

氏 名	上野 信雄
授与学位	工学博士
学位授与年月日	昭和51年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 応用物理学専攻(博士課程)
学位論文題目	多核芳香族炭化水素の光電子放出に関する研究
指導教官	東北大学教授 清野 節男
論文審査委員	東北大学教授 清野 節男 東北大学教授 高橋 正 東北大学教授 仁科雄一郎 東北大学助教授 渡辺 剛

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 総 論

外部光電子放出現象を利用した光電子分光法は、金属、半導体、イオン結晶等の無機物質の電子エネルギー帯構造の解明に多くの成果をもたらした。一方、有機結晶は、近年その特徴ある物性が注目されるようになり、その物性を支配する電子の励起状態に関する研究は、1963年のVilesov等の光電子分光法による研究を契機として行なわれるようになった。しかし、これらの研究は、電子励起光のエネルギーが小さいことや、エネルギー分析器の精度が十分ではなかったこと等の実験装置上の問題、及び電子の非弾性散乱が光電子スペクトルに及ぼす影響が未解決であったこと等のために、光電子スペクトルに反映される種々の励起状態、価電子状態を正確に決定することができなかつた。有機結晶の物性を理解するために現在まず必要なことは、その物性を支配する電子の励起状態を正確に決定し、かつその性質を詳細に研究することである。

そこで本研究では、有機結晶を代表しかつ比較的簡単な分子構造をもつ naphthalene, pentacene, perylene, coronene の4種の結晶に注目し、その電子の励起状態に関して、光電子分光法及び低速電子散乱法を用い、精密かつ統一的研究を行った。

## 第2章 多核芳香族炭化水素の(光)励起電子状態

本章では、多核芳香族炭化水素結晶のエネルギー構造を概観し、(光)励起された電子状態に関する理論的側面について述べた。さらに、光電子分光法及び低速電子散乱法(電子エネルギー損失と2次電子放出)により測定される結晶の性質について述べ、それらの相互関係を明確にした。

## 第3章 実験装置

比較的深い準位の電子を励起し、かつその電子のエネルギー分布曲線の測定からより深い価電子帯のエネルギー構造を正確に決定するためには、電子励起光源として He II ( $h\nu = 40.8 \text{ eV}$ ) 線が適している。しかし、He II 線を得ることは非常に困難である。本研究では、この He II 線を放出できる偏心陰極型低圧ガス放電管を開発し、かつ Ne I ( $h\nu = 16.8 \text{ eV}$ ), He I ( $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ ), Ne II ( $h\nu = 26.9 \text{ eV}$ ), He II の4種の放射線を電子励起源とした光電子分光装置を製作した。光電子分光装置及びその電子エネルギー分析に対するブロック図をそれぞれ図1及び図2に示した。

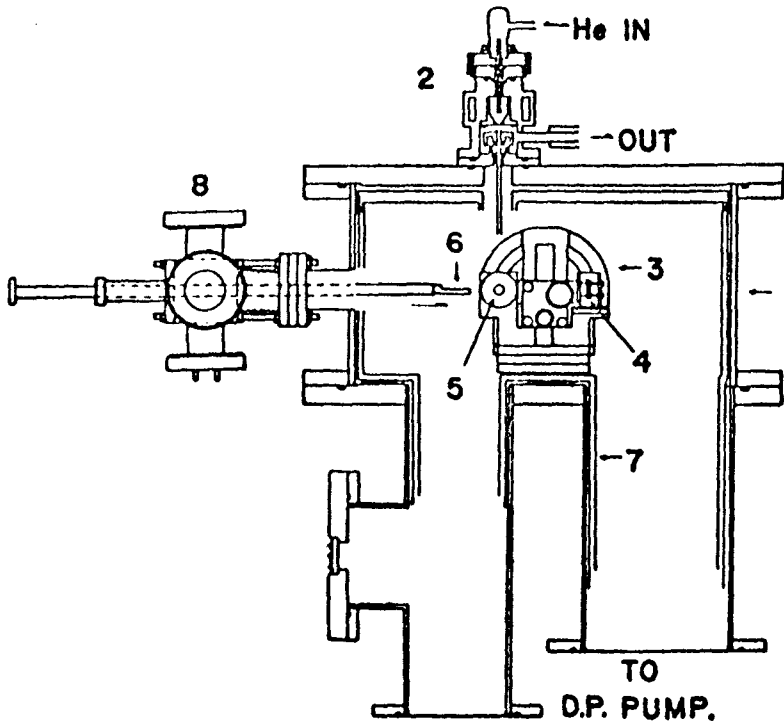


図1. 光電子分光装置断面図

- (1)真空容器 (2)光源
- (3)電子エネルギー分析器
- (4)電子検出器
- (5)試料室 (6)試料
- (7)磁気シールドケース
- (8)蒸着装置

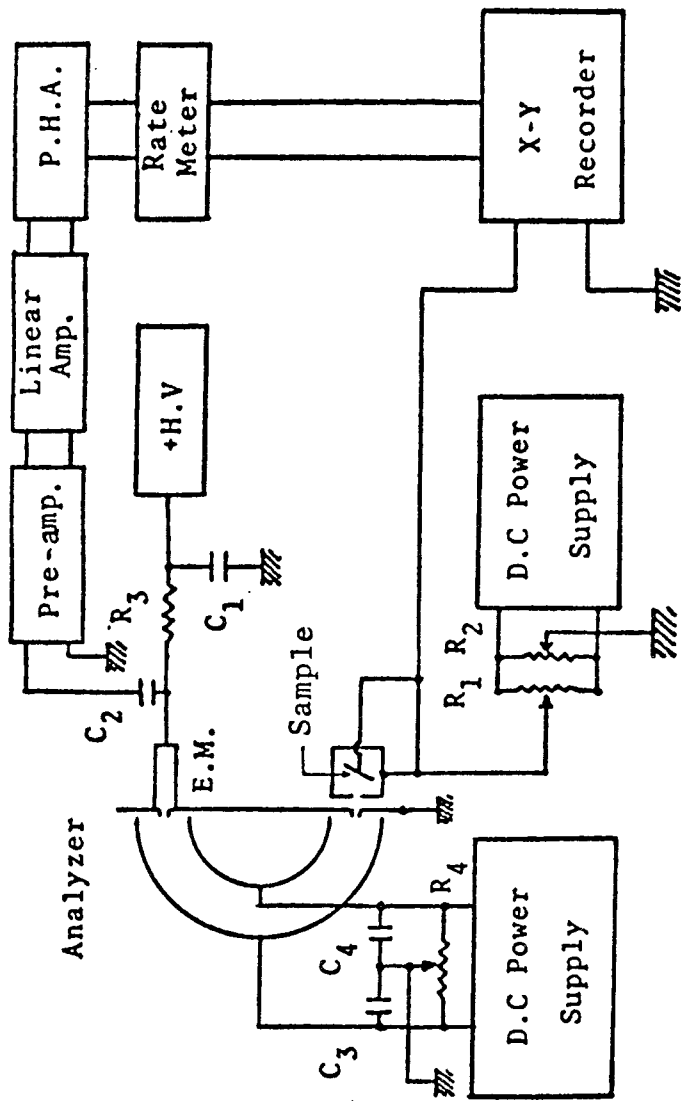


図 2. 静電偏向型電子エネルギー分析器を用いた電子エネルギー分析ブロック図

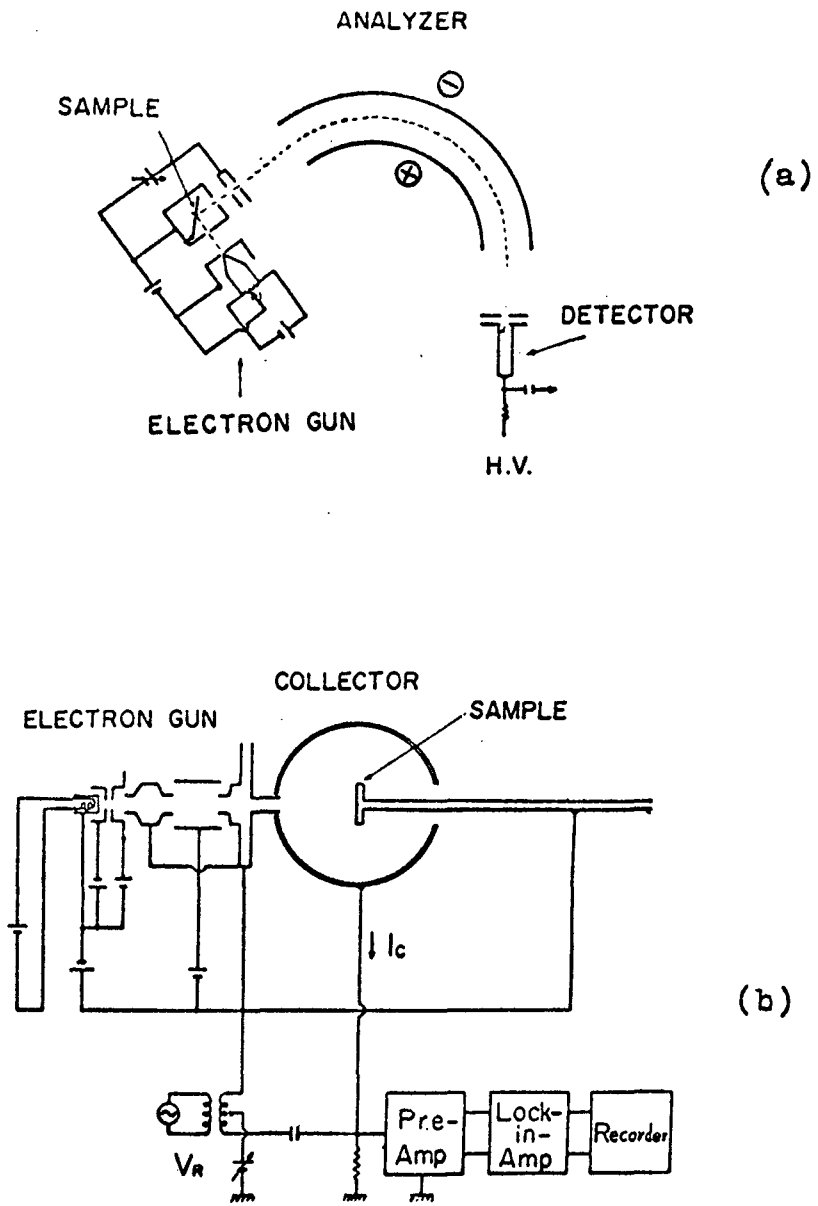


図 3. 低速電子散乱測定装置

(a) 静電偏向型電子エネルギー分析器を用いた装置

(電子エネルギー損失測定に使用)

(b) 球形コレクター使用による逆電界型電子エネルギー分析器を用いた装置

(2次電子スペクトル測定に使用)

また低速電子散乱スペクトル測定装置を図3に示した。静電偏向型電子エネルギー分析器を用いた装置は、電子エネルギー損失スペクトルの測定に用い、球形コレクターを用いた装置は、2次電子スペクトルの測定に用いた。これらの2種類の低速電子散乱スペクトル測定装置のうち前者は、計数法を用いてスペクトル強度の小さい電子エネルギー損失領域を感度よく測定することが可能であり、後者は、試料と電子コレクターとの間にグリッド等の2次電子放出源を持たないために試料から放出された2次電子だけを正確に測定できる特徴を有している。

## 第4章 試料

測定に用いた試料は、昇華法により数回精製された結晶をAu又はCu基板上に蒸着されたものであり、多結晶状態である。精製された試料中に残存していると考えられる不純物は、試料溶液の吸収スペクトルの測定では検出されなかった。

## 第5章 測定結果

本章では、naphthalene, pentacene, perylene, coroneneの多結晶試料に対して、NeI線、HeI線、NeII線、HeII線の4種の励起光を用いて測定した光電子スペクトル、及び単色の低速電子線を試料に照射し、かつそのエネルギーをパラメータとして測定した電子スペクトルを、各試料ごとにまとめて示した。

## 第6章 測定結果の解析

多核芳香族炭化水素結晶のようにエネルギー帯の分散による広がり非常に小さな結晶の場合、価電子帯の構造は、励起光エネルギーを変えて測定された光電子スペクトルに、励起光エネルギーの変化に従って運動エネルギーの変化する構造(以下 shifted structures)として現われる。naphthalene, pentacene, perylene, coronene 光電子スペクトル中には、shifted structuresの他に励起光エネルギーが変化しても運動エネルギーの変化しない構造(以下 unshifted structures)が存在する。HeI線より小さいエネルギーの光を用いて測定された光電子スペクトルでは、shifted structuresとunshifted structuresが重なって現われるために深い価電子帯のエネルギー構造を決定することができない。本研究では、NeI, HeI, NeIIの各線を用いてshifted structuresの特徴を調べ、かつHeII線による光電子スペクトルの測定によりshifted structuresとunshifted structuresを分離して測定し、より深い価電子帯のエネルギー構造を決定した。励起光エネルギーを変えて測定した光電子スペクトルを比較したものの一例としてnaphthaleneについて図4に示した。又、図5には、このようにして決定されたnaphthalene, pentacene, perylene, coroneneの価電子帯構造のエネルギー位置を示した。

naphthalene の光電子スペクトルに対して background の影響を除去した結果、光電子スペクトル構造の第 1 バンドが非対称であることがわかった。この結果を図 6 に示した。

電子エネルギー損失スペクトルと 2 次電子スペクトルの一例として naphthalene に対する結果を図 7 及び図 8 に示した。電子エネルギー損失スペクトル構造の損失エネルギー ( $E_{loss}$ ) と、2 次電子スペクトル中に観測された微細構造の運動エネルギー ( $E_k$ ) は、各試料のイオン化エネルギー (I.P.) を導入することにより、 $E_{loss} = E_k + I.P.$  なる関係で表わされた。各試料に対する  $E_{loss}$ ,  $E_k$ , I.P. の関係を図 9 に示した。

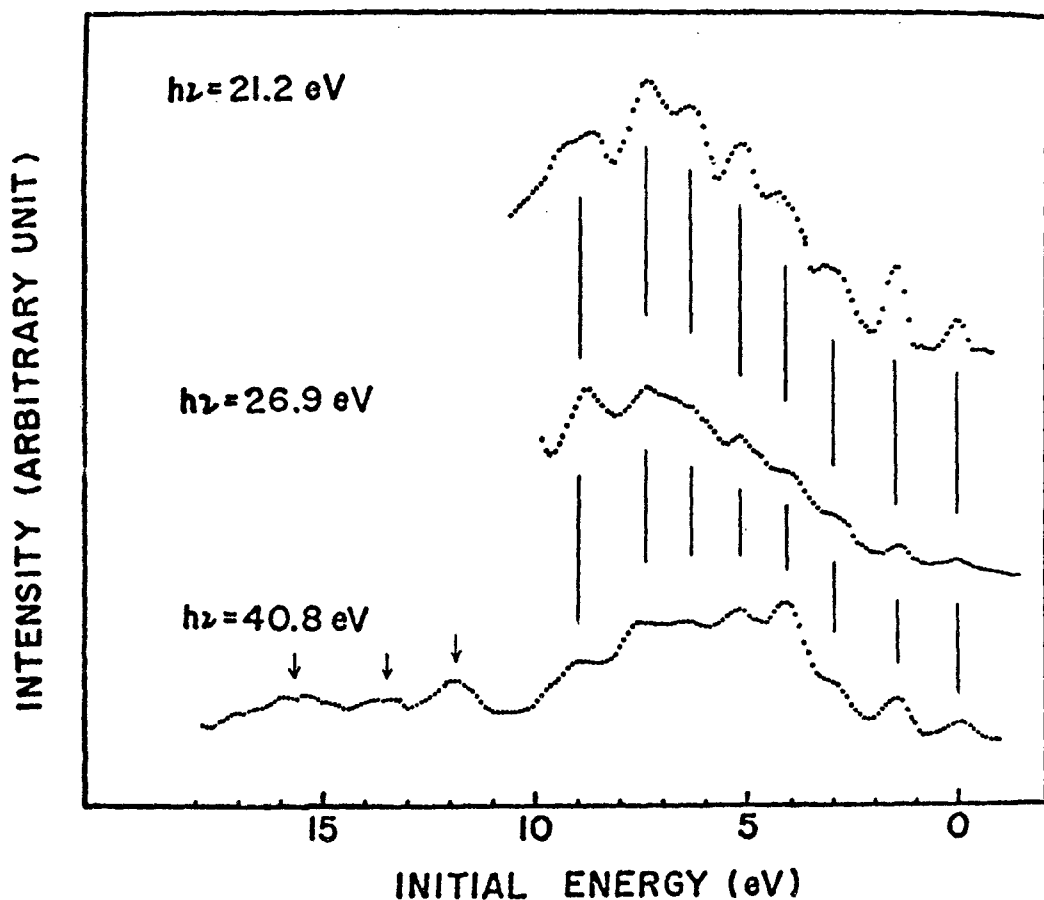


図 4. Naphthalene 光電子スペクトルの比較  
(2 次電子のスムーズな background を差引いた)

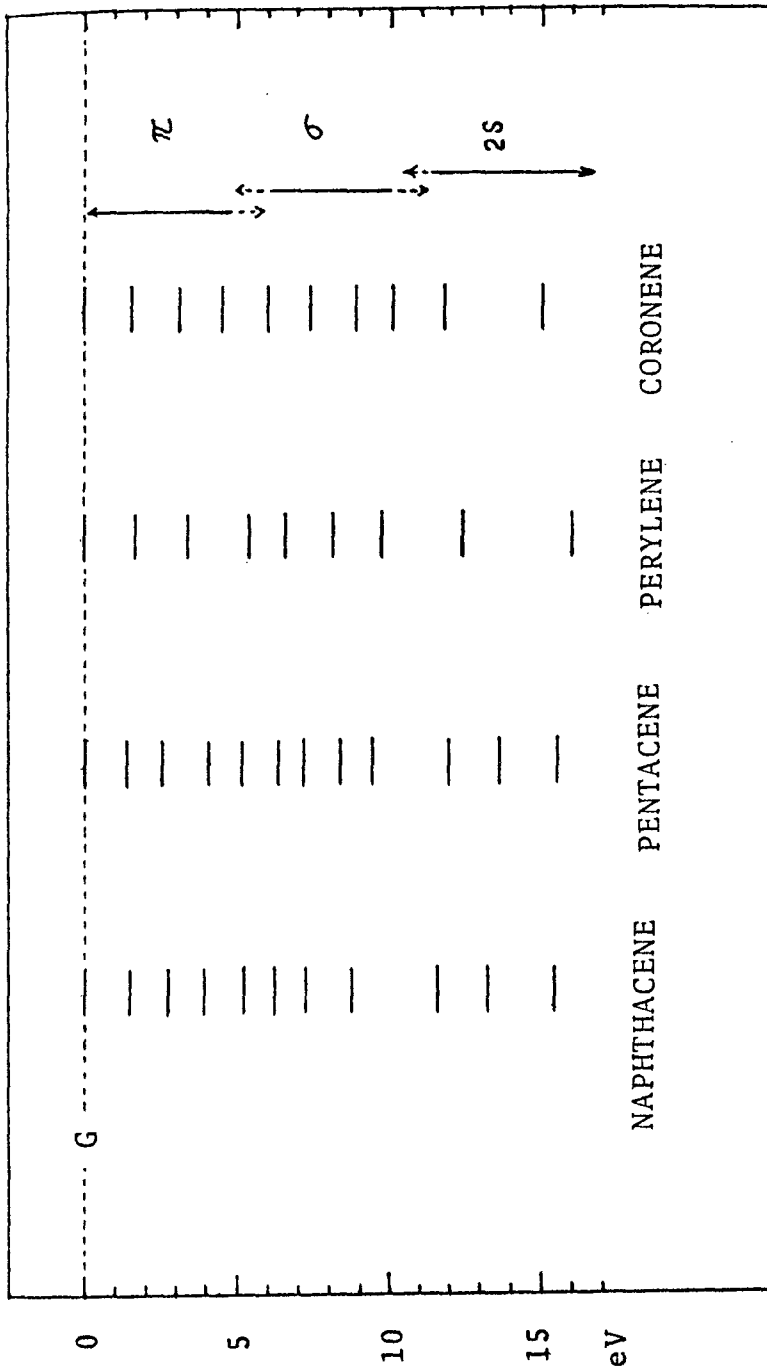


図5. 光電子スペクトルから決定された価電子帯のエネルギー構造  
 ( He II 線による測定値を使用 )

Gは第1バンドのピーク位置を表わし、エネルギー原点はGと一致させてある。

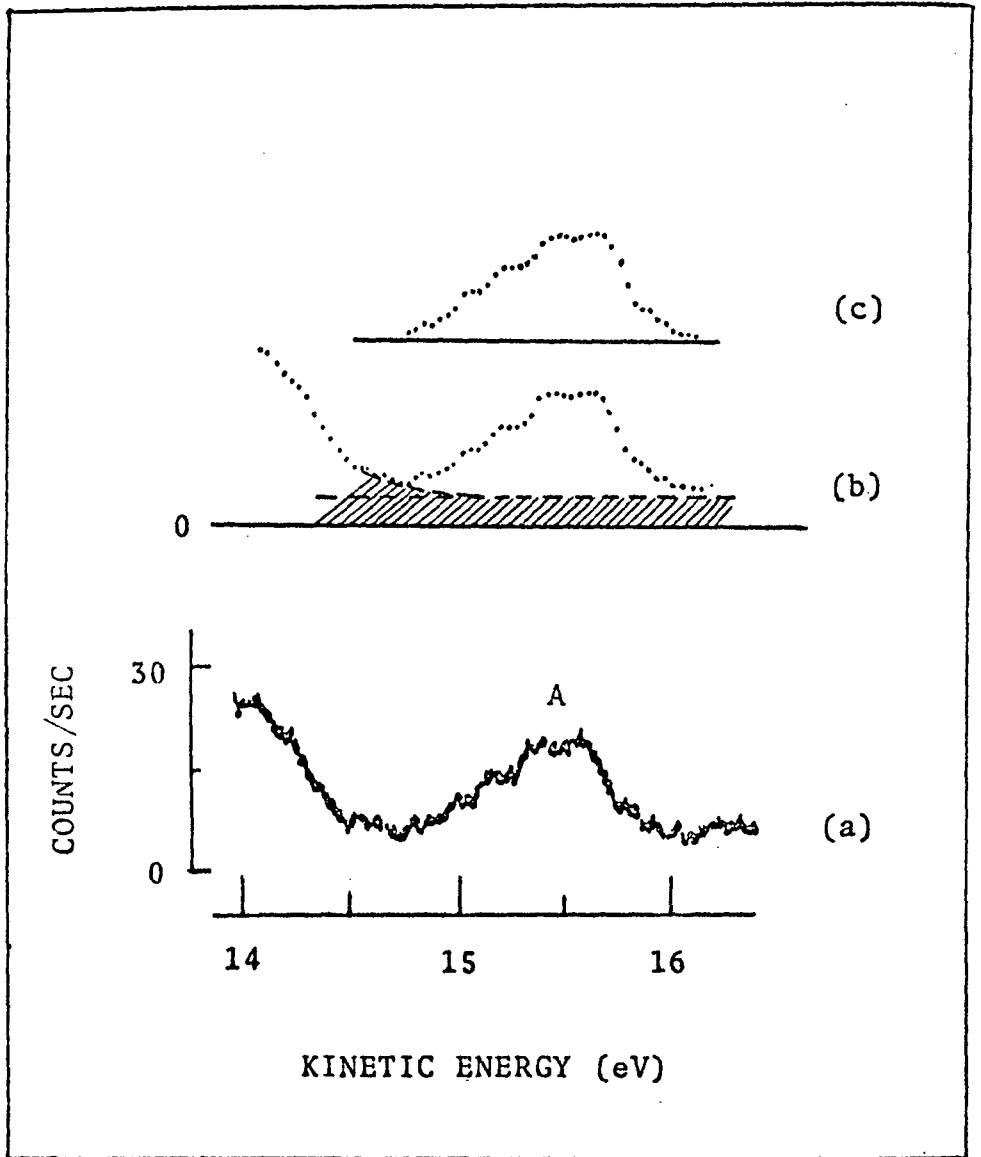


図 6. Naphthalene 光電子スペクトルの第 1 バンド(A)の非対称形  
励起光 : HeI ( $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ )

- (a) 第 1 バンドの光電子スペクトル
- (b) background (斜線部)を示したもの
- (c) backgroundの影響を除いたもの



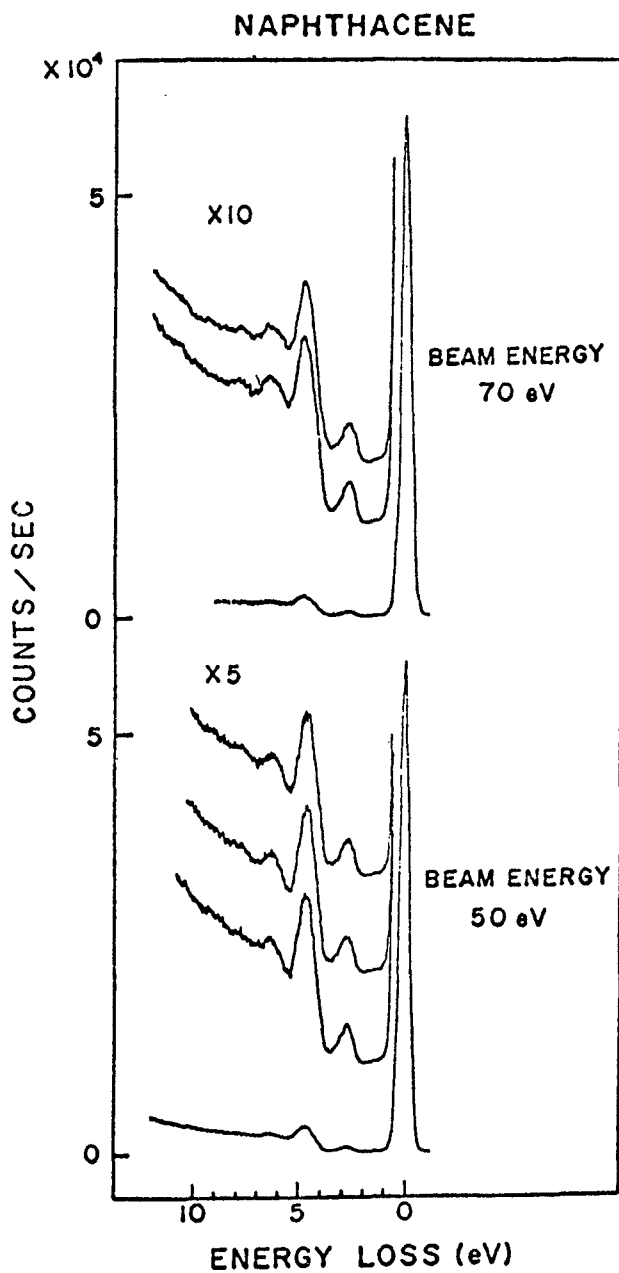


図 7. Naphthalene のエネルギー損失スペクトル

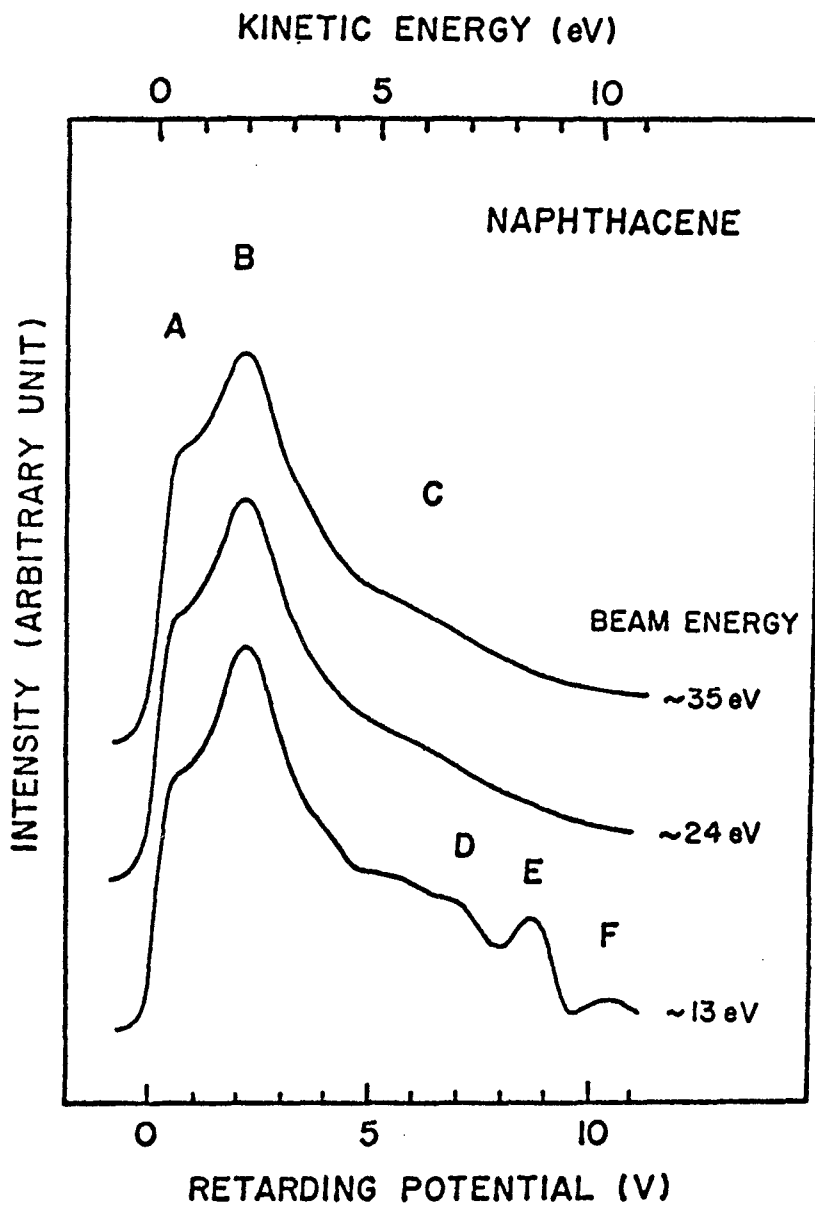


図 8. Naphthalene の 2 次電子スペクトル  
(D.E.F はエネルギー損失構造)

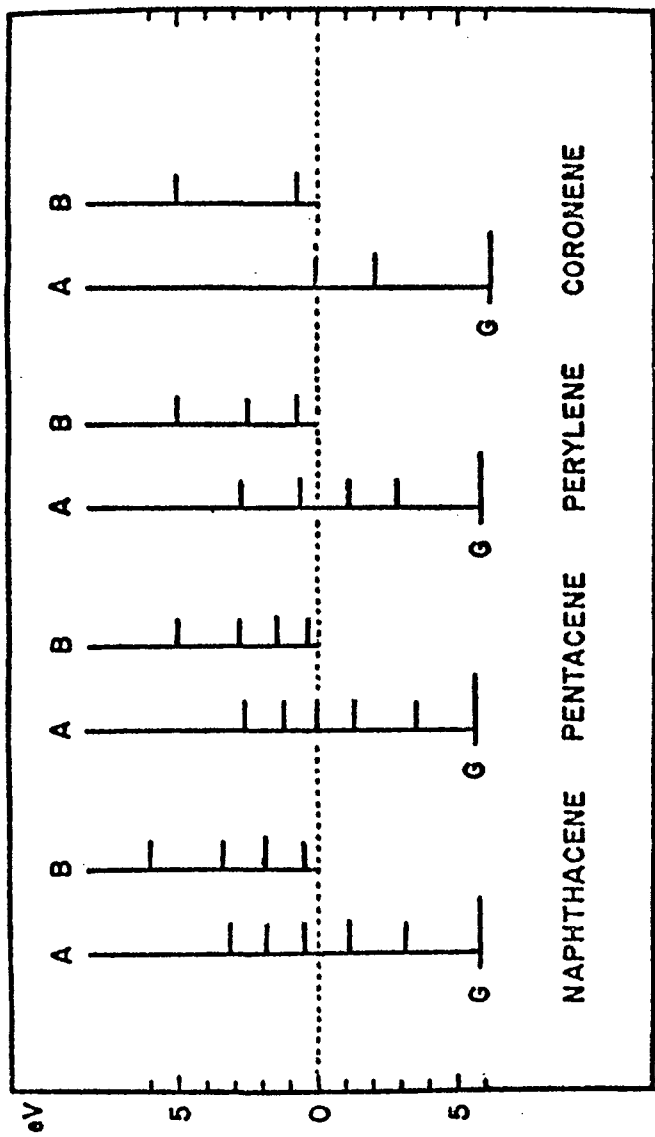


図9. 2次電子スペクトル構造とエネルギー損失スペクトル構造との関係

(A) エネルギー損失構造

(B) 2次電子構造

点線は真空準位, Gは基底状態を表わす。Gは真空準位から第1イオン化エネルギーだけ下にある。

## 第7章 考 察

多核芳香族炭化水素結晶の価電子帯の分散による広がり是非常に小さい(0.1 eV 以下)ことが、理論的研究から知られている。この結果から、本研究で測定された光電子スペクトル構造の第1バンドの幅の広がり(半値幅にして0.6 eV 以上)が、価電子帯の分散以外の原因に基づいていると考えられる。naphthalene の光電子スペクトル構造の第1バンドが非対称性を示すことから、光電子スペクトル構造の幅の広がりには寄与する種々の要因の中で、イオン化における分子内振動励起による影響が重要であると推論される。

本研究で測定された多結晶状態試料の電子エネルギー損失構造は、気体状態試料の電子エネルギー損失構造とよく一致する。この一致は、多結晶状態試料の電子エネルギー損失構造が励起によるものであり、多核芳香族炭化水素結晶中で励起された電子の非弾性散乱過程において励起子の励起が重要であることを示している。

励起子は、そのエネルギーを価電子に与え基底状態にもどることが可能である。励起子の励起エネルギー( $E_{ex}$ )が、結晶のイオン化エネルギーに比べて大きい場合には、Auger 効果や、自動イオン化等によって価電子が真空中に放出される。真空中に放出された電子の運動エネルギーを $E_k$ とすると、この過程における $E_{ex}$ 、 $E_k$ 、I.P.の関係は、 $E_{ex} \simeq E_k + I.P.$ と表わされる。第6章で示された電子エネルギー損失スペクトルと2次電子スペクトルとの対応関係、 $E_{loss} = E_k + I.P.$ と $E_{loss} \simeq E_{ex}$ である結果は、上述の過程における $E_{ex} \simeq E_k + I.P.$ の関係と同等である。以上の考察から、2次電子スペクトル中に観測された微細構造が励起子消滅により放出された電子による構造であると推論される。

結晶中で光励起された電子の結晶中での非弾性散乱過程は、結晶に照射された電子の非弾性散乱過程と原理的に同等である。光電子スペクトル中のunshifted structuresの原因については種々提案されているが、unshifted structuresと低速電子線励起による2次電子スペクトル中の構造がよく対応する結果から、unshifted structuresが、光励起された電子による構造ではなく、光励起された電子の非弾性散乱過程において励起された励起子の消滅により放出された電子による構造であると考えられる。

## 第8章

本章では、本研究で得られた結論をまとめて述べた。

## 審 査 結 果 の 要 旨

有機結晶は、最近その特徴ある物性を利用した応用の可能性が注目されているにもかかわらず、未知の点が多い。特にその物性を支配する励起電子状態に関しては、まだ十分な研究が行われていない。

本論文は、有機結晶を代表する多核芳香族炭化水素結晶（ナфтаセン，ペンタセン，ペリレン，コロネン）に注目し、これらの特徴ある励起電子状態を解明するために行われた実験の結果を統一的にまとめたものであり、全編 8 章よりなる。

第 1 章は総論であり、本研究の意義と目的およびその背景について述べている。

第 2 章では、上記の有機結晶に対する光電子分光および低速電子散乱に関して、主に理論的側面について述べている。

第 3 章では、光電子スペクトルおよび低速電子散乱スペクトルを測定するために著者が試作した装置について詳しく述べている。特に比較的深い準位から励起された電子のエネルギースペクトルを測定するために用いた HeII ( $h\nu = 40.8 \text{ eV}$ ) 光源は、独創的に考案・試作されたものであり、高く評価されている。

第 4 章では、試料の精製法を述べ、測定結果に及ぼす不純物や膜厚の影響を詳しく調べ、本実験の結果にはほとんどその影響が現われないことを確認した。

第 5 章では、光電子スペクトル、電子エネルギー損失スペクトル、二次電子スペクトルの測定結果を整理してまとめている。

第 6 章では、測定結果の解析から本研究で調べられた多核芳香族炭化水素の価電子帯のエネルギー構造を決定し、さらに、電子エネルギー損失スペクトル構造と二次電子スペクトル構造とを対応づけている。

第 7 章では、光電子スペクトル、電子エネルギー損失スペクトル、二次電子スペクトルの解析結果を統一的に考察することにより、イオン化に対する分子内振動励起および光励起された電子の非弾性散乱過程における励起子の重要性を明確にしている。

このように、互いに相補的な手法を同時に用いて精密な測定を行い、励起電子状態に関する研究を行ったのは本研究が最初であり、これらの結果は、多核芳香族炭化水素結晶だけでなく、より一般的な有機結晶の物性を研究するうえで非常に重要な知見である。

以上要するに、本論文は多核芳香族炭化水素結晶の励起電子状態について実験的研究を行い、いくつかの興味ある物性的事象を見出し、それを種々考察したものであり、応用物理学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。