Ag(111)上多層シリセンの価電子構造

(東大院・総合文化<sup>1</sup>,東大院・新領域<sup>2</sup>,物材研<sup>3</sup>)

○萩野勇志<sup>1</sup>,林 俊良<sup>2</sup>,伊藤佑次朗<sup>1</sup>,長尾 遼<sup>2</sup>,川原一晃<sup>2</sup>,荒船竜一<sup>3</sup>,

川合眞紀<sup>2</sup>, 高木紀明<sup>2</sup>, 青木 優<sup>1</sup>, 増田 茂<sup>1</sup>

Valence electronic structure of multilayer silicene on Ag(111)

(<sup>1</sup>Graduate School of Arts & Sci., Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>Graduate School of Frontier Sci.,

Univ. of Tokyo, <sup>3</sup>MANA-NIMS)

°Takeshi Hagino<sup>1</sup>, Chun-Liang Lin<sup>2</sup>, Yujiro Ito<sup>1</sup>, Ryo Nagao<sup>2</sup>, Kazuaki Kawahara<sup>2</sup>, Ryuichi Arafune<sup>3</sup>,

Maki Kawai<sup>2</sup>, Noriaki Takagi<sup>2</sup>, Masaru Aoki<sup>1</sup>, Shigeru Masuda<sup>1</sup>

【序】シリセンはグラフェンの炭素原子をケイ素原子で置き換えた二次元ハニカム構造をもち、 フェルミ準位(*E*<sub>F</sub>)近傍でグラフェンと同様なコーン状のバンド分散や量子スピンホール効果など を持つ物質として期待されている.孤立シリセンは不安定であり,Ag(111)[1], Ir(111)[2]基板上な どに成長させたシリセンが報告されている.現在 Ag(111)基板上では単層シリセンと(4√3×4/√3) 構造をとる多層シリセンが報告されている[3].シリセン固有の物性を解明する上で,基板との相 互作用が小さい多層シリセン表面の原子構造・電子構造を実験的に明らかにすることが重要であ

るが、その構造は未だ不明な点が多く、一層目の (4×4)シリセン層に対して二層目が( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )構造を 持つ bilayer model や二層目に Ag 原子が( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )構 造を取り存在する構造[4]等が提唱されている. そ こで本研究では、表面数層の価電子状態を調べる 紫外光電子分光(UPS)、最表面に選択的な手法で ある準安定原子電子分光(MAES)[5]、第一原理計 算(DFT)を適用して、Ag(111)上多層シリセンの最 表面の価電子構造の解明を目的とした.参照とし て表面構造が確立されている Si(111)-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Ag 系の測定も行った.

【実験】実験には超高真空電子分光装置(base pressure:  $6.0 \times 10^{-11}$  Torr)[6]を用いた. Ag(111)基板と Si(111)基板は, Ar<sup>+</sup>スパッタリングと電子衝撃加熱 (それぞれ~770 K と~1250 K)を繰り返すことで清 浄化した. Ag(111)上多層シリセンは, ~540 K に 保持した基板上に, Si ウェハーの通電加熱により 生じた Si を蒸着して作製した. また, Si(111) ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Ag 構造は Si 基板に Ag を室温蒸着した 後,基板温度~670 K に維持して作製した. 表面周 期構造を低速電子回折(LEED)で評価した後, UPS と MAES の測定を行った.

【結果と考察】Fig. 1 に Ag(111)上多層シリセンの LEED 像, He I 共鳴線による UPS スペクトル, He\*(2<sup>3</sup>S)による MAES difference スペクトルを示 す. スペクトルの横軸は基板のフェルミ準位(*E*<sub>F</sub>)を



基準とした結合エネルギー( $E_B$ )を表す. Ag(111)では(1×1)の LEED パタンが観測された(a). シリ センが成長すると, Ag 基板のスポットに加えて,多層シリセン由来の(4/ $\sqrt{3}$ ×4/ $\sqrt{3}$ )パタンが出現し (b),被覆率の増加と共に強度が増えた(c). UPS スペクトルの特徴は以下の通りである. (i) Ag (111)清浄面では sp,4d バンド由来の構造が確認された. (ii) 多層シリセンのドメイン増加に従 い,A-C バンドが出現,Ag 4d バンドの構造が変化した.多層シリセンは均一相のドメインが小 さく光電子分光による測定例が少ないため,帰属はまだ確立されていない. Bilayer model と Si(111)( $\sqrt{3}$ × $\sqrt{3}$ )-Ag 系における DFT 計算の結果から,A バンドは Si 3p と Ag 5s の混成状態に,B, C バンドは Ag 4d 状態に帰属した.次に,MAES スペクトルにおける特徴を示す. (i) Ag(111)表面

では、He\*は主に共鳴イオン化(RI)+オージェ中和 (AN)過程で脱励起し、MAES スペクトルは UPS ス ペクトルとは対応しない. 2 つのブロードな構造 は sp<sup>-2</sup>と 4d<sup>-1</sup>sp<sup>-1</sup>, 4d<sup>-2</sup>状態に帰属した. (ii) 多層シ リセンが成長すると、 $E_{B} \sim 0.5 \text{ eV}$  からの立ち上が る a バンドと  $E_{B} \sim 6.7 \text{ eV}$  に b バンドが現れた. こ れらのバンドは UPS スペクトルの A, C バンドと よく対応するので、He\*はペニングイオン化(PI)過 程で脱励起することがわかる.

Fig. 2 に Si(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Ag 表面の UPS スペクト ルと MAES スペクトルを示す. UPS では A'-D'バ ンドが出現した. DFT 計算の結果から A', B'バン ドはそれぞれ Ag 5s, Si 3p の混成状態, Ag 5s 状態 に, C', D'バンドは共に Ag 4d 状態に帰属した. MAES スペクトルでは a'-d'バンドが出現し, それ ぞれ UPS スペクトルに対応するので, He\*は PI 過 程により脱励起すると考えられる. 従って, aバ ンドは Si 3p と Ag 5s の混成状態に, b', c'バンド は Ag 4d 状態に帰属した. b', c'バンド強度が UPS スペクトルに比べ弱いことから Ag 4d 状態は表面 内部に局在していると考えられる.

最後に Fig. 3 に Ag(111)上の多層シリセンと Si(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Ag 系の MAES スペクトルを並べて 示した. 観測された構造が 3 つの斜線領域で両者 がよく対応し, Ag 4d 状態に由来する構造が確認 されたことから, 多層シリセンの最表面には Ag 原子が周期構造を取り, Si(111)( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Ag と非常 に似た価電子構造を持つことが分かった.

#### 【文献】

[1] P. Vogt et al., Phys. Rev. Lett. 108, 15501 (2012).

- [2] L. Meng et al., Nano Lett. 13, 685 (2013).
- [3] R. Arafune et al., Surf. Sci. 608, 297 (2013).
- [4] T. Shirai et al., Phys. Rev. B 89, 241403(R) (2014).
- [5] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, Chem. Rev. 97, 1897 (1997).
- [6] M. Aoki et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 156, 383 (2007).



## Cs 原子が層間挿入された Ir (111) 表面上のグラフェンの

# 電子励起状態ダイナミクス

(京大院理<sup>1</sup>、Institut za fiziku<sup>2</sup>、Ruđer Bošković Institute<sup>3</sup>) ○田中 駿介<sup>1</sup>、高橋 翔太<sup>1</sup>、
 渡邊 一也<sup>1</sup>、Marin Petrovic<sup>2</sup>、Marko Kralj<sup>2</sup>、Predrag Lazic<sup>3</sup>、杉本 敏樹<sup>1</sup>、松本 吉泰<sup>1</sup>

## Electronic excited state dynamics of graphene/Cs/Ir(111)

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Institut za fiziku<sup>2</sup>, Ruđer Bošković Institute<sup>3</sup>) <u>OS. Tanaka<sup>1</sup></u>, S. Takahashi<sup>1</sup>,
 K. Watanabe <sup>1</sup>, M. Petrovic<sup>2</sup>, M. Kralj<sup>2</sup>, P. Lazic<sup>3</sup>, T. Sugimoto<sup>1</sup>, Y. Matsumoto<sup>1</sup>

## 【序】

遷移金属表面上のグラフェン(Gr)は、Gr/金属界面のモデル系として特にその電子状態の研 究が活発に行われている。その中でも Ir(111)表面上では、欠陥の少ない大面積の Gr が形成 され、その電子構造が free standing の状態に近いという特徴を有することから注目されてい る[1]。さらに、アルカリ原子の曝露により Gr 層と Ir 基板の間へアルカリ原子の侵入が起こ り、アルカリ原子からの Gr への電子供与によって電子構造の変調が起こることが知られてい る[1]。また近年、Gr の光学応答、特にプラズモンポラリトンに関する研究が活発に報告され ているが[2]、Gr へのキャリアドープはプラズモン振動数の変調という観点からも重要であり、 アルカリ原子が挿入した Ir(111)表面上の Gr の光学応答に興味が持たれる[3]。

しかし、これまでこの系の電子励起状態ダイナミクスに関する研究はなく、アルカリ原子の侵入による Gr の電子構造の変調が Gr と基板間の電荷移動や電子エネルギー緩和過程等の ダイナミクスに与える影響は興味が持たれる。本研究では Cs 原子が層間挿入された Gr/Ir(111)界面(図 1)の定常および時間分解反射スペクトル測定により Cs 原子の振動ダイナ ミクスと界面電荷移動ダイナミクスの相間を調べた。

## 【実験】

実験は超高真空中(<4×10<sup>-8</sup> Pa)で行い、Gr の作製は既報の Ir(111)単結晶表面にエチレンを用いた化学気相成長法を用いた[1]。Gr 層の形成は低速電子線回折(LEED)のモアレパターンにより確認した[1]。この表面に 110 K で Cs 原子を曝露した。図 1 に光学測定系の模式図を示す。ハロゲンランプを用いた定常光反射スペクトル (510 ~ 650 nm)測定を Cs 曝露と同時に行い、Cs 原子が Ir 基板と Gr の間に侵入することに伴う反射スペクトル変化を観測



図1 光学測定系とGr/Cs/Ir(111)の模式図

した。また、時間分解反射率変化は自作の非同軸光パラメトリック増幅器の出力パルス(540 ~ 620 nm, 40 fs, 1kHz)を用いて測定した。

【結果と考察】

図2にCs曝露時間に対するp偏光定常反射率スペクトルの変化を示す。各スペクトルは、 曝露開始前のスペクトルで規格化しており、図の変化はCsのIr基板とGr層の間への侵入 による反射率の減少が起きていることを意味する。520~640 nmの領域にCs曝露時間の増 加につれてピーク波長がブルーシフトしながら線幅が狭くなる吸収帯が観測された。Cs曝露 時間12秒(約1ML)では580 nm付近にピークを持つ鋭いスペクトル形状となる。LEEDの 観測結果から、図2の吸収帯の出現とCsの層間挿入に起因する表面超構造の出現が対応し ており、この吸収帯はCsの層間挿入により現れると考えられる。Cs原子とGr単一層によ り10%近い吸収が引き起こされており、このような特異な応答を与える要因として今のとこ ろGrのプラズモンポラリトンが関与している可能性を考えている[2]。すなわちCsの挿入に よりGrへの電子注入が起きることでDirac点がフェルミ準位より約1.2 eV下に下がり[1]、 なおかつIr基板との格子定数の不整合性から生じるGrのモアレ構造[1]が2次元回折格子の 役割を果たすことで波数整合[4]を実現していると考えている。

次に、このピークに共鳴したパルス光を用いて行った時間分解反射率変化の測定結果を図 3に示す。反射率変化には 3.6, 2.4, 1.1 THz の周波数をもつ振動成分が重畳しており、理論 計算との比較からこれらは Gr と Cs の表面法線方向の振動に対応するコヒーレントフォノン の信号に帰属される。またプローブ波長 560 nm と 600 nm で振動の位相が反転しているこ とから Gr プラズモン吸収帯が、Cs の核変位によりピークシフトしている様子を捉えたと考 えられる。これは、Cs の振動により Gr への電子供与が変調を受け、プラズモン共鳴周波数 が変調される様子を観測していることに対応すると考えている。

【参考文献】

[1] M. Petrovic, et al., Nature Communications, 4, 2772, (2013)

[2] F. J. G. D. Abajo, ACS Photonics, 1, 135, (2014)

[3] H. Liu, et al., J. Mater. Chem., 21, 3335, (2011)

[4] W. Gao, et al., ACS Nano, 6, 7806, (2012)



1C03

# 角度分解2光子光電子分光による 鉛フタロシアニン/グラファイトの鏡像準位の観測 (阪大院理)

○奥井 千亜紀、河北 徳明、山田 剛司、加藤 浩之、宗像 利明

## Angle-resolved two-photon photoemission spectroscopy for the image potential states of lead phthalocyanine film on graphite

(Graduate School of Science, Osaka Univ.)

oC. Okui, N. Kawakita, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata

【序】有機薄膜デバイスの動作原理の解明には、薄膜と基板界面 の電子状態を理解することが必要不可欠である。界面における電 子伝導やエキシトンの生成、化学反応は非占有準位を介して起こ ることが知られている。非占有準位には基底状態で電子が存在し ないため、占有準位に比べ測定が容易でなく観測例も少ない。本 研究では、角度分解2光子光電子(AR2PPE)分光を用いて界面の 非占有準位を観測した。この手法では非占有準位に励起された光 電子の運動エネルギーと放出角度を同時に計測し、エネルギー分 散関係を調べることができる。本研究では単結晶グラファイト (SCG)基板上に鉛フタロシアニン(PbPc)を蒸着し、測定試料とし て用いた(図1)。PbPcを1層膜、基板に蒸着した試料において鏡 像準位 IPS<sub>PbPc</sub>が観測される。鏡像準位 IPS は基板のバンドギャッ

プと鏡像ポテンシャルに支 えられて形成される表面非 占有準位であり、表面平行 方向に自由電子的に振る舞 う Rydberg 系列を作る(図 2 (a)、(b))。以前、我々 は IPS<sub>PbPc</sub> (n=1)のエネルギ ー分散関係は Kronig-Penny モデル(図 1 (b))を用いて 説明できることを示した [1]が、そのような周期ポ



(a)

(b)

図 1 (a)PbPc 分子構造 (b)IPS<sub>PbPc</sub> と Kronig-Penny model

テンシャルを形成する原因について詳細な議論は行わなかった。今回、IPS<sub>PbPc</sub>(n=1)が吸着分子由来の 非占有準位と混成軌道を形成している可能性を示唆する結果を得た。

【実験】実験は全て超高真空中(約1×10<sup>-10</sup> Torr)で行った。光源に波長可変チタンサファイヤレーザー (パルス幅 100 fs、繰り返し周波数76 MHz)の第3高調波(4.13~4.77 eV)を用いた。静電半球型電子 エネルギー分析器(VG-R3000)を使用し、放出光電子のエネルギー測定と角度分解測定を行った。 単結晶グラファイト(SCG)は加熱して清浄化し、PbPcは室温基板に真空蒸着した後にアニールを 行った。1層膜まではPb原子を真空側に向け図1(b)のように基板に吸着し分子膜を形成する。そ れに伴い仕事関数が減少し1層膜で仕事関数が最小値を取る[2]。これより膜厚を定義した。

【結果と考察】SCG 基板上の鏡像準位 IPS<sub>SCG</sub>(n=1)は有効質量 1.1 m<sub>e</sub>の自由電子的な分散を示す(図2)。基板上に PbPc 1 層膜 を形成すると、膜上の鏡像準位 IPS<sub>PbPc</sub>が現れる(図3)。

**IPS**<sub>PbPc</sub> (n=1) がブリルアン帯の端 ( $k_{\parallel}^{B}$  = 0.23 Å<sup>-1</sup>) で分裂し、折 り返すのは前述の通りである[1]。**IPS**<sub>PbPc</sub> (n=2) の有効質量は 1.1  $m_{e}$  で **IPS**<sub>SCG</sub> と同様に自由電子的に振る舞い、ブリルアン帯 の端に相当する±14°付近で分裂や折り返しは見られない(図 3)。また、**IPS**<sub>SCG</sub> ピークに比べ **IPS**<sub>PbPc</sub> ピークの光電子強度は n=1 で大きくなり、n=2 であまり変化しない(図4)。

IPS 準位への励起元は基板の占有バンドである。IPS<sub>PbPc</sub> は IPS<sub>scg</sub>よりも分子膜の厚さ分、基板から空間的に離れるた めに基板への IPS 波動関数の染み込みは減少し、光電子強度 も減るはずである。しかし、予想と反し IPS<sub>PbPc</sub> (n=1)の光電子 強度は増大した。この原因として IPS<sub>PbPc</sub> (n=1)が分子由来の非 占有準位と混成し、基板への波動関数の染み込みが増大した と考えられる。この考えは IPS<sub>PbPc</sub> (n=1)が分子周期を反映し た分散を示すことと矛盾しない。

この混成する準位を単独で捉えるために IPS<sub>PbPc</sub> (n=1)が シフトする 2.5 層膜で励起波長依存測定を行った(図5)。 HOMO と LUMO+2 は層間相互作用でそれぞれ 2 つに分裂す るが、1 層膜で IPS<sub>PbPc</sub> (n=1)のあったエネルギー付近に〇 で示す非占有準位が現れた。これが図4で IPS<sub>PbPc</sub> (n=1)と 相互作用していた軌道であると思われる。

IPS<sub>PbPc</sub> と混成を起こす分子波動関数の条件として、①節 の数が少ない②励起光入射面に対し IPS<sub>PbPc</sub> と同様の対象性 を持つ③エネルギー位置が IPS<sub>PbPc</sub> と近い、などが挙げられ る。これらの条件を比較的よく満たす軌道として炭素の主 量子数が3より大きい軌道に由来する分子軌道が存在する ことが孤立分子についての計算より明らかになった。

#### 【参考文献】

[1] R. Yamamoto, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 9601.

[2] I. Yamamoto, et al., Surf. Sci. 602 (2008) 2232.



図 3 IPS<sub>PbPc</sub>(n=1, n=2)の AR2PPE イメージ





図5 2.5 層膜 PbPc / SCG の波長依存スペクトル

# 物理吸着水素分子の非弾性トンネル分光に観られる 回転励起散乱のメカニズム

(京大院・理<sup>1</sup>, 北大院・エ<sup>2</sup>, 東大生研<sup>3</sup>)
 O杉本 敏樹<sup>1</sup>, 國貞 雄治<sup>2</sup>, 福谷 克之<sup>3</sup>

Mechanism of rotational excitation observed in inelastic-electron-tunneling spectroscopy for physisorbed H<sub>2</sub>

Toshiki Sugimoto<sup>1</sup>, Yuji Kunisada<sup>2</sup> and Katsuyuki Fukutani<sup>3</sup> <sup>1</sup>Department of Chemistry, Graduate School of .Science, Kyoto University, Japan <sup>2</sup> Center for Advanced Research of Energy and Materials, Hokkaido University, Japan <sup>3</sup>Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan

A quantum rotor of molecular H<sub>2</sub> retains its rotational motion in a physisorbed state [1-3]. Rotational and vibrational spectroscopy at the single molecule level has been recently succeeded for *para*-H<sub>2</sub> (*J*:  $0\rightarrow 2$ , Fig. 1) weakly physisorbed on surfaces [4-6]. In spite of the remarkable progress of inelastic-electron-tunneling (IET) spectroscopy technique with scanning-tunneling microscope (STM), mechanism of IET mediated by rotational excitation of H<sub>2</sub> remains to be clarified.



Figure 1. Rotational energy diagram of nuclear spin isomers of *para*-H<sub>2</sub> and *ortho*-H<sub>2</sub> [1-3].

Here we propose a new microscopic IET model based on the resonant coupling [7,8] through rotation-electron interactions between the STM-tip, physisorbed H<sub>2</sub>, and a metal surface (Fig. 2). In this model, an electron with  $\sigma$  symmetry in the tip tunnels into the  $2p\sigma_u$  or  $1s\sigma_g$  state of H<sub>2</sub> through virtual negative (H<sub>2</sub><sup>-</sup>) or positive (H<sub>2</sub><sup>+</sup>) ion

formation, respectively. In this formalism, the anisotropic term of the electron transfer *t* and *U* induce the rotational excitation of H<sub>2</sub>, which leads to a rotational selection rule of  $\Delta J$ =+2,  $\Delta J_z$ =0.

With this model, we analyzed the observed rotational spectrum in the IET spectra of  $H_2$  physisorbed on Au(110) [4]. Potential anisotropy derived from the peak shift is in good agreement with our DFT calculation showing that rotational symmetry of  $H_2$  in the nanocavity between the STM-tip and Au(110) is significantly broken.



**Figure 2.** (a) Schematic diagram of molecular-axis angle ( $\theta$ ) dependent transfer matrix elements *t* between STM-tip and H<sub>2</sub>, and weak hybridization interaction *U* between H<sub>2</sub> and substrate through the  $2p\sigma_u$  orbital of virtual H<sub>2</sub><sup>-</sup> state for  $\theta$ =0 and (b)  $\theta$ = $\pi/2$  configuration.

- [1] T. Sugimoto and K. Fukutani, Nature Physics 7, 307 (2011);
- [2] K. Fukutani, and T. Sugimoto, Prog. Surf. Sci. 88, 279 (2013)
- [3] T. Sugimoto and K. Fukutani, Phys. Rev. Lett. 112, 146101 (2014).
- [4] S. Li et al., Phys. Rev. Lett. 111, 146102 (2013).
- [5] F. D. Natterer et al. Phys. Rev. Lett. 111, 175303 (2013).
- [6] F. D. Natterer et al. ACS Nano, 8, 7099 (2014).
- [7] B. N. J. Persson, Phys. Rev. Lett. 59. 339 (1987).
- [8] B. N. J. Persson, *Physica Scripta*. 38, 282 (1988).

1C05

## STM によるルブレン/HOPG 界面の超構造観察と局所電子状態計測

(阪大院理)〇山田剛司、渡辺 悠、木下真梨子、上羽貴大、加藤浩之、宗像利明 Superstructures and STM-based Local Spectroscopy at Rubrene/HOPG Interface (Osaka Univ.) OT. Yamada, Y. Watanabe, M. Kinoshita, T. Ueba, H. S. Kato, and T. Munakata

【序】有機薄膜の電子状態は、分子の吸着状態や構造と密接な関係があるため、両者を切り離して議論 することはできない。本研究ではグラファイト表面上に蒸着したルブレン薄膜を対象とし、2 光子光電子 (2PPE)分光と走査トンネル顕微鏡(STM)を併用することで、ナノスケールにおける吸着構造と電子状態と の相関を議論した。2PPEでは、占有準位のみならず、非占有準位を非破壊・同時計測できるという利点 があり、マクロスケールにおいて電子状態を知ることが出来る。STMでは、超構造観察にとどまらず、表面 上の任意の1点での局所分光や、そのマッピングを通してナノスケールにおける電子状態も知ることが出 来るものの、2PPEとの比較の際には基板-探針間に印加される電場効果も考慮に入れて議論することが 必要となる。本研究では、2PPEとSTM局所分光の結果を1対1で対応させたのち、STMを用いた電子 状態マッピングを行い、観測された非占有準位の局在・非局在性について議論を行う。

【実験】実験はすべて超高真空中(1×10<sup>-10</sup> Torr 程度)で行った。2PPE の光源には波長可変・チタンサフ アイヤレーザー(パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz)の第3高調波(4.13 eV-4.64 eV)を用い、静電 半球型電子エネルギー分析器(VG-CLAM4)を用いて測定を行った。2PPE 測定はすべて室温にて行って いる。基板には高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用い、加熱・清浄化した後に使用した。2PPE におけ る蒸着量は水晶振動子計を用いて計測し、仕事関数の変化量から膜厚を見積もった[1]。STM 像はすべ て定電流モードで取得し、局所分光は基板温度 78K にて電圧-距離依存測定(zV 分光)を行っている[2]。

【結果と考察】HOPG基板上のルブレン薄膜における2PPEでは、 分子由来の占有・非占有準位間の共鳴励起が著しく増強される。 2PPE 検出光の偏光依存測定の結果(Fig.1)を見ると、共鳴励起に おける強度増強は p 偏光のみにて観測され、さらに単分子層以下 の膜厚で顕著であることが分かった[1,3]。この結果より、非占有準 位である Ln は、空間的に広がった節の少ない原子様軌道 (SAMO: Super Atom Molecular Orbital [4])を形成し、表面鏡像準 位 (IPS: Image Potential State)との相互作用によって 2PPE の強 度増強が観測されると考えられる。IPS は基板のバンドギャップと 鏡像ポテンシャルに支えられて形成される表面非占有準位であり、 表面平行方向に自由電子的に振る舞う。



Fig.1 ルブレン(0.7 ML)/HOPG におけるプロ ーブ光の偏光依存 2PPE スペクトル。

HOPG 基板上にルブレンを蒸着させて STM 観察を行うと、1 ML 以下の被覆率では島状成長することが 確認された。これは Fig.1 で見られるように、基板由来の IPS1 とルブレン1 層膜に由来する IPS2 が共存し て観測される結果と矛盾しない。1 ML 形成時には Fig. 2(a)の STM 像が示す単分子層が形成された。2 ML 形成時にはジグザグ鎖構造で表面が埋まり、1 ML とは全く異なる構造を取る。また、基板に単結晶グラ ファイトを用いた低速電子線回折(LEED)の結果においても、これらの超構造に由来する周期性が見られ、 超構造は局所のみならず表面全体に広がっていることが確認された。

構造が規定されたルブレン膜に対し局所分光を行った結果を Fig.2(d)に示す。一般的な局所分光である電流-電圧測定(STS) を用いてフェルミ準位から数 eV 離れたエネルギー領域までを測 定する場合、高バイアス領域では大きなトンネル電流が流れ、 分子膜が壊れやすくなる問題がある。本研究ではフィードバック ON 状態のまま微少電流(10 pA 程度)を維持し、掃引電圧(V)に 対する探針-試料間距離(z)を計測することで局所分光を行った (zV 分光[2])。Fig.2(d)は Fig.2(c)の STM 像で見られる 1 ML/2 ML 共存領域で、同一探針を用いて局所分光を行った結果であり、 局所分光がナノスケールの空間分解能で行われたことを示して いる。HOPG 基板上 +3.90 V に見られるピークは基板の鏡像 準位(IPS1)に相当するが、2PPEで観測される IPS1(E<sub>F</sub> + 3.60 eV)と比べて探針-試料間電場効果によるピークシフトがみら れる[2]。1 ML 領域で観測された 2 つのピークについては、 2PPE との比較により、空間的に広がった非占有軌道である Ln(+ 3.95 V)と、 膜由来の 鏡像準位 である IPS2(+ 4.45 V) にそ れぞれ帰属した。Lnは、HOPG 基板由来の IPS1 と相互に近 いエネルギー位置にあるため、両者の帰属を混同しやすい が、完全な 1ML 膜では基板の IPS は存在できず、Ln と同定 できる。膜厚増加に伴い、IPS 自体は高エネルギー側に段階 的にシフトしていくが、2PPE でも同様の傾向が見られ、2PPE と局所分光の結果は1対1で対応していることがわかった。



Fig. 2 (a)1 ML (b)2 ML (c)1 ML/2 ML 共存領 域における STM 像。(d)(c)上の1 ML/2 ML 領域(X 印)における zV 分光の結果。



Fig. 3 膜厚 1ML における STM 像(15 nm×15 nm) (a)分子由来の非占有準位 (c)Ln 準位近 傍の試料電圧における STM 像。(b)および(d) は(a)および(b)に対応する dz/dV 像。(b)(d)は 同一のスケールで強度表示。

電子状態の空間的広がりを議論するため、1 ML 膜上で zV 分光の可視化を試みた例を Fig.3 に示す。 Fig.2(d)で示した1点計測の局所分光スペクトルを取得する際には、電圧掃引に時間を要するために装置 の熱ドリフトの影響を無視することができず、Ln や IPS 以外のピークが出現することがある。実際に、 Fig.3(a)の STM 像を取得した + 3.25 V 付近は、2PPE では Ln 以外にも分子由来の非占有準位が複数観 測される領域に相当する(Fig.1 の L1、F2 等)。そこで、異なる試料電圧で取得した STM 像の差分を取り、 熱ドリフトによる影響を抑えて dz/dV 像を作成した。Fig.3(b)の dz/dV 像では、分子が存在する位置でその 強度が大きくなっている様子が観測され、対応する非占有準位は分子上に局在している様子がわかる。 一方、Fig.3(d)に示した Ln 準位付近の dz/dV 像では、Fig.3(b)に比べると分子の像コントラストが弱い。これ は電子状態が非局在化した兆候であると考えられ、2PPE で議論された SAMO の存在を支持する結果で ある。同様に dz/dV 像中のコントラストが一様となる傾向は膜上の IPS が存在する電子準位付近で取得し た dz/dV 像でも見られた。前頁で述べたように、IPS は表面上で2次元自由電子的にふるまうため、dz/dV 像では Ln 同様にその非局在性が可視化されたと考えられる。

講演では、2層膜における dz/dV 像の結果も踏まえて報告する予定である。

#### 【参考文献】

- [2] T. Yamada, M. Isobe, M. Shibuta, H. S. Kato and T. Munakata, J. Phys. Chem. C 118, 1035 (2014).
- [3] T. Ueba, R. Terawaki, T. Morikawa, Y. Kitagawa, M. Okumura, T. Yamada, H. S. Kato and T. Munakata, J. Phys. Chem. C 117, 20098 (2013).
  [4] M. Feng, J. Zhao, and H. Petek, Science, 320, 359 (2008).

<sup>[1]</sup> J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata, J. Phys. Chem. C 116, 5821 (2012).

## 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に与える 膜構造の影響

(阪大院・理)<u>大隅悠史</u>、村上吉成、岡上大二朗、斎藤理世、桐山貴旭、 山田剛司、加藤浩之、宗像利明

## Structural Influence on Excited Electronic State Dynamics of oligothiophene selfassembled monolayer

## (Osaka Univ.) <u>OSUMI Yuji,</u> MURAKAMI Yoshinari, OKAUE Daijiro, SAITOH Riyo, KIRIYAMA Yoshiaki, YAMADA Takashi, KATO Hiroyuki S. and MUNAKATA Toshiaki

【序】無機/有機膜界面における光励起ダイナミクスの解明は、基礎研究 のみならず有機光電素子などにも関連し重要である。本研究では、官能 基を付加した自己組織化単分子膜(SAM)を作製し、膜構造が電子励起状 態ダイナミクスに与える影響を時間分解2光子光電子(TR-2PPE)分光で 研究した。アルカンチオールの末端にクアテルチオフェン(4T)を結合さ せた分子(化合物1)は、メルカプト基がAu(111)基板とAu-S共有結合を 形成し、アルキル鎖を介して4T部位が層状に配列する構造をとる (Fig.1)。よって、アルキル鎖の長さを変化させると、4T層と基板の距離



Fig.1 化合物 **1**(n=9)から なる SAM

が変化することが期待される。今回は、電子励起状態の寿命において、アルキル鎖の炭素数nにおける偶奇性が見られたので報告する。実験では膜構造の同定に赤外反射吸収分光(IRAS)とX線反射率(XRR)法を用い、膜構造の変化を測定した。その上で、TR-2PPE分光で観測した励起寿命におけるアルキル鎖長依存性を解釈するモデルを検討した。

【実験】化合物1は大阪大学産業科学研究所安蘇研究室にて合成した。SAMは、超高真空チャン バー内で清浄化したAu(111)単結晶基板を化合物1(n=3,5,6,7,8,9,13)のジクロロメタン溶液に20 時間以上浸漬して作製した。TR-2PPE測定において、光源にはTi:Saレーザーの第2高調波(2ω; 2.64~2.82 eV)と第3高調波(3ω; 3.96~4.23 eV)を用いた。この励起光を超高真空チャンバー(<5 ×10<sup>-10</sup> Torr)内の試料に集光し、表面垂直方向に放出された光電子を半球型電子エネルギー分析 器(VG: 100AX、エネルギー分解能20meV)で検出した。IRAS測定では、フーリエ変換赤外分光 器(JASCO: FT-IR 6100)から取り出した赤外光を、超高真空チャンバー内の試料に斜入射で集光 し、反射光を外部に別途備えたMCT検出器で検出した。XRR測定はX線回折装置(Rigaku: SmartLab)を用いた。試料はドーム型真空ステージ(DHS 900)内に静置し、真空(~5.0×10<sup>o</sup>mbar) にした状態でX線を入射して測定を行った。

【結果と考察】先の研究では、n が奇数の試料に限って光励起状態のダイナミクスを報告した[1]。 今回は新たに n = 6,8の SAM を加え、n が奇数のときと比較を行った。n = 8,9の SAM につい て 2PPE の結果を Fig.2 に示す。Fig.2 の横軸は中間状態エネルギーを示している。Fig.2 中の L0 と 示したピークは、4T 部位の HOMO-LUMO 遷移に起因するエキシトンからの信号と帰属される [1,2]。Fig.2 に示すように、L0 ピークは n の偶奇によらず、ほぼ一定のエネルギー位置に観測され る。また 4T 部位の占有準位も n による大きな変化は見られず、4T 部位の電子状態は n に依存しない。

一方、励起状態ダイナミクスは、n に強く依存する[1,2]。励起パ ルス光 2ωによって4T部位に生じた励起状態の寿命は、検出パルス 光 3ωの時間差Δt における L0 ピーク強度の変化から求めることが できる(Fig.3)。n が奇数のときは n の増加に伴って長い励起寿命が 観測されたが、n が偶数のときは n-1 の SAM と同程度の励起寿命 が観測された。このような励起寿命における n の偶奇性は、SAM 中 の分子配向の変化に依ると考え、膜構造の詳しい同定を行った。

IRAS の結果を Fig.4 に示す。4T の長軸方向に遷移双極子モーメン トを持つ振動の波数を赤、短軸方向を青で示してある。4T 由来の振動 はどの n においても、青で示した波数にピークがなく、赤で示し た波数にピークが強く観測された。このことから、4T 部位は Fig.1 のように基板に対して立った構造をとることがわかる。黒 で示したピークはアルキル鎖の振動モードであり、2850 cm<sup>-1</sup>と 2920 cm<sup>-1</sup>のピークはそれぞれ CH<sub>2</sub> 対称伸縮振動、CH<sub>2</sub> 非対称伸 縮振動と帰属される[1,2]。n が奇数のときはこの 2 つのピーク強 度の差は僅かであった。それに対し n が偶数のときは CH<sub>2</sub> 非対 称伸縮振動のピーク強度の方が数倍大きくなり、明瞭な偶奇性が 現れた。従って、n の偶奇性による構造の違いは、4T 部位よりも アルキル部位に強く現れることが示唆される。

膜厚に関する情報を定量的に得るために、XRR 測定を行った。 結果を Fig.5 に示す。XRR 測定では基板-膜界面で反射した X 線 と膜表面で反射した X 線が干渉し、測定曲線に振動構造(Kiessig fringes)が現れる。この振動の検出角度が SAM の膜厚を反映す る。Fig.5 には反射の次数をマークで示している。結果として、n = 8 の膜厚は n = 7 に近く、n = 6 の膜厚は n = 5 よりも小さくな っていることが確認された。これは n が偶数のときは励起寿命が n-1 の SAM と同程度になるという Fig.3 の結果とよく対応してい る。また、n=6 の場合に他の SAM と比べて振動振幅が小さいのは、 SAM 表面の粗さが大きいためと考えられる。

先行研究において、4Tの励起寿命に見られた奇数のn依存性は、 励起 4T 部位と基板との距離の関数として理解することができた [1,2]。発表では、nの偶奇性も含めて緩和モデルと比較しながら議論 する。

#### 参考文献

村上吉成ら,分子科学討論会 2014,東広島 2B18.
 H.S. Kato *et al., J. Phys. Chem. C.*, 2015, **119**, 7400-7407.



Fig.2 化合物 1(n=8,9)から なる SAM の 2PPE スペク トル。 $2\omega$ , $3\omega$ 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 うにプロットしている。



Fig.3 *Δt*に対する L0 強度の変化。 各プロットは L0 の最大強度で規 格化している。



Wavenumber / cm<sup>-1</sup> Fig.4 IRAS スペクトル



Fig.5 XRR 曲線

1C07

## 内殻励起反応ダイナミクスに現れる表面電荷移動効果

(広大院・理<sup>1</sup>,広大・放射光センター<sup>2</sup>)

○和田真一<sup>1,2</sup>,細田隼輝<sup>1</sup>,古賀亮介<sup>1</sup>,林下弘憲<sup>1</sup>,梶川隼平<sup>1</sup>,平谷篤也<sup>1,2</sup>

## Surface charge-transfer effect in core-excitation dynamics

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, <sup>2</sup>HSRC, Hiroshima Univ.) OS. Wada<sup>1,2</sup>, S. Hosoda<sup>1</sup>, R. Koga<sup>1</sup>, H. Hayashita<sup>1</sup>, J. Kajikawa<sup>1</sup>, A. Hiraya<sup>1,2</sup>

【序】 有機界面における電荷移動のナノレベルでの理解は、有機分子デバイスの基盤・応用研究 において重要である。我々は内殻電子励起による反応ダイナミクス計測という、従来の計測手法とは 異なる非接触な手法で、有機単分子の高速電荷移動評価を試みたいと考えている。

本研究で着目する軟 X 線を用いた内殻励起の最大の特徴は、価電子励起とは異なる局所的な電子遷移であり、分子内の特定の原子を選択的に励起することができる点にある。そのためオージェ崩壊後のイオン性解離を経ることで、選択的な化学結合の切断が可能

よくのイオントビ府福を起ることで、医状的な化子相日のの時から能 になる。我々は、内殻共鳴励起によるサイト選択的化学結合切断が、 反応場となる末端官能基を最表面に規則正しく配列した自己組織化 単分子膜(SAM)において顕著に観測されることを見出すとともに、そ の選択性が周辺分子環境に依存した電荷およびエネルギーの失活 のしやすさに大きく影響されることを見出した[1]。一方、オージェ崩壊 過程も電荷移動の起こりやすさによって影響を受ける。内殻電子を非 占有軌道に共鳴励起すると、オージェ崩壊によって通常は共鳴オー ジェ電子が放出される。もし、この励起電子が基板と強く相互作用し

て内殻正孔寿命よりも速く基板に失活するような場合は、 結果的には内殻電子を直接イオン化したことと同じになる ため、正常オージェ電子が放出されることになる。したがっ て共鳴オージェ/正常オージェ収量比を計測することで、 このような速い電子移動速度を、内殻正孔寿命(酸素の 場合で4 fs)を基準に決定することができる(core-hole clock (CHC)法)[2,3]。

本研究では、選択的イオン脱離反応が顕著に起きるエ ステル官能基修飾した種々の SAM を対象試料に、構成 分子中の反応部位から金属基板へ非局在化する電子の 高速移動を、CHC 法および選択的結合切断反応におけ る選択性の違いを定量評価することで議論した(図1)。

【実験】本研究では図1に示す末端をメチルエステル修飾した種々のSAMを用いた。高エネルギー加速器研究機構 PF BL-7A でのシングルバンチ運転を利用した飛行時間型イオン質量測定により各脱離イオンの収量スペクトルを得た。また広島大学放射光科学研究センターHiSOR BL13 で共鳴オージェスペクトルを計測し、Spectator(傍観)型オージェ成分比の変化から電荷移動ダイナミクスについて考察した。

![](_page_12_Figure_12.jpeg)

![](_page_12_Figure_13.jpeg)

図 1.(上)本研究で用いたメチルエステル 修飾SAMと、(下)内殻共鳴励起によるサ イト選択的イオン脱離と励起電子の電荷 移動の概念図。(左)観測されているサイト 選択的イオン脱離反応の例。O-CH3 結合 の選択的切断による CH3<sup>+</sup>イオンと C-OCH3 結合切断による OCH<sup>+</sup>イオンの検 出。(右)共鳴オージェ電子分光に反映さ れる内殻共鳴励起電子の高速失活。観測 される電荷移動は内殻正孔寿命(酸素 1s では4 fs)と競争する程度の速さ。

![](_page_13_Figure_0.jpeg)

図 2. MP0 および M2P SAM での酸素領域にお ける傍観型共鳴オージェ成分比の CHC 解析。

【結果と考察】電荷移動ダイナミクスは共鳴オージェ 電子スペクトルの違いから評価することができる。図2 は2つの芳香族 SAM について傍観型成分のみを抽 出し、全オージェ収量との比としてプロットしたもので ある。図が示す傍観型成分の失活度合いから、いず れの芳香鎖 SAMも内殻正孔寿命よりも速い速度で電 子移動失活を起こしており、鎖がより短い MP0 の方が より速く失活していることが分かる。

一方、CH<sub>n</sub>+イオン(n=0-3)の選択的な脱離は C1s→σ\*(O-CH3)共鳴励起で起こる。各 SAM におけ るこの CH\_+イオン収量比(フラグメンテーション比)を 図3に示す。絶縁性が高い脂肪鎖 MHDA SAM に比 べて、導電性が高い芳香鎖 SAM の方がフラグメンテ ーションを激しく起こして脱離していることが分かる。 内殻共鳴励起により選択的に解離する比較的速い過 程と、付随するエネルギーの散逸による非選択的な 間接解離過程によってイオンの脱離が引き起こされて おり[1]、両者のバランスによってフラグメンテーション パターンが決まっていると考えられる。すなわち、導電 性が高い芳香鎖 SAM では、後者の比較的遅い間接 過程が基板への速い電子失活によって抑制されたと 考えられる。これは分子鎖長にしたがって M2P, MP1, MP0 の順にフラグメンテーションが激しくなっているこ とからも分かる。この選択的過程と間接的過程それぞ

![](_page_13_Figure_4.jpeg)

図3. (a) C1s→σ\*(O-CH<sub>3</sub>)共鳴励起と(b)イオン化し きい値以上で脱離した CH<sub>n</sub>+イオンの収量比。

![](_page_13_Figure_6.jpeg)

図4. C1s→σ\*(O-CH<sub>3</sub>)共鳴励起(選択的過程) での(a) MP0と(b) MHDA、(c) イオン化しきい 値以上(間接的過程)での MHDA で観測され た CHn+収量比の再現。

れで脱離の際の余剰エネルギーを想定し(19eV と 8eV)、統計的エネルギー分配によるフラグメンテ ーション比を見積った。図4に示すようにいずれの脱離過程でも CH<sub>n</sub>+イオン収量比はうまく再現され ており、内殻励起反応ダイナミクスは上記のように電荷移動速度をよく反映していると考えられる。

【引用文献】[1] S. Wada et al., J. Phys: Condens. Matter 18, S1629 (2006). [2] J. Schnadt et al., Nature 418, 620 (2002). [3] A. Fohlisch et al., Nature 436, 373 (2005).

## 熱誘起原子脱離現象により明らかになる 有機/金属界面電子状態への分子構造の影響

The impact of molecular structure to electronic structure at the organic/metal interface by thermal induced atomic desorption

<sup>0</sup>米澤 恵一朗<sup>1</sup>、井岡 雄以<sup>1</sup>、田子 達寛<sup>1</sup>、山根 宏之<sup>2</sup>、小杉 信博<sup>2</sup>、吉田 弘幸<sup>1</sup>、

解良 聡 1,2(1. 千葉大院融合、2. 分子研)

°K. Yonezawa<sup>1</sup>, Y. Ioka<sup>1</sup>, T. Tago<sup>1</sup>, H. Yamane<sup>2</sup>, N. Kosugi<sup>2</sup>,

H. Yoshida<sup>1</sup>, S. Kera<sup>1,2</sup> (Chiba Univ.<sup>1</sup>, IMS<sup>2</sup>)

E-mail: <u>k.yonezawa@chiba-u.jp</u>

### [序論]

有機分子半導体は分子骨格によりその電子状態、結晶構造等を制御することが可能であり、分子 設計の多様性から多くの可能性を秘めた電子材料である。特に有機半導体/金属界面での電子状態、 界面構造を分子骨格設計により制御できる可能性があることは大変に興味深い。今回我々は、フ タロシアニン分子中の配位元素に結合する塩素が、界面での電子状態や構造にどのような影響を 与えるのかを調べるために、錫フタロシアニン(SnPc)の中心元素に塩素を2つ結合させたジクロ ロ錫フタロシアニン(SnCl<sub>2</sub>Pc)(Fig.1(a))と金属界面での電子状態を紫外光電子分光(UPS)、準安 定励起原子分光(MAES)、X線光電子分光(XPS)の各種光電子分光を用いて詳細に調べた。また、 この試料において熱誘起原子脱離現象を用いて塩素を解離脱着させたときに界面電子状態の変化 を追跡することで界面における吸着ダイナミクスやエネルギー準位接合に果す役割を明らかにし た。

#### [実験]

基板として用いた Ag(111)、Cu(111)の清浄表面は Ar+スパッタとアニールを数サイクル行なうこ とで得た。超高真空中で SnCl<sub>2</sub>Pc 分子を蒸着し、配向単分子層膜を作製した。蒸着時の基板の温 度は室温である。作製した膜に対してアニール処理を施し、任意の界面構造を作製した。UPS, MAES 測定は千葉大学の装置を用いて行った。XPS 測定は、分子科学研究所 UVSOR 施設の BL6U ラインと、中国蘇州大学 FUNSOM 施設の単色化 XPS 装置を用いて行なった。また同様にして作 製した SnPc 膜と比較を行った。

[結果・考察]

まず始めに熱誘起原子脱離現象について説明する。Fig. 1(b)に SnCl<sub>2</sub>Pc(単層膜)/Ag(111)の、200℃ でアニール処理前後の Cl 2p の XPS 結果を示す。アニール前(青)では、2p 軌道のスピン分裂 に由来する 2 つのピークが 198eV および 199.5eV 付近に観測される。各ピークに着目するとそ れぞれ 2 つの状態(点線、実線)が存在しており、SnCl<sub>2</sub>Pc 分子中に存在する 2 つの Cl 原子が Ag 側と真空側でわずかに結合エネルギーが異なっていることを示唆している。XPS による元素 組成解析の結果、アニール前の SnCl<sub>2</sub>Pc 単層膜では分子中に 2 つの Cl 原子が存在していること が分かる。一方、アニール後のスペクトル(赤)では Cl の状態は完全に消失し、SnCl<sub>2</sub>Pc/Ag(111) 界面から塩素が脱離したことを示している。しかしその他の内殻準位に顕著な変化は生じておら ず、UPS による価電子帯状態密度および仕事関数変化、MAES による分子軌道分布の検証から、 アニール処理により SnCl<sub>2</sub>Pc 分子は Ag(111)上で SnPc 分子へと変成したことがわかる(以後これ を a-SnPc とする)。塩素の脱離した a-SnPc/Ag(111)の電子状態は SnPc/Ag(111)のものとほぼ一 致しており、Cu(111)上でもアニール処理を行なうことにより同様の現象が起こっていることを見 出している。

そこで我々は、各々のフタロシアニン/基板界面で Cl 原子の有無が電子状態に与える影響を検 討した。Fig.1(c)に各々の基板上での Cl 原子の脱離前後での電子状態変化の UPS 結果を示す。ま ず Cl 脱離前は、Ag(111)上、Cu(111)上、ともに金属基板との相互作用により界面電荷移動準位(L) を形成していることがわかる。これは SnCl<sub>2</sub>Pc 分子のように嵩高い立体構造を持つ分子において も LUMO への電荷移動が生じたことを示している。一方、アニールにより Ag(111)上では Cl 原 子が脱離することで最高占有分子軌道(HOMO: H')の束縛エネルギーは明確に大きくなるのに対 し、L'の束縛エネルギーはほぼ変化しない。しかし、Cu(111)上では Cl 原子の脱離により H'、L' ともに束縛エネルギーは小さくなっていることが分かる。このように Sn に結合する Cl 原子は Ag(111)上、Cu(111)上で各界面電子状態に対して異なる影響を与えることが分かった。

本講演では、分子の化学構造・吸着界面構造と電子状態の相関を詳細に検討し、分子・金属界面におけるエネルギー準位接合機構の起源について議論する。

![](_page_15_Figure_3.jpeg)

Fig. 1 (a): SnPc、SnCl<sub>2</sub>Pc 分子の分子骨格構造。
(b):SnCl<sub>2</sub>Pc 単層膜/Ag(111)における Cl2p 領域の XPS スペクトル
(c):SnCl<sub>2</sub>Pc 単層膜/Ag(111)(下図)および Cu(111)(上図)の UPS スペクトルル。Cl 原子の有無(SnCl<sub>2</sub>Pc および a-SnPc)による電子状態変化

# 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) 〇山根 宏之

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

(Institute for Molecular Science) OHiroyuki 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の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<sub>2</sub>Pc, 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C2p 軌道からなる  $\pi$ バンドの分散周期は、分子間

![](_page_17_Figure_1.jpeg)

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。

#### 【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

![](_page_17_Figure_6.jpeg)

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。