角度分解紫外光電子分光における 多重散乱効果の理論解析[†]

永松伸一・解良 聡・奥平幸司・藤川高志・上野信雄

千葉大学大学院自然科学研究科 ☎ 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

(2006 年 3 月 3 日受付; 2006 年 4 月 28 日掲載決定)

Theoretical Analysis of Multiple Scattering Effects in Angle-Resolved UPS

Shin-ichi NAGAMATSU, Satoshi KERA, Kouji K. OKUDAIRA,
Takashi FUJIKAWA and Nobuo UENO

Graduate School of Science and Technology, Chiba University
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522

(Received March 3, 2006 ; Accepted April 28, 2006)

Angle-resolved ultra-violet photoelectron spectroscopy (ARUPS) has been studied using a multiple scattering theory. ARUPS spectra of adsorbed large molecules on surface have information of geometric and electronic structures for near neighbors of an excited molecule. In order to obtain useful information, analyses of scattering order are discussed in terms of real-space multiple scattering theory. The theory allows us to discuss geometric and electronic structures of the excited molecule and local structure of near-neighbor molecules. In this paper, we have studied ARUPS of copper phthalocyanine. The single-scattering calculations are enough to estimate main structures of the spectra. However, the single scattering results are not converged to infinite order multiple scattering results. Our scattering order analysis shows double-scattering processes are important to approximate the infinite-order multiple scattering results. Moreover, we also find that the results of double scattering processes including intermolecular scattering path improve the data of single scattering. If we want to discuss fine structures of ARUPS, we should consider higher order multiple scattering processes.

1. は じ め に

紫外光電子分光法 (UPS) は, 化学結合や物性と強く関係する価電子軌道の電子を紫外線によって励起し真空中に放出される光電子を観測する手法である。そのため光電子の脱出深さを考えると表面から数 nm の領域の情報を含んでおり, 表面領域の電子構造を探る上で効果的な手段である。この手法は近年実用化されて注目されている有機 EL など有機デバイスの分野では, 高機能デバイスを開発に向けて, 有機分子層と基板で構成される界面の電子状態や幾何的な構造を探るプローブとして重要な役割を担っている。また, 測定技術の進歩により可能となった高分解能測定を生かした解析を行うには理論計

算によるスペクトルの解析が必要である。

UPS を記述する理論として様々な手法が用いられている¹⁾。しかし, 基板表面に吸着した有機分子からの光電子放出など表面・界面を記述する場合には, 短距離秩序構造のみで計算可能な実空間での多重散乱理論^{2~5)}が特に有効であるが, 始状態の価電子が複数の原子サイトにわたって非局在化しているために理論的記述が複雑になる。内殻電子を励起する場合には吸収原子のみに局在した始状態からの光電子放出となるため光電子状態を記述しやすく理論解析についての研究が進んでいる。その 1 つとして実空間での多重散乱理論を用いることで吸収原子の周囲 ~1 nm 程度の距離の中にある原子配列を用いてスペクトルの計算が可能となり X 線光電子回折 (XPD) などの解析に有効であることが知られている⁶⁾。

しかし, この多重散乱理論を価電子励起に適用する場合は複数の原子サイトにわたって非局在化した軌道から

[†] 第 25 回表面科学講演大会 (2005 年 11 月 17 日~11 月 19 日) にて発表

E-mail: nagamatsu@restaff.chiba-u.jp

の励起を考える必要があり、電子がどの位置にあるときに励起されたかを特定することが原理的に不可能である。例えば、バルク結晶からの UPS の場合は、結晶全体に広がったエネルギーバンドとなっている価電子軌道が始状態となる。また、表面に吸着した有機分子からの UPS を考える場合は、分子間や分子と基板間の波動関数の重なりなどが無視できる場合には、その有機分子に局在した価電子軌道からの光電子放出を考えることになる。UPS では、検出する光電子の運動エネルギーが 10 eV 程度と小さく、電子-原子散乱の角度分布が等方的であり、平均自由行程が約 1 nm となる比較的長いエネルギー領域である。このような場合、系の中で無限次まで全て散乱経路を考慮した繰り込み計算など精度の高い理論解析による検討を行う必要があると考えられるが、これまで一回散乱までの計算が中心で散乱回数についての解析は十分な検討がなされていない。

本研究では、ある 1 つの巨大な分子に局在した分子軌道から励起された光電子状態を多重散乱理論により記述し有機分子からの UPS における基板や隣接原子の影響などの理論解析を行う。また、基板は議論の複雑化を避けるために分子の配置を決める効果のみとし、特定の基板を仮定せず基板の原子を含む散乱経路の寄与を無視した。

2. 理 論

始状態である有機分子の価電子軌道 $\Psi(\mathbf{r})$ は分子軌道法などを用いて各原子軌道を基底関数としてそれらの線型結合として記述することができる (LCAO 近似)。

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{An} C_{An} \phi_{An}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (1)$$

ここで、 C_{An} は、分子軌道法で得ることができる始状態の分子軌道が含んでいる位置 $\mathbf{R}_A$ にある原子 A の n 番目の軌道 ϕ_{An} の係数である。分子軌道を構成する各原子軌道から放出された光電子が系内の原子によって散乱される過程を経て真空中に放出されるという光電子放出過程をコヒーレントに重ね合わせることで光電子スペクトルを記述できる。

このとき光電子の強度 I は、重要でない定数を省くと原子単位で

$$I(\mathbf{k}) = |M(\mathbf{k})|^2 \delta(E_f - E_i - \omega) \quad (2)$$

と書ける^{6, 7)}。ここで $\mathbf{k}$ は光電子の波数ベクトルで ω は励起光のエネルギーで E_f と E_i はそれぞれ終状態と始状態のエネルギーを表している。ここで、行列要素 M は、

$$M(\mathbf{k}) = \sum_{An} C_{An} \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_A} \times \sum_{L, L'} Y_L(\hat{\mathbf{k}}) [(1-X)^{-1}]_{L, L'}^{\alpha, An} m_{L, L'}^{\alpha, An}(k) m_p \quad (3)$$

と表すことができる。

方位量子数 l と磁気量子数 m は、 $L = (l, m)$ としてまとめている。ここで m_p は光の偏光を表している。また、 $m_{L, L'}^{\alpha, An}(k) m_p$ は、遷移の選択則や双極子動径積分をまとめた以下のような行列要素である。

$$m_{L, L'}^{\alpha, An}(k) m_p = \sqrt{\frac{2}{\pi}} i^{-l'} e^{i\delta_l^{\alpha, An}} \rho_l^{\alpha, An}(k) G(L_{An}, 1m_p | L) \quad (4)$$

$\delta_l^{\alpha, An}$ は吸収原子サイトでのポテンシャルによる光電子波動関数の位相のずれである。 $G(L_{An}, 1m_p | L)$ は Gaunt 積分で遷移の選択則を与える。 L_{An} は始状態の分子軌道を構成する基底関数である原子軌道の角運動量を意味しており双極子遷移選択則により励起後の角運動量 L が制限されて吸収原子サイト A から放出される過程を記述している。 $\rho_l^{\alpha, An}(k)$ は、双極子動径積分である。

式(3)において $(1-X)^{-1} = 1 + X + X^2 + \dots$ を利用し展開を途中で打ち切ることによって散乱回数を制御した記述が可能となり、そのまま逆行列を計算することで無限回散乱まで考慮することができる。

3. 結 果 と 考 察

有機薄膜のように表面に吸着した大きな有機分子からの UPS スペクトルを考える場合、光電子の多重散乱の影響を考える上で散乱経路を分子内と分子間に分けて考察する。ここでは、平面型で対称性の高い銅フタロシアニン (CuPc) の HOMO からの ARUPS の計算を行った。CuPc は、以前の研究で single でも実験結果とよい一致を示すことがわかっている⁸⁾。本研究によりその取扱いの妥当性の検証と、スペクトルがどの程度の範囲の情報を含んでいるか、隣接分子の影響によりどのような影響が現れるかなど、より高度な解析を行うための情報が期待できる。分子内の散乱経路についての解析結果⁹⁾をふまえて、ここではその結果の一部と分子間の散乱についての解析結果を示す。

Fig. 1 (a) に示したように孤立 CuPc 分子に対して z 軸方向に偏光した光を照射した際に放出される光電子の角度分布について分子面から 45° の方向に放出される光電子の方位角スキャンの計算を行った。散乱回数の依存性を Fig. 1 (b) (c) に示す。分子内での多重散乱の効果は励起光のエネルギーによって変化する光電子の運動エネルギーに強く依存している。分子内を運動する光電子の運動エネルギーの原点は muffin-tin 近似における一

Fig. 1. (a) is a schematic of calculated system (left) and CuPc HOMO (right). (b) and (c) are ARUPS for CuPc HOMO (E (polarization vector) $\parallel x$ -axis). (b): calculated results of scattering-order dependence in the case of photon energy $E_{ph} = 37.6 \text{ eV}$. (c): the same as (b) except for the photon energy $E_{ph} = 12.6 \text{ eV}$.

定ポテンシャル (V_{MTZ}) にとる。今回の CuPc の場合は、真空準位から -17.8 eV の位置にあり、始状態の HOMO のエネルギー準位の -5.4 eV と合わせて光のエネルギーや運動エネルギーを換算することになる⁹⁾。

Fig. 1 (b) は、 V_{MTZ} を原点とする分子内の光電子の運動エネルギーが 50 eV で励起光のエネルギーが約 37.6 eV の場合の計算結果である。single と double の間で大きな形状の変化はなく相対強度に顕著な差が現れている。また、double の結果は、full の結果にほぼ収束している。また、分子内の運動エネルギーが 25 eV で励起光のエネルギーが 12.6 eV に相当する結果である Fig. 1 (c) においても同様の傾向を示している。

これらの孤立分子に対する結果は入射方向や偏光の向きによって異なる振る舞いを示す。このことから UPS で使用する励起光のエネルギーの範囲では、大まかな角度分布を見積もる場合は 1 回散乱で十分記述できるものの、微細構造や相対強度に関しては誤差が生じる可能性がある。励起光としてよく使用される He I 共鳴線 ($\sim 21.2 \text{ eV}$) を用いて有機分子の HOMO からの光電子スペクトルを解析する場合は 2 回散乱以上の効果を取り入れた理論計算を行うことで改善されることが期待できるといえる。

次に隣接分子の影響を示す例として分子面を xy -面として CuPc を $\Delta z = 0.4 \text{ nm}$ となるように 2 分子積み重ねた系の下側の分子からの ARUPS を示す (Fig. 2)。分子内の光電子の運動エネルギーは V_{MTZ} を基準にして 33 eV として、励起光のエネルギーを He I に近い約 21 eV

Fig. 2. Scattering order dependence of 2 CuPc system. In this calculation, we assumed the intermolecular distance $\Delta z = 0.4 \text{ nm}$.

としている。

孤立分子の CuPc と異なり、上に分子がある 2 CuPc は全体的に強度が小さくなる。これは、検出器に向かう方向に放出された光電子が散乱によって方向を変えられたために 45° の方向に放出される成分が減少していることを意味している。

さらに同様の 2 分子系で分子間の距離を変えた場合の計算結果を Fig. 3 に示す。距離が遠くなるにつれて孤立原子の計算結果に近づく振る舞いを示すことが確認できる。距離が近い $\Delta z = 0.3 \text{ nm}$ の場合は散乱の影響を受けて角度分布が 0.4 nm , 0.5 nm の結果と比べると等方的になっている。密度の高い分子結晶を解析する際には多重散乱の効果が重要になると考えられる。

最後に隣接分子が真上ではなく偏光の方向にずれた場合についての解析を行う。Fig. 4 は、Fig. 2 と同様の 2

Fig. 3. Intermolecular distance dependence of 2 CuPc systems. All calculations are based on the full multiple scattering results. The molecular plane is parallel to xy -plane. Δz means intermolecular distance. “1 CuPc” means the results of isolated molecule.

Fig. 4. The same as Fig. 2 except for the x -position of the near neighbor molecule. ($\Delta z = \Delta x = 0.4$ nm). (a) is polar plots of the calculated.

分子系において隣接分子を x 軸方向に 0.4 nm 動かした場合の多重散乱の影響を表している。隣接分子方向の強度が小さくなり角度分布も等方的に変化している。分子がない方向も 1 CuPc に示した孤立分子の結果と比べて新たな構造が生じていることがわかる (Fig. 4 (a))。これは、光電子が隣接分子によって散乱されて分子がない方向に跳ね返された成分と吸収分子からそのまま検出器に向かう成分が互いに干渉することで生じた構造である。この場合も double は full に対する良い近似となっている (Fig. 4 (b))。

これらの結果は、He I のエネルギーで励起した場合では、多層膜の ARUPS を解析する際には深い位置にある

分子から放出される光電子は、隣接分子の影響を強く受けて角度分布が大きく変化する可能性があることを示している。

4. ま と め

より定量的に ARUPS を議論するには光電子の多重散乱効果を考慮して解析する必要がある。その散乱回数依存性は光電子の平均自由行程と密接な関係がある。これまで理論計算による解析を行う場合は、1 回散乱までの取扱いが多かったが、ARUPS の微細構造の解析や、相対強度をより定量的に議論する必要がある場合は、2 回散乱まで考慮することで大きく改善できる可能性があることがわかった。

分子間の散乱は、分子の種類や光の入射方向にも依存するものの、孤立分子の光電子の放出方向に分子が存在すると検出される光電子の角度分布が大きく変化する等方的に変化する。これは多層膜からの ARUPS は、基板に近い深い位置にある分子からのスペクトルについて多重散乱効果の考察が不可欠であることを示している。また、計算結果を示していないが孤立分子の光電子の放出方向に分子が存在しない、分子面に配列した隣接分子について調べたところ分子間の散乱の影響は非常に小さいことを確認した。

散乱次数の解析では、励起光のエネルギーが 20 eV 程度の場合、CuPc の解析では、孤立分子の場合と同様に分子間の散乱経路を含む場合についても double の取扱いが full の良い近似となっていた。

検出される光電子の運動エネルギーが 10~20 eV であることから、見かけ上無限回の多重散乱の考慮を要する平均自由行程が長いエネルギー領域¹⁰⁾であるように思われる。しかし、散乱過程が起こる分子内ではエネルギーの原点は V_{MTZ} になるため、散乱過程での、光電子の運動エネルギーは 30 eV 程度である。このエネルギーは平均自由行程の最小値となる 40~50 eV に近い計算に必要な散乱回数が数回程度となり、これまでのような 1 回散乱まで取り入れた解析でも定性的な議論可能であったといえる。

このように ARUPS は、励起分子の幾何構造や電子状態に関する情報に加えて隣接分子の情報を含んでおり理論計算によるスペクトルの解析を行うことで構造モデルの検討などが可能となる。また、実空間多重散乱理論の局所性を生かして分子-基板間の相互作用の解析など様々な応用が考えられる。

謝 辞

この研究は、千葉大学 21 COE による助成を受けて行

れました。

文 献

- 1) J. Braun: Rep. Prog. Phys. **59**, 1267 (1996).
- 2) A. Liebsch: Phys. Rev. B **13**, 544 (1976).
- 3) W.D. Grobman: Phys. Rev. B **74**, 4573 (1978).
- 4) C.H. Li, A.R. Lubinsky and S.Y. Tang: Phys. Rev. B **8**, 3128 (1978).
- 5) M. Luders, A. Ernst, W.M. Temmerman, Z. Szotek and P.J. Durham: J. Phys. Cond. Matt. **13**, 8687 (2001).
- 6) T. Fujikawa: J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1321 (1981).
- 7) T. Fujikawa and H. Arai: e-J. Surf. Sci. Nanotech, **3**, 466 (2005).
- 8) K. Kamiya Okudaira, S. Hasegawa, H. Ishii, K. Seki, Y. Harada and N. Ueno: J. Appl. Phys. **85**, 6543 (1999).
- 9) S. Nagamatsu, S. Kera, K. Okudaira, T. Fujikawa, N. Ueno: e-J. Surf. Sci. Nanotech., **3**, 461 (2005).
- 10) T. Fujikawa, R. Yanagisawa, N. Yiwata and K. Ohtani: J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 257 (1997).