

2D11

TBD

2D13

酸化チタンとジシアノメチレン化合物が作る界面錯体の構造・電子状態・吸収スペクトル再考

(東大先端研¹・東大院工²) ○城野 亮太¹, 近藤 竜也², 中崎 城太郎¹, 瀬川 浩司^{1,2}

Structure, Electronic States and Optical Spectra of the TiO₂ and TCNQ Surface Complex
(The Univ. Tokyo) JONO, Ryota; KONDO, Tatsuya; NAKAZAKI, Jotaro; SEGAWA, Hiroshi

【序】

有機無機ハイブリッド材料の光化学は、太陽電池などの光電変換材料や光電子デバイスの構築に関連する重要な研究課題である。これまで演者らは、酸化チタンとジシアノメチレン化合物は求核付加反応によって界面錯体を形成し、その光照射によって生じる最低励起状態が電荷分離状態となっていることを報告してきた。^{[1],[2]}これまで太陽電池デバイスを意識した拡散反射スペクトルをもとに議論してきたが、強い吸収が密度汎関数計算によって説明できていないことや、吸収の立ち上がりが IPCE スペクトルと一致していないことなど解決すべき問題点が残っていた。本発表では新たに吸収スペクトルを測定し、理論計算との整合性について検討した結果、界面分子構造と吸収スペクトルに大きな相関が有ることがわかったので報告する。

【方法】

Ti 原子を 38 個含む Ti₃₈O₇₂(OH)₈ ナノクラスター **Ti38** の(101)面に、赤外吸収スペクトルから決定した界面錯体構造を再現するように TCNQ 分子を化学吸着させることで **Ti38-O-TCNQ** を作成した。アセトニトリル溶媒環境を IEFPCM 法により構築し、B3LYP/LANL2DZ レベルで構造最適化した。CAM-B3LYP/LANL2DZ レベルで時間依存密度汎関数法(TD-DFT)による励起状態計算を行った。すべての計算は Gaussian09 を用いて行った。実験は、FTO ガラス基板上に酸化チタンペースト(Solaronix, T/SP)をスクリーン印刷し、500°Cで焼成することで厚さ約 5μm の酸化チタン層を作成した。この酸化チタン基板を TCNQ の濃度を変えたアセトニトリル溶液中に浸漬した後、アセトニトリルで洗浄し、酸化チタン層の上に 3-メトキシプロピオニトリルを滴下してカバーガラスを被せたものを測定用の基板とした。吸収スペクトルは、島津 UV-3600 に積分球を装着し、透過側に試料をおいて測定することにより、光散乱の影響を低減させた。

【結果と考察】

Figure 1 は Ti38-O-TCNQ の最適化構造である。HOMO は TCNQ 部分, LUMO は TiO₂ 部分に局在化しておりこれまでの計算結果と一致した。これまで報告してきたように、TCNQ のジシアノメチレン炭素に対して酸化チタン表面の酸素が求核付加反応するため分子軌道の混成が起こり、HOMO と LUMO の重なりが担保された。

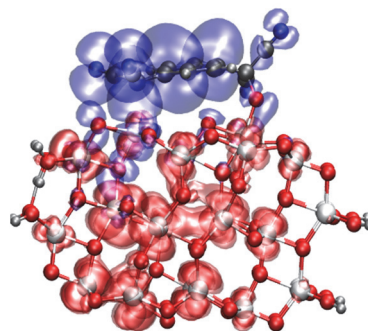


Figure 1 Optimized structure and its HOMO (blue) and LUMO (red) of the **Ti38-O-TCNQ**

一方で、もう一方のジシアノメチレン炭素は、求核付加反応によって酸化チタン表面酸素から電子を引き抜き負に帯電する。本研究で最適化した Ti38-O-TCNQ はこの負に帯電したジシアノメチレン炭素と酸化チタンの距離も短く、HOMO と酸化チタン伝導帯と大きく重なることがわかった。

Figure 2a はこの構造を元に TD-DFT により計算した吸収スペクトルである。HOMO と酸化チタン伝導帯の重なりを反映して、強い吸収スペクトルを再現した。この吸収スペクトルは 450 nm と 300 nm 付近に 2 つのピークを示し、Figure 2b に示した低濃度の TCNQ を用いた実験で観測された 550 nm と 400 nm の吸収に対応すると考えられる。一方で、高濃度の TCNQ を用いた実験では 550 nm のピークが増大し 400 nm のピークは減少した。Ti38-O-TCNQ に TCNQ 分子が物理吸着した構造について TD-DFT で計算した吸収スペクトルは長波長側の吸収が増大することを示しており、TCNQ 分子が積層している可能性を示している。当日は他の吸収の帰属についての考察についても報告する。

【参考文献】

- [1] R. Jono, J. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 1167–1170 (2011)
 [2] R. Jono, J. Fujisawa, H. Segawa, and K. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 18584–18588 (2013).

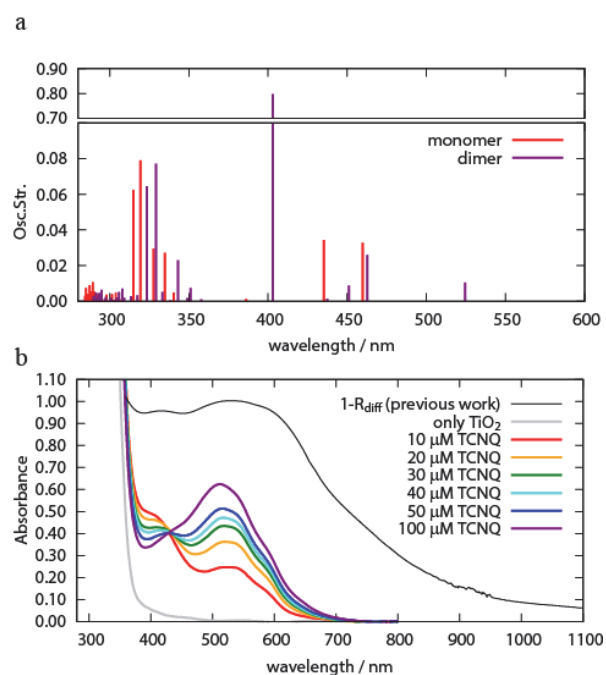


Figure 2
 (a) Calculated absorption spectra of the **Ti38-O-TCNQ** monomer and its dimer structure (b) experimentally observed spectra of TiO₂-TCNQ surface complex

時間分解 VUV 反射分光による石英表面における強励起ダイナミクス (量研機構・関西研) ○赤木 浩、和田資子、乙部智仁、板倉 隆二

Intense-laser induced excitation dynamics on fused silica surface with time-resolved VUV reflection spectroscopy

(QST-KPSI) ○Hiroshi Akagi, Yoriko Wada, Tomohito Otobe, Ryuji Itakura

[序] 高強度レーザーパルスを固体表面に照射して高密度電子励起(電子正孔対生成)を起こすと、プラズマ状態が形成された後、電子エネルギーが原子核の運動エネルギーに変換されることでアブレーションが進行する。我々のグループでは、金属や半導体のフェムト秒レーザーアブレーションで観測される膜剥離過程が、バンドギャップの大きな透明材料でも起きることを示した[1, 2]。しかしながら、電子励起からアブレーションに至るまでの機構は明らかでなく、それを解明することが本研究の目的である。

高強度レーザーパルスによって生成した励起電子は、その密度で定義されるプラズマ周波数 ω_p より低い周波数の光を強く反射する。

$$\omega_p = (ne/\epsilon_0\mu)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 n は電子正孔対密度、 e は電荷、 ϵ_0 は真空での誘電率、 μ は電子正孔対の換算質量である。我々は、高強度フェムト秒レーザーパルス照射による高密度電子励起が真空紫外領域における超高速光スイッチとして働くことを利用して、周波数分解光ゲート(FROG)法による真空紫外パルスの波形・位相計測が可能であることを実証した[3, 4]。一方、短パルスのプローブ光を利用した時間分解反射率計測により、励起電子密度の時間変化を追跡することが可能である。

本研究では、近赤外の高強度・フェムト秒レーザーパルスによって熔融石英表面に生じる高密度電子励起状態の生成から緩和までの過程を反射分光で追跡する。式(1)より、プラズマ周波数は励起電子密度の平方根に比例することから、より高密度の励起電子状態を観測するためには、高周波数(短波長)のプローブ光が有効である。そのため、真空紫外(VUV)域のプローブ光を利用した。

[実験方法] チタン・サファイア増幅器出力からの基本波パルス(中心波長 795 nm, パルス幅 ~ 80 fs)を、パルスバルブによって高調波ビームライン内に導入された Xe ガスジェットに集光し、発生した 5 次高調波(160 nm)を VUV プローブパルスとした。VUV パルス

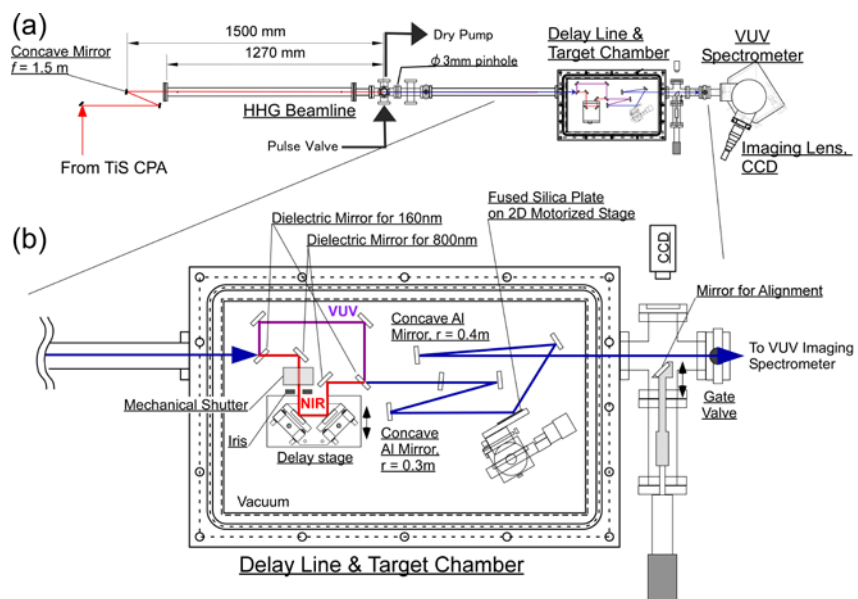


図 1. 実験装置図。(a) 全体図と、(b) ターゲットチャンバーの拡大図。

は誘電体多層膜ミラー(160 nm 反射、795 nm 透過)によって基本波と分離され、光学遅延を経たのち、再び多層膜ミラーによって同軸に合流させた。基本波パルスおよび VUV パルスを凹面鏡で石英基板上に集光し、反射された VUV パルスを VUV 分光器に入射して反射スペクトルを測定した。遅延時間を変えながら測定を行うことでスペクトルグラムを取得し、FROG 解析によって VUV パルス波形と VUV 反射率の時間変化を同時に抽出した[2, 3]。

[結果と考察] 図2(a)は実測されたスペクトルグラム、図2(b)は FROG 解析によって再構築されたスペクトルグラムである。2つの一致は良く、FROG 解析の信頼性を示している。図3は FROG 解析によって得られた VUV プローブパルス強度および位相、図4は VUV 反射率および反射位相の時間変化を示す。1つのスペクトルグラムを測定・解析することで、これらの情報を同時に決定できることが本手法の利点である。また、図3に示すように、VUV プローブパルスは< 20 fs の時間幅を有し、フーリエ変換限界に近いことがわかった。すなわち、5 次高調波を利用することで、基本波の< 1/4 の時間幅を持つプローブパルスが利用できることになり、短い時間スケールの情報を精度良く求めることが可能である。

図4に示す通り、VUV 反射率は基本波ポンプパルスのパルス幅と同程度の時間(100 fs 程度)で立ち上がっており、ポンプパルス内で電子励起が完了していることが分かる。また、反射率が一定の状態が~500 fs 程度続いた後、ポンプパルス照射から~8 ps ほどでポンプパルス照射前の反射率程度にまで低下した。従って、数 ps の時間で励起電子密度が減少していることを示している。

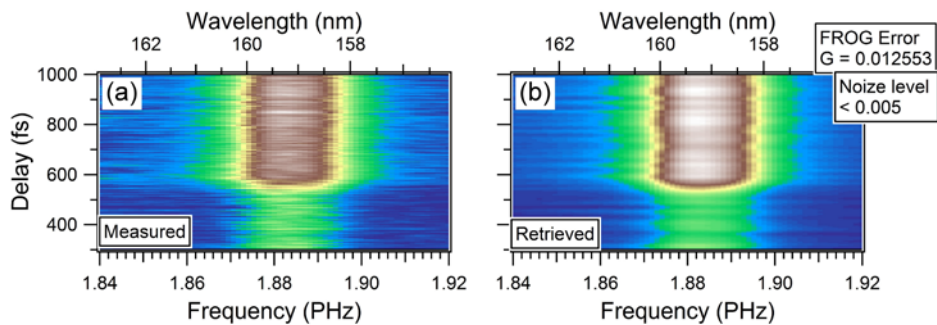


図 2. (a) 測定されたスペクトルグラムと、(b)再構築されたスペクトルグラム

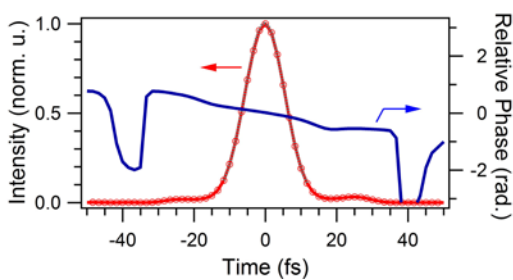


図 3. FROG 解析で得られた VUV パルス強度(赤線)と位相(青線)

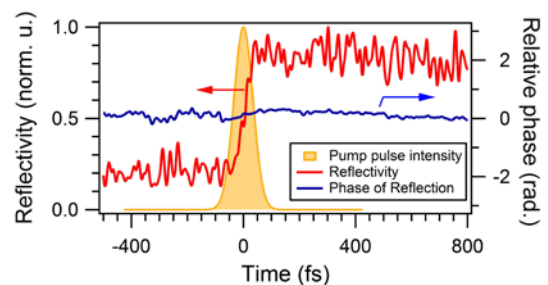


図 4. FROG 解析で得られた VUV 反射率(赤線)と反射位相(青線)。黄色ハッチはポンプパルス強度。

[参考文献]

[1] T. Kumada, H. Akagi, R. Itakura, T. Otobe, and A. Yokoyama, *J. Appl. Phys.* **115**, 103504 (2014).
 [2] T. Kumada, H. Akagi, R. Itakura, T. Otobe, M. Nishikino and A. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 221605 (2015).
 [3] R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, and H. Akagi, *Opt. Express* **23**, 10914 (2015).
 [4] R. Itakura, T. Kumada, M. Nakano, and H. Akagi, *High Power Laser Sci. Eng.* **4**, e18 (2016).

集合構造を制御したテトラフェニルジベンゾペリフランテン薄膜の 励起状態ダイナミクス

(京大院・理) ○山田 一斗, 渡邊 一也, 杉本 敏樹, 松本 吉泰

Excited state dynamics in tetraphenyldibenzoperiflanthene thin films with controlled assembly structures

(Kyoto Univ.) ○Kazuto Yamada, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto,
Yoshiyasu Matsumoto)

【序】

テトラフェニルジベンゾペリフランテン (DBP) は、ペリレンを中心とする平面骨格と4つのフェニル基からなる分子である。最近、DBPを発光材料として用いたEL素子や、ドナーとして用いた有機薄膜太陽電池で高い効率が報告され[1, 2]、その励起子ダイナミクスに興味を持たれているが、薄膜状態での励起状態ダイナミクスを報告した例はほとんどない。既報のデバイス応用では真空蒸着によって作成した非晶質膜を用いており、集合構造を変化させた場合に光物性がどのような影響を受けるかという点も重要である。本研究では、成膜条件を最適化することで、DBP蒸着膜の結晶性を制御する手法を見出し、結晶性の違いが励起子ダイナミクスに与える影響を調べた。

【実験】

試料薄膜は、高真空下でグラフェン基板上への真空蒸着により20 nmの膜厚で成膜した。蒸着速度を制御することで、多結晶および非晶質の2種類の集合構造を作り分け、その構造を原子間力顕微鏡により評価した[3]。作製した多結晶、非晶質薄膜の励起子ダイナミクスは、チタンサファイアレーザー (800 nm、1 kHz) の第二高調波 (400 nm、 $200 \mu\text{J cm}^{-2}$ 、200 fs) を励起光としたKerrゲート法 (時間分解能 2 ps) による時間分解発光測定および白色光プローブによる過渡吸収測定により調べた。測定は室温大気下で行った。

【結果】

図1に多結晶、非晶質薄膜の $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収端付近における定常吸収・発光スペクトルを示す。吸収スペクトルは、集合構造に依存せず明瞭な振動構造が観測された。多結晶薄膜の発光スペクトルは、吸収と鏡像関係にある振動構造を示したのに対して、非晶質薄膜ではブロードな発光スペクトルが観測された。

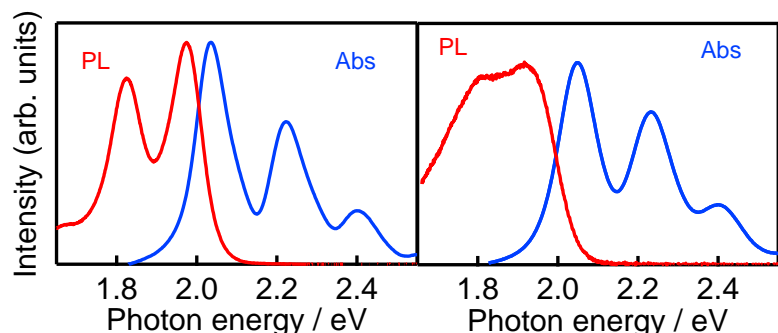


図1. 定常吸収・発光スペクトル(左)多結晶 (右)非晶質

図 2 に多結晶、非晶質薄膜の時間分解発光スペクトルを示す。多結晶中では一重項励起子に帰属される単一のスペクトル成分が約 18 ps の時定数で指数関数的に消失するのに対して、非晶質膜では励起直後に結晶と同様の発光種が時定数 3 ps で緩和し、3 ps 以降では、より低エネルギー側に発光を示す別の過渡種が支配的となった。

図 3 に基底状態の吸収領域における両薄膜の過渡吸収スペクトルを示す。両薄膜とも、主に基底状態の褪色信号に起因すると考えられる負の信号

が 1.95~2.45 eV に観測され、その回復挙動は発光の減衰挙動と 10 ps 程度までは一致したが、それ以降は、過渡吸収の方により寿命の長い成分が観測された。

【考察】

非晶質膜の発光挙動に観測された 3 ps の時定数の緩和は、過渡吸収での褪色信号の減衰に一致することから基底状態への緩和と考えられる。つまり、多結晶膜では、 S_1 励起子の緩和が約 18 ps であるのに対し、非晶質膜では対応する状態の緩和速度が 6 倍程度増大していることになる。加えて非晶質膜ではブロードな発光を与える過渡種が生成し、これはおそらく構造の乱れによりエキシマ的なサイトに補足された励起子と考えられる。両薄膜とも、過渡吸収における褪色減衰成分には発光寿命よりも顕著に長い時定数の緩和が重畳しており、数 100 ps 以上の寿命を有するこの過渡種の起源としては、三重項励起子、分子間電荷分離により生じたイオン種および過渡的な温度上昇によるスペクトル変化の可能性が挙げられる。またブリーチスペクトルの形状は両薄膜において、単純な $S_1 \leftarrow S_0$ 吸収スペクトルの反転形状に加えてその微分形状が重畳しており、イオン種によるシュタルク効果や過渡的な温度上昇によるスペクトル変化の可能性が考えられる。

【文献】

- [1] O. L. Griffith and Stephen R. Forrest, *Nano Lett.* **14**, 2353 (2014).
- [2] H. Nakanotani, et al. *Nat. Communications* **5**, 4016 (2014).
- [3] 山田一斗、渡邊一也、杉本敏樹、松本吉泰 日本化学会第 96 春季年会、1E4-14

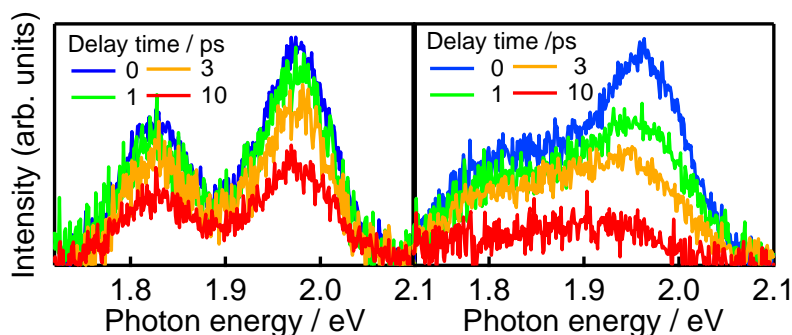


図 2. 時間分解発光スペクトル(左)多結晶 (右) 非晶質

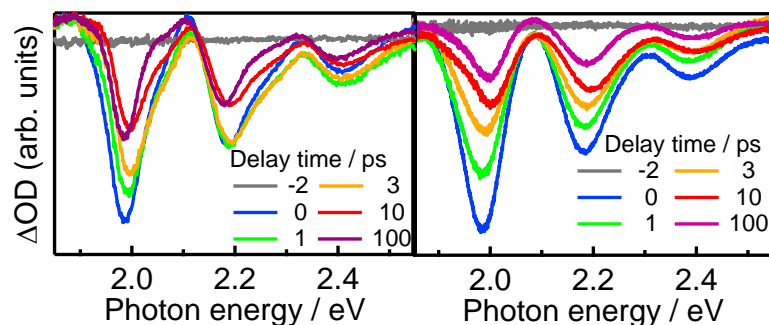


図 3. 過渡吸収スペクトル(左)多結晶 (右) 非晶質

2D16

時間分解 2 光子光電子分光/顕微鏡によるフラーレン薄膜の電子ダイナミクス計測

(慶大 KiPAS¹, 慶大理工², JST-ERATO³)○渋谷 昌弘¹, 山元 一生², 山際 可奈², 太田 努²,
中谷 真人^{2,3}, 江口 豊明^{2,3}, 中嶋 敦^{1,2,3}

Electron dynamics of fullerene thin films measured by time-resolved two-photon
photoemission and microscopy

(¹KiPAS, ²Keio Univ., ³JST-ERATO)○Masahiro Shibuta¹, Kazuo Yamamoto¹, Kana
Yamagiwa², Tsutomu Ohta², Masato Nakaya^{2,3}, Toyoaki Eguchi^{2,3}, and Atsushi
Nakajima^{1,2,3}

【序】有機機能性分子薄膜を用いた太陽電池、電界効果トランジスタ等の電子デバイスは、低コスト、軽量、フレキシブルな次世代エレクトロニクスの基盤技術として幅広く研究が行われている。有機薄膜、あるいは基板/有機薄膜界面において、エネルギー、時間、空間すべての次元で高精度な手法により電子物性を明らかにすることは、機能性の起源である電荷注入、電子移動、電荷再結合などの素過程を原理から理解し、機能を先鋭化する上で極めて重要な課題である。本研究では、代表的な有機機能性分子であるフラーレン(C₆₀)の薄膜を対象とし、電子の通り道となる非占有準位の局所分光に加えて、励起電子のダイナミクスについて、時間分解 2 光子光電子分光/顕微鏡(2P-PES/2P-PEEM)を駆使することによって明らかにした。

【実験】2P-PES ならびに 2P-PEEM は同じ試料について超高真空(UHV)中で測定を切り替えて行うことができる。光源には Ti : Sa レーザーの第 3 高調波($h\nu = 4.04\sim 4.77$ eV, 150 fs)を用い、ビームスプリッターで分割した後に光学遅延(Δt)を設けて試料上に集光しつつ重ね合せた。C₆₀ はへき開, UHV での加熱(673 K)により清浄化した HOPG に 0.07 ML/min のレートで蒸着した。測定時の試料温度は全て室温で行った。

【結果と考察】Fig. 1 に、1ML の C₆₀ 膜について、 Δt を変えて測定した 2P-PES を示す。横軸はフェルミ準位 (E_F) に対する中間状態のエネルギーである。 $E_F+0.7$, および $+1.8$ eV の構造はそれぞれ C₆₀ の最低非占有軌道 (LUMO) および LUMO+1 に帰属される。励起光のエネルギー ($h\nu = 4.23$ eV) は C₆₀ 薄膜の光学吸収帯 ($^1T_{1u}$) と一致しており、高エネルギーのエキシトンを効率よく生成する。一方、C₆₀ 固体の伝導ギャップは 2.3 eV であることが知られており、高エネルギーのエキシトンは直ちに自由な光キャリアを生成すると考えられる。即ち、観測された LUMO および LUMO+1 の光電子シグナルは、励起光により生じた光キャリア電子に由来すると考えられる。 Δt の増加に伴い、LUMO+1 は速やかに減衰するが、LUMO はピコ秒オーダーの Δt においても観測

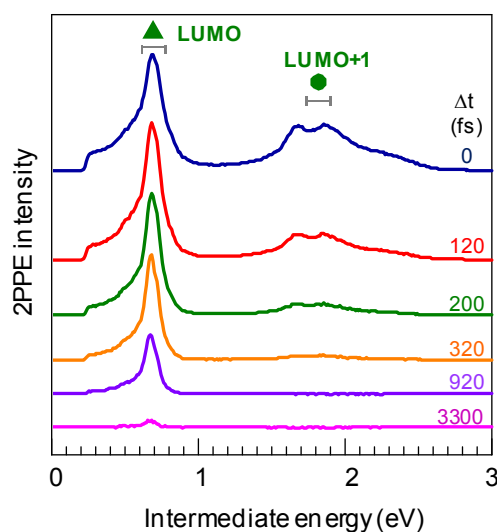


Fig. 1. 1 ML C₆₀/HOPG の時間分解 2P-PES ($h\nu = 4.23$ eV).

された. Fig. 2 に, LUMO ピークの光電子強度を Δt に対してプロットした. $\Delta t = 0$ ではコヒーレントな 2PPE の寄与(灰色線)によって強度が最大となる. 興味深いことに, $\Delta t = 250$ fs 付近で再び強度が立ち上がり, その後単調に減少している. 単純な指数関数の rise time (τ_r) と decay time (τ_d) を想定すると, それぞれ $\tau_r = 60 \pm 9.8$ fs, $\tau_d = 760 \pm 24$ fs となった(青線). τ_r の存在は, 高エネルギーエキシトンの自己解離を経て生成した光キャリア電子が LUMO を占有していることを裏付けている. この光キャリア電子は C_{60} 膜内においてホッピングレート $k_{C_{60}}$ で移動を繰り返す間に $1/\tau_d$ の時定数で基板へと緩和する. $k_{C_{60}}$ を実験的に評価するために, C_{60} の膜厚を変えて τ_d を測定した結果, 2, 3 および 5 ML についてそれぞれ 1520, 2060, および 2510 fs となった. この傾向から, $k_{C_{60}} = 3.3 \pm 1.2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ と見積もることができた.¹

Fig. 1 のように, 2P-PES では C_{60} 膜内で生成した光キャリア電子由来の光電子ピークが強く観測され, その全体の強度は裸の HOPG 基板のおよそ 7 倍に達する.² 即ち, この系を 2P-PEEM で観測すれば, 光キャリア電子の空間分布とそのダイナミクスを実空間で観測することができると考えられる. Fig. 3(b) に 0.2 ML の C_{60} を蒸着し, 140°C のアニールを施した試料の 2P-PEEM 像を示す. 比較のために, 同じ視野について第 4 高調波 ($h\nu = 5.64$ eV) を用いた, 1 光子過程による (1P-)PEEM 像も併せて示した(Fig. 3(a)). 1P-PEEM で見られるコントラストは主に仕事関数の違いを反映しており, 暗い領域は仕事関数の高い C_{60} のアイランドに相当する. 両者を比較すると明らかなように, 2P-PEEM 像で明瞭なコントラスト反転が見られた. 従って 2P-PEEM では有機薄膜内に生成された光キャリア電子のイメージングに成功したといえる. PEEM の光電子エネルギー選別機能によりアイランド部分の局所スペクトルを測定すると, Fig. 1 で示した 1 ML の 2P-PES をほぼ再現した. さらに時間分解測定では, アイランドの明るさは Δt とともに減少し, その強度変化から見積もった光キャリアの寿命は 2P-PES の時に得た 1 ML での τ_d とほぼ一致し, 2P-PEEM により 100 nm 程度の領域を選んだ電子ダイナミクスの計測が可能であることを示した.² 実際の有機機能性デバイスにおいては, 数 100 nm 程度の結晶を伴って成長する有機分子薄膜のドメイン境界やドメインごとの配向の違いが機能性に大きく影響する. 2P-PES ならびに 2P-PEEM を相乗的に用いた局所電子ダイナミクス計測は, これらの様子を直接, 画像観測できる極めて有用な手法である.

文献

1. M. Shibuta, K. Yamamoto, T. Ohta, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima, Submitted.
2. M. Shibuta, K. Yamagiwa, T. Eguchi, and A. Nakajima, Submitted.

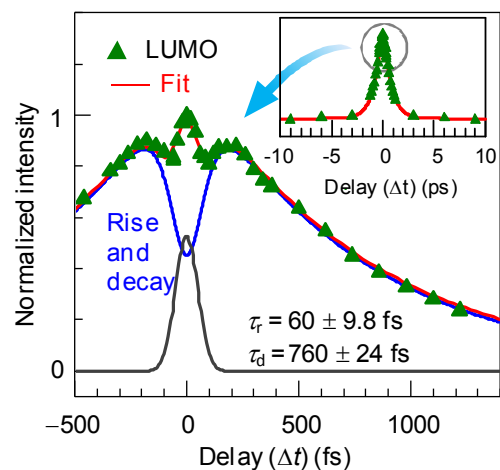


Fig. 2. LUMO 強度の時間分解トレース

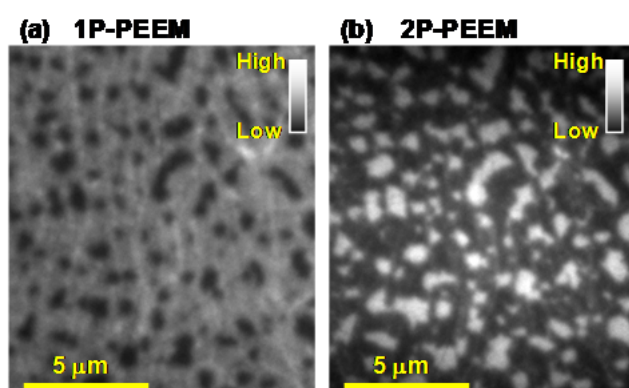


Fig. 3. (a) 0.2 ML C_{60} /HOPG の 1P-PEEM と, (b) 2P-PEEM ($h\nu = 4.23$ eV)

DBP/HOPG 界面における 2 光子光電子分光

(阪大院理¹, Jena Univ.²)○森 良亮¹, 國枝 省吾¹, Tobias Hümpfner², Tino Kirchhübel², 山田 剛司¹,
加藤 浩之¹, Torsten Fritz², 宗像 利明¹

Two-photon photoemission spectroscopy at DBP/HOPG interface

(Osaka Univ.¹, Jena Univ.²)○R. Mori¹, S. Kunieda¹, T. Hümpfner², T. Kirchhübel², T. Yamada¹, H. S. Kato¹,
T. Fritz², T. Munakata¹

【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。しかし占有準位に比べ、非占有準位に関する研究は少ない。本研究では現在太陽電池材料として注目を集めている tetraphenyldibenzoperiflanthene(DBP) (Fig.1)を高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に蒸着した系に対して 2 光子光電子(2PPE)分光を行い、フェルミ準位近傍に存在する占有、非占有準位の帰属を行った。

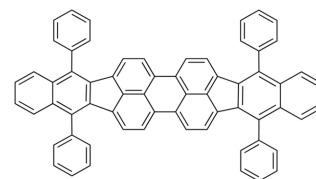


Fig.1 DBP 分子の構造

【実験】2PPE 光源には波長可変 Ti:Sa レーザーの第 3 高調波を用い、レンズで超高真空チャンバー内のサンプルへ集光した。HOPG は大気中で劈開後、超高真空下で 48 時間加熱することにより清浄化した。また DBP は超高真空下で室温基板に蒸着した。光電子はエネルギー分解能 20 meV の光電子分光器(VG: CLAM2)で検出した。膜厚の規定は仕事関数の変化によって行い、測定は全て室温で行った。

【結果】Fig.2 に 0.6 ML 膜における波長依存 2PPE スペクトルを示す。横軸はフェルミエネルギーを基準とした中間状態エネルギーである。1.45 eV のピーク(赤線)は励起波長によらず、中間状態でエネルギーが一定であることから非占有準位である。最高占有軌道(HOMO)由来の準位(-1.15 eV)からのエネルギー差を考慮し、このピークは最低非占有軌道(LUMO)由来の準位であると帰属した。この LUMO ピークには赤丸で示すように 1.30 eV に微細構造が見られる。これは光電子放出に伴う正イオンの振動励起状態をとらえていると考えられる。LUMO バンドで振動構造をとらえた例は他に存在せず、振電相互作用の考察に重要である。

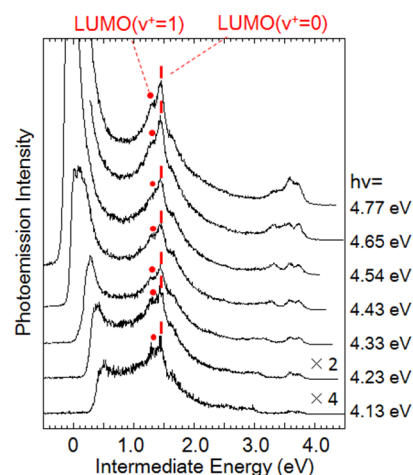
Fig.2 0.6 ML DBP/HOPG の
波長依存 2PPE スペクトル

Fig.3 に Fig.2 のスペクトルの高エネルギー側の領域の拡大図を示す。LUMO+1 と記した 2.5 eV 付近のピークは LUMO 由来準位より高エネルギー側に存在する最初の非占有準位であることから LUMO+1 由来の準位と帰属した。また Fig.3 で青線と青丸で示したピークは HOMO 由来準位からの光電子放出に伴う正イオンの振動基底状態($v^+=0$)と励起状態($v^+=1$)に由来するピークである。Lx, Ly の破線で示すように、HOMO の $v^+=0,1$ ピークが、2.9、3.3 eV 付近に近づくと、強度の増大が見られる。これは DBP 分子内の非占有準位 Lx, Ly と HOMO 準位との共鳴励起による強度増大と考えられる。また 3.6、3.7 eV の非占有準位はそれぞれ HOPG, DBP 膜上に存在する鏡像準位(IPS)であると帰属した。IPS は基板のバンドギャップと鏡像ポテンシャルによって形成される表面非占有準位であり、表面平行方向には自由電子的にふるまうため s 偏光では検出されない。偏光依存性、膜厚変化による強度変化から帰属を確認できた。

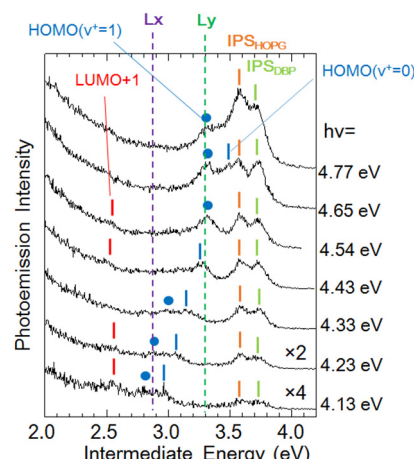


Fig.3 0.6 ML DBP/HOPG。
Fig.2 を拡大したもの

Fig.4(a)に各ピークの間接状態エネルギーを光子エネルギーに対してプロットした。3種類の膜厚の結果を重ねているが、いずれのピークのエネルギーも膜厚に対して変化していないことから電子状態に膜厚依存性はないと思われる。Fig.4(b)ではDBP分子のDFT計算の結果を(a)の実験結果と比較した。両者のLUMOエネルギーを合わせて比較している。

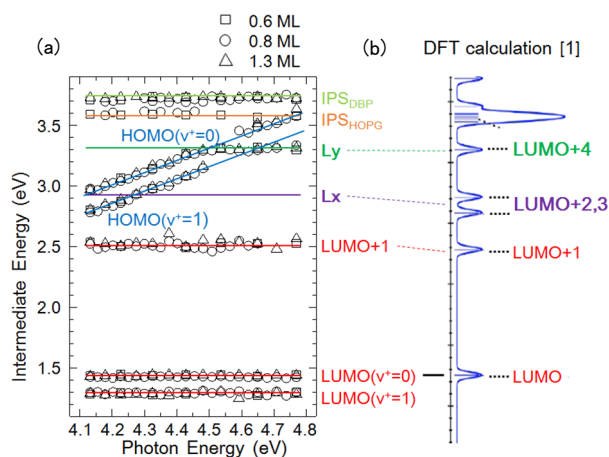


Fig.4 (a)各ピークの間接状態エネルギーの光子エネルギー依存性(膜厚をマークで区別した), (b)DBP分子DFT計算結果

Fig.4では電子状態の膜厚依存性は見られなかったが、LUMOバンドの微細構造には膜厚依存性が見られた。Fig.5に0.6 MLおよび1.3 ML膜のLUMOバンドの拡大図を示す。1.3 MLのスペクトルではsub MLで観測された2つの微細構造の他に新たなピークが1.1 eV付近に観測された。これを緑丸で示す。このピークはsub MLでは強度がとても小さいものの、膜厚が増えるにつれ、強度が増大する特徴がある。これはDBPのスタッキングによりLUMOが低エネルギー側にシフトしたために生じたものと思われる。詳細はポスター(1P065)で発表する。

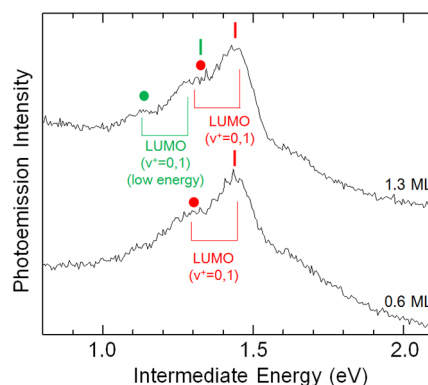


Fig.5 DBP/HOPGにおける2PPEスペクトル
hv=4.65 eV、膜厚は0.6 MLと1.3 ML

【参考文献】

- [1] T. Kirchhübel *et al.*, *Langmuir*, 32, 1981 (2016).

分子間相互作用による有機半導体の 占有・空準位の分裂と一次元バンド形成

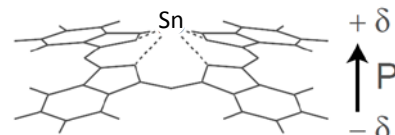
(1. 千葉大院融合、2. 分子研、3. Jena 大、4. 千葉大分子キラリティ)
檜本祐生¹、米澤恵一朗²、Forker Roman³、Fritz Torsten³、解良 聡²、○吉田弘幸^{1,4}

Direct observation of evolution of 1-dimensionanl band structure in organic semiconductor due to the intermolecular interactions of occupied and unoccupied molecular orbitals

(1. Chiba Univ., 2. Institute for Molecular Science, 3. Jena Univ.) Yuki Kashimoto¹,
Keiichiro Yonezawa², Roman Forker³, Torsten Fritz³, Satoshi Kera², ○Hiroyuki Yoshida¹

【序】有機半導体の電荷伝導機構は、分子間の軌道相互作用と密接に関わっている。ホール伝導に関わる最高占有軌道(HOMO)については、この分子間軌道相互作用は二量体形成による軌道の分裂[1]や結晶試料におけるバンド分散[2]として実測されてきた。しかし、多量体での分子数の増加に伴うバンド形成過程を実測した例はなく、電子伝導に関わる最低空軌道(LUMO)については、バンド分散も軌道の分裂も全く観測されていない。

本研究では、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)表面にシャトルコック型フタロシアニンであるスズフタロシアニン(SnPc)を蒸着すると、分子が一次元的なスタック構造をとることを見出した。これについて紫外光電子分光法(UPS)と低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)[3]を適用し、分子スタック数に依存した HOMO、LUMO の分子間 π 軌道相互作用による軌道の分裂とバンド形成過程の初めての観測を試みた。



【実験】HOPG 表面に SnPc を蒸着し 100°C で 1 時間加熱して試料薄膜とした。UPS の励起光エネルギーは 21.218 eV、LEIPS は検出波長を 280 nm、電子の運動エネルギーを 0~5 eV の範囲で、どちらも室温で測定した。試料の仕事関数は、UPS では二次電子のカットオフ、LEIPS では試料電流の立ち上がりから求めた。

【結果・考察】図 1 に膜厚の増加に伴う仕事関数の変化を示す。SnPc は分子面垂直方向に永久双極子をもつ。SnPc とよく似た分子構造の鉛フタロシアニン(PbPc)の薄膜では、1 層目(1ML)まででは仕事関数が約 0.3 eV 増加し、2ML では分子の双極子が打ち消され

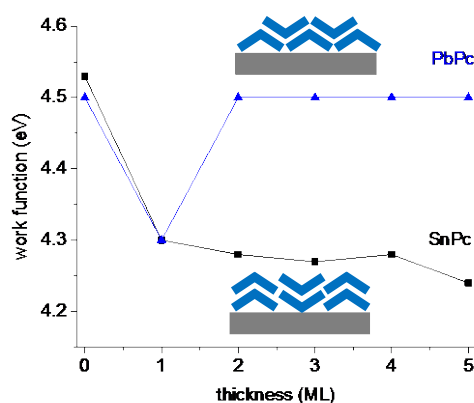


Fig.1 Work function of SnPc and PbPc.

るため、仕事関数が再び減少して元の値に戻る [1]。これに対して、図 1 の SnPc では仕事関数は単調減少しており、異なるスタック構造をとることを示唆している。

そこで、SnPc 薄膜の紫外可視吸収スペクトルを観測した。1 ML の時に 1.7 eV に観測される Q 帯のピークは、2 ML では 1.6 eV に 0.1 eV シフトした。このスペクトルは、PbPc 薄膜（三斜晶系と考えられる）で 1.45 eV に大きく赤方シフトするのとは対照的で、単斜晶系に似ている[4]。さらに、低速電子線回折により薄膜構造を調べたところ、2 次元格子定数は $a=b=1.37$ nm, $\gamma=90.3^\circ$ であり、PbPc の単斜晶系[5]と類似の結晶構造であることを支持する。すなわち、HOPG 上で SnPc 分子は図 1 のように一次元的なスタック構造をとると考えられる。

図 2 に UPS、LEIPS スペクトルの膜厚依存性を黒の実線で示す。SnPc の膜厚の増加に伴って HOMO、LUMO 由来のピーク幅が増加した。2 分子層(ML)のスペクトルは、HOMO で 200 meV、LUMO で 180 meV のピーク分裂を仮定すると、1 ML のスペクトル(緑)の重ね合わせで再現できた。一方、中心金属 Sn に局在化した HOMO-1 軌道では膜厚の増加に伴うピーク幅の増加は見られなかった。

ヒュッケル法を適用すれば、多量体形成による軌道の分裂は図 3 のように計算される。ここで t はトランスファー積分で、分子間軌道相互作用の指標である。まず、2 ML の分裂 $2t$ から $t_{\text{HOMO}} = 100$ meV、 $t_{\text{LUMO}} = 90$ meV と見積もった。この t を用いて 3 から 5 ML での軌道の分裂を求めて 1 ML のスペクトル(緑)を重ね合わせる(赤)と、実験のスペクトル (黒) が良く再現された。

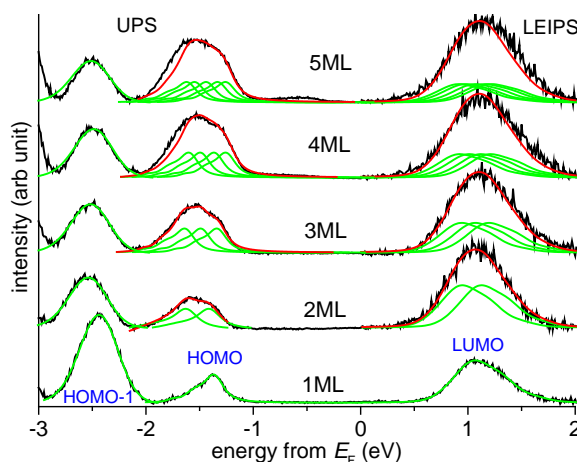


Fig. 2 UPS and LEIPS spectra of SnPc/HOPG.

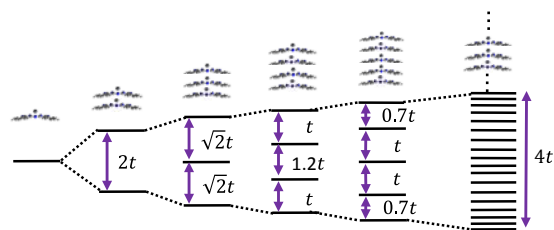


Fig. 3 Energy-level split upon intermolecular orbital interaction based on Hückel approximation.

【結論】 UPS、LEIPS により本研究で観測した膜厚に依存した HOMO、LUMO 由来のピーク幅の増大は、分子間 π 軌道相互作用による分裂と解釈できる。すなわち、本研究では、有機半導体の一次元バンド形成過程を、HOMO、LUMO の両方について初めて観測した。

[1] Kera et al, *Phys. Rev. B*, **75**, 121305 (2007).

[2] Ueno, Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).

[3] Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012); *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 116 (2015).

[4] Miyamoto et al., *Thin Solid Films* **256**, 64 (1995).

[5] K. Ukei, *Acta Cryst. B*, **29**, 2290 (1973).

ショックレー準位の線形解析による 有機/金属局所界面相互作用の定量的評価

(分子科学研究所) ○山根 宏之、小杉 信博

Quantitative Analysis of Site-Specific Organic/Metal Interfacial Interaction using Shockley-Type Electronic State

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

【はじめに】

バルク結晶の構造周期性や対称性が表面の存在で破綻し、それによりバルクバンドギャップ中に形成される表面特有の電子状態をショックレー準位と呼ぶ。ショックレー準位は、実験的には角度分解光電子分光法 (ARPES) による波数分解した電子状態観測で評価が可能である。近年の希ガス放電管・レーザー光・放射光などの高輝度紫外光源や電子エネルギー分析器の発展により、ARPES のエネルギー分解能、角度 (波数) 分解能、検出感度は飛躍的に向上し、スピン軌道分裂や電子-格子相互作用などの新しい表面物性研究が展開されており [1]、表面吸着系におけるショックレー準位も観測されうる。実際、金属/金属、希ガス/金属、分子/金属界面などの系で、表面吸着種による表面電子系の変動 (界面における電荷移動相互作用や交換相互作用など) の影響を直接反映したショックレー準位が観測されている [1,2]。

本研究では、分子内での局所界面相互作用が期待される金属フタロシアニン (MPc) /Au(111) 界面に対する ARPES 測定でショックレー準位の観測に成功し、放射光による ARPES で得られる内殻・価電子状態の知見に基づき、分子内サイトに依存したショックレー準位の変調を明らかにした。また、変調ショックレー準位の分子依存性や温度依存性を調べることで、有機/金属界面における局所界面相互作用 (吸着エネルギー) の定量的評価に成功した。

【実験】

実験は分子科学研究所 UVSOR 施設の高輝度アンジュレータービームライン BL6U で行った。清浄化処理を行った Au(111) および高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 表面に、MPc の単層膜を真空蒸着 ($\leq 1 \text{ \AA}/\text{min}$) で作製し、高感度低速電子線回折 (MCP-LEED) および内殻光電子分光による試料評価を行った後、高分解能 ARPES 測定を行った。

【結果】

図 1 に CoPc/HOPG, CoPc/Au(111), H₂Pc/Au(111) の ARPES スペクトルを示す。弱く物理吸着した CoPc/HOPG では、C 2p 由来の最高被占軌道 (HOMO) が 1.2 eV 付近に、Co 3d 由来の HOMO-1 が 2.1 eV 付近に現れる。これらのピーク強度は、始状態波動関数の空間的広がりを反映した強い光電子放出角 (θ) 依存性を示しており、HOMO は $\theta = 32^\circ$ で最大強度を示している。

CoPc/Au(111) では、 $\theta = 32^\circ$ で最大強度を示すピーク H が 0.6 eV 付近に現れていることから、C 2p 由来の分子軌道によるピークと帰属できる。同様の θ 依存性を示すピーク H は H₂Pc/Au(111) でも

観測される。一方、CoPc/HOPGで観測されたCo 3d由来のHOMO-1と同様のピークはCoPc/Au(111)では観測されず、ピークHよりも低束縛エネルギー側にCoPc/Au(111)特有のピークH'を観測した。ピーク強度の θ 依存性や励起波長依存性および内殻準位測定の結果から、ピークH'はCoPc分子内のCoサイトとAu(111)の相互作用で発現した π -d軌道と考えられ、STM/STSの結果とも良く一致する[3]。

CoPc/Au(111)およびH₂Pc/Au(111)で観測した0.3 eV付近のピークS'は、Au(111)のショックレー準位がMPc単層膜により変調を受けた電子状態である。また、CoPc/Au(111)においてのみ、フェルミ準位(E_F)直下にピークXを観測した。ピークXの成因には、基板からCoPcへの電子移動による最低空軌道(LUMO)の被占準位化や、脱水素化CoPc/Au(111)における近藤共鳴[4]などが考えられるが、これらの可能性についてはARPESの θ 依存性や内殻準位測定の結果から否定できる。

$\theta = 0 \sim \pm 6^\circ$ におけるARPESから得られた電子状態の波数空間マップを図2に示す。Au(111)清浄表面のショックレー準位(S)には、スピン軌道相互作用に由来するラシュバ分裂が観測され、 $k_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$ におけるショックレー準位の底(E_0)は0.46 eVに存在する。CoPcおよびH₂Pc単層膜が形成されると、変調を受けたショックレー準位S'はSよりも低束縛エネルギー側にシフトするが($E_0 = 0.34 \sim 0.35 \text{ eV}$)、スピン軌道分裂幅や分散曲率は変化していないことが分かった。一方、CoPc/Au(111)でのみ観測されたピークXは、 E_F 直下で分散挙動を示しているものの、S'とは異なり、分散曲率が大きく変化していることが分かった。以上の結果より、ピークXは、CoPc分子のCoサイトにおける局所的に強い界面相互作用によって変調を受けたショックレー準位であり、ピークS'はMPc分子のPcサイトにおける弱い変調を受けたショックレー準位だと考えられる。

ここで、文献[2]に従って、得られたショックレー準位の変調量からCoPc/Au(111)界面での吸着エネルギーを推定すると、Coサイトでは 45.9 meV/\AA^2 、Pcサイトでは 13.6 meV/\AA^2 という値が得られた。講演では、内殻光電子分光やショックレー準位の温度依存性などのデータを加えて、有機/金属界面での局所相互作用に関する議論を行う。

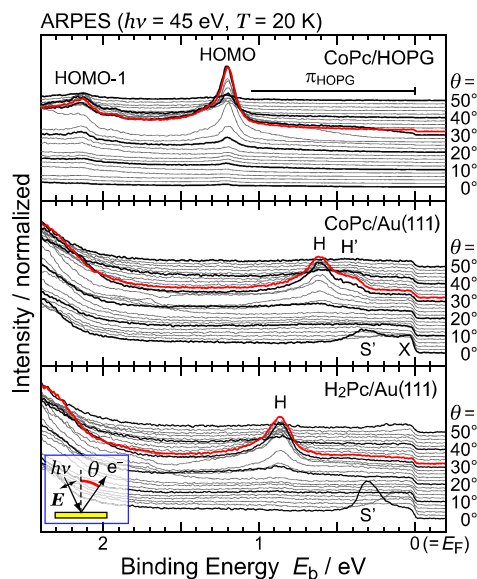


図1. CoPc/HOPG, CoPc/Au(111), および H₂Pc/Au(111)界面のARPESスペクトル。

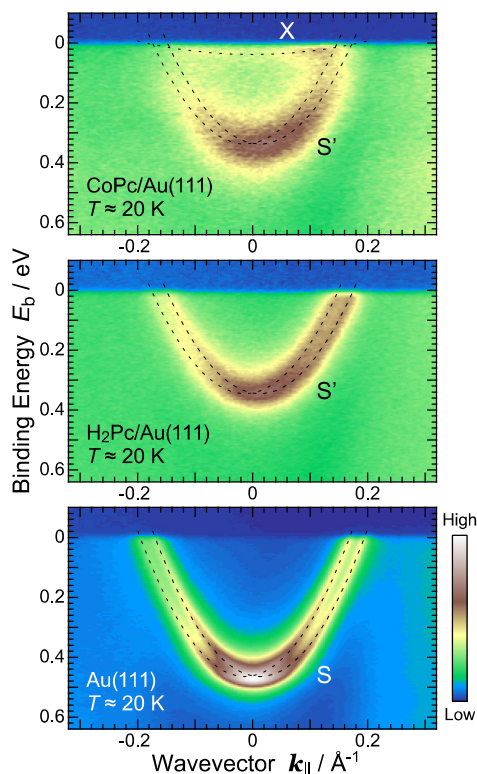


図2. CoPc/Au(111), H₂Pc/Au(111), および Au(111)清浄面のショックレー準位。

- [1] S. Hüfner, F. Reinert, S. Schmidt, G. Nicolay, and F. Forster, *Z. Phys. Chem.* **222**, 407 (2008).
- [2] J. Ziroff, P. Gold, A. Bendounan, F. Forster, and F. Reinert, *Surf. Sci.* **603**, 354 (2009).
- [3] M. Takada and T. Tada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5332 (2005).
- [4] A. Zhao *et al.*, *Science* **309**, 1542 (2005).