mathbf{g}_{hk} と基板格子のある逆格子ベクトル $\mathbf{g}_{h'k'}$ が一致する。

このうち(2)は次節において配向予測を行う際に重要となる。

4.4 ミスフィットと配向予測

本節ではpoint-on-line coincidenceの考え方を基に、グラファイト基板上での有機エピタキシャル薄膜の配向予測法を提案する。これを用いてBTDA-TCNQとBSDA-TCNQの二つの分子についての配向予測を行い、STM観察から実際に決定された配向方位と比較する。また、これまでに調べてきたPTCDA, DTPP, BTQBTについてのエピタキシャル配向についても、併せて議論する。これにより、point-on-line coincidenceが配向発現に本質的な役割を果たしていることを示すと同時に、point-on-line coincidence以外の要因についても言及する。

4.4.1 ミスフィットの新しい定義

2章で触れたように、有機・無機を問わずエピタキシーを説明する現象論的解釈として、古くからミスフィットという概念が用いられてきた。すなわち、ミスフィットは界面での格子整合性の指標として用いられ、これが小さいほどエピタキシーが起こりやすいと考えられてきた。その定義の簡便さからミスフィットはしばしば配向予測に用いられ、半導体デバイスの開発などにおいては、欠陥の少ないエピタキシャル薄膜を作製する際の材料選択の指針となっている。しかし、特に無機結晶基板上での有機エピタキシーの場合には、有機結晶の格子定数が基板と大きく異なり、また多くの場合、有機結晶は基板と異なる対称性を有するため、ミスフィットをアприオリに定義することは困難であった。それゆえ、有機物の場合に配向を予測することはこれまでほとんど行われてこなかった。

前節で見たように、グラファイト基板上での有機エピタキシーの場合、point-on-line coincidence整合によって安定界面が形成されることが明らかになった。したがって、これを基にすれば、グラファイト基板上での有機物のエピタキシャル方位を予測することも可能となると考えられる。

point-on-line coincidenceに基づけば、グラファイト基板上での有機薄膜のエピタキシーは、その界面においてpoint-on-line coincidenceが生じやすい方位をとると考えられる。配向を予測する簡便な方法の一つは、Fig. 4.4.1に示すようにグラファイト

基板の(0, 1)線の上で、期待される有機薄膜としてバルクの結晶構造から切り出される2次元格子の単位胞を回転させ、できるだけpoint-on-line coincidenceに近くなるような配向方位を見つけることである。しかし、この方法のままではどの程度point-on-line coincidenceに近い配向かを定量的に見積もることはできない。そこで、point-on-line coincidenceの生じやすさを定量的に示すことができる量が望まれる。

このような量は、point-on-line coincidenceを図示したFig. 4.3.3の中から見つけることができる。すなわち、前節で検討したように、point-on-line coincidenceの幾何学的な特徴の一つは、基板の(0, 1)線（もしくはこれと等価な線）と2次元有機薄膜格子のある(h, k)線が一致することであり、それぞれの格子線に対応する線間隔が互いに一致することになる。この性質に着目すれば、(2.1.1)式で定義されるミスフィットと類似の表式により、point-on-line coincidenceの生じやすさを計る量mを次のように定義することができる。

$$m = \frac{d_{hk} - d_g}{d_g} \times 100 \quad (4.4.1)$$

ここで d_{hk} は2次元有機薄膜格子の(h, k)線の線間隔を表し、 d_g (= 0.2127 nm)はグラファイト表面格子の(0, 1)線の線間隔を表す。実際の界面ではpoint-on-line coincidenceが生じているため $d_{hk} = d_g$ であり、ここで定義した量は0となるが、配向を予測する観点からすると d_{hk} としては実際の界面での量でなく、バルクの結晶構造から予測される構造についての d_{hk} を計算すればよい。例えば、PTCDAのようなシート型の構造を有している場合には、このシート面の2次元格子について d_{hk} を計算し、mを求めることになる。

ここで定義したmの値が大きければ大きいほどpoint-on-line coincidenceが生じるために必要な有機薄膜格子の歪みが大きくなり、界面エネルギーは下がるものの単分子層内ではエネルギー的に不利になると考えられる。非常に粗くいえば、mの値はpoint-on-line coincidenceが生じるために必要な有機薄膜格子の歪みエネルギーに比例していると言えよう。したがって、mが小さいほど系全体のエネルギーが低下し、エピタキシーが起こりやすいと考えられる。この点で、mはpoint-on-line coincidenceという特殊な場合についての格子整合性の指標となり、(2.1.1)式で定義される従来のミスフィットを拡張したものと考えられることができる。

一般には、有機物の場合には多形が生じやすいことなどから、必ずしもバルクの結晶構造とグラファイト基板上での有機薄膜の結晶構造とが同じになるとは限らず、また仮に同じであったにしても、3次元結晶のどの格子面が基板に対して平行になるかは明らかではない。しかし、PTCDAのようなシート型の結晶構造を有している場合には、このシート面が基板に対して平行になることが予め容易に予想できることから、この場合にはここで定義したミスフィットを基に配向予測を行うことは意味のあることと思われる。また、予測された配向と実際に観察される配向とを比較することは、グラファイト基板上での有機エピタキシーにおけるpoint-on-line coincidence整合性の重要性を確認する上で肝要であると思われる。(4.4.1)式で定義し直されたミスフィットを基に、次節以降、2つの分子、BTDA-TCNQとBSDA-TCNQの配向予測と、実際にSTMで観察された配向との比較を行う。

4.4.2 BTDA-TCNQとBSDA-TCNQの配向予測

BTDA-TCNQ[64-67]とBSDA-TCNQ[68]との分子構造の差異は、Fig. 4.4.2(a)中のXの部分がSであるかSeであるかだけであり、結晶構造も同型となっている。特に、 $-S\cdots N\equiv C-$ (または、 $-Se\cdots N\equiv C-$) の間で比較的強い分子間相互作用が働き、これまでにSTMで調べたPTCDAなどと同様のシート型の構造を有する (Fig. 4.4.2(b))。したがって、グラファイト基板上にこれらの結晶が成長する際にはこのシート面が基板に平行になると予想され、このシート面の構造を基に配向の予測を行うことができる。二つの結晶構造は同型であるものの、格子定数が若干異なることから、グラファイト基板上でのエピタキシャル方位に違いが生じる可能性がある。

そこで、バルク結晶の格子定数を基に、2次元格子線の間隔、 d_{hk} を

$$d_{hk} = \frac{1}{\sqrt{(h/a)^2 + (k/b)^2}} \quad (4.4.2)$$

によって求め、各面間隔について(4.3.1)式で定義したミスフィットを計算した。これらの内、BTDA-TCNQ, BSDA-TCNQのそれぞれの場合についてミスフィットが10%以下になるものをTable 4.4.1とTable 4.4.2に示した。Table内のOrientationは、例えば(2, 6)-orientationならば有機薄膜の2次元格子の(2, 6)線がグラファイト基板格子の(0, 1)線と平行になる配向を意味する。実際のエピタキシャル界面では、この二つの格

子線の線間隔が一致してpoint-on-line coincidenceを生じ、安定なエピタキシャル界面を作ると考えられる。

これらのTableでは、 $h+k=2n$ (n は整数) を満たすものだけ列挙しているが、これはBTDA-TCNQとBSDA-TCNQの2次元単位胞内には各格子点と単位胞の中心の2カ所にそれぞれ分子が位置しているため、これら二つの分子のいずれもが、基板の(0, 1)線上に位置するという条件を課したためである。つまり、有機2次元格子の単位胞を半分の単純単位胞に取り直したものである。

*を付したものは比較的ミスフィットの小さいものを示している。これより、BTDA-TCNQ, BSDA-TCNQ共に(7, 1)-orientationが最もミスフィットが小さく、したがってエピタキシーが起こる方位として最も期待されるものとなっている。また、BTDA-TCNQについては(2, 6)-及び(0, 6)-orientation, BSDA-TCNQについては(2, 6)-orientationもまた比較的小さいミスフィットを有しているため、これらの配向についてもエピタキシーが起こる可能性があると考えられる。すなわち、ミスフィットからの配向予測としては、これらの配向のうちのいくつかが実際に起こることが期待される。

4.4.3 BTDA-TCNQ/グラファイト

初めに、BTDA-TCNQのエピタキシーについて述べる。Fig. 4.4.3に示したのは19 nm × 19 nmの領域からのグラファイト基板上に成長したBTDA-TCNQのSTM像である。図中に示した矩形は約1.5 × 1.3 nm²の大きさを持ち、これはバルクの結晶構造のシート面の2次元格子の単位胞の大きさにほぼ等しい。また、矩形内の分子の配置もシート面内の構造と一致することから、先に予想したようにBTDA-TCNQのシート面がグラファイト基板表面に対して平行に成長していると結論づけられる。

また、これまでの有機超薄膜のSTM像の場合と同様に、BTDA-TCNQのSTM像にも1次元かつ周期的変調コントラストが現れていることがわかる。このコントラストの周期と方向は、これまでの観察のところただ1種類しか無く、このことからグラファイト基板上でのBTDA-TCNQ薄膜はただ一つのエピタキシャル方位をとっていると考えられる。このコントラストを解析した結果、BTDA-TCNQとグラファ

イトとは次のような配向関係にあることがわかった。

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= 6.98 \mathbf{a}_g - 2.00 \mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b} &= -1.50 \mathbf{a}_g + 6.00 \mathbf{b}_g. \end{aligned} \quad (4.4.3)$$

ここで \mathbf{b}_g の係数が整数値であり, point-on-line coincidenceを示している, 配向予測との対応を議論できる. この時の, BTDA-TCNQの格子定数は $a = 1.529 \text{ nm}$, $b = 1.328 \text{ nm}$, $\Gamma = 90.1^\circ$ である. これは, バルクの結晶構造のシート面での2次元格子の格子定数 ($a = 1.5319 \text{ nm}$, $b = 1.3042 \text{ nm}$, $\Gamma = 90.0^\circ$) から僅かにずれている. 正確には, Γ の値が完全には 90.0° で無いことから, BTDA-TCNQの単位胞の取り方としては, 4.4.2の予測で考えたように $\mathbf{a}' = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, $\mathbf{b}' = (-\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ なる単純格子を考える方が良く, この単位胞での配向関係は

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= 2.74 \mathbf{a}_g + 2.00 \mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b}' &= -4.27 \mathbf{a}_g + 4.00 \mathbf{b}_g. \end{aligned} \quad (4.4.4)$$

となる. この式の \mathbf{b}_g の係数から明らかなように, BTDA-TCNQの全ての格子点はグラファイト格子の(0, 1)線上に位置し, またこの単位胞には1つの分子のみが含まれることから, 全てのBTDA-TCNQ分子が(0, 1)線上に位置することになる. したがって, この界面においても point-on-line coincidenceが生じていることがわかる.

(4.4.3)式, またはFig. 4.4.4からもわかるように, \mathbf{a} , \mathbf{b} を単位格子ベクトルとする格子において, BTDA-TCNQ格子の(2, $\bar{6}$)線とグラファイト基板の(1, 0)線とが一致することから, (4.4.3)式で表される配向関係は, (2, $\bar{6}$)-orientationであることがわかる. これは対称性により(2, 6)-orientationと等価な配向であることから, 先にBTDA-TCNQの場合に予想された3つの配向, すなわち, (0, 6)-, (7, 1)-, (2, 6)-orientationのうちの1つが確かに実現されていることが明らかになった. これら3つの配向の内, 最もミスフィットが小さいのは(7, 1)-orientationであったが (Table 4.4.1), 実際に観察されたのは2番目に小さいミスフィットを持つ(2, 6)-orientationであった.

4.4.4 BSDA-TCNQ/グラファイト

グラファイト基板上的BSDA-TCNQのSTM像をFig. 4.4.5に示す. BTDA-TCNQの場合と同様に, 図中に示した矩形の大きさなどから, この場合にもBSDA-TCNQ

のシート面が基板に対して平行に成長していることがわかった. また, 図中に見られる1次元周期的変調コントラストは, 一部の例外を除き, ほとんどの場合同じ周期, 同じ方向を示していたことから, BSDA-TCNQもグラファイト基板上でエピタキシャル成長していることがわかった. 一部の例外については後に触れることにし, 一般的に見られた変調コントラストの解析結果を先に述べる. この解析から, BSDA-TCNQのエピタキシャル配向関係は次のようになることがわかった.

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= 7.00 \mathbf{a}_g - 2.51 \mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b} &= -1.00 \mathbf{a}_g + 5.89 \mathbf{b}_g. \end{aligned} \quad (4.4.5)$$

この時のBSDA-TCNQの格子定数は, $a = 1.509 \text{ nm}$, $b = 1.342 \text{ nm}$, $\Gamma = 89.8^\circ$ であり, BTDA-TCNQの場合と同様にバルクの格子定数 ($a = 1.5055 \text{ nm}$, $b = 1.3388 \text{ nm}$, $\Gamma = 90.0^\circ$) からのずれはほんの僅かであった. (4.4.5)式で表された配向関係を図示するとFig. 4.4.6のようになる. これからもわかるように, BSDA-TCNQの配向方位は(7, 1)-orientationであり, Table 4.4.2に示された中で最も小さいミスフィット (-0.16%) を持つ配向が実現されていることがわかった. また, BTDA-TCNQの場合と同様に, 最小の単位胞として $\mathbf{a}' = (\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$, $\mathbf{b}' = (-\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ を持つものを考えると, 配向関係は

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= 3.00 \mathbf{a}_g + 1.69 \mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b}' &= -4.00 \mathbf{a}_g + 4.20 \mathbf{b}_g. \end{aligned} \quad (4.4.6)$$

と表され, やはり全ての格子点, すなわち全ての分子が基板表面格子の(0, 1)線上に位置していることがわかり, 界面において point-on-line coincidenceが生じていることがわかる.

ここに示した配向を持つエピタキシャル薄膜は, まれに双晶構造を伴って成長していることが見出された. もう一方の双晶部分はFig. 4.4.7のSTM像に見られるような2~50 nmの狭い幅を持った帯状の構造を持ち, (7, 1)-orientationを持つ薄膜の b' 軸を境界としていた. バルクの結晶構造では a 軸と b 軸とは等価であるため, a' 軸に沿った双晶も見られてしかるべきであるが, これまでの観察ではいずれも b 軸に沿った双晶のみが観察され, a 軸に沿ったものは見つからなかった.

この双晶部分の配向関係もこれまでと同様の解析により決定した結果 (Fig.

4.4.8) , (7, 1)-orientationの対として生じる部分の配向は基板に対して

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= 6.95 \mathbf{a}_g - 2.00 \mathbf{b}_g, \\ \mathbf{b}' &= -1.46 \mathbf{a}_g + 6.00 \mathbf{b}_g, \end{aligned} \quad (4.4.7)$$

となっていることがわかり、この部分における界面にも point-on-line coincidenceが生じ、(2, 6)-orientationを取っていることがわかった。これもやはり、先に予測した配向の内の一つであり、BSDA-TCNQの場合に予想された配向2種類の両方が観察されたことになる。と同時に、2次元格子の格子不整は基板との整合性を考える必要があることを意味していて興味ある結果である。

4.4.5 配向予測の妥当性

BTDA-TCNQの場合には予測された、(7, 1)-, (2, 6)-, (0, 6)-orientationの内、実際に観察された配向は2番目にミスフィットが小さい(2, 6)-orientationであった。また BSDA-TCNQの場合には予測された(7, 1)-, (2, 6)-orientationの両方が観察されたが、主に観察されたのは最もミスフィットが小さい(7, 1)-orientationであった。これらの結果は4.4.1で定義されたミスフィットの概念が有用であることを示していると同時に、point-on-line coincidenceがグラファイト基板上での有機エピタキシャル薄膜における界面構造において広く一般的な格子整合様式であることが結論づけられる。

また、ミスフィットを基にした配向予測は4.1で調べたPTCDA, DTPP, BTQBTについても行うことができる。これらのうち、PTCDAとBTQBTについてのミスフィットをTable 4.4.3-4に示す。

PTCDAの場合、最もミスフィットの小さい(1, 9)-orientationと2番目に小さい(5, 5)-orientationが、それぞれ、Type IとType IIの配向に対応しており、ミスフィットからの予測と見事に一致している。これに対して、BTQBTの場合、最もミスフィットが小さい配向は(5, 3)-orientationであるのに対して、実際の配向は(3, 7)-orientationであった。しかし、この場合にしても、ミスフィットは2.3%という小さい値であった。

これらの結果をTable 4.4.5にまとめた。これを見ると、実際のエピタキシャル方位はいずれもミスフィットが3%以下であり、確かにミスフィットが小さいことがエピタキシーにおいて重要であることがわかる。と同時に、必ずしも最小のミス

フィットを持つ配向関係が実現されていないこともまた事実である。これはグラファイト基板上でのエピタキシーがpoint-on-line coincidenceによる格子整合性のみで決まっているのではないことを示していると思われる。考えられる他の要因の一つとしては、前節の(4.3.1)式に現れていた $A_1(\theta)$ の θ 依存性が考えられる。強調すべき点は、詳細な点においては差異があるものの、分子形態を考えない格子のみのpoint-on-line coincidence整合性が重要であることは、配向性予測の上では指針が非常に単純化されると言う点である。また、point-on-line coincidenceを考える上で重要なことは、有機層の広がりがある程度以上は要求されることで($M \gg 1$)、シート状構造をとる有機エピタキシーでは、2次元層がある程度の広がりを持つことによって初めてエピタキシャル配向が決定されることを意味している。

また、point-on-line coincidenceは本研究で述べてきたようなグラファイト上の有機物のエピタキシーでのみ成立するだけではないことを付記しておく。これまでの有機物の無機基板上へのエピタキシーの研究の大多数はアルカリハライド単結晶を基板とするものであり、そのエピタキシャルな配向性は、電子線回折法により行われてきている。従って、配向性については、ここで述べたような高精度での研究はないものの、様々な組合せのデータの蓄積がある。これらのうち、本研究で提案したpoint-on-line coincidenceによって解釈できる配向が数多く見出され、point-on-line coincidenceの一般性を示している。

5 結論

本研究で得られた結果を以下に要約する。

グラファイト基板上に作製した種々の有機エピタキシャル超薄膜をSTMによって観察することにより、1次元かつ周期的な変調コントラストが広く一般的に現れることが見出された。

この変調コントラストが、基板格子と有機薄膜格子との間のある種のモワレと見なせることに着目し、特に、これが1次元かつ周期的に生じていることを利用して配向関係を精密に決定する方法を考案した。これにより、従来のRHEEDやLEEDといった実験手段と比べて、一桁高い精度（約0.001 nm）の精度で配向関係を決定することが可能となった。

この手法による解析の結果、グラファイト基板上での有機エピタキシーにおいては、point-on-line coincidenceと名付けられた1次元な格子整合関係、すなわち、基板表面の(0, 1)格子線上にすべての有機薄膜格子点が位置する特殊な格子整合が存在することが明らかとなった。

この格子整合様式が界面エネルギーの安定化に寄与することが、モデル計算から示された。この計算自体は、他の系へも容易に適用可能であることから、point-on-line coincidence整合様式は、グラファイト基板に限らず、広く一般に適用できる概念である。

この格子整合様式を基に、配向関係の予想を行う方法を提案した。すなわち、これまで有機エピタキシーの場合に明確でなかったミスフィットに対して明確な定義を与えることにより、ミスフィット値の小さい配向が出現するとした。

現実に観察された配向関係と、予想された配向関係を比べると、何れも3%以下という小さいミスフィットを持つ配向が生じていることが分かった。これは、エピタキシーにおける配向性においてpoint-on-line coincidence整合性の重要性を裏付けるものである。

特に、この配向予測手段は、分子構造や分子-基板間相互作用の詳細に立ち入らずに配向を予測することが可能である点で、有効であろう。

ミスフィットの小さいものでも実際には観察されない配向もあったことは、格子整合以外のファクター、特に分子の吸着方位が次に重要となると推察された。

以上から、STMによる観察により、有機エピタキシーにおいても、エピタキシャル界面での格子整合性（特に、point-on-line coincidence整合性）の重要性が結論づけられた。

謝 辞

本研究において、熱心な御指導を頂いた小林隆史教授、磯田正二助教授に対し、深く感謝いたします。また、親切な御指導、励ましを頂いた倉田博基博士、研究室内での討論の場において、貴重な御意見を頂いた小川哲也博士、安積典子博士、森口作美氏に感謝申し上げます。実験に用いたBTDA-TCNQ, BSDA-TCNQ, BTQBTは、分子科学研究所の山下敬郎助教授に、また、DTPPはチバガイギー社のA. Iqbal博士に提供していただきました。この場を借りてお礼申し上げます。分子軌道計算は、京都大学化学研究所スーパーコンピューターラボラトリーの御厚意によって行うことができたものです。また、本論文の執筆に際し、励ましを頂き、温かく見守って下さった、京都大学理学部物理学第一教室の宮地英紀助教授ならびに泉邦英博士にお礼申し上げます。最後に、数々の御協力、励ましを頂いた結晶化学分科の皆さん、物理学第一教室高分子研究室の皆さんに心から感謝申し上げます。

参考文献

- [1] D. W. Pashley, A historical review of epitaxy, in *Epitaxial Growth*, J. W. Matthews. 1975, Academic Press, Inc.: London. p. 1.
- [2] D. W. Pashley, *Advan. Phys.*, 14 (1965) 327.
- [3] D. W. Pashley, *Advan. Phys.*, 5 (1956) 173.
- [4] I. V. Markov. *Crystal growth for beginners* (World Scientific, Singapore, 1995).
- [5] D. W. Pashley, *Advan. Phys.*, 5 (1956) 173.
- [6] L. Royer, *Bull. Soc. fran.. Min.*, 51 (1928) 7.
- [7] G.I. Finch, et al., *Proc. Roy. Soc.* A141 (1933) 398.
- [8] G.I. Finch, et al., *Proc. Phys. Soc.* 46 (1934) 148.
- [9] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc.*, A198 (1949) 205.
- [10] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, *Proc. Roy. Soc.*, A198 (1949) 216.
- [11] J. W. Matthews, *Phil. Mag.* 6 (1961) 1347.
- [12] A. Zangwill. *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, 1988).
- [13] J. H. van der Merwe, *Phil. Mag.* , A45 (1982) 127.
- [14] J. H. van der Merwe, *Phil. Mag.* , A45 (1982) 145.
- [15] J. H. van der Merwe, *Phil. Mag.* , A45 (1982) 159.
- [16] E. Bauer and J. H. van der Merwe, *Phys. Rev.*, 33 (1986) 3657.
- [17] M. D. Chinn and J. Fain, *S.C., Phys. Rev. Lett.*, 39 (1977) 146.
- [18] D. M. Butler, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 44 (1980) 466.
- [19] J. Fain, *S.C.*, et al., *Phys. Rev.*, B21 (1980) 4170.
- [20] D. E. Moncton, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 46 (1981) 1533.
- [21] M. Nielsen, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 47 (1981) 582.
- [22] J. P. McTague, et al., *Phys. Rev.*, B25 (1982) 7765.
- [23] J. P. McTague and A. D. Novaco, *Phys. Rev.*, B19 (1979) 5299.
- [24] L. Bruck, *Ann. Phys.* 26 (1936) 233.
- [25] E. Bauer et al., *Thin Solid Films* 12 (1972) 167.

- [26] M. Ashida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 39 (1966) 2632.
Bull. Chem. Soc. Jpn.
- [27] M. Ashida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 39 (1966) 2625.
- [28] M. Ashida, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 45 (1972) 2312.
- [29] N. Uyeda, et al., J. Cryst. Growth, 26 (1974) 267.
- [30] Y. Saito, et al., J. Cryst. Growth, 99 (1990) 1033.
- [31] P. C. Stair and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys., 67 (1977) 4361.
- [32] J. C. Hemminger, et al., J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 62.
- [33] L. E. Firment and G. A. Somorjai, Israel Journal of Chemistry, 18 (1979) 285.
- [34] L. E. Firment and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys., 69 (1978) 3940.
- [35] L. E. Firment and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys., 66 (1977) 2901.
- [36] J. C. Buchholz and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys., 66 (1977) 573.
- [37] H. Hoshi, et al., J. Appl. Phys., 67 (1990) 1845.
- [38] S. Hashimoto, et al., J. Cryst. Growth, 146 (1995) 649.
- [39] H. Tada, et al., Appl. Phys. Lett., 61 (1992) 2021.
- [40] S. Isoda, et al., J. Cryst. Growth, 115 (1991) 388.
- [41] S. Isoda, et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 218 (1992) 195.
- [42] G. Binnig, et al., Phys. Rev. Lett., 49 (1982) 57.
- [43] P. H. Lippel, et al., Phys. Rev. Lett., 62 (1989) 171.
- [44] H. Ohtani, et al., Phys. Rev. Lett., 60 (1988) 2398.
- [45] I. P. Batra et al., Surf. Sci. 181 (1987) 126.
- [46] W. Mizutani, et al., Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 1974.
- [47] A. J. Lovinger, et al., J. Appl. Phys., 55 (1984) 476.
- [48] M. M^uus, et al., J. Cryst. Growth, 116 (1992) 495.
- [49] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett., 57 (1986) 440.
- [50] H. J. Mamin, et al., Phys. Rev., 34 (1986) 9015.
- [51] C. Ludwig, et al., Z. Phys., B93 (1994) 365.
- [52] C. Ludwig, et al., Z. Phys., B86 (1992) 397.

- [53] W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces* (Springer, Berlin, 1970).
- [54] J. Mizuguchi, et al., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96 (1992) 607.
- [55] J. Mizuguchi, et al., Acta Cryst., C47 (1991) 1952.
- [56] J. Mizuguchi, et al., Acta Cryst., C46 (1990) 1899.
- [57] J. Mizuguchi, J. Appl. Phys., 66 (1989) 3111.
- [58] J. Mizuguchi and S. Homma, J. Appl. Phys., 66 (1989) 3104.
- [59] M. Arita, et al., J. Appl. Phys., 70 (1991) 4065.
- [60] Y. Yamashita, et al., J. Org. Chem., 57 (1992) 5517.
- [61] H. Fujimoto, et al., Chem. Phys., 165 (1992) 135.
- [62] K. Imaeda, et al., J. Mat. Chem., 2 (1992) 115.
- [63] Y. Yamashita, et al., Chem. Lett., (1991) 1213.
- [64] Y. Yamashita, et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1985) 1044.
- [65] Y. Yamashita, et al., Chem. Lett., (1985) 1759.
- [66] T. Suzuki, et al., Chem. Lett., (1987) 2285.
- [67] C. Kabuto, et al., Chem. Lett., (1986) 1433.
- [68] T. Suzuki, et al., Chem. Lett., (1987) 2285.

発表論文

本研究の基礎となる公表論文は次の通りである。

1. Scanning tunneling microscope contrast of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride on graphite and its application to the study of epitaxy

(グラファイト上 perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride の走査型トンネル顕微鏡像コントラストと, そのエピタキシー研究への応用)

Journal of Applied Physics 76巻7号4113頁-4120頁

(平成6年10月刊行) 掲載

星野聡孝, 磯田正二, 倉田博基, 小林隆史の共著

2. Precise determination of the epitaxial orientation of a monomolecular layer organic film by scanning tunneling microscopy

(走査型トンネル顕微鏡法による有機単分子層膜のエピタキシャル方位の精密決定)

Journal of Crystal Growth 146巻1号636頁-640頁

(平成7年1月刊行) 掲載

星野聡孝, 磯田正二, 倉田博基, 小林隆史の共著

3. Prediction of the Epitaxial Orientation of Ultrathin Organic Films on Graphite

(グラファイト上有機超薄膜のエピタキシャル方位予測)

Japanese Journal of Applied Physics 34巻(Part 1) 7B号3858頁-3863頁

(平成7年7月刊行) 掲載

星野聡孝, 磯田正二, 倉田博基, 小林隆史, 山下敬郎の共著

著者のその他の公表論文を参考論文として以下に示す。

1. Molecular imaging of epitaxially grown organic double-layer

(エピタキシャル成長した有機二重層膜の分子像)

Journal of Crystal Growth 115巻388頁-392頁

(平成3年刊行) 掲載

磯田正二, 久保格, 星野聡孝, 安積典子, 倉田博基, 小林隆史の共著

2. Epitaxial growth of organic crystals on organic substrates - polynuclear aromatic hydrocarbons

(有機結晶基板上的有機結晶エピタキシャル成長-縮合多環芳香族炭化水素)

Journal of Crystal Growth 115巻826頁-830頁

(平成3年刊行) 掲載

星野聡孝, 磯田正二, 小林隆史の共著

3. INTERFACE STRUCTURE OF ORGANIC DOUBLE-LAYERED FILM (VOPc/GeOPc) STUDIED BY ELECTRON MICROSCOPY

(電子顕微鏡法による有機二重層膜(VOPc/GeOPc)界面構造の研究)

Molecular Crystals and Liquid Crystals 218巻195頁-200頁

(平成4年刊行) 掲載

磯田正二, 久保格, 星野聡孝, 小林隆史の共著

4. High Resolution Electron Spectromicroscope (HRESM), Applications

(高分解能電子分光顕微鏡, 応用)

Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University 70巻5-6号462頁-481頁

(平成5年2月刊行) 掲載

森口作美, 星野聡孝, 橋本修吾, 久保瑛公二, 永井一弘, 安積典子, 小川哲也, 倉田博基, 磯田正二, 小林隆史の共著

5. STM, SEM and TEM Observations of Lead-phthalocyanine Vacuum-deposited on

Graphite

(グラファイト上に真空蒸着した鉛フタロシアニンのSTM, SEM, TEMによる観察)

Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University 72巻5-6号387頁-393頁

(平成7年2月刊行) 掲載

星野聡孝, 山本幸一, 橋本修吾, 磯田正二, 小林隆史の共著

6. グラファイト基板上有機エピタキシャル薄膜の界面における格子整合性

表面科学 16巻11号688頁-693頁

(平成7年11月刊行) 掲載

星野聡孝, 磯田正二, 小林隆史の共著

7. 有機エピタキシャル界面構造のSTM解析

電子顕微鏡 31巻1号10頁-14頁

(平成8年7月刊行) 掲載

星野聡孝, 磯田正二, 小林隆史の共著

8. Point-on-line coincidence in epitaxial growth of CuPcCl_{16} on graphite

Applied Surface Science

(グラファイト上塩素化銅フタロシアニンのエピタキシャル成長におけるポイント
オンライン整合性)

(平成9年刊行) 掲載 (予定)

入江聡, 星野聡孝, 桑本清志, 磯田正二, Mervyn John Miles, 小林隆史の共著

	a (nm)	b (nm)	Γ ($^\circ$)	unit cell area ($ab \sin \Gamma$) (nm^2)
α 型	1.196	1.991	90.0	2.3812
β 型	1.245	1.930	90.0	2.4029
Type I-monolayer	1.269	1.922	89.5	2.439
Type II-monolayer	1.237	1.943	90.0	2.404

Table 4.1.1 PTCDAのまとめ

有機分子	配向
PTCDA	$\begin{vmatrix} 5 & -5.32 \\ 5 & 4.02 \end{vmatrix}$
	$\begin{vmatrix} 5.46 & -1 \\ -3.14 & 9 \end{vmatrix}$
DTPP	$\begin{vmatrix} 6 & -0.85 \\ -1 & 3.68 \end{vmatrix}$
BTQBT	$\begin{vmatrix} 5.06 & -2 \\ 2.33 & 3 \end{vmatrix}$

Table 4.2.1 PTCDA, DTPP, BTQBTの配向

Orientation	Misfit (%)
(3, 5)	9.2
(0, 6)*	2.2
(7, 1)*	1.5
(2, 6)*	-1.7
(6, 4)	-5.5
(5, 5)	-6.6
(7, 3)	-8.1
(8, 0)	-10.0

Table 4.4.1 BTDA-TCNQの各配向方位に対するミスフィット
*を付したものは比較的小さいミスフィットを持つ配向である。

Orientation	Misfit (%)
(5, 4)	5.2
(0, 6)	4.9
(2, 6)*	0.58
(7, 1)*	-0.16
(6, 4)	-5.6
(5, 5)	-5.9
(7, 3)	-8.9
(4, 6)	-9.8

Table 4.4.2 BSDA-TCNQの各配向方位に対するミスフィット
*を付したものは比較的小さいミスフィットを持つ配向である.

Orientation	Misfit (%)
(4, 6)	5.2
(1, 9)	-0.64
(5, 5)	-1.6
(6, 0)	-2.5
(6, 2)	-4.6
(0, 10)	-9.3

Table 4.4.3 PTCDAの各配向方位に対するミスフィット
このうち、実際の配向は(1, 9)-, (5, 5)-orientationである.

Orientation	Misfit (%)
(5, 1)	4.5
(3, 7)	2.3
(2, 8)	1.7
(5, 3)	-0.93
(4, 6)	-2.0
(1, 9)	-3.7
(5, 5)	-9.6

Table 4.4.4 BTQBTの各配向方位に対するミスフィット
このうち、実際の配向は(3, 7)-orientationである。

有機分子	配向	ミスフィット (%)
PTCDA	$\begin{vmatrix} 5 & -5.32 \\ 5 & 4.02 \end{vmatrix}$	-1.6
	$\begin{vmatrix} 5.46 & -1 \\ -3.14 & 9 \end{vmatrix}$	-0.6
DTPP	$\begin{vmatrix} 6 & -0.85 \\ -1 & 3.68 \end{vmatrix}$	-2.6
BTQBT	$\begin{vmatrix} 5.06 & -2 \\ 2.33 & 3 \end{vmatrix}$	2.3
BTDA-TCNQ	$\begin{vmatrix} 2.74 & 2 \\ -4.27 & 4 \end{vmatrix}$	-1.7
BSDA-TCNQ	$\begin{vmatrix} 3 & 1.69 \\ -4 & 4.20 \end{vmatrix}$	-0.16

Table 4.4.5 本研究で得られた配向関係とそのミスフィット

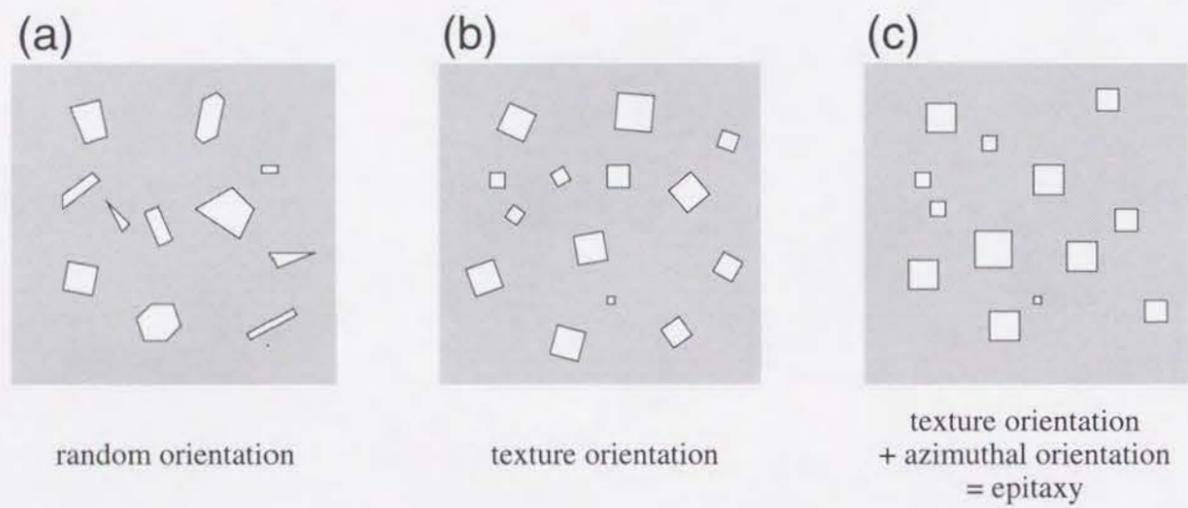


Fig. 2.1.1 基板結晶とその上に成長する結晶との間の配向関係

- (a) ランダムな配向 (random orientation)
- (b) 基板表面に垂直な方向に関して成長結晶の軸が揃った配向 (texture orientation)
- (c) (b)の軸関係に加えて、基板表面内の方位も揃った配向 (epitaxy)

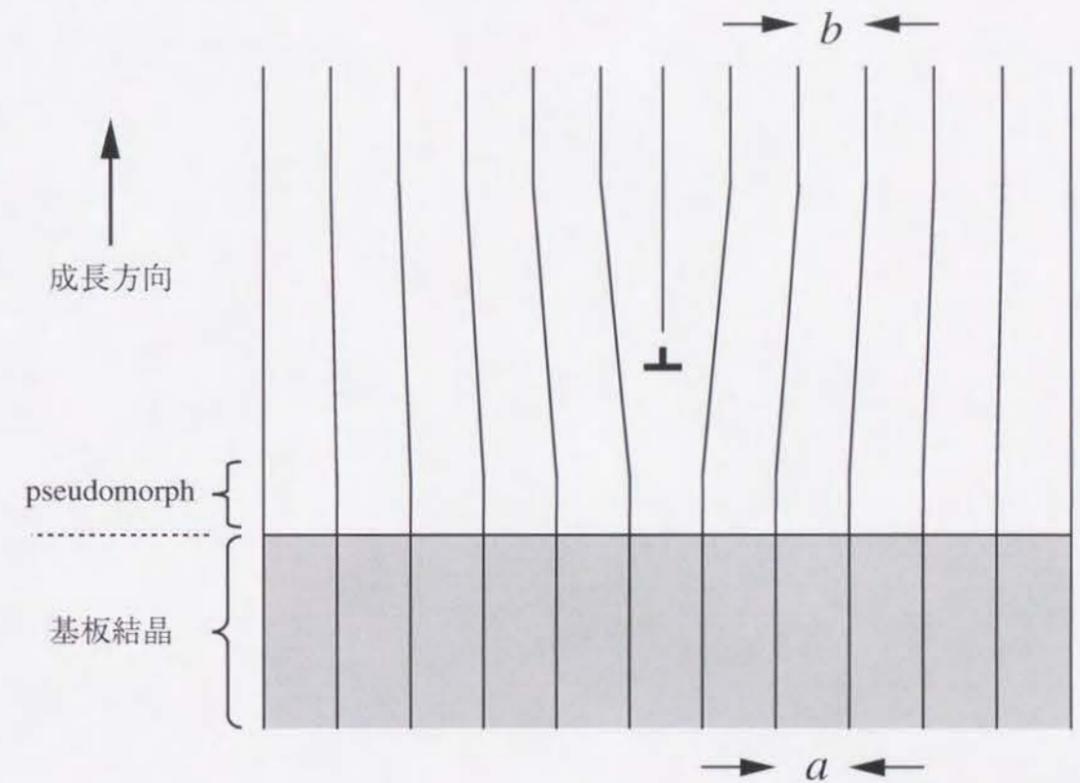


Fig. 2.1.2 エピタキシャル界面におけるpseudomorphとミスフィット転位の模式図
結晶成長方向に沿っての原子列の並びの変化を表している。成長結晶の構造は、結晶界面付近ではバルク結晶（格子間隔 b ）から歪んだ構造（pseudomorph）をとって基板結晶（格子間隔 a ）と整合しているが、成長と共に歪みが緩和され、ミスフィット転位を導入しながらバルクの構造に近づく。

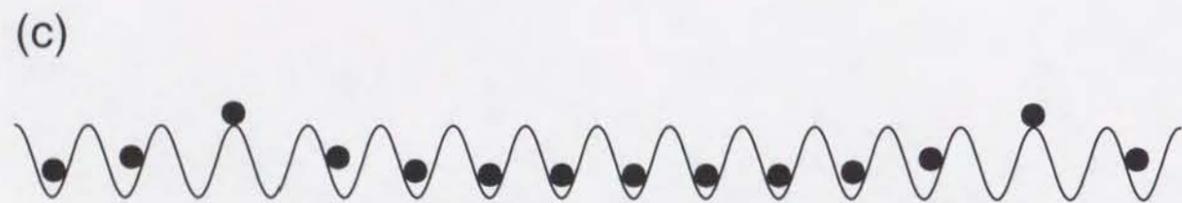
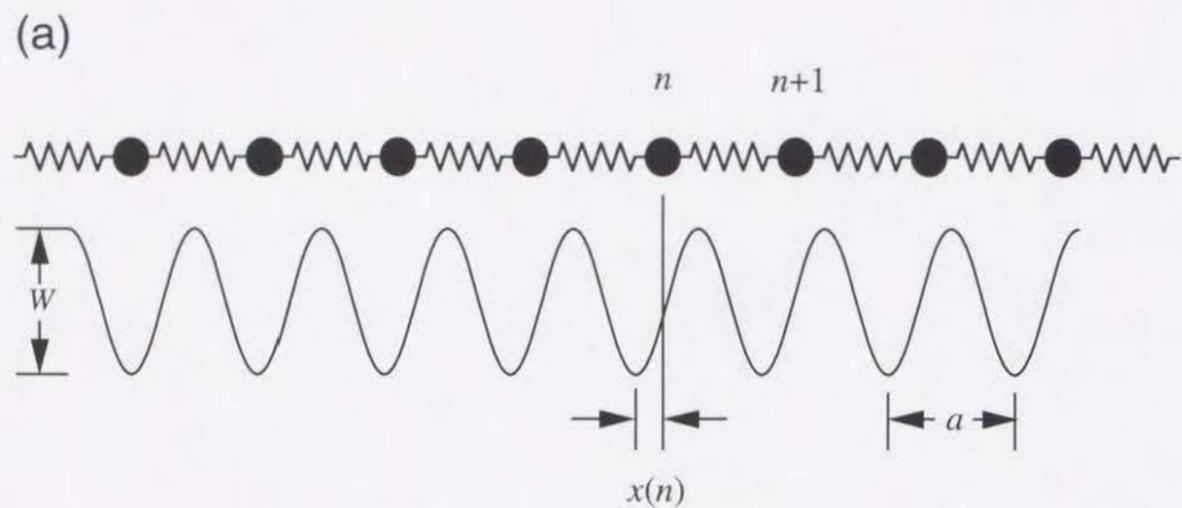


Fig. 2.1.3 Frankとvan der Merweによって考察された1次元界面のモデル(a)と、このモデルから導かれた系の安定構造の例 (b), (c)

ミスフィットが(2.1.2)式で定義される値よりも小さい場合には(b)に示した整合界面が安定となり、これよりも大きい場合には(c)のような不整合界面が安定となる。

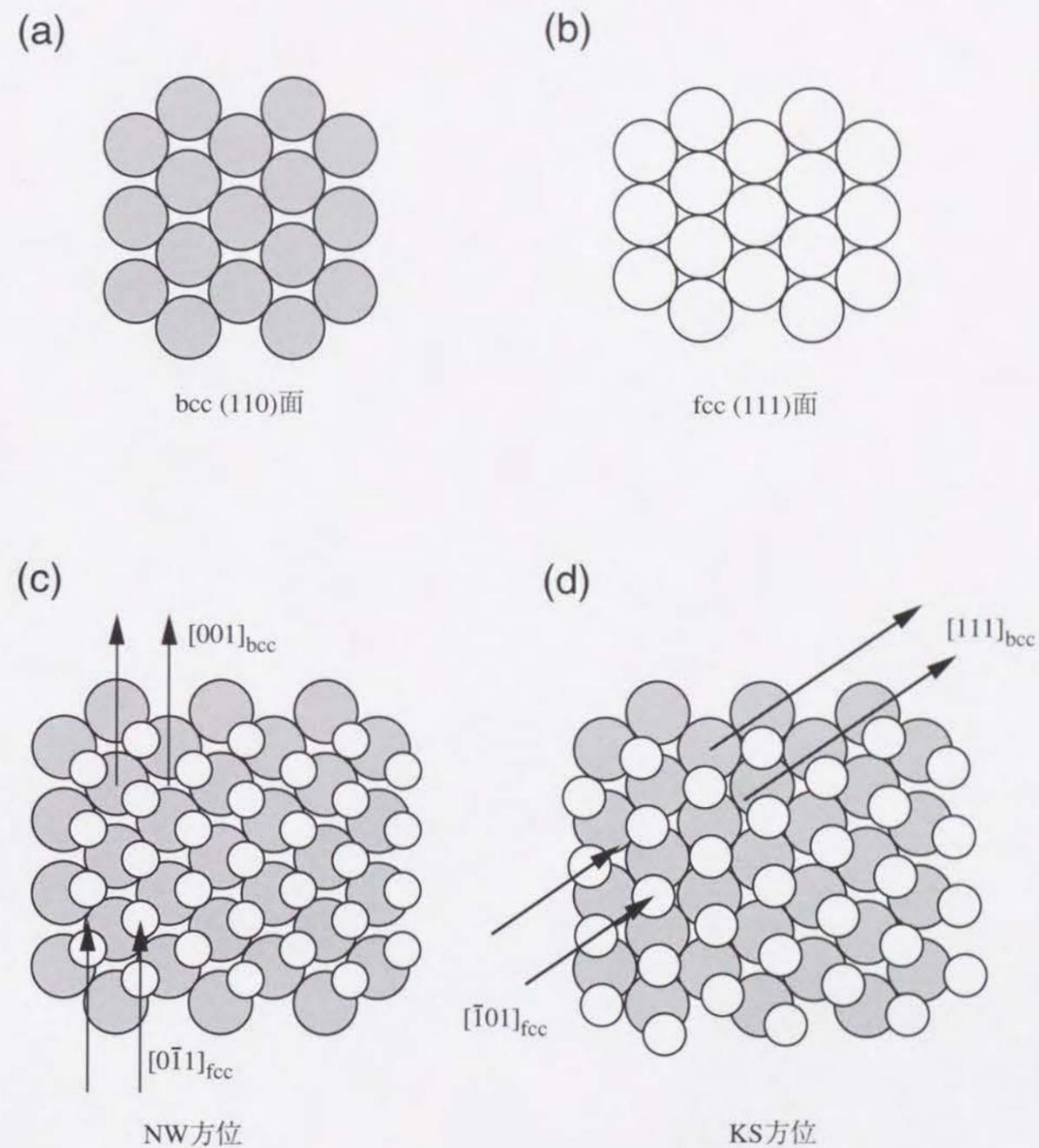


Fig. 2.1.4 (a) bcc(110)面の構造, (b) fcc(111)面の構造, 及び, (c) fcc(111)/bcc(110)エピタキシャル界面におけるNisiyama-Wassermann (NW)方位と (d) Kurujumov-Sachs (KS)方位

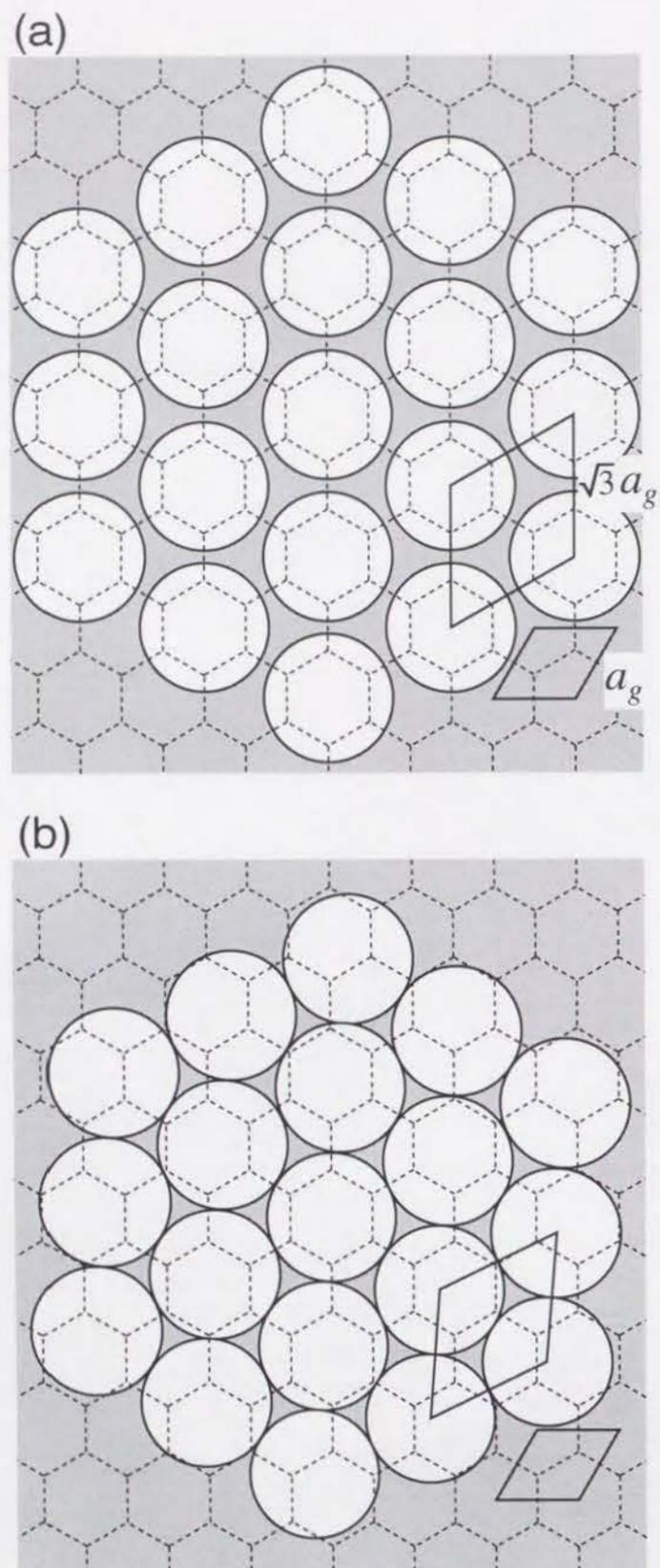


Fig. 2.1.5 Kr/グラファイトにおけるエピタキシャル方位
Krの被覆率が小さい場合には(a)のような整合構造をとるが、被覆率が大きくなると、(b)のような不整合構造をとって回転エピタキシーを生じる。

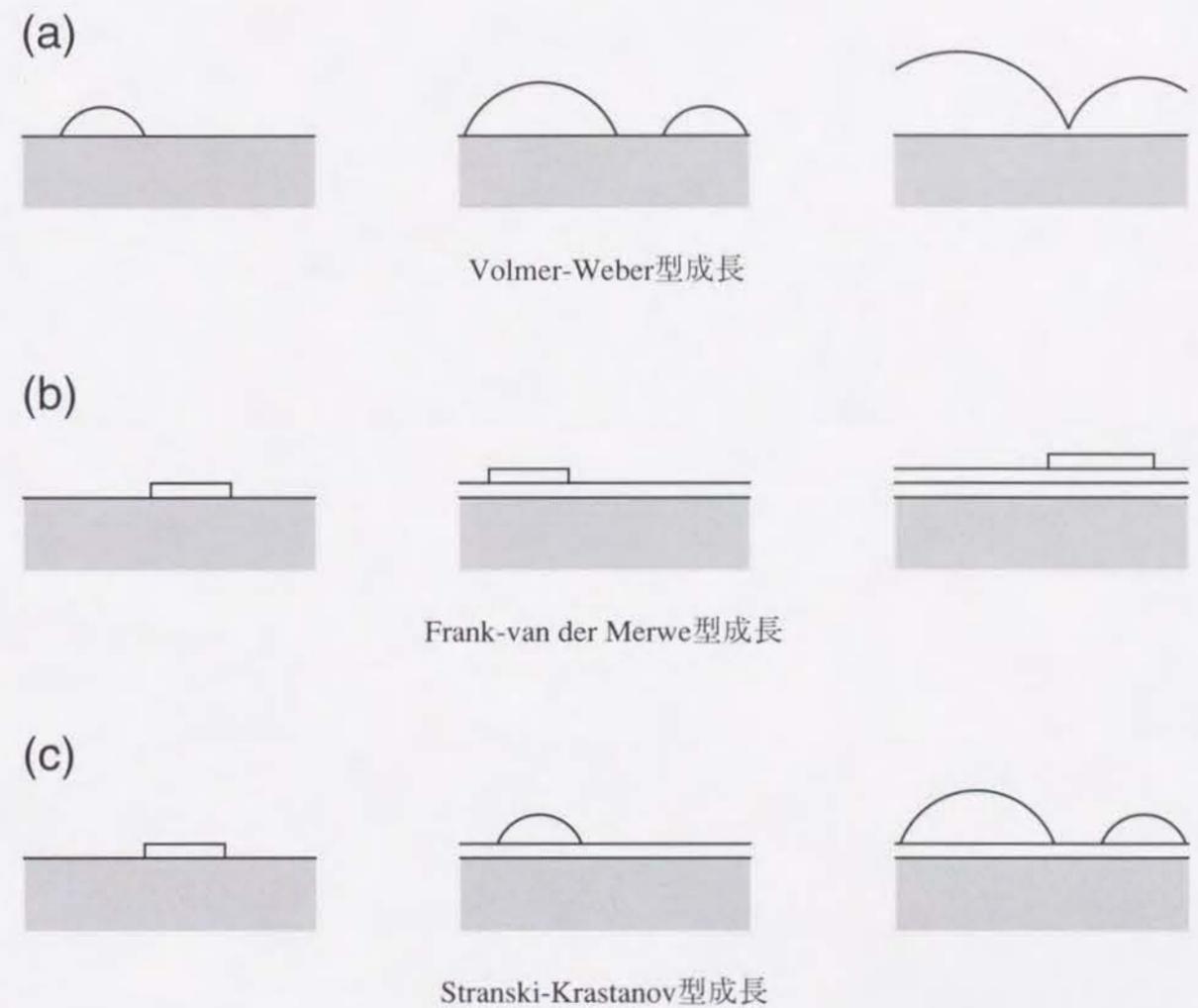


Fig. 2.1.6 Bauerによる結晶成長様式の分類
結晶が成長する過程を、左から右に向かって示している。

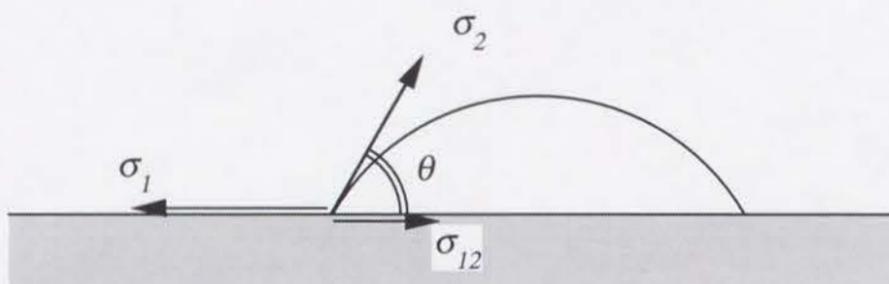


Fig. 2.1.7 基板上の球帽型結晶と、その界面・表面に働く力.
 σ_1 : 基板表面エネルギー
 σ_2 : 球帽型結晶の表面エネルギー
 σ_{12} : 基板結晶と球帽型結晶との間の界面エネルギー

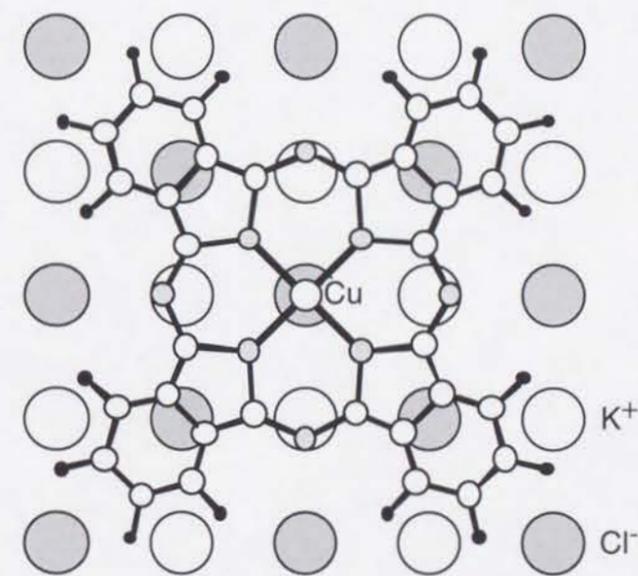


Fig. 2.2.1 KCl表面に吸着した銅フタロシアニンの安定な吸着方位

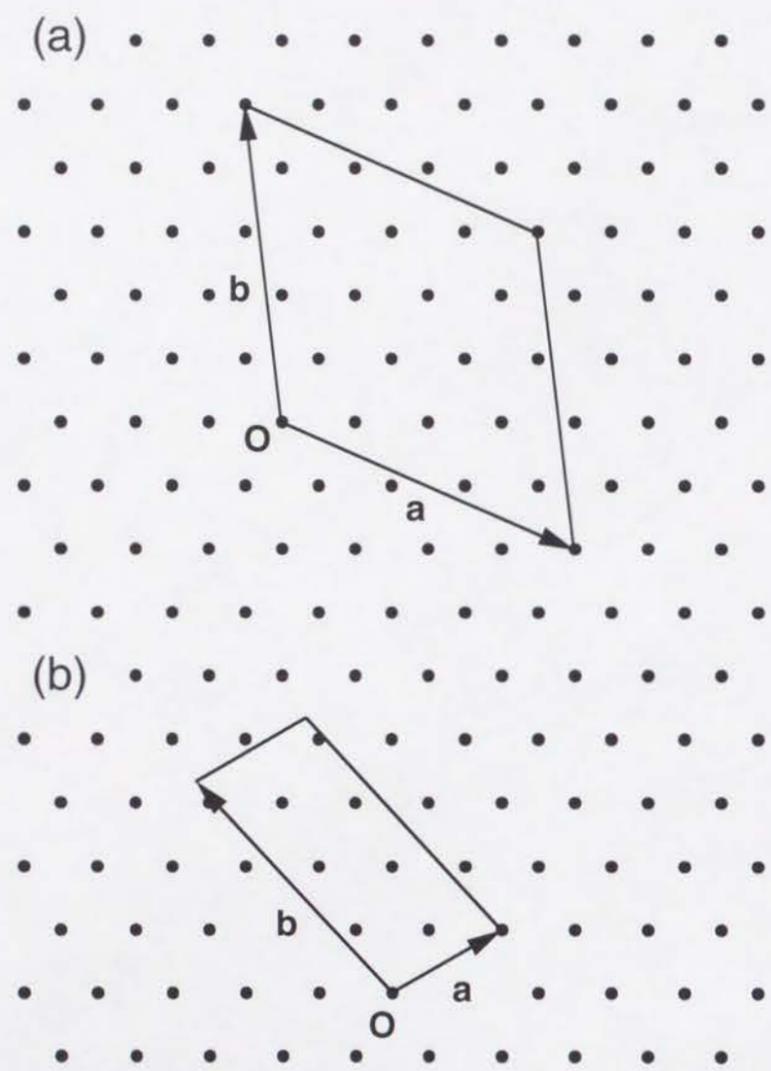


Fig. 2.2.2 Somorjaiらによる有機単分子層/金属表面の界面の分類
 (a) 2-D registry
 (b) 1-D registry

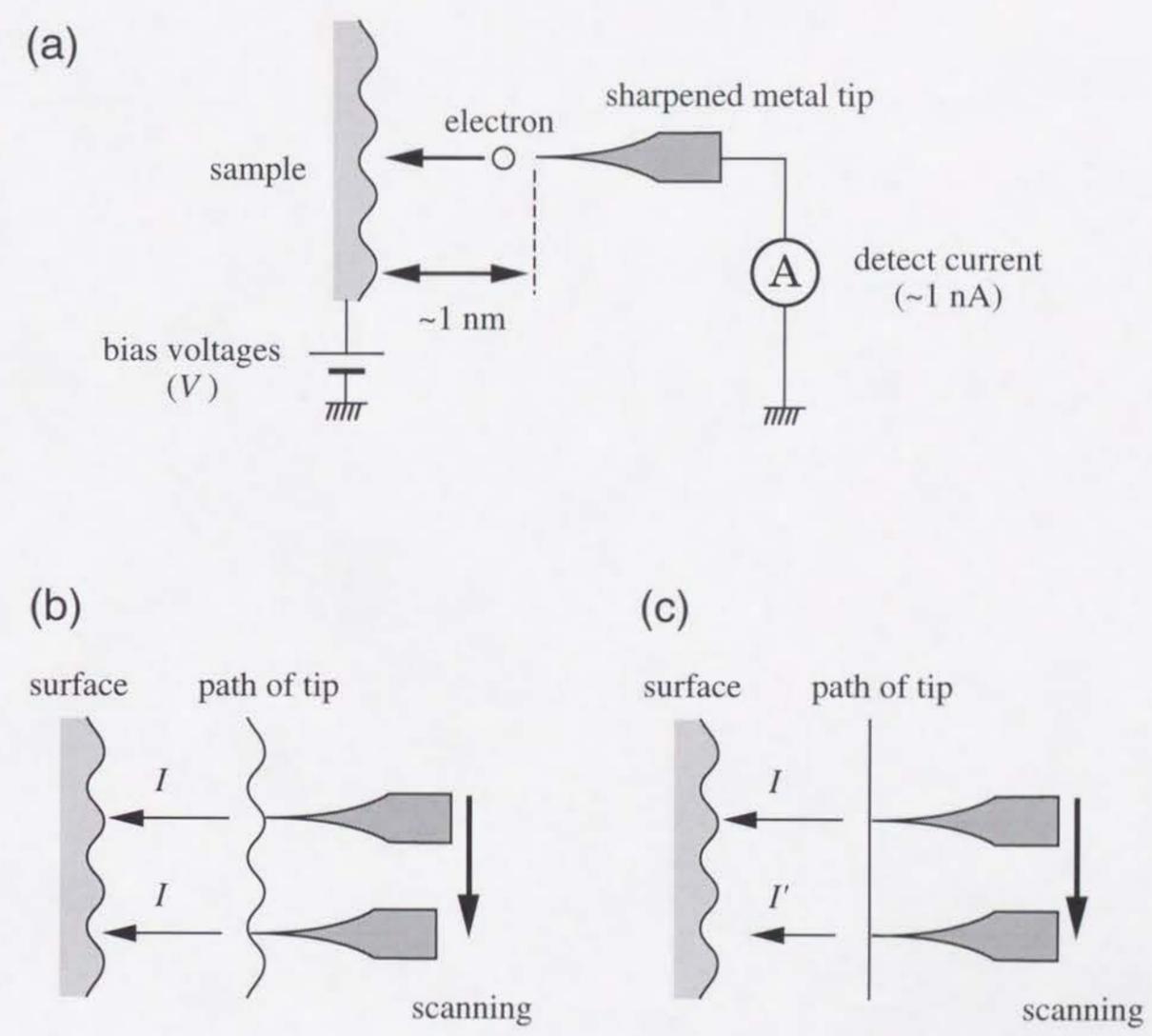


Fig. 2.3.1 (a) 走査型トンネル顕微鏡 (STM) の原理図
 (b) 定電流モード (c) 高さ一定モード

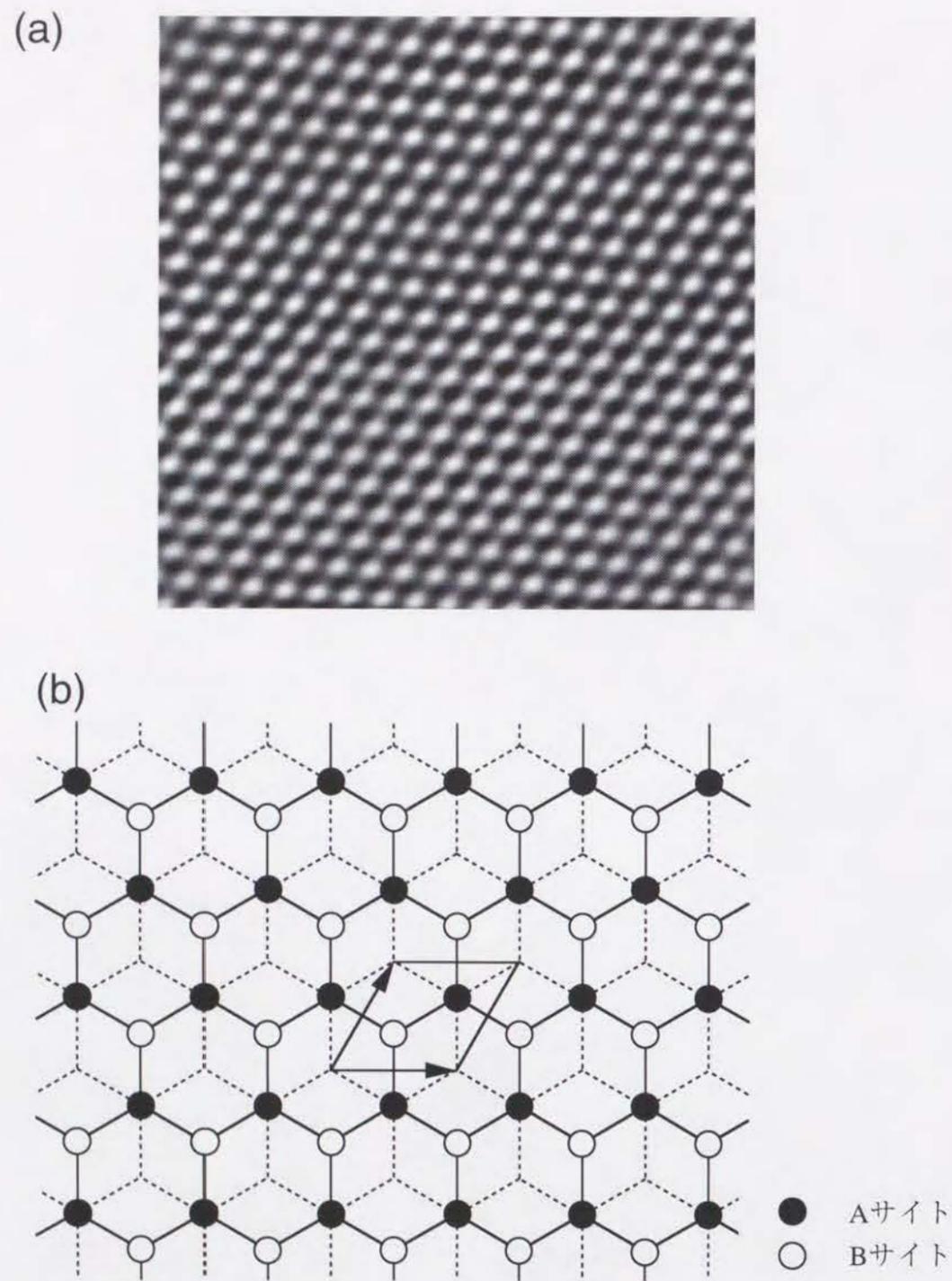


Fig. 3.1 (a) グラファイト表面のSTM像 ($42 \times 42 \text{ nm}^2$) (b) グラファイト表面構造の模式図
表面第一層を実線で、第二層を破線で描いている。STM像(a)で明るく見えているのはBサイトの原子である。

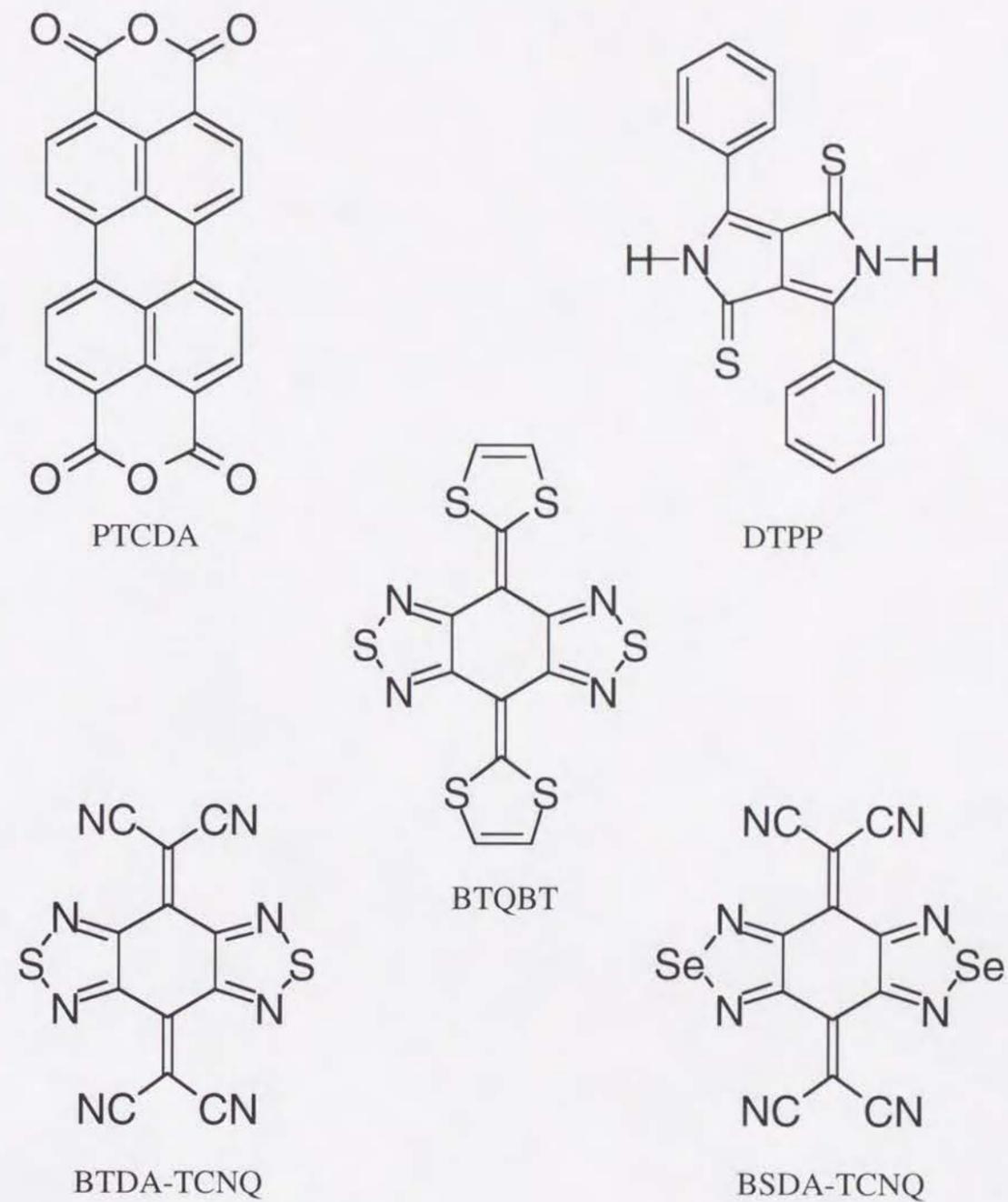


Fig. 3.2 本研究で用いた有機分子
 perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA)
 1,4-dithioketo-3,6-diphenyl-pyrrolo-[3,4-c]-pyrrole (DTPP)
 bis[1,2,5]thiadiazolo-p-quinobis(1,3-dithiole) (BTQBT)
 bis-1,2,5-thiadiazolo-tetracyano-quinodimethan (BTDA-TCNQ)
 bis-1,2,5-selenadiazolo-tetracyano-quinodimethan (BSDA-TCNQ)

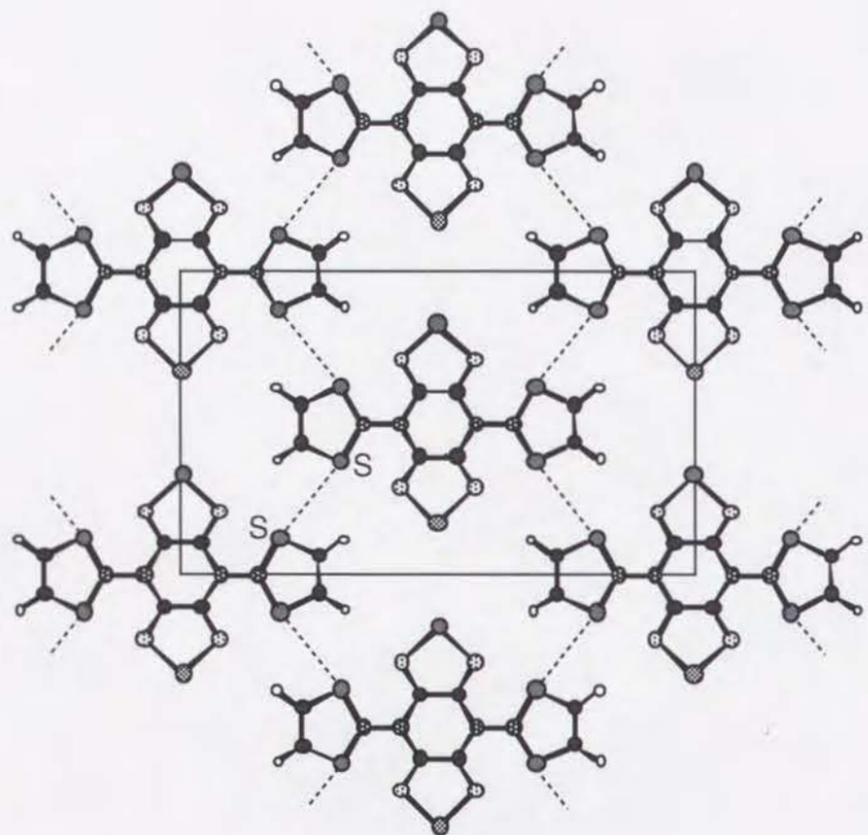


Fig. 3.3 BTQBT結晶のシート型構造

隣り合う分子の硫黄同士の間で強い分子間相互作用が働き、シート型構造を安定化させている。Fig. 3.2に示した分子のバルク結晶は、これと同様に、いずれもシート型構造を有している。

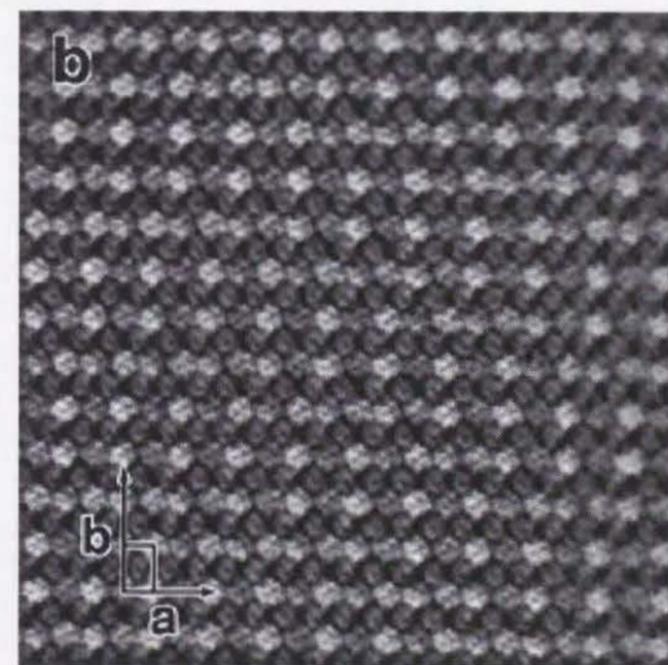
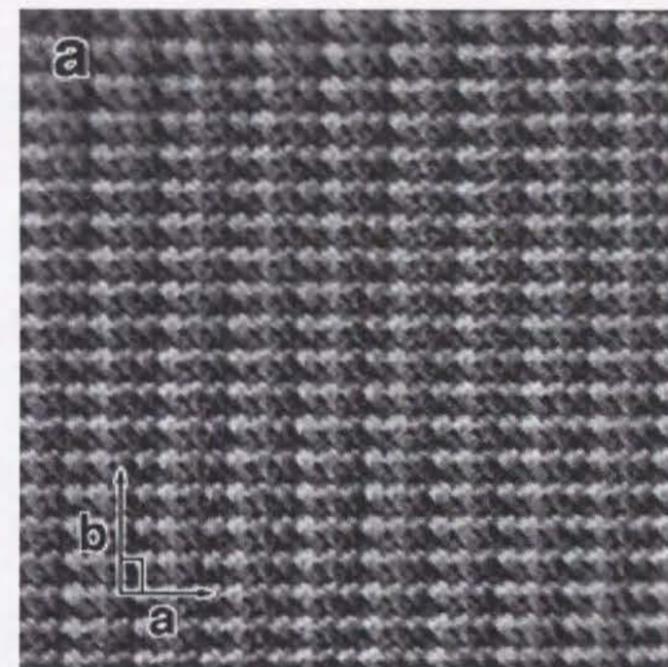


Fig. 4.1.1 PTCDAのSTM像 (トンネル電流 30 pA, バイアス電圧 300 mV)

(a) $37 \times 37 \text{ nm}^2$ (Type I 配向) (b) $27 \times 27 \text{ nm}^2$ (Type II 配向)

図中の矩形はPTCDA 2次元格子の単位胞を表している。いずれの像にも、1次元的な周期変調コントラストが現れているが、その周期と方向は、Type IとType IIとで異なっている。

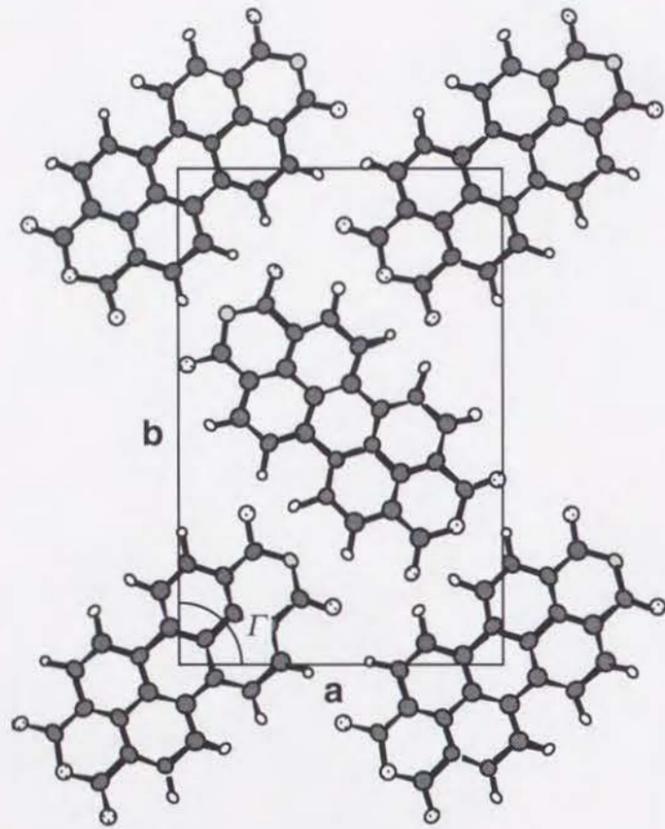


Fig. 4.1.2 PTCDAのバルク結晶のシート構造
シート面は、バルク結晶の(102)面に対応する。図中の**a**、**b**はシート面内の2次元格子の単位格子ベクトルを表している。

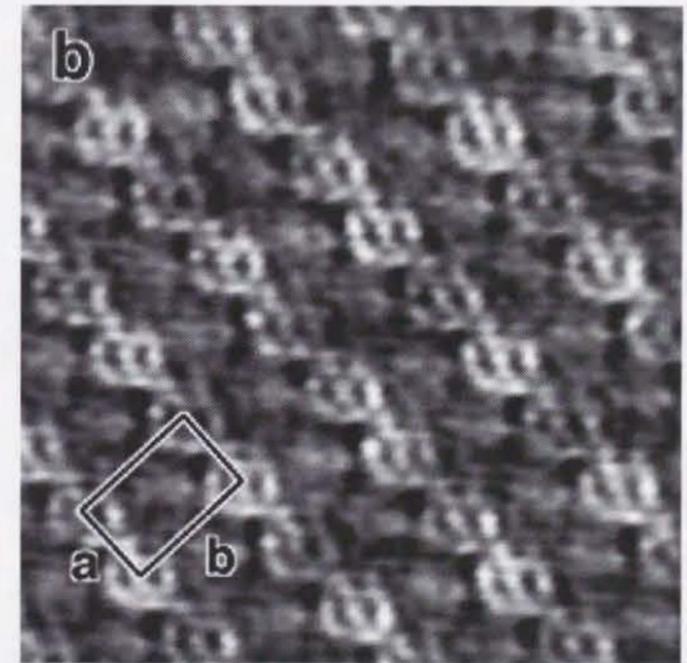
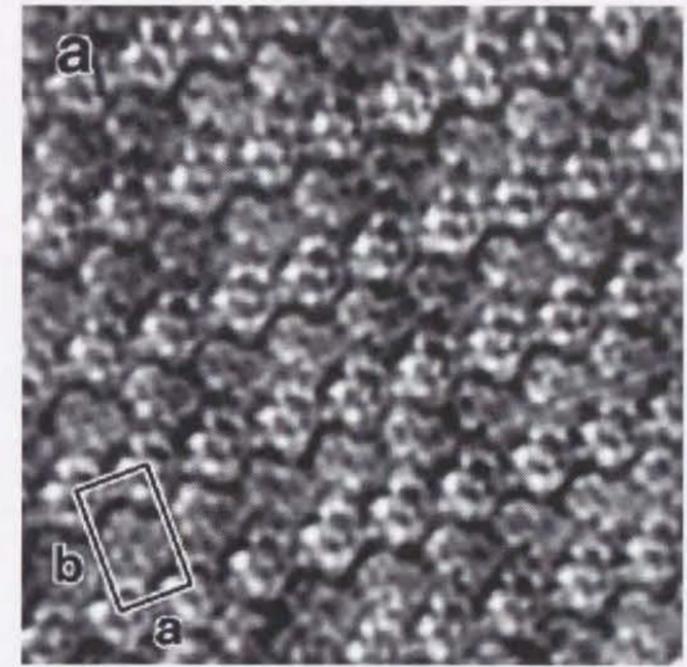


Fig. 4.1.3 PTCDAのSTM像 (トンネル電流 200 pA, バイアス電圧 600 mV)
(a) $11 \times 11 \text{ nm}^2$ (Type I 配向) (b) $9 \times 9 \text{ nm}^2$ (Type II 配向)
いずれも、Fig. 4.1.2で示したバルクと同じパッキングをしていることがわかる

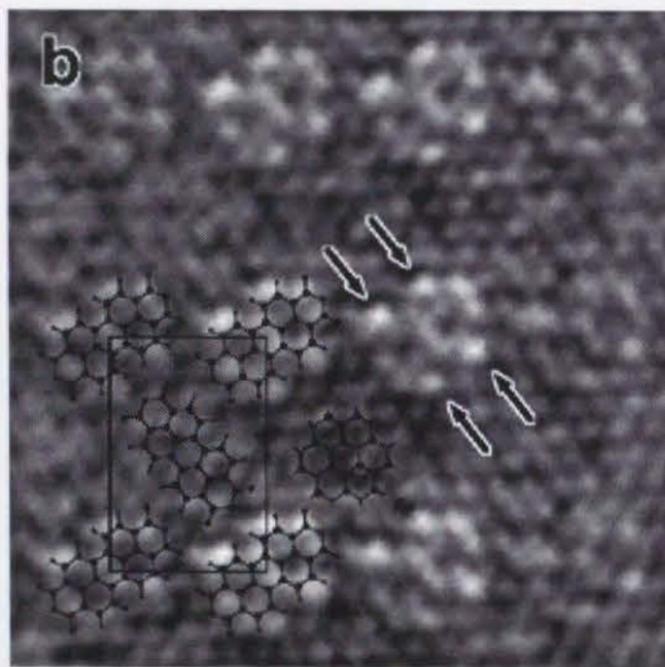
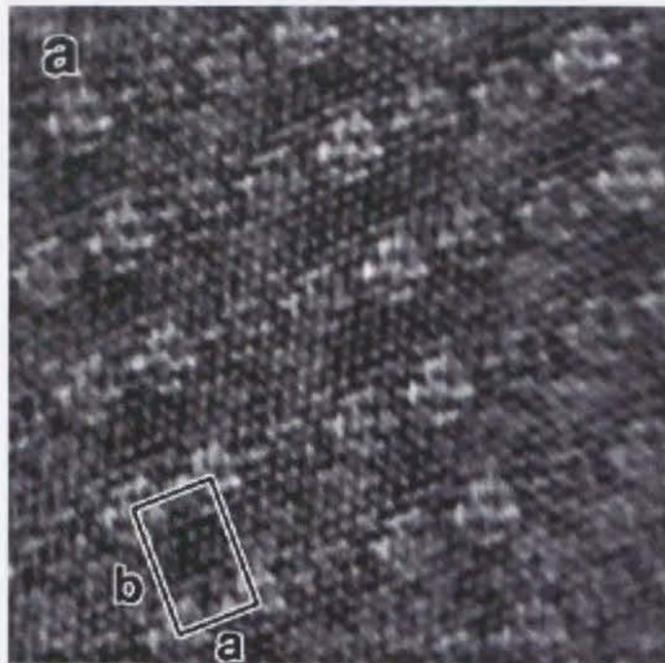


Fig. 4.1.4 低バイアス時のPTCDAのSTM像 (トンネル電流 200 pA, バイアス電圧 -50 mV) (Type I 配向)
 (a) $10 \times 10 \text{ nm}^2$ (b) (a)の像を拡大したもの
 (b)ではPTCDAとグラファイトの構造を上から重ねて描いている.

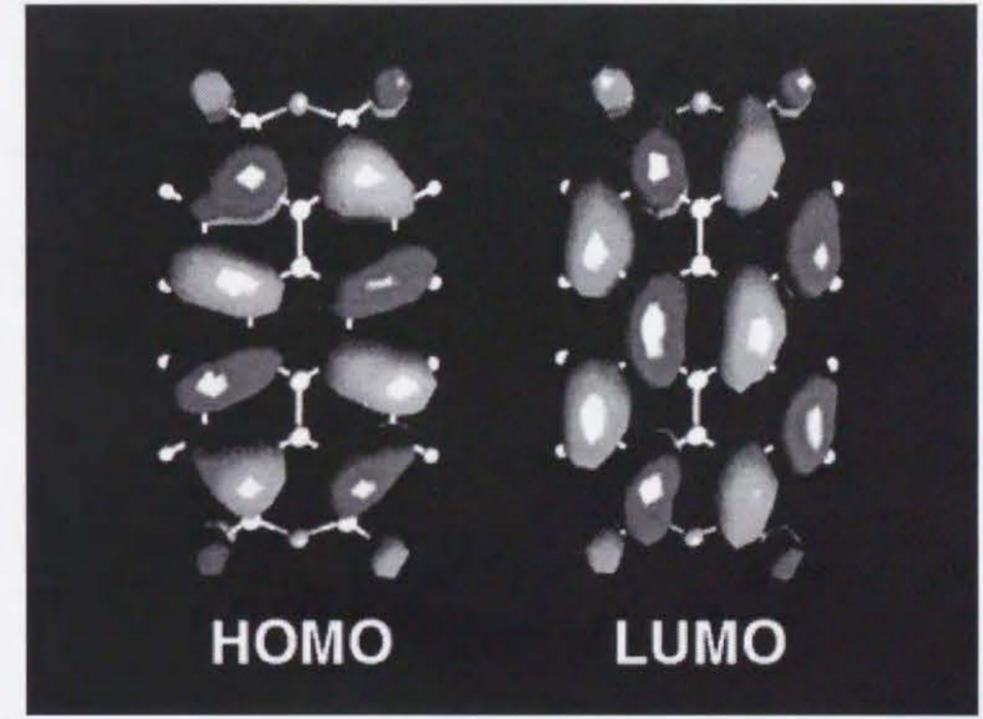


Fig. 4.1.5 PTCDA分子のHOMOとLUMO
 Fig. 4.1.4(b)に見られるPTCDA分子のSTM像は, LUMOの特徴に似ていることが分かる.

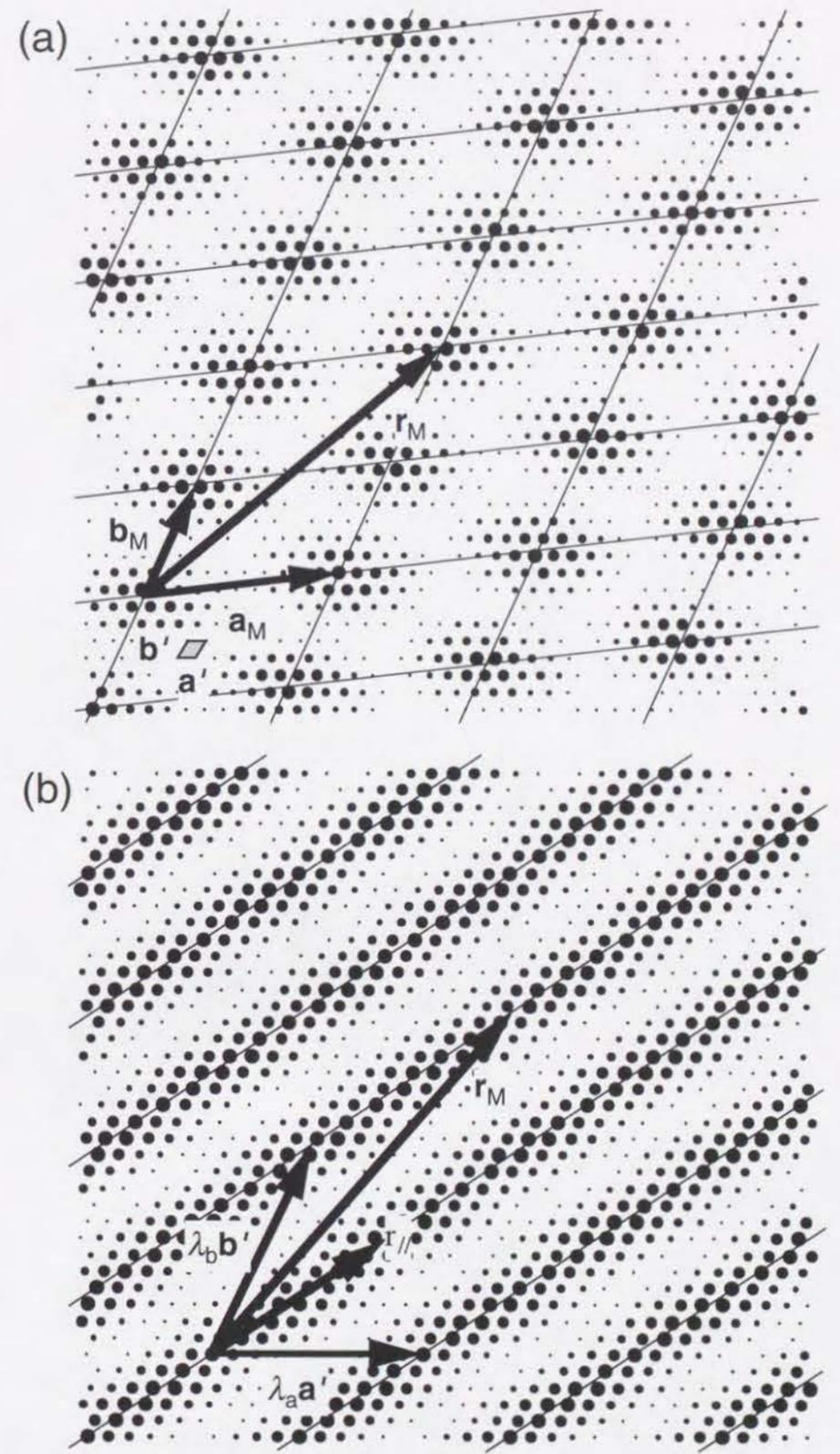
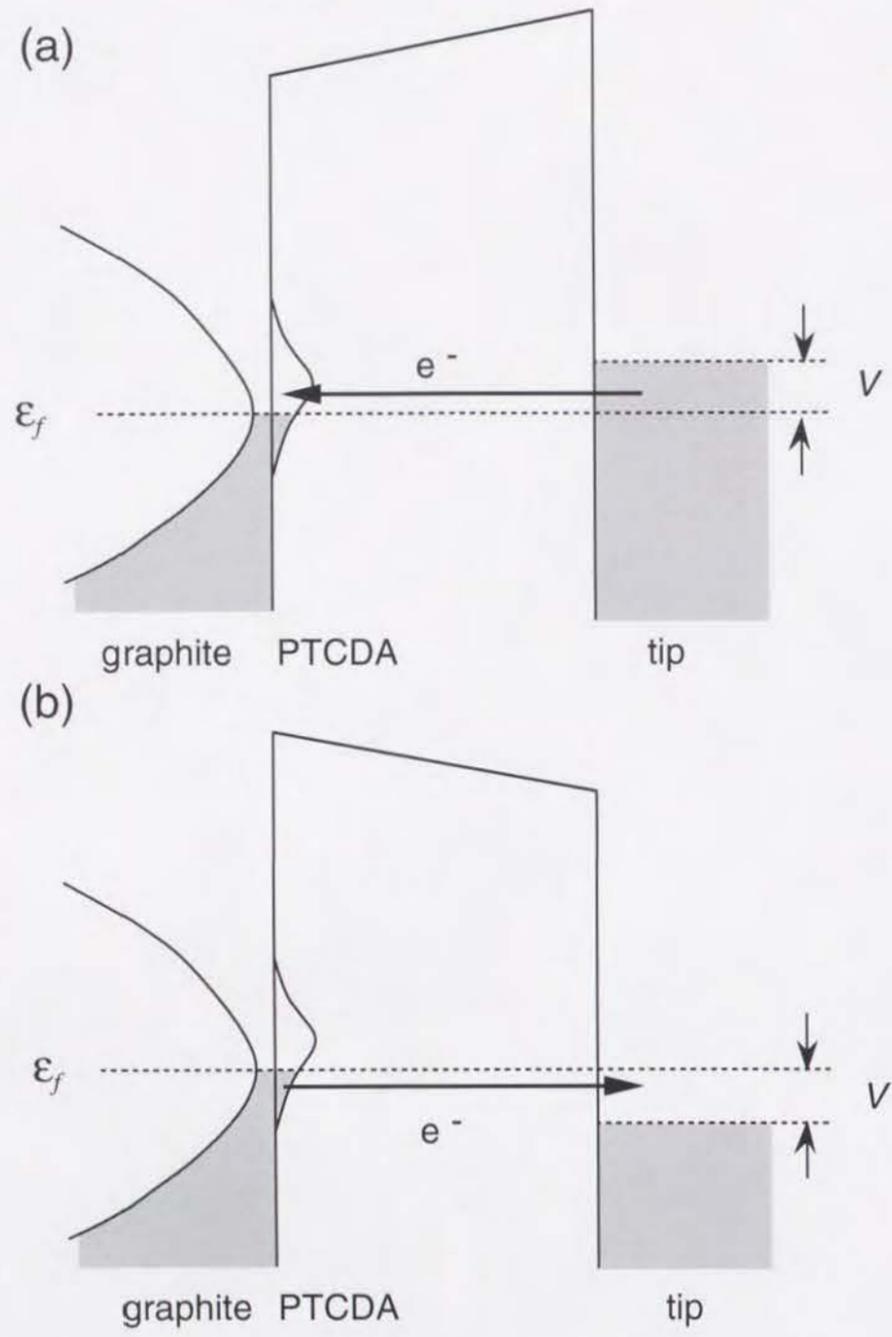


Fig. 4.1.6 PTCDA分子のSTM像を説明する図
 (a) 試料側のバイアス電圧が負の場合 (b) 正の場合
 灰色の部分は、電子によって占有されているエネルギー準位を示している。
 電子は、ポテンシャル障壁をトンネルして、空の電子準位へと移動する。この時、
 主として、フェルミ準位 (ϵ_f) よりも上に位置しているPTCDAのLUMOに由来する
 表面準位がトンネル電流に寄与していると思われる。

Fig. 4.1.7 2次元系におけるモアレ
 基板格子点からのずれが小さい(有機超薄膜側の)格子点ほど、大きい黒丸で描
 いている。(a)のように2次元超周期構造となる場合が一般的だが、格子のずれ方
 によっては(b)のように1次元的な縞構造が現れる。(a)において、 \mathbf{a}' , \mathbf{b}' で囲まれた
 矩形は、有機超薄膜格子の単位胞を表している。

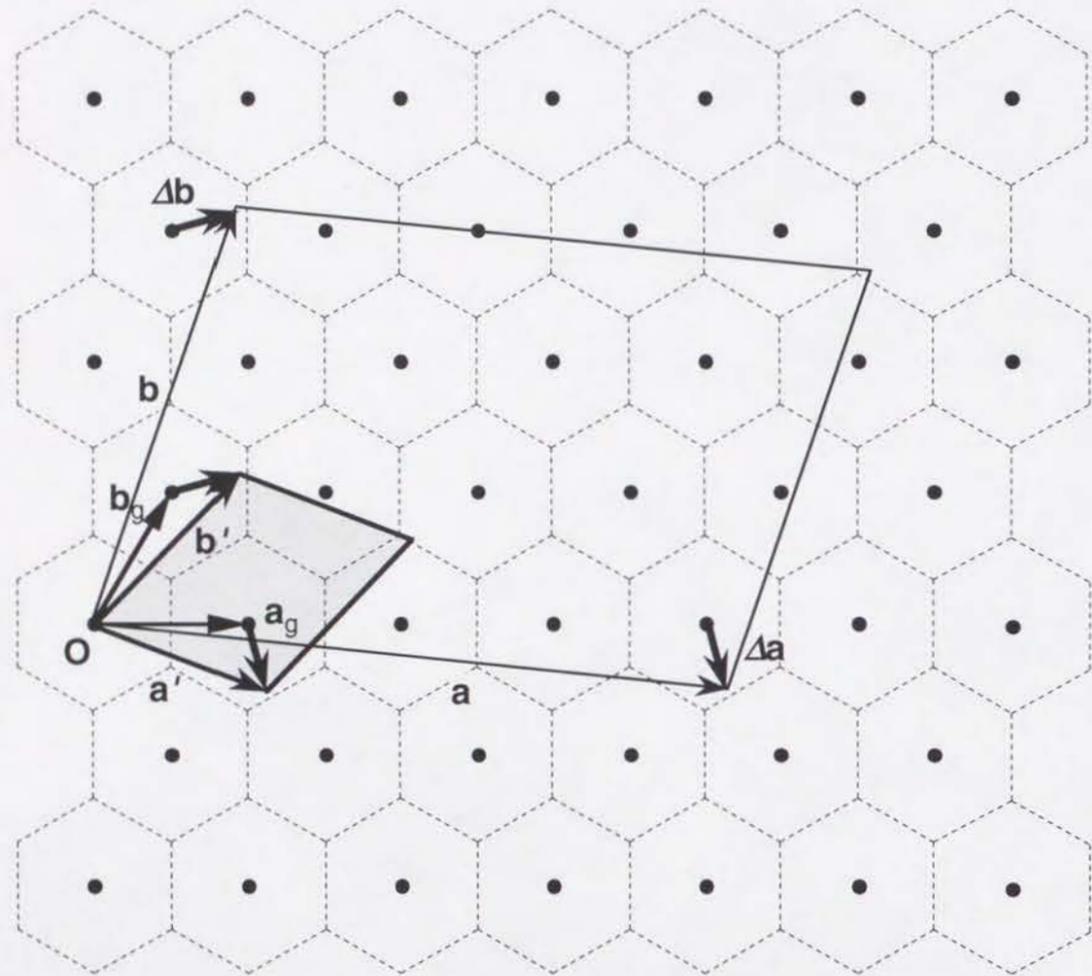


Fig. 4.1.8 ずれベクトル ($\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$) の定義

有機薄膜の単位格子ベクトル \mathbf{a} , \mathbf{b} の終点に対して、最近接グラファイト格子点からのずれを $\Delta\mathbf{a}$, $\Delta\mathbf{b}$ と定義する. \mathbf{a} , \mathbf{b} で作られる有機薄膜単位胞に対して, $\mathbf{a}' = \mathbf{a}_g + \Delta\mathbf{a}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{b}_g + \Delta\mathbf{b}$ によって作られた灰色の矩形部分が, 縮約された格子の単位胞になる.

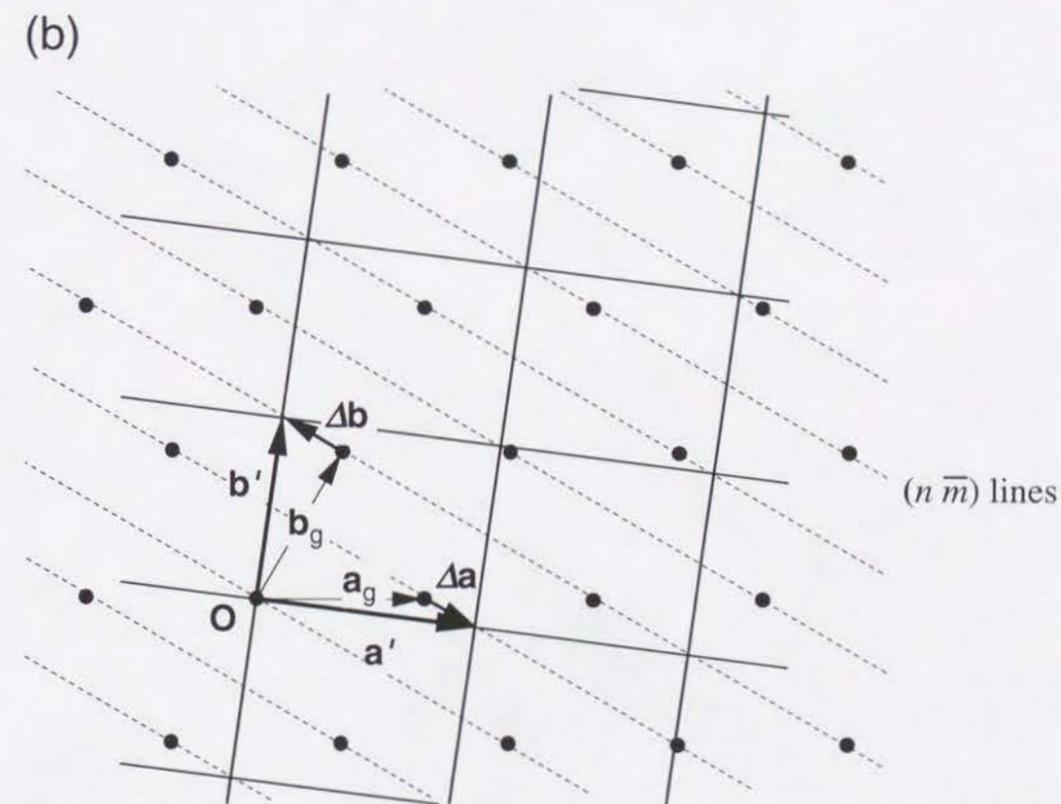
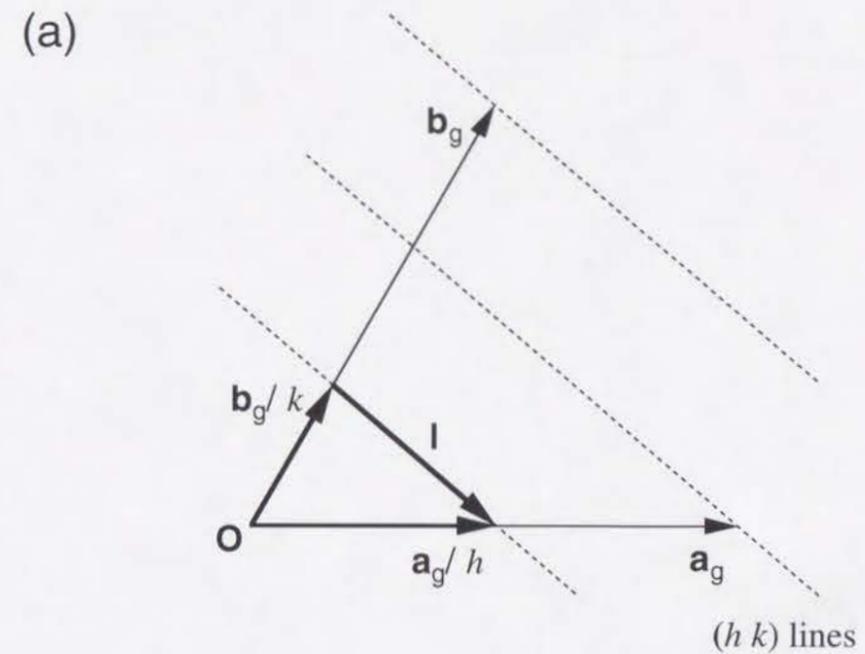


Fig. 4.1.9 (a) 2次元格子における $(h k)$ 線 の方向ベクトル \mathbf{l}

(b) Fig. 4.1.7(b) のような 1 次元的なモワレ縞が生じる場合の格子整合関係

このとき, $\Delta\mathbf{a} \parallel \Delta\mathbf{b} \parallel$ 基板格子の $(n \bar{m})$ 線 という関係がある. \mathbf{a}' , \mathbf{b}' が作る格子の格子点は, いずれも, 基板格子の $(n \bar{m})$ 線上に位置している.

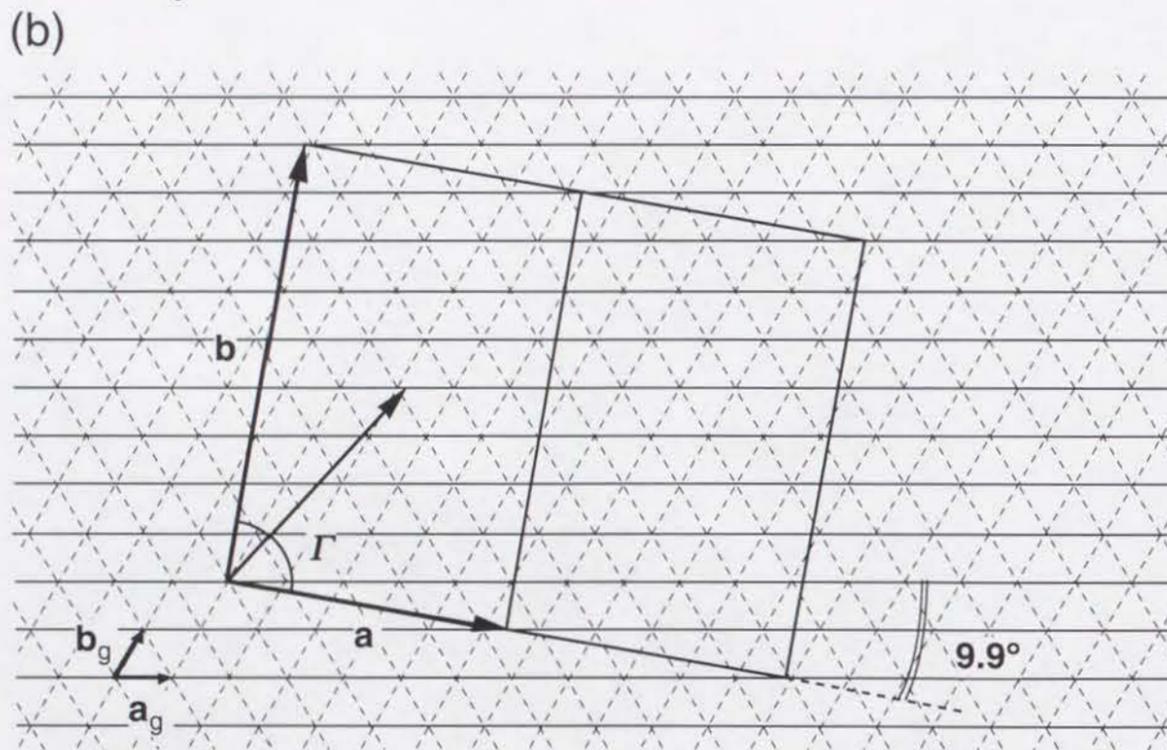
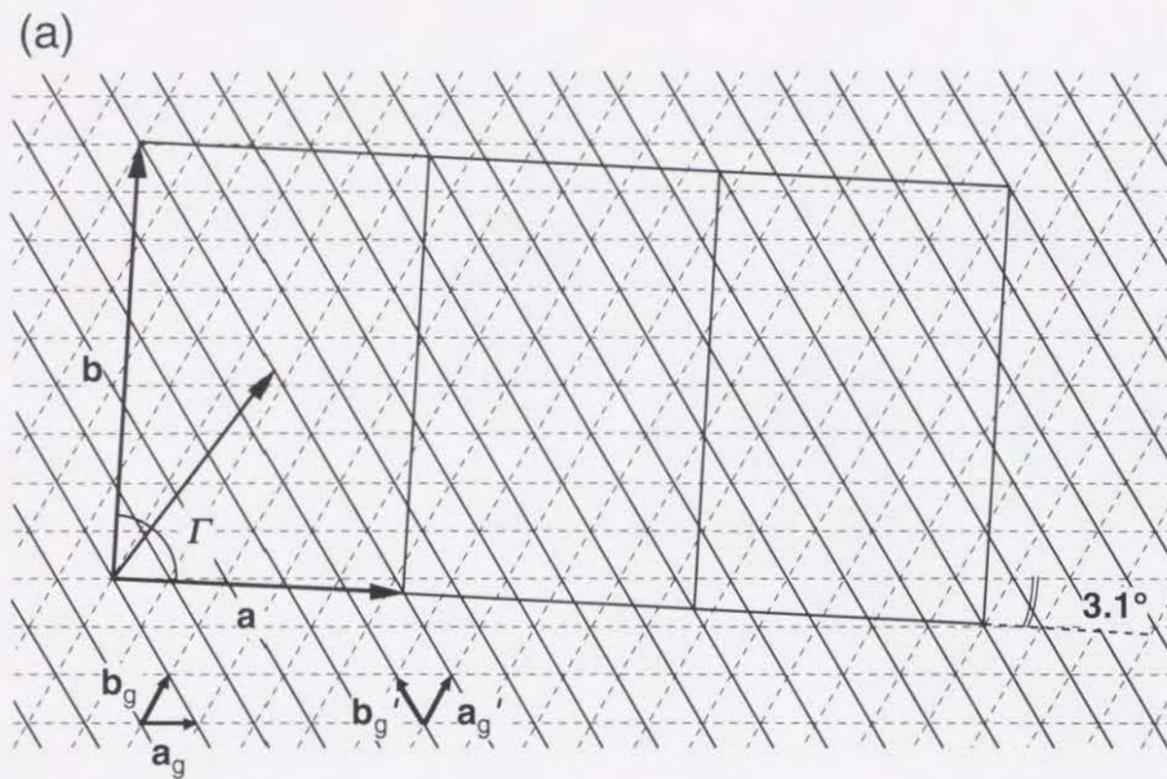


Fig. 4.1.10 PTCDAとグラファイトとの配向関係 (a) Type I配向 (b) Type II配向
 矩形で示されたPTCDA格子の全ての格子点は、平行な実線で描かれたグラファイトの(01)格子線（ないし、これと等価な格子線）上に位置している。PTCDAの単位胞内には格子点の位置の他に、単位胞の中心にも分子が位置しているが、この点もグラファイトの格子線上にのっている。

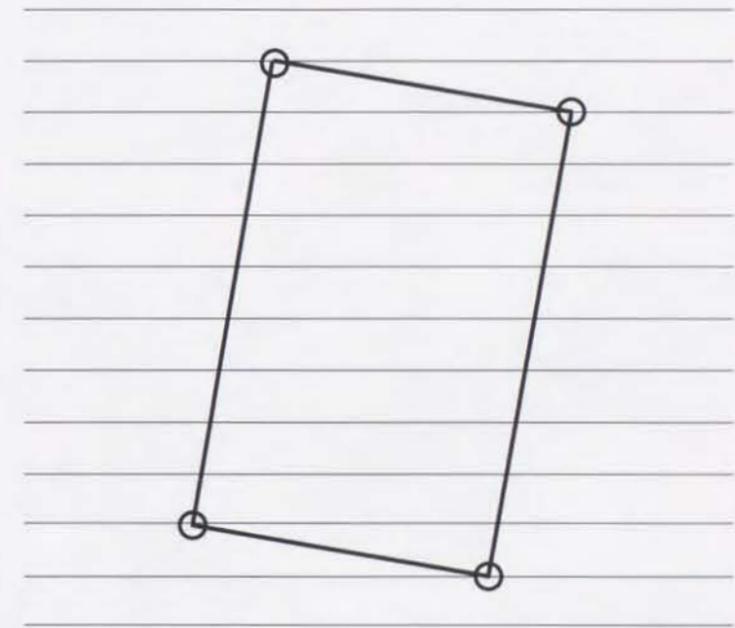


Fig. 4.1.11 point-on-line coincidence

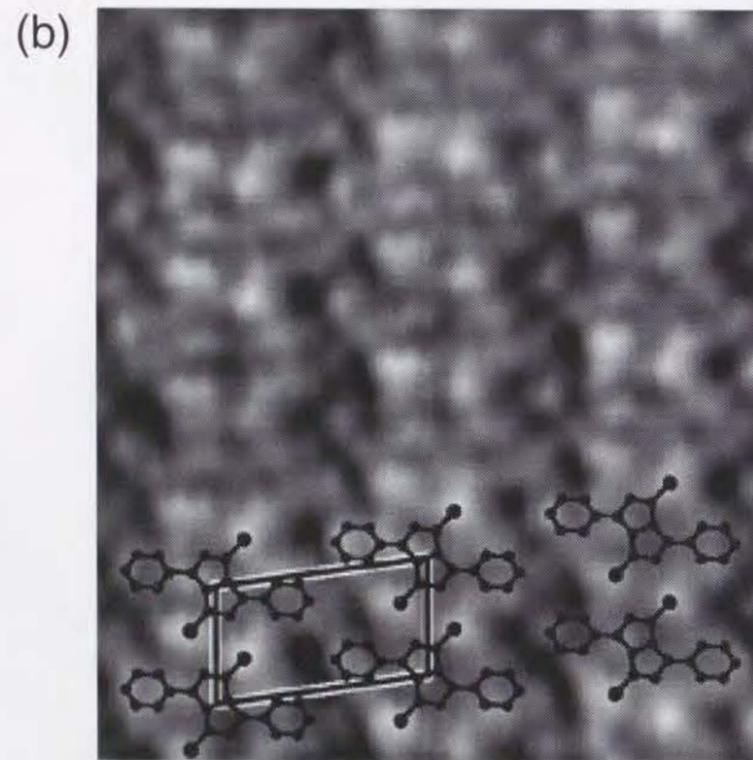
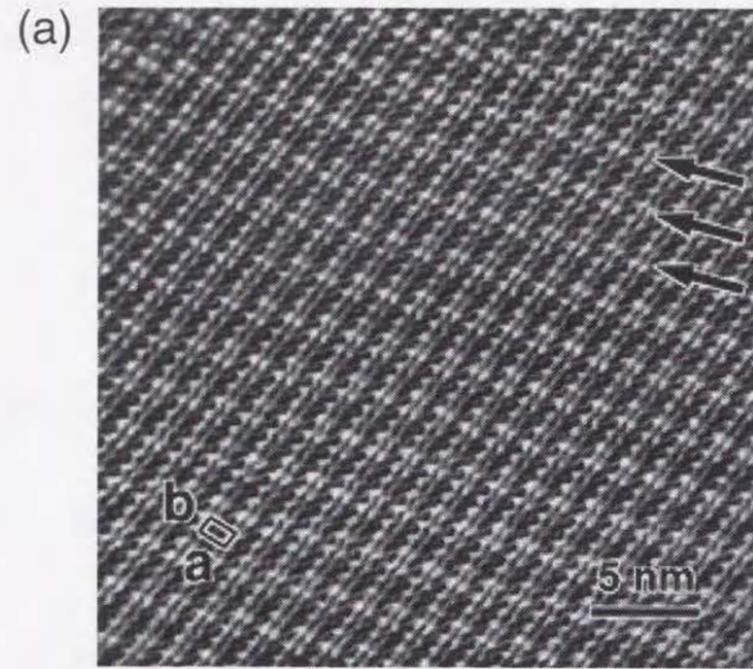


Fig. 4.2.1 DTPPのSTM像
 (a) $25 \times 25 \text{ nm}^2$ (トンネル電流 40 pA, バイアス電圧 300 mV) DTPPの場合も, PTCDAの場合と同様に, 1次元的な変調コントラストが現れている. 図中の矩形は, 2次元単位胞を表している.
 (b) $4.4 \times 5.0 \text{ nm}^2$ (トンネル電流 20 pA, バイアス電圧 250 mV)

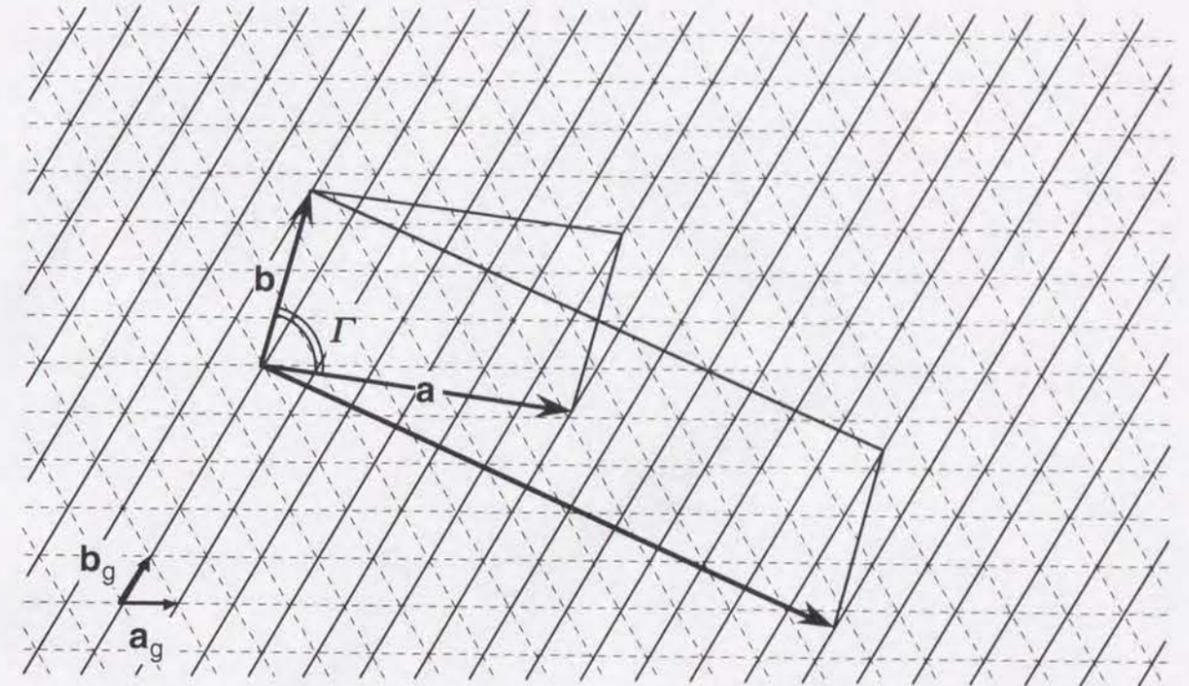


Fig. 4.2.2 DTPPの配向関係
a, bは, Fig. 4.2.1での単位胞を取った場合の, 単位格子ベクトルである.
 大きい方の矩形を選ぶと, Fig. 4.2.3に示すようにバルクの単位胞に対応する.

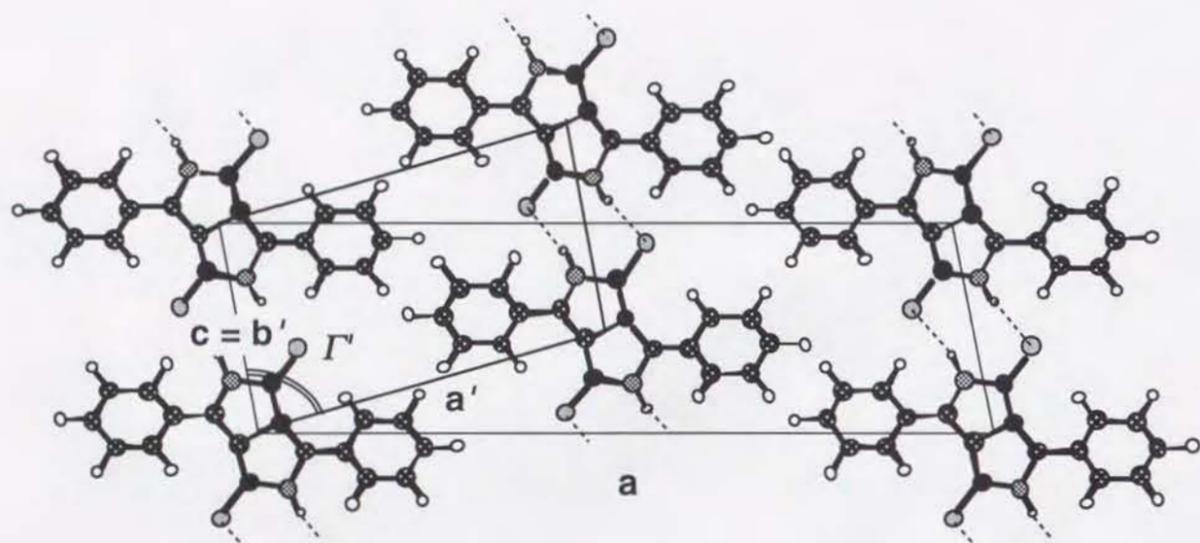


Fig. 4.2.3 DTPPの結晶構造の一つ，Type IIIのシート構造 (ac 面)。
 図中の小さい矩形（擬単位胞）が，Fig. 4.2.2でとった2次元単位胞に対応する。
 破線は水素結合を表している。

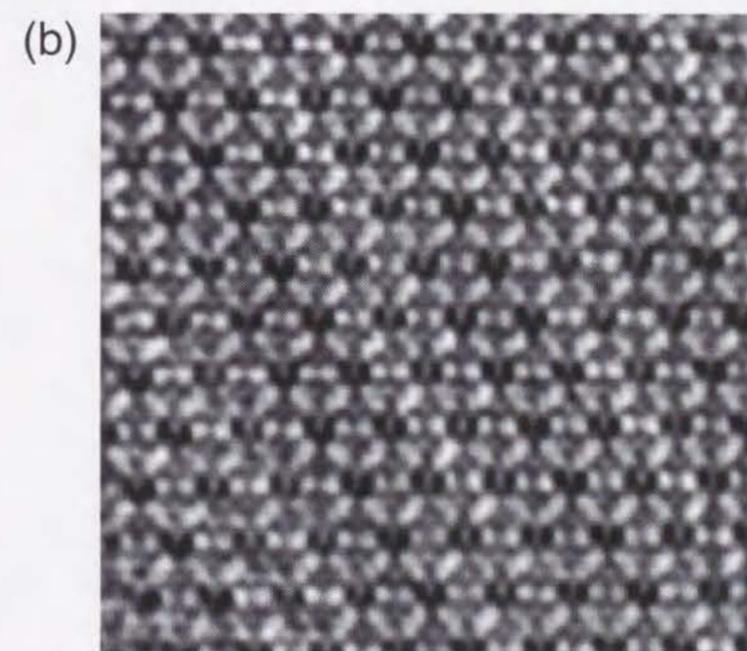
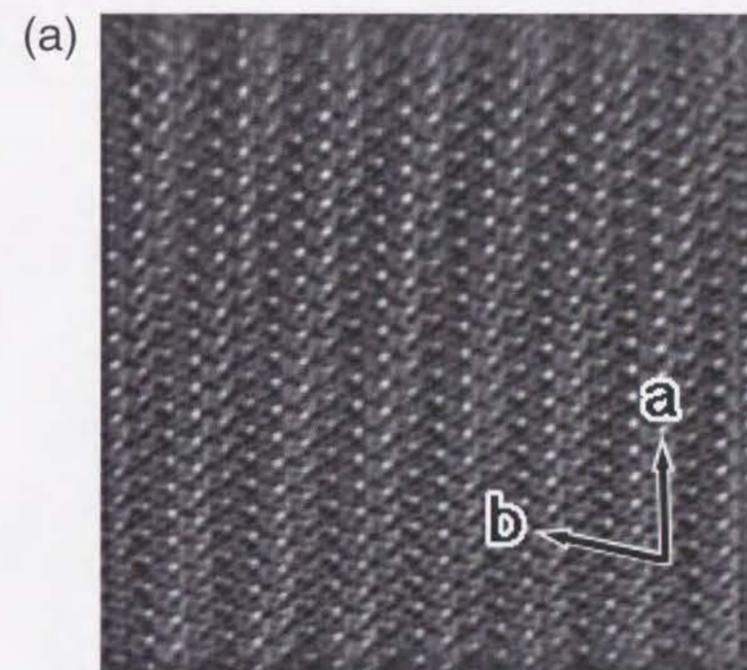


Fig. 4.2.4 BTQBTのSTM像（トンネル電流 200 pA，バイアス電圧 600 mV）
 (a) $38 \times 38 \text{ nm}^2$ (b) $10 \times 10 \text{ nm}^2$

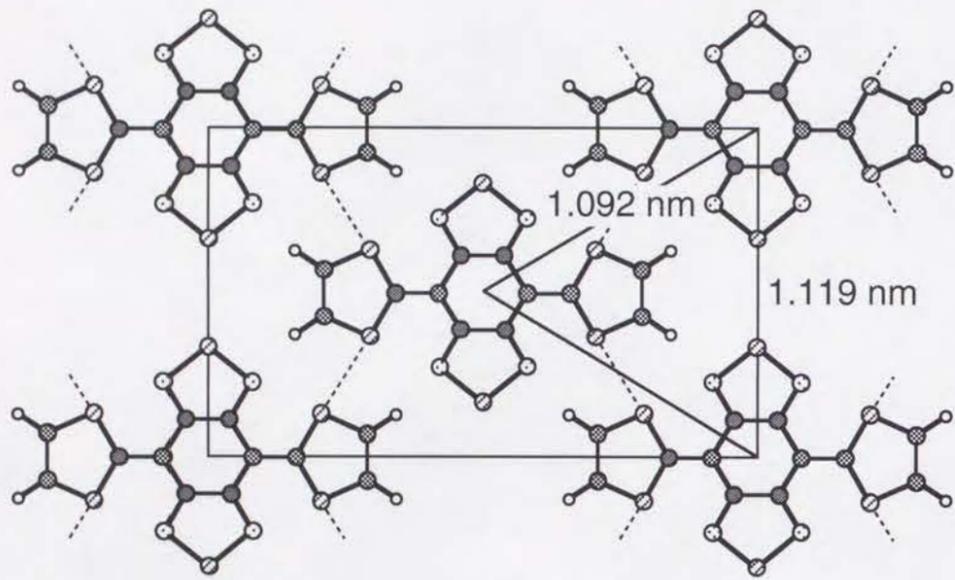


Fig. 4.2.5 BTQBTのシート構造

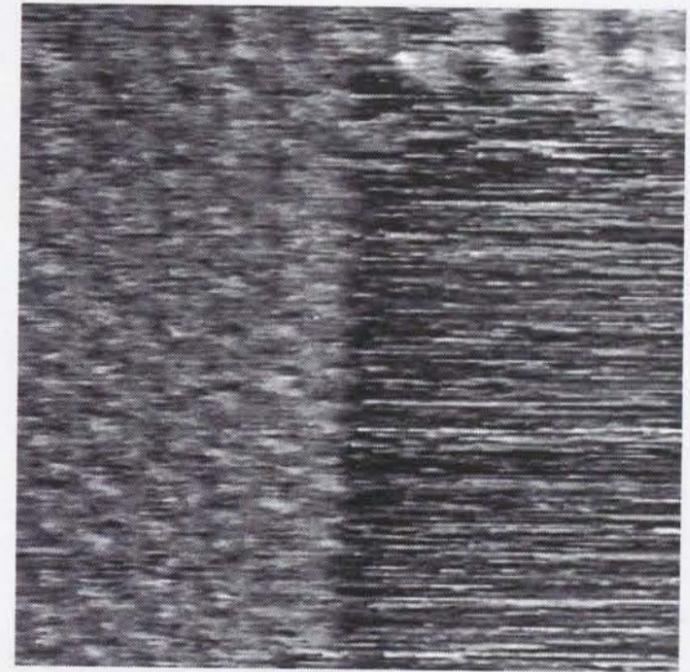


Fig. 4.2.6 BTQBT超薄膜のSTM像に見られるエッジ

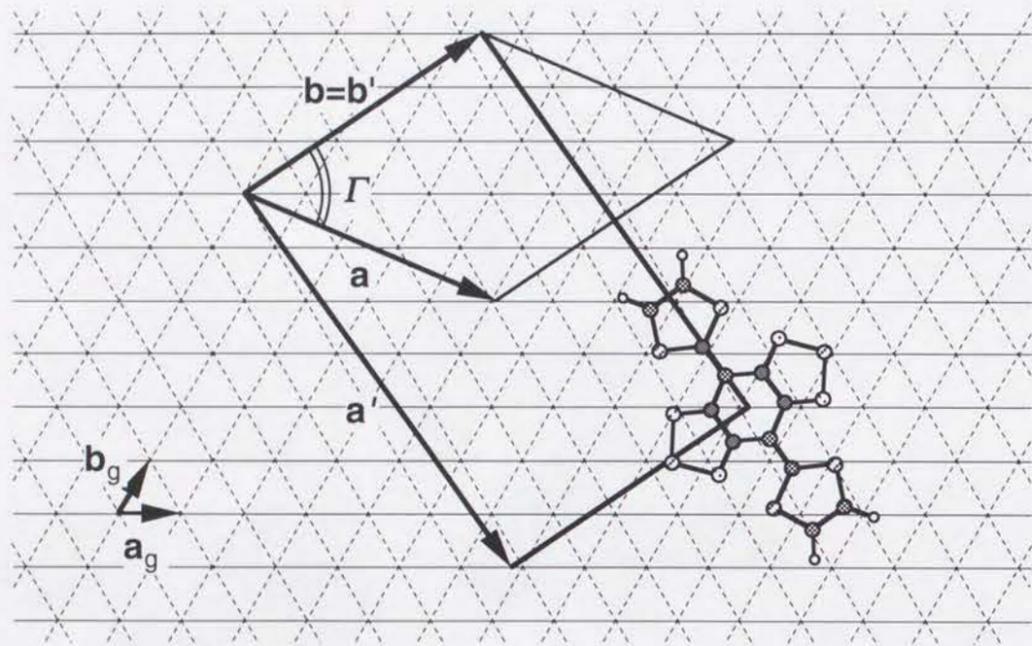


Fig. 4.2.7 BTQBTの配向関係

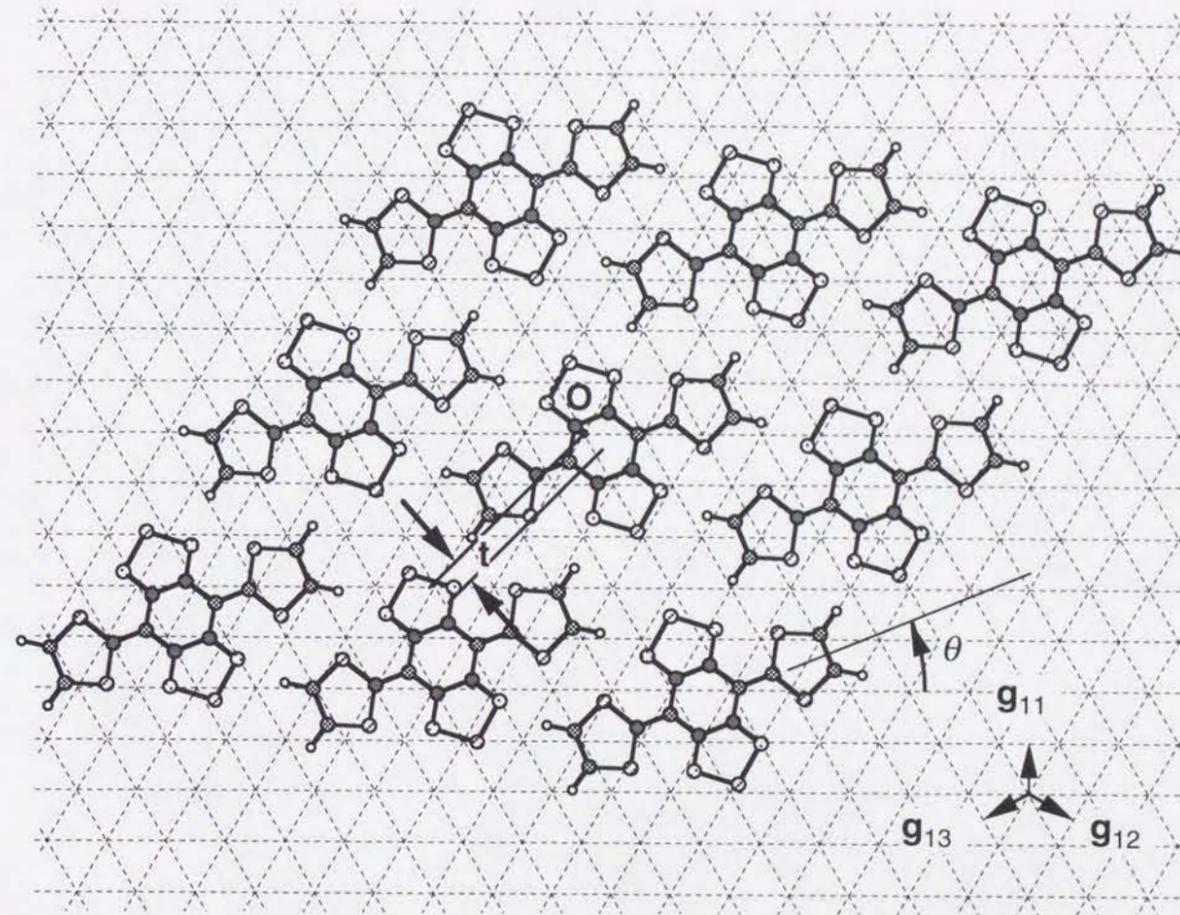


Fig. 4.3.1

θ : 分子の向き

t : 薄膜の中心位置と基板格子中心位置とのずれ

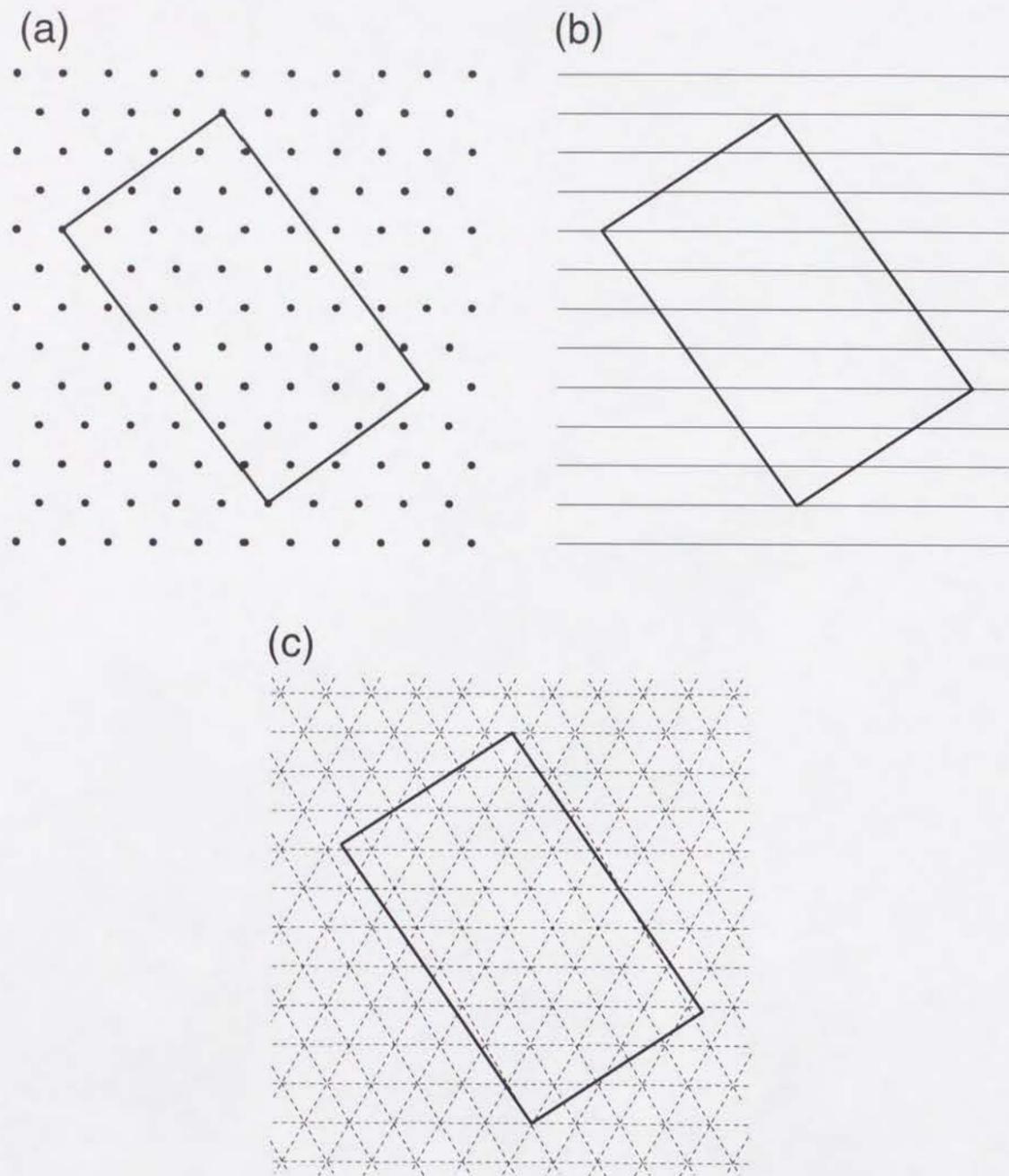


Fig. 4.3.2 エピタキシャル界面における格子整合性の分類
 (a) point-on-point coincidence
 (b) point-on-line coincidence
 (c) 特別な整合関係がない場合

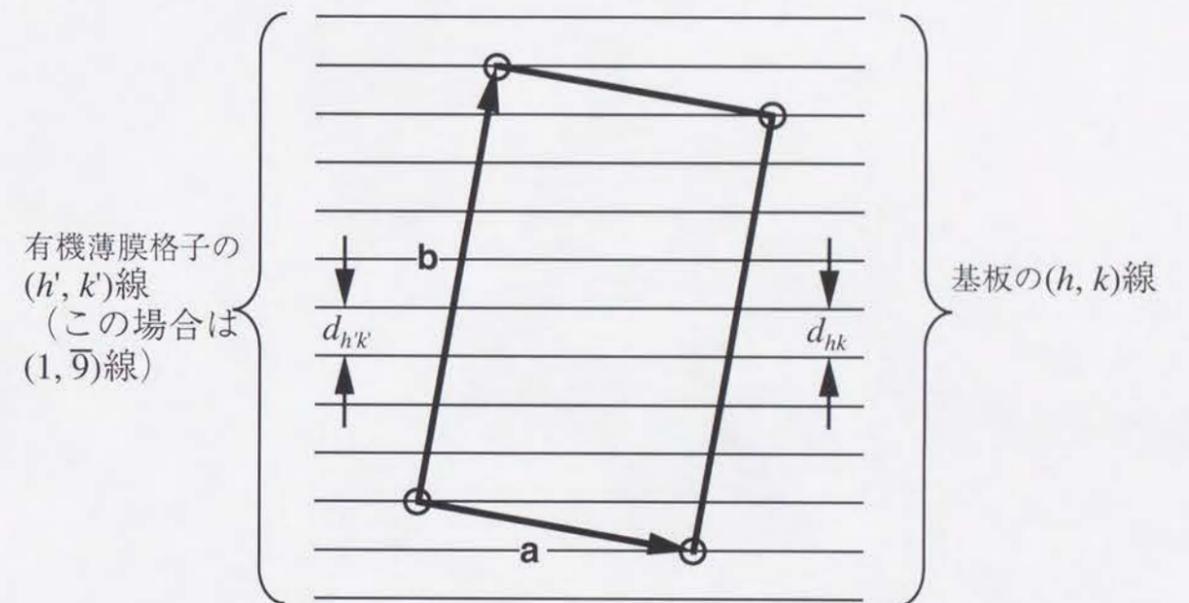


Fig. 4.3.3 point-on-line coincidenceの幾何学的性質

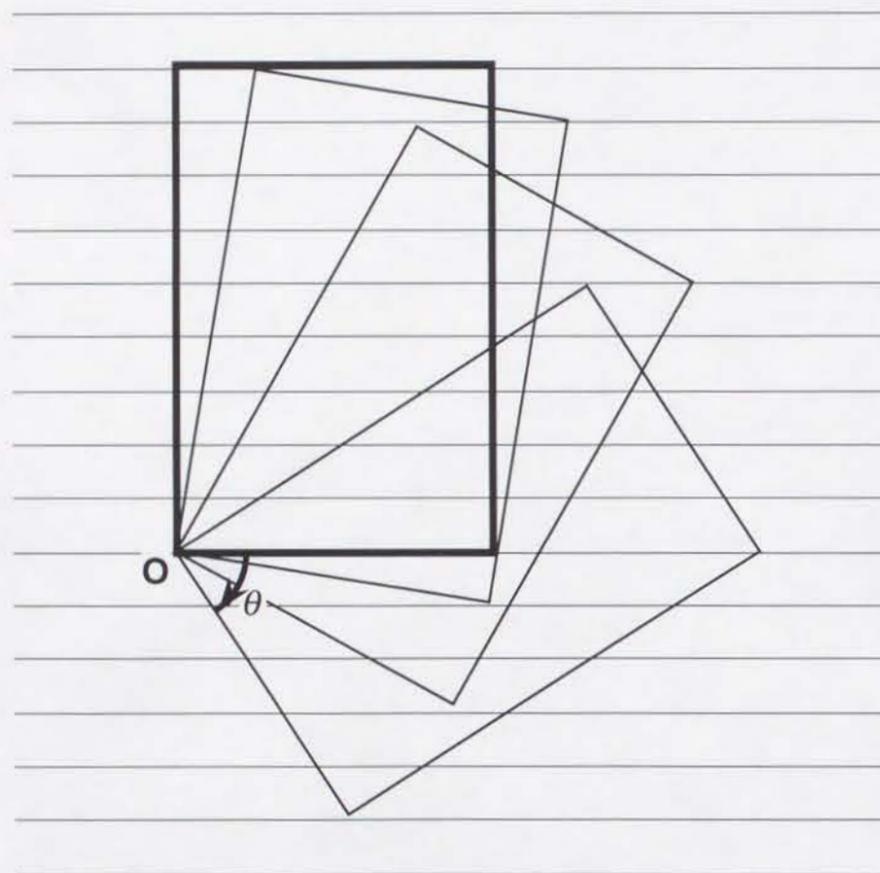


Fig. 4.4.1 配向予測の試みの一つ

グラファイト基板表面の(01)格子線を描き，原点を固定した上で有機2次元単位格子を回転させ，格子点ができるだけグラファイト格子線上にのる位置を探す。

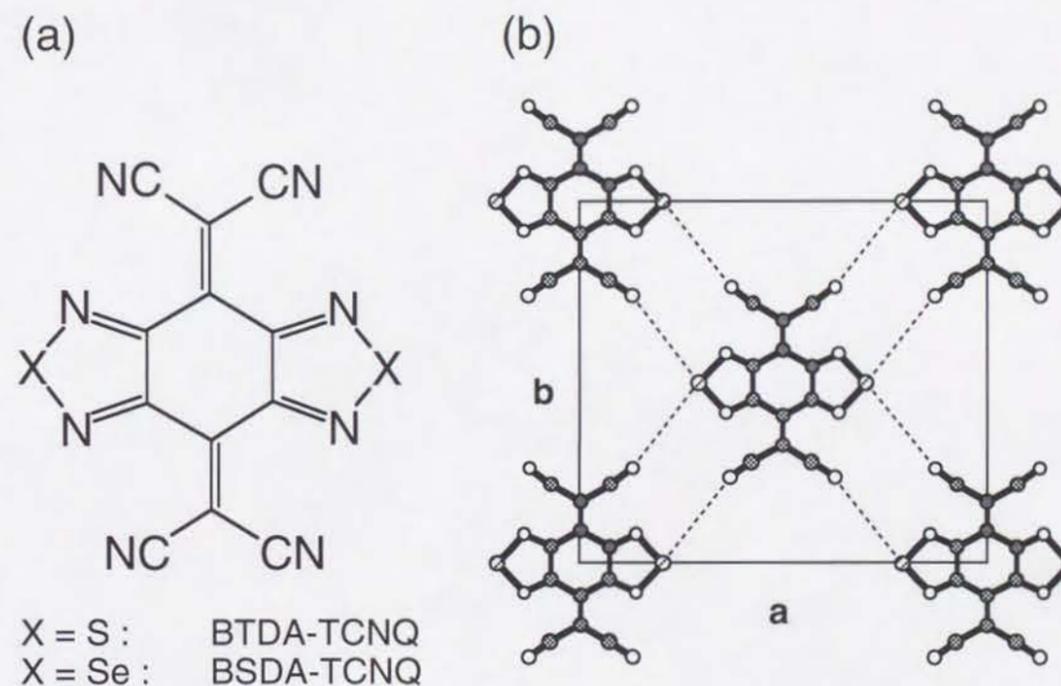


Fig. 4.4.2 (a) BTDA-TCNQ, BSDA-TCNQの分子構造と，(b) そのシート型結晶構造
図中の**a**, **b**は，シート面内の2次元格子の単位格子ベクトルを表している．この面は，バルクの結晶構造の(201)面に対応している．破線で示した原子対の間で，強い分子間相互作用が働いて，シート型構造を作っている．

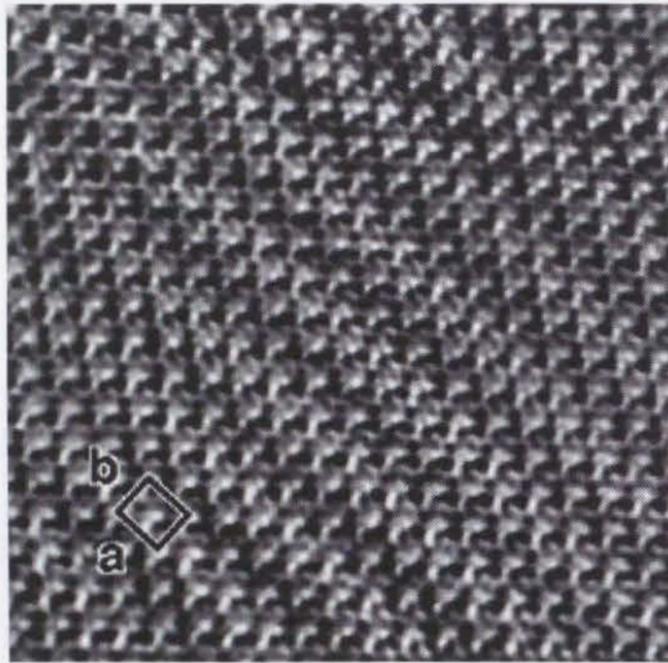


Fig. 4.4.3 BTDA-TCNQのSTM像 (トンネル電流 100 pA, バイアス電圧 200 mV)
19 19 nm²

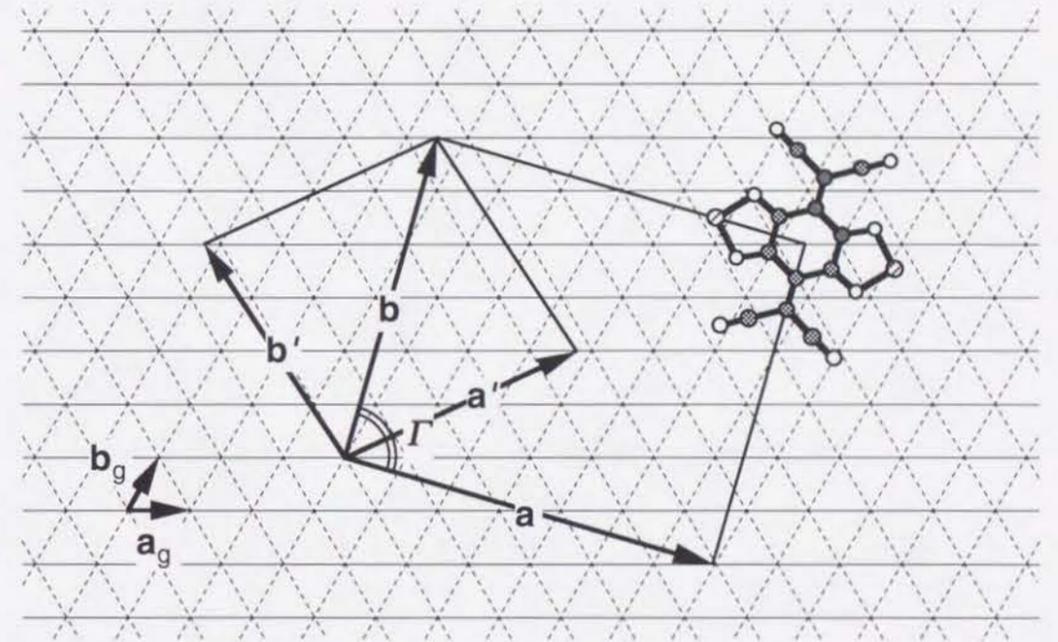


Fig. 4.4.4 BTDA-TCNQの配向

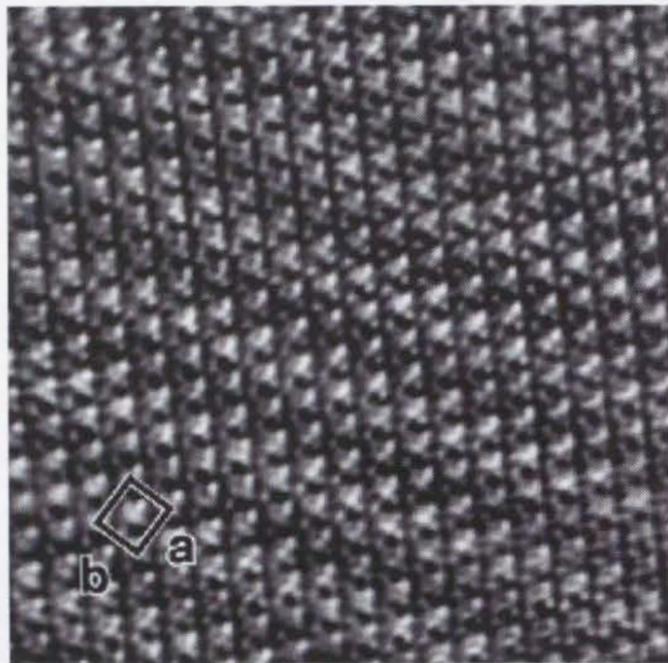


Fig. 4.4.5 BSDA-TCNQのSTM像 (トンネル電流 20 pA, バイアス電圧 200 mV)
 $18 \times 18 \text{ nm}^2$

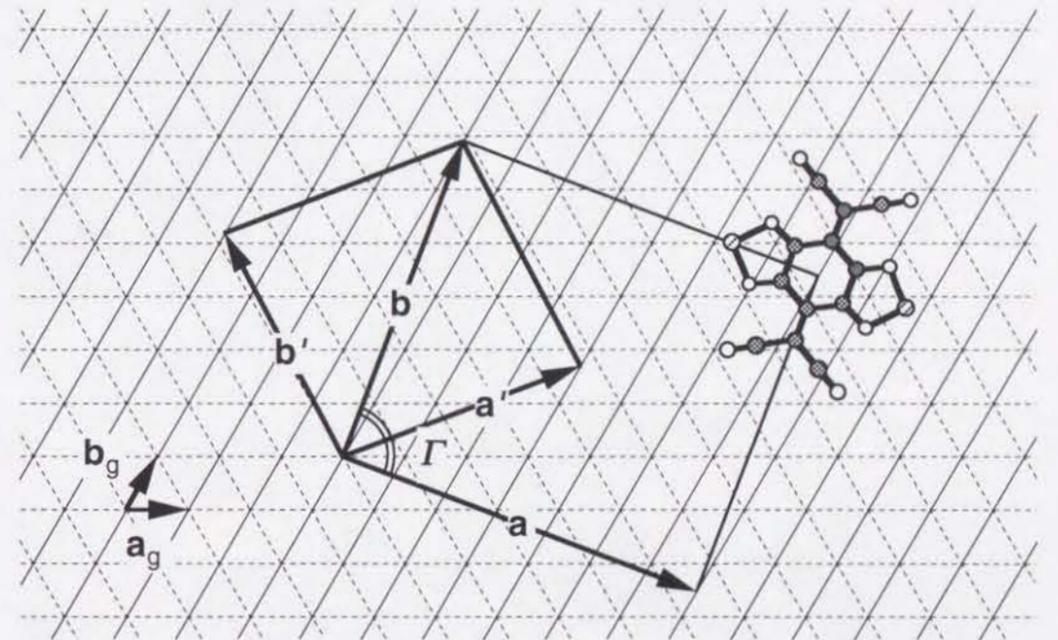


Fig. 4.4.6 BSDA-TCNQの配向

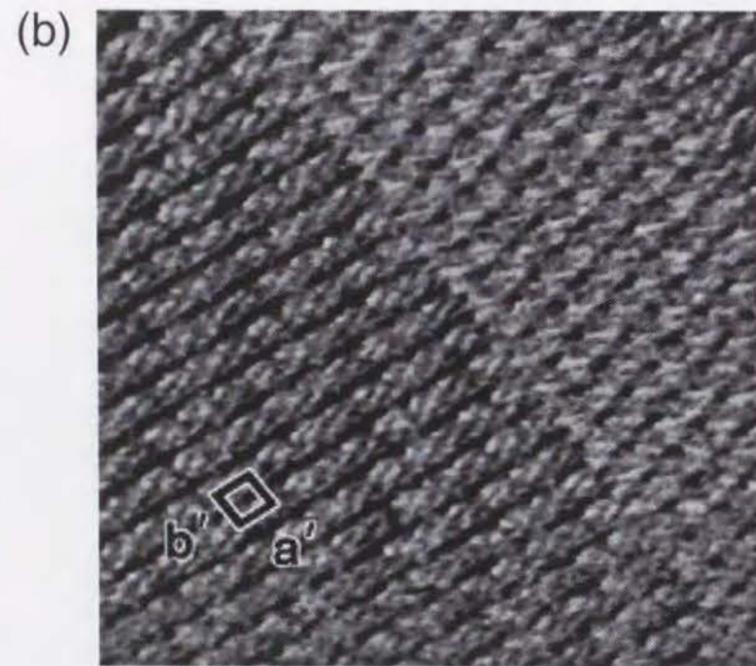
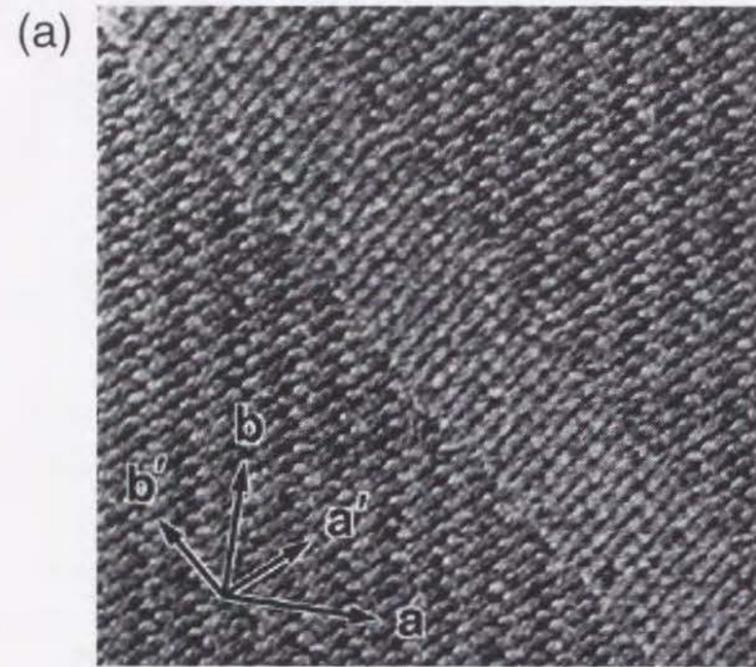


Fig. 4.4.7 BSDA-TCNQ薄膜内に現れる双晶

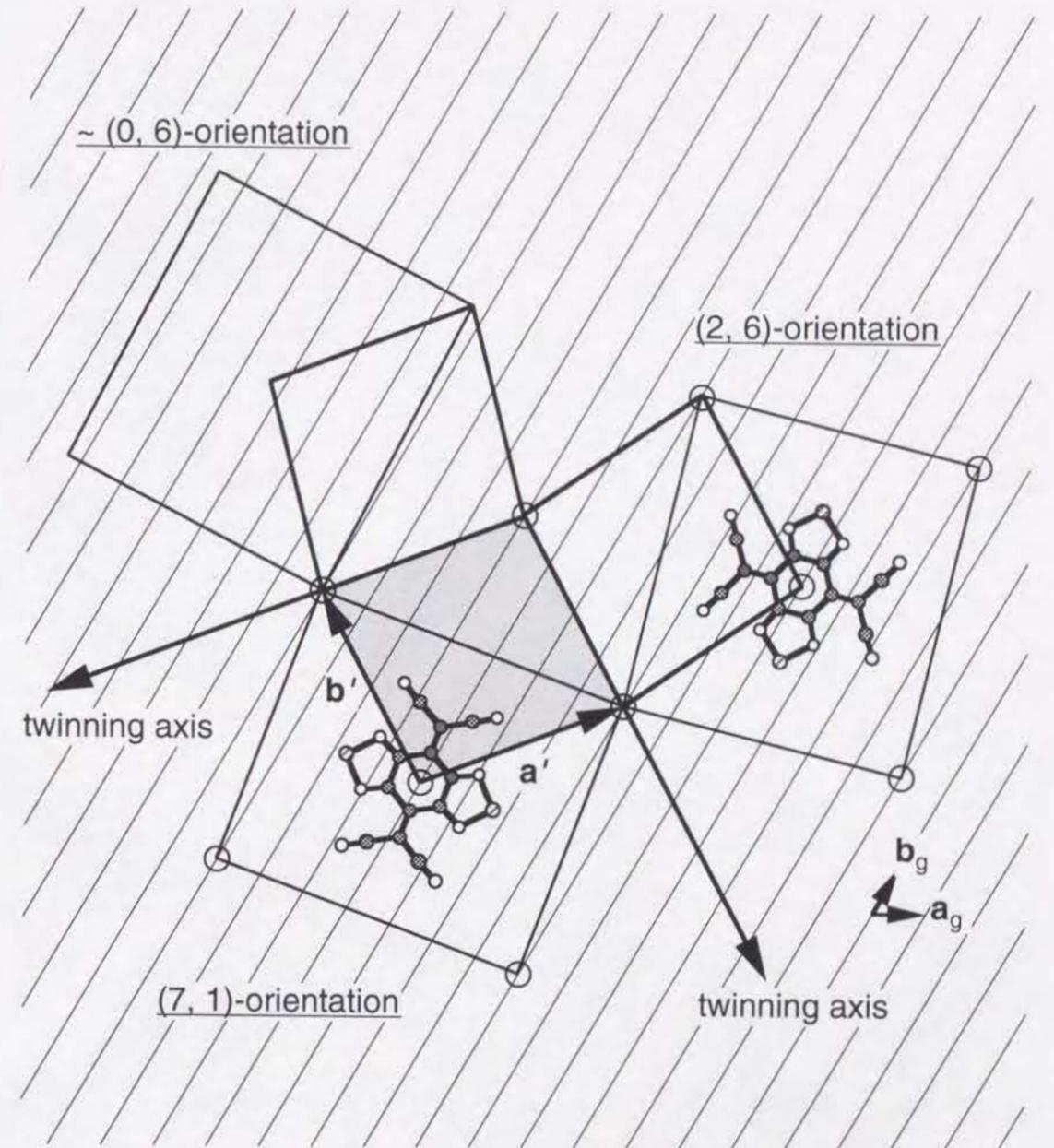


Fig. 4.4.7 双晶の配向関係