

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 (吉備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

※ 特別設置 : 並行してエンドステーションを立ち上げ、様々な系を臨場観測に測定できる様に整備する。

放射光励起STMの開発

※ 本物性研長谷川 & 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

STM探針によるX線吸収スペクトル

吸収端での探針電流による元素分布像
 $h\nu = 855\text{ eV}$
14 nm

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 $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$, 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 (AAV-555, Showa Science Co.)
positioning accuracy: 40 nm

絶縁被覆探針の開発

target (SiO₂), tip (W)
SiO₂ was deposited with RF magnetron sputtering in mixture of Ar/O₂.
after SiO₂ (~300 nm) deposition
after FIB W tip
 $\phi < 400\text{ nm}$

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)
 $\times (S : T_A = 1 : 0.33)$

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
Rh(111)表面に吸着したシクロヘキサンのC1s-XPS
シレン/ゼノ/シリ(111)とO₂, NOの相互作用

Md. Zakir Hossain et al. Nature Chem. (2012)
DOI: 10.1038/NCHEM.1269

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 $E_1/E_2 = +0.26\text{ V}$ (TCNQ: $+0.22\text{ V}$, F4-TCNQ: $+0.60\text{ V}$)
* vs. SCE, CH₂Cl₂, 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
* Cu: Cu原子がTNAP膜内に拡散 (K. Kawai et al. JAP 105, 2009/2010)
* 仕事関数: Au = 5.3eV, Ag = 4.7eV, Cu = 4.9eV

Bismuth(001)表面
* 金属 (バリウムは半金属)
* 分子と弱く相互作用
* しじみ, 仕事関数は小さい (4.22eV)
* 比較的大きな Rashba スピン分裂
* TNAP/Bi(001)において、電子状態はどのようにになっているのか?
* 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
ZnO(10-10)表面へのTTF吸着

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_{eff}) (筑波大・櫻井G)

CBP ($A_{\text{eff}}=0.8\text{ eV}$), 26DCzPPy ($A_{\text{eff}}=0.8\text{ eV}$), CDBP ($A_{\text{eff}}=0.8\text{ eV}$)
BCP ($A_{\text{eff}}=1.6\text{ eV}$), 35DCzPPy ($A_{\text{eff}}=1.5\text{ eV}$), TAZ ($A_{\text{eff}}=1.9\text{ eV}$)

分子構造に依存して異なる真空準位シフト A_{eff} を観測。
* 26DCzPPyと35DCzPPyでは、置換の位置が異なるだけで、 A_{eff} 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。

Ni1s XPSの結果と考察

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

膜厚 $t = 0.6\text{ nm}$ (2モノレイヤー) で TNAPは、0値が増加、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値と-1値の混合原子層、層内で相互作用あり。
 $t = 0.075\text{ nm}$ (1/4モノレイヤー) で TNAPは、ほぼ全て-1値。
* 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

3種類のTTF吸着状態と吸着量評価
(a) TTF⁺: 中性分子吸着
(b) TTF⁻: アニオン分子吸着
(3) 解離吸着

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

解離TTF吸着量
 $\text{ZnO}(0001) < (10-10) < (000-1)$
→ 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値と-1値の状態を取る。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

35DCPPy/Au表面のXPSでは、置換、置換(ピリジン)に負の電荷移動成分を確認。一方、26DCzPPy/Au表面のXPSでは、このようなケミカルシフトは起こらなかった。
* 電子受容性の高い π 軌道とAuの化学的相互作用により、 A_{eff} に影響を受ける。
→ 35DCzPPy, 26DCzPPyの界面電荷移動速度を計測予定

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。