

ナフタレン薄膜の 2 光子光電子分光と STM による局所電子状態計測

(阪大院理) ○山田剛司, 磯部美緒, 渋谷昌弘, 加藤浩之, 宗像利明

【序】有機分子が固体表面に吸着すると、気相とは異なった新たな電子状態が形成される。分子-基板界面における電子状態を正確に計測することは、基礎科学としての重要性にとどまらず、有機デバイス開発を目指した応用分野からも求められている。なかでも非占有準位の計測については、実験上の困難も手伝って測定手法に限られ、得られている情報量が少ないという問題がある。また、一口に非占有準位計測と言っても、測定原理が異なる場合には何を観測しているのかということが問題になるため、各測定手法を比較する際には慎重に議論する必要がある。本研究では HOPG 表面上に吸着したナフタレンをモデルとし、非占有準位計測に焦点を当てて実験を行った。走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて電圧・距離依存性を測定することでナノメートルスケールにおける電子状態を計測(z-V 分光)した。さらに巨視的スケール($\sim \mu\text{m}^2$)での電子状態を 2 光子光電子分光(2PPE)で計測し、両者を比較した。

【実験】HOPG は大気中で劈開後、超高真空容器中に導入し、675 K で 60 時間程度の加熱を行って清浄表面を得た。STM 測定では探針に電解研磨したタングステンをを用いた。ナフタレン吸着時の基板温度は約 150 K、測定温度は 80 K である。2PPE 測定では、光源にパルス幅が 100 fs、くりかえし周波数 80 MHz の Ti : Sa レーザーの第 3 高調波($h\nu = 4.04 \sim 4.77 \text{ eV}$)を用い、表面垂直方向に放出された光電子を半球型エネルギー分析器(SCIENTA R-3000)で検出した。測定温度は 88K である。2PPE での膜厚は鏡像準位(IPs)の吸着量変化と仕事関数の変化量から決定した。

【結果と考察】STM 観察で得られたナフタレンの吸着構造を Fig. 1(右)に示す。単層膜形成までは広範囲にわたり均一なアイランドが形成され、その構造は $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ であった。一方、厚膜ではナフタレンの層状成長が観測された。多層膜で見られる構造の周期性は $(5 \ 2, \ 2 \ 3)$ のマトリックスで表記される。どちらの超構造も LEED で報告されている単結晶グラファイト上の超構造の周期性と矛盾しないものであった [1]。Fig. 1(左)では z-V スペクトルを数 10 スキャン計測し、その平均値を数値微分して表示した。走査トンネル分光(STS)でも局所電子状態を計測することは可能だが [2]、z-V 分光ではトンネル電流値を小さく設定することが出来る(最小 2 pA)。本系では基板-分子間相互作用が弱く、概ね 0.3 nA 以上のトンネル電流を与えると超構造が破壊されてしまうため、z-V 分光を採用した方が局所電子状態計測に適している。また、z-V 分光ではフィードバック ON 条件のまま電圧掃引するため、STS と比較して高い試料電圧まで測定でき、1 スキャンあたりの測定時間を長くすることができる利点もある。

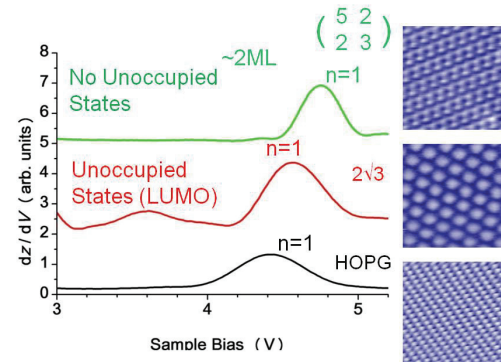


Fig. 1 吸着構造の STM 像(右、各 5.4 nm^2)と各表面上で計測した z-V スペクトルの数値微分(左)。それぞれ下から HOPG 清浄表面、 $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}) R30^\circ$ (単層膜以下)、 $(5 \ 2, \ 2 \ 3)$ (多層膜領域)。

Fig.1 で得られた z-V 分光の結果を 2PPE と比較する。Fig. 2 ではナフタレン吸着量依存 2PPE スペクトルを示す。波長依存測定を行うことにより、多層膜由来の占有準位を除き、出現したピークがすべて非占有準位であることを確認した。吸着分子由来の準位のほかに、表面近傍に形成される鏡像ポテンシャルに由来する鏡像準位(IPS)が観測されている。IPS(n=1)に着目すると、0.4~0.6 ML 付近では HOPG 上の IPS_{clean} とナフタレン膜上の $IPS_{<1ML}$ が約 0.15 eV 離れて共存したことから、大きなアイランドが形成されていることが予想される。また IPS が 0.8~1.0 ML で約 0.1 eV、2 ML 以上でさらに約 0.2 eV 高エネルギー側にシフトすることから、吸着量の増加に伴って吸着構造が段階的に変化していることが示唆される。2PPE で見られた 0.4~0.6 ML 付近のアイランド成長と、2 ML 以上での構造変化の様子は STM の結果とも矛盾しない。Table1 に両手法で観測されたピーク位置をまとめた。z-V 分光で得られた IPS に関しては、探針-基板間に印加された電圧による影響が一様であると考えると 2PPE の結果と整合している。見積もられるシュタルクシフトの値は 0.8~0.9 eV 程度となり、他の清浄金属表面においても同様な値が報告されている[3]。なお、2PPE で観測された 0.8~1.0 ML 領域のシフトに相当する構造の変化や IPS のピークシフトは STM や z-V 分光では検出されなかった。この被覆率領域では構造変化を伴わない電子状態の変化が起こっている可能性が考えられる。

($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) R 30°構造上では、IPS の低エネルギー側に測定手法を問わずブロードなピークがみられ、この超構造に固有な吸着分子誘起の非占有準位(LUMO 相当)が形成されたことがわかる。一方、多層にするとこのピークは観測されない。2PPE で励起された光電子の平均自由行程は膜厚よりはるかに長いため、多層膜形成によって LUMO が検出不能になったとは考え難い。膜をトンネルする電子をプローブとしている z-V 分光の特性から考えても、厚膜になったために LUMO が観測されなくなったわけではないと考えられる。多層膜では LUMO の位置が $2\sqrt{3}$ 構造から大きく変化し、新たな準位を形成している可能性がある。

以上、本研究では 2PPE と z-V 分光を併用することにより、吸着構造と対応する電子状態を同時に理解できることがわかり、ナノメートル~マイクロメートルスケールで見た非占有準位の情報は互いによく対応していることを明らかにした。

[1] U. Bardi *et al.*, *Langmuir*. **3**, 159 (1987).

[2] S. Bose *et al.*, *New. J. Phys.* **12**, 023028 (2010).

[3] D. B. Dougherty, *et al.*, *Phys. Rev.* **B76**, 125428 (2009).

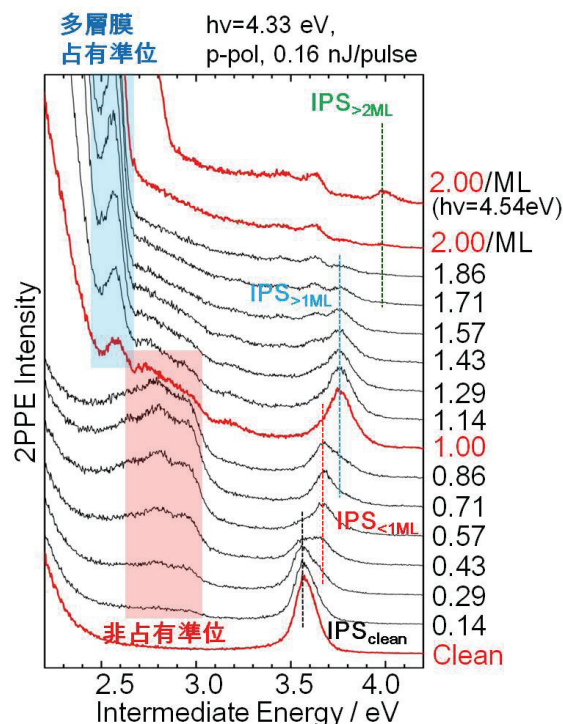


Fig. 2 吸着量依存 2PPE スペクトル。

	2PPE/eV	z-V/eV
HOPG IPS(n=1)	3.55	4.45
$2\sqrt{3}$ IPS(n=1)	3.7	4.6
$2\sqrt{3}$ LUMO	2.6~3.0	3.4~3.8
(5 23)IPS(n=1)	4.0	4.8

Table1 2PPE と z-V 分光で得られた非占有準位のエネルギーの比較(フェルミ準位を基準とし eV 単位で表示)。

フタロシアニン結晶膜における価電子バンド分散の実測

(分子科学研究所) ○山根 宏之, 小杉 信博

【はじめに】

エネルギーと波数の関係「エネルギーバンド分散： $E(\mathbf{k})$ 」は物質の電気・光学特性に関する直接的な知見を与える。角度分解光電子分光法 (ARPES) は $E(\mathbf{k})$ を決定できる手法で、励起波長 ($h\nu$) 可変な放射光を用いれば $E(\mathbf{k})$ の 3 次元情報を得ることも可能となる (図 1)。有機半導体の分野では分子間 $E(\mathbf{k})$ の実験研究がここ数年で飛躍的に進展したが、測定例の多くは FET 特性等により高い正孔移動度が確認されている系に限定される。今後、有機エレクトロニクスの高効率化や新展開に向けた指導原理を確立するには、分子間 $E(\mathbf{k})$ の定量的知見が重要な役割を担うと考えられる。

本研究では典型的な有機半導体として良く知られる金属フタロシアニン (MPc, $C_{32}H_{16}N_8-M$) に注目した。MPc は多くの物性研究が行われてきた有機半導体であるが、 $E(\mathbf{k})$ 測定が可能な試料の作製が難しく、バンド幅が非常に狭いと予想されたことなどの理由から、分子間 $E(\mathbf{k})$ の実測例はない。

我々は Au(111) 基板に ZnPc の結晶膜を作製することに成功し、その高分解能 ARPES の $h\nu$ 依存性を測定した結果、最高被占軌道 (HOMO) の分散幅が 120 meV という非常に狭い分子間 $E(\mathbf{k})$ の実測に成功した。この結果は分子間 $E(\mathbf{k})$ の実測例の最下限値を更新するとともに、結晶構造の制御により MPc 蒸着膜においてもバンド伝導が実現できることを示している。また、この結果をベンチマークとして、中心金属が異なる MPc 薄膜の結晶構造を制御し、その $E(\mathbf{k})$ 測定を行うことにより、分子間相互作用に対する分子間距離・置換基・分子軌道対称性の影響に関する定量的な実験研究の展開も期待できる。

【実験】

我々は、分子科学研究所・極端紫外光研究施設 (UVSOR) の高輝度軟 X 線真空封止型アンジュレータービームライン BL6U に有機固体・無機固体両対応型の高分解能 ARPES 装置を開発し、本研究に適用した。Ar⁺スパッタ ($I_s \sim 2 \mu\text{A}$) とアニール処理 ($T \sim 650 \text{ K}$) を繰り返すことで Au(111) 表面の清浄化を行い、Au(111) に由来する Shockley 準位・内殻準位・低速電子線回折 (LEED) 像を測定することにより Au(111) 清浄面を得た。その後、350 K に保った Au(111) 基板上に ZnPc を真空蒸着 (蒸着速度 $\sim 0.3 \text{ nm/min}$, 膜厚 $\sim 20 \text{ nm}$) することで ZnPc 結晶膜を作製した。

作製した試料の分子配向・配列は軟 X 線吸収分光 (XAS/試料電流法) の偏光依存性と LEED で確認し、ARPES を用いて $E(\mathbf{k})$ 測定を行った。以上の分光測定は試料温度 15 K で行った。

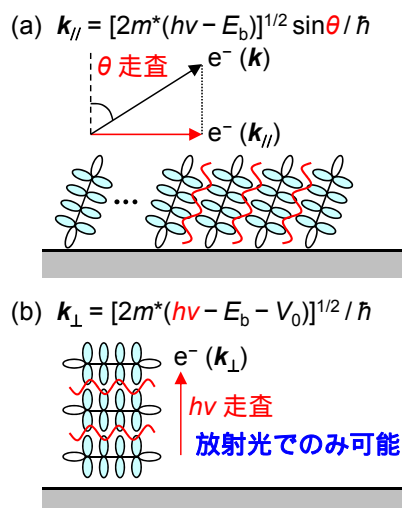


図1 分子間エネルギーバンド分散
(a) 表面平行方向: 光電子放出角(θ) 走査により、 $E(k_{\parallel})$ 関係を得る。
(b) 表面垂直方向: 励起波長($h\nu$) 走査により、 $E(k_{\perp})$ 関係を得る。

【結果と考察】

Au(111)基板上に作製した ZnPc 結晶膜の N K 吸収端近傍 XAS スペクトルを図 2 に示す。XAS スペクトルは顕著な偏光依存性を示す。具体的には、斜入射 ($\alpha = 70^\circ$) では光の電場ベクトル E が基板表面に対してほぼ垂直で、その XAS スペクトルには C 1s から π^* 軌道への分子面外遷移に由来する鋭い π^* (面外) ピークが $h\nu = 398\sim 403$ eV に現れる。一方、直入射 ($\alpha = 0^\circ$) の XAS では E が基板表面に平行で、 π^* (面外) ピークは著しく弱くなる。すなわち、Au(111)上の ZnPc 結晶膜 (膜厚 20 nm) では、基板表面に対し分子面がほぼフラットになるように ZnPc が配向していることがわかり、ZnPc 結晶膜の分子間 π - π 相互作用は Au(111) 表面垂直方向に生じていると考えられる。

XAS の結果に基づき、Au(111)基板上に作製した ZnPc 結晶膜に対して垂直放出 ARPES スペクトルの $h\nu$ 依存性を測定した (図 3)。横軸は Fermi 準位 (E_F) を基準とした束縛エネルギー (E_b)、縦軸は ZnPc 由来ピーク B の光電子強度で規格化している。Au(111)基板上の ZnPc 分子は Stranski-Krastanov 型の膜成長を示すため、Au(111)基板からの光電子が E_F 端に非常に弱く検出される。我々はこの E_F 端を用いて高精度な E_b 補正を行った。ここで、ZnPc に由来するピーク A ~ C に注目すると、 $h\nu$ の変化に伴って周期的な繰返し E_b シフトを示していることがわかる。この繰返し E_b シフトを波数空間でプロットした結果、ピーク A ~ C は同一周期でシフトしており、ZnPc 結晶膜の分子間 $E(\mathbf{k})$ に帰属できることがわかった。このなかで、 $E_b = 1.5$ eV 付近の単一の π 軌道からなるピーク A (HOMO) の分散幅は 120 meV であり、分子間トランスファー積分は 30 meV と見積もることができた。

先にも述べたように、この結果は、結晶構造の制御によって MPc 薄膜においてもバンド伝導が実現できることを示している。また、この結果をベンチマークとし、 $E(\mathbf{k})$ 測定に基づいた分子間相互作用に対する定量的な実験研究の展開が期待できる。実際に、我々は F_{16} ZnPc および MnPc 結晶膜に対しても分子間 $E(\mathbf{k})$ を実測することに成功している。本講演ではこれらの結果も交えて MPc 結晶膜中の分子間相互作用について議論する。

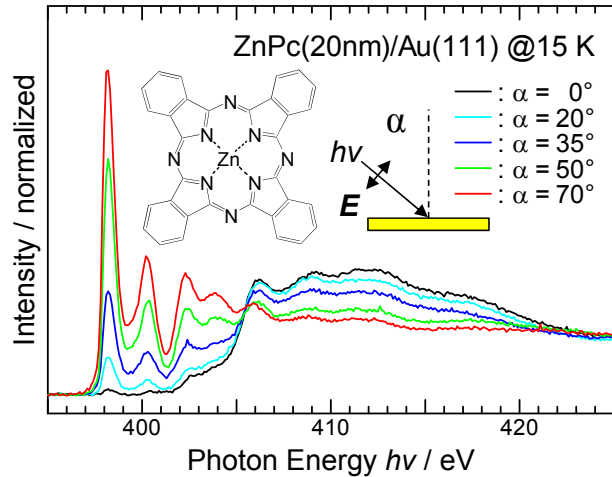


図2 Au(111)上に作製したZnPc結晶膜のN K吸収端近傍XASスペクトルの偏光依存性

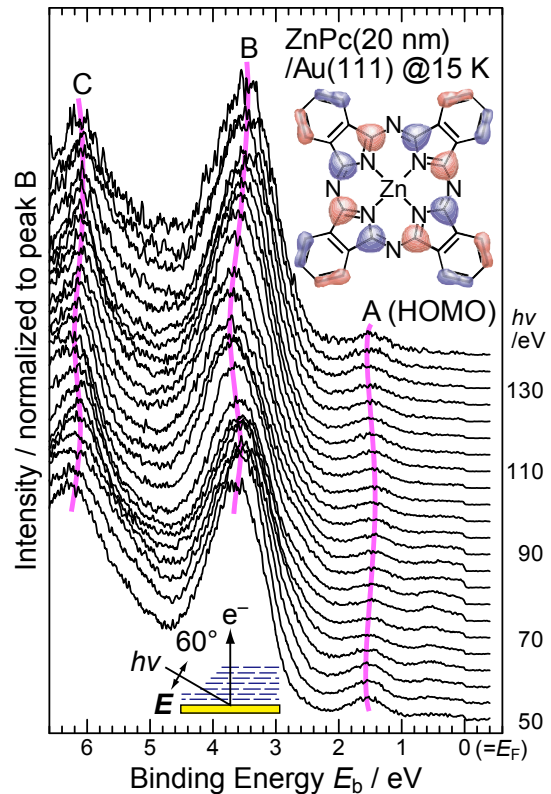


図3 Au(111)基板上に作製したZnPc結晶膜の垂直放出PESスペクトルの $h\nu$ 依存性 ($h\nu$ step = 4 eV, $\Delta E_{\text{tot}} = 20$ meV)

有機薄膜の表面とバルクの間で認められる内殻準位エネルギー差の起源

(京大化研¹、JST さきがけ²、理研³)○吉田弘幸^{1,2}、伊藤英輔³、原 正彦³、佐藤直樹¹

【序】 光電子分光法で決められる有機固体の内殻電子準位エネルギーが表面とバルクで異なるかどうかについては、30年以上にわたり検討されてきたが、いまだに議論がある。これは、この方法が表面敏感な分析法であり、基本的には物質表面の電子構造の情報が主に得られるためである。

最近、我々はX線光電子分光(XPS)のスペクトルが含む情報を深さについて分離する新しい測定・解析法を考案した [1]。この方法を典型的な有機半導体の薄膜に適用して、表面とバルクの間で内殻準位のエネルギー差が約 0.3 eV あることを確認した。

このような表面／バルクのエネルギー差にはいくつかの起源が考えられるが、中でも静電分極エネルギーは有機固体中でのポーラロン生成や電荷の局在性と関連することから重要である。静電分極エネルギーとは、光電子放出により生成した正電荷が分子に局在して周囲の分子の静電分極により安定化されるエネルギーのことで、表面に存在する分子はバルクの分子に比べて静電分極エネルギーの効果が小さいため、そのエネルギーが減少すると考えられる。本研究では、分極エネルギーの寄与を調べるために、分子や薄膜の構造が似ていて誘電率に違いのあるペンタセンとフッ素置換ペンタセンを選び検討した。

【実験】 シリコン酸化膜上に、有機半導体ペンタセン、フッ素置換ペンタセンを真空蒸着し、蒸着速度 0.1 nm s^{-1} で膜厚 10–20 nm の薄膜を得た。XPS スペクトルは、単色化 X 線源 ($\text{AlK}\alpha: h\nu=1487 \text{ eV}$) を用い、ThermoScientific Theta Probe により一度に検出角 $23\text{--}83^\circ$ の範囲で C1s 内殻準位を測定した [2]。

【解析方法】 実験では、薄膜試料に X 線を照射し、光電子の強度とエネルギーを測定する。光電子の検出深さは数分子層に相当するが、検出角を変えると実効的な検出深さを変えることができる。このように検出角を変えながら測定したスペクトルには、深さとエネルギー準位についての情報が含まれている。

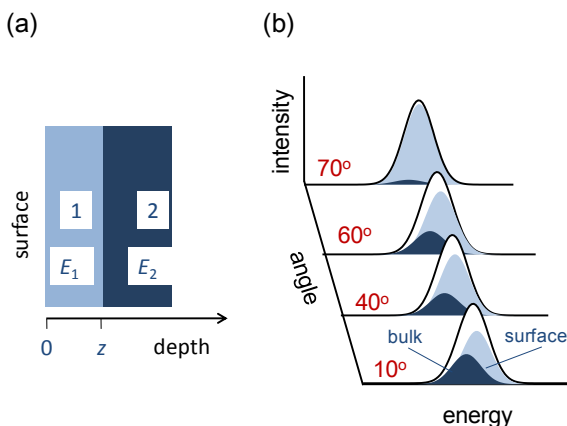


図1. 測定原理.

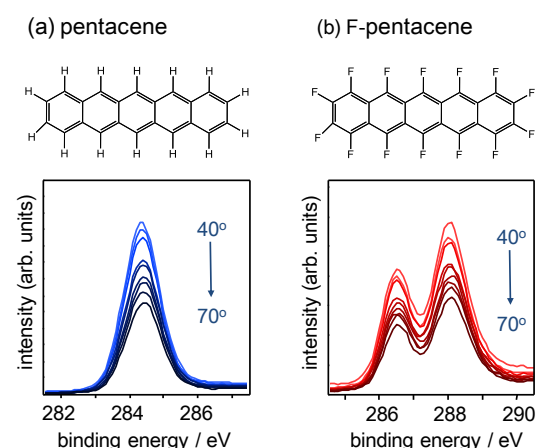


図2. 分子構造とC1s内殻準位XPSスペクトル.

簡単のため、図 1(a) のように、厚さ z の表面層とバルクのエネルギー準位がそれぞれ E_1 、 E_2 と仮定する。このとき検出角を変えて測定したスペクトルは図 1(b) のようになる。測定したスペクトルには表面層とバルクの情報が含まれているが、検出角に対するスペクトルの違いが小さいためそのまま分離するのは困難である。これに対し、我々は target factor analysis (TFA) を用いて測定スペクトルをテイラー展開し、その係数としてスペクトルのわずかな違いが精密に求められることを最近見出した [1]。そこで、有機薄膜表面の電子準位が図 1(a) のように 2 層で異なると近似すれば、TFA で求めた展開係数から、表面とバルクのエネルギー差 $E_1 - E_2$ と表面層の厚さ z を求めることができる。

【結果・考察】 測定した C1s 内殻準位スペクトルを図 2 に示す。得られたスペクトルの角度依存性を上記の方法で解析し、求めた $E_1 - E_2$ と z の結果を表 1 に示す。ペンタセンに比べてフッ素置換ペンタセンでは、 $E_1 - E_2$ が 20% ほど小さい。

このようなエネルギー差の違いが静電分極エネルギーによるものかどうか調べるため、図 3 に示すモデルにより静電分極エネルギー P を計算した。このモデルでは、正イオンを点電荷、周囲の分子の静電分極を点双極子モーメントで近似して、静電分極エネルギーを電荷と誘起双極子の相互作用として求める [3]。計算に必要な分子の平均分極率 α は、密度汎関数法 B3LYP/6-311+G(d,p) により求めた。また結晶中での分子の占有体積 v は、薄膜 X 線回折による測定値 [4] を用いた。

この結果、ペンタセンに比べてフッ素置換ペンタセンでは、バルク分子の静電分極エネルギーが約 20% 小さいことが分かった。分子間の分子分極率 α には大きな違いがなく、分子占有体積 v の違い、主にフッ素原子の体積が大きいことから両者の分極エネルギーの違いが生じていることが分かる。

シリコン酸化膜上のペンタセンとフッ素置換ペンタセンの蒸着膜は、どちらも分子長軸が基板に対してほぼ垂直に配向したヘリングボーン構造をとる [4]。したがって、バルクについて計算した分極エネルギーと同様に、薄膜の表面とバルクに分極エネルギー差も 20% 程度の差があると考えられる。すなわち、測定した表面とバルクのエネルギー差は、主に静電分極エネルギーによるものと考えられる。

[1] H. Yoshida, N. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **511**, 146 (2011).

[2] H. Yoshida, E. Ito, M. Hara, N. Sato, *J. Nanosci. Nanotech.* (in press).

[3] N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 1621 (1981).

[4] H. Yoshida, K. Inaba, N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181930 (2007); I. Salzmann, S. Duhm, G. Heimel, J. P. Rabe, N. Koch, M. Oehzelt, Y. Sakamoto, T. Suzuki, *Langmuir* **24**, 7294 (2008).

表 1. 測定した表面とバルクの準位差 $E_2 - E_1$ と表面層の厚さ z .

図 3 により計算した静電分極エネルギー P と比較した.

	ペンタセン	フッ素置換ペンタセン
$E_2 - E_1 / \text{eV}$	0.32 ± 0.06	0.25 ± 0.10
z / nm	0.22	0.14
$\alpha / \text{a.u.}$	335	350
v / nm^3	0.347	0.408
P / eV	2.45	2.06

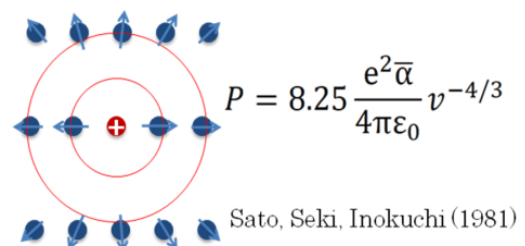


図 3. 静電分極エネルギーの計算モデル.

電荷変調反射分光による

ルブレン単結晶トランジスタのキャリアの電子状態観測

(京都大院・理¹、阪大産研²) ○宮田潔志¹・石野雄太¹・渡邊一也¹・三輪一元²・植村隆文²・竹谷純一²・松本吉泰¹

【序】 近年、次世代の半導体材料として、有機半導体が注目を集めている。有機半導体を用いたデバイスの一つとして、有機電界効果トランジスタ (Organic Field-Effect Transistor : OFET) がある。とりわけ、近年ルブレン単結晶を用いた OFET が最高水準の移動度を示すことで注目されている[1]。また、従来有機半導体はキャリアが格子と結合した準粒子であるポーラロンがホッピングを繰り返すことで電荷が輸送されると考えられてきたが、ルブレン単結晶においてはバンド伝導が起こるといった報告もあり、その微視的な伝導機構は議論の渦中にあり[2]、微視的なレベルでの理解は不十分である。これを明らかにするためには、有機半導体とゲート電極の間に設けられた絶縁体との界面に注入されるキャリアの電子状態を捉えることが極めて重要である。このような埋没界面にあるキャリアの電子状態を観測するためには、非破壊、非接触である分光学的な手法の適用が必要であり、OFET におけるキャリアの電子スペクトルを観測する方法としては、電荷変調分光 (Charge Modulation Spectroscopy : CMS) がよく知られている[3]。従来は、データ解析の平易さから透過光検出の CMS による研究が行われてきたが、不透明な基板を持つ試料については実験ができないという、試料選択の不自由さが問題であった。特に実用を睨んだデバイスは不透明な基板を持つ場合が多く、この試料選択の制限は深刻な問題である。

そこで、本研究では、不透明な基板を持つ OFET 試料にも適用可能な反射光検出の CMS によってキャリアの電子状態の観測を行う手法を検討し、ルブレン単結晶 FET について適用した。

【実験】 OFET 試料として、有機半導体としてルブレン単結晶を用い、貼り合わせ法により作製されたボトムコンタクト型の OFET を用いた。ゲート電極は n 型シリコンを用いており、絶縁層は SiO₂ を用いた。また、キャリアの注入効率を上げるために、絶縁層の上にドデシルテトラエトキシシラン分子の自己集積単分子膜による処理を施してある。図 1 に反射 CMS 実験の模式図を示す。ハロゲンランプによる白色光を光源とし、これを偏光させて試料のチャネル領域に入射角 30 度で照射した。なお、偏光は s 偏光とした。この鏡面反射光のスペクトルを CCD 検出器付き分光器で測定し、これをゲート電圧 (V_g) の関数として観測し、 $V_g = 0$ のときのスペクトルを参照とした差スペクトルを得た。

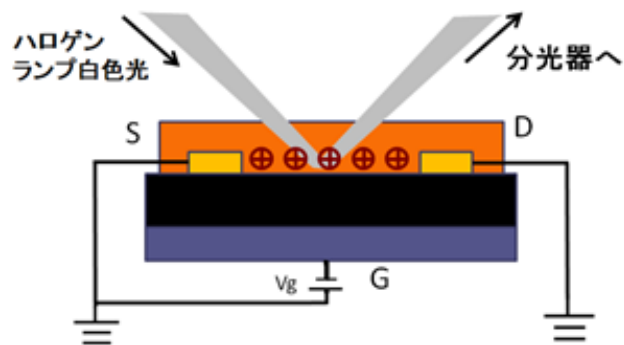


図 1 反射 CMS 実験の模式図

【解析方法】 観測された電荷変調反射スペクトルからキャリアの真の電子吸収スペクトルを得るためには、干渉によるスペクトルの擾乱を除く必要がある。本研究では、OFET の構造を多層膜とみなし、電磁場の境界条件から導かれる特性マトリックスを用いた計算を適用した[4]。各層の厚みと屈折率から求められる多層膜の特性マトリックス、 $[M] = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$ により、反射率 R は次のように表せる。

$$R = \left| \frac{Y_0(m_{11} + Y_{l+1}m_{12}) - (m_{21} + Y_{l+1}m_{22})}{Y_0(m_{11} + Y_{l+1}m_{12}) + (m_{21} + Y_{l+1}m_{22})} \right|^2$$

なお、 Y_0, Y_{l+1} はそれぞれ大気、基板の光学アドミッタンスである。

電荷変調スペクトルを解析するために、キャリア注入をルブレン単結晶／絶縁層界面における電荷蓄積層の挿入とみなし、多層膜モデルによる計算を適用した。また、電荷蓄積層の屈折率の虚部のスペクトル形状は単一のローレンツ型関数と仮定して干渉のシミュレーションを行い、実験結果のフィッティングを行った。

【結果と考察】 図 2 に、ドレイン電圧は印加せず、ゲート電圧を -50 V 印加したときの反射 CMS の実験と解析の結果を示す。今回観測した領域については、ルブレン本来の吸収が全くない領域も含めて、全域で電荷変調による反射率変化が観測された。一方、ゲート電圧を正に印加した場合はこのような反射率変化は観測されなかった。ルブレン単結晶は p 型半導体であり、負のゲート電圧を印加することによりキャリアである正孔が注入されるため、 $V_g < 0\text{ V}$ で観測された反射率変化はキャリアの光吸収に基づくものと結論される。

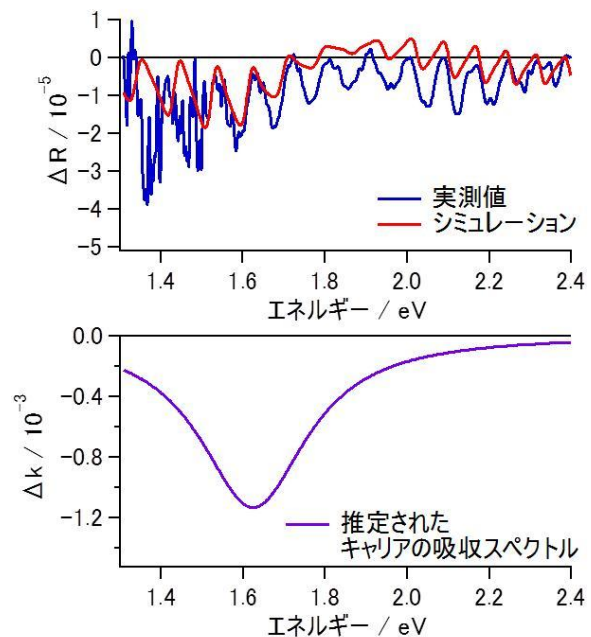


図 2 CMS 実験と解析の結果

また、ルブレン分子の対称性と電子遷移の選択律から、このピークはルブレン分子の HOMO-1 に由来するバンドから HOMO に由来するバンドへの遷移であることが示唆される。

【参考文献】

- [1] J. Takeya, et al., *Appl. Phys. Lett.* 90, 102120 (2007).
- [2] Z. Q. Li, et al., *Phys. Rev. Lett.* 99, 016403 (2007).
- [3] T. Sakanoue, and H. Sirringhaus, *Nature Mater.* 9 (2010) 736.
- [4] E. Hecht, *OPTICS, 4th ed.* Addison San Francisco (2002).

単一 π スタック分子接合の電子伝導特性

(東工大院・理工¹, 東大院・工²) ○木口学¹, 高橋雄太¹, 山内祥弘², 村瀬隆史²,
藤田誠², 多田朋史², 渡辺聡²

序) π 共役分子が積層した π スタック系の電子伝導は、有機 FET などの有機電子材料、有機伝導体、ポリマーなどの材料系、DNA などの生体系などの様々な系において重要な電子輸送過程である。これまでバルクの π スタック系の電子輸送特性に関しては多くの研究が行われ、詳細が明らかとなっているが、 π スタック間の電子輸送特性を単分子レベルで計測した例はなく、その素過程は明らかとはなっていない。それは、電極間に π 共役分子を狙った枚数、制御された形でトラップさせ、伝導度計測を行うことが困難であるからである。最近、我々はベンゼンを用いて、金属電極間に単分子をトラップさせ、その伝導特性を解明することに成功した[1]。一方、東大の藤田グループは図 1 に示すようにかご型分子を用いることで、 π 共役分子を制御された形で積層させた超分子を合成することに成功した[2]。そこで、本研究では、この 2 つの技術を組み合わせることで、 π スタック間の電子輸送特性を単分子レベルで解明することを目的とした。

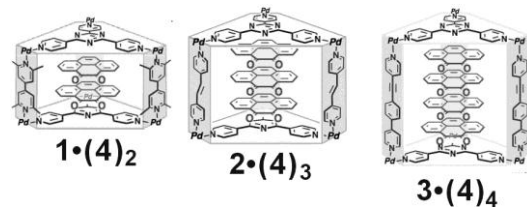


図 1. 実験に用いた π 積層分子

実験結果) 実験は 3mM の π スタック分子を含む水溶液中で STM を用いて Au 接合を形成、破断を繰り返し、破断過程における伝導度変化を計測した。図 2 には π 共役分子を 2 枚積層した π スタック分子を含む溶液中で Au 接合を破断させた際に観測された Au 接合の伝導度変化を示す。金単原子接合に対応する $1 G_0$ に加え、 $6 \times 10^{-4} G_0$ に単分子接合形成に対応するステップが観測された。多数の単分子接合について伝導度計測を行い、最終的に単分子接合の伝導度を $6 \pm 3 \times 10^{-4} G_0$ と決定した。

π スタック分子から中心の π 共役分子を取り出した”かご

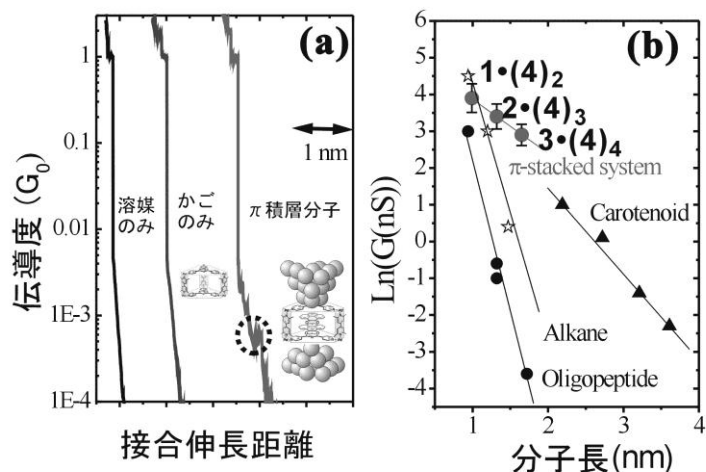


図 2. (a) π 積層分子溶液中における Au 接合の伝導度変化 (b) 単分子接合の伝導度の分子サイズ依存性.

分子”で同様の計測を行うと単分子接合形成に由来するステップは観測されず、伝導度は検出限界以下であった。つづいて、積層分子の数を2, 3, 4枚と変えたπスタック分子について単分子接合の伝導度計測を行い、単分子接合の伝導度の分子サイズ依存性を調べた。その結果、分子サイズの増加に伴って単分子接合の伝導性は減少した。以上の結果は、電子がπスタックを経由して伝導していることを示している。図2(b)には代表的な共役、非共役分子を用いた単分子接合の伝導度の分子サイズ依存性を示した。今回のπスタック分子では、伝導度のサイズによる減衰が他の系と比較して小さく、πスタック系の優れた電子輸送特性が明らかとなった。

続いて、単一πスタック分子接合の構造を調べるため、単分子接合におけるギャップ間隔とπスタック分子サイズの

関連を調べた。ギャップ間隔は、分子溶液において金属接合を伸長する過程において、金属接合が破断した状態から、最終的に単分子接合が破断するまでに引き延ばした距離として求めた。図3(a)は多数の単分子接合を作製して求めたギャップ間隔のスタック分子数依存性を示したものである。分子サイズの増加に従って、ギャップ間隔はおおよそ0.25nmずつ増大した。この0.25nmという値はちょうどπ積層分子間の距離に対応し、πスタック分子は、図3(b)に示すように上下のパネル面で金属電極に接続した構造をとっていることが明らかとなった。

以上、かご構造を利用したπスタック分子に対して単分子伝導度計測を適用することで、様々な分野で重要な電子輸送過程であるπスタック間の電子輸送特性を単分子レベルで解明することに成功した。そして、πスタック系の優れた電子輸送特性も明らかとなった。

参考文献

- [1] **M. Kiguchi**, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. C. Cuevas, J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 046801.
 [2] Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 960–966.
 [3] **M. Kiguchi**, T. Takahashi, Y. Takahashi, Y. Yamauchi, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed* **50** 5708-5711 (2011), selected as *Hot paper*, Cover picture, *Highlight in Nature Asia Materials*

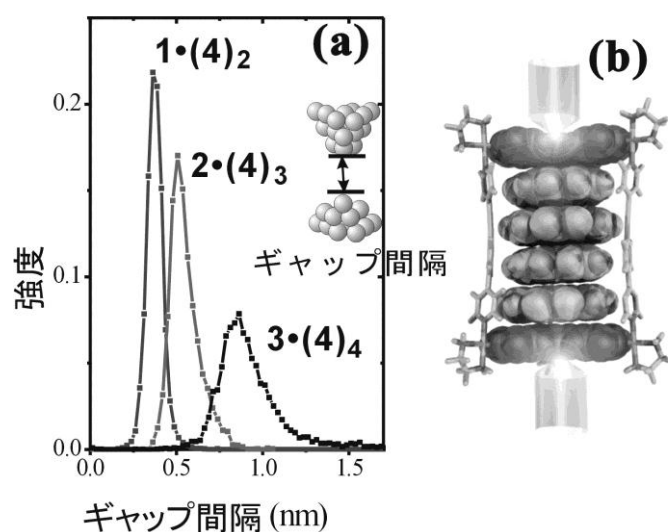


図3. (a) 単一π積層分子接合におけるナノギャップ間隔の分子サイズ依存性 (b)構造モデル.

Pt ナノ電極間を架橋した不飽和炭化水素分子ワイヤの電子伝導特性

(東工大院理工) ○中住友香, 金子哲, 松下龍二, 木口学

【序】 単一分子を電子素子として用いる単分子エレクトロニクスはシリコンを中心とした従来のデバイスに代わる次世代の技術として注目されている。特に、単分子ワイヤは、最小の電子配線としての応用の可能性があるため、オリゴチオフェンワイヤなどを用いた多くの研究が行われてきた[1]。従来の単分子ワイヤでは、分子と電極の接合部位にチオール基などが用いられ、この接合部位が抵抗として働くため、単分子ワイヤの伝導度は金属単原子接合($1G_0(=2e^2/h)$)よりもはるかに小さい($<0.001 G_0$)という課題があった。デバイスへの応用を考えると高い伝導度を有する単分子ワイヤが求められている。先行研究において、 π 共役性を持つ分子を電極金属に直接接続すると、高い伝導度が得られることが報告された。そこで、 π 結合を持つ最も単純な不飽和炭化水素であるエチレン・アセチレンを用いて、高い伝導度を持つ単分子ワイヤを作製することを目的とした。

また、高い伝導度を持つ分子ワイヤを用いて伝導電子と分子振動の相互作用のメカニズムに関する議論を行った。伝導電子と分子振動の相互作用は分子接合の局所加熱、単分子の振動スペクトルの原理であるなど、単分子接合において重要な相互作用でありながら、実験的な検証があまり行われておらずその詳細は明らかとはなっていない。そこで本研究では 振動モードの少ないモデル分子であるエチレン・アセチレン単分子ワイヤについて、単分子の振動スペクトル計測を行い、単分子接合における伝導電子と分子振動の相互作用のメカニズムの解明を目指した。

【実験】 単分子接合の作製には Mechanically controllable break junction 法を用いた。電極金属には Pt を、試料ガスにはエチレン・アセチレンを用いた。単分子接合の形成は超高真空・10K にて行った。

【結果と考察】 Fig. 1(a) は Pt ナノ接合の伝導度の伸長距離依存性を示したコンダクタンストレースである。清浄な Pt ナノ接合は $1.5 G_0$ を示したのちに破断し、エチレン・アセチレンが吸着した Pt ナノ接合は $1 G_0$ を示した後に破断した。コンダクタンストレースを積算した Fig. 1(b) のコンダクタンシストグラムでは、清浄な Pt ナノ接合の場合は $1.5 G_0$ に、エチレン・アセチレンが吸着した場合は $1 G_0$ にピークが観測され、分子吸着により新たな構造が形成したことが示された。

分子吸着により形成した構造を明らかにするために、ナノ接合の電流電圧特性を利用した振動スペクトル計測を行った[2]。Fig.2(a), (b) はそれぞれ Pt ナノ接合にエチレン・アセチレンが吸着した場合の振動スペクトルの一例である。エチレン吸着時は 30 meV 付近に、アセチレン吸着時は 100 meV 付近に振動励起に伴う伝導度の低下と d^2I/dV^2 に dip が得られた。 d^2I/dV^2 の dip のエネルギーを振動モードのエネルギーとし、80 程度の単分子接合について振動モードのエネルギーを統計的に解析した。その結果、エチレン吸着時は $30, 60, 90\sim 120 \text{ meV}$ に、アセチレン吸着時は $40, 65, 95 \text{ meV}$ に振動モードが観測された。得られた単分子接合の振動スペクトルを、先行研究の表面吸着系における振動スペク

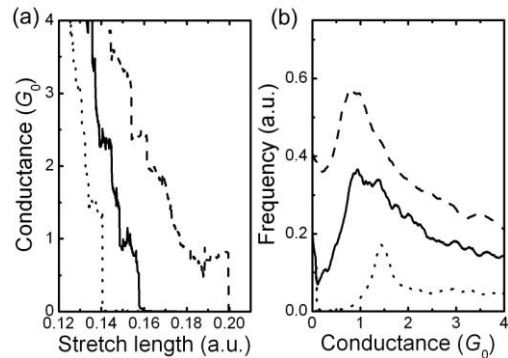


Fig. 1: Pt ナノ接合の(a)コンダクタンストレース (b)コンダクタンシストグラム。点線が清浄時、実線がエチレン吸着時、破線がアセチレン吸着時の結果。

トル[3]と比較することで、Fig. 2 の挿入図のようにエチレンは di- σ 結合で、アセチレンは di- σ 結合と π 結合とで Pt ナノ電極と結合していることが明らかとなった。

また、エチレン単分子接合において観測されたモードは、Pt-C-C-Pt の構造を変形させるモードで、C-C 結合を軸とした束縛回転モードは観測されなかった。また、アセチレン単分子接合の場合は Pt-C-C-Pt の構造と Pt-C の π 結合を変形させるモードが観測された。ここで、

伝導電子によりこれらのモードが励起される要因について考察する。単分子接合の伝導度はフェルミ準位付近にある伝導軌道の性質に依存する。表面吸着系における電子分光と理論計算の先行研究から、フェルミ準位に最も近い軌道は LUMO で、この軌道は Pt-C-C-Pt に広がった軌道であることが報告されている[4]。エチレン単分子接合において観測されたモードは、この Pt-C-C-Pt 構造を変形させるモードであるので、伝導軌道を変形させるモードが伝導電子により励起されたと考えられる。また、アセチレンの場合でも伝導軌道を変形させるモードのみが観測された。以上より、振動励起により伝導軌道を変形させることで、伝導度の変調が起こる振動モードが、単分子の振動スペクトルでは観測されることが明らかとなった。

最後に、エチレン単分子接合の伝導度が $1 G_0$ 程度と高い伝導度を示した要因について考察する。まず、単分子接合の伝導度は透過率 T を用いることで $G = G_0 T$ と表すことができる。さらに T は伝導軌道が電極のフェルミ準位に近いことを仮定すると、以下のように表すことができる。

$$T = \frac{4\Gamma_L\Gamma_R}{(\varepsilon_0 - E_F)^2 - (\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \quad (1)$$

ここで、 ε_0 , E_F , Γ_L (Γ_R)はそれぞれ伝導軌道のエネルギー、電極のフェルミエネルギー、分子と左(右)の電極との間のカップリング定数である。エチレン単分子接合の場合、伝導軌道が電極のフェルミ準位に近いことが知られており、分子と電極間のカップリングが対称的で強いと考えられる($\Gamma_L + \Gamma_R > \varepsilon_0 - E_F$, $\Gamma_L \sim \Gamma_R$)。この条件では、 T は 1 に近づく。よって、エチレン単分子接合は $1 G_0$ の伝導度を持ったと考えられる。

【まとめ】 エチレン・アセチレン存在下の Pt ナノ接合の伝導度と、単分子の振動スペクトル計測を行った。これらの分子を用いて金属単原子接合同程度の高い伝導度を持つ最も単純な分子ワイヤを作製することに成功した。また、高い伝導度を有する単分子接合の場合、伝導軌道を変形させるモードが振動スペクトルにおいて観測されることが示された。これらの知見は選択則など単分子の振動分光における基礎的な特徴を解明する指針になると考えられる。

【Reference】

[1] R. Yamada *et al. Nano Lett.* **8**, 1237 (2008). [2] T. Nakazumi *et al. J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 923 (2010). [3] J. M. Essen *et al. Surf. Sci.* **601**, 3472(2007). H. Ibach and S. Lehwald *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 407(1978). [4] J. A. Horsley *et al. J. Phys. Chem.* **83**, 3146(1985).

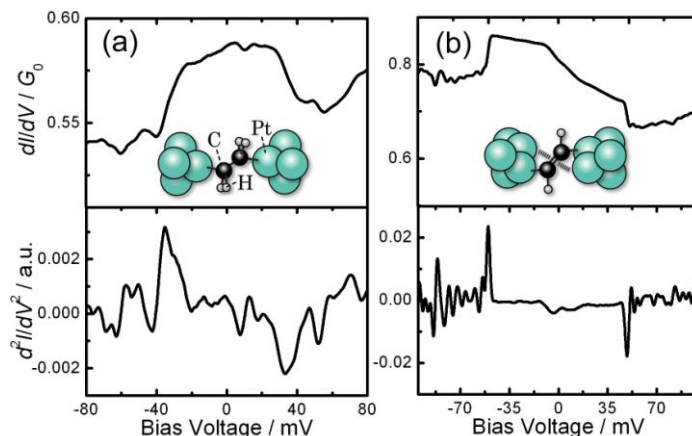


Fig. 2: (a)エチレン吸着時、(b)アセチレン吸着時の Pt ナノ接合の振動スペクトル。挿入図：(a)エチレン単分子接合、(b)アセチレン単分子接合のモデル図。

Alq₃誘導体真空蒸着膜における負極性巨大表面電位の発現

(理化学研究所 RHCC揺律機能*、ハンヤン大化**)

○磯島 隆史*、Whee Won CHIN**、Jin Wook HAN**、岡林 洋一*、伊藤 英輔*、原 正彦*

【序】近年、Alq₃ (tris-(8-hydroxyquinolato)aluminum)を暗条件下で真空蒸着すると非常に大きな正の表面電位が発生することが報告された[1]。この巨大表面電位は膜厚にほぼ比例し、通常(<2V)の10倍以上にもなることがある (>10V、~50V/μm)。さらに、この巨大表面電位はAlq₃の吸収波長帯を含む可視光照射により消失する。一次電場変調分光法[2]や変位電流法[3]などによる評価から、膜内に非中心対称分子配向が存在し光照射による巨大表面電位消失後も保たれることが明らかとなっているが、非中心対称性の起源はいまだ明らかになっていない。

我々はこれまで、この自発的非中心対称分子配向の起源を探るために、基板依存性や製膜法ならびに製膜条件や製膜後の処理条件の影響を検討してきた[4]。このなかで、(1)巨大表面電位は基板にほとんど依存しない(すなわち界面相互作用は配向の起源ではないとみられる) (2)光照射下の真空蒸着による配向度は暗所蒸着下よりも若干高くなる (3)蒸着速度によって配向度は影響を受けない (4)斜め蒸着の場合でも配向度は変わらない (5)ウェットプロセスにより作製した薄膜では非中心対称分子配向は示さない、といった知見を得てきた。これらのことから、分子構造が重要なファクタと考えられる。Al(5-Clq)₃ (tris-(5-chloro-8-hydroxyquinolato)aluminum)はAlq₃の約2倍の巨大表面電位を示し[5]電場変調応答も約2倍の大きさであること[6]、Ir(ppy)₃ (tris-(2-phenylpyridine)iridium)では負の巨大表面電位が発現すること[7]が知られているが、巨大表面電位の極性や大きさが中心金属に依存するのかりガンドに依存するのかなどは明らかではなかった。

そこで我々は、リガンドと中心金属を体系的に変えたAlq₃類似化合物群を用いて、これらの要因を検討することにした。本発表においてはquinolatoの7位をプロピル置換したAl(7-Prq)₃ (tris-(7-n-propyl-8-hydroxyquinolato)aluminum)[8] (図1)について、ケルビンプローブ法および一次電場変調分光法による測定と量子化学計算を行った結果を報告する。

【実験】ITOコートガラス基板上にAl(7-Prq)₃を360nmの厚さに真空蒸着し、ケルビンプローブ法により表面電位を測定後、さらにその上にAlを半透明電極として真空蒸着することによりサンドイッチ構造の試料を作製した。この試料に振幅5V (電場 1.4×10^5 V/cm)、周波数137Hzの交流電圧を印加し、それに同期した透過光強度変化をロックイン検出することにより、360-800nmの波長範囲で一次電場変調分光測定を行なった。

【結果および考察】 真空蒸着後のAl(7-Prq)₃膜の表面電位は-53.2Vと負の値が得られたのみならず、その単位膜厚当たりの大きさ (-147V/μm) は絶対値でAlq₃の場合の約3.4倍と大きな値であった。Gaussian03を用いた密度汎関数法(DFT)計算によって求めた基底状態の分子双極子モーメントは、ベクトルの向きはほぼ同じであるが、大きさはAlq₃が5.2Dに対してAl(7-Prq)₃は3.7Dとかなり小さい値となった。Al(7-Prq)₃とAlq₃の電場変調スペクトルを図2に示す。スペクトル形状はほとんど同じであるが、Al(7-Prq)₃のスペクトルは電場変調応答のピークの極性が逆になっておりまたピーク値 (450nm) はAlq₃の約3.7倍であった。

これらの結果は、Al(7-Prq)₃の膜内分子配向の向きがAlq₃とは逆でありまた配向度が高いことを示している。プロピル基の立体効果によりAl(7-Prq)₃分子の表面への着座姿勢がAlq₃とは大きく異なることがこのような配向の違いをもたらしていると考えられる。

【まとめ】 Al(7-Prq)₃真空蒸着薄膜で負極性の巨大表面電位が発現すること、一次電場変調応答の極性がAlq₃とは逆になることを見いだした。これは、膜内の自発的非中心対称分子配向がリガンドによって決まることを示唆している。リガンドの構造設計により分子配向の制御が可能となれば、二次非線型光学特性や界面電子物性の制御を始めとする広範な応用が期待される。

【参考文献】

- [1] Ito, E., et al, J. Appl. Phys., 92, 7306 (2002).
- [2] Isoshima, T., et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 505, 59 (2009)
- [3] Noguchi, Y., et al., Appl. Phys. Lett., 92, 203306 (2008)
- [4] 磯島隆史ほか、第1回分子科学討論会 3P143 (2007)
- [5] Hayashi, N., et al., Proc. Int. Symp. Super-Func. Org. Dev. - IPAP Conf. Series 6, 69 (2005)
- [6] 磯島隆史ほか、第3回分子科学討論会 4P058 (2009)
- [7] 岡林洋一ほか、第3回分子科学討論会 1P072 (2009)
- [8] Hamada, Y., et al., Jpn. J. Appl. Phys., 32, L514(1993)

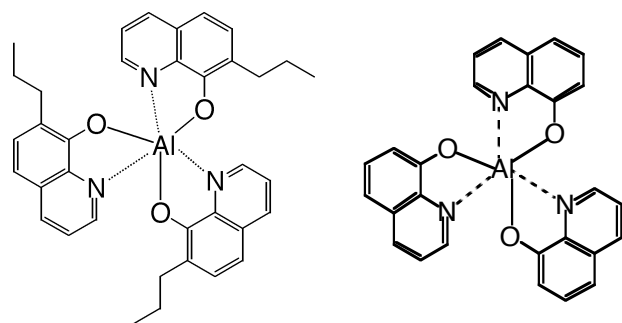


図1 Al(7-Prq)₃ (左) とAlq₃ (右) の分子構造

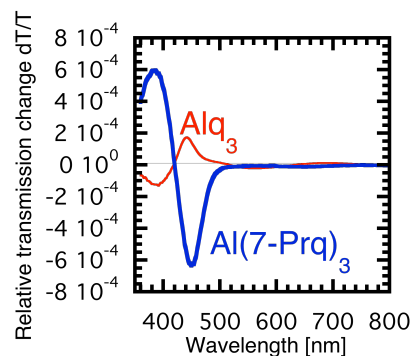


図2 Al(7-Prq)₃およびAlq₃真空蒸着薄膜の1次電場変調スペクトル。縦軸は光透過率変化。

3D09

Enhanced organic opto-electronic conversion by using ionic liquid

(Department of Chemistry and Research Center for Materials Science, Nagoya University)

○Bo Li, Yukiko Noda, Laigui Hu, Hirofumi Yoshikawa, Michio M. Matsushita, Kunio Awaga

[Introduction] Organic photovoltaic devices such as organic photodetectors and solar cells have become one of the most popular research topics in the past decades. Up to date all the organic photovoltaic devices possess one common point in use which is light should irradiate from one electrode of the device through the active layer and reach the another electrode, namely the overlap area of the active layer between the top and the bottom electrode of the devices is the effective area for producing photocurrent. Based on the above mechanism indium tin oxide (ITO) has been used as the most popular incident electrode in such devices because of its transparency. Recent years some other transparent or semitransparent electrodes such as carbon nanotubes, grapheme, silver nanowire, metal grids, and conducting polymers have been reported for replacing ITO because of its high cost and brittleness. The transparency of the incident electrodes is very important for the organic photovoltaic devices because the incident light must go through them to excite the behind active layer then the charges generated by the dissociation of the excitons will be injected to them to produce conduction current. However if the displacement current can be produced between the electrodes and active layers it seems such electrodes can be positioned not along the incident light because the propagation of the displacement current is by the electrical field and it is unnecessary for the direct contact of the electrodes and active layers to the displacement current. The phenomenon which the electrodes can be positioned not along the incident light can be called electrodes free. If the electrodes can be free there will be various conducting materials which can be a wide selection for the organic photovoltaic devices.

In this work, we design to use displacement current taking the place of conduction current between the electrodes and active layers in order to make the electrodes free. Based on this concept we have developed an organic photodetector with the structure of Glass/ITO/Ionic Liquid/Active Layer/Metal (figure 1). By inserting ionic liquid between the active layer and the electrode it will act as a capacitor to make the displacement current be produced and propagate from the active layer to the electrode. The responsivity and internal quantum efficiency (IQE) of the device can reach

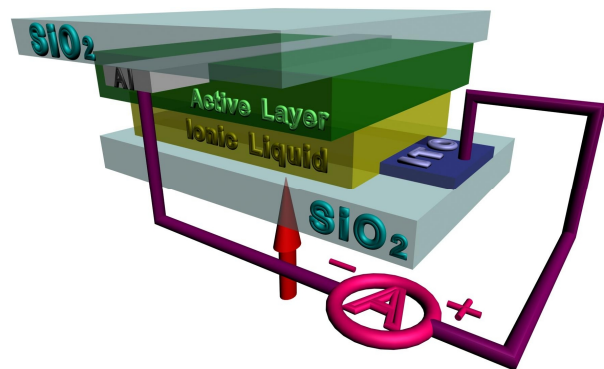


Figure 1 The structure of the device

142mA/W and 93% at 620nm respectively under the irradiation from the monochrometer. The ITO electrode can be free for a large distance from the incident light.

[Experiment] Vacuum codeposition thin film of zinc phthalocyanine (ZnPc) and fullerene (C₆₀) with the ratio of 1:1 was used as active layer. A layer of the ionic liquid, N,N-diethyl-N-methyl(2-methoxyethyl) ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (DEME-TFSI), was formed by dropping method with the thickness of 0.15mm. Transient photocurrent was observed by the current amplifier connected to the oscilloscope when the incident light modulated by optical chopper with 3000 Hz.

[Results and discussion] Figure 2 shows the transient photocurrent obtained by the irradiation of modulated 532nm continuous wave (CW) laser with power density of 13mW/cm² in which the active layer is 50nm. It clearly shows the positive and negative current peak which produced by the ionic liquid served as a capacitor. The device with 25nm active layer has been used for the external quantum efficiency (EQE) and IQE measurement under the irradiation from monochrometer. The peak of transient photocurrent was used as conventional current for calculation in each wavelength. The EQE and IQE both reach the maximum at 620nm shown in figure 3. The top of IQE can reach 93% which indicates nearly all the absorbed photons have been converted into photocurrent. The responsivity of the device and the absorbance of the active layer with 25nm thickness are shown in figure 4. The peak responsivity can reach 142mA/W without applying a bias voltage. When the incident light leaves away from the ITO along the aluminum electrode the photocurrent also can be observed. The ITO electrode can be free in this device for a large distance.

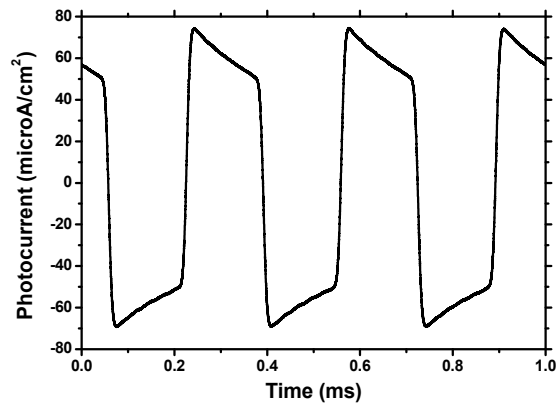


Figure 2 The photoresponse of the device

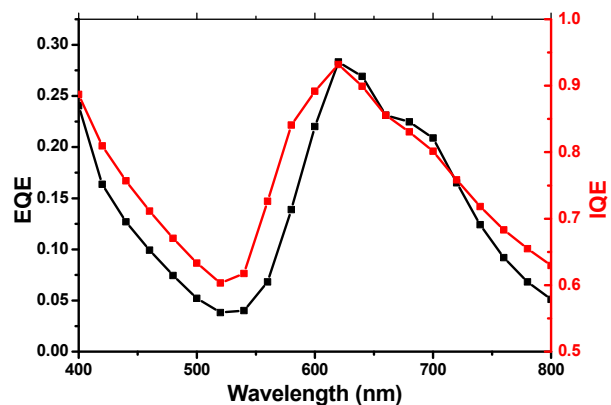


Figure 3 The EQE and IQE of the device

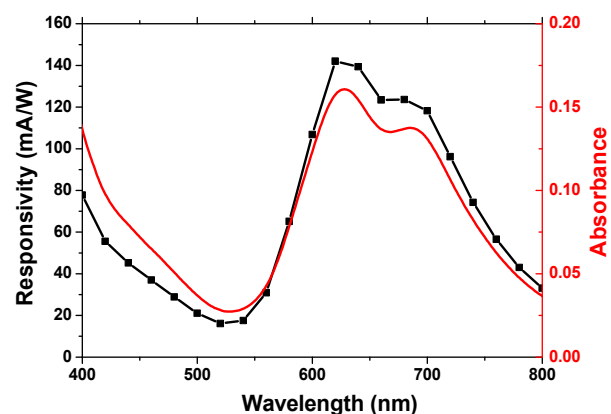


Figure 4 The responsivity of the device and the absorbance of the active layer