

4B01

## 深さ分解 XMCD による単層グラフェン/Ni 薄膜の磁気状態分光

(原子力機構・先端基礎セ) ○松本吉弘, 圓谷志郎, 大伴真名歩, アブラモフパベル, 檜本洋, 境誠司

### Depth-Resolved XMCD Spectroscopy of Single-Layer Graphene / Ni Thin Film

(ASRC JAEA) ○Yoshihiro Matsumoto, Shiro Entani, Manabu Ohtomo, Pavel V. Avramov,  
Hiroshi Naramoto, Seiji Sakai

**【序】** グラフェンは長いスピン拡散長や高いキャリア移動度など電子スピン情報の伝達に優れた性質を数多く有することから、次世代スピントロニクススの基盤材料として有望視されている。グラフェンをスピン素子に応用するためには、スピン偏極した電子を効率よくグラフェン中に移動できるスピン注入源の開発が課題となる。有力なスピン注入源の一つが、磁性金属をグラフェン表面に直に接合させた電極構造であるが、これまでに報告されているグラフェンへのスピン注入効率には大きなばらつきがあり、期待される十分な物性は得られていない。グラフェン/FM 界面がスピフィルターとして働くことが理論的に予測されている反面、界面で生じる強い相互作用によりスピン注入が阻害されることも指摘されている。以上の観点から、グラフェン/FM 界面の電子・磁気状態の理解がグラフェンへのスピン注入効率の向上に特に重要と考えられる。本研究ではサブ・ナノメートルオーダーの深さ分解能を持つ X 線磁気円二色性 (XMCD) 測定法<sup>[1]</sup>を用いて、Ni(111)薄膜上に単層グラフェン (SLG) をエピタキシャル成長させた接合体の界面状態について分光解析を行った。

**【実験】** SLG/Ni(111)試料は超高真空化学気相成長 (UHV-CVD) 法<sup>[2]</sup>を用いて作成した。まず、原子レベルで平坦なサファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 基板上に膜厚 30nm の Ni(111)薄膜をエピタキシャル成長した後、短時間のポストアニールを行うことで Ni(111)表面を得た。次に、約 650 度に保持した Ni(111)薄膜に超高真空下 ( $<10^{-6}\text{Pa}$ ) でベンゼンガス ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) を 100 ラングミュアだけ曝露し、Ni(111)表面全体を覆うように SLG をエピタキシャル成長した。SLG/Ni(111)試料の結晶性と組成を、in-situ 条件で低速電子線回折 (RHEED) 測定とオージェ電子分光 (AES) 測定により評価した後、分光測定チャンバーへ輸送した。分光測定は高エネルギー光子ファクトリー (KEK-PF) 内のビームライン BL-7A において、全て室温条件下で行った。XMCD 測定は Ni(111)薄膜の面内容易磁化軸方向にパルス磁場 ( $H = \pm 1600\text{Oe}$ ,  $t < 1\text{s}$ ) を加えて Ni 薄膜を磁化させた後、同薄膜の残留磁化で行った。

**【結果と考察】** 円偏光 X 線 (偏光度  $P_c=0.80$ ) の入射角 ( $\alpha$ ) が異なる条件で測定した Ni  $L_{2,3}$  端励起 X 線吸収スペクトル (XAS) と XMCD スペクトルを図 1 に示す。図中の青線は主に界面に近い Ni 原子層からの、赤線は界面から離れた場所も含む Ni 薄膜全体からのスペクトルにそれぞれ対応する。また、円偏光 X 線の入射角が浅い条件 ( $\alpha = 30^\circ$ ) で観測された XMCD スペクトルは面内方向の磁気モーメントの大きさを、入射角が深い条件 ( $\alpha = 60^\circ$ ) で観測された XMCD スペクトルは面直方向の磁気モーメントの大きさを強く反映する。上段の XAS スペクトルについて、赤線と青線のスペクトル形状は良く一致しており、X 線の入射角に対する依存性も殆ど観測されない。これは界面近傍の Ni 原子層においても、Ni の結晶性が保たれていることを表している。一方で XMCD スペクトルについては、X 線の入射角を変えることで信号強

度に違いが生じていることが分かる。これは、Ni(111)薄膜の磁気構造が界面からの距離に応じて変化していることを示している。平均検出深さ( $\lambda_p$ )が異なる XMCD スペクトルの積分強度と磁気総和則<sup>[3,4]</sup>を用いて、X 線の入射角方向の有効スピン磁気モーメント( $M_{spin}^{eff}(\alpha)$ )と軌道磁気モーメント( $M_{orb}(\alpha)$ )を算出したところ、 $\lambda_p$ に対して図2の様な変化が観測された。 $\lambda_p > 1\text{nm}$  の領域では、X 線の入射角が深い条件( $\alpha = 60^\circ$ )に比べ、浅い条件( $\alpha = 30^\circ$ )で得られた磁気モーメントの値が大きくなっている。 $\lambda_p < 1\text{nm}$  の領域では、X 線の入射角が深い条件( $\alpha = 60^\circ$ )で増加傾向を示す反面、浅い条件( $\alpha = 30^\circ$ )では減少傾向を示し、界面に近い場所では相対強度の逆転が生じている。ここで全磁気モーメントの大きさを $M_{total}$ 、面内からの角度を $\gamma$ と定義すると以下の式が成り立つ。

$$M'_{total}(\alpha) = M_{total} \cos(\alpha - \gamma)$$

$$M'_{total}(\alpha) = M_{spin}^{eff}(\alpha) + M_{orb}(\alpha)$$

ここで $M'_{total}(\alpha)$ は X 線の入射角方向への投影成分である。上述式と図2の各磁気モーメントの大きさから、界面に近い場所( $\lambda_p = 0.4\text{nm}$ )では $M_{total} = 0.55\mu_B$ ,  $\gamma = 87^\circ$ 、界面から遠い場所( $\lambda_p = 1.8\text{nm}$ )では $M_{total} = 0.66\mu_B$ ,  $\gamma = 2.9^\circ$ と見積もられた。 $\lambda_p = 1.8\text{nm}$  での $M_{total}$ の値は fcc-Ni の値( $M_{total} = 0.68\mu_B$ )と良く一致している。これらの結果から、SLG/Ni(111)薄膜では、SLG/Ni 界面近傍にある Ni 原子層で容易磁化方向が面内から面直方向に変化していること(垂直磁気異方性(PMA)の発現)、及び、界面から数原子層の範囲にある Ni 原子の磁気モーメントが2割程度減少していることが明らかになった<sup>[5]</sup>。従来のスピン注入源では、このような界面特有の磁気状態は考慮されておらず、スピン注入を妨げる原因になっていた可能性が考えられる。今後、グラフェンへのスピン注入効率は PMA を示す磁性電極を用いることで大幅に改善されることが期待される。

## 【参考文献】

[1]K. Amemiya, *PCCP*, **14** (2012) 10477. [2]S. Entani *et al.*, *JAP*, **111** (2012) 064324. [3]B. T. Thole *et al.*, *PRL*, **68** (1992) 1943. [4]P. Carra *et al.*, *PRL*, **70** (1993) 694. [5]Y. Matsumoto *et al.*, *JMCC*, *in press*.

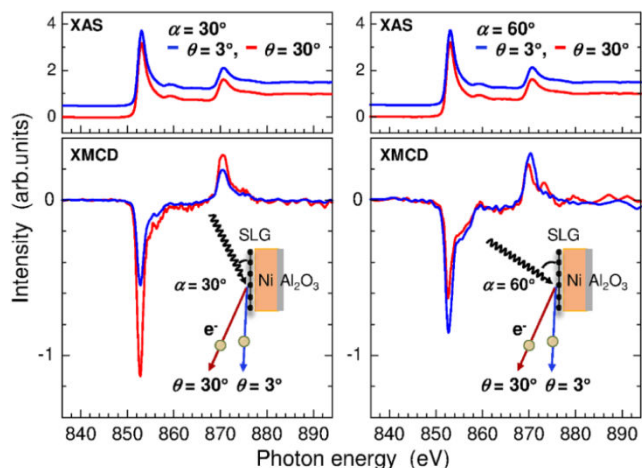


図1 SLG/Ni(111)試料の深さ分解XMCDスペクトル。図中に青線/赤線で描かれた XAS・XMCD スペクトルは、試料表面から小さな角度/大きな角度で放出された電子を測定して得られたスペクトルで、界面から浅い/深い領域にそれぞれ対応する。

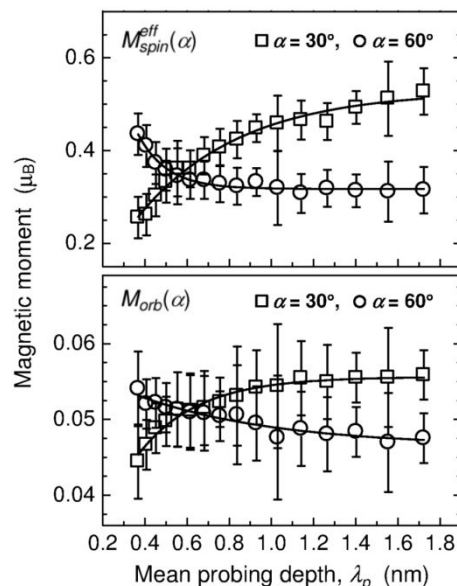


図2 有効スピン磁気モーメント( $M_{spin}^{eff}$ )と軌道磁気モーメント( $M_{orb}$ )の平均検出深さ( $\lambda_p$ )に対する依存性

## 低エネルギー逆光電子分光法の開発と有機半導体への応用

(京大化研<sup>1</sup>) ○吉田弘幸<sup>1</sup>

**【序】** 有機固体のフェルミ準位付近の電子構造は、半導体特性と密接に関わる。このうちホール輸送を担う価電子準位が光電子分光法(PES)により詳しく調べられているのに対し、電子伝導を担う空準位については、適当な測定手段がなく、研究は大きく遅れている。

逆光電子分光法(IPES; 図 1)は、固体試料に電子線を照射し、電子が空準位に緩和する際に放出される光を検出することで空準位の状態密度を測定する。PES の逆過程とみなすことができ、空準位測定法として原理的に優れた方法である。しかし、光放出の断面積が PES に比べ  $10^5$  も小さいため、大量の電子を試料に照射して微弱光を検出する必要がある。このため、従来の IPES は、分解能が 0.5 eV 以下と低く、さらに有機半導体の測定では試料損傷が避けられなかった。本研究では、試料損傷、低分解能という従来の課題を一度に克服する新しい測定法、低エネルギー逆光電子分光法を開発したので紹介する[1]。

**【原理】** これまでのほとんどの IPES は、光検出感度が高いことから、1970 年代後半に開発されたバンドパス検出器を用いて測定されてきた[2]。この装置では、エネルギー 5~15 eV の電子線を試料に照射し、エネルギー 9~10 eV (波長約 130 nm) の真空紫外光を検出する。光検出の分解能は 0.4 eV~0.8 eV と低く、電子線照射による有機試料の損傷が避けがたい。この測定法は 30 年以上も使われて続けている。

これに対して、本研究では、電子線照射による有機分子試料の損傷を抑えるために、照射電子の運動エネルギー  $E_k$  を有機分子の損傷閾値よりも低い 4 eV 以下にした。発光波長は、 $E_k$  と試料の空準位エネルギーにより決まる。多くの有機半導体の電子親和力(空準位の底と真空準位の差)は、5 eV 以下であるから、図 1 に示すように、発光は近紫外域(エネルギー 5 eV 以下、波長 250 nm 以上)になる。このような近紫外光の検出には、石英光学ガラスや高分解能の多層膜バンドパスフィルターが使えるため、高分解能・高感度の光検出が期待できる。

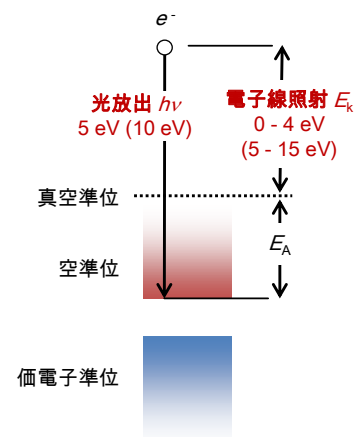


図 1. 逆光電子分光法の原理とエネルギーの典型値。( )内は従来の IPES の値。

**【結果・考察】** 図 2(左)に、検出波長 285 nm で測定した銅フタロシアニン(CuPc)薄膜のスペクトルを示す。スペクトルの形状は、従来報告されていた CuPc の IPES[3]と似ており、また測定波長を 254 nm~335 nm まで変えても変化しなかった。このことから、観測された発光は IPES 過程によるものであり、CuPc の空準位が観測されたと結論できる。

電子線照射による試料損傷を調べるため、同一試料について長時間測定を行った。その結果、図 2(左)に示すように、14 時間の測定後でも試料損傷は認められなかった。これに対して、従来の IPES と同条件の電子線照射下(図 2、右)では、わずか 10 分でスペクトルが変化する。すなわち従来の IPES では、損傷した試料の測定をしていたことになる。このように、本研究により、有機固体の信頼できる IPES 測定が初めて可能になった。

装置のエネルギー分解能を調べるため、Ag 薄膜のフェル準位付近のスペクトルを測定した(図 3)。半値幅 0.15 eV のバンドパスフィルターを使った場合、装置の分解能は 0.29 eV であった。これは、電子線のエネルギー広がり 0.25 eV と光検出の誘電体多層膜バンドパスフィルターの分解能のたたみ込みと一致する。本研究では光検出の分解能が 0.1 eV~0.2 eV と従来の 2~7 倍に向上したことで、従来の IPES の分解能(0.5 eV から 0.8 eV [2])に比べ、約 2 倍向上した。

**【有機半導体の測定例】** この低エネルギーIPES を以下の系に適用したので紹介する。

(1) フラーレンとその誘導体の電子親和力の精密決定

フルーレン C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> とその誘導体は、多くの有機薄膜太陽電池のアクセプターとして利用されており、これらの物質の固体での電子親和力は、電荷分離過程や電子収集過程を議論するうえで不可欠である。しかし、これまで正確な値がわからなかった。本研究では、代表的な 5 つの物質について、電子親和力を精密に決定した。

(2) ペンタセンのエネルギーギャップの決定

ペンタセンは、薄膜での移動度が高く、有機薄膜トランジスターの動作層として、最も広く研究されている。このペンタセンのエネルギーギャップは、これまで光吸収分光法、光伝導分光法などで調べられてきたが、測定法により 1.9~2.8 eV と大きな違いがあった。本研究では、電子親和力を精密測定することで、エネルギーギャップを 2.3 eV と決定した[4]。

(3) 電子輸送性ポリマーの電子親和力と電子注入障壁

塗布法による薄膜形成が容易なポリマーは、実用的な有機半導体として重要である。しかし、電子線照射による損傷を特に受けやすい。本研究では、最も代表的な電子輸送性ポリマーである P(NDI2OD-T2) をとりあげ、ポリマー主鎖の配向と電子親和力の関係を調べた。さらに電極とポリマー界面での電子注入障壁を議論した[5]。

[1] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. **539-540**, 180 (2012).

[2] V. Dose, Appl. Phys. **14**, 117 (1977); G. Denninger, V. Dose, and H. Scheidt, Appl. Phys. **18**, 375 (1979).

[3] H. Yoshida, K. Tsutsumi, and N. Sato, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **121**, 83 (2001).

[4] W. Han, H. Yoshida, N. Ueno, S. Kera (submitted).

[5] S. Fabiano, H. Yoshida, Z. Chen, A. Facchetti, M. A. Loi, ACS Appl.Mater. Interfaces **5**, 4417 (2013).

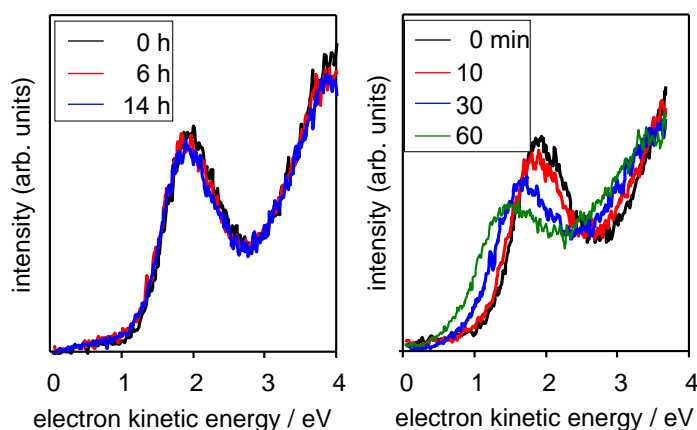


図 2. 銅フタロシアニンの逆光電子スペクトル。測定時間によるスペクトルの変化を本研究の低エネルギーIPES (左) と従来法と同条件 (右) で比較。

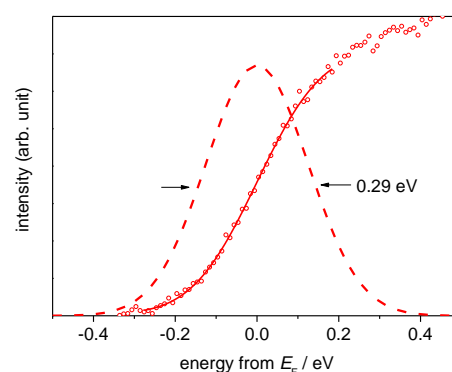


図 3. Ag 薄膜の逆光電子スペクトル。スペクトルの微分 (点線) の半値幅から、装置分解能を 0.29 eV と見積もった。

## X線吸収分光による窒素ドーピンググラファイトの窒素の電子状態観測

(東大院工<sup>1</sup>, 筑波大院数理物質<sup>2</sup>, 東大物性研<sup>3</sup>, 東大放射光機構<sup>4</sup>) ○木内久雄<sup>1</sup>,  
近藤剛弘<sup>2</sup>, 櫻井雅崇<sup>2</sup>, 中村潤児<sup>2</sup>, 丹羽秀治<sup>3</sup>, 宮脇淳<sup>3,4</sup>, 原田慈久<sup>3,4</sup>, 尾嶋正治<sup>4</sup>

### X-ray absorption study on the electronic structure of nitrogen in nitrogen doped graphite

(University of Tokyo<sup>1</sup>, University of Tsukuba<sup>2</sup>, ISSP, University of Tokyo<sup>3</sup>,  
SRRO, University of Tokyo<sup>4</sup>) ○Hisao Kiuchi<sup>1</sup>, Takahiro Kondo<sup>2</sup>, Masataka Sakurai<sup>2</sup>,  
Junji Nakamura<sup>2</sup>, Hideharu Niwa<sup>3</sup>, Jun Miyawaki<sup>3,4</sup>, Yoshihisa Harada<sup>3,4</sup>, Masaharu Oshima<sup>4</sup>

#### 【序】

固体高分子形燃料電池の正極に用いられる白金触媒の代替材料として、炭素材料に窒素や鉄などをドーピングしたカーボンアロイ触媒(CAC: Carbon Alloy Catalysts)が注目されている。CAC中の酸素還元反応(ORR: Oxygen Reduction Reaction)活性サイトとして、 $sp^2$ 炭素構造のエッジ面やドーピング窒素隣接サイト、Metal-N<sub>4</sub>構造などが提案されている[1-3]が、CACのORR活性発現メカニズムは未だ特定されていない。

そこで本研究では、ドーピング窒素のORRに対する役割を調べるためのモデル触媒としてグラファイトへの低速窒素イオン照射により種々の窒素ドーピンググラファイトを作製し、ドーピングした窒素の状態をX線吸収分光、X線光電子分光により評価した。

#### 【実験】

表面を剥離したグラファイト(HOPG)を $2 \times 10^{-6}$  Paの超高真空チャンバー内で1000 K、30分アニール処理を行った。その後、加速電圧200 eVで窒素イオンをそれぞれ照射量 $4 \times 10^{13}$ 、 $40 \times 10^{13}$ 、 $2000 \times 10^{13}$  ions cm<sup>-2</sup>(グラファイト表面の炭素原子数に対して、それぞれ1%、10%、500%の窒素イオン数に相当)で照射した。さらに、再び1000 K、1時間アニール処理を行い窒素ドーピンググラファイトを作製した(1%N、10%N、500%N)。

作製した試料に対して、X線光電子分光(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)測定及びN 1s X線吸収分光(XAS: X-ray Absorption Spectroscopy)測定を行った。N 1s XASはPEY (Partial Electron Yield)法を用い、入射角依存性の測定を行うことによって窒素種の配向に関する情報を得た。測定はそれぞれ、SPring-8 BL07LSU (XAS) およびBL27SU (XAS, XPS) において行った。

#### 【結果と考察】

図1に10%Nと500%NのN 1s XASスペクトルの入射角依存性を示す。赤が試料表面に垂直に入射した場合を表す。 $\pi^*$ 領域に現れる3つのピークは、低エネルギー側からそれぞれA:ピリジン型窒素、B:シアノ型窒素、C:グラファイト置換型窒素に帰属される[2]。窒素イオン照射量が少ない10%NではピークAとピークCが直入射時にほ

ぼ消滅するが、窒素イオン照射量が多い500%Nでは残っている。平面に配向したグラファイトのC 1s XASでは、直入射時に炭素の $\pi^*$ 軌道が大きく減少する[4]。窒素に対しても同様に、窒素イオン照射量が少ない10%Nではピリジン型窒素とグラファイト置換型窒素がグラファイト面内に配向しており、500%Nではこの配向が崩れていることがわかる。

次に、低濃度窒素ドープ時における窒素種の違いを調べるために、10%Nと1%Nの比較を行った。図2にN 1s XPSスペクトルを示す。スペクトルは面積で規格化した。XPSの検出深さ(~3 nm)における10%N、1%Nの窒素濃度(N/C比)は、それぞれ2.65、0.38 at.%であった。10%N、1%Nともに、398 eV付近のピリジン型窒素由来のピークに比べて、401 eV付近のグラファイト置換型窒素由来のピークが大きく、構造を選択した窒素ドープを実現していることがわかる。さらに1%Nでは、10%Nに比べてグラファイト置換型窒素のピーク位置が0.7 eVほど高エネルギー側にシフトしている。Casanovasらの計算によると[5]、エッジ部に取り込まれた窒素は面内に取り込まれた窒素に比べてN 1s内殻準位が1 eV高エネルギー側にシフトする。このことから、窒素イオン照射量が少ない時は、エッジ部が面内よりも先に窒素イオンと反応して選択的に窒素を取り込んでいる可能性がある。

以上をまとめると、グラファイトに対する低速窒素イオン照射の条件を制御することによって、窒素種の配向性とドープサイトを選んだモデル触媒を作製できることがわかった。今後はスペクトル評価の方法を確立し、窒素種の選択性と配向性をさらに向上する照射条件を探す予定である。

#### 【参考文献】

[1] M. Lefèvre *et al.*, *Science* **324** (2009) 71. [2] H. Niwa *et al.*, *J. Power Sources* **187** (2009) 93. [3] T. Ikeda *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 14706. [4] F. Atammy *et al.*, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 4522. [5] J. Casanovas *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 8071.

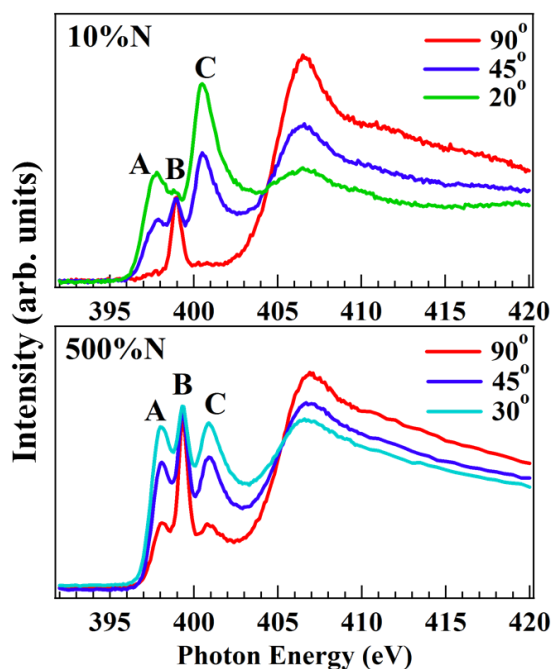


図1. 10%Nと500%Nの入射角依存N 1s XASスペクトル。

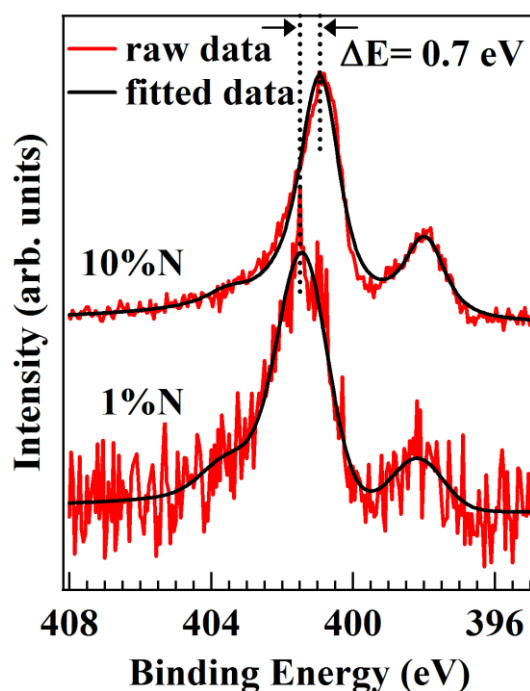


図2. 1%Nと10%NのN 1s XPSスペクトル。

## オリゴチオフェン誘導体単分子膜の電子励起状態ダイナミクス

(阪大院・理) 村上吉成、桐山貴旭、斎藤理世、上羽貴大、  
山田剛司、加藤浩之、宗像利明

## Excited electronic state dynamics of oligothiophene self-assembled monolayer

(Osaka Univ.) MURAKAMI Yoshinari, KIRIYAMA Yoshiaki, SAITOH Riyo, UEBA Takahilo,  
YAMADA Takashi, KATO Hiroyuki S. and MUNAKATA Toshiaki

【序】微小分子デバイスの基礎研究として、本研究では、性質の異なる部位を持つ分子からなる自己組織化単分子膜(SAM)を作製し、その電子状態を調べた。良電導性のクアテルチオフェン(4T)にアルカンチオールを導入した分子(化合物 1)の SAM は、Au(111)基板と Au-S の共有結合を形成し、アルキル鎖を介して Fig.1 のような 4T 部位が層状に並ぶ構造をとる。4T 部位は電荷伝達を担う半導体層、アルキル鎖は絶縁層としての役割を果たすことで、電界効果トランジスタの基本構造をなすと期待される。今回は、紫外光電子分光(UPS)と 2 光子光電子(2PPE)分光を用いて、SAM の電子状態と励起電子のダイナミクスの解明を試みた。

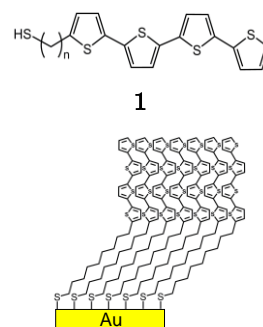


Fig.1 化合物 1 (n = 9)からなる SAM

【実験】2PPE 測定的光源には、波長可変 Ti:Sa レーザー(パルス幅 約 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz)の第 2 高調波(2 $\omega$ ; 2.67~2.82 eV)と第 3 高調波(3 $\omega$ ; 3.96~4.77 eV)を用いた。この励起光を、超高真空チャンバー内の試料に集光し、表面垂直方向に放出された光電子を、エネルギー分解能 20 meV の半球型電子エネルギー分析器(VG:100AX)で検出した。UPS 測定には、別の真空チャンバーを用い、光源には He I 共鳴線( $h\nu = 21.22$  eV)、電子エネルギー分析器は静電球形アナライザー(VG:CLAM4)で行った。Au(111)基板は、Ar<sup>+</sup>スパッタ・アニールを繰り返すことで清浄化した。化合物 1(アルキル鎖の長さ n = 5, 9, 13)は大阪大学産業科学研究所安蘇研究室にて合成を行った。SAM は、清浄化した Au(111)基板を化合物 1 の 1 mM ジクロロメタン溶液に 20 時間以上浸漬し作成した。溶液から引き揚げたのち、超音波洗浄を行って Au-S の共有結合を形成しなかった分子を取り除き、速やかに超高真空チャンバーに導入した。

【結果と考察】各アルキル鎖長の SAM の UPS スペクトルを Fig.2 に示す。横軸は、フェルミ準位を基準とした始状態のエネルギーを示している。スペクトルにみられるように、アルキル鎖長が変化しても占有準位のエネルギー位置は変化していない。以前の報告[1]と比較すると、フェルミ準位に近い H0, H1 ピークは 4T 分子の  $\pi$  軌道

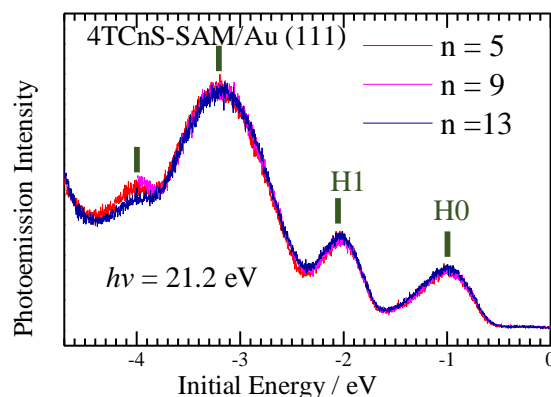


Fig.2 化合物 1 (n=5, 9,13)からなる SAM の UPS スペクトル

由来の HOMO, HOMO-1 に対応すると帰属される。また、測定結果から、SAM の占有準位はアルキル鎖長が変わってもほとんど変化しないことがわかる。

次に、 $2\omega$  を励起光に、 $3\omega$  を検出光とした、アルキル鎖長が9の化合物での2PPE分光のスペクトルをFig.3に示す。 $2\omega$ 、 $3\omega$ それぞれ一方のみでの2PPE成分は差し引いてある。横軸は、 $2\omega$  で励起した非占有準位由来のピークが一定の値をとるようにプロットしてある。よって、スペクトル中で $E_F+1.7$  eVに観測されたピーク(L0)は、SAMの非占有準位である。このピークは、 $n=5, 13$ のSAMでも同様に観測されている。4T分子の光学吸収(HOMO-LUMO遷移)のピークが約3 eVであることを考えると、この非占有準位は4T部位のLUMOへの遷移に起因した準位だと帰属することができる。2PPE分光およびUPSから、4T部位の電子レベルはアルキル鎖に依存しないことが確認され、SAMのエネルギー準位はFig.4のようにまとめられる。

励起光( $2\omega$ )、検出光( $3\omega$ )の2パルスの時間差に対するL0ピーク( $E_F+1.7$  eV)強度の時間変化をFig.5に示す。delay timeが負( $3\omega$ 励起  $2\omega$ 検出)の部分では光電子は検出されず、delay timeが0の部分で強度が著しく増大し、delay timeが正( $2\omega$ 励起  $3\omega$ 検出)の部分では指数関数的に減少している。このことから、L0準位への電子励起は $2\omega$ によって起こっていることが確認できる。また、この測定から、 $n=5, 9, 13$ それぞれのSAMではL0へ励起した電子の寿命が大きく異なり、アルキル鎖長が長く、基板と4T部位の距離が離れるほど寿命が長くなっていることが分かる(Fig.5)。すなわち、4T部位と基板間の相互作用における距離依存性が確認された。くわえて、今回測定した2PPEスペクトルの時間変化は、報告[2]にあるAu基板に直接蒸着したセキシチオフェンの励起電子の時間変化(寿命; 40~200 fs)と違いが顕著であった。これらの結果は、金属-有機薄膜界面の脱励起過程を考えるうえで興味ある結果を示している。

#### 【参考文献】

- [1] H. Fujimoto *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 4077  
 [2] E. Varene *et al.*, *PRL*, **109**, 207601, (2012)

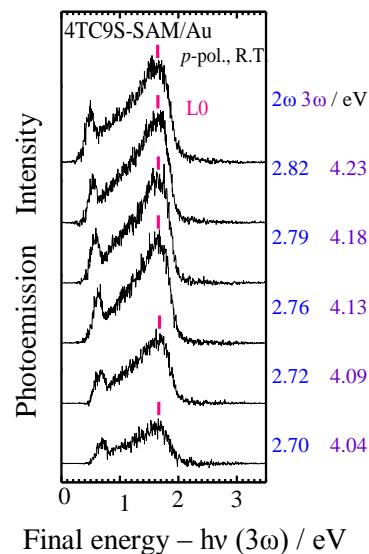


Fig.3 化合物1 (n=9)からなるSAMの2PPEスペクトル

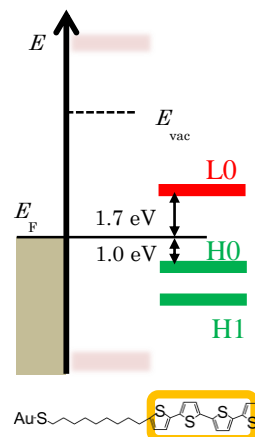


Fig.4 化合物1のエネルギー準位ダイアグラム

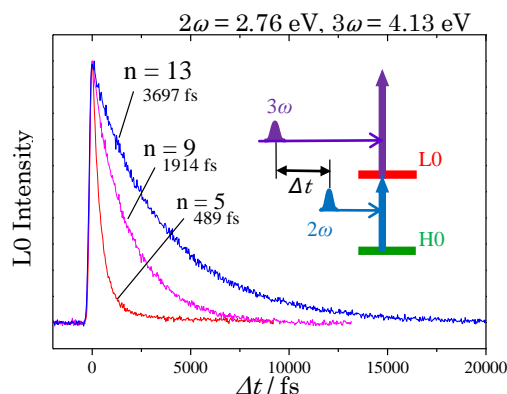


Fig.5 L0 ピーク強度の時間変化におけるアルキル鎖長依存性



## 2 光子光電子分光によるフェロセンを吸着した絶縁性誘起単分子膜上に生成する表面励起状態の観測

(JST, ERATO<sup>1)</sup>, 慶大理工<sup>2)</sup>) ○ 渋田昌弘<sup>1), 2)</sup>, 平田直之<sup>1), 2)</sup>, 江口豊明<sup>1), 2)</sup>, 中嶋敦<sup>1), 2)</sup>

### Probing of a surface excited state at ferrocene adsorbed on a film of organic molecular insulator

(JST, ERATO<sup>1)</sup>, Keio University<sup>2)</sup>) ○ Masahiro Shibuta<sup>1), 2)</sup>, Naoyuki Hirata<sup>1), 2)</sup>,  
Toyoaki Eguchi<sup>1), 2)</sup>, and Atsushi Nakajima<sup>1), 2)</sup>

**【序】** 固体表面に分子が吸着すると、光化学反応や、触媒反応などの新しい機能性が発現する。これらの発現機構を理解する上では、基板と直接接している吸着第 1 層目の分子の電子励起状態に関する知見が不可欠である。分子吸着に伴い形成される電子励起状態は、基板-分子間の相互作用を強く反映するため、吸着分子の性質だけでなく、基板の種類にも大きく依存すると考えられる。これまで、導電性基板上への分子吸着については数多くの研究されているのに対し、絶縁性基板を用いた分子吸着系における電子励起状態の観測はほとんど報告されていない。今回、我々は、アルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)にフェロセン(Fc)を吸着した系を対象に、2 光子光電子分光(2PPE)を用いて、絶縁性基板表面上に吸着した分子特有の電子励起状態を観測することに成功した。

**【実験】** 2PPE 測定では、チタンサファイアレーザーの第 3 高調波(76 MHz,  $h\nu = 4.04 \sim 4.77$  eV)を光源として用い、2 光子過程により放出された光電子を半球型エネルギー分析器で検出した。また、適当な遅延時間( $\Delta t$ )を持たせた基本波あるいは第 2 高調波を重ねて入射することで励起状態の時間発展を追跡した(時間分解 2PPE)。

SAM は金(111)単結晶基板をデカンチオール( $C_{10}H_{21}SH$ )のエタノール溶液に 20 時間浸漬することで作成した。Fc の蒸着は、Fc 蒸気をバリアブルリークバルブを介して超高真空中に導入することで行った。吸着量は曝露時間で制御し、仕事関数変化から被覆率を見積もった。Fc 導入時および 2PPE 測定時の試料温度は 90 K に保った。

**【結果と考察】** Fig. 1 に、SAM 上への Fc 吸着における 2PPE スペクトルの変化を示す。横軸は、フェルミ準位( $E_F$ )を基準とした励起状態のエネルギーを示している。Fc 吸着に伴って、 $E_F + 2.6$  eV に新たな状態  $A^*$  が出現した。 $A^*$  のピーク強度は 0.7 ML 付近で最大となり、それ以上ではピーク幅が広がり、強度も減少した。このことから、 $A^*$  は SAM 表面に直接吸着している第 1 層目の Fc に特有

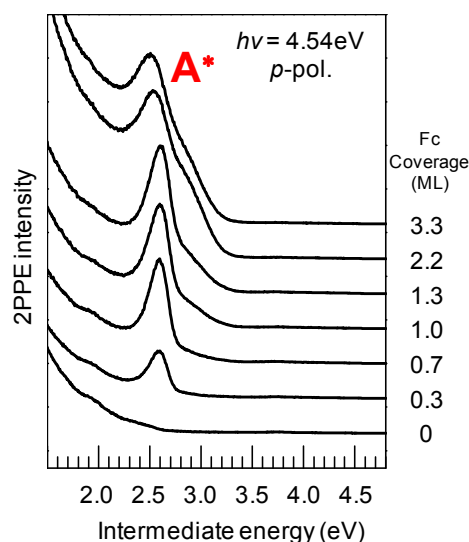


Fig. 1. Fc coverage dependence of 2PPE spectra.

の表面電子状態であると考えられる。Fc 吸着量 0.3 ML において 2PPE スペクトルの光子エネルギー依存性を調べたところ、 $A^*$ の強度が  $h\nu = 4.54\sim 4.59$  eV の時に著しく増大するのが観察された(Fig. 2(上))。この強度増強は、紫外線光電子分光法による占有状態の測定結果との比較により、 $E_F-1.9$  eV に位置する Fc 由来の占有準位から  $E_F+2.6$  eV に位置する励起状態  $A^*$ への共鳴励起によるものであることがわかった。すなわち、 $A^*$ への励起に伴い、Fc 内にはホールが形成される。さらに  $A^*$ は励起光の偏光に強く依存し、 $s$ -偏光では完全に消失した。このことは、 $A^*$ からの光電子放出が表面垂直方向に強い遷移双極子モーメントをもっていることを意味している。これらの結果から、 $A^*$ は光励起により分子内に生成されたホールと表面の鏡像電荷に電子が束縛された量子状態であると考えられる。分子内のホールにより生成される Rydberg 状態への共鳴励起は、気相 Fc において観測されている[1]。その励起エネルギーが約 5.1 eV であるのに対し、 $A^*$ のそれが 4.57 eV とやや小さいのは、表面に誘起された鏡像電荷の寄与で、より安定化しているためであると考えられる。このような  $A^*$ の生成機構は、その励起電子の緩和過程にも大きく影響を及ぼすことがわかった。Fig. 3 は、0.3 ML Fc/SAM 表面に形成された鏡像準位(IPS)および  $A^*$ の時間分解 2PPE スペクトルである。IPS に励起された電子の寿命は 8 ps と一般的な単分子膜で観測される値よりも 2 桁ほど長く、SAM の良好な絶縁性により、一旦表面に励起された電子は長時間保持されることを示している[2]。対照的に  $A^*$ は 180 fs と比較的短い寿命を示した。これは、 $A^*$ に励起された電子が、SAM を通って金属基板への緩和よりも早いタイムスケールで、Fc のホールと再結合することによると考えられる。導電性基板の表面上に吸着した分子の場合は、ホールの寿命が極めて短いため、 $A^*$ に対応する状態を捉えた例は未だ報告されていない。今回観測された励起状態は、絶縁性基板に吸着した分子特有のものであり、表面での化学反応素過程を考える上で重要な知見であると考えられる。

## References

- [1] G. Richer, C. Sandorfy, J. Mol. Struct. (Theochem) **123**, 317 (1985).  
 [2] M. Shibuta, N. Hirata, R. Matsui, T. Eguchi, A. Nakajima, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 981 (2012).

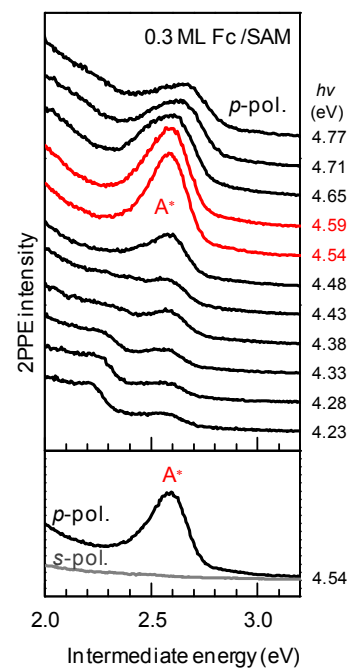


Fig. 2. Photon energy (upper) and polarization (lower) dependence of 2PPE spectra at 0.3 ML.

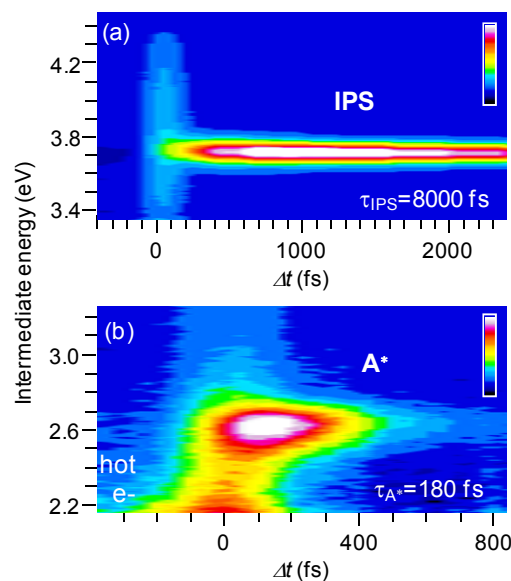


Fig. 3. Time-resolved 2PPE for 0.3 ML Fc on SAM at IPS (a) and  $A^*$  regions (b).

## 4B07

### 有機・無機界面における電荷移動遷移の発現機構に関する理論的研究

(東大院・工, 東大・先端研, JST CREST) ○城野亮太, 藤沢潤一, 瀬川浩司, 山下晃一

Theoretical study on the mechanism of Interfacial Charge-Transfer between organic and inorganic material

(The University of Tokyo, JST CREST) Ryota Jono, Jun-ichi Fujisawa, Hiroshi Segawa, Koichi Yamashita

#### 【序】

有機・無機複合系の界面で起こる光誘起電荷移動遷移は、太陽電池や光触媒に適用可能な有望な材料である。我々は白色 TiO<sub>2</sub> と淡黄色 TCNQ が作る界面錯体が、TCNQ 部から TiO<sub>2</sub> 部への強い電荷移動遷移に由来する深紫色を示す事を見だし[J.Phys.Chem.Lett.2,1167(2011)] (図1), その類縁体 TCNX も同様の遷移を起こす事[J.Phys.Chem.C 115, 21487(2011)]を確認している。本年度はその電荷移動遷移の発現機構を理論化学的に明らかにした研究について報告する。

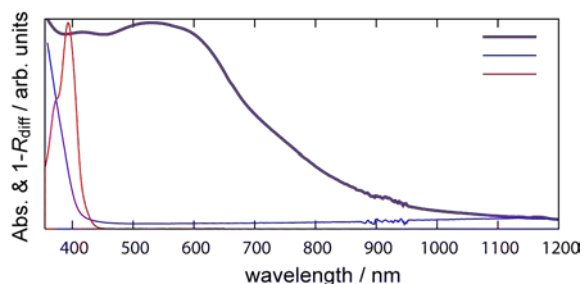


図1: TiO<sub>2</sub>-TCNQ 界面錯体の拡散反射スペクトル

#### 【方法】

計算は GAUSSIAN09 を用いて LC-ωPBE/6-31G\*レベルで行った。酸化チタンナノクラスター Ti<sub>14</sub>O<sub>28</sub>H-OH をもとに TCNQ 分子を吸着させた Ti<sub>14</sub>O<sub>28</sub>H-O-TCNQ<sup>-</sup>について、構造最適化・振動数計算を行った。実験の表面構造および光化学特性を再現する(101)面を持つアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> ナノクラスターを作成するため、構造を特徴づけている角度θおよび二面角φをバルクの実験値 (θ(O-Ti-O)=77.7° , φ=0 or 90° ) に固定して構造最適化を行った。

#### 【結果】

酸化チタン表面酸素と TCNQ 分子中のジシアノメチレン炭素間距離  $r(\text{OC})$  を 1.4 Å から 0.2 Å ずつ 2.6 Å まで変化させたときの最適化構造を図に示す。TCNQ が酸化チタン表面に近づくにつれジシアノメチレン炭素が sp<sup>2</sup> から sp<sup>3</sup> 混成軌道へと変化し結合を形成する。その際の CN 伸縮振動の変化を図に示す。TCNQ が分子として存在するときは 2446 cm<sup>-1</sup> にある CN 伸縮振動は、TiO<sub>2</sub> 表面に近づくにつれ 2 つの低波数シフト(red shift)と 2 つの高波数シフト(blue shift)に分裂した。このうち高波数シフトしたものは IR 実験では 1 つのピークしか観測されていないが、これはピーク強度が弱くまた互いに近いため 1 つのピークのみが現れていると考えられる。

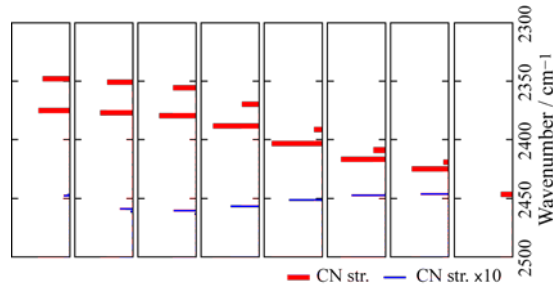


図2：TiO<sub>2</sub>表面酸素とTCNQメチレン炭素間距離に対するCN伸縮振動の変化

$r(\text{OC})$ 距離に応じてCN伸縮振動の分裂幅が大きくなっていることから、TCNQ部分の電子状態変化が推測される。実際、表面と吸着しないジシアノメチレン基の電荷をCHELPG法を用いて計算すると、 $r(\text{OC})$ 距離に応じて負に帯電していく事が分かった。その際の分子軌道変化を図に示す。

TCNQが分子として存在するときのHOMOは、表面に近づくにつれ酸化チタン表面酸素と結合性および反結合性軌道を形成する。表面酸素の2p軌道にある電子は求核付加反応によりTCNQジシアノメチレン炭素へ移り結合を作るが、TCNQ分子内の分極を引き起こし、結合を作らない方のジシアノメチレン炭素へ電子が移動する。このようにして求核付加反応によってTCNQが負に帯電した

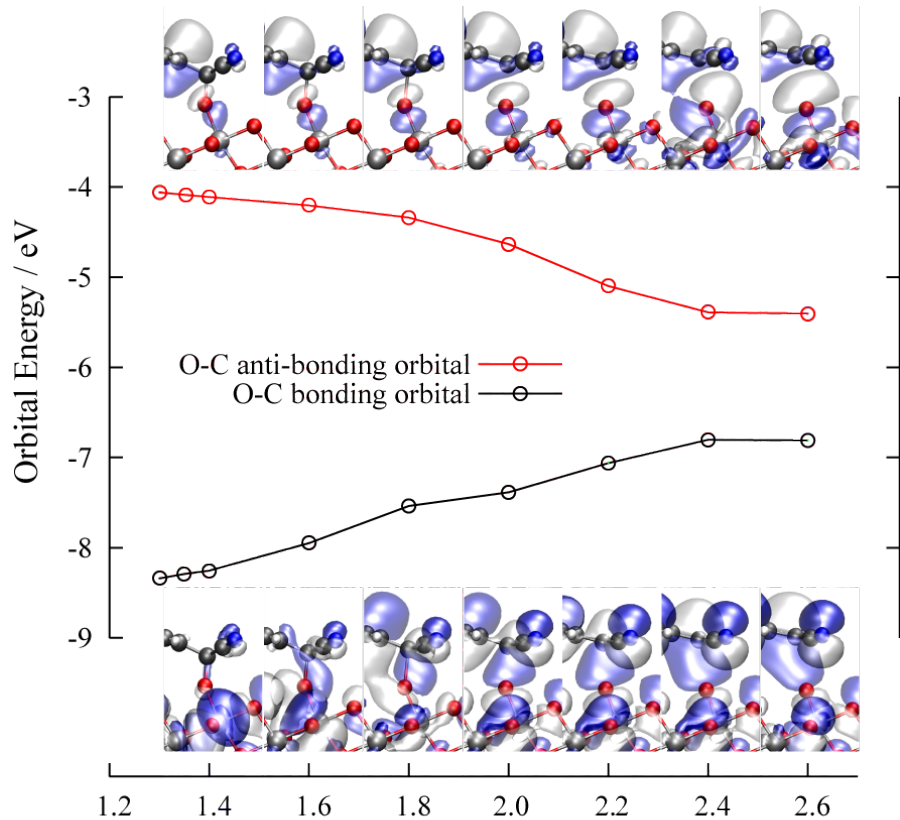


図3：分子軌道の変化

TiO<sub>2</sub>-TCNQ界面錯体が形成される。HOMOはOC間の反結合性軌道とTCNQのHOMOからなるため酸化チタンとの電子的重なりが常に存在し、光吸収によって励起された電子は直接酸化チタンへ注入される。さらに反結合性軌道は $r(\text{OC})=2.4 \text{ \AA}$ 以下では複合系のHOMOにもなるが、結合を作るにつれHOMOは不安定化しHOMOに由来する吸収が長波長化するようになる。このようにして酸化チタン界面での求核付加反応は電荷移動遷移を引き出すことが分かった。

## カリウム添加ジベンゾペンタセン薄膜の価電子構造

(東大院・総合) ○佐藤 博史, 三原 識文, 青木 優, 増田 茂

## Valence electronic structure of potassium-doped dibenzopentacene thin film

(Univ. of Tokyo) ○Hirofumi Sato, Shimon Mihara, Masaru Aoki, Shigeru Masuda

【序】有機半導体はソフトマテリアルの典型であり、その特性から基礎物性のみならず、有機太陽電池や有機 EL などデバイスへの応用研究が盛んに行われている。有機半導体の優位性の一つに、アクセプターやドナーの添加により電子的性質を容易に制御できる点がある。ピセンや 1,2; 8, 9-ジベンゾペンタセン(DBP, Fig. 1)など $\pi$ 共役縮環化合物の K 添加結晶における超伝導の発見はその好例と言えよう[1, 2]。このような電子物性を理解するためには、アルカリ金属原子から有機半導体分子への電子移動、HOMO-LUMO ギャップ内での準位形成、状態密度の変化などに関する知見が不可欠である。本研究では、DBP 薄膜及び K 添加薄膜を取り上げ、紫外光電子分光(UPS)、準安定原子電子分光(MAES), DFT 計算を適用し、価電子状態(特に、フェルミ準位近傍の電子状態)を明らかにすることを目的とした。MAES は試料最外層の価電子状態を選択的に観測できる特徴をもつ。

【実験・計算】実験には超高真空電子分光装置(base pressure:  $6.0 \times 10^{-11}$  Torr)を用いた。UPS, MAES の励起源には He I 共鳴線( $h\nu = 21.22$  eV), He\* ( $2^3S$ , 19.82 eV)をそれぞれ用いた。単結晶 Au(111)基板は Ar<sup>+</sup>スパッタと電子衝撃加熱 (~ 900 K)を繰り返し、マイカ上 Au(111)基板は加熱 (~ 600 K)により清浄化した。DBP 薄膜及び K 添加薄膜は、室温の基板に真空蒸着することで作製した。膜厚は水晶振動子膜厚計で制御した。孤立分子の MO 計算は C<sub>2h</sub> 対称性を仮定した。また、第一原理計算プログラム STATE [3] を用いて K 添加 DBP 薄膜の電子状態を評価した。

【結果と考察】 Fig. 1 にマイカ上 Au(111)基板に作製した DBP 薄膜の UPS と MAES スペクトルを示す。横軸は基板のフェルミ準位( $E_F$ )を基準とした結合エネルギー( $E_B$ ), 縦軸は放出電子強度を示す。UPS において DBP 薄膜(10 ML)では、分子由来のバンドが観測され、従来の報告と一致する[4]。MO 計算から、a - d バンドはそれぞれ  $8b_g$ (HOMO),  $7b_g + 7a_u$ ,  $6a_u$ ,  $6b_g$  の  $\pi$  軌道, その他のバンドは  $\pi$  と  $\sigma$  軌道に帰属される。a バンドの閾値は 1.0 eV (矢印)であり、DBP 薄膜は絶縁体である。MAES スペクトルでも He\* ( $2^3S$ )のペニングイオン化過程を経た脱励起に由来するバンドが観測され、UPS スペクトルとよく対応する。

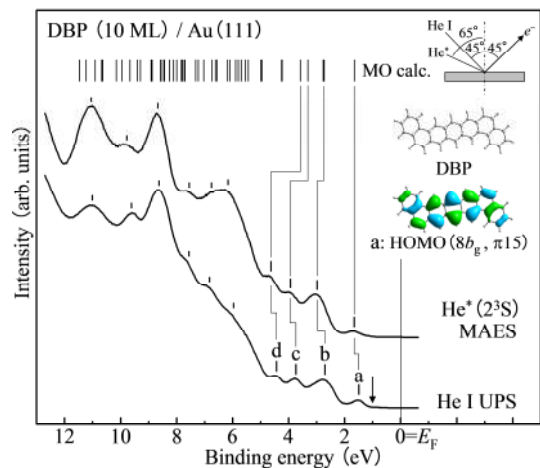


Fig. 1. マイカ上 Au(111) 基板に作製した DBP 薄膜の UPS 及び MAES スペクトル。

Fig. 2A に室温の DBP 薄膜(10 ML)における K 原子の蒸着時間(T/min.)に依存した UPS と MAES スペクトルを, Fig. 2B には UPS スペクトルで観測されたバンドのエネルギーダイアグラムを示す。K 蒸着量の増加に伴い、以下の結果が得られた。

(1) K 蒸着の初期( $T < 15$ )では、仕事関数が減少し DBP 由来のバンドは高  $E_B$  側にシフトする。(2) 15

<math>T < 52.5</math> の領域では、 $E_F$  近傍に 2 つのギャップ準位 (GS-1, GS-2) が出現する。これは、K 原子の DBP 薄膜内への熱拡散により生成した  $K_x$ DBP 錯体に基づくギャップ準位 (complex-based gap state, CBGS) に帰属される [5]。同様なギャップ準位は MAES においても観測され、 $K_x$ DBP 錯体の組成は薄膜内でほぼ一様と考えられる。また、 $T \geq 27.5$  で a バンドが消失した。(3)  $T \geq 57.5$  では、GS-1, GS-2 バンドに大きな変化は観られず、より低  $E_B$  側に GS-3 バンドが出現する。このバンドは蒸着量とともに強度が増し  $T = 102.5$  で飽和する。GS-3 バンドの閾値は  $E_F$  直下にある。一方、MAES では GS-3 バンドは  $E_F$  上にブロードに広がって観測されたが、その詳細は検討中である。Fig. 3 に  $K_x$ DBP 錯体 ( $x = 1 \sim 3$ ) の DFT 計算により求めた状態密度を示す。結晶構造は縮環芳香族分子結晶で典型的なヘリンボーン構造を仮定した。K 原子は  $K_3$  ピセン結晶の報告例 [1] を参考に、DBP 分子の  $\pi$  共役平面間に配置し、構造最適化計算により最安定な結晶構造を求めた (Fig. 3 右図)。 $K_1$ DBP では 2 つのギャップ準位が現れ、それぞれ電荷移動に伴って変調された HOMO と電子占有された LUMO に帰属される。また、 $T = 27.5$  において DBP 本来の HOMO に相当する a バンドが消失することから、 $K_1$ DBP 錯体の生成が完了したことを示している。更に  $K_2$ DBP では、LUMO に電子が 2 個入り、閉殻構造をとる。 $E_F$  には状態がなく絶縁物となる。このような電子構造は  $T = 52.5$  におけるスペクトルによく対応する。更に K 添加した  $K_3$ DBP では、LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3 で構成された混成状態にも電子が 1 個入り、 $E_F$  近傍に占有状態 GS-3 が出現する。この特徴もスペクトルとよく対応する。 $T = 102.5$  は K 蒸着量がおおよそ  $x = 3.5$  となることから、超伝導転移が報告されている  $x = 3.45$  に近い組成の錯体生成が示唆される。MAES で観測された  $E_F$  上にブロードに広がった電子構造は、超伝導現象に直接的に関与するものであり、温度に依存した  $E_F$  近傍の電子構造変化にその本質がある。発表では  $K_{3.5}$ DBP 錯体の基板温度に依存した光電子分光測定の結果も含めて報告する。

【文献】 [1] R. Mitsuhashi et al., *Nature*, 2010, **464**, 76. [2] M. Xue et al., *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 1. [3] Y. Morikawa, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1995, **51**, 14802. [4] B. Mahns et al., *Phys. Rev. B*, 2012, **86**, 035209. [5] S. Masuda, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 2054.

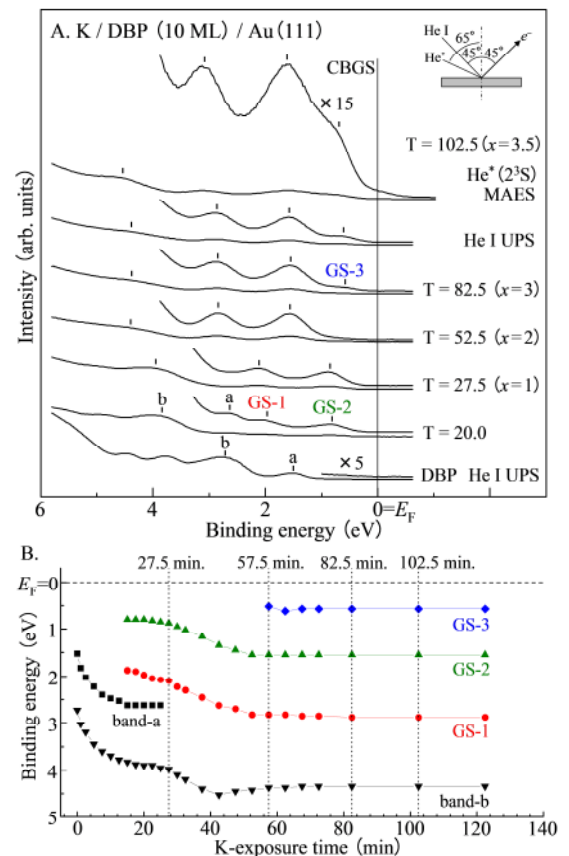


Fig. 2. (A) DBP 薄膜の K 蒸着時間依存 UPS 及び MAES スペクトル。 (B) バンドのエネルギーダイアグラム。

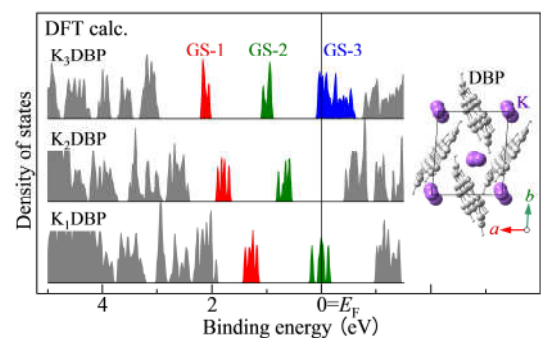


Fig. 3.  $K_x$ DBP 錯体 ( $x = 1 \sim 3$ ) の DFT 計算。

## PCBM:P3HT 薄膜界面の二重共鳴 SFG 分光

(産総研) ○宮前孝行・下位幸弘

Doubly-resonant sum-frequency generation spectroscopy of PCBM:P3HT thin films

(AIST) Takayuki Miyamae, Yukihiro Shimoi

【序】p型半導体としての性質を示す Poly(3-hexylthiophene) (P3HT, Fig. 1)と n型半導体としての性質を示す[6,6]-Phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methylester (PCBM, Fig. 1)の混合薄膜を用いた有機薄膜太陽電池は膜内にナノレベルの相分離による、いわゆるバルクヘテロジャンクション構造を有し、良好な光変換効率を示すことが知られている。この PCBM と P3HT の混合膜を用いた発電層はスピンキャストや塗布により作製され、その後真空蒸着等により薄膜上に電極が形成されるため、PCBM:P3HT 表面の構造、電子状態は太陽電池の性質を大きく左右する。本研究では、PCBM:P3HT 混合薄膜表面について、可視励起光を波長可変化した二重共鳴和周波発生(SFG)分光を用いて測定することにより、その表面構造と熱処理の効果について検討を行った。

【実験】SFGの測定には二波長可変SFG分光装置を使用した。SFGの測定はSSP偏光(SFG光:S、可視光:S、赤外光:P偏光)の組合せで行った。SFGの可視励起波長は441 nmから670 nmを使用し、各波長1300–1600 cm<sup>-1</sup>の波数領域でSFG測定を行った。レーザー照射による試料のダメージを極力軽減するため、可視光はNDフィルターで5μJ以下に減光して使用した。異なる波長間のSFGスペクトル強度は、Quartzを用いて強度の規格化を行った。PCBM:P3HT薄膜はそれぞれのPCBM:P3HT=0.7:1の重量比で調整したクロロベンゼン溶液をグローブボックス中でシリコン基板上に1200 rpmでスピンキャストし作製した。試料薄膜の加熱処理はグローブボックス中で、150°Cで30分間加熱したものを使用した。

【結果と考察】Fig. 2 に未加熱(a)および加熱処理(b)した PCBM:P3HT 薄膜の SFG スペクトルの励起波長依存性を示す。可視励起波長 532 nm では 1386 cm<sup>-1</sup> と 1440 cm<sup>-1</sup> にピークが見られるが

Gaussian を用いた基準振動解析から、これらのピークは P3HT のチオフェン環の C-C および C=C 伸縮に帰属される。未加熱の薄膜では、可視光励起波長が 650 nm より長波長になると、1440 cm<sup>-1</sup> 付近のピークはほぼ消失し、1460、1470 cm<sup>-1</sup> 付近に弱い振動ピークが見られる。これらのピークは PCBM のフラレン骨格の振動モードに由来する振動ピークであると考えられる。

1470 cm<sup>-1</sup> のピークは、C<sub>60</sub> 骨格の A<sub>g</sub> モードに由来する振動に帰属される<sup>1)</sup>。C<sub>60</sub> においては金属やドナーからの電子供与を受け

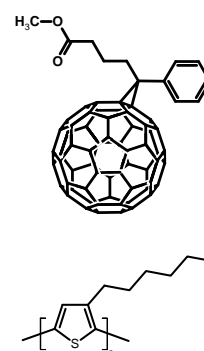


Fig. 1 PCBM と P3HT の化学構造

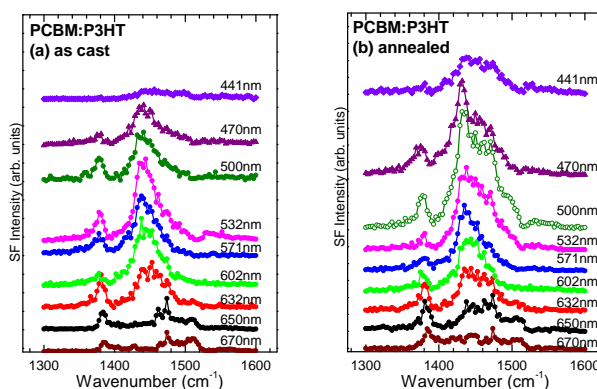


Fig. 2 (a) 未加熱および (b) 加熱処理した PCBM:P3HT 薄膜の SFG スペクトルの可視光励起波長依存性。

ることによって電荷移動によりこの  $A_g$  モードが低波数にシフトすることが知られている<sup>1)</sup>。このため  $1460\text{ cm}^{-1}$  のピークは薄膜表面において、PCBM と P3HT との間での電荷移動している部位からの信号であると考えられる。

加熱処理した PCBM:P3HT 薄膜の SFG スペクトルでは、 $1440\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$  の比較的幅の広いピークとは別に  $1438\text{ cm}^{-1}$  に鋭いピークが見られており、かつ可視光励起波長が  $670\text{ nm}$  の SFG スペクトルにおいても  $1450\text{ cm}^{-1}$  付近のブロードなピークはまだ強度が残っている。P3HT の共鳴ラマンの結果から<sup>2)</sup>、 $1440\text{ cm}^{-1}$  のピークは結晶性の P3HT、 $1450\text{ cm}^{-1}$  のピークは非晶性の成分からの振動に由来する振動であると考えられる。

バルクの構造との比較を行うために、P3HT 薄膜および PCBM:P3HT 薄膜の可視紫外吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。P3HT 薄膜の吸収スペクトルでは  $523$ 、 $553$ 、 $606\text{ nm}$  に振動プログレッションに由来する構造が明瞭に表れているが PCBM:P3HT 混合膜では P3HT 由来の吸収ピークは短波長側にシフトする。この短波長シフトは混合膜中の P3HT の秩序が PCBM との混合により乱されたことによるものである。一方で混合膜を加熱することにより、長波長側の  $600\text{ nm}$  付近のショルダー構造が強く表れてくるが、これは加熱により膜内の P3HT の結晶性が高くなっていることを示唆しているものと考えられる。

未加熱の試料及び加熱処理した試料のそれぞれの SFG スペクトルの fitting により抽出したピーク強度を SF 光の波長に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。 $1440\text{ cm}^{-1}$  のピーク強度の波長依存性に注目すると、未加熱の試料では、 $600\text{ nm}$  付近から 2 重共鳴によるピーク強度の増加が見られているが、加熱処理することによりこの強度増加がより長波長側へシフトしている挙動が見られた。このことは加熱により混合膜表面における P3HT の結晶性が高くなり、 $\pi$  共役鎖長が長くなったことを示している。

本研究の一部は、科研費基盤研究 C(23550213)の支援を受けたものである。

- 1) Y. Caudano, C. Silién, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, A. Peremans, and P.A. Thiry, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **129** (2003) 139.
- 2) W. C. Tsoi, D. T. James, J. S. Kim, P. G. Nicholson, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson, and J.-S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 9834.

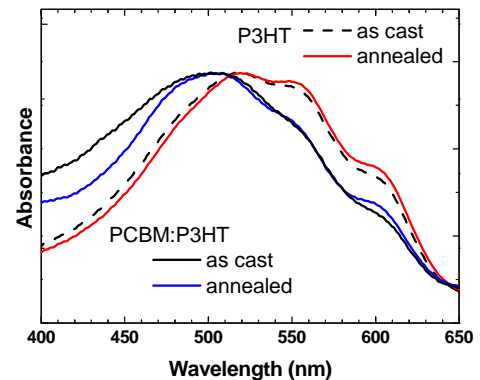


Fig. 3 P3HT および PCBM:P3HT 薄膜の可視紫外吸収スペクトル

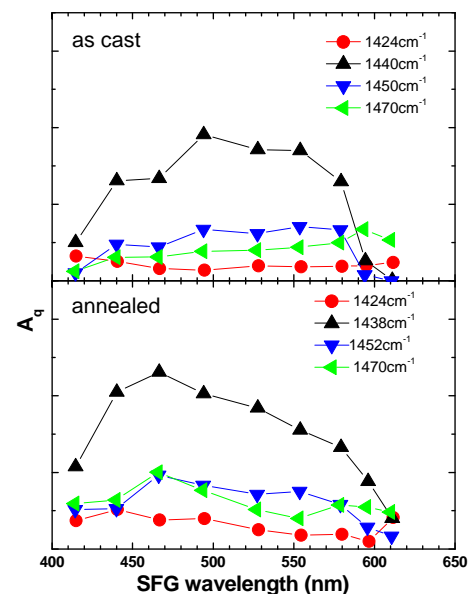


Fig. 4 未加熱及び加熱処理した PCBM:P3HT 薄膜の SFG ピーク強度の波長依存性.



4B10

## 分子間バンド分散の精密測定による 有機結晶膜中の局所分子間相互作用の観測

(分子科学研究所) ○山根 宏之、小杉 信博

### Site-specific intermolecular interaction in organic crystals revealed by precise band-dispersion measurement

(Institute for Molecular Science) ○Hiroyuki Yamane, Nobuhiro Kosugi

#### 【序】

有機 EL 素子や有機太陽電池などの有機エレクトロニクスの根幹をなす有機半導体では、分子に緩く結合した  $\pi$  電子およびその分子間での重なりが分子集合体としての電子機能・物性に関与する。多くの場合、分子同士は弱い分子間相互作用で結合しているため、分子振動などの自由度を残しており、局所的な構造の乱れや揺らぎを示す。そのため、分子集合体の電子機能・物性を決定づける分子間相互作用も一様ではない。

ここで、エネルギーと運動量の関係であるエネルギーバンド分散関係「 $E(\mathbf{k})$ 」は物質の電气的・光学的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) はバンド分散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 3 次元バンド分散を得ることも可能となる。有機半導体の分野では、弱い相互作用場における周期性な分子スタック構造からなる分子間  $E(\mathbf{k})$  関係の実験研究がここ数年で飛躍的に進展した [1]。しかしながら、分子間バンドの測定例の多くは FET 特性等から高い正孔移動度が確認されている系、すなわちバンド幅が比較的大きいと予想される系にほぼ限定される。大きな分子間バンド分散の探索という方向性は有機デバイスの高度化を志向する上で自然な流れだが、本研究では弱い分子間バンド分散に着目し、分子間相互作用を如何に精度良く観測しその本質に迫るかという点を念頭に置いた研究を行った。

金属フタロシアニン (MPc; M = 金属) は多くの電子状態研究が行われてきた典型的な有機半導体の一種だが、分子間相互作用が弱い上、 $E(\mathbf{k})$  測定に必要な高秩序試料の作製が難しいことから、分子間バンドの実測例はなかった。我々は Au(111) 表面上に ZnPc 結晶膜を作製することに成功し、その高分解能 ARPES 実験から最高被占軌道 (HOMO) の分散幅が 92 meV という弱い分子間バンドの実測に成功した。このような弱い相互作用に由来する物性は周辺環境 (分子間結合、官能基) の変動に非常に敏感であると考えられる。本研究では、ZnPc の結果を参照データとし、異なる MPc 結晶膜の分子間バンド測定を行うことで、局所分子間相互作用の観測を試みた。

#### 【実験】

実験は分子科学研究所/極端紫外光研究施設 (UVSOR-III) の高輝度 VUV/SX アンジュレータービームライン BL6U で行った。Au(111) 清浄表面に真空蒸着 ( $\leq 2 \text{ \AA}/\text{min}$ ) した MPc 薄膜を加熱処理 (350–360 K,  $\geq 2 \text{ hr}$ ) することで MPc 結晶膜を作製し、高分解能 ARPES 測定を行った。

## 【結果】

我々が行った軟 X 線吸収分光法 (XAS)、低速電子線回折法 (LEED)、X 線回折法 (XRD) の結果から、多くの平面型 MPc 分子は Au(111) 清浄表面上でフラットに配向した結晶膜を形成することが分かっている。図 1(a) に ZnPc 結晶膜@15 K [分子間距離 ( $a_{\perp}$ ) = 3.32 Å] の  $E(\mathbf{k})$  関係を示す。C 2p に由来する HOMO と Zn 3d に由来する HOMO-1 が同一の周期で分散している。この分散周期は約  $1.89 \text{ \AA}^{-1}$  で、XRD 実験から求めた逆格子の基本ベクトル ( $= 2\pi/a_{\perp}$ ) と一致する。このことから、得られた結果は ZnPc 分子間の van der Waals (vdW) 相互作用によって弱く非局在化した HOMO, HOMO-1 の分子間バンド分散で説明できる。強束縛近似による最小二乗フィッティング解析から、HOMO の分子間重なり積分は  $23 \text{ meV}@15 \text{ K}$ 、HOMO バンド中の正孔の有効質量は  $15.0m_0@15 \text{ K}$  ( $m_0$ : 静止電子質量) と得られた。

ここで、HOMO が C 2p 成分から成る ZnPc とは異なり、MnPc では C 2p より低エネルギー側に Mn 3d 成分から成る半占有軌道が存在する [2]。図 1(b) に MnPc 結晶膜@15 K ( $a_{\perp} = 3.27 \text{ \AA}$ ) の  $E(\mathbf{k})$  関係を示す。ZnPc の場合と同様に、C 2p ピークは  $2\pi/a_{\perp}$  の周期を持つバンド分散を示す。強束縛近似によるフィッティング解析から、C 2p バンドの分子間重なり積分は  $26 \text{ meV}$  と得られ、ZnPc と MnPc の分子間距離の違いによる分子間 vdW 相互作用の差異が反映されている。一方、Mn 3d ピークは 2 つの成分に明瞭に分裂しているため、Mn サイトで強い分子間相互作用が発現していることが考えられる。さらに分裂した Mn 3d ピークは C 2p 分散の  $1/2$  倍周期 ( $= 2\pi/2a_{\perp}$ ) で分散することが分かった。単一成分系の分子集合体で 2 つの異なる周期のバンド分散を観測したことから、局所的に強い分子間相互作用によって中心金属の Mn サイトのみが二量体を形成し、局所二量体構造のスタック周期 ( $2a_{\perp}$ ) とフタロシアニン環のスタック周期 ( $a_{\perp}$ ) が各々のバンド分散の周期に反映されたものと考えられる。

講演では上記結果と温度依存性の結果に基づき分子間相互作用に関する議論を行う [3]。

- [1] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008), and references therein.  
 [2] 例えば、M.-S. Liao *et al.*, *J. Chem. Phys.* **114**, 9780 (2001); *Inorg. Chem.* **44**, 1941 (2005).  
 [3] H. Yamane and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.*, in press.

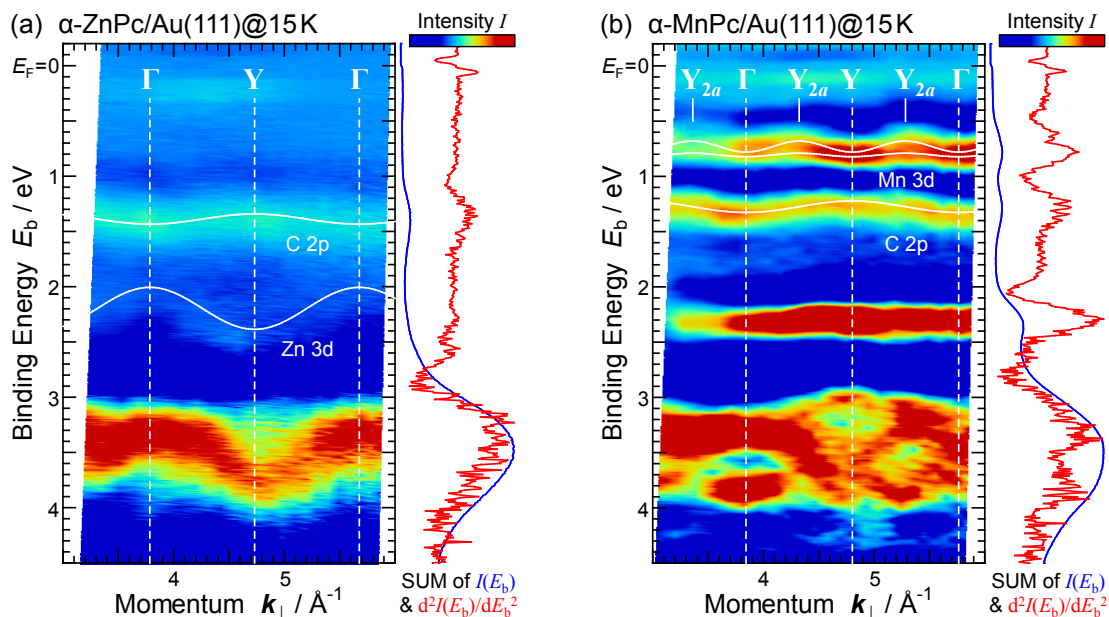


図 1. 垂直放出 ARPES (2 次微分) の  $h\nu$  依存性より得た  $E(\mathbf{k})$  関係@ $T = 15 \text{ K}$ : (a) ZnPc, (b) MnPc