

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

期間: 2009. 10~2012. 9 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),

近藤寛ほか4名 (慶応大理工), 雨宮健太, 間瀬一彦, 阿部仁 (KEK), 櫻井岳暁ほか3名 (筑波大院数理),

小澤健一 (東工大大院物質), 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)

背景

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が関与する)
* 界面の電子状態を制御して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

目的

高度化されたBL13アンジュレーター放射光を利用した**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。
* 高分解能内殻光電子分光 ($\Delta E < 50\text{meV}$)
* 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 $< 20\text{nm}$)

BL13Aエンドステーション

1. **PF帯荷の改良型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** : 非常設
→ 高分解能内殻光電子分光 (低温~高温 : 温度可変)
3. **物性研 (奥谷川G) 放射光STM** : 非常設
→ nmスケール元素分解マッピング
4. 慶応大(近藤G) 誘導型XPS : 稼働中
→ 反応条件下での内殻光電子分光

※ 放射光励起STM : 放射光励起による電極表面の電位分布を測定できる様に整備する。

放射光励起STMの開発

※ 東京大学物性研長谷川 & JST-ERATO江口グループ
* ナノ領域での吸収スペクトル測定
* ナノスケールの空間分解能での元素/化学分析

測定系の概略図

STM controller, lock-in amplifier, current for Z-feedback, glass-coated W tip, X-Y-scanning, Z-feedback control, preamplifier, chopping controller, optical chopper, Ni dot, bias voltage, current, measuring a sharp insulator, enduser, KEK-PF, BL13

STM探針によるX線吸収スペクトル

$h\nu = 855\text{ eV}$

吸収端での探針電流による元素分布像

光位置合わせ機構の導入

ビームサイズが小さくなった(径 $\sim 100\ \mu\text{m}$, 従来の10分の1)ことに対応して、STM装置を改良
rotation (θ) stage, translation (XY) stage, STM tip, BP-light, active vibration isolation unit (VIAV-555, Showa Science Co.)
Vibration isolation frequency: 40 Hz

絶縁被覆探針の開発

target (SiO₂), tip (W), deposit a tip during deposition, after SiO₂ (~300 nm) deposition, after FIB, W tip, <math>\phi < 400\text{ nm}</math>, SiO₂

この一年の研究成果

高分解能XPSによるCH₃Si/Au(111)の構造解析 (慶応大・近藤G)

実験結果 S : T_a = 1 : 0.24
Au-atom-dithiolateモデル
P. Maksimovych et al. Phys. Rev. Lett. 97, 14103 (2006)
O : S : T_a = 1 : 0.25
Au-atom-monothiolateモデル
A. Chaudhuri et al. Phys. Rev. Lett. 107, 125501 (2011)
× (S : T_a = 1 : 0.33)

高分解能XPSによる表面および吸着原子分子の観察 (東大物性研吉信G)

SiC単結晶表面に作成したエポキシシヤルグラフエンのエポキシ化
Intensity (Arb. Units) vs Binding Energy (eV). Peaks for Graphene, SiC, and epoxy are shown.

Rh(111)表面に吸着したシクロヘキサンのC1s-XPS
Intensity (arb. units) vs Binding Energy (eV). Peaks for C_{1s}(Rh(111)), C_{1s}(C₆H₁₂), and C_{1s}(epoxy) are shown.

シリコン/ZnO/Si(111)とO₂, NOの相互作用
Intensity (arb. units) vs Binding Energy (eV). Peaks for Si 2p, Zn 2p, and O 1s are shown.

TNAP/Bi(001)のXPSによる研究 (千葉大 西, 葛巻, 山本, 坂本)

11,11,12,12-テトラシアノナフト-2,6-キノジメタン (TNAP)
* 強い電子受容性 還元電位 E_{1/2} = +0.26 V (TCNQ: +0.22 V, F4-TCNQ: +0.60 V)
* vs. SC: CH₂Cl, 0.1M TBAP + BF₄
* 金属基底との興味深い相互作用 (仕事関数と相関あり?)
* Au : 強い相互作用
* Ag : 弱く相互作用
* 移動 : Cu から TNAP 膜内へ拡散 (K. Ozawa et al. Phys. Rev. Lett. 98, 020707 (2007); K. Ozawa et al. JAP 105, 209922 (2012))
* 仕事関数: Au = 5.3 eV, Ag = 4.7 eV, Cu = 4.9 eV

Bismuth(001) 表面
* 金属 (バルクは半金属)
* 分子と弱く相互作用
* しじみ, 仕事関数は小さい (4.23 eV)
* 比較的大きな Rashba スピン分裂
* etc.

TNAP/Bi(001)において、電子状態はどのようにになっているか? どのような相互作用を示すか?

酸化物表面へのドナー分子の吸着 (東工大・小澤G)

電荷ドナー分子の代表であるテトラフルアレン(TTF)の吸着により、TTFからZnOへの電荷移動が起こり、TTF/ZnO界面の電子密度を制御することを目的とする。

ZnO表面の金属化機構
Intensity (arb. units) vs Binding Energy (eV). Peaks for Zn 2p and O 1s are shown.

ZnO(10-10)表面へのTTF吸着
Intensity (arb. units) vs Binding Energy (eV). Peaks for Zn 2p and O 1s are shown.

TTF吸着による下方ベンディングが起こるため、TTF-ZnO電荷移動により帯電電荷量が増加していることを示唆する。
※ TTF/ZnO(0001)表面は、TTF/ZnO(10-10)表面と同じような、ZnO-TTF電荷移動が起きにくいことを示唆する。

有機分子/金電極界面における真空準位シフト (A_{vac}) (筑波大・櫻井G)

CBP (A=0.8 eV), 26DCzPPy (A=0.8 eV), CDBP (A=0.8 eV), BCP (A=1.6 eV), 35DCzPPy (A=1.5 eV), TAZ (A=1.9 eV)

分子構造に依存して異なる真空準位シフト Δ を観測。
* 26DCzPPyと35DCzPPyでは、置換の位置が異なるだけで、 Δ の値に差が生じる。
* DFTでMulliken Chargeを計算すると、BCP, TAZ, 35DCzPPyの置換位置での電子密度が高い。→ π 軌道の電子受容性が高まる。

N1s XPSの結果と考察

0 eVのピーク, -1 eVのTNAPの近くにいる0 eVのTNAP?, -1 eVのピーク

膜厚 $t = 0.6\text{ nm}$ (2モノレイヤー) で TNAPは、0 eVが増加、層間で相互作用あり。
膜厚 $t = 0.3\text{ nm}$ (1モノレイヤー) で TNAPは、0 eVと-1 eVの混合原子種、層間で相互作用あり。
 $t = 0.075\text{ nm}$ (1/4モノレイヤー) で TNAPは、ほぼ全て-1 eV。
分子-分子間、分子-基底間相互作用が同程度の強さ。

※ Si(111)-7x7表面にBi(001)を作成。TNAP (東京化成) を蒸着し、BL-13Aで各膜厚のXPS測定を行った。

TTF吸着状態と吸着量評価

三種のTTF吸着状態
(1) TTF⁺: 中性分子吸着
(2) TTF⁻: アニオン分子吸着
(3) 解離吸着

全TTF吸着量
ZnO(0001) > (10-10) > (000-1)
→ 表面Zn原子密度に比例。

解離TTF吸着量
ZnO(0001) < (10-10) < (000-1)
→ 表面O原子密度に比例。

ZnO-TTF反応
表面Zn原子がTTF吸着活性サイト。解離は表面O原子が関与する。

【結論】
ZnO表面上では分子吸着TTFは0 eVと-1 eVの状態を取る。つまり、TTFはZnOに対しては電荷アクセプタとして機能する。見かけのTTF-ZnO電荷移動は、解離TTFフラグメントが担う。

K. Ozawa, S. Munakata, K. Edamoto, K. Mase, J. Phys. Chem. C 115, 21843 (2011)

XPS spectra of 35DCPPy formed on Au

(a) C 1s, (b) N 1s

Intensity (Arb. Units) vs Binding Energy (eV)

2012年4月以降の課題:

- * BL13Aの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。