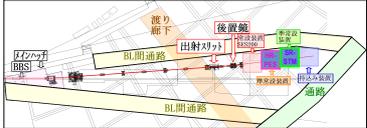


2009-S2-007：有機分子-電極系の構造・電子状態と電荷移動ダイナミクス

代表者：吉信淳・東京大学物性研究所

実験組織：長谷川幸雄、江口豊明、吉本真也、向井孝三、浜田雅之、原沢あゆみ ほか7名(東大物性研)、
近藤寛、阿部仁ほか4名(慶應大理工)、雨宮健太、間瀬一彦(KEK)、櫻井岳暁ほか3名(筑波大院数理)、
小澤健一(東工大院物質)、奥田太一(広島大放射光)、上野信雄、解良聡、坂本一之、西龍彦ほか7名(千葉大院融合)

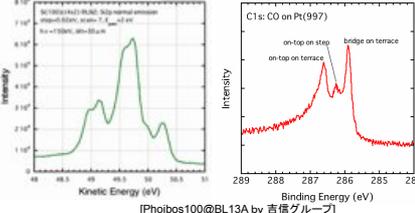
期間：2009. 10～2012. 9

背景	目的	BL13Aエンドステーション
<p>有機分子を用いたデバイスの研究開発が活発化 →近年デバイス特性が飛躍的に向上 →有機分子-電極界面の物性が鍵をにぎる(有機分子-電極系の電子状態は、物質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、配向など様々な要素に関与する)</p> <p>しかし、現状では、有機分子-電極界面の物理的理解は十分に進んでおらず、デバイスの特性評価が先行している。</p> <p>したがって、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。</p>	<p>高度化されたBL13アンジュレータ放射光を利用した先端的光電子分光測定によって、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。</p> <ul style="list-style-type: none"> 高分解能内殻光電子分光 ($\Delta E < 5\text{meV}$) 高分解能角度分解光電子分光 ($\Delta E < 10\text{meV}$) Core-hole clock分光 (時間分解能 $\Delta t \sim \text{fs}$) 放射光励起STM (位置分解能 $< 20\text{nm}$) <p>・新BL13の最適化と初年度からのフルスペック利用 ・オリジナルな放射光分光の開発 ・独自のマテリアル (有機単結晶薄膜、モナル太陽電池、表面ドーピング系)</p> <p>・有機分子に特化した軟X線ビームラインの構築 ・有機単結晶電子物性、有機太陽電池、界面電荷移動機構の解明 ・国際競争力の高い軟X線BLステーションの確立</p>	<p>BL13Aエンドステーション</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. PF解の改良型SES200 (小沢&櫻井Gで立ち上げ) : 常設 →角度分解光電子分光 内殻光電子分光 2. 物性研(吉信G) Phoebos100 : 準常設 →高分解能内殻光電子分光 (低温～高温: 温度可変) 3. 物性研(奥谷G) 放射光STM : 準常設 →nmスケール元素分析マッピング 4. 慶大(近藤G) 券間XPS : 立ち上げ中 →反応条件下での内殻光電子分光 <p>集約型配置：並行してエンドステーションを立ち上げ、様々な系を有機分子系に測定できる様に整備する。</p> 

高分解能内殻光電子分光

- 元素選択的に有機分子の化学状態や構造を解明
- 表面-界面状態 (電荷移動、酸化状態、サイト)
- 内殻励起に伴う励起構造
- 半導体基底のバンドベンディング

HR-XPSの測定例(世界最高レベル)



【Phoebos100@BL13A by 吉信グループ】

Core-hole clock分光

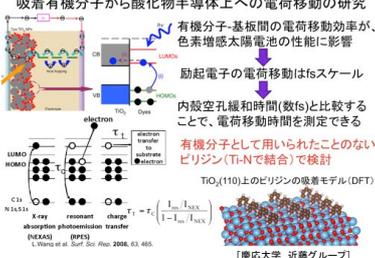
Core-hole-clock分光による
吸着有機分子から酸化半導体上への電荷移動の研究

有機分子-基板間の電荷移動効率は、色素増感太陽電池の性能に影響

励起電子の電荷移動はfsスケール
内殻空孔緩和時間(数fs)と比較することで、電荷移動時間を測定できる

有機分子として用いられたことのない
ビリジン(Ti-Nで結合)で検討

TiO₂(110)上のビリジンの吸着モデル(DFT)

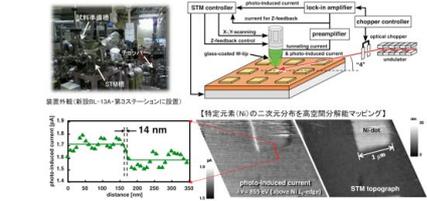


【慶応大学 近藤グループ】

放射光励起STM

放射光励起走査トンネル顕微鏡(SR-STM)によるナノスケール元素分析

放射光照射により放出された電子をSTM探針により検出することで、高空間分解能の元素分析を行う



空間分解能14nmを達成(旧BL13Cにて)→新設BL13Aにて更なる高分解能・高感度を目指す
【東大物性研長谷川&JST-ERATO江口グループ】

この一年の研究成果

TNAP/Bi(001)界面における混合原子価状態

11.11.12-tetracyanoanaphtho-2,6-quinodimethane (TNAP)

- 強い電子受容性 還元電位: E1/2 = +0.26 V (TNO) ~ 0.22 V (F4-TNO) ~ 0.18 V (TBA) ~ 0.14 V (vs. SCE, CH₂Cl₂)
- 強い金属との興味深い相互作用
Ag → Ag⁺, TNAP → 電荷移動
Cu → Cu⁺, TNAP → 配位
- 相互作用の強さは基底の仕事関数に比例? Au = 5.3 eV, Ag = 4.7 eV and Cu = 4.9 eV

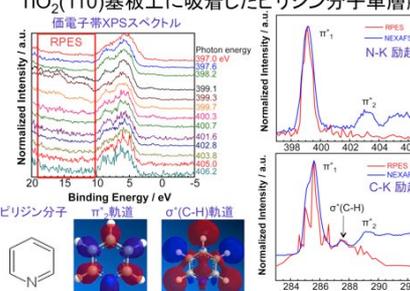
Bismuth(001)表面

- 金属(バルクは半金属)
- 大きな Rashba スピン分裂
- 分子と強く相互作用する
- しかし、仕事関数は小さい(4.22eV)

↓
TNAPとBi(001)は表面でどのように相互作用するか?
準定常励起電子分光(MAES)の結果から、基底から分子へ電荷移動の可能性。
BL-13で磁数、分子の状態を捉え(XPS, NEXAFS)。

TiO₂(110)基板上に吸着したビリジン分子単層膜

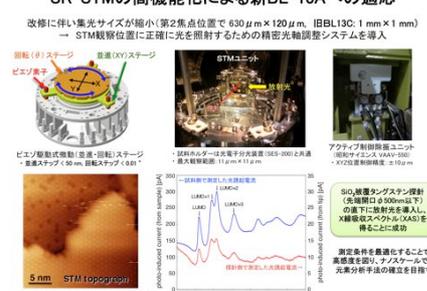
価電子帯XPSスペクトル



π*軌道はRPESで消失 → TiO₂基板へ超高速電荷移動(< 0.3 fs)

SR-STMの高機能化による新BL-13Aへの適応

改修に伴い集光サイズが縮小(第2焦点位置で 630 μm × 120 μm, 旧BL13C: 1 mm × 1 mm)
→ STM観察位置に正確に光を照射するための精密光軸調整システムを導入



測定条件を最適化することで高感度を認め、ナノスケールの元素分析手法の確立を目指す

Results & Discussion

XPS, NEXAFS, XPSとNEXAFSの比較

Summary

- 1層でBi(001)からTNAPへ電荷移動。
- 1/4分子層付与までは、ほぼ1層、1分子層では、0層と1層の混合電子状態。1層内で分子間相互作用。
- 2分子層で中間エネルギー位置のピーク成長。1層間で相互作用?

Experimental

サンプル: S(111)-7×7表面にBi(001)を形成。
・TNAP(98% 東洋化学工業)を真空蒸着。
base pressure 2.0x10⁻⁷ Pa
室温(293 K)で測定

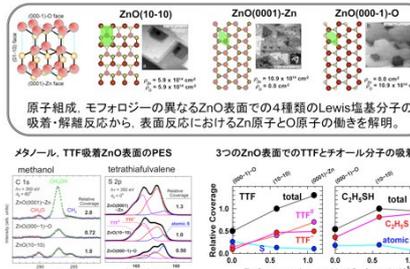
測定:
・XPS @PF BL-13A, hv = 550eV.
・NEXAFS @PF BL-13A.

酸化亜鉛表面の化学

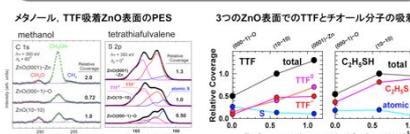
ZnO(10-10), ZnO(0001)-Zn, ZnO(0001)-O

原子組成、モフォロジーの異なるZnO表面での4種類のLewis塩基分子の吸着-解離反応から、表面反応におけるZn原子とO原子の動きを解明。

メタノール、TTF吸着ZnO表面のPES



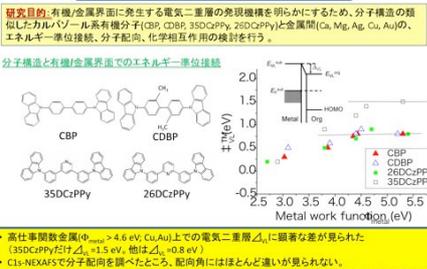
3つのZnO表面でのTTFとチオール分子の吸着状態



有機/金属電極界面における電極二重層の発見機構の検討(筑波大)

研究目的: 有機/金属界面に発生する電極二重層の発見機構を明らかにするため、分子構造の類似したカルボニール系有機分子(CBP, CDBP, 35DCPPy, 26DCPPy)と金属膜(Cu, Mg, Ag, Au, Pt)の、エネルギー準位比較、分子配向、化学相互作用の検討を行う。

分子構造と有機/金属界面でのエネルギー準位接続



高仕事関数金属(φ_{work} > 4.6 eV, Cu/Au)上での電極二重層(L₁)に顕著な差が見られた(35DCPPyだけφ_{L1} = 1.5 eV, 他はφ_{L1} = 0.8 eV)

- Cu-NEXAFS分子配向を調べたところ、配向角にはほとんど違いが見られない。
- 軌道の電子投与性の変化(構造、原子配列の違いにより発見)により、有機/金属界面の相互作用が変化し、φ_{L1}に影響を与える可能性が示唆された(現在、XPSなどで確認。詳細はP-UG10-01)。

次年度以降の計画

- * BL13Aの問題解決と最適化と並行して、エンドステーションの充実・最適化を引き続き行う。
- * 各グループ毎、対象系を広げ系統的な研究を行う。
- * これまでの成果をまとめて論文化を行う。