

放射光を用いた精密電子分光による 有機薄膜・界面の構造と電子状態の相関の系統的解明

(分子科学研究所) ○山根 宏之

Systematic Study on Electronic Structure of Organic Thin Films and Interfaces by Photoemission Spectroscopy with Synchrotron Radiation

(Institute for Molecular Science) ○Hiroyuki Yamane

【はじめに】

機能性有機分子（有機半導体）の多くは、弱い分子間相互作用によって集合体を形成し、その電子物性・機能には分子骨格面外に緩く結合した π 電子が関与する。このような分子間相互作用によって支配された弱い相互作用場では、分子個々の性質と集合体としての性質が協奏し、分子の集合状態（結晶構造、分子配向・配列）に依存した電子物性・機能が発現する。

物質の電子物性・機能を研究するうえで、外部光電効果を利用した光電子分光法は直接的かつ有効な手法として知られている。特に、物質から放出された光電子のエネルギー分布と角度分布を計測する角度分解光電子分光法（ARPES）は、波数分解した電子構造（バンド構造）に関する知見を与える。さらに、励起光に波長可変な放射光を用いることによって、バンド構造の三次元情報が得られることに加え、種々の X 線分光法の適用も可能となり、特定の元素・官能基サイトにおける分子配向や基板との吸着距離を定量的に決定することができる。

本研究では、有機薄膜・界面の構造と電子状態との相関を系統的に解明するために、分子系の電子状態研究に最適化した ARPES 装置の開発 (@分子研 UVSOR 施設) とそれを用いた有機薄膜・界面の高精度な電子状態測定に取り組んできた。その結果、従来は困難だった有機薄膜・界面の構造と電子状態の相関の系統的解明に成功した。

【分子間バンド分散の精密測定に基づく分子間相互作用の系統的研究】

電気伝導は、分子集合体における基本的かつ重要な素過程の一つである。例えば、分子が秩序構造を形成し、電気伝導を担う π 電子の分子間での重なりが大きくなると、 π 電子は非局在化したバンドを形成し、電荷はバンド内を移動することで遍歴性を持つようになる（これを分子間バンド分散と呼ぶ）。ARPES による分子間バンド分散の研究は、2000 年代までは数報程度の報告例しか無かったが、近年の試料作製技術と分光技術の発展により、分子間バンド分散の研究は飛躍的に進展し、高い正孔移動度を示す物質群について分子間バンド分散が報告されるようになった。このような大きな分子間バンド分散の探索という研究の方向性は、有機エレクトロニクス的高度化を志向する上で自然な流れである。この一方で、我々はこれとは逆の視点の研究を行った。つまり、周辺環境の変動に敏感な弱い分子間相互作用を精度良くかつ系統的に観測し、有機半導体の分子間相互作用の本質に如何に迫るかという視点での研究である。このような方向性の研究を行うため、金属フタロシアニンの結晶膜の作製に取り組み、分子間バンド分散の有無とその元素置換による変動を検証した。

5つの金属フタロシアニン分子(H_2Pc , ZnPc , CoPc , MnPc , F_{16}ZnPc)について、分子間距離が異なる結晶膜を作製し、その分子間バンドの観測に成功した。一例として、 MnPc 結晶膜の分子間バンド分散を図1に示す。全てのフタロシアニン分子に共通して存在するC 2p軌道からなる π バンドの分散周期は、分子間距離から求まる波数間隔で説明できる。また、その分散幅は、分子間距離に依存して線形に近い変化を示すことが分かった [1,2]。一方、Mn 3dバンドの分散周期は、C 2pバンドの1/2倍周期で分散することが分かった。これは、局所的に強い分子間相互作用により、Mn サイトが分子間で二量体構造を形成しているものと考えられる。

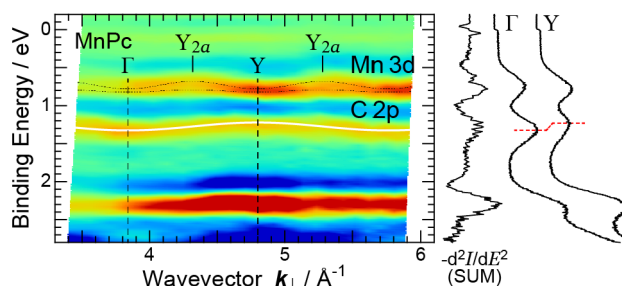


図1. MnPc 結晶膜における分子間バンド分散

【分子/金属界面における構造と電子状態の相関】

平面分子が金属基板表面に対してフラット配向した場合、上述のような分子間の π - π スタックは期待できない。しかし、分子-基板間の化学的相互作用が強く、分子が高秩序な構造を形成していれば、界面軌道混成による基板を介した分子間バンド分散が発現することが知られている [3-5]。それでは、弱い相互作用界面で分子が高秩序な構造を形成した場合、その電子状態はどのように記述することが出来るのだろうか？

このような問題に取り組むため、本研究ではコロネンなどの多環芳香族炭化水素を用いた研究を行った。分子間 π - π スタックが生じないフラット配向をとる分子ユニットからなる超構造界面を作製し、高分解能ARPES測定を行うことで、弱い相互作用系における二次元超構造分子薄膜の電子状態研究を進めた。その結果、図2に示すように、隣接分子間における π 軌道の長距離相互作用に由来する非局在HOMO

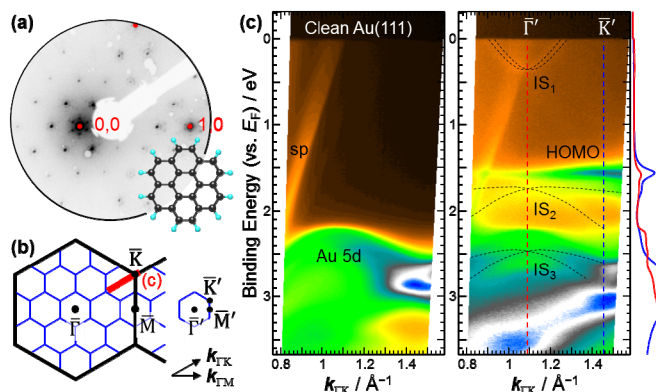


図2. コロネン/ $\text{Au}(111)$ 超構造界面：(a) LEED像, (b) 表面ブリルアンゾーン, (c) 電子状態の波数空間マップ

バンドの弱い分散や、超構造界面の空間対称性に由来する界面準位 (IS) の観測に成功した。

本講演では、以上のトピックスについて、最新の実験データを交えて議論を行う。

- [1] H. Yamane and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 086602 (2013).
- [2] H. Yamane and N. Kosugi, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* (doi: 10.1016/j.elspec.2015.04.014).
- [3] H. Yamane *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 165436 (2007).
- [4] M. Wießner *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 1514 (2013); *Phys. Rev. B* **88**, 075437 (2013).
- [5] T. Ules *et al.*, *Phys. Rev. B* **90**, 155430 (2014).

本研究は多くの方々のご指導とご協力に支えられることで行うことができました。分子科学研究所の小杉信博教授には、研究を自由に行うことができる環境や予算面でのサポートおよび研究結果に関する議論など、多大なご支援を頂きました。また、放射光利用実験およびARPES装置の開発においては、分子科学研究所の技術職員の方々、特に堀米利夫氏、の協力が無ければ成し遂げられませんでした。ここにお礼申し上げます。