

有機分子-電極系の構造・電子状態と電荷移動ダイナミクス Structure, electronic states and charge-transfer dynamics of organic molecule on electrodes systems

吉信 淳¹

¹ 東京大学物性研究所, 〒277-8581 柏市柏の葉 5-1-5

¹ISSP, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, 277-8581 Japan

1 はじめに

2009 年度後期から 2012 年度前期まで, BL13A において, 「有機分子-電極系の構造・電子状態と電荷移動ダイナミクス」をいうタイトルで放射光研究を行った。主たる構成グループは, 東京大学物性研究所吉信および長谷川グループ, 慶応大学理工学部近藤グループ, 東京工業大学理学部小澤グループ, 筑波大学櫻井グループ, 千葉大学坂本グループ, そして高エネルギー加速器研究機構の間瀬グループである。

近年, 有機分子を用いたデバイスの研究開発が活発化している。有機分子を用いたデバイスの特性が飛躍的に向上しているが, 有機分子-電極界面の電子物性が最も重要な鍵をにぎっている。有機分子-電極系の電子状態は, 物質系固有のエネルギー準位だけでなく, 電極と有機分子間の電荷移動, エネルギー準位アラインメント, 電極基板に対する有機分子の配向など様々な要素が関与する。界面の電子状態を制御しデバイス特性を改善するためには, 原子レベルでの有機分子-電極間相互作用の解明が必要である。

本研究では, 高度化された BL13A アンジュレータービームラインを利用して, 主に高分解能内殻分光, 角度分解光電子分光, 放射光 STM を用いて, 有機分子-電極界面の構造, 電子状態さらに電荷移動ダイナミクスを解明することを目的とした。

2 BL13A のエンドステーション

はじめに, いくつかのエンドステーションの構築と整備を行った。現在 (2013 年 7 月) の BL13A は 2 本のビームラインからなるが, 本課題の時点では 1 本であった。3つのエンドステーションの設置が可能であり, 串刺し型に配置される。BL13A は真空紫外領域から軟 X 線領域の光 ($h\nu = 30 \text{ eV} \sim 1200 \text{ eV}$) をカバーするアンジュレータービームラインである。表面敏感なモードでの内殻光電子分光で表面の化学状態を評価して, 角度分解光電子分光 (ARPES) を行えるというメリットがある。

最上流のエンドステーションは常設装置であり, 分析チャンバーに VG シエンタ社の SES200 電子分光器を持つ光電子分光システムである。試料評価チャンバーは, イオンガン, 低速電子回折 (LEED)

装置, 気体導入バルブなどが設置されており, 単結晶試料表面の清浄化が可能である。更に, 試料導入チャンバーはロードロックチャンバーと有機分子蒸着チャンバーを兼ねている。SES200 は明るい電子分光器であり, 2 次元検出器を備えているので, 高分解能内殻光電子分光と角度分解光電子分光測定に適している。

第 2 位置には, 東大物性研・吉信グループの電子分光器 (SECS 社 Phoibos100) と LEED 分析器をもつ超高真空システムが準常設装置として設置されている。試料は液体 He による冷却が可能で (米国 Advanced Research Systems Helitran), 約 30K 以下に冷却できる。主チャンバーには, 有機分子の蒸着や試料導入のできる小型チャンバーがゲートバルブを介して連結されている。この装置は, 主に高分解能内殻光電子分光による吸着表面の化学状態研究に用いられた。

第 3 位置には, ユーザー持ち込み装置の設置が可能である。本研究課題では, 物性研究所・長谷川研究室が開発した放射光走査トンネル顕微鏡 (SR-STM) 装置を持ち込み, 実験を行った。

3 成果

ここでは, いくつかの成果を紹介する。

(1) 酸化物表面へのドナー分子の吸着

有機分子-酸化物接合デバイスへの展開を目指し, 電子供与性有機分子を ZnO や SrTiO₃ 表面に吸着させ, 吸着分子の化学状態と, 基板表面の電子状態を詳細に調べた。Cu や Au などの貴金属表面では電荷供与性を示す TTF や DMTTF が, ワイドバンドギャップ半導体である ZnO と SrTiO₃ 表面で電荷ドナー分子として働き, 表面金属転移を引き起こすのかを検証した。吸着によるバンドベンディングの大きさと価電子バンド上端を光電子分光から見積もり, バンドギャップの大きさを加味し, 伝導バンド下端の位置を推定した。TTF や DMTTF は, ZnO や Nb ドープした SrTiO₃ 基板では, 電子受容体としてふるまうことが明らかになった[1]。

(2) グラフェン表面と原子状酸素の相互作用

SiC 基板にエピタキシャル成長させたグラフェン表面に, 白熱させた W フィラメントで生成させた

原子状酸素とグラフェンを真空中で反応させた。高分解能 C1s 光電子分光により、原子状酸素がグラフェン表面に吸着した時の化学種はエポキシ種であることが同定された。260°Cの加熱により酸素は脱離し、可逆的にグラフェンに戻ることが明らかになった[2]。

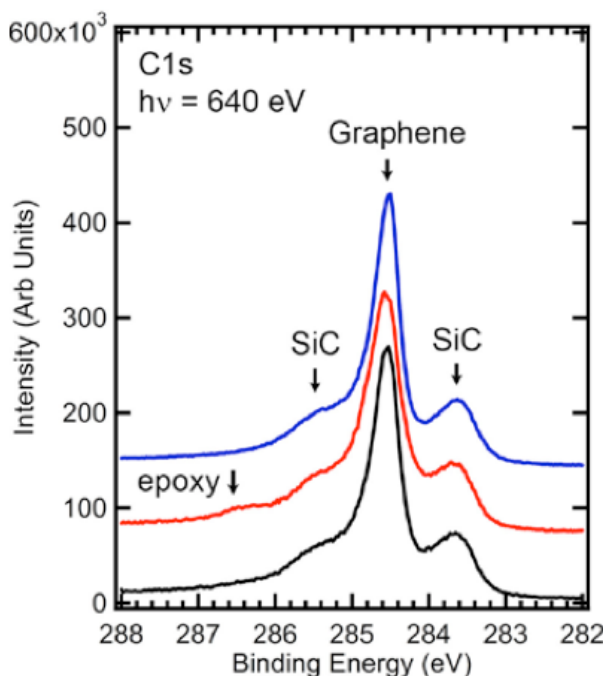


図1 グラフェンに原子状酸素を吸着させ、加熱処理をした時の高分解能 C1s スペクトル。黒: 反応前のグラフェン。赤: 原子状酸素と反応後のグラフェン。青: 260°Cに加熱後のグラフェン。

(3) CH₃S/(Au(111))の吸着構造

高分解能内殻光電子分光により、Au4f スペクトルを測定し、有力な2つのモデルを検討した。その結果、表面アトムの両側にジチオレートが結合するモデルが妥当であることが判明した(慶応大学近藤研究室: 論文投稿準備中なので、図は省略)。

(4) 有機分子-電極間の界面2重層

太陽電池の電極緩衝性材料 DC₂PPy と Au 基板の相互作用を価電子帯光電子分光で研究した。2次電子のカットオフより仕事関数変化が得られ、その時の占有軌道のエネルギー準位を価電子帯光電子分光で調べた。その結果、分子中のピリジン基の配向と窒素の結合状態が、界面電気2重層を決める重要なファクターであることが分かった(櫻井グループ)。

(5) Rh(111)の吸着サイトに依存したシクロヘキサンのエネルギー準位接続

Rh(111)表面に吸着したシクロヘキサンの高分解能 C1s スペクトルを測定した。実験室光源 HeI を用いて価電子帯光電子分光測定を行った。C1s スペクトルでは、2つのコンポーネントとそれに付随する振動構造が観測された。STM によると、シクロヘキサ

ンはオントップサイトとホローサイト(およびそれに準じるサイト)に吸着することがわかっている。異なるサイトに吸着したシクロヘキサン分子は、異なる電子エネルギー準位の接合を示す。オントップサイトに吸着したシクロヘキサンの C1s ピークは 287.3eV に、ホローサイトに吸着したシクロヘキサンは、284.0 eV に主ピークがそれぞれ観測された。

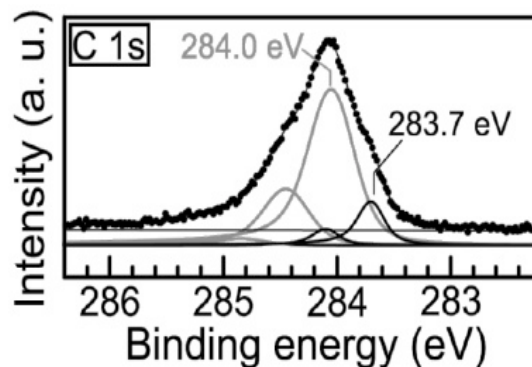


図2 Rh(111)表面に飽和吸着したシクロヘキサンの C1s 光電子スペクトル。hv = 380 eV。

XPS および UPS の結果から、分子が金属表面から離れると結合エネルギーがより浅い方に観測されることがわかった。結合エネルギーの値は、吸着による界面双極子の形成(この場合はプッシュバック効果)と終状態スクリーニング効果により決まることを明らかにした[3]。

(6) 放射光 STM による局所元素分析

これまでに表面に形成された厚さ約 10nm のドットやストライプ構造を用いて、放射光 STM による元素分析を実現してきた。高度化された BL13A を用いて、1 原子層での元素信号分析を試みた。Cu(111)表面に形成された Co 1 原子層の島構造の解析評価を進めている(物性研・長谷川グループ)。

(7) 環状チアジル化合物薄膜の電子構造

千葉大・坂本グループは、ビラジカル分子である環状リアジル分子薄膜の電子状態を光電子分光で研究した(論文準備中)。

謝辞

BL13A の立ち上げとメンテナンスに尽力していただいた KEK-PF の間瀬一彦先生をはじめとするスタッフの方々に感謝いたします。

参考文献

- [1] K. Ozasa et al., J. Phys. Chem. C, **115** (2011) 21843.
- [2] M. Zakir Hossain, et al., Nature Chem. **4** (2012) 305.
- [3] T. Koitaya, et al., J. Chem. Phys. **138** (2103) 077702.