



「高輝度真空紫外・軟 X 線放射光を用いた 機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開」

2007 年 5 月 8 日(火) , 9 日(水)

高エネルギー加速器研究機構

編集：馬場祐治、奥平幸司、吉信 淳、近藤 寛、

雨宮健太、北島義典、間瀬一彦

目 次

PF 研究会報告.....	1
プログラム	4
ポスターセッションプログラム	5
「高輝度真空紫外・軟 X 線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開」 馬場祐治（原子力機構）	6
「PF の現状と今後の整備計画」 野村昌治（KEK 物構研、主幹）	14
（基調講演）「高エネルギー分光で見た有機薄膜とその界面」 関 一彦（名大院理）	24
「固体表面上の有機極薄膜」 遠藤 理（農工大工）	28
「有機分子単層膜の電子状態」 坂本一之（千葉大学院融合科学研究科）	30
「有機半導体の電子状態 - 格子振動とスピンに関連して」 島田敏宏（東大院理）	31
（依頼講演）「薄膜状有機単結晶の高移動度トランジスタ」 竹谷純一（阪大院理）	32
（依頼講演）「FET 構造を用いた有機/有機、有機/無機ヘテロ界面機能の探索」 岩佐義宏（東北大金研）	34
（基調講演）「精密な電子分光法による有機薄膜研究の最前線」 上野信雄（千葉大工）	35
「Si 表面に吸着した有機単分子層へのドーピング：UPS による実験」 吉信 淳（東大物性研）	37
「有機エレクトロニクス界面評価法としての光電子収量分光」 石井久夫（千葉大先進科学研究教育セ）	38
「高エネルギー分光を用いたイオン液体の電子構造の研究」 金井 要（名大院理）	39
（依頼講演）「共鳴光電子分光による DNA の電子状態計測」 加藤浩之（理研）	43
（依頼講演）「有機スピンバルブ素子の作製」 多田博一（阪大基礎工）	44
（依頼講演）「金属電極に架橋した単分子の電気伝導」 木口 学（北大院理）	45
（依頼講演）「LEEM/PEEM investigations of the nucleation and growth of thin organic film」 Sadowski（東北大学金研）	46
「軟 X 線内殻分光を用いた有機単分子膜ナノ構造解析」 近藤 寛（東大院理）	47
「三次元 XAFS 法を用いた有機薄膜研究の可能性」 雨宮健太（KEK 物構研）	49
「軟 X 線放射光を用いた有機・生体分子薄膜の物性評価とナノ構造解析」 馬場祐治（原子力機構）	50
（依頼講演）「低次元分子性伝導体における隠れた秩序変数とフラストレーション」 澤 博（KEK 物構研）	51
（依頼講演）「フラーレン - コバルト薄膜のスピン依存伝導と構造」 境 誠司（原子力機構）	52
「有機薄膜の内殻励起によるイオン性および中性脱離反応」 和田真一（広大院理）	55
「高輝度軟 X 線放射光と高分解能コインシデンス分光を用いた機能性有機・生体分子薄膜の 内殻励起、オージェ、イオン脱離研究」 間瀬一彦（KEK 物構研）	57
「軟 X 線内殻分光を用いたフッ素系有機分子薄膜のイオン脱離反応」 奥平幸司（千葉大工）	59
（依頼講演）「内殻励起化学反応に対する理論計算」 高橋 修（広大院理）	61

「真空蒸着での Au(111)表面のチオフェンの吸着反応」 佐古恵理香 (KEK-PF)	63
「ペンタセン薄膜の構造と電子構造」 吉田弘幸 (京都大学化学研究所)	64
「軟 X 線領域の放射光を用いた光電子顕微鏡による化学結合状態マッピング」 平尾法恵 (日本原子力研究機構)	65
「金と S を含むアミノ酸および S 化合物の金属-分子界面結合状態の解明」 本田充紀 (日本原子力研究機構)	66
「偏光変調アンジュレータを用いた真空紫外円二色性システム構築とアミノ酸薄膜への応用」 田中真人 (産業技術総合研究所)	67
「導電性高分子薄膜の最表面分子軌道の観測」 鈴木雄一郎 (千葉大学院融合科学研究科)	68
「クラウンエーテルの電子構造：分子-基板間相互作用による立体構造変化の観測」 細貝拓也 (千葉大学院融合科学研究科)	69
「PEEM による HOPG 基板上のペンタセン薄膜への加熱効果および有機 FET の観測」 塩野入正和 (千葉大学院融合科学研究科)	70
「有機分子ナノ集合体の電子構造：軌道間相互作用の直接検出」 解良聡 (千葉大学院融合科学研究科)	71
「フッ化ペンタセンの電子状態と正孔-分子振動結合」 細海俊介 (千葉大学院融合科学研究科)	72
「多重散乱理論による角度分解紫外光電子分光の理論解析」 永松伸一 (千葉大学院融合科学研究科)	73
「紫外光電子分光法を用いた Bathocuproine (BCP)/金属界面の電子状態観測」 櫻井岳暁 (筑波大院数理物質科学研)	74
「軟 X 線吸収分光法を用いたシリコン-炭素自己組織化単分子膜の評価」 齋藤清範 (名大院理)	75
「電子-電子-イオンコインシデンス分光装置の開発とオージェ-光電子コインシデンス 分光による SiO ₂ /Si 薄膜の表面/界面の局所電子状態の研究」 垣内拓大 (総研大)	76
「PF 所内プロジェクト提案・BL13 における有機機能性薄膜・生体分子薄膜研究用 真空紫外・軟 X 線分光ラインの整備」 間瀬一彦 (KEK 物構研)	77
「海外の放射光施設 ALS」 近藤寛 (東京大学院理学系研究科)	91
「海外の有機薄膜研究 VSX ビームラインの紹介-BESSYII-」 解良聡 (千葉大学院工)	98
「海外の VSX ビームラインの紹介-MAX-lab-」 坂本一之 (千葉大学院総合科学研究科)	116
「有機固体・薄膜専用角度分解光電子分光ビームライン」 隅井良平 (名古屋大学院 UVSOR)	123
「PF 研究会に参加して」 坂本一之 (千葉大学院総合科学研究科)	130
「参加者リスト」	131

PF 研究会報告

「高輝度真空紫外・軟 X 線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開」

物構研・放射光科学第一研究系 間瀬一彦

平成 19 年 5 月 8 日（火）～ 9 日（水）の 2 日間、標記の PF 研究会が KEK 国際交流センターにて開催されました。この研究会は PF 懇談会表面化学ユーザーグループが中心となって開催したもので（提案代表者：馬場祐治氏（原子力機構）、共同提案者：奥平幸司氏（千葉大院融合）、吉信淳氏（東大物性研）、近藤寛氏（東大院理）、雨宮健太氏（物構研）、北島義典氏（物構研）、世話人：間瀬一彦（物構研））、グループメンバー数の倍以上の 85 名が参加して大盛況でした。参加者の内訳は、大学・公的研究機関職員 51 名、民間研究者 10 名、ポスドク 8 名、学生 16 名でした。民間研究者、若手、放射光ユーザー以外の研究者の参加が多かったことも今回の研究会の特徴の一つです。

有機分子や生体分子などソフトマター系の固体薄膜素子が近年急速に注目を集めております。有機系薄膜は柔軟、高機能、分子設計の多様性、低環境負荷性など多くの利点があるため、次世代デバイスとして注目を集めており、既に有機 EL デバイスとして使われているほか、有機 FET さらには DNA センサーや DNA チップなど様々な開発が行われています。しかし、これらの材料設計にあたっては、有機薄膜 / 金属界面の電子構造、薄膜の成長機構や配向性、表面拡散など解明しなければならない数多くの研究課題があります。

一方、真空紫外軟 X 線（VSX）放射光の分野では、高分解能角度分解紫外光電子分光、高分解能軟 X 線光電子分光、軟 X 線定在波法、光電子回折、分散型 XAFS、光電子顕微鏡、コインシデンス分光などの先進的な分析手法が開発されています。これらの手法は有機・生体分子薄膜の構造と電子状態、機能を明らかにするためには有力な手法ですが、国内には有機・生体分子薄膜を専門に研究できる高輝度 VSX 放射光ビームラインが現時点ではまったくありません。

そこで本研究会では、機能性有機・生体分子薄膜分野の研究者と VSX 放射光を利用する表面化学研究者にお集りいただき、最先端の研究成果を紹介していただくとともに、高輝度光源時代に対応した VSX 放射光利用機能性有機・生体分子薄膜研究の可能性を検討し、PF において専用アンジュレータービームラインを実現するための具体案を探究いたしました。

最初に提案代表者である馬場氏が研究会の趣旨説明を行ったあと、物構研の野村昌治主幹が、PF の現状と今後の整備計画について説明しました。PF では先端的な研究を行うことを目標として、増強された直線部を利用したアンジュレータービームラインの整備計画を進めていることが紹介されました。

基調講演（40 分）は VSX 放射光を利用した有機薄膜研究の第一人者である関一彦先生（名大院理）、上野信雄先生（千葉大院融合）にお願いしました。この研究分野の最先端の現状を基礎から丁寧に説明していただいたことで、この分野の重要性と魅力、将来性に対する理解を深めることができました。また、依頼講演（25 分）は VSX 放射光を使わない有機薄膜・生体分子研究分野で先端的な研究をされている竹谷純一氏（阪

大院理), 岩佐義宏氏(東北大金研), 加藤浩之氏(理研), 多田博一氏(阪大基礎工), 木口学氏(北大院理), Sadowski 氏(東北大金研), 澤博氏(物構研), 境誠司氏(原子力機構), 高橋修氏(広大院理)にお願いしました。VSX 放射光を用いない機能性有機・生体分子薄膜研究の最先端をじっくりご説明いただいたことで, 今後の VSX 放射光利用有機・生体薄膜研究のあり方を模索するうえで大変勉強になったと思います。また, VSX 放射光を利用した研究をされている方々(遠藤理氏(農工大工), 坂本一之氏(千葉大院融合), 島田敏宏氏(東大院理), 吉信氏, 石井久夫氏(千葉大先進), 金井要氏(名大院理), 近藤氏, 雨宮氏, 馬場氏, 和田真一氏(広大院理), 間瀬, 奥平氏)には, 現在進めている VSX 放射光を利用した有機・生体分子薄膜研究の現状と展望を一般講演(15分)で簡潔に紹介していただきました。放射光ユーザー以外の研究者の方々にも, VSX 利用研究の魅力を十分に伝えるものでした。また, 1 日目の夕方に 100 分のポスターセッションを設け, 学生さんや若手研究者の方々にポスター発表(14件)を行っていただきました。活発な議論があちこちで盛り上がり, ディスカッションを一層深めることができました。

1 日目の夜の懇親会は一般 38 名, ポスドク 6 名, 学生 10 名が参加し, 非常に盛況でした。懇親会後の PF の見学ツアーにも十数名の参加者があり, 機能性有機・生体分子薄膜研究分野における PF への熱い期待を感じました。

2 日目の最後に「PF BL-13 プロジェクト」というセッションを設け, PF 2.5 GeV リングの BL-13 に機能性有機・生体分子薄膜研究専用ビームラインを建設するプロジェクト提案を紹介しました。現在, BL-13 にはマルチポールウィグラーが設置されていて, VSX ユーザーと X ユーザーがタイムシェアして利用しておりますが, ここに高分解能高フラックス VSX アンジュレータービームラインを建設して, 先進的な機能性有機・生体分子薄膜研究を推進しようという計画です。また, 近藤氏, 解良聡氏(千葉大院融合), 坂本氏には ALS, BESSY II, MAX-Lab など海外の VSX 放射光施設における有機薄膜研究の現状について説明していただき, 隅井良平氏(名大院理・UVSOR)には UVSOR の有機固体・薄膜専用角度分解光電子分光ビームライン BL8B2 を紹介していただきました。外国での VSX 放射光利用有機薄膜研究の活況を伺って, 日本の BL-13 プロジェクトの実現の緊急性を強く認識いたしました。まとめにおいて, 今後も BL-13 プロジェクトの実現に向けて, 研究会企画, セミナーの開催, 外部予算獲得への努力を行ってゆくことが決まりました。

本研究会のプログラムと要旨は URL <http://pfwww.kek.jp/pf-seminar/youkihakumaku.html> に掲載されておりますので, ご参照ください。近く KEK プロシーディングスとしても発行いたします。また, 以下に坂本氏による研究会報告も掲載されておりますので併せて参照ください。本研究会で発表された資料の PDF ファイルは研究会参加者, PF スタッフ, 表面化学ユーザーグループメンバー限定で公開しております。関心のある方は是非, 表面化学ユーザーグループに入会ください。最後になりましたが, 本研究会において講演していただいたすべての方々, 特に基調講演者, 依頼講演者の方々に感謝いたします。また, 本研究会の準備と受付を引き受けてくださった秘書の皆さんに感謝いたします。



図の説明：研究会の光景

プログラム

5月8日(火)

13:30-13:35 趣旨説明 馬場祐治(原子力機構)(5分)

13:35-13:45 「PFの現状と今後の整備計画」 野村昌治(KEK物構研、主幹)(10分)

セッション1 有機薄膜の電子状態1 座長:吉信 淳(東大物性研)

13:45-14:25 (基調講演)「高エネルギー分光で見た有機薄膜とその界面」 関 一彦(名大院理)

14:25-14:40 「固体表面上の有機極薄膜」 遠藤 理(農工大工)

14:40-14:55 「有機分子単層膜の電子状態」 坂本一之(千葉大工)

14:55-15:10 「有機半導体の電子構造 - 格子振動とスピンに関連して」 島田敏宏(東大院理)

15:10-15:25 休憩(15分)

セッション2 有機デバイスの機能評価と制御 座長:奥平幸司(千葉大工)

15:25-15:50 (依頼講演)「薄膜状有機単結晶の高移動度トランジスタ」 竹谷純一(阪大院理)

15:50-16:15 (依頼講演)「FET構造を用いた有機/有機、有機/無機ヘテロ界面機能の探索」
岩佐義宏(東北大金研)

16:15~17:55 ポスターセッション(100分) ポスターセッション発表リスト ポスター配置図

18:00~20:00 懇親会(くらんべりい)

20:10-21:10 PFの見学(希望者のみ)

5月9日(水)

セッション3 有機薄膜の電子状態2 座長:坂本一之(千葉大工)

09:00-09:40 (基調講演)「精密な電子分光法による有機薄膜研究の最前線」 上野信雄(千葉大工)

09:40-09:55 「Si表面に吸着した有機単分子層へのドーピング:UPSによる実験」 吉信 淳(東大物性研)

09:55-10:10 「有機エレクトロニクス界面評価法としての光電子収量分光」
石井久夫(千葉大先進科学研究教育セ)

10:10-10:25 「高エネルギー分光を用いたイオン液体の電子構造の研究」 金井 要(名大院理)

10:25-10:40 休憩(15分)

セッション4 有機薄膜研究のフロンティア 座長:近藤 寛(東大院理)

10:40-11:05 (依頼講演)「共鳴光電子分光によるDNAの電子状態計測」 加藤浩之(理研)

11:05-11:30 (依頼講演)「有機スピンバルブ素子の作製」 多田博一(阪大基礎工)

11:30-11:55 (依頼講演)「金属電極に架橋した単分子の電気伝導」 木口 学(北大院理)

11:55-12:20 (依頼講演)「LEEM/PEEM investigations of the nucleation and growth of thin organic film」
Sadowski(東北大学金研)

12:20-13:20 昼食(1時間)

セッション5 有機薄膜の構造と物性 座長:間瀬一彦(KEK物構研)

13:20-13:35 「軟X線内殻分光を用いた有機単分子膜ナノ構造解析」 近藤 寛(東大院理)

13:35-13:50 「三次元XAFS法を用いた有機薄膜研究の可能性」 雨宮健太(KEK物構研)

13:50-14:05 「軟X線放射光を用いた有機・生体分子薄膜の物性評価とナノ構造解析」
馬場祐治(原子力機構)

14:05-14:30 (依頼講演)「低次元分子性伝導体における隠れた秩序変数とフラストレーション」
澤 博(KEK物構研)

14:30-14:55 (依頼講演)「フラーレン-コバルト薄膜のスピン依存伝導と構造」 境 誠司(原子力機構)

14:55-15:10 休憩(15分)

セッション6 有機薄膜の放射光誘起反応 座長:雨宮健太(KEK物構研)

15:10-15:25 「有機薄膜の内殻励起によるイオン性および中性脱離反応」 和田真一(広大院理)

15:25-15:40 「高輝度軟X線放射光と高分解能コインシデンス分光を用いた機能性有機・生体分子薄膜の内殻励起、オージェ、イオン脱離研究」 間瀬一彦(KEK物構研)

15:40-15:55 「軟X線内殻分光を用いたフッ素系有機分子薄膜のイオン脱離反応」 奥平幸司(千葉大工)

15:55-16:20 (依頼講演)「内殻励起化学反応に対する理論計算」 高橋 修(広大院理)

セッション7 PF-BL13プロジェクト 座長:馬場祐治(原子力機構)

16:20-16:30 「PF-BL13プロジェクトの紹介」 間瀬一彦(KEK物構研)

16:30-17:00 パネルディスカッション

17:00-17:05 「まとめ」 間瀬一彦(KEK物構研)

17:05-17:10 「おわりに」 馬場祐治(原子力機構)

17:20-18:20 PFの見学(希望者のみ)

ポスターセッション

- P-01 「真空蒸着での Au(111)表面のチオフェンの吸着反応」 佐古恵理香 (KEK-PF)
- P-02 「ペンタセン薄膜の構造と電子構造」 吉田 弘幸 (京都大学化学研究所)
- P-03 「軟 X 線領域の放射光を用いた光電子顕微鏡による化学結合状態マッピング」
平尾法恵 (原子力エンジニアリング (株))
- P-04 「金と S を含むアミノ酸および S 化合物の金属-分子界面結合状態の解明」
本田充紀 (日本原子力研究開発機構)
- P-05 「偏光変調アンジュレータを用いた真空紫外円二色性システム構築とアミノ酸薄膜への応用」
田中真人 (産業技術総合研究所)
- P-06 「導電性高分子薄膜の最表面分子軌道の観測」 鈴木雄一郎 (千葉大学大学院融合科学研究科)
- P-07 「クラウンエーテルの電子構造：分子-基板間相互作用による立体構造変化の観測」
細貝拓也 (千葉大学大学院自然科学研究科)
- P-08 「PEEM による HOPG 基板上的ペンタセン薄膜への加熱効果および有機 FET の観測」
塩野入正和 (千葉大学大学院融合科学研究科)
- P-09 「有機分子ナノ集合体の電子構造：軌道間相互作用の直接検出」 解良聡 (千葉大学大学院融合科学研究科)
- P-10 「フッ化ペンタセンの電子状態と正孔-分子振動結合」 細海俊介 (千葉大学大学院自然科学研究科)
- P-11 「多重散乱理論による角度分解紫外光電子分光の理論解析」 永松伸一 (千葉大学大学院融合科学研究科)
- P-12 「紫外光電子分光法を用いた Bathocuproine (BCP)/金属界面の電子状態観測」
櫻井岳暁 (筑波大学大学院数理物質科学研究科)
- P-13 「軟 X 線吸収分光法を用いたシリコン-炭素自己組織化単分子膜の評価」
齋藤清範 (名古屋大学大学院理学研究科)
- P-14 「電子-電子-イオンコインシデンス分光装置の開発とオージェ-光電子コインシデンス分光による
SiO₂/Si 薄膜の表面/界面の局所電子状態の研究」
垣内拓大 (総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻)

PF研究会

「高輝度真空紫外・軟X線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開」

2007年5月8日(火)、9日(水)

開催主旨

有機分子や生体分子などソフトマター系の固体薄膜素子が近年急速に衆目を集めています。有機系薄膜は柔軟性、高品質性、分子設計の多様性など多くの利点があるため、次世代デバイスとして注目を集めており、既に有機ELデバイスとして使われているほか、有機FETさらにはDNAセンサーやDNAチップなど様々な開発が行われています。しかし、これらの材料設計に当たっては、有機薄膜 / 金属界面の電子構造、薄膜の成長機構や配向性、表面拡散、劣化過程(照射効果)など解明しなければならない数多くの研究課題があります。

一方、真空紫外・軟X線放射光の分野では、高分解能光電子分光法、X線定在波法、コインシデンス分光法、分散型XAFS、光電子顕微鏡などの先進的な分析手法が開発されています。これらの手法は有機・生体分子薄膜の構造と機能を明らかにするためには有力な手法と考えられますが、国内には有機・生体分子薄膜を専門に測定する高輝度真空紫外・軟X線放射光ビームラインがほとんどないのが現状です。

そこで本研究会では、真空紫外・軟X線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の現状を議論するとともに、**今後、高輝度真空紫外・軟X線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究をどう発展させていくかについて議論したいと考えています。**

提案者：PF懇談会表面化学ユーザーグループ

馬場祐治(原子力機構)、奥平幸司(千葉大学工学部)、吉信 淳(東京大学物性研究所)、近藤 寛(東京大学スペクトル化学研究センター)、雨宮健太(KEK物構研PF)、北島義典(KEK物構研PF)

世話人：間瀬一彦(KEK物構研PF)

機能性有機・生体分子薄膜： シリコンや金属などの「硬い」無機材料・デバイスに代わる次世代のデバイス

有機デバイスの特徴：

- ・軽い、フレキシブル、薄膜化容易、資源豊富、環境に優しい
- ・多彩な分子、多様な機能
- ・ボトムアップ方式によるデバイス構築が可能
- ・試料作成が容易(スピコート、自己組織化、インクジェット印刷、etc.)

有機・生体分子デバイスの例

液晶

有機ELデバイス

有機FET、光メモリー材料、フレキシブルディスプレイ

電子材料(導電、キャパシター、絶縁など)

センサー(ガス、バイオ、湿度、温度、DNAなど)

バイオチップ、DNAチップ

有機太陽電池

先進複合材料、傾斜材料、超高強度材料

エネルギー変換素子(光起電力、蓄電)

高効率・高選択分離膜

医歯学用材料(医療用分子膜など)

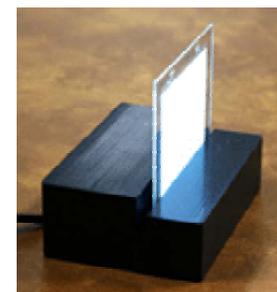
有機デバイス研究会HP

<http://www.hamatech.or.jp/device/trad.htm>

から引用(一部改変)



フレキシブルディスプレイ



有機ELデバイス

液晶



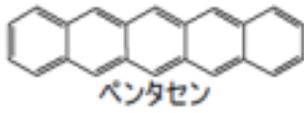
有機電界発光素子



色素増感太陽電池

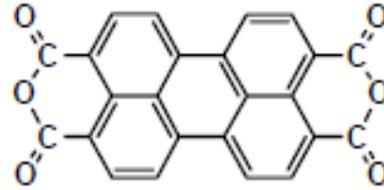


間瀬さん提供



ペンタセン

P型半導体の代表

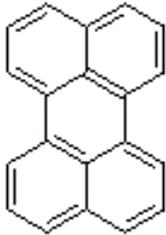


PTCDA

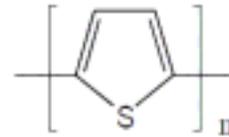
有機半導体の代表

Polyperynaphthaleneの合成

perylene-3,4,9,10-tetra-carboxylic-dianhydride

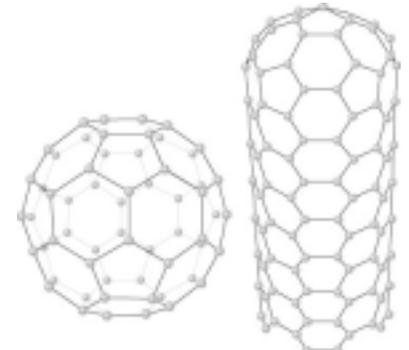


Perylene

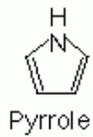


polythiophene

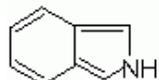
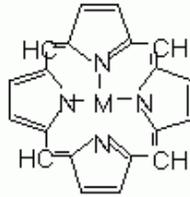
PT



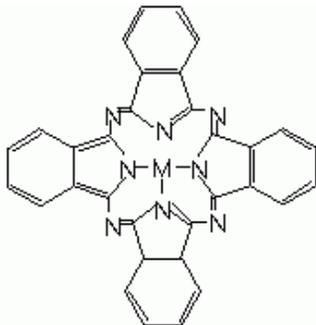
フラーレンC₆₀, ナノチューブ



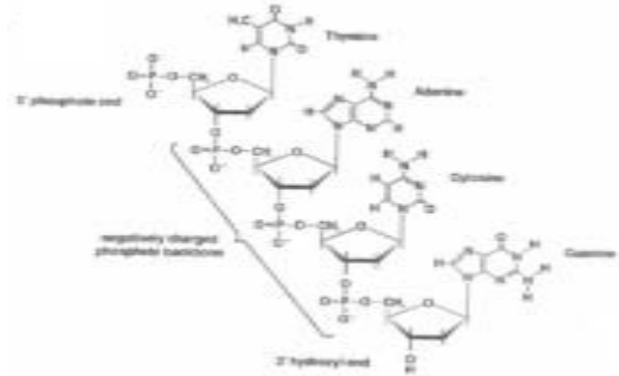
Pyrrole



Isoindole



Tetrabenzoazaporphyrine
Phthalocyanine



DNA

有機デバイスに使われる分子の例

有機デバイスの問題点

耐久性に乏しい

熱に弱い、光・放射線照射に弱い、劣化早い、
マイクロパターンの作成が難しい(拡散が速い)

基礎研究として必要な研究

電子構造(バンド構造、非占有軌道、内殻軌道)

界面電子構造(金属-有機分子界面、無機-有機界面、有機-有機界面)

積層構造(単層・多層膜の配向性、自己組織化)

表面拡散(モルフォロジー、元素分布、化学結合状態分布)

劣化過程、光・放射線照射効果

真空紫外・軟X線領域の放射光を用いた有機薄膜の解析手法

手法

(角度分解)光電子分光法

光電子回折 (ARPES)

X線発光分光法

共鳴光電子分光・共鳴オージェ電子分光

X線吸収分光法 (NEXAFS)

磁気円二色性 (MCD)

X線定在波法

分散型XAFS (K.Amemiya et al.)

コインシデンス分光法 (K.Mase et al.)

光電子顕微鏡 (PEEM)

光刺激脱離 (PSD)

etc.

得られる主な情報

化学結合状態、価電子帯電子構造

表面結晶構造

部分状態密度

部分状態密度

電子構造 (非占軌道)、分子配向

磁気構造

結晶構造

高速NEXAFS

表面ダイナミクス、化学結合

ナノ構造

表面ダイナミクス

有機薄膜の解析手法として真空紫外・軟X線領域の放射光を用いた分光法は最も適した手法のひとつである。

しかし・・・

問題点1

有機・生体分子を使った実験は嫌われる？(超高真空での実験にはなじまない？)

問題点2

有機・生体分子薄膜を専門に測定する高輝度真空紫外・軟X線放射光ビームラインがほとんどない。

cf. UV-SOR BL-4B, BL-8B2

SPring-8 BL-17SU

HiSOR BL-3, BL-13

PF BL-7A, BL-8A, BL-11A, BL-11B, BL-13C, BL-27A

(これらの多くは、Bending Magnet、装置持込、Siなど無機優先？)

そこで

- 1) (放射光に限らず)機能性有機・生体分子薄膜の研究の最前線についてのご講演。
- 2) 真空紫外・軟X線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の現状の紹介。
- 3) 高輝度真空紫外・軟X線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究を、今後どのように発展させていくかについて議論する。

5月8日(火)

13:30-13:35 趣旨説明 馬場祐治(原子力機構)(5分)

13:35-13:45 「PFの現状と今後の整備計画」野村昌治(KEK物構研、主幹)(10分)

セッション1 有機薄膜の電子状態1 座長:吉信 淳(東大物性研)

13:45-14:25 (基調講演)「高エネルギー分光で見た有機薄膜とその界面」関 一彦(名大院理)

14:25-14:40 「固体表面上の有機極薄膜」遠藤 理(農工大工)

14:40-14:55 「有機分子単層膜の電子状態」坂本一之(千葉大工)

14:55-15:10 「有機半導体の電子構造 - 格子振動とスピンに関連して」島田敏宏(東大院理)

15:10-15:25 休憩(15分)

セッション2 有機デバイスの機能評価と制御 座長:奥平幸司(千葉大工)

15:25-15:50 (依頼講演)「薄膜状有機単結晶の高移動度トランジスタ」竹谷純一(阪大院理)

15:50-16:15 (依頼講演)「FET構造を用いた有機/有機、有機/無機ヘテロ界面機能の探索」岩佐義宏(東北大金研)

16:15 ~ 17:55 ポスターセッション(100分)

18:00 ~ 20:00 懇親会(くらんべりい)

20:10-21:10 PFの見学(希望者のみ)

5月9日(水)

セッション3 有機薄膜の電子状態2 座長:坂本一之(千葉大工)

- 09:00-09:40 (基調講演)「精密な電子分光法による有機薄膜研究の最前線」 上野信雄(千葉大工)
- 09:40-09:55 「Si表面に吸着した有機単分子層へのドーピング:UPSによる実験」 吉信 淳(東大物性研)
- 09:55-10:10 「有機エレクトロニクス界面評価法としての光電子収量分光」 石井久夫(千葉大先進科学研究教育セ)
- 10:10-10:25 「高エネルギー分光を用いたイオン液体の電子構造の研究」 金井 要(名大院理)

セッション4 有機薄膜研究のフロンティア 座長:近藤 寛(東大院理)

- 10:40-11:05 (依頼講演)「共鳴光電子分光によるDNAの電子状態計測」 加藤浩之(理研)
- 11:05-11:30 (依頼講演)「分子エレクトロニクスにおける界面の機能と制御」 多田博一(阪大基礎工)
- 11:30-11:55 (依頼講演)「金属電極に架橋した単分子の電気伝導」 木口 学(北大院理)
- 11:55-12:20 (依頼講演)「LEEM/PEEM investigations of the nucleation and growth of thin organic film」 Sadowski(東北大学金研)

セッション5 有機薄膜の構造と物性 座長:間瀬一彦(KEK物構研)

- 13:20-13:35 「軟X線内殻分光を用いた有機単分子膜ナノ構造解析」 近藤 寛(東大院理)
- 13:35-13:50 「三次元XAFS法を用いた有機薄膜研究の可能性」 雨宮健太(KEK物構研)
- 13:50-14:05 「軟X線放射光を用いた有機・生体分子薄膜の物性評価とナノ構造解析」 馬場祐治(原子力機構)
- 14:05-14:30 (依頼講演)「低次元分子性伝導体における隠れた秩序変数とフラストレーション」 澤 博(KEK物構研)
- 14:30-14:55 (依頼講演)「フラーレン-コバルト薄膜のスピン依存伝導と構造」 境 誠司(原子力機構)

セッション6 有機薄膜の放射光誘起反応 座長:雨宮健太(KEK物構研)

- 15:10-15:25 「有機薄膜の内殻励起によるイオン性および中性脱離反応」 和田真一(広大院理)
- 15:25-15:40 「高輝度軟X線放射光と高分解能コインシデンス分光を用いた機能性有機・生体分子薄膜の内殻励起、オージェ、イオン脱離研究」 間瀬一彦(KEK物構研)
- 15:40-15:55 「軟X線内殻分光を用いたフッ素系有機分子薄膜のイオン脱離反応」 奥平幸司(千葉大工)
- 15:55-16:20 (依頼講演)「内殻励起化学反応に対する理論計算」 高橋 修(広大院理)

セッション7 PF-BL13プロジェクト 座長:馬場祐治(原子力機構)

- 16:20-16:30 「PF-BL13プロジェクトの紹介」 間瀬一彦(KEK物構研)
- 16:30-17:00 パネルディスカッション
- 17:00-17:05 「まとめ」 間瀬一彦(KEK物構研)

17:05-17:10 「おわりに」 馬場祐治(原子力機構)

17:20-18:20 PFの見学(希望者のみ)

PFの現状と今後の整備計画

放射光科学第一研究系主幹

野村 昌治

ID BL strategy

Medium (~5m) and long (9m) straights

- 5 for VUV/SX, among 7
BL-2, 13, 16, 19, 28
- Full use of elongated straight
- Solve the hybrid problem; dedicate to U
- One application-specific, one semi-specific or rather versatile branch in a BL

Short (~1m) straights

- Newly constructed 4 straights
- Dedicated for (soft) X-ray experiments

Renewal of Beamlines

ID-BL /Bend

FY	建設	閉鎖
2002	NW12A	
2003	<i>BL-5A</i>	<u><i>BL-28A, 28B</i></u>
2004	<u><i>BL-28A</i></u>	BL-17A, <u>17B</u> , 17C, 18B
2005	<i>BL-17A, 18B, NW14A, NW10A</i>	<u>BL-12B</u> , 10B, 6B, 6C
2006	<u><i>BL-28B, 3A</i></u> , 6C	<i>BL-16A, 3A</i>
2007	<u><i>BL-16A</i></u>	<u><i>BL-16B</i></u>
2008	<i>NE3A</i>	<i>NE3A</i>
未定	<i>(BL-1A, BL-13, NE1)</i>	左記関連BL

Dedicated Use of BL-28 for ARPES

2004

Until June, 2004

28A: circularly polarized VUV/SX; MCD, NCD... 30~250 eV

28B: circularly polarized X-ray; MCD... 2~10keV

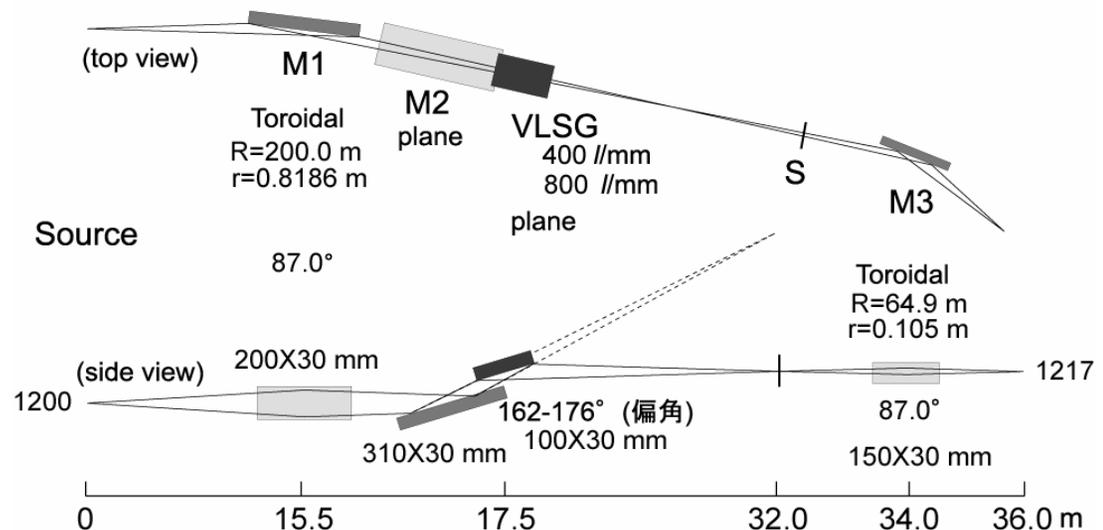
A dedicated beamline for **high energy-resolution ARPES/PES** constructed at BL-28 to study nano-material science.

Source: EU ($\lambda_u=16\text{mm}$, $N=12$,
 $B_x=1\text{T}$, $B_y=0.12\text{T}$)
to be replaced

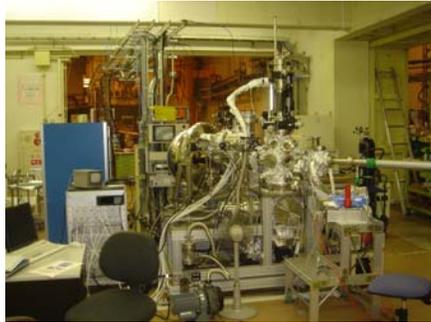
Optics: variable deviation
angle varied line spacing
plane grating

Flux: $\geq 10^{12}\text{ph/s}$

BL-28 layout



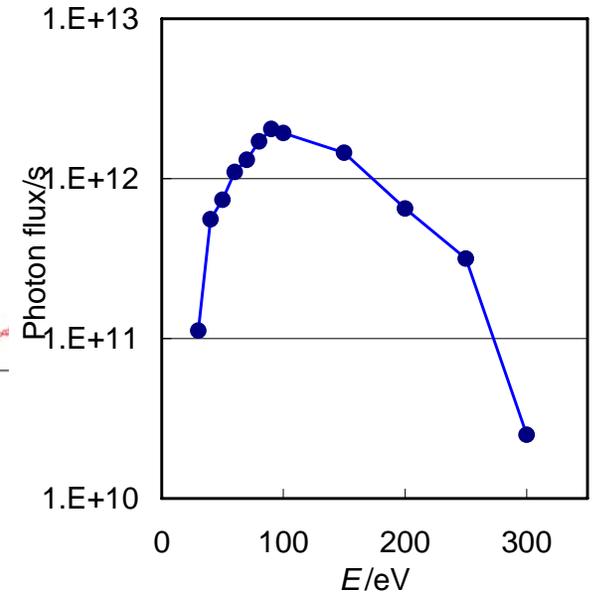
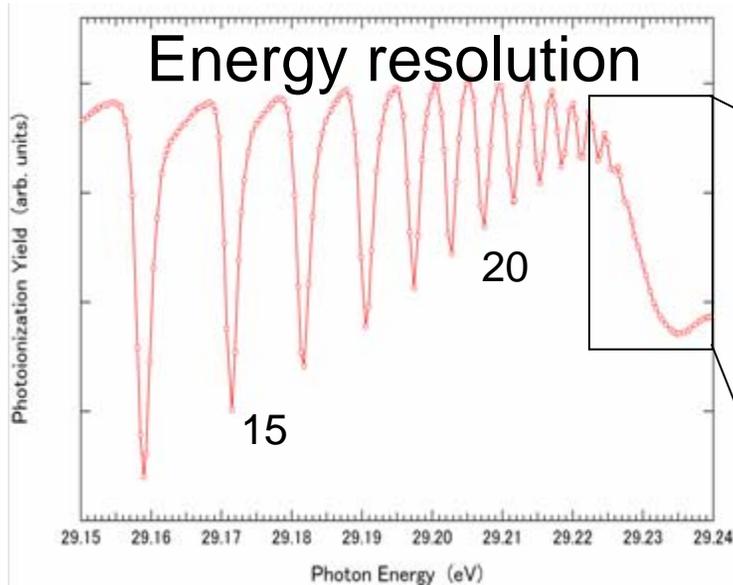
High-resolution ARPES beam line : BL-28A



Commission: Oct. 2004 -
Open for users: Apr. 2006



Ar 3s \rightarrow np



$E / \Delta E > 30,000$

$250\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$

Now constructing the second branch

$I \sim 10^{12}$ photons/sec @ 100eV

A new BL-16 soft X-ray spectroscopic variable-polarization with a fast polarization switching system

FAST SWITCHING OF POLARIZATION

XMCD (soft X-ray magnetic circular dichroism)

Nano-scale magnets

Strongly correlated electron system

XNCD (soft X-ray natural circular dichroism)

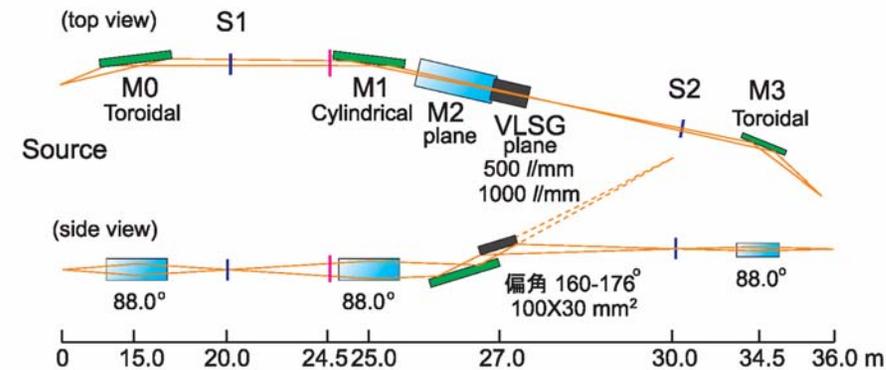
Chiral molecules, biomolecules

VARIABLE POLARIZATION

SPPD (spin polarized photoemission diffraction)

PEEM (photoelectron emission microscope)

Atomic & molecular science with CD

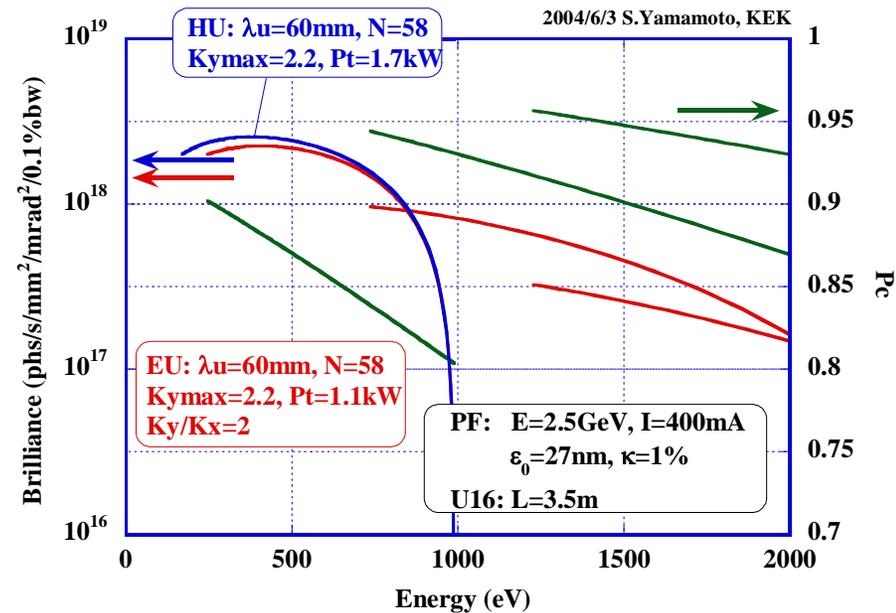
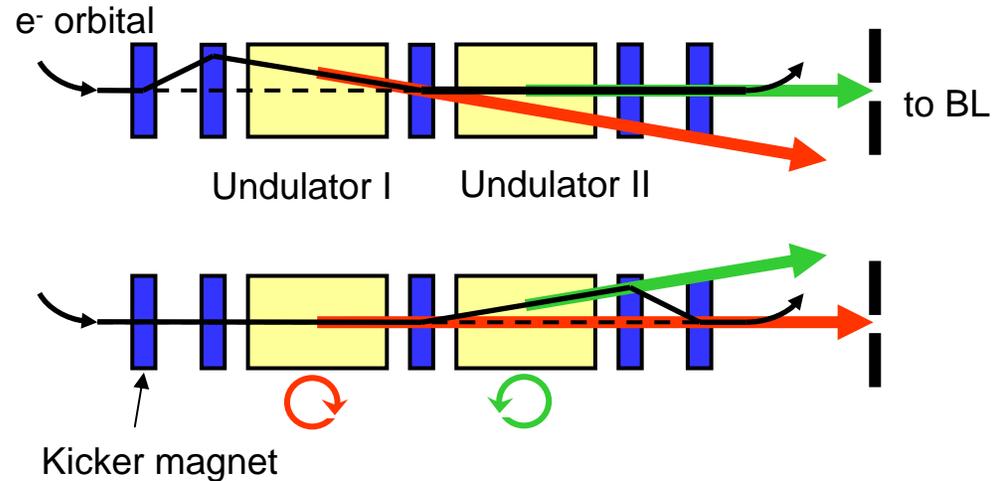


$h\nu$: 200-1200 eV

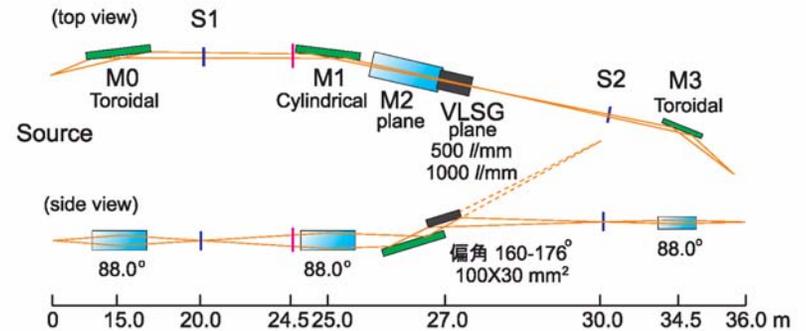
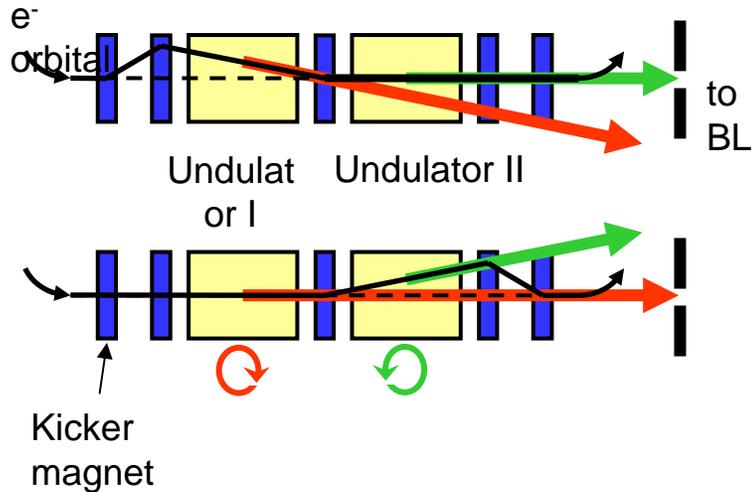
Photon flux: 10^{12} photons/s with $E/\Delta E=3000$

$E/\Delta E$: 10^4 at 400 eV

Twin APPLE II type undulators



新BL-16



要素	予算措置	設置
ビームライン	2006～2007	2007夏予定
ID(1)	2006	} 2008.3予定
IDダクト、設置	2007	
キッカー	2007	
ID(2)		

Perspective of ISAC Since 3-2006 Meeting

- ISAC now acknowledges and strongly supports the management's strategy of developing hard x-ray beam lines on the AR and expanding the undulator-based SX beam lines on PF. This strategy takes advantage of the unique short-bunch capabilities of the AR for innovative x-ray science in the short time domain and the expansion capacity for undulators on PF and AR.
- ISAC recognizes the prioritization of SX at PF is addressing the concerns raised earlier about the VUV/SX community and its access to cutting edge resources. PF is encouraged to make this role a more visible part of its overall mission and identity – at minimum this global strategy should be considered by the Japanese science community.
- ISAC supports the efforts towards prioritization, consolidation and reduction in the number of operational stations on PF and AR. More effort in this direction is strongly needed with the involvement of the planned ISAC subcommittees.

Renewal of Beamlines

ID-BL /Bend

	含外部資金	内部資金
VSX	BL-28B('06)	BL-28A('04)、 BL-16A('07)
X-ray	BL-5A('03)、 BL-17A('05)、 NW14A('05)、 NW10A('05)、 NE3A('08)	NW12A('02) BL-3A('05)

BL-13の利用

- 製薬会社のBL: BL-13をVSXで活用することも考慮し、NE3とした。
- BL-13Aについては回折、核共鳴を組み合わせてNE1で展開することを検討中。
Compton→*SPring-8*、*MCD*→*BL-16*
- BL-13Bについては既存XAFS-BL群の中で展開することを検討中。
- どういった研究環境(光源、BL、装置、運営)を整備することで、新たな飛躍を出来るか？
- 何を支柱とするか？
- どうやって実現していくか？

高エネルギー分光で見た有機薄膜とその界面

名大院理 関 一彦

1. はじめに： 昨年に真空協会のシンポジウムに招かれ、有機エレクトロニクス関連界面の話をして頂いたが、我が国の赤松秀雄・井口洋夫博士などにより、世界数カ所での有機半導体・伝導体の研究が始まって半世紀たち、超高真空の「嫌われもの」だった有機物質が漸く試料として真空や表面科学の分野でも市民権を得たとの感慨があった。我々が分子研 UVSOR に 1982-86 の5年をかけて、当時世界にも例の少ない有機固体専用角度分解光電子分光ビームライン 8B2 を建設した大きな動機は、「他では邪魔者と嫌われて測らせて貰えないのなら、自分達で作るしかない」という思いに駆られてのことだったが、「有機と超高真空」の適合性にはやはり不安があった。幸い、途中 1983 年にドイツ・ハンブルグ、HASLAB の故 E.E. Koch 博士のもとに留学し、第一世代光源ながら、世界唯一の放射光利用有機用角度分解光電子分光ビームラインで実験し、角度分解測定の有効性を体得すると共に、「試料作成と測定を分離すれば真空に関しては大丈夫」という確信を得た。私と入替わりに、既に共同研究していた千葉大の上野さんも同じグループに来られ、帰国後、一緒にこの分野を推進した。私の次の転機は広島大学に移り、太田俊明先生や横山利彦さんたちに、軟X線吸収分光(NEXAFS)など、放射光の幅広い手法を教えて貰ったことであり、種々の手法の組合せで漸く実体が見えてくる、表面科学の面白さと難しさを学んだ。その後、この二手法を中心に放射光を用いた有機薄膜・界面研究を行ってきたが、放射光の世界では、最近X線発光分光、X線定在波、遠赤外分光等、新手法により、さらに深い理解が得られ始めている。ここでは自分たちの研究を軸に、電子機能性有機物質を中心に、放射光を含めた高エネルギー分光の諸手法によって、どのような研究が興味深いのか、考えてみたい。

2. 有機薄膜と界面の構造と電子構造： 近年の有機電子デバイスの多くでは、層構造をとる有機薄膜が電極や絶縁体と接する形をとることが多い。このような系では、薄膜作成法、膜の形成過程、膜中での分子配列、膜と他の固体の接する界面などが重要な要因となり、それを研究する手法にも、微量の膜試料や界面を調べ得る高感度、表面界面選択性が求められる。

現在薄膜作成法として、小分子では真空蒸着が、高分子では溶液からのスピンコーティングやインクジェットが主に用いられている。真空蒸着は種々の表面科学的手法とのマッチングが良い。放射光の利用として、膜における分子配向を偏光 NEXAFS で調べるのは標準的手法となり、面内配向についても、偏光 NEXAFS の他、角度分解光電子分光の理論計算との対比、X線回折などによる研究が行われている。最近では蒸着膜の形成過程をリアルタイムで光電子顕微鏡や NEXAFS 顕微鏡で見るといった研究も行われている [1]。また界面における基板と分子の距離を測る手法としては、X線光電子回折 [2] やX線定在波[3,4] が考えられ、最近後者の研究が盛んに行われるようになってきた[5,6]。今後構造面では、高分子膜の結晶性・分子配列、非晶質・液晶性有機半導体の構造モデル、ドーブした材料におけるドーパントの分散状態などの解明が大きな問題である。高分子多層膜では、層間の界面粗さを放射光を用いたX線反射で調べる研究も始まっている[7]。

膜や界面の電子構造を決定することは、電子デバイスなど、電子・光機能性を追求する応用での中心課題であり、また有機分子内に局在した電子系と、非局在化した金属や半導体の電子系が、多くの場合、ファン・デル・ワールス相互作用を通じた接触という「曖昧な結合」でどう結びつくかは、基礎学術的にも興味深い。理論計算でも従来の標準的方法であった密度汎関数法はファン・デル・ワールス相互作用を扱うのは得意でなく、手法の改良を要する。しかも、最近と同じ有機物質と基板の組み合わせでも、分子配列などの構造的要因で電子構造がかなり変わり得ることが分かってきたので[8]、このような要因についての知見も重要である。また、有機界面では、界面を作る両層の間での相互拡散や反応といった問題もあり、注意を要する[9, 10]。

有機固体の電子構造を決める諸手法については、最近の我々の総説を御覧頂きたい [11]。放射光を用いた電子構造研究は、被占準位では光電子分光で行え、高

秩序膜と高分解能角度分解測定との組み合わせにより、エネルギーバンド分散も含めた詳細な研究が可能である。最近では金属単結晶と有機分子第一層が作る界面準位の形成やそのバンド分散も観測されるようになってきた。Cu(110) 面上のペンタセンの例を図 1 に示す [12]。放射光を用いれば、垂直放出を用いて基板に垂直な方向のバンド分散を調べられるので、メリットは大きい。また、千葉大グループが実現した尖鋭で振動構造を示すスペクトルでは、振動と正孔の結合や、線幅からの正孔寿命推定なども可能になっている[13,14]。

実際に有機デバイスで用いられる有機膜は更に厚い数十 nm 程度のことも多い。このような系は伝統的な表面科学分野では主対象ではなかったが、電子工学的立場からは、ドーピング、バンドの曲がり、フェルミ準位一致などの重要な問題がある。ドーピングについては我々を含めた光電子分光・ケルビン法による系統的研究により、(1) 十分精製できる系、(2)

残留不純物がドーパントとして働く系、(3) 雰囲気気体がドーパントとして働く場合、(4) 意図的ドーパントを加えた場合、(5) 有機トランジスターでの電位印加によるドーピング、と多彩なケースが分かってきた [15]。これらを通じ、無機半導体とある程度共通の枠組みでドーピングやバンドの曲がりが一元的に理解できることが分かった一方、超高真空下の実験と、大気や封止気体下で働く実デバイスの違いに注意すべきことも明らかとなった。この種の主題は、帯電の問題のある光電子分光だけでは十分に研究できず、ケルビン法 [16] や、最近我々が発展させてきた光電子収量分光(PYS) [17, 18]等の手法との併用が有効である。また、接触面からの距離によって電子準位のエネルギーが変わる機構として、無機半導体で普通考えられる、ドーパントのイオン化による空間電荷発生以外にも幾つかが考えられ、「バンドの曲がり」という言葉の定義と使用に、コミュニティとしての整理と統一が望まれる。

放射光を用いた被占準位電子構造のもう一つの手法として、元素選択性のある軟X線発光(SXE)分光も高分解能化されて有用になってきた。特にイオン性有機固体のような、光電子分光と孤立イオンの計算だけでは電子構造が追いきれないような系で有効である。最近金井らが行ったイオン液体の研究 [19]では、正負イオンの各々にしか存在しない元素の発光端で X 線発光スペクトルを測定することで、光電子スペクトルでは困難な正負イオンの寄与の区別が容易に行えている(金井の講演参照)。

空準位構造を放射光で調べる手法としては軟X線吸収(NEXAFS)と定始状態 (CIS)スペクトルがあるが、前者については、「単純で化学シフトの小さな内殻からの励起スペクトルは、励起した元素の関与する空準位の部分状態密度を直接反映するだろう」という期待に反し、内殻正孔の生成による内殻励起子効果が、おのこの異なる軌道パターンを持つ種々の空準位と非等価なサイトとの組み合わせに応じて大きく異なるため、「空準位電子構造を軟X線吸収スペクトルから直接得るのは困難」、「スペクトルの解釈には、内殻励起子効果を取り入れた計算が必要」ということが分かっている[20, 21]。例外的に、特定元素の原子が全て等価なときは、ある程度部分状態密度が反映されたスペクトルが得られることが、 C_{60} [22], 金属ポルフィリン[23]などで分かっている。また、電子注入による LUMO の充満での内殻吸収強度の低下[24] や、逆に電子が出ていくことによる HOMO への遷移の出現[25]といった、電子の充満状況の変化は、ある程度 NEXAFS でも追える。

一方、定始状態スペクトル (CIS) の実験は、20年以上前に DESY のグループで比較的単純な分子について行われたが [26]、その後系統的研究は少ないと思われる。またこの手法で調べられるのは、真空準位以上の空準位であり、電子電気特性に最も重要な働きをする最低空軌道(分子では LUMO)を調べることは多くの場合困難である。空準位探索には、逆光電子分光 (IPES) や、レーザー二光子光電子分光 (2PPE) [27]、走査トンネル分光 (STS) [28]

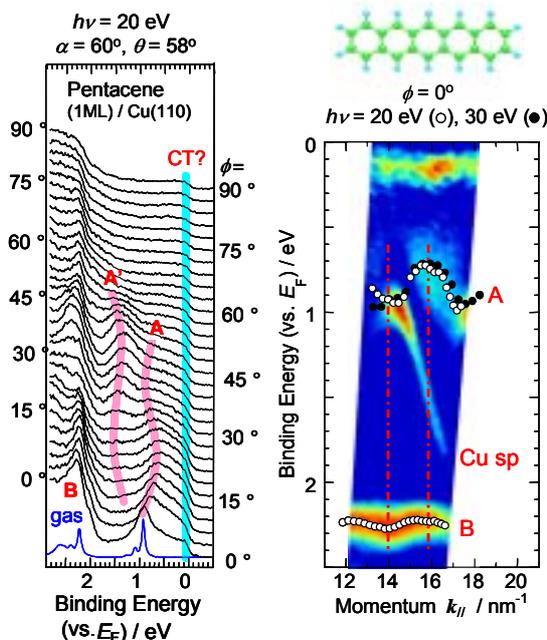


図 1 . Cu(110) 面上に堆積したペンタセン単分子層の角度分解 UPS スペクトル(左)と、求められたエネルギーバンド分散 (右)。

およびその変形である弾性電子放出顕微鏡(BEEM) [29] など、余分な電子を注入する手法の方が有効と思われる。例として、電子受容体テトラシアノナフトキノジメタン (TNAP)を黒鉛基板上に堆積したときの IPES スペクトルの厚さ依存性を図 2 に示す[30]。密度汎関数計算との比較および反射吸収赤外分光との比較より、一層目 (0.4 nm)では基板からの電子移動が起こって TNAP 負イオンが生じ、多層膜 (1 nm, 10 nm)では中性分子がこの上に堆積することが分かった。

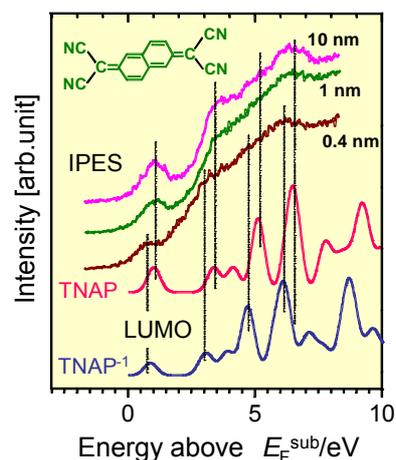


図2. グラファイト劈開面上に堆積した、種々の膜厚の TNAP 膜の逆光電子スペクトル (上3本の曲線) と、DFT 分子軌道計算による中性分子・TNAP 負イオンの空準位状態密度 (下2本の曲線)。

3 . 生体関連研究:放射光を用いた生体関連物質研究には、様々なスタンスがある。(1) 一つは生命現象そのものを追おうとする立場で、動的側面も含む酵素、膜などの構造解析などはこの例だろう。真空紫外・軟X線による研究が主対象とする電子的側面でこれに当たるのは、物質が電子を放出吸収する、呼吸に関連した酸化還元過程や、電子や励起エネルギーが移動していく光合成、視覚、さらに、放射線による損傷とその修復と言った過程が含まれよう。(2) 生命現象とは切り離して、生体関連物質を材料物質として見るのはこれと対極にある見方だろう。ナノ構造体を作るのに DNA を骨格として用いたり、生体から得られるチトクローム c_3 の大きな電気伝導度を追求するといった仕事はこれに当たる。(3) さらに、生命現象に関連した分析評価手段の開発がある。診断のためのチップ開発や、光電子顕微鏡・NEXAFS 顕微鏡による状態分析を兼ねたマッピングなどがこれに含まれよう。いずれの場合も、基本物質のきちんとした測定で足場を固め、さらに当該分野での生命科学のエキスパートとのタイアップ等により、分野の専門家も納得する試料作成を行い、対象の本質に切り込む大きな貢献を本気で目指すことが重要と思われる。生体というのは、自然界に現れるあらゆる現象を巧みに用いることで、素晴らしい効率性、柔軟性を実現している。電子と正孔で一応は理解できる酸化還元も、溶媒が関与し、ナマの正負電荷が周辺に存在する電解質溶液では色々なことが変わり、またプロトン化 [31]、水素結合など、これまでの有機材料では余り深く掘り下げられていなかったことについても足下を固める必要があると思われる。

4 . その他の話題、今後の展望

有機固体・薄膜における関連主題としては、光化学、放射線化学関連の主題があり、ドーピングへの利用も報告されている [32]。また低波数赤外～遠赤外光を用いた化学種の検出 [33]も有効であろう。この分野は、上記の問題も含め、まだまだ発展途上の分野であり、放射光を用いた諸種の研究の発展が期待される。

最後に、今後この種の系を調べる放射光ビームラインの建設に当たって考察する。今回提案されているものを含め、有機系試料の多様性を考えると、次のような要素を考えるのが有効ではないかと思われる。

- (1) 真空紫外～軟X線領域で光電子分光、軟X線吸収を同一試料で測定できること。軟X線では、C～F は必須であり、ホウ素や第三周期(Si, P, Cl) を含むことも望ましい。世界的にも炭素吸収端がきちんと測れるビームラインが多くないので、最初の焼出しなどから、0次光を光学素子にあてず、ガス放出にも注意して長時間をかけるなど、炭素の焼き付きを防止して十分な性能を出し、競争力を持つのが重要であろう。分解能が NEXAFS, UPS の高分解能化にマッチしたものであること。マイクロスポットが可能(顕微鏡的用途)が望ましいが、損傷は光子密度によるので、調節可能であることが必要。NEXAFS では各種の検出法が信頼度高くルーチンで行え、UPS では角度分解測定が方位角、面内角の両方で行えること。He 温度から単結晶のアニールなどが行える高温まで、できるだけ広い範囲での温度可変。
- (2) 試料作成系は測定系とは分け、できるだけ多様な自由度があり、使い易いこと。具体的には、次のような項目が考えられる:
 - (a) クイック・インサージョンによる外部作成試料の導入、(b) 真空蒸着による試料作成系(多元蒸着源、膜厚計)、(c) 不活性気体中溶液プロセスによる、自己組織化膜、電解重合などによる試料作成、(d) グローブボックス内での試料作成、搬送、(e) アルゴン、 C_{60} 等のイオン銃、(f) 標準的単結晶などを用意す

るサンプルバンク、など。

- (3) 他の評価手法をできるだけ同一試料に用いられるようにする。例えば、XPS, MAES, SPM (STM, STS, KFM, AFM, BEEM など)、IPES, LEED, AES, RHEED, HREELS, IR-RAS ケルビン法、可視紫外吸収・発光 (光ファイバーによる)、電気伝導度測定、など。一部は外での測定とせざるを得ないかもしれない。
- (2)(3)を理想的に行おうとすると、かなり複雑な系になる可能性もあるが、なるべく *in situ* で共通試料に適用できるようにし、場合によっては脱着系にするなどして、できるだけ大きな可能性を作ることが望ましい。

文献：

- [1] H. Marchetto *et al.*, *Chem. Phys.*, **325**, 178 (2006).
- [2] H. Kondoh *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 066102 (2003); P. Ruffieux *et al.*, *Phys. Rev.* **B66**, 073409 (2002).
- [4] T. Ohta *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L475 (1985).
- [5] D. P. Woodruff *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1460 (1987).
- [5] C. Stadler *et al.*, *New J. Phys.*, **9**, 50 (2006) とその引用文献。
- [6] H. Kondoh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 031911 (2005).
- [7] 荒木暢、私信
- [8] 例えば、Y. Zou *et al.*, *Surf. Sci.*, **600**, 1240 (2006).
- [9] 例えば、Y. Hirose *et al.*, *Phys. Rev.* **B54**, 13748 (1996).
- [10] Y. Azuma *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **91**, 5024 (2002).
- [11] K. Seki and K. Kanai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 145 (2006).
- [12] H. Yamane *et al.*, submitted to *Phys. Rev. B*.
- [13] S. Kera *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 93 (2002).
- [14] H. Yamane *et al.*, *Phys. Rev.* **B72**, 153412 (2005).
- [15] K. Seki *et al.*, *IPAP Conf. Ser.* **6**, 178 (2005).
- [16] H. Ishii *et al.*, in “*Physics of Organic Semiconductors*”, W. Brütting Ed., Chap. 3, Wiley (2005).
- [17] M. Honda *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 219 (2006).
- [18] 石井久夫ら、豊田研究報告, **57**, 69 (2004).
- [19] T. Nishi *et al.*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **965**, 0965-S13-10 (2007).
- [20] H. Oji *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10409 (1998).
- [21] V. Caravetta *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **102**, 5589 (1995).
- [22] B. Wästberg *et al.*, *Phys. Rev.* **B50**, 13021 (1994).
- [23] S. Narioka *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **99**, 1332 (1995).
- [24] T. Hatsui *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 309 (2000).
- [25] G. Tourillon *et al.*, *Faraday Disc. Chem. oc.*, **89**, 275 (1990).
- [26] J. H. Fock and E. E. Koch, *Chem. Phys. Lett.*, **105**, 38 (1984).
- [27] 例えば D. Ino *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **B109**, 18018 (2005).
- [28] 例えば A. Kraft *et al.*, *Phys. Rev.* **B74**, 041402 (2006).
- [29] 例えば S. Özcan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 092107 (2007).
- [30] 西龍彦ら、第 54 回応用物理学関係連合講演会 28a-SK-2、相模原 (2007)。
- [31] E. Otero and S. G. Urquhart, *J. Phys. Chem.*, **A110**, 12121 (2006).
- [32] M. Ono., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 251 (2006).
- [33] Alq₃ の低波数赤外の例: 櫻井陽子ら、準備中。

固体表面上の有機極薄膜

遠藤 理、尾崎 弘行
東京農工大学工学部

[序] 不活性な固体清浄表面に、超高真空蒸着や溶液吸着により作成した平面性または鎖状の有機化合物が、その炭素骨格面を下地に平行にして(flat-on 配向で)配列した単～数分子層 有機極薄膜 は、個々の分子の電子状態を調べるために有用であるばかりでなく、表面上に特異な凝集状態を実現する場として利用できる。また有機分子と無機固体との界面を研究する対象としても興味深い。最近我々は、graphite (0001)面、MoS₂(0001)面、Au(111)面上の 17,19-hexatriacontadiyne (HTDY、図 1)からなる極薄膜における分子の凝集状態、紫外線照射や探針からのバイアス電圧による重合反応を、走査トンネル顕微鏡法(STM)、赤外反射吸収分光法(IRAS)、C-K 端 X 線吸収微細構造分光法(C K-NEXAFS)を用いて観察した。

[実験] 北里大学の真崎研究室より提供を受けた HTDY を、graphite (0001) および MoS₂(0001)の場合は超高真空下で加熱清浄化した後、室温または 200 K 以下の低温に保持した表面に蒸着した。Au(111)に対しては大気中で水素アニールにより清浄化した表面に溶液から吸着した。STM 観察は PtIr 探針を用いて超高真空中、80 K～室温で行った。Au(111)面上の試料に対しては大気中の IRAS および超高真空中の部分電子収量法による C K-NEXAFS 測定を行った。

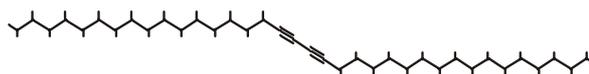


図 1 HTDY。

[結果と考察] 図 2 に各表面における HTDY 単分子層の STM 像を示す。MoS₂ではやや崩れているが、どの表面でも分子はカラム構造を形成している

ことが分かる。図 2b に示すように、カラム内で分子は flat-on 配向をとっている。この分子配向は Au(111)面では IRAS および NEXAFS の結果からも支持された。図 3 はそれぞれに紫外線を照射した後得られた STM 像である。graphite および MoS₂ではカラム構造が保たれたまま、中心部が明るい像に変換されているが、Au(111)面ではカラムの破壊が見られる。前者は重合体である帯状ポリジアセチレン(PD)(atomic sash, AS)であり、明るい中心部は、側鎖の配座が変化して PD 鎖が持ち上がった構造になっていることを反映している(AS-I 構造、図 4)。一般に、固体表面に flat-on で吸着したアルキル鎖は、その長軸の方向が下地の格子に平行になった時に安定となる。このため、重合の際に要求される分子の 2 回対称軸周りの回転が一部抑制され、側鎖がねじれることで AS-I 構造となるものと考えられる。Au(111)面では、この抑制が大きいため重合が進みにくく、カラムの破壊が生じたものと解釈している。重合体の構造は主に立体配座の安定性と基板上的安定性のバランスにより決定される。graphite (0001)面で初めに生成した AS-I は、側鎖に含まれる gauche 配座により不安定である。そのため、AS-I は側鎖が all-trans である AS-III(図 5)に一旦変化する。低温では AS-III は STM 探針からのバイアス電圧($V > 2.8$ V)で AS-I へ戻すことができる。非経験的分子軌道計算によれば孤立分子では AS-III が最安定であることが分かった。アルキル鎖と PD 鎖の炭素骨格面が同一平面にある構造(AS-II)は、位メチレンと PD 鎖との電子的な相互作用により、共役系の HOMO バンドが押し上げられ、バンドギャップがやや小さくなり、AS-III と比較すると不安定である。しかしながら下地との接触面積が一番大きいため、基板上的安定性は AS-II の方が大きく、室温では AS-III は AS-II に変化する。アルキル鎖の方向を下地の格子に揃えるためには、カラム全体(PD 鎖)の方向を回転する必要があるが、分子量が大きいためこの変化には時間がかかり、STM ではカラムが見えにくくなる(図 3a の淡い色の部分)。

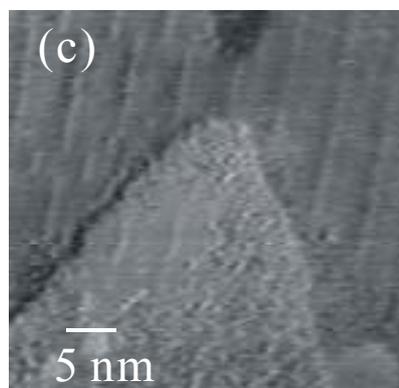
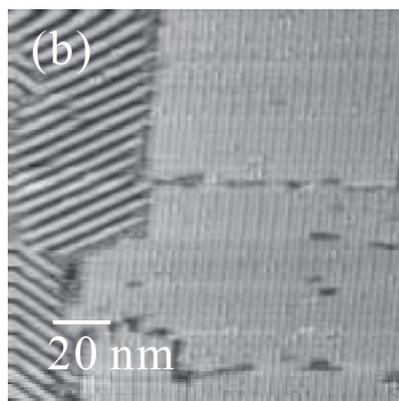
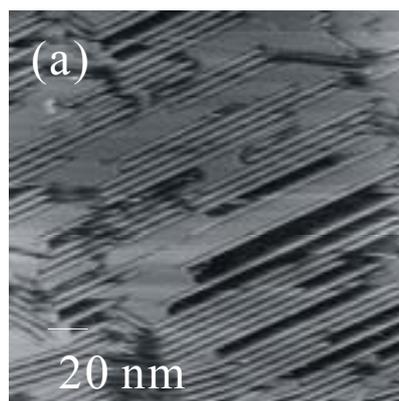
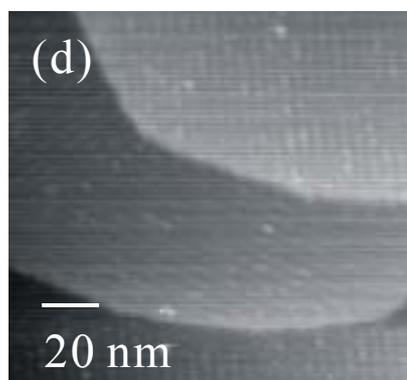
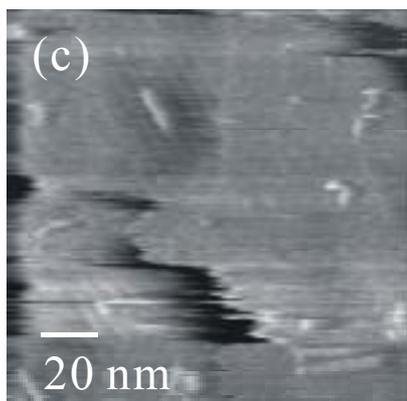
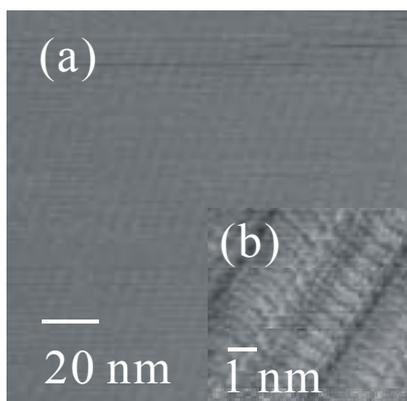


図2 HTDY 単分子層の STM 像。
 (a) graphite (0001)面。サンプルバイアス電圧 $V = 2.00$ V、トンネル電流 $I = 80$ pA。観測温度 $T = 300$ K。
 (b) 拡大像。 $V = -1.00$ V、 $I = 20$ pA。
 (c) MoS₂(0001)面。 $V = -2.00$ V、 $I = 30$ pA。 $T = 240$ K。
 (d) Au(111)面 $V = 2.00$ V、 $I = 100$ pA。 $T = 300$ K。

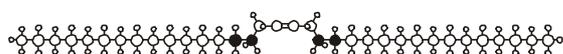


図4 AS-I 構造モデルの断面図。

図3 紫外線照射後の HTDY 単分子層の STM 像。

(a) graphite (0001)面。 $V = -1.00$ V、 $I = 20$ pA。
 (b) MoS₂(0001)面。 $V = -2.00$ V、 $I = 100$ pA。
 (c) Au(111)面 $V = 1.00$ V、 $I = 50$ pA。

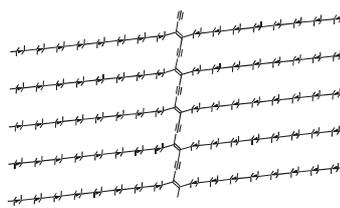


図5 AS-III 構造モデル。

有機分子単層膜の電子状態

角田 治哉,¹ 平原 徹,² 松田 巖,² 長尾 忠昭,³ 長谷川 修司,² 上野 信雄,⁴ ○坂本 一之⁴

¹ 千葉大学大学院自然科学研究科

² 東京大学大学院理学系研究科

³ 物質・材料研究機構

⁴ 千葉大学大学院融合科学研究科

ペンタセン(Pn)を用いたデバイスの性能向上や新機能デバイスの開発には、Pn 薄膜・固体内での電荷移動のメカニズムを解明する必要がある。このメカニズムの解明には Pn の電子構造の理解が不可欠であり、これまで主に理論計算[1,2]によって研究されてきた結果、HOMO のバンド分散に大きな異方性があるとされた。この HOMO のバンド構造がデバイス機能として興味深い電荷移動度の異方性を示唆するにもかかわらず、高品質の Pn 薄膜・固体の作成が困難であることから実験的にこれを検証した例はない。近年、Bi(001)表面上に Pn 分子を蒸着することにより分子の長軸を基板に対してほぼ垂直に向けた高品質の Pn 単結晶膜が作成可能であることが報告された[3]。そこで我々は、Bi(001)表面上に Pn 1 分子層の超薄膜を作成し、ARPES を用いて異なる 3 つの対称軸(Γ -Y、 Γ -X、 Γ -M)に沿って電子構造を測定した。図 1 は Γ -Y 方向の ARPES スペクトルである。Fermi 準位から $E_B - 0.9$ eV の範囲に観測される構造は基板の Bi 由来のものであり、 $E_B - 1.0$ から 1.8 eV の範囲に観測される構造は Pn の HOMO 由来である。HOMO 由来の構造の形状より HOMO 領域に 2 つのバンドが存在することがわかる。HOMO 領域に 2 つのバンドが存在するのは、単位格子内に 2 つの Pn 分子が存在するためであり、理論的に予測されていた 2 つのバンドを今回我々が初めて観測した。図に示すような fitting より得た θ_e に依存した 2 つの HOMO バンドの分散を太線で示す。その結果、 Γ -Y 方向において 2 本の HOMO バンドのうち、低束縛エネルギー側のもはほとんど分散しないが、高束縛エネルギー側のもは 210 ± 40 meV の分散を有することがわかる。

本講演では他の 2 方向での測定結果も示して理論計算の結果と比較することで Pn 超薄膜の電子構造について述べるとともに、一次元金属的な電子状態を有する In/Si(111)-(4×1)表面上に吸着した C60 を例として、異方性を持った有機分子薄膜の成長様式に関しても述べる。

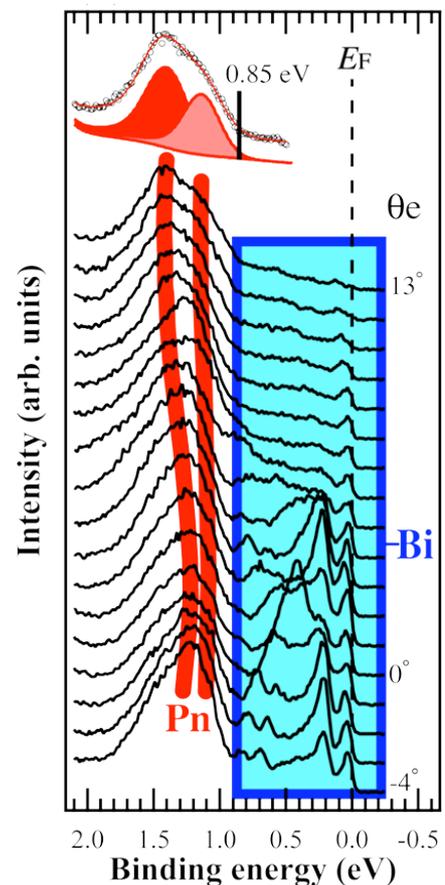


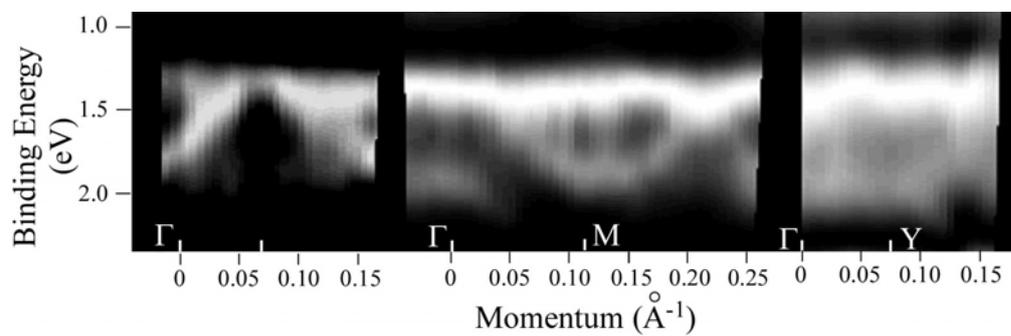
図 1 Γ -Y 方向の ARPES スペクトル

参考文献

- [1] G. A. de Wijs, C. C. Mattheus, R. A. de Groot, T. T. M. Palstra, Synth. Met. **139**, 109 (2003).
- [2] M. L. Tiago, J. E. Northrup, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **67**, 115212 (2003).
- [3] J. T. Sadowski, T. Nagao, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, A. Al-Mahboob, K. Nakajima, T. Sakurai, G. E. Thayer, and R. M. Tromp, Appl. Phys. Lett. **86**, 073109 (2005).

shimada@chem.s.u-tokyo.ac.jp

3 3-Bi Si(111) 3.5
HOMO 2 130K()
300K Y M



(130K)

薄膜状有機単結晶の高移動度トランジスタ

大阪大学理学研究科 竹谷純一

takeya@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【はじめに】

有機発光(EL)デバイスを利用したディスプレイの年内商品化が報道され、有機エレクトロニクスへの関心が益々高まっている。その中で有機トランジスタは、ディスプレイの発光制御デバイスなどの回路制御素子を低価格供給する次世代技術として期待されているが、論理演算素子などのさらに広範な応用を実現するためには、現在報告されている以上の素子性能が望まれる。当グループでは、一般に用いられる有機多結晶薄膜の代わりに薄膜状の有機半導体単結晶を用いることにより、結晶粒界などの外部要因を排除した有機材料本来の電子伝導性能を追及している。今回、純良な有機単結晶を用いて、有機トランジスタとしては最高の移動度(30-40 cm^2/Vs)を実現したので、デバイス構成手法と高移動度キャリア伝導のメカニズムについて紹介する。

【薄膜状有機単結晶】

薄膜状のルブレ単結晶は、Physical Vapor Transport 法により作製した。図1のように管状電気炉内に温度差をつけて、高温部で昇華させた分子をアルゴンガスフローによって低温部を送り、結晶化する。温度とフローレートを調節することによって、厚さ $1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜状の小型単結晶(数百 μm 角程度)を多数成長することができる。得られた結晶の透過 X 線回折スポットを図2に示す。図3のルブレ単結晶の構造を反映した回折スポットが得られ、実際に単ドメインの単結晶が得られていることが分かる。現在、基板上に小型単結晶を敷き詰める方法も検討中であるが、以下には1枚の薄膜状結晶をあらかじめ電極を構成した SiO_2 基板上に注意深く貼り付けることによって作製したデバイスについて、トランジスタ特性を示す。

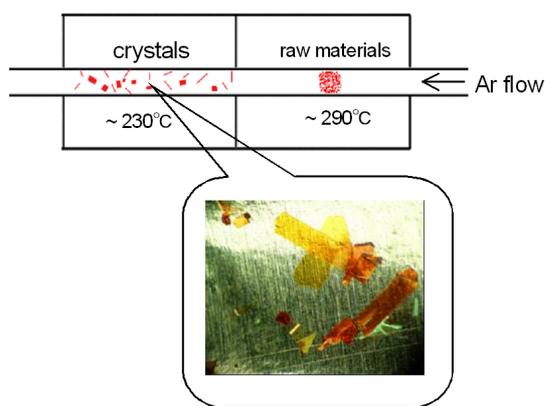


図1 Physical Vapor Transport 法による
薄片状ルブレ単結晶の成長

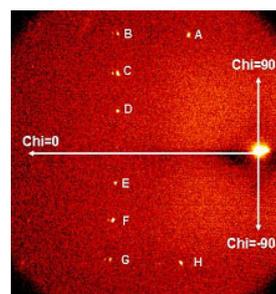


図2 薄片状ルブレ
結晶の透過 X 線
回折スポット

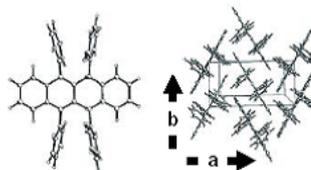


図3 ルブレの分子構造と結晶構造

【自己組織化単分子膜の利用と高移動度トランジスタの実現】

高移動度のキャリア伝導を実現するため、単結晶成長を繰り返すことによって結晶の純度を高めるとともに、ドライプロセスによってアルキルシラン自己組織化単分子膜を SiO₂ 絶縁膜上にコートした。自己組織化単分子膜は、SiO₂ 絶縁膜の欠陥による半導体表面のキャリアトラップによる悪影響を軽減する効果があり、より理想的なキャリア伝導が期待できる。

図 4 には、最も高いキャリア伝導度を示したデバイスについて、そのゲート電圧に対する依存性(伝達特性)を示す。負のゲート電圧を加えてキャリアが注入されるに従って増える伝導度の増加率からキャリアの移動度を求めると、低ゲート電圧領域で 40 cm²/Vs に達する。なお、高ゲート電圧を加えると移動度は低下する傾向が現れている。低ゲート電圧下では、熱拡散のためにキャリアが比較的結晶内部にまで分布しているのに対し、高ゲート電圧下ではキャリアはゲート絶縁膜との界面近傍に局所的に分布することが簡単な静電ポテンシャルの考察から導かれる[1]。従って、ゲート絶縁膜との界面における余計な散乱がない結晶内部において、より高移動度のキャリア伝導が実現していると考えられる図 4 の結果が理解できる。即ち、本実験で得られて高い移動度は、分子配列の周期性が最も高い、高純度有機単結晶の結晶内部において実現していることになる。なお、ホール効果によってキャリア密度を直接計測する実験においても同様な結果が得られている[2]。結晶内チャンネルを利用することは、有機単結晶トランジスタの更なる高移動度化にも有効な手法になると考えられる[3]。

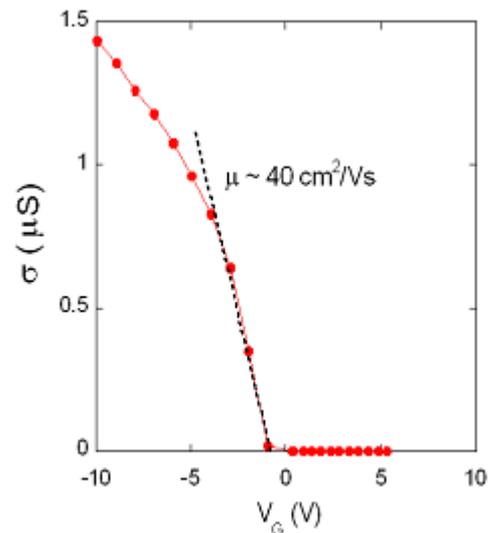


図 4 高移動度ルブレン単結晶トランジスタの伝達特性

【参考文献】

- [1] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007).
- [2] J. Takeya, J. Kato, K. Hara, M. Yamagishi, R. Hirahara, K. Yamada, Y. Nakazawa, S. Ikehata, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, T. Takenobu, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.*, in press.
- [3] M. Yamagishi, J. Takeya, Y. Tominari, Y. Nakazawa, T. Kuroda, S. Ikehata, M. Uno, T. Nishikawa, and T. Kawase, *Appl. Phys. Lett.* in press.

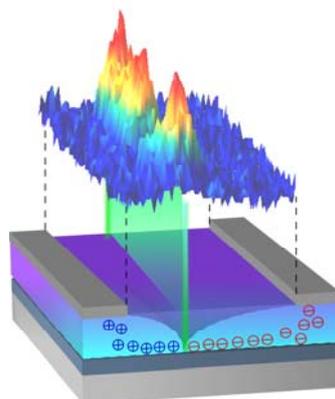
FET 構造を用いた有機/有機、有機/無機ヘテロ界面機能の探索

東北大学金属材料研究所 竹延大志、下谷秀和、○岩佐義宏

有機トランジスタの構造の基本はコンデンサ構造にあり、この片側の電極にキャリアを蓄積することによって、トランジスタは電流をオン・オフするスイッチとして動作する。この原理を応用することによって、トランジスタ構造内部の有機/有機界面や、有機/無機ヘテロ界面に、新たな機能を付与する試みについて紹介したい。

【光るトランジスタ】

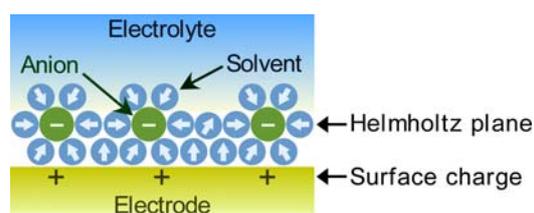
有機トランジスタは、多くの場合、意図的なドーピングを行わず、有機半導体を真性半導体として用いる。このため、デバイス構造に簡単な工夫をした上で、適切なバイアス印加を行うと、電子と正孔を同時にトランジスタチャンネルに蓄積することが可能になる。このとき、右図に示したように、左側電極から正孔が、右側電極から電子が注入されるため、チャンネル中央部で両キャリアは出会い、再結合することによって発光が生ずる。図の



上部は、テトラセン単結晶 FET の発光強度分布である。この発光 FET を実現するためには、電極から有機半導体へのキャリアの注入と、有機半導体/絶縁体界面の最適化により、両キャリアのキャリアの注入と蓄積を制御する必要がある。また、FET の特徴からわかるとおり、両キャリアともにゲート電界によって半導体/絶縁体界面近傍に厚さ数 nm 程度に押し付けられて流れいる。このため、電子正孔再結合確立は非常に高いことが明らかになった。これらの結果は、有機トランジスタの機能性向上にとって、有機半導体/絶縁体界面の制御が本質的に重要な役割を果たすことを示唆している。

【電気2重層トランジスタ】

トランジスタとは、半導体に静電的なドーピングを行うデバイスであるが、蓄積されるキャリア数は必ずしも多くない。そこで、最近大容量コンデンサとして注目されている、電気2重層キャ



パシタを応用した電気2重層トランジスタが注目されている。電気2重層とは、電解質溶液に半導体を浸漬させポテンシャルを印加することによって形成される、1nm程度の厚みをもつ電荷の2重層である。上図に、金属表面上に形成されるヘルムホルツ面と表面電荷層の模式図が示されているが、これが最も単純化された電気2重層である。このように薄い絶縁層には30MV/cm程度の電圧は簡単に印加することができ、従来型 FET を数倍以上のキャリア数蓄積が可能になる。その結果、有機単結晶ルブレンを用いた電気2重層ゲート法では、従来型の FET を上回るシート伝導率が達成された。また、酸化物半導体 ZnO に対してこの方法を適用することにより、初めてのゲート誘起金属化が達成された。

精密な電子分光法による有機薄膜研究の最前線： 弱相互作用系の電子状態

上野信雄

千葉大学大学院 融合科学研究科

2千万種以上の有機分子が登録されているが我々が利用できるものはその一部である。このように莫大な数の分子種が存在する事実が人為的に分子の持つ多彩な可能性を引き出しうる証拠でもある。およそ60年前に始まった有機半導体の研究はG. W. Tang[1]らの研究を契機として20世紀末から実用化の中にあり、特に分子間の弱い相互作用が支配するコントロール可能な諸物性とその機能の基本になっている。電子論的側面から有機系の物性を眺めると、有機金属や有機超伝導といった性質に目を奪われがちであるが、比較的身近にある有機半導体は古典的なバンドギャップ物質であるがゆえにその性質の理解は多彩な分子系へ大きな波及効果が期待される。分子間の弱い電子的相互作用による諸物性はとりもなおさず様々な弱い摂動によって大きな影響を受ける。この解明は生態関連分子を含む莫大な数の分子集合体の性質の理解に必要であり、忘れ去られた重要なフロンティアでもある。例えば、有機固体の電気的物性の研究に向けて、界面電子準位の振る舞いや電子-格子相互作用はもとより、一般的に測定されるUPSバンドの形状や幅の真の原因解明が要求されてきた[2]。また有機半導体ではエネルギーバンドの実測[3]も極めて困難な研究対象である。

有機半導体中のホールのホッピング移動度は、分子間相互作用[最高占有準位(HOMO)のトランスファー積分 t]とHOMOホールとフォノンとの結合[4]とによって決定的な影響をうけるのでこれらの物理量の定量的研究が必要である。特に有機系では分子振動(局在フォノン)のエネルギーが格子フォノンのエネルギーより大きいので分子振動とホールとの結合が諸物性を支配する。このようなHOMOホール-振動結合(イオン化状態での振動結合)は、UPSスペクトルのHOMOバンドの振動サテライトとして観測されるはずであるが、有機分子集合体では他の原因によるスペクトルの広がりのため測定不可能な物理量と考えられてきた。この結果、実験的なホール-振動結合測定は、気体にできる分子に対してのみ行われ、理論分野では気体の実験結果が移動度の研究に利用されてきた[4, 5]。しかし、気体では分子が熱励起されているという問題や分子間相互作用を完全に無視しているという問題がある。固相、低温におけるHOMOホール-振動結合の重要性がいよいよ現実のものになっており、ようやく多彩な分子薄膜に対して

その実験的研究が可能になりつつある[6, 7]。図1はペンタセン/グラファイトのHOMOバンドの高分解能UPS結果で、基板からのバックグラウンドを差し引いたペンタセンのHOMOスペクトルである[7]。室温(298K)でも振動サテライトが観測されるが、低温(49K)では明瞭に振動サテライトが観測され、各成分は室温ではガウス型で低温ではよりローレンツ型に近い。サテライト強度が光電子放出角に依存することから、気体系で仮定されてきたフランクコンドン原理が破綻していることがわかる。また、振動エネルギーは膜では158meVで $h\nu_{\text{film}}=0.95h\nu_{\text{gas}}$ である。このペンタセン膜のreorganization energy (λ_{reorg})は、マルチ振動モードを利用した解析から、 $\lambda_{\text{film}}=109\text{ meV}=1.14\lambda_{\text{gas}}$ と得られている。すなわち、孤立分子に対する結果より大

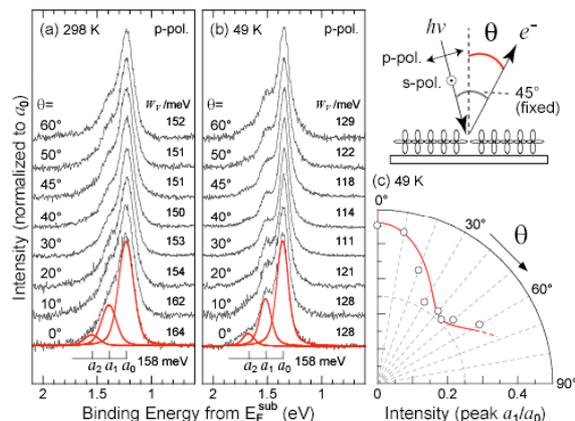


図1 UPSによるペンタセン/グラファイトのHOMOバンドの振動カップリング(試料温度:298K(a),49K(b))。(c)振動サテライト強度が異なる角度依存を示す(フランクコンドン原理の破綻)。注:カップリングが気体とは大きく異なっている[7]。

きい。一方、フタロシアニン類では、より小さな λ_{reorg} が得られており、振動結合からはペンタセンより高いホール移動度が期待される。さらに、これらのデータの解析から、「HOMO ホールの寿命」(基板から分子への電子注入速度)が得られる[7]。これらの精密な研究は、UPS による界面電子移動速度 (HOMO ホール寿命) の推定[7]や、図 2, 3 に示す様に Pb フタロシアニン薄膜での HOMO の 2t 分裂 [8] の測定へ展開されている。

本講演では、極めて均一な有機超薄膜 (単分子層領域) の高精度および高分解能 UPS 実験に話題を絞り、上記に加え以下のトピックスについても紹介する。

- *Well-defined* 偽 2 次元界面双極子の形成による界面電子準位接続制御、バンドギャップ状態の原因・役割および検出 [9-11]
- 電子-格子相互作用: *reorganization energy*、ホール寿命 [6, 7]
- ペンタセンバンド分散と多結晶薄膜での状態密度分裂 [9, 12]
- 千葉大で得られている最新のトピックス

文献

- [1] C.W.Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987)
- [2] S. Kera and N. Ueno, IPAP Conf. Ser. **6**, 51 (2005).
- [3] H. Yamane, S. Kera, D. Yoshimura, K. K. Okudaira, K. Seki and N. Ueno. Phys. Rev. B **68**, 33102 (2003).
- [4] J.L.Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, Chem. Rev. **104**, 4971(2004).
- [5] V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N.E.Gruhn, T.G. Bill, and J. L. Brdas, Phys. Rev. Lett. **89**, 275503 (2002)
- [6] S. Kera, H. Yamane, I. Sakuragi, K. K. Okudaira, and N. Ueno, Chem. Phys. Lett. **364**, 93 (2002).
- [7] H. Yamane, S. Nagamatsu, H. Fukagawa, S. Kera, R. Friedlein, K.K. Okudaira, and N. Ueno, Phys.Rev. **B72**, 153412 (2005).
- [8] S. Kera, H. Fukagawa, T. Kataoka, S. Hosoumi, H. Yamane, and N. Ueno, Phys. Rev. **B75**, 121305(R) (2007).
- [9] H. Fukagawa, H. Yamane, S. Kera, K.K. Okudaira, and N. Ueno, Phys. Rev. **B73**, 041302(R) (2006).
- [10] H. Fukagawa, H. Yamane, T. Kataoka, S. Kera, M. Nakamura, K. Kudo and N. Ueno, Phys. Rev. **B73**, 245310 (2006)
- [11] H.Fukagawa, S. Kera, T. Kataoka, S. Hosoumi, Y. Watanabe, K. Kudo, and N. Ueno, Adv. Mater.**19**, 665 (2007).
- [12] H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno, and K. Sakamoto, Phys. Rev. Lett. submitted.

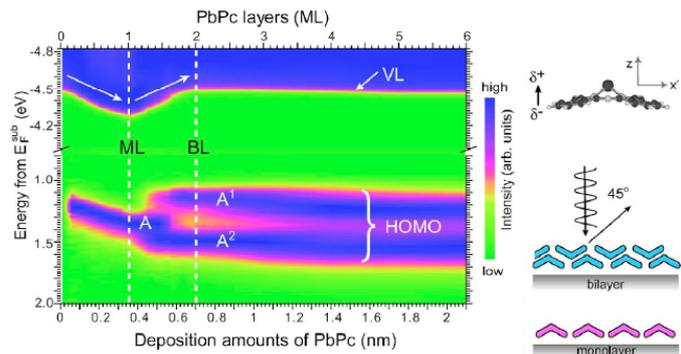


図 2 Pb フタロシアニン (PbPc)/グラファイトの真空準位 (VL)、HOMO バンドの膜厚依存性 [8]。ML、BL はそれぞれ 1 分子層 2 分子層を示す。右に分子の側面図 (双極子)、ML、BL の模式図を示す。BL では上下の分子ペアがダイマーナノ構造を形成。

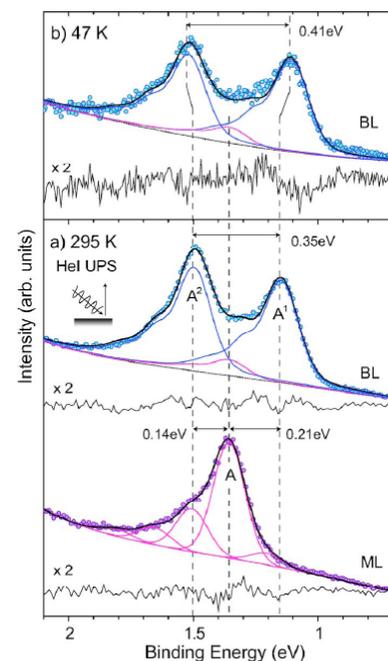


図 3. (a) : PbPc 単分子層 (ML)、2 分子層 (BL) の 295K での HOMO バンドの高分解能 UPS。膜厚は図 2 の実験によって決めた。BL では HOMO が分裂し (2t 分裂)、(b) 47K では分裂幅が広がる [8]。振動分裂も観測されている。

Si表面に吸着した有機単分子層へのドーピング：UPSによる実験

○吉信 淳, 向井孝三, 利田祐麻*, 山下良之**

(東京大学物性研究所, *現在 デンソー, **現在 物材機構SPring8)

半導体表面に化学吸着した有機単分子層にアクセプター分子を蒸着することにより、吸着層へのドーピング効果を研究した。Si(100)(2x1)に飽和吸着したエチレンを有機単分子層とした。エチレンはSi(100)c(4x2)の非対称ダイマーに環化付加して全てのダングリングボンドを飽和する[1-3]。よって、ダングリングボンドに起因する表面状態は消失し絶縁体的な表面となる。表面にはdi-σ結合したエチレンがダイマー列にそって一次元的配列し、最外層はsp³的なCH₂-CH₂基が露出している(図1-inset)。角度分解光電子分光により、この吸着系は1次元的な電子状態を示すことが報告されている[4,5]。F4-TCNQは大きな電子親和力を持ち、アクセプター分子として電荷移動型錯体を形成することが知られている。また、有機電子材料にホールを注入するための分子としても利用されている[6-8]。

本実験ではエチレン/Si(100)(2x1)吸着面にF4-TCNQを蒸着し、価電子帯の電子状態をHeI-UPSで調べた。F4-TCNQを吸着すると、仕事関数は約0.2ML(ML:分子/表面Si原子)まで単調に増加し、その後はΔφ~2eVとなった。図1のUPSからF4-TCNQが0.2ML以上ではF4-TCNQ多層膜のUPSとほぼ同じスペクトルを示すことがわかった[8]。0.2ML以下ではHOMOレベルに変化が観測され[8-10]、Δφの挙動を考慮すると、F4-TCNQへの電荷移動を示唆しているといえる。

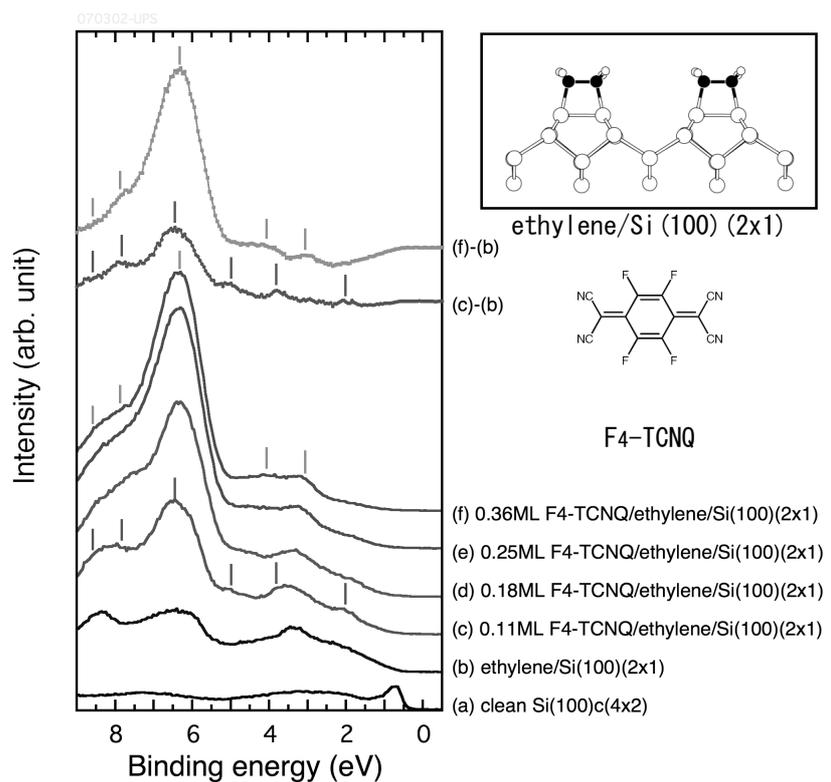


図1:F4-TCNQ/ethylene/Si(100)(2x1)表面の He-IUPS スペクトル。Insetはethylene/Si(100)(2x1)とF4-TCNQの構造モデル

文献

- [1] J. Yoshinobu et al., J. Chem. Phys. **87** (1987) 7332.
- [2] M. Nagao et al., Surf. Sci. **513**(2002) 413.
- [3] M. Nagao et al., J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 9922.
- [4] W. Widdra, A. Fink, S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 4269.
- [5] U. Birkenheuer et al., J. Chem. Phys. **108** (1998) 9868.
- [6] T. L. Anderson et al., J. Phys. Chem. **97** (1993) 6577.
- [7] J. Blochwitz et al., Appl. Phys. Lett., **73** (1998) 729.
- [8] W. Gao and A. Kahn, Org. Electr. **3** (2002) 53; W. Gao and A. Kahn, J. Appl. Phys. **94** (2003) 359.
- [9] N. Koch et al., Phys. Rev. Lett., **95** (2005) 237601.
- [10] S. Braun and W. R. Salaneck, Chem. Phys. Lett., **438** (2007) 259.

有機エレクトロニクス界面評価法としての光電子収量分光

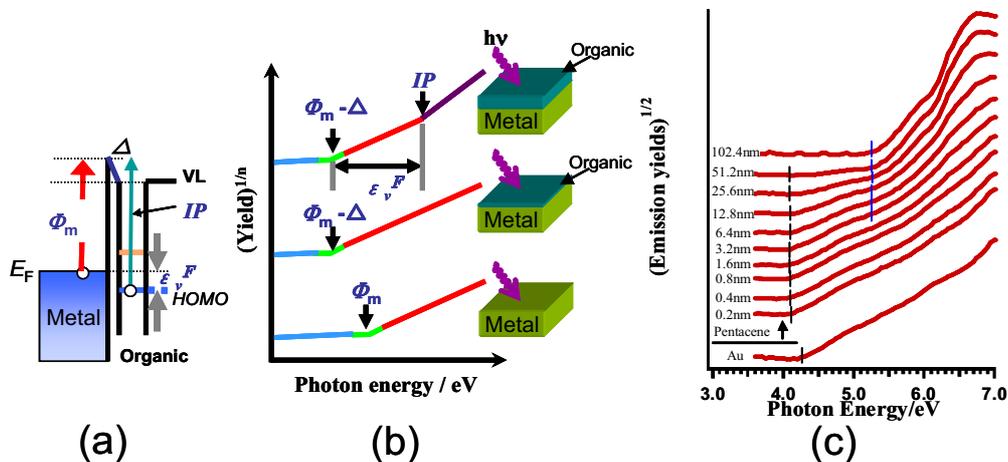
○石井久夫、津波大介^a、末永保^a、木村康男^{a,b}、庭野道夫^{a,b}
 千葉大学先進科学研究教育センター、^a東北大学電気通信研究所、^bCREST
 ishii130@faculty.chiba-u.jp

有機材料と電極間の“有機／金属界面”や有機材料間の“有機／有機界面”の電子構造に関する情報は、有機エレクトロニクス研究において動作機構を検討したり、性能向上をはかる上で重要である。これまで主に紫外光電子分光（UPS）によって、有機エレクトロニクスの種々のモデル界面の電子構造が明らかにされてきたが、課題も残っている。一つは、UPS 測定では、試料を少なくとも高真空雰囲気につ必要があるため、実際の素子が動作する大気環境とは異なる状態での電子構造が観測されている点である。さらに、UPS では試料帯電の影響を受けやすいため厚い有機層の測定が容易でなかったり、検出深さが短いため、実用上重要な“埋もれた界面”を観測するには不利である点なども課題となっている。

試料に紫外光を照射し、放出される光電子の全電子収量を入射光のエネルギーの関数として測定する光電子収量分光（PYS）では、運動エネルギーが極端に小さい電子を主に観測するため、UPS に比べて検出深さが長くなり、界面研究に適していることが期待される。また、我々は微小電流計を用いて光電子放出を大気でも真空でも測定できる PYS 装置を作成し、種々の有機半導体のバルクの電子構造を進めてきた。この装置であれば、大気雰囲気下の界面電子構造の測定も可能となることが期待される。

本講演では、有機界面の電子構造を測定する手法としての PYS 法の有用性を検証した結果を報告する。図 1 に示すように、金属基板上に有機層を蒸着し、PYS スペクトルを有機層の膜厚の関数として測定すると、基板のスペクトルと有機層のスペクトルの重ね合わされたものが観測される。2つのスペクトル構造の相対値などを解析することにより、界面での真空準位のズレや、正孔注入障壁高を決定できる。実際、図 1(c)にあるようにペンタセン／金界面の PYS スペクトルが得られた。図中の縦棒で示した二つの閾値を解析することで、界面電子構造を解析することができた。講演では、逆の積層順で実験を行うことで“Metal on Organic”界面の測定例も報告する。

図 1: (a) “organic on metal”界面のエネルギー図、(b) “organic on metal”界面に対するPYSの解析法、(c) ペンタセン／金界面のPYSスペクトル



高エネルギー分光を用いたイオン液体の電子構造の研究

¹名古屋大学物質科学国際研究センター, ²名古屋大学理学研究科, ³理研 SPring-8, ⁴東京大学物性研究所

○ 金井要¹, 西寿朗², 岩橋崇², 原田慈久³, 大内幸雄², 辛埴^{3,4}, 関一彦²

はじめに

近年、イオン液体と名付けられた物質群が化学の分野で注目を集めている。イオン液体は常温を含む広い温度領域で液体状態にある塩であり、イオン結合性の物質としても、液体としても通常概念を破るような、多様でユニークな特性を持っている。蒸気圧がゼロである事、難燃性である事、様々な物質に対して良い溶媒である事、イオン伝導性が大きい事などの特性は、応用研究の観点からも、物理化学の基礎研究の観点からも極めて興味深い。また、多くのイオン液体は分子性の有機アニオンと錯カチオンから構成されるため、イオンの分子設計と、その数限りない組み合わせから、意図的な機能を有する液体を創製できる可能性を秘めている。

現在、盛んに行われているイオン液体の応用研究のひとつは、幅広い温度領域で利用可能で、広い電位窓を有する電解質媒体としての応用である。このような電気化学的な応用を考えた時、物質設計を効率的に行うためには、液体の構造や、電子構造といった、基礎的な知見が必要不可欠である。これまでに、イオン液体の基礎研究の例としては SFG 測定や X 線反射率測定などによる表面構造や、中性子回折法やラマン分光法によるバルク構造など、液体の構造に関する研究成果が多く報告されているが[1-8]、一方で、電子構造に関する研究報告例は極めて限られたものになっている[9,10]。この風変わりな物質、イオン液体の電子構造を正確に理解する事は、分子設計に対する指針を与えるのみならず、物理化学の基礎研究としても意義深い。

本研究では、このような背景のもとに、高エネルギー分光を用いて、幾つかのイオン液体の電子構造を解明する事を目的とした。

イオン液体は液体であるにも関わらず、前述したように蒸気圧がゼロであるために、超高真空下においても蒸発する事がない、そのため、UPS などの表面科学的な手法が固体試料と同様に適応する事が可能である。

図 1 に本研究で取り上げたイオン液体を示した。カチオンは、代表的なイオン液体のカチオンであるイミダゾ

リウム骨格を持つ 1-alkyl-3-methylimidazolium: $[C_n\text{mim}]^+$ を用いた。この中で幾つかの組み合わせについては、吉村らによって、光電子分光(UPS)を用いた研究例が報告されている[9]。彼らの結果からは、通常のイオン結合性の物質とは異なり、価電子帯の上端¹はカチオンの最高被占有準位(HOMO)から構成されている事が示唆されている。しかしながら、イオン液体は塩であり、イオンがそれぞれ分子である事から、その電子構造は極めて複雑であり、UPS のみの結果からは、その帰属には任意性が残っているが現状である。本研究では、この点を克服するために、UPS に加え、逆光電子分光(IPES)、軟エックス線吸収分光(NEXAFS)、軟エックス線発光分光(SXES)を用いて多角的なアプローチを行った。NEXAFS や SXES と呼ぶサイト選択性を有する分光法はこのような複雑な構成の試料の研究には非常に有用である。

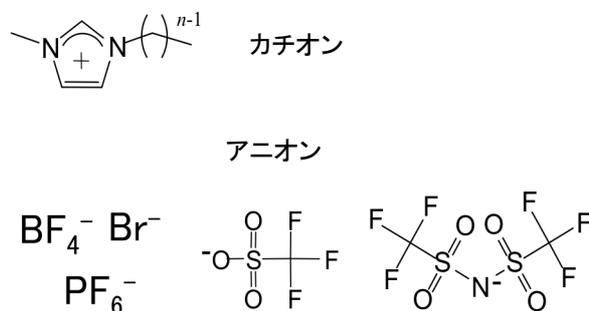


図. 1 本研究で取り上げたイオン液体。上段はイミダゾリウム骨格を持った代表的なカチオン分子 $[C_n\text{mim}]^+$ 、下段の5つの分子はアニオン分子。

実験について

UPS 測定は分子科学研究所 UVSOR BL8B2、及び He I 共鳴線を用いて行った。IPES 測定は SrF_2 窓と KCl コートされたチャンネルトロンを用いて、BIS モード

¹ 液体に対して「価電子帯」「伝導帯」という言葉を使用するのは不適切であり、本来なら HOMO, LUMO と呼ぶべきだが、本稿ではアニオンとカチオンの HOMO, LUMO と区別するためにあえて使用する。

で行った。NEXAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 PF BL7A に行った。SXES 測定は SPring-8 BL17SU に行った。

イオン液体試料はカチオンのアルキル鎖長が $n = 4, 8, 10$ のものと、それぞれのアニオンとの組み合わせを合成して用いた。上記の測定の際には、イオン液体を金基板上に塗布したものを真空中に導入し、真空中で試料最表面を取り除く事によって、清浄な試料表面を得た。

イオン液体の電子構造：分子軌道法計算からの予測

はじめに、分子軌道法計算により、イオン液体の電子構造を予測してみる。図 2 に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ 、及び $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の孤立イオンに対する分子軌道法計算の結果を示す。(計算は Gaussian 98 密度汎関数法 B3LYP/6-311+G により行い、結果を FWHM = 0.5 eV の幅を付けたものを示した。) 図 2 の結果からは、アニオンの HOMO は低エネルギーに、カチオンの HOMO はより高エネルギー側に現れる事が分かる。これは、電子が豊富なアニオンのイオン化エネルギーが小さく、電子の欠乏しているカチオンのイオン化エネルギーが小さい事に対応しており、当然の結果と考えられる。

このアニオンとカチオンを混ぜ合わせてイオン液体が形成されたとすれば、価電子帯の上端はアニオンの HOMO となる事が予想される。NaCl のような通常の塩の場合を考えると、NaCl の価電子帯の上端は Cl^- 由来であり、ここまでのイオン液体の結果は、常識的に予想されるものである。

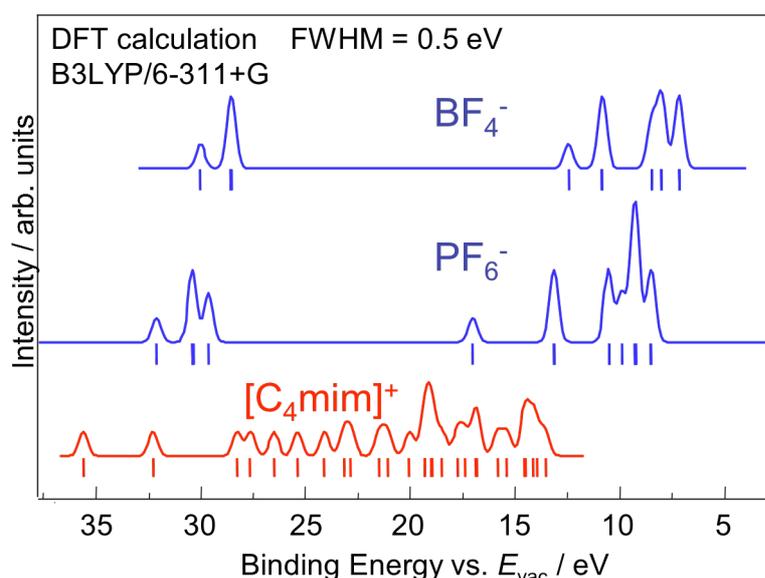


図 2. $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ と $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の孤立イオンに対する分子軌道法計算の結果(図中垂直線)。実線は UPS スペクトルとの比較のためにガウス関数(FWHM = 0.5 eV) により分子軌道計算結果を畳み込んだものを示す。

イオン液体の電子構造：UPS による観測

図 3 に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ 、及び $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の UPS スペクトルを示す。比較のために、図 2 で示した計算結果も一緒に示した。UPS スペクトルと計算結果との比較より、図中にスペクトル構造の帰属を示した。どちらの場合においても、UPS スペクトルに現れている目立った構造はアニオンの分子軌道で良く説明される事が分かる。一方で、アニオンの分子軌道は約 12 eV 以下のエネルギーには寄与がないため、価電子帯の上端付近のスペクトルはカチオンの分子軌道と考えられる。この結論は前述の計算結果からの予測とは異なり、NaCl のような通常の塩とも逆の結果となる。しかし、実験的には、価電子帯の上端をカチオン由来と結論するには任意性が残る。価電子帯の上端付近の UPS スペクトルの強度が弱く、構造が明瞭でないために、計算との比較も帰属が曖昧である。

イオン液体の電子構造：SXES による観測(1)

SXES はサイト選択性を有するために、これを利用して前述の UPS による帰属の曖昧さの問題を克服する事ができるはずである。図 4 に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の SXES スペクトルを示す。

図中に示した F 1s、及び N 1s SXES スペクトルは、どちらも吸収端より十分高いエネルギーで励起したもので、基本的に蛍光成分から成り立ち、それぞれ F 2p、N 2p 軌道由来の部分状態密度を与える。 $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の中で、窒素はカチオンのみ、フッ素はアニオンのみに含まれている事から、N 1s SXES スペクトルはカチオンの状態密度を、F 1s SXES スペクトルはアニオン

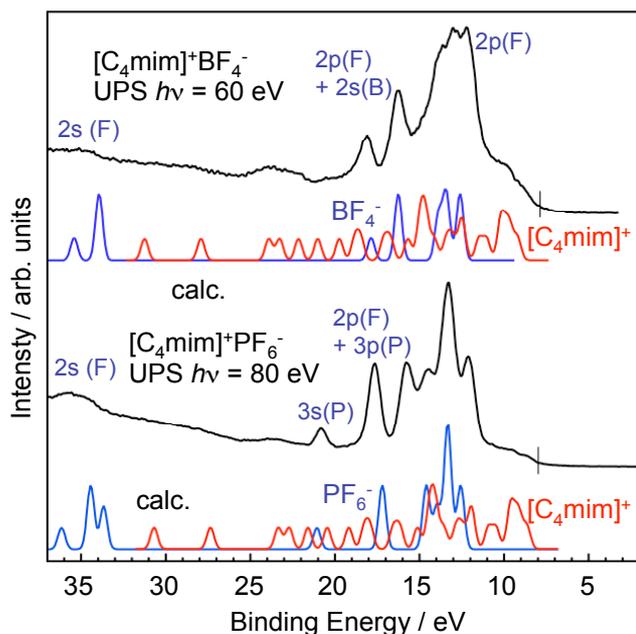


図 3. $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ と $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の UPS スペクトル。比較のために図 2. の計算結果も一緒に示した。横軸は真空準位を原点とした束縛エネルギー。図中、縦線で表されたイオン化エネルギーは、それぞれ、 BF_4^- 塩は 7.9 eV、 PF_6^- 塩は 8.0 eV と大きな値となっている。

の状態密度を表していると考えられる。図中の N 1s SXES スペクトルと計算との比較から、N 1s SXES スペクトルは実際にカチオンの分子軌道計算結果に、F 1s SXES スペクトルはアニオンの分子軌道計算結果に良く対応している事が分かる。よって、この結果から、UPS スペクトルでは明瞭には観測されていなかった価電子帯上端の電子構造は、やはりカチオン由来である事が明確に示された。

それでは、なぜ NaCl のような通常の塩とは、その電子構造の成り立ちが逆になっているのだろうか。

ここで、前述の計算によるイオン液体の電子構造の

予測では言及しなかったが、アニオンとカチオンを混ぜ合わせてイオン液体を形成する時に、考慮しなければならない事がある。一つはイオン間の静電的相互作用による安定化、不安定化のエネルギー（マーデルンクエネルギー）と凝集した時の分極エネルギーである。後者は前者に比べて小さいために、ここではマーデルンクエネルギーの効果を考える。NaCl の場合をもう一度考えると、孤立した Na^+ イオンの 2p 軌道と Cl^- イオンの 3p 軌道のエネルギー差は、凝集によるマーデルンクエネルギーの効果によって小さくなるが、その順序が入れ替わるほどの効果はない。この事情は非占有準位でも同様である。よって、価電子帯の上端

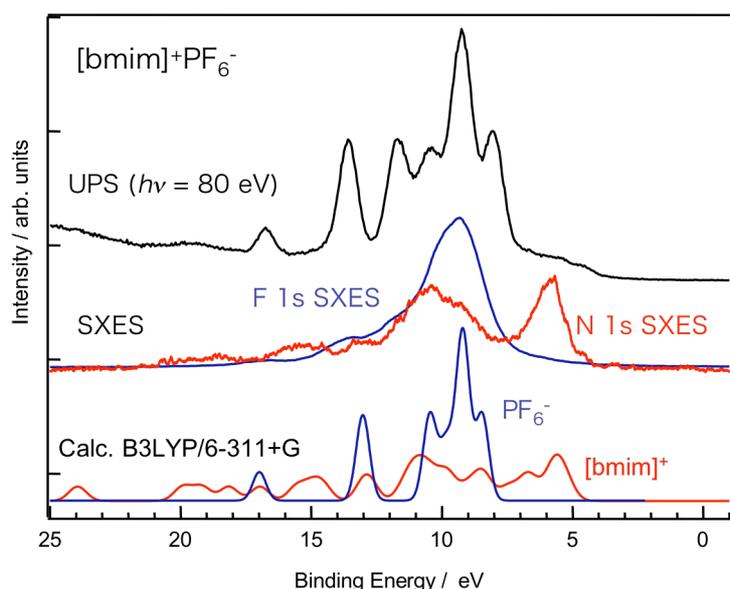


図 4. $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の SXES スペクトル（真ん中のスペクトル）。比較のために図 3 の UPS スペクトル（一番上のスペクトル）、及び、図 2. の計算結果（一番下の実線）も一緒に示した。

SXES の横軸は XPS による 1s 内殻を用いて、フェルミ準位基準に直した束縛エネルギーを示す。

は Cl^- 3p 軌道から、伝導帯下端は Na^+ 3s 軌道から成り立っている。一方で、イオン液体($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$)の場合に、通常の塩とは異なる特徴は、(1) カチオンが有機分子であり、共役系を持っており、HOMO-LUMO ギャップが比較的小さい事、(2) アニオンがフッ化物であり、電子準位が安定化されており、エネルギー的に深い位置にある事、かつ HOMO-LUMO ギャップが比較的大きい、という2点にある。よって、カチオンとアニオンがイオン液体を構成するために凝集した時、マードルンクエネルギーによって、カチオンの電子準位は不安定化し、アニオンの電子準位は安定化するが、その際、容易に準位の逆転が起こり、カチオンの HOMO が、アニオンの HOMO よりエネルギー的に浅くなっていると考えられる。

イオン液体の電子構造: SXES による観測(2)

次に、伝導帯の下端はカチオン、アニオン、どちらの寄与からなっているのかを議論する。図5. に $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の N 1s 吸収端付近において測定を行った SXES スペクトルを示す。A、B ともに N 1s からイミダゾリウム環に広がる π^* 軌道へ電子が励起された中間状態 ($\text{N } 1s^{-1}\pi^*$) を持つ SXES 過程に対応する。ここでスペクトル構造の特徴的な点は、(1) NEXAFS スペクトルで、強い π^* への遷移 A に対応するエネルギーにおいて、1~3 eV 程度のエネルギー損失を持つ非弾性散乱ピークが現れ、弾性散乱ピークに強いサイドバンド構造を作り出している点、(2) A、B ともに約 7 eV 程度の非弾性散乱成分が観測されている点である。(1) の構造については講演で議論する。ここでは (2) の構造に着目すると、この非弾性散乱成分は、 $\pi-\pi^*$ 遷移によるものであると考えられる。また、ここでは紙面の都合で、示さないが、UPS-IPES の測定から見積もられる $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ のエネルギーギャップは約 7~8 eV であり、この非弾性成分のエネルギー損失と良く対応する。また、 $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ と $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ の UPS-IPES の結果からは両者のエネルギーギャップの値が変わらない事からも、これらのフッ化物アニオンを持つイオン液体のエネルギーギャップはカチオンによってのみ決まっていると考えられる。つまり、これらのイオン液体の伝導帯下端もカチオンの LUMO によると考えられる。

イオン液体の分子設計への指針

これまでの議論から、カチオンの分子設計からフッ化物アニオンを持つイオン液体のエネルギーギャップを

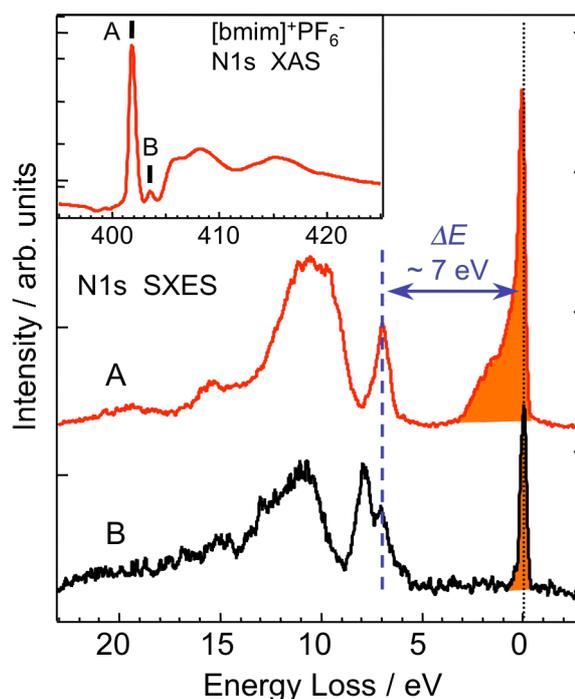


図5. $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ の SXES スペクトル。横軸は弾性散乱を原点として示した。左上は、N 1s 吸収端における NEXAFS スペクトル。A、B のエネルギーにおいて SXES 測定を行った。

意図的に変化させる事が可能である事が示唆される。そこで本研究では、 $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ カチオン分子のアルキル鎖長を変化させる事によって、エネルギーギャップの変化を調べた。その結果、実際に、 n の値によってエネルギーギャップが変化する事が分かった。

最後に、注意すべき事は、ここで示した結論はアニオンが PF_6^- と BF_4^- というフッ化物である事が本質的であるため、その他のアニオンの場合には事情が異なる点である。講演では UPS、IPES のデータを含め、図1に示したフッ化物アニオン以外のアニオンを持つ物質についても、詳細な議論を行う。

- [1] Hayashi, et al., Chem. Lett. 32 (2003) 498.
- [2] Hardacre et al., J. Chem. Phys. 118 (2003) 273.
- [3] Katayanagi et al., Chem. Phys. Lett. 392 (2004) 460.
- [4] Hamaguchi et al., Adv. Chem. Phys. 131 (2005) 85.
- [5] Law et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 2879.
- [6] Bowers et al, Langmuir 20 (2004) 309.
- [7] Baldeli et al, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6148.
- [8] Iimori et al, Chem. Phys. Lett. 389 (2004) 321.
- [9] Yoshimura et al, J. Electron Spectros. Rela, Phenom. 144-147 (2005) 319.
- [10] Hoeffft et al, Langmuir 22 (2006) 7120.

共鳴光電子分光による DNA の電子状態計測

加藤浩之

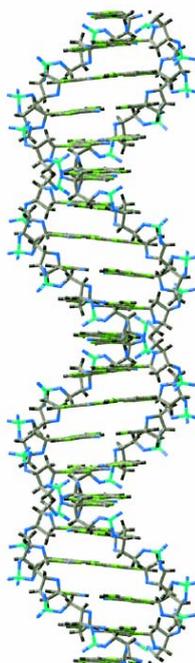
理化学研究所 中央研究所 川合表面化学研究室

DNA

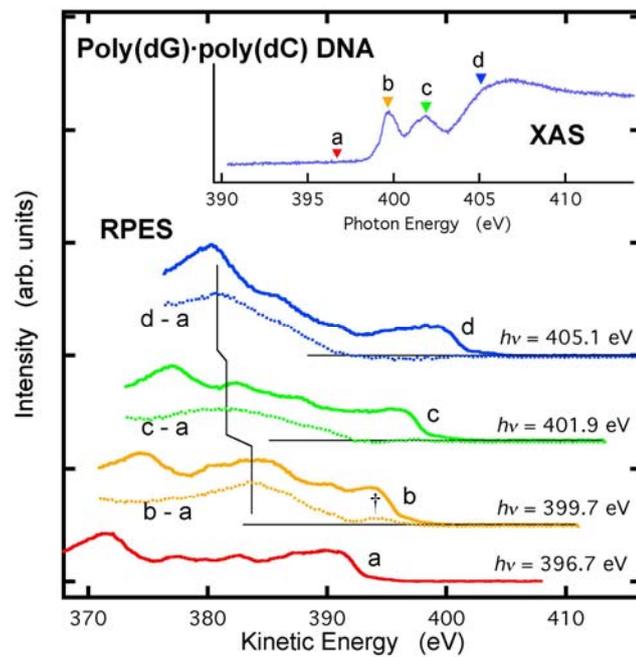
DNA

1s

DNA



DNA



1s

- [1] H.S. Kato, M. Furukawa, M. Kawai, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Hatsui, N. Kosugi, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 086403.

有機スピバルブ素子の作製

大阪大学基礎工学研究科 多田博一, 永野朋広, 柿田元康, 池上智紀
大阪大学レーザーエネルギー研究センター 斗内政吉, 川山巖

【はじめに】 近年、金属/有機/金属サンドイッチ構造における磁気抵抗効果が注目されている。これまで、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) や Co、Fe といった強磁性電極と、スペーサ材料としてカーボンナノチューブや Alq_3 (tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum) を用いた有機スピバルブデバイスが報告されてきた [1, 2]。また非磁性電極を用いた有機 EL 素子において、電気及び発光特性の磁場による効果も報告されている [3]。今回、我々は、強磁性金属と有機材料のサンドイッチ構造の作製し、金属/有機界面の幾何学的・電子的構造と磁気特性の関係を検討した。

【実験】 素子の構造を図 1 に示す。MgO 単結晶を基板として、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法により LSMO をエピタキシャル成長した。フォトリソグラフィとドライエッチングにより矩形 (1mm×3mm) にパターンニングし、その上に有機薄膜と上部電極の Co を真空中で蒸着した。蒸着には、金属蒸着装置と有機物蒸着装置を用い、酸素や水の付着を抑えるよう工夫した。有機材料としては Alq_3 およびペンタセンを用いた。作製した素子の磁気抵抗は、低温プローブ中で 5 K~室温の範囲で計測した。

【結果と考察】 図 2 は Alq_3 をスペーサーに用いた素子における電気抵抗の磁場依存性である。磁場は、LSMO の短軸に沿って印加した。印加電圧は 50mV である。上下電極の保持力の違いを反映したスピバルブ特性が確認できる。負の磁気抵抗を示し、その比は 6 K で約 13% であった。磁気抵抗比は、温度上昇とともに小さくなり 200K で消失した。負の磁気抵抗は、Co のフェルミ準位近傍の d 電子のスピン偏りによる。ペンタセンをスペーサー層とした素子では、正の磁気抵抗が現れ、その比は 6 K で 12 % であった。この場合は、Co の s 電子が磁気抵抗の発現に関与していると考えられる。有機材料の種類により、磁気抵抗の符号が反転することから、電極と有機材料の界面の電子状態がスピ注入に重要な役割を担うことがわかった。

文献

- [1] K. Tsukagoshi, et al.; Nature 401 572 (1999).
- [2] Z. H. Xiong, et al. ; Nature 427 821 (2004).
- [3] S. Majumdar, et al.; Appl Phys. Lett. 89 122144 (2006).

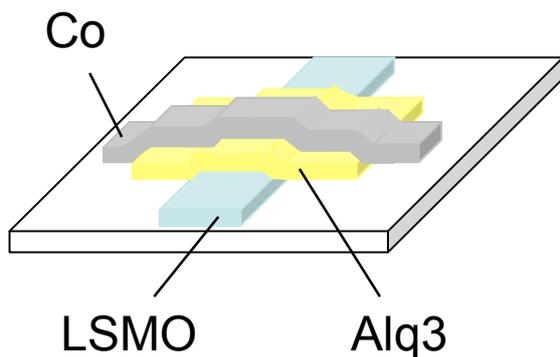


図 1. Co/Alq3/LSMO サンドイッチ構造。

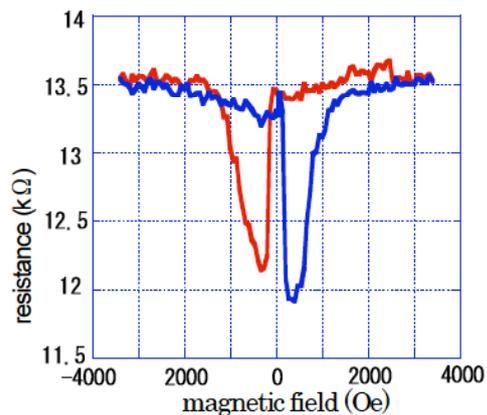


図 2. Co/Alq3/LSMO 素子の電気抵抗の磁場依存性。

金属電極に架橋した単分子の電気伝導

北大院理^A, JST さきがけ^B

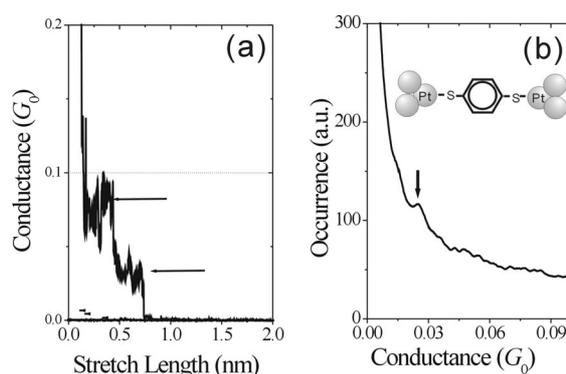
○木口学^{A,B}・三浦進一^A・原賢二^A, 澤村正也^A, 村越敬^A

[序] 分子エレクトロニクスへの応用をめざし、電極間を架橋した1分子の電気伝導性が注目を集めている。これまで様々な単分子接合が作製され伝導度計測が行われてきたが、そのほとんどの場合、分子と金属の接合には S-Au 結合が用いられてきた。一方、分子の伝導性は電極金属との結合状態に加えて電極の電子状態密度や金属と分子の電子軌道のエネルギー差など様々な要因によって決まり、分子によっては S-Au の組み合わせが最適であるとは限らない。そこで本研究では新たなアンカ一部位の探索を目的とし、溶液内にて SH, NC, COOH, NH₂ 置換基をパラ位に有する二置換ベンゼンを Au,あるいは Pt 電極間に架橋させ電気伝導度の置換基依存性を検討した[1]。

[実験] 測定には走査型トンネル顕微鏡を改造した装置を用いた[2]。単一分子接合は 1 mM の 1,4-ジイソシアノベンゼン、1,4-ベンゼンジチオール、1,4-ジアミノベンゼン、1,4 ジカルボン酸ベンゼンを含む溶液中にて、Au あるいは Pt の探針を単結晶と接触、破断させることで作製した。金属接合の破断直後、金属ナノギャップに架橋した分子の伝導度を *in-situ* 測定した。

[結果] 図にベンゼンジチオール溶液中における Pt ナノ接合のコンダクタンストレーヌ、ヒストグラムを示す。溶液に分子が存在しない場合、Pt 接合破断直後、Pt 接合の伝導度は電極間の引き延ばし距離に従い急激に減少した。一方、分子が存在する場合、伝導度は $0.03 G_0$ ($G_0=2e^2/h$) の整数倍の値を示しながら減少する様子が観察された。対応してヒストグラムに $0.03 G_0$ のピークが観測された。以上の結果は Pt に架橋したベンゼンジチオール単分子の伝導度が $0.03 G_0$ であることを示している。この値は Au 電極に架橋した単分子の伝導度に比べ桁高い値である。また置換基として S, NC, COOH, NH₂ として比較した場合、Au 電極に架橋した単分子の伝導度は COOH>NH₂>S \approx NC の順となった。

以上の結果は電極金属の状態密度、金属と分子の接合形態、金属フェルミ準位と分子軌道のポテンシャルエネルギー整合性が金属-単分子接合の伝導度を決定する重要な因子であることを示していると考えられる。



図：1mMベンゼンジチオール溶液中Ptナノ接合の (a)コンダクタンストレーヌ、(b)ヒストグラム

[1] M. Kiguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 89, 213104 (2006).

[2] M. Kiguchi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 87, 043104 (2005), *Appl. Phys. Lett.* 88, 253112 (2006), *Phys. Rev. B* 73, 125406 (2006).

LEEM/PEEM investigations of the nucleation and growth of thin organic films

Jerzy T. SADOWSKI

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, 980-8577 Sendai

Pentacene (Pn – $C_{22}H_{14}$) is attracting great interest since it has been successfully used in the organic field-effect transistors, having field-effect mobilities surpassing that of amorphous silicon. Pn films are becoming a promising material for the practical realization of cheap and versatile organic devices. However, a major challenge remains – we need to understand the growth of organic materials as thin films to fabricate high-quality films for the practical realization of the organics-based electronic devices.

Our low-energy electron microscope (LEEM) and photoemission electron microscope (PEEM) investigations of Pn growth show that a disordered, insulating wetting layer is formed initially by Pn molecules dispensing the Si dangling bonds, in the case of chemically active surfaces, such as Si(111)-7x7. Subsequently, monolayer-high, fractal-shaped islands form. Since diffusion of the molecules is inhibited by the rough interface (rough wetting layer), the anisotropy in the growth rate manifests itself by aligning the fastest growth direction with the *b*-axis of the Pn in-plane unit cell. When pentacene is deposited on semimetallic Bi(001)/Si(111) template, it grows into a well ordered, “standing-up” layer, having a bulk-like structure and a “point-on-line” epitaxial relation with the substrate (Figs.1a and 1b). Moreover, the very low nucleation density observed in LEEM and the high diffusion mobility of Pn molecules on the Bi(001) surface result in first-layer Pn island growth exceeding 0.2 mm in diameter.

Upon the deposition of Pn on the hydrogen-terminated Si(111), the nucleation of the islands starts without forming the wetting layer. Pn island growth exhibits a three-fold symmetry (Fig.1c), having preferential growth orientations. Three distinctively different contrasts are observed within the individual dendritic branches of the fractal Pn islands (Fig.1d). Each individual contrast observed in the LEEM image can be assigned to the specific type of the three micro-beam low-energy electron diffraction (μ -LEED) patterns, corresponding to the three different Pn epitaxial domains. These observations suggest that the Pn grains are polycrystalline even though they develop from a single nucleus. This polycrystallization is a result of the kinetic growth processes in conjunction with the intrinsic anisotropy of the crystal (in crystal structure or bonding energy).

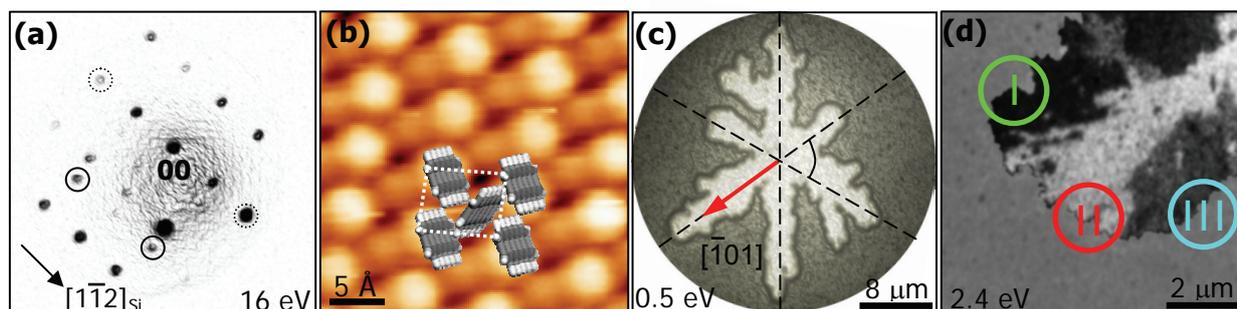


Fig.1. (a) LEED pattern taken from the Bi(001) surface partially covered by the first Pn layer; spots originating exclusively from the Bi(001) surface are marked with circles, while spots coming from the overlapping Bi and Pn patterns are marked by dotted circles; (b) High-resolution STM image (sample bias +1.6 V) of the Pn layer; each protrusion corresponds to a single Pn molecule; (c) LEEM image of the pentacene island grown on H-Si(111) surface; (d) Tilted-beam LEEM image showing three different domains: I, II, and III, within a single branch of fractal-shaped Pn island.

*In collaboration with Y. Fujikawa, G. Sazaki, S. Nishikata, A. Al-Mahboob, K. Nakajima and T. Sakurai.

軟X線内殻分光を用いた有機単分子膜ナノ構造解析

近藤 寛

東京大学大学院理学系研究科

1. はじめに

固体基板上的有機単分子膜の構造を理解するためには、分子の位置と配向に関する構造情報を知る必要がある。分子の位置は、さらに、分子の xy 位置（基板上的吸着サイト）と z 位置（高さ）に分けられる。我々は、軟X線内殻分光の特長を活かして、有機単分子膜に関する次の3種類の構造研究を行ってきた。X線光電子回折による吸着サイトの解析[1,2]、X線吸収微細構造(XAFS)による界面構造と分子配向の解析[3-5]、

光電子収量極端軟X線定在波法による高さ情報の研究[6]などである。本講演では、表面XAFSと光電子収量定在波法を組み合わせ、有機単分子膜の配向と高さに関する構造解析を行った研究について紹介する。

2. 実験

特定の原子の基板からの高さを調べる方法としてX線定在波法が知られている。X線定在波は、結晶格子によって入射X線と散乱X線がBragg条件下で干渉するときに、格子面間隔の周期をもって発生する定在波である。Bragg条件付近で角度や波長をふると、定在波の節と腹の位置が格子面直方向(z 軸方向)にシフトすることを利用して、注目する原子が面間隔の中のどの z 位置にあるかを調べる方法である。基板にのった分子に適用する場合、通常、単結晶基板によって発生する定在波を用いるため、定在波の周期は結晶の面間隔程度、すなわちせいぜい 5 \AA 程度になる。有機分子は 5 \AA 以上の大きさを持つものが多いが、この方法ではそのような分子の z 位置情報を得るのは困難である。

そこで我々は基板に 30 \AA 以上の周期を持つ超格子を用いることにした。このような長周期の定在波を発生させるためには、エネルギーが 1000 eV 以下(波長が 12.5 \AA 以上)の極端軟X線を斜入射で照射すればよい。 1000 eV 以下の極端軟X線は、有機分子を構成するC, N, O, Sなどの軽元素に対する光電子放出の衝突断面積が大きくなるので、定在波に対する有機分子の応答をみるには光電子収量法が高感度であり、ケミカルシフトによる化学状態の違いも見分けることができる。定在波プロファイルを得るのに入射角度掃引がよく用いられるが、それには正確なゴニオメーターを必要とする。光電子収量法は真空を必要とするので、真空対応のゴニオメーターを真空槽の外部から制御する機構を作る代わりにエネルギー掃引を行うことにした。そうすることで、通常の試料マニピュレーターで測定可能になるので、NEXAFSやLEEDなど他の手法との組み合わせが容易になる。このようなことを考え、図1に模式的に示すような光電子収量エネルギー掃引型極端軟X線定在波法の開発を行った。超格子基板にはWとCの交互積層膜($d=30.9 \text{ \AA}$, 80周期)を用い、その上に、アゾベンゼンを含む長さ約 30 \AA の有機分子 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{AzO}-(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ (Az: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$) (略称8Az6)の単分子膜をLB法により作成して試料とした。膜作成時に Cd^{2+} イオンをスタビライザーとして加えたので、8Az6はCdカルボキシレートとして基板にのっていると考えられる。定在波発生はX線エネルギー 775 eV 、入射角 15° というBragg条件を用い、入射角固定でX線のエネルギーを掃

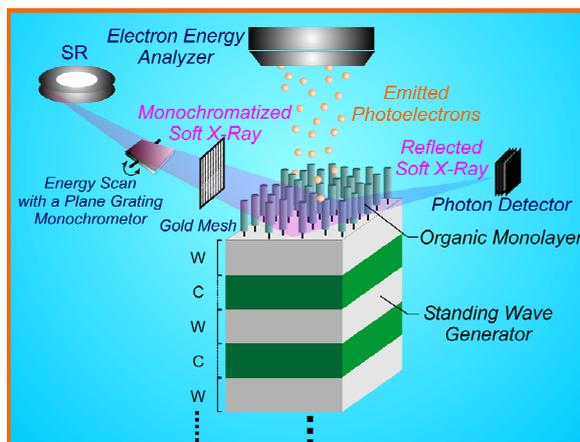


図1: 光電子収量エネルギー掃引型極端軟X線定在波法の実験セットアップの模式図。

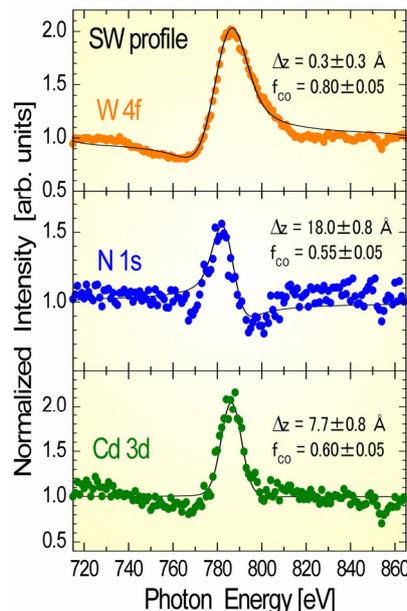


図2: XPSによる定在波プロファイル。

引して定在波プロファイルを測定した。

3. 結果と考察

図2に測定結果を示す。X線のエネルギーを715 eVから865 eVまで変えながらW4f, N1s, Cd3dのXPSを測定し、そのピーク強度をプロットした。これを見ると、明らかに元素によってプロファイルが異なっている。注目する原子の超格子の散乱面からの高さ Δz とその秩序性を示すコヒーレント因子 f_{co} をパラメータとして含む理論式でフィットすることによってこれら二つのパラメータを得ることができる。基板のW層(厚さ12.0 Å)の中心は散乱面から $\Delta z = -0.3 \pm 0.3$ Åしかずれていないので、誤差の範囲で両者は一致しているとしてよい。アゾベンゼンに含まれるN原子の高さは散乱面から 18.0 ± 0.8 Åになり、かなり高い位置にある。それに対して Cd^{2+} イオンの高さは 7.7 ± 0.8 Åであり中間に位置していることとなるが、W層の厚みを考慮して、これらの結果を模式図にしてみると図3のようになる。 Cd^{2+} はW基板表面から2.0 Åの高さにあり、基板表面に直接接しているとみなしてよい。これは、このLB膜の作成条件からして妥当な結果である。8Az6分子は末端にあるカルボキシレートで Cd^{2+} に結合していると考えられるが、NEXAFSによって分子軸が表面垂直から $50 \pm 5^\circ$ 傾いているという結果が得られたことを考慮すると、分子長から推測される Cd^{2+} からのN原子の高さは 9.4 ± 1.0 Åと見積もられる。定在波法によって得られた Cd^{2+} からのN原子の高さは 10.3 ± 1.6 Åであり、誤差の範囲で分子長と配向角からの見積もりと一致している。このように、W層、Cdイオン、N原子の高さについて、相矛盾しない結果が得られたことから、このアプローチが有機単分子膜の高さ情報を得る方法として妥当なものであると結論することができる⁶⁾。

さらに、このLB膜に375 nmの紫外光を照射してアゾベンゼンをtrans-cis転移させたときの膜構造変化を調べた。NEXAFSと定在波法を組み合わせることで得られた結果を図4に模式的に示す。N原子の高さは 18.5 ± 1.0 Åとなり、誤差の範囲でUV照射前と変化がないことが分かった。一方、NEXAFSではアルキル鎖の立ち上がりが観測された。N原子の高さに変化がないことから、このアルキル鎖の立ち上がりはアゾベンゼンのcis転移に伴う上部アルキル鎖の立ち上がりによるものと解釈される。このように、両手法を組み合わせることによって位置と配向という相補的な構造情報が得られ、膜構造解析に有用なアプローチになると考えられる。

参考文献：

- [1] H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada, K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta, M. Shimomura, and S. Kono, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 066102 (2003).
- [2] T. Shimada, H. Kondoh, I. Nakai, M. Nagasaka, R. Yokota, K. Amemiya, and T. Ohta, *Chem. Phys. Lett.* **406**, 232 (2005).
- [3] H. Kondoh, H. Tsukabayashi, T. Yokoyama, and T. Ohta, *Surf. Sci.* **489**, 20 (2001).
- [4] H. Kondoh, N. Saito, F. Matsui, T. Yokoyama, T. Ohta and H. Kuroda, *J. Phys. Chem. B* **105**, 12870 (2001).
- [5] H. Kondoh, A. Nambu, Y. Ehara, F. Matsui, T. Yokoyama, and T. Ohta, *J. Phys. Chem. B* **108**, 12946 (2004).
- [6] H. Kondoh, R. Yokota, K. Amemiya, T. Shimada, I. Nakai, M. Nagasaka, T. Ohta, T. Nakamura, and H. Takenaka, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 031911 (2005).

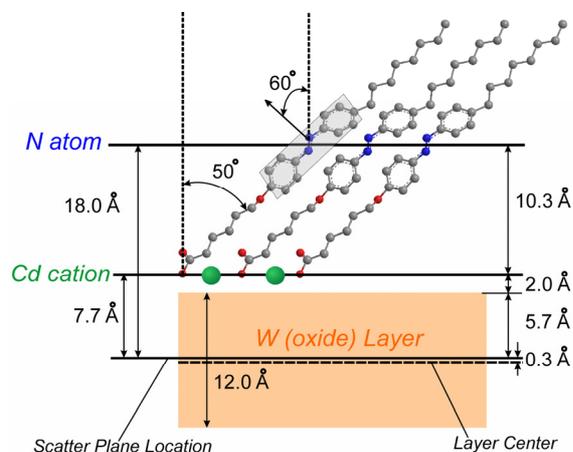


図3：X線定在波プロファイルの解析から得られた高さ情報の模式図。NEXAFSから得られた配向情報も表示してある。

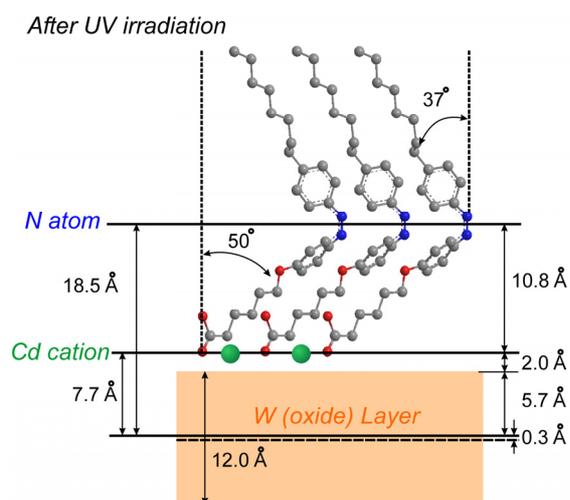


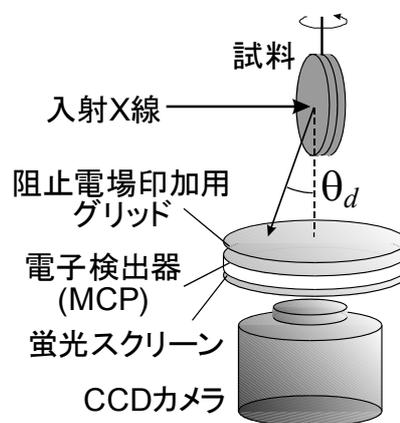
図4：UV(375 nm)照射後の構造の模式図。

三次元 XAFS 法を用いた有機薄膜研究の可能性

○雨宮健太^{1,2}, 佐古恵理香¹, 宮脇淳³, 阿部仁³, 酒巻真粧子⁴, 太田俊明⁵

¹KEK-PF, ²JST-CREST, ³東大院理, ⁴千葉大院融合, ⁵立命館大 SR セ

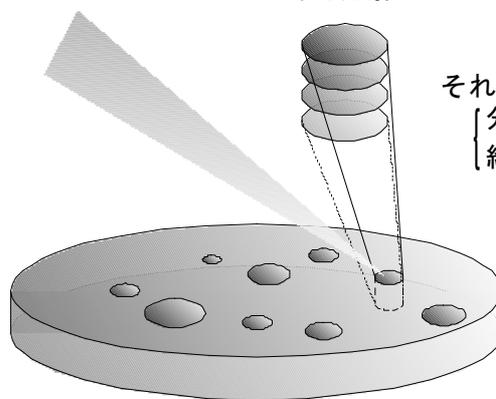
我々はこちら数年, 主に金属薄膜(特に磁性薄膜)について, 表面・界面・内部層といった深さ方向に異なった部分からの XAFS(XMCD)スペクトルを分離する, 深さ分解 XAFS 法を開発してきた。これは, 右図のように, 電子の実効的な脱出深度が, その出射角(θ_d)によって異なることを利用したものであり, すでに原子レベルの深さ分解能を達成している[1-3]。上述の通り, これまでは金属薄膜, 特に磁性薄膜に対してこの手法を応用してきたが, 測定原理を考えれば, これを有機薄膜に応用することも可能なはずである。そうすれば, XAFS の偏光依存性を利用して, 例えば分子の配向が深さ方向にどのように変化しているかを明らかにすることができる。



ごく最近になって我々は, この深さ分解 XAFS 法に加えて, 下図のように入射 X 線をマイクロビーム化し, 試料を掃引することによって, 三次元的に任意の位置で XAFS スペクトルを得られる, 「三次元 XAFS 法」の開発を始めた。

現在得られている分解能は, 以下の通りである。まず, 深さ方向に関しては上述の通り, 金属薄膜試料について原子層レベルで表面・界面の XAFS スペクトルの抽出に成功している[3]。一方, 面内方向に関しては, まだテストの段階であるが, 3-5 μm 程度のマイクロビームを得ることは可能になってきている[4]。

X線マイクロビーム + 深さ分解 ⇒ 3次元XAFS



それぞれの(3次的)位置における
 { 分子の配向
 { 結合距離 ⇒ 定量的決定

当日は, これまでに開発してきた深さ分解 XAFS 法およびマイクロビーム光学系で得られた結果を紹介し, 三次元 XAFS 法を有機薄膜に応用する場合の問題点や得られる情報について議論する。

[1] K.Amemiya, et al., J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) S561.

[2] K.Amemiya, et al., Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 936.

[3] K.Amemiya, et al., Phys. Rev. B 72 (2005) 201404(R).

[4] K. Amemiya et al., Jpn. J. Appl. Phys., in press.

軟X線放射光を用いた有機・生体分子薄膜の物性評価とナノ構造解析

馬場祐治、関口哲弘、下山 巖、本田充紀、平尾法恵（日本原子力研究開発機構）

有機分子や生体分子などソフトマター系の固体薄膜素子は次世代デバイスとして注目を集めているが、これらの材料設計に当たっては、有機薄膜/金属界面の電子構造、電子物性、薄膜の成長機構や配向性、表面拡散など解明しなければならない課題も多い。真空紫外・軟X線領域の放射光を用いた内殻分光法は、有機・生体分子薄膜のような複雑な組成からなる物質であっても、特定元素のみを選択的に励起できるため、特定の部分に局在した構造・物性・機能などを明らかにするのに有力な手法である。本講演では、軟X線領域の放射光を用いた有機・生体分子薄膜に関する我々の研究の中から、共鳴オージェ電子分光法による生体分子薄膜の物性評価について報告するとともに、光電子顕微鏡と軟X線を組み合わせた有機分子薄膜のナノ構造解析についても触れる。

有機薄膜は金属・半導体・超伝導など様々な電気的物性を持つものが知られている。生体分子薄膜の場合は、たんぱく質やDNAなどポリマー分子が多いため、軸方向に沿った一次元方向の電気的特性は生体分子デバイスの構築にとって基本的なパラメーターとして重要である。特にDNAのナノワイヤーとしての電気伝導特性は、DNA分子エレクトロニクス構築のために重要であるが、未解決の問題であり、近年ホットな論争が続いている。2本鎖DNAに関しては、塩基対に沿った電気伝導機構が窒素K-吸収端の共鳴光電子分光により提案された[1]。一方、1本鎖DNAにおいても、リン酸基に起因する分子軌道がフェルミレベル付近に存在し、これにより周期性のよいリン酸-糖の鎖に沿って電気伝導が起こるという理論計算もある[2]。

図1は1本鎖DNA薄膜のリンK-吸収端のPKL_{2,3}L_{2,3}オージェ電子スペクトルである[3]。右にX線吸収スペクトルを示した。吸収ピーク(P 1s π共鳴)付近の励起エネルギーにおいてオージェピークは2本に分裂している。通常イオン化によるオージェピーク(A)の高エネルギー側に認められるピーク(B)は共鳴オージェ過程によるピークであり、これはオージェ共鳴ラマン散乱特有のエネルギーシフトを起す。半導体や金属の場合は、オージェ共鳴ラマン散乱は起こるが、励起先の非占有軌道が局在していないので、明瞭なピーク分裂は起こらない。この結果からDNA分子のリン周辺に励起された電子は極めて強く局在していることを示しており、リン酸-糖鎖の強い絶縁性を示唆している。講演では、偏光軟X線放射光と光電子顕微鏡を組み合わせた有機薄膜のナノ構造解析についても紹介する。

[1] H.S Kato et al. Phys. Rev. Lett. **93**, 086403-1 (2004).

[2] R.G. Endres et al. Rev. Mod. Phys. **76**, 195 (2004).

[3] Y. Baba, T. Sekiguchi, I. Shimoyama, N. Hirao and Krishna G. Nath, Phys. Rev. B **74**, 205433-1 (2006).

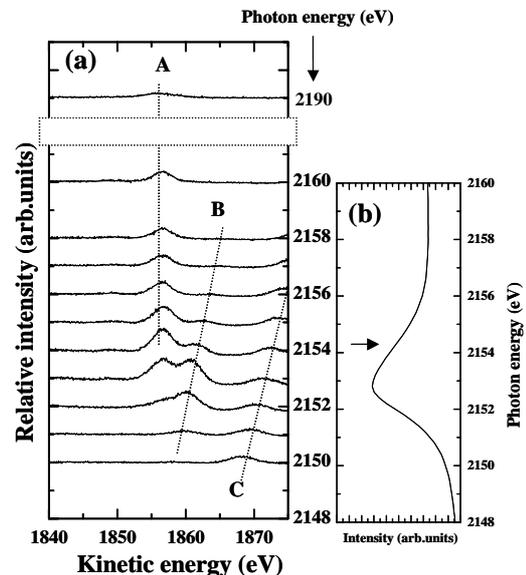


図1 DNA薄膜のPK-吸収端におけるPKL_{2,3}L_{2,3}オージェ電子スペクトル。X線吸収スペクトルを(b)に示す。

低次元分子性伝導体における隠れた秩序変数とフラストレーション

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 澤 博

有機分子や生体分子などソフトマター系の固体薄膜素子における将来性には、そもそも薄膜としてデバイス化が容易であるという優位性に加えて、構成単位が分子であることから様々な物性パラメータが精密に制御可能であることが挙げられる。分子性物質の多様な物性は、系を記述する電子遷移エネルギー t 、電子相関 U, V 、電子格子相互作用など特徴的なエネルギーが殆ど拮抗していることから生じる。材料設計を行うためには、系を記述するパラメータが物性とどのように結び付くのか、さらにこれらのパラメータの振る舞いをどのように観測し制御していくのかを知らなければならない。本講演では、いくつかの自由度が縮退している系は複数の秩序変数が独立に振舞いつつ、系全体としては協力し合って新しい状態を取り得ることを示し、またこれらの自由度の観測を放射光でどのように行うかについて構造物性の立場から述べる。

低次元伝導体は、低温でパイエルス不安定性による電荷密度波を形成することが古くから知られている。一方、 $1/4$ filled の分子性伝導体の基底状態については、 t, U, V により様々な基底状態が実現されることが理論的に予測されている[1]。そのなかで、 $(DI-DCNQI)_2Ag$ の絶縁体状態が Wigner 結晶であることが、理論的な予測は妹尾・福山により[2]、また実験的には NMR の測定から開・鹿野田によって[3]提案された。このモデルは、赤外吸収やラマン分光などから賛否両論出していたが、何らかの電荷秩序状態が実現していることでは一致した見解であり、空間的な電荷秩序状態に興味が集約された。

X線回折実験を行うと1次元方向に2倍周期の超格子構造をとっていることがわかる。一次元鎖間の相関長も十分発達しており、我々は当初この系の基底状態の解析はさほど難しい問題ではないと考えた。ところが、精密に解析を行おうとすると構造的な制約から電荷の多寡のみで系を記述することができない。これは、イジングスピンを反強磁性的に正三角形に並べる問題と同じ構造的なフラストレーションを内在していることに起因している。我々は新しい幾何学フラストレーションとして **Spiral Frustration** と呼んでいる。

これを考慮して慎重に対称性の制約を取り払っていった結果、低温相では3種類の電荷秩序が存在することが明らかとなった(Fig.1)。すなわち、①鎖状の分子位置が変化せずに電荷の分布だけが **rich-poor-rich-poor** と並ぶ電荷秩序鎖 (CO chain)、②鎖上の分子間に位置する対称心によって等電荷である2分子が二量化する **bond-CDW (BOW)**、③①と②の二つの複合状態が実現する鎖の3種類である。この3種類の鎖が混在することによって構造的な **frustration** が解消され、ユニットセル内で配置の自由度を持つ電荷が、局所的に体心格子を組む Wigner 結晶化が実現している[4]。

上述の例は精密な解析のみで解いたが、一般的に複数の自由度が作用しあって新しい状態を作る場合には、複数の手法の相補的な利用が有効である。当日は、ここで示した例よりも複雑な自由度の共同現象についてのアプローチも、いくつか紹介する予定である。

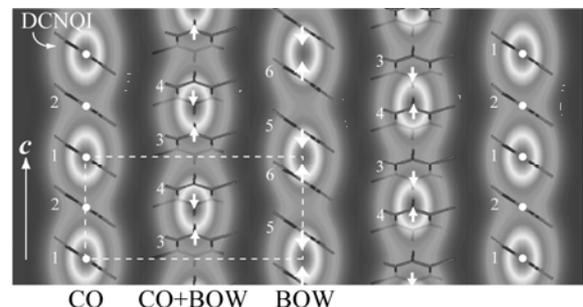


Fig.1. $(DI-DCNQI)_2Ag$ の電荷秩序相における3種類の鎖の電荷密度配置の位相関係。この関係を保つことにより unit cell 内では Wigner 結晶を実現している。

参考文献

- [1] H. Seo, *et al.*, *Chem. Rev.* **104**, 5005(2004)
- [2] H. Seo and H. Fukuyama, *JPSJ* **66**,1249(1997)
- [3] K. Hiraki and K. Kanoda, *PRL* **80**, 4737(1998)
- [4] T. Kakiuchi *et al.*, *PRL* **98**,066402(2007)

フラーレン-コバルト薄膜のスピンの依存伝導と構造

○境 誠司¹, 菅井 勇^{1,2}, 松本吉弘¹, 三谷誠司², 高梨弘毅², 榎本 洋¹,
平尾法恵³, 矢板 毅³, 馬場祐治³, 前田佳均^{1,4}

¹原子力機構先端基礎, ²東北大金研, ³原子力機構量子ビーム, ⁴京大エネルギー

E-mail: sakai.seiji@jaea.go.jp

[緒言]

理化学研究所の塚越らによる炭素ナノチューブ(CNT)-遷移金属(TM)接合系に於ける磁気抵抗効果の発見[1]以来、有機分子と遷移金属の複合系を利用したスピン輸送が検討されるようになった。最近の量子化学計算による報告[2]で CNT-TM 系で完全に近いスピン分極状態の出現が予測されるなど、有機分子-遷移金属系による巨大磁気抵抗効果の実現が期待されてきた。しかし、これまでに CNT[1]やフラーレン(C₆₀)[3]、PTFE[4]と遷移金属の系について報告された磁気抵抗の大きさは 5-30%以下で、代表的な無機系トンネル磁気抵抗(TMR)材料である Co-アルミ酸化膜薄膜(磁気抵抗:30%以下)[5]や最新の MgO 障壁を用いた薄膜(磁気抵抗:70%)[6]と比較して微小であった。2006 年、境らは交互蒸着法で作製した C₆₀-Co 薄膜が約 10K 以下の温度で最大 80%の巨大な磁気抵抗効果を示すことを見いだした[7,8]。電気伝導度の温度依存性や磁気的特性から、C₆₀-Co 薄膜の電気伝導性が Co ナノ粒子間のトンネル伝導に起因することが結論されたが、磁気抵抗の大きさは Co 結晶のスピン分極率で説明できないほど大きく、印加電圧が大きな条件で磁気抵抗が電圧の増大と共に増大する傾向が見られるなど、観測された特性は既知の無機系材料と大きく異なるものであった。

最近の研究で、上記の交互蒸着法と比較して均質・等方的な試料が得られる共蒸着法を用いて作製した C₆₀-Co 薄膜について、低-高電圧領域に渡る電気伝導性と磁気抵抗効果の測定を行い、さらに大きな磁気抵抗を観測し、磁気抵抗が電圧に依存して大きく増減する振る舞いを明らかにした。C₆₀-Co 薄膜の特異なスピン依存伝導現象のメカニズムの解明には、有機分子-遷移金属系の電子的・磁気的構造に関する知見に基づく議論が不可欠であり、放射光等による分析研究の進展に強い期待感がある。本系の構造に関する現在までの知見は限定的であるが、講演では、スピン依存伝導の最新の結果と併せて報告することで、研究者の興味を喚起したい。

[実験]

C₆₀-Co 薄膜(膜厚: 50-500 nm)は、超高真空(10⁻⁷ Pa)中で C₆₀ (99.99%, 昇華精製)と Co(99.99%)を MgO(001)単結晶基板上に共蒸着して作製した。薄膜の組成は、各物質の蒸着レートを精密に制御して x=0-30 (C₆₀Co_x; x は C₆₀ 分子当りの Co 原子数を表す)の範囲で調製した。成膜した試料は、大気暴露による水分子の吸着や酸化などの状態変化[9]を避けるため、表面に適当な酸化保護層(SiO₂, Ag)を追蒸着した後、各実験に用いた。薄膜中の C₆₀ 基領域の構造は、顕微ラマン分光法、X 線吸収分光法及び陽電子消滅測定により調べた。電気伝導性と磁気抵抗効果の測定は、基板上に蒸着した銀電極による二端子法(ギャップ長: 30-250μm)を用いて、測定温度: 2-300K、印加磁場: 0-5T の範囲で行った。磁気抵抗は、電気抵抗の最大値に対する磁場印加による電気抵抗の変化率として定義した。

[結果]

以下に、例として、組成が $C_{60}Co_{11}$ の C_{60} -Co 薄膜(膜厚 50nm, ギャップ長 $30\mu m$)の磁気抵抗効果について実験結果を示す。ラマンスペクトルの解析[8]と電気/磁気的特性から、試料は C_{60} -Co 化合物($C_{60}Co_5$)の薄膜中に Co ナノ粒子(平均粒径: 2nm)が平均 2nm の間隔で分散した状態(グラニューラー状態)であることが分かった。 C_{60} -Co 化合物の原子的構造について、Co 原子が Co-C 結合により C_{60} 分子間を架橋したポリマー状の錯体化合物であることが、X 線吸収微細構造の解析[10]や量子化学計算[11]で示されている。図 1、図 2 に異なる印加電圧で得られた磁気抵抗-磁場曲線と印加磁場が 5 テスラでの磁気抵抗の電圧依存性を示す。磁気抵抗は電圧に対して複雑な依存性を示し、図 2 に於いて、測定温度が 2K での磁気抵抗は、電圧 $\sim 0V$ での値 70% から電圧の増大と共に大きく減少して約 7V で極小値 45% に達すると、より高い電圧領域では電圧と共に増大して最大 90% に達した。本研究で得られた 90% の磁気抵抗はグラニューラー薄膜として世界最高の値である。ここで、試料への印加電圧を薄膜中の Co ナノ粒子/ $C_{60}Co$ 化合物/Co ナノ粒子のトンネル接合毎の電圧降下(平均値)に換算すると上記の電圧範囲で数 mV の値が見積もられた。僅か数 mV の電圧降下の範囲で磁気抵抗が 2 倍にも増減するような強い依存性は本系で初めて見いだされた現象である。また、印加電圧 0V の付近での磁気抵抗(70%)は、トンネル磁気抵抗効果の理論モデル(Julliere model)でスピン分極率の効果により生じ得る磁気抵抗の上限 50%(分極率 100%時)[12]を超えており、これは電圧による磁気抵抗増減の効果以外に本系の電子的構造に由来する増長機構の関与を示唆している。単純なスピン分極の効果で説明できない磁気抵抗の大きさや電圧に敏感な増減のメカニズムは未解明であるが、Co ナノ粒子を無機絶縁体(アルミ酸化物等)中に分散した薄膜では類似の現象が観測されないことから、 C_{60} -Co 化合物自体若しくは C_{60} -Co 化合物と Co ナノ粒子の界面領域のフェルミレベル付近の電子的構造やスピン分極状態、磁氣的応答との関連が推察される。

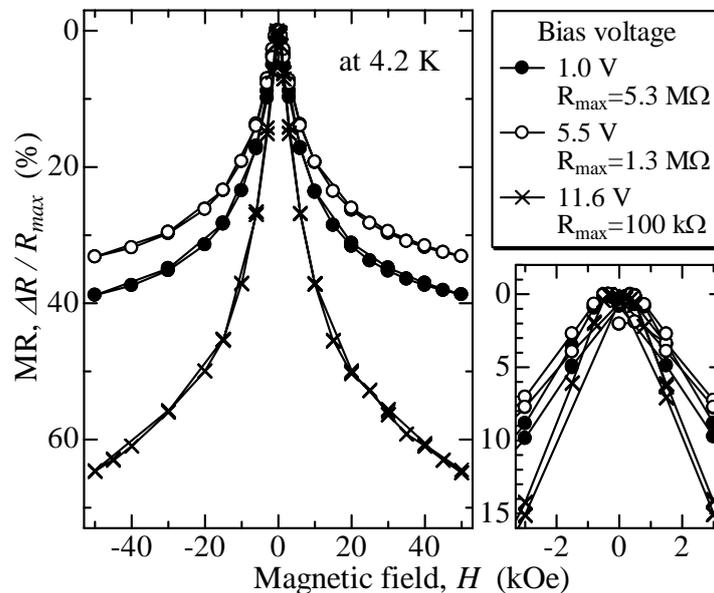


図 1 異なる電圧(1.0, 5.5, 11.6 V)で測定した磁気抵抗(MR)-磁場曲線(左)と低磁場部分の拡大図(右下)

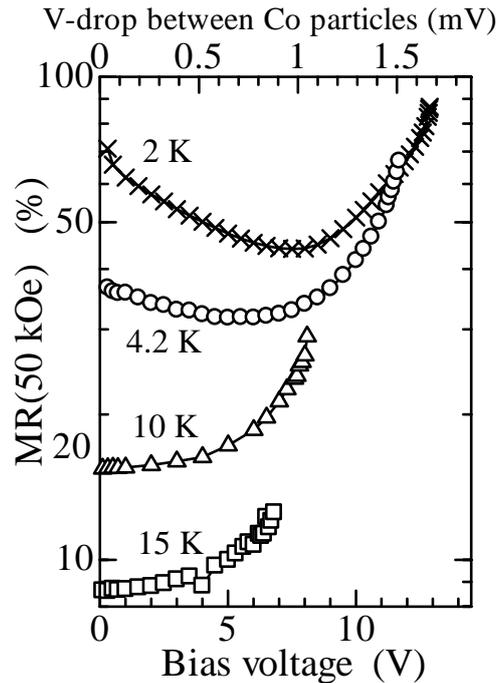


図2 磁気抵抗(MR)の印加電圧依存性
 x軸には、印加電圧を Co ナノ粒子/C₆₀-Co 化合物/Co ナノ
 粒子の接合当たりの電圧降下に換算した値(上側)を併記

[文献]

- [1] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar and H. Ago, *Nature* **401** (1999) 572.
- [2] C. K. Yang, J. Zhao and J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 257203-1.
- [3] S. Miwa, S. Shiraishi, M. Mizuguchi, T. Shinjo and Y. Suzuki, *Jap. J. Appl. Phys.* **45** (2006) L717.
- [4] H. Y. Kwong, M. H. Wong, Y. W. Wong and K. H. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 173109.
- [5] S. Mitani, H. Fujimori and S. Ohmura, *J. Mag. Mag. Mater.* **165** (1997) 141.
- [6] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando, *Nature Mater.* **3** (2004) 868.
- [7] S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, K. Narumi V. Lavrentiev and Y. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* **89** (2006) 113118.
- [8] S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, I. Sugai, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, V. Lavrentiev, K. Narumi and Y. Maeda, *Mater. Trans.* **48** (2007) 754.
- [9] S. Sakai, H. Naramoto, P. V. Avramov, T. Yaita, V. Lavrentiev, K. Narumi and Y. Maeda, *Thin Solid Films*, in press.
- [10] S. Sakai, H. Naramoto, V. Lavrentiev, K. Narumi, M. Maekawa, A. Kawasuso, T. Yaita and Y. Baba, *Mater. Trans.* **46** (2005) 765.
- [11] P. Avramov. H. Naramoto, S. Sakai, K. Narumi, V. Lavrentiev and Y. Maeda, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 2299.
- [12] J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 11927.

有機薄膜の内殻励起によるイオン性および中性脱離反応

○和田真一^{1,2}, 松本吉弘¹, 木崎寛之¹, 隅井良平³, 田中健一郎^{1,2}

広大院・理¹, 広大・放射光センター², 名大・物質国際研³

【序】 軟X線領域の放射光を用いた研究は、内殻電子遷移の特徴を利用して数多くなされている。なかでも軟X線吸収分光 (XAS, XAFS) や光電子分光 (XPS)、Auger 電子分光 (AES) といったエネルギードメインでの分光法は、分析手法としてはスタンダードなものとして定着している。一方で分子分光をベースとした内殻励起分子の解離や脱離反応も、気相や表面分子等で幅広く研究されているが、その内殻遷移の特異性がその後の反応ダイナミクスにどのように反映しているかはいまだ未整理のままである。

そもそも内殻電子励起は、内殻電子自身が分子内で非常に局在していることから、価電子励起とは異なる局所的な電子遷移であり、分子内の特定の原子を選択的に励起することが可能である。しかしながらその励起状態の寿命は非常に短く、有機物のような軽元素分子ではほとんどが Auger 崩壊により、価電子軌道に 2 個以上の正孔をもつイオン状態へ失活する。もしこれら正孔が励起原子近傍の結合性軌道に局在して生じた場合には、結合間に大きなクーロン反発力が働くことになり、反結合性非占有軌道への共鳴励起による結合力の低下と相まって選択的な化学結合の切断—化学反応の制御—が可能になると考えられる。

これまで我々は、この内殻励起に特有なサイト選択的結合切断が表面分子系のイオン脱離反応で顕著に起こることを見出し、その実例の探索と反応機構の解明を様々な分子系・実験手法を駆使して行ってきた。ここでは図 1 に示した一連のエステル化合物、(a) PMMA 高分子薄膜、(b) メチルエステル修飾した自己組織化単分子膜 (MHDA SAM)、(c) エチルエステル修飾 SAM (EHDA SAM) および (d) PMMA の単量体に当たるメチルイソブチレート (MIB) の低温凝縮膜で見出された代表的な結果の概要を示す^[1]。

【選択的イオン脱離反応】 PMMA および MHDA SAM、EHDA SAM では、特定の共鳴励起によって選択的な化学結合切断が引き起こされることが、脱離イオンの励起状態依存性から分かる。図 2 に PMMA と MHDA SAM の酸素領域の代表的な結果を示す。すなわち、 $\sigma^*(\text{COO-R}) \leftarrow \text{O}1s(\text{OR})$ 共鳴励起によって対応する COO-R 結合が選択的に解離し、 $\sigma^*(\text{CO-OR}) \leftarrow \text{O}1s(\text{OR})$ 共鳴励起では選択的な CO-OR 切断が引き起こされる(ここで R = CH₃ または C₂H₅)。このことから、内殻励起後の Auger 崩壊およびイオン性解離/脱離といった反応ダイナミクスを経た後でも、初期内殻励起による局所性が保持されていることが分かる。しかしながらこのような選択性の有無は、同じエステル化合物であっても試料形態によって異なり、特に低温凝縮 MIB では選択的なイオ

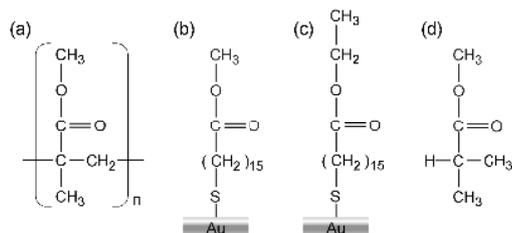


図 1. (a) PMMA、(b) MHDA SAM、(c) EHDA SAM および (d) MIB の構造式。

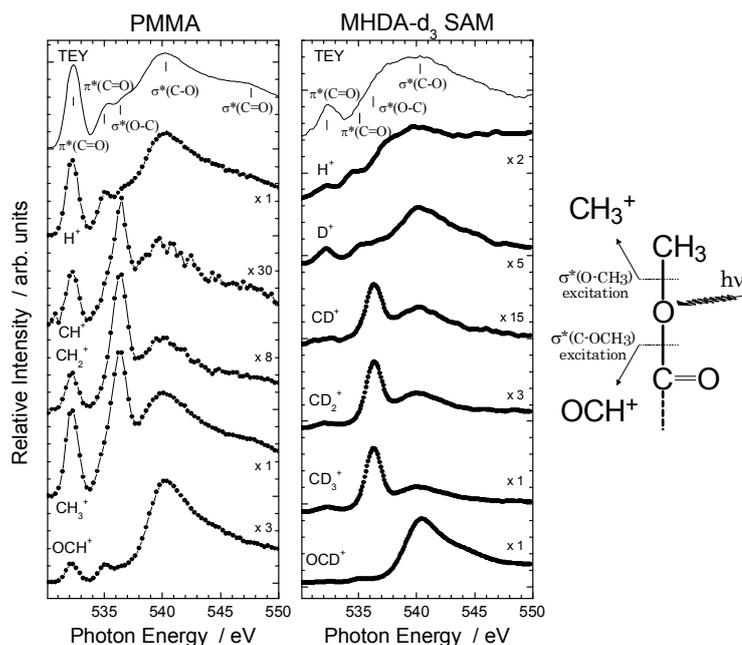


図 2. PMMA 高分子薄膜および MHDA SAM の酸素内殻励起における代表的なイオンの脱離スペクトル。

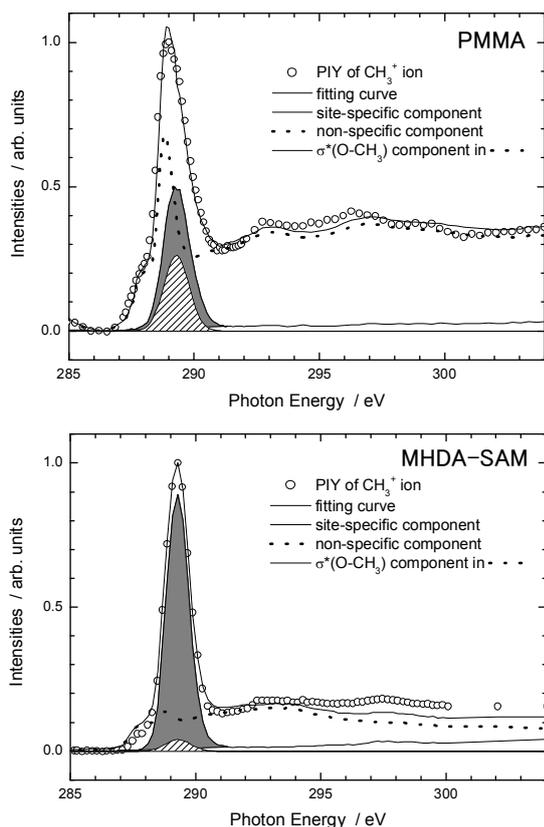


図 3. PMMA と MHDA SAM の炭素内殻励起によって脱離した CH_3^+ の収量スペクトル。図中の灰色領域が選択的に脱離した直接脱離成分、斜線部分が間接的な過程によって脱離した成分を示す。

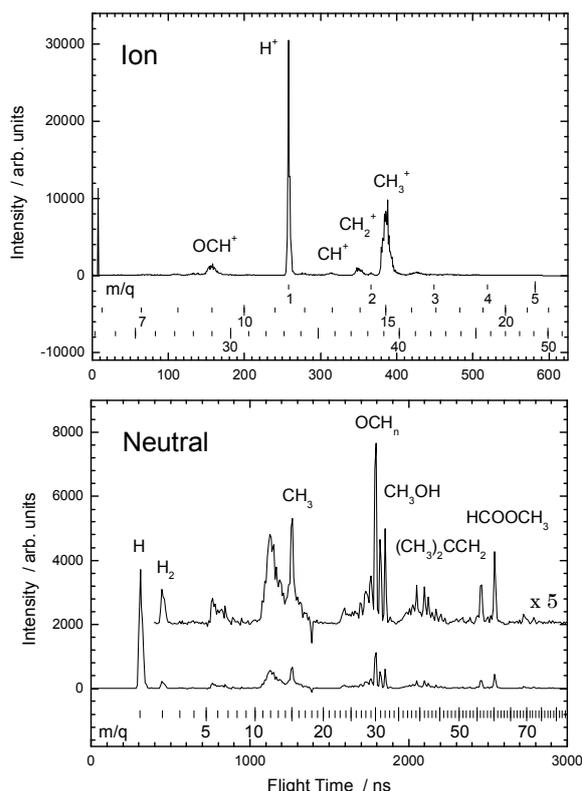


図 4. PMMA の炭素内殻励起で脱離したイオンおよび中性種の TOF スペクトル。

ン脱離は全く観測されない。これは、分子内および分子間環境が初期励起の情報を保持し続けるのに重要な要因であることを示している。

この内殻励起に特有な選択的イオン性解離は、表面反応で付随する間接的な要因—統計的な余剰エネルギーの非局在化による脱離と、2次電子による脱離(X線誘起電子刺激脱離、XESD)—によって阻害されてしまう。図 3 に、この直接および間接過程の寄与を定量的に見積もった結果を示す。炭素内殻励起による COO-CH_3 結合切断の寄与は、PMMA の場合 65%であるのに対し、MHDA SAM では 90%以上である。本研究で用いた PMMA 薄膜(200-500 Å)ではエステル官能基が多層に存在しているのに対して、SAM では最表面にしか存在していない。したがって SAM で見られる間接過程成分の減少は XESD 過程が抑制されたためであり、統計的エネルギー緩和による間接的な脱離反応が 10%程度寄与していることを意味している。

【中性脱離反応】 これまで脱離イオンについて議論を進めてきたが、次に中性脱離反応の結果を記す。実験的な困難さから内殻励起中性脱離反応の研究例はわずかであり、我々はフェムト秒レーザーイオン化法を用いることで中性種の検出に成功している^[2]。図 4 に示すように、イオンよりも多くの種類の中性種が PMMA および MHDA SAM の内殻励起において検出されている。しかしながらその全ては吸収スペクトルと同様のスペクトル形状を示すことが明らかになった。中性脱離反応は主に上述した間接過程によって引き起こされており、脱離イオンの中性化よりも遙かに多いと考えられる。この結果は、選択的結合切断には Auger 終状態を経由したイオン性解離が重要であることを裏付けている。

参考文献

- [1] S. Wada et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, S1629 (2006).
- [2] S. Wada et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 137-140, 211 (2004).

高輝度軟 X 線放射光と高分解能コインシデンス分光を用いた 機能性有機・生体分子薄膜の内殻励起、オージェ、イオン脱離研究

間瀬一彦 (KEK 物構研、総研大、JST / さきがけ)

1. はじめに コインシデンス分光による表面分子の内殻励起、オージェ、イオン脱離研究

放射光を利用して表面分子の内殻電子をイオン化すると、オージェ過程を経由してイオン脱離に到る (オージェ刺激イオン脱離、**図 1**)。我々は、内殻励起に由来するダイナミクスを解明するために、オージェ - 光電子コインシデンス分光法 (APECS) 光電子 - 光イオンコインシデンス (PEPICO) 分光法、オージェ電子 - 光イオンコインシデンス (AEPICO) 分光法を開発して研究を進めている (**図 1**) [1]。それぞれの手法の特徴を以下に示す。

1) APECS: 特定サイトの内殻イオン化に由来する光電子とオージェ電子を同時測定することにより、特定サイトの内殻励起に由来するオージェスペクトルを測定できる (**図 2**)。2) PEPICO: 特定サイトの内殻イオン化に由来する光電子と脱離イオンを同時測定することにより、特定サイトの内殻励起に由来する脱離イオンの質量と収量を測定できる (**図 3**)。3) AEPICO: オージェ電子と脱離イオンを同時に測定することにより、個々のオージェ最終状態に由来する脱離イオンの質量と収量を測定できる (**図 3**)。

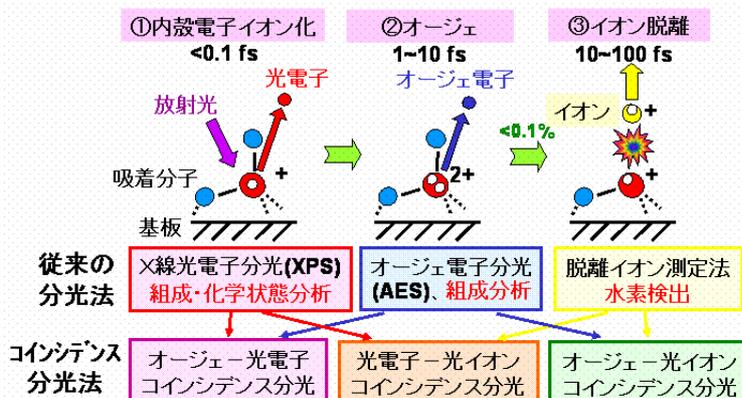


図 1 . オージェ刺激イオン脱離機構とコインシデンス分光法。

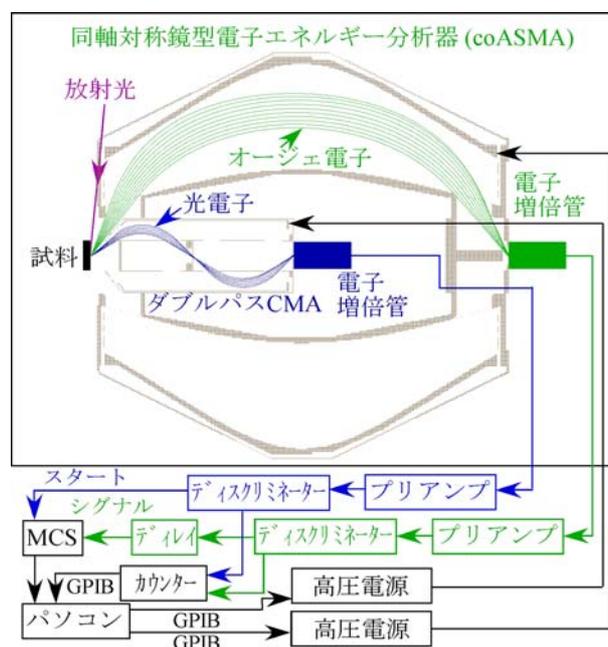
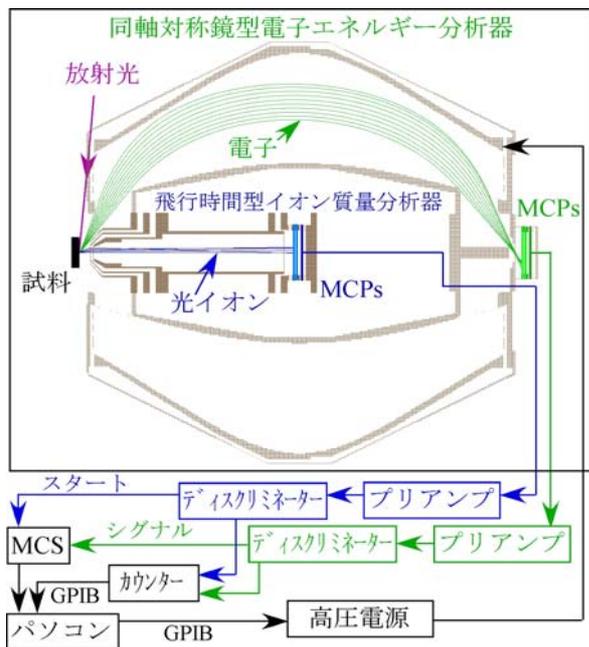


図 2 . 電子 - イオンコインシデンス分光装置。

図 3 . オージェ - 光電子コインシデンス分光装置。

2. 研究例 - 凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のサイト選択的イオン脱離研究 -

(愛媛大理、長岡研究室との共同研究)

APECS、PEPICO、AEPICO 分光法を組み合わせるとかなり複雑な表面分子の内殻励起、オージェ、イオン脱離過程を研究できる。ここでは一例として、凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の研究を紹介する。図 4 に凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の光電子スペクトルを示す。2つの Si サイトの化学環境が異なることを反映して光電子ピーク Si[F] 2p と Si[Me] 2p が大きく分裂している。35 - 90 eV に Si[F] LVV と Si[Me] LVV

が重複した Si LVV オージェ電子スペクトルが現れる。Si[F] 2p と Si[Me] 2p 光電子領域において測定した凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の F^+ PEPICO(○)、 H^+ PEPICO(●)スペクトルを図5に示す。Si[F] 2p をイオン化すると F^+ が優先的脱離し、Si[Me] 2p をイオン化すると H^+ の脱離が優勢になる。

Si[F] 2p - Si LVV APECS(○), Si[Me] 2p - Si LVV APECS (●)を図6に示す。Si[F] 2p - Si LVV APECS は Si[F] 2p をイオン化した場合の Si [F] LVV スペクトル、Si[Me] 2p - Si LVV APECS は Si[Me] 2p をイオン化した場合の Si [Me] LVV スペクトルである。両者が大きく異なることから、Si [F] LVV オージェ過程は Si [F] サイト近傍で、Si [Me] LVV オージェ過程は Si [Me] サイト近傍でそれぞれ起きていることがわかった。

AEPICO 分光により得られた、Si LVV - F^+ 、Si LVV - H^+ AEPICO スペクトルを図6に示す。図4の Si 2p - Si LVV APECS スペクトルとの比較によりそれぞれのイオン脱離がどのオージェ過程に由来するかを決定できる。図6(a)の F^+ 脱離に関しては、オージェ電子運動エネルギー (AeKE) = 43 eV, 50 eV, 63 eV 付近で APECS と AEPICO のピークがよい一致を示しているため、 F^+ 脱離は Si[F] LVV オージェ過程に由来していると結論できる。AeKE > 70 eV 領域で F^+ AEPICO 収量が小さいのは、この領域でのオージェ過程が F の孤立電子対から起きるためと考えられる。図6(b)の H^+ 脱離に関しては、一般的に APECS と AEPICO ピークの一致は良くない。この結果は、Si LVV オージェ終状態から直接 H^+ が脱離するのではなく、もう一段階の電子緩和を経由して H^+ が脱離することを示唆している。

以上の結果と考察に基づいて、 F^+ 脱離については、1) Si[F] 2p イオン化、2) サイト選択的 Si[F] LVV オージェ過程による Si[F] 近傍の価電子軌道による 2 正孔の生成、3) Si-F 結合性軌道における電子欠損および 2 正孔のクーロン反発による F^+ のサイト選択的脱離という機構を提案する。一方、 H^+ 脱離については、1) Si[Me] 2p イオン化、2) サイト選択的 Si[Me] LVV ノーマルオージェ過程による Si[Me] 近傍の価電子軌道による 2 正孔の生成、3) 緩和過程、4) C-H 結合性軌道上における電子欠損及び 2 正孔のクーロン反発による H^+ の脱離という機構を提案する(図7)。

この研究例が示すように、コインシデンス分光法は表面分子の内殻励起、オージェ過程、イオン脱離機構の詳細を解明する上で重要である。高輝度放射光と組み合わせるとコインシデンス分光装置はさらに高感度高分解能にできる。今後は、コインシデンス分光を用いて、有機薄膜や DNA などの生体分子の研究を進める。

参考文献 [1] K. Mase, E. Kobayashi, and K. Isari: *Correlation Spectroscopy of Surfaces, Thin Films and Nanostructures*, Eds. J. Barakdar and J. Kirschner (WILEY-VCH, Weinheim, 2004.), pp.206-225.

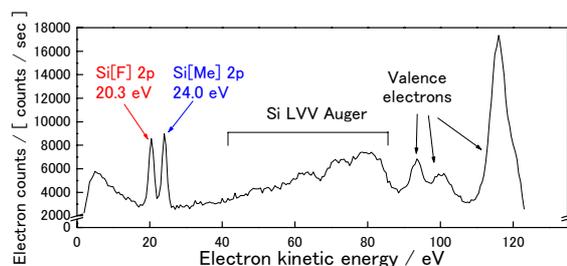


図4. $h\nu=135$ eV の放射光を用いて測定した凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の光電子スペクトル、オージェ電子スペクトル。

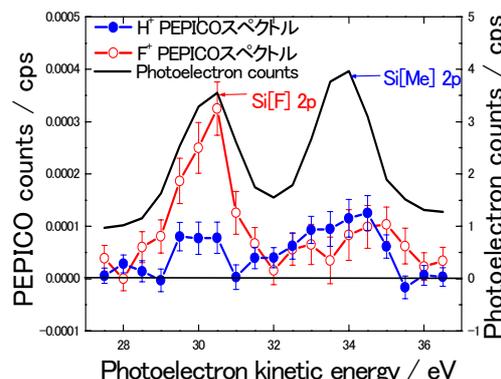


図5. 凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の F^+ PEPICO、 H^+ PEPICO スペクトル。

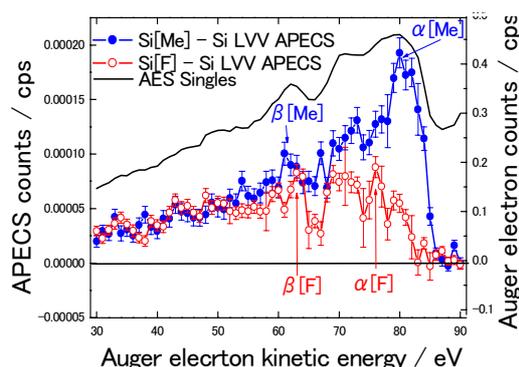


図6. 凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ の Si[F] 2p - Si LVV APECS、Si[Me] 2p - Si LVV APECS。

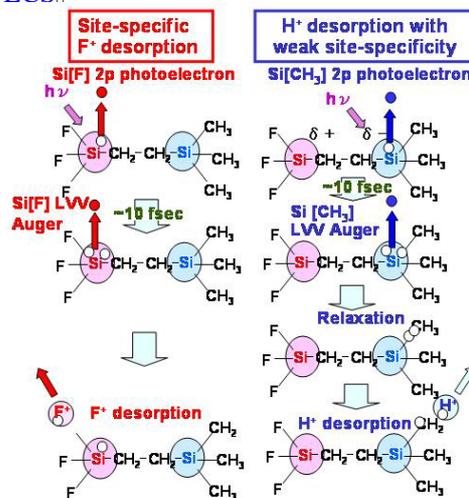


図7. 凝縮凝縮 $\text{SiF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ のサイト選択的イオン脱離機構。

軟 X 線内殻分光を用いたフッ素系有機分子薄膜のイオン脱離反応

(千葉大) 奥平幸司

【序】 放射光を利用した内殻励起による化学結合の選択的切断は、内殻励起の局在性を利用して、高い切断位置選択性を得ることが期待できる。本手法は”分子メス”ともよばれ、固相における新たな光化学反応として興味深い。内殻励起による化学結合の選択的切断は、結合切断により放出されるイオンの脱離反応を調べることで、その反応機構に関する知見を得ることができる。これまで主に気体分子や、吸着系等について研究が行われてきた[1-4]。一方、高分子系に関しては主にポリメチルメタレート(PMMA)について選択的結合切断の報告がなされている。[5]。

Poly(tetrafluoroethylene): $-(CF_2-CF_2)_n-$ (PTFE) に代表されるフッ素系高分子は、化学的に安定であり、生体との親和性がよいため、医療分野におけるマイクロマシン等の材料として期待されている。しかしながら、これらの高分子はほとんどの溶媒に不溶であり、微小構造物の作製が困難という問題点がある。一方、フッ素系高分子は、イオンや電子線、X線等の照射により、容易に光分解が起こることが知られている。このような高分子において、内殻励起によって選択的解離を制御できるのか、およびその解離機構を知ることにより、光化学反応を利用した新たな加工法の開発が期待される。

PTFE 等のフッ素系高分子における選択的結合切断の可能性またその機構について知見を得るため、軟 X 線領域でのイオン分光、およびオージェ電子-光イオンコインシデンス分光(AEPICO)測定を行ったので報告する。

【実験】 実験は高エネルギー加速器研究機構、放射光研究施設(フォトンファクトリー(PF)) BL 8 A および 13C にて行った。Time-of-flight(TOF)マスペクトルの測定は、PF のシングルバンチモードで行った。測定用 AEPICO 分光装置は、円筒鏡型電子エネルギー分析器と飛行時間型質量分析器が組み込まれている。測定はすべて室温、超高真空下 (5×10^{-10} Torr)で行った。試料は Cu 基板上に 10^{-6} Torr で PTFE (分子量 3000~12000)、Poly(vinylidene fluoride): PVDF $-(CF_2-CH_2)_n-$ (分子量 5000 以下)を蒸着(膜厚: 50~150 Å)したものを用いた。

【結果と考察】

図 1 は PTFE に $h\nu=319\text{eV}$ (炭素 1s イオン化領域)、 722.5eV (フッ素 1s イオン化領域)を照射したときの TOF マスペクトルである。どちらの励起においても、主要な放出イオンは F^+ , CF^+ , CF_3^+ である。このことは、軟 X 線の照射により PTFE 分子中の C-F 結合だけでなく、高分子鎖である C-C 結合の

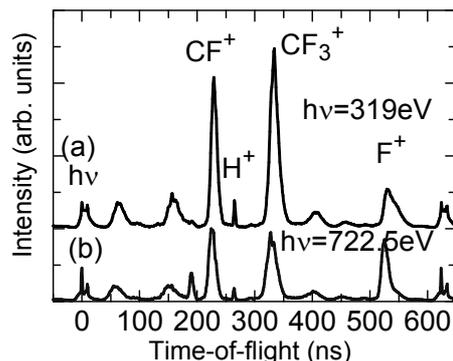


図 1 PTFE の TOF マスペクトル。(a) $h\nu=319\text{eV}$, (b) $h\nu=722.5\text{eV}$ 。

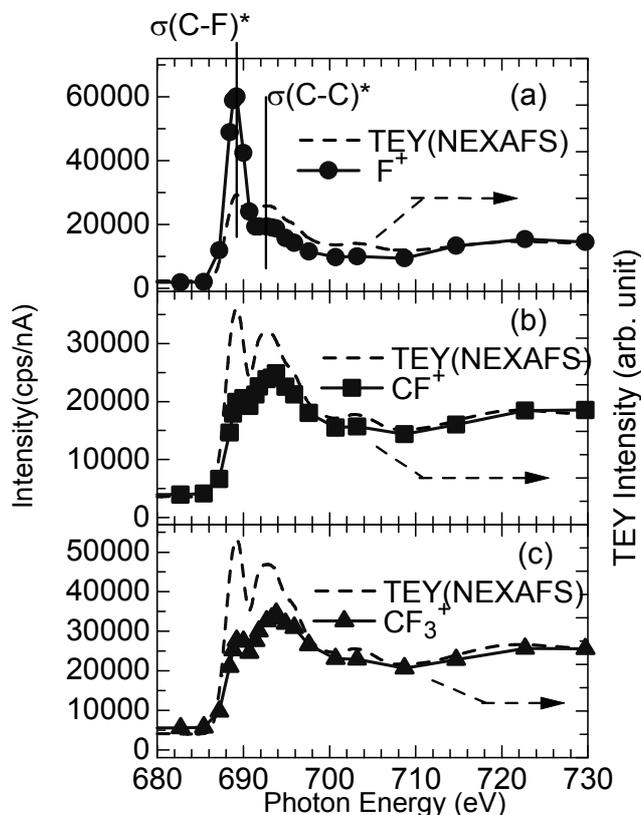


図 2 PTFE の F1s 領域での部分イオン収量スペクトル(a) F^+ (b) CF^+ (c) CF_3^+ 。破線は全電子収量(TEY)を表す。

切断も起こっていることを示している。 F^+ のピーク強度の CF^+ および CF_3^+ に対する相対強度は、 $h\nu=722.5\text{eV}$ 励起の場合のほうが $h\nu=319\text{eV}$ より大きくなっている。本測定 (TOF マススペクトル) では、正イオンしかとらえていないが $h\nu=722.5\text{eV}$ 励起の場合 319eV と比較すると、より効率よく C-F 結合切断が起こっていると考えられる。このことは、軟 X 線照射による内殻励起により、PTFE の結合切断に励起波長依存性があることを示している。

図 2 は、図 1 で示した、PTFE の F1s 領域での各イオン収量の励起波長依存性である。電子による切断効果を考慮するため、全電子収量(TEY)も示す。特に F^+ イオンに関して、 $h\nu=689\text{eV}$ に見られる($\sigma(C-F)^*\leftarrow F1s$)の励起に対応する光を照射したとき、高効率な放出が見られる。一方これより 3 eV はなれた $h\nu=692.6\text{eV}$ ($\sigma(C-C)^*\leftarrow F1s$)では、このような増大は見られない。これは($\sigma(C-F)^*\leftarrow F1s$)に対応する励起波長の光を照射することにより、C-F 結合の選択的結合切断が起こっていることを示している。ここでは示さないが、PVDF に関しても同様に、($\sigma(C-F)^*\leftarrow F1s$)で C-F 結合の高効率の切断が起こっていることがわかった。

このようなフッ素系高分子の C-F 結合の選択的切断が、オーজে刺激脱離機構(ASID)で説明できるのか。ASID 機構を研究するには、オーজে過程に由来する放出イオンの質量と収量を測定できる AEPICO 分光法が最適である[6]。

図 3(a),(b)はそれぞれ $h\nu=689.1\text{eV}$ と 692.6 eV における F^+ AEPICO 強度の、 E_k 依存性を示したものである(以下 AEPICO 収量スペクトルとする)。 $h\nu=689.1\text{eV}$ の場合 AEPICO 収量スペクトルの $E_k=650\text{eV}$ のピーク位置は、対応するオーজে電子スペクトル(AES)のピーク位置より高 E_k 側に約 2.5eV シフトしており、Spectator-Auger の成分に対応する(normal -Auger の成分を差し引いた) AES 差スペクトルのピーク位置とよく一致している。以上の結果から PTFE における F^+ の $F1s\rightarrow\sigma(C-F)^*$ での選択的脱離は、Spectator-Auger 過程を経て起こっていることがわかる。これは Spectator-Auger の終状態では、反結合性軌道 $\sigma(C-F)^*$ に励起された電子が残っており、そのため、C-F 結合の解離性が強くなることに由来すると、考えられる。

【まとめ】

フッ素系高分子である PTFE に F1s 領域の軟 X 線を照射し、放出イオンの TOF マススペクトルおよび AEPICO スペクトルを測定した。その結果 (i) $\sigma(C-F)^*\leftarrow F1s$ の軟 X 線照射を照射することにより、C-F 結合の選択的結合切断が起こっていること、(ii) 軟 X 線照射により C-F 結合だけでなく高分子の主鎖も切断される。すなわち PTFE の分解が起こっていること、(iii)選択的結合切断は主に、spectator-Auger を経ておこるオーজে刺激脱離機構で説明できることが、わかった。

【文献】

- [1] W. Eberhardt, W. T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng, and D. Wesner, *Phys. Rev. Lett.*, 50(1983)1038.
- [2] A. P. Hitchcock, P. Lablanquie, P. Morin, E. Lizon, A. Lugin, M. Simon, P. Thiry, and I. Nenner, *Phys. Rev.*, A37(1988)2448.
- [3] S. Nagaoka, I. Koyano, K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sano, A. Yagishita, T. Nagata, and T. Hayaishi, *Chem. Phys. Lett.*, 154(1989)363.
- [4] D. Menzel, G. Rocker, D. Coulman, P. Feulner, and W. Wurth, *Phys. Scr.*, 41(1990)588.
- [5] M. C. K. Tinone, K. Tanaka, J. Maruyama, N. Ueno, M. Imamura, and N. Matsubayashi, *J. Chem. Phys.*, 100(1994)5988.
- [6] K. Mase, M. Nagasono, S. Tanaka, T. Sekitani, S. Nagaoka, *Fizika Nizkikh Temperatur* 29 (2003) 321.

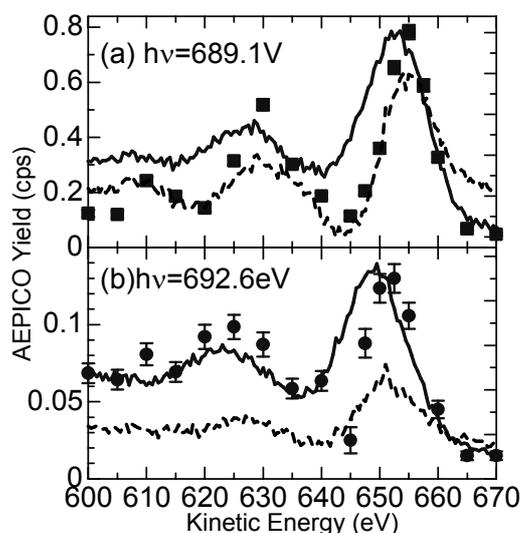
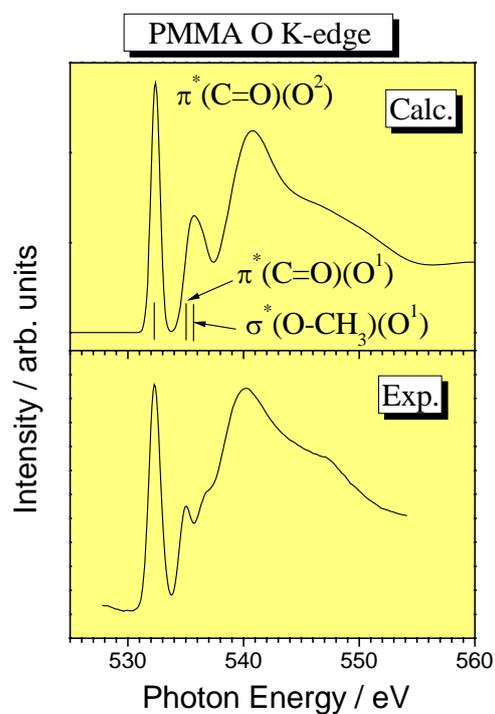
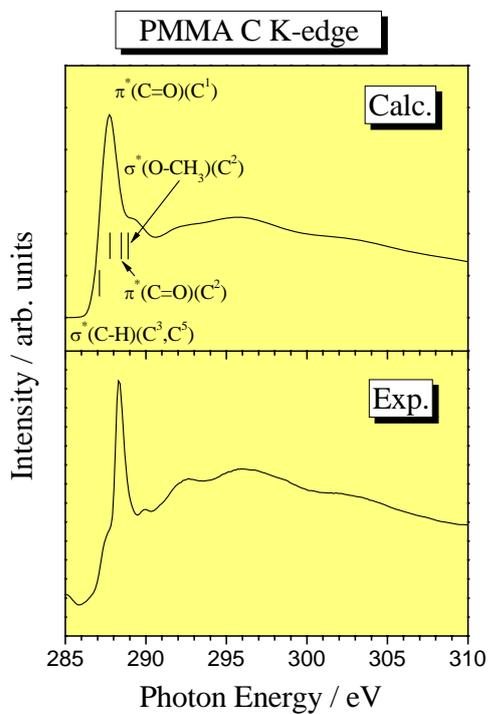


図 3 PTFE の F^+ AEPICO 収量スペクトル(■)
(a) $h\nu=689.1\text{eV}$ (b) 692.6eV 。実線は AES、
破線は AES 差スペクトルをあらわす。
(arb.units)

内殻励起化学反応に対する理論計算

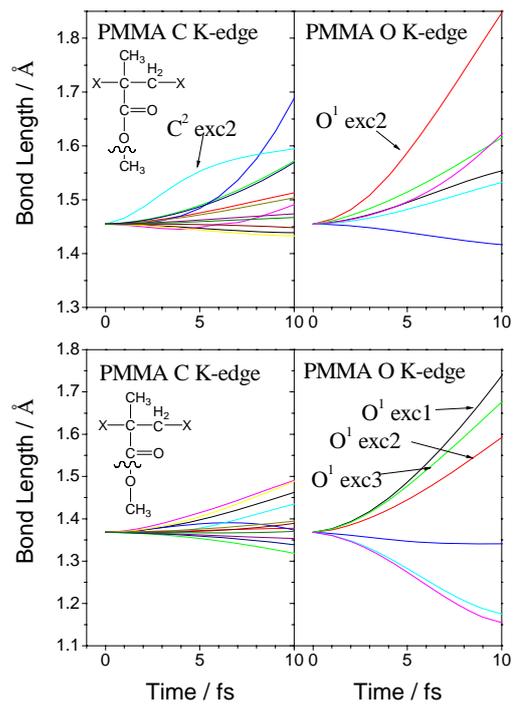
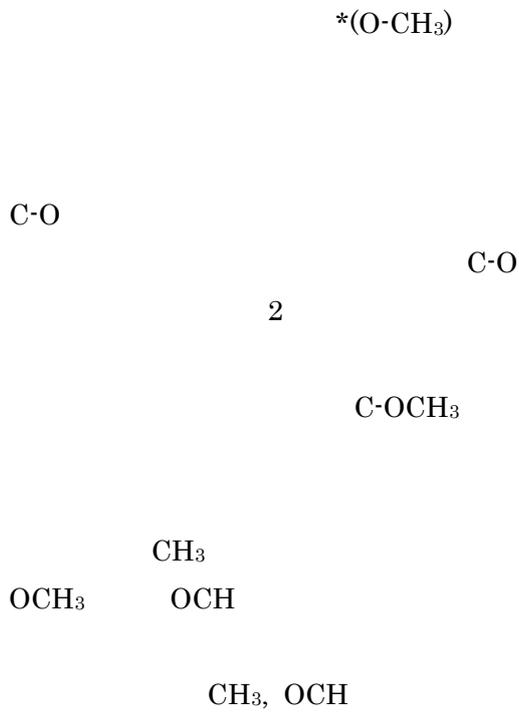
[]

(poly(methyl methacrylate))



1

C



2

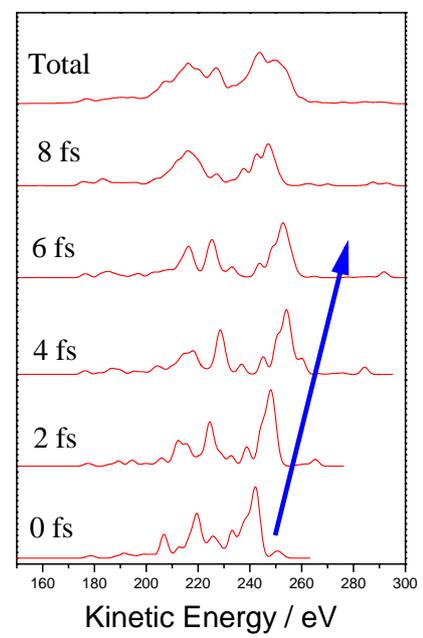
C-O



total

[]

[1]M. Mitani et al, J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom., 128 (2003) 103.
 [2]O. Takahashi et al, J. Chem. Phys., 124 (2006) 064307.
 [3]O. Takahashi et al, J. Mol. Struc. THEOCHEM, 808 (2007) 35.
 [4]M. C. K. Tinone et al, J. Chem. Phys., 100 (1994) 5988.
 [5]O. Takahashi et al, J. Chem. Phys., 124 (2006) 124901.



3

真空蒸着での Au(111) 表面のチオフェンの吸着反応

○佐古恵理香¹、雨宮健太¹、阿部 仁²、中村 徹³、近藤 寛²、太田俊明⁴

¹KEK-PF、²東大院理、³産総研、⁴立命館 SR センター

【序】

金基板上の含硫黄分子の自己組織化膜(SAM)は、薄膜作成の基礎研究の対象、また有機デバイスなどへの応用という点からも注目されている。通常自己組織化分子としてはアルキル鎖を持つアルカンチオールに関する研究例が多いが、硫黄を含む環状分子のチオフェン(C₄H₄S)に関しても興味深い研究例が報告されている。環状分子はその基本構造が安定なため、真空蒸着法、湿式法で簡単に作成できるアルカンチオール SAM に比べて金基板と反応して SAM を形成しないと報告されていた。低温での真空蒸着法によってチオフェンを金基板上に吸着させ、チオフェンが配向していく過程を明らかにした例¹⁾もあるが、S-Au 結合により膜を形成するアルカンチオール SAM とは異なり、NEXAFS、XPS の結果からチオフェンは物理吸着していることを示していた。しかしこの真空蒸着法の結果や当初の予想と異なり、湿式法によるチオフェン SAM の研究例がいくつか報告され、我々のグループにおいても金基板と S-Au 結合によって吸着したチオフェン SAM の形成を確認した²⁾。しかしながら湿式法によって準備したこのチオフェン SAM の NEXAFS の結果では、チオフェンのような芳香族分子に特徴的な π^* 吸収ピークが消失しており、チオフェン環が開裂して金表面に吸着しているといったような化学的な反応を伴った吸着が起こっていることが示唆された。さらに最近、本来真空蒸着法では室温では吸着しなかったチオフェンが、dose 圧を高めることで湿式法と同様の結果を示すことを発見したので報告する。

【実験】

実験は KEK-PF BL-7A で行った。C1s、S2p の XPS は半球型アナライザーによって、C K-edge NEXAFS は部分電子法で測定した。基板には Au(111)単結晶を用い、真空チャンバー内にてスパッタ、アニールによって表面清浄化を行った。サンプルはチオフェン(C₄H₄S)をバリアブルリークバルブでチャンバー内に導入することで作成した。

【結果と考察】

室温、高ドーズ圧にて真空蒸着法で作成したチオフェン/Au(111)薄膜の C K-edge NEXAFS スペクトルを、低温にて飽和吸着させたスペクトルと比較して図に示す。室温高ドーズ圧によるチオフェンの NEXAFS スペクトルには低温吸着によるチオフェン薄膜で観察されるような特徴的な芳香環由来の π^* ピークが消失しており、チオフェンの形状を残していないことが示唆される。また XPS 測定からも、S-Au 結合の存在が確認された。この結果は湿式法の結果と類似しており、試料調整条件によるチオフェンの反応性の変化が期待される。

【参考文献】

- 1) A. Nambu, et. al., Surf. Sci. 530 (2003) 101.
- 2) E. O. Sako, et al., Chem. Phys. Lett. 413 (2005) 267.

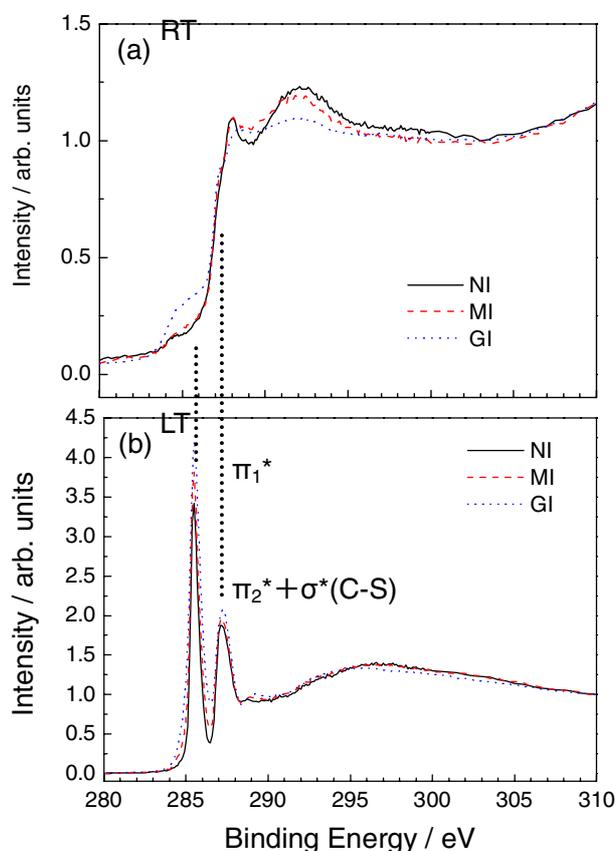


図 真空蒸着法による金表面上のチオフェン。(a)室温、5000L (1×10^{-4} torr \times 50s) (b)低温、飽和吸着

ペンタセン薄膜の構造と電子構造

京都大学化学研究所 ○吉田弘幸、佐藤直樹

【序】

ペンタセン薄膜は、有機 FET に関連して多くの研究が行われている。このペンタセンにはいくつかの構造多形がある。シリコン酸化膜などを基板とする真空蒸着膜では、厚さ約 50 nm 以下では「薄膜相」、これよりも厚くなると「バルク相」と呼ばれる構造をとる。しかし、既知の単結晶とは異なる構造であるため、その詳細は明らかでなかった。そこで、X線回折逆格子マップ法、斜入射 X線回折法を用いて、これらの構造を明らかにした。また、電子構造や電荷輸送特性を論じるため、これらの構造を元にバンド計算を行った。

【薄膜構造】

1. X線回折逆格子マップ法による薄膜相の構造

薄膜相は、厚さ 50 nm 以下の薄膜としてしか得られないため、単結晶 X線構造解析などの手法が適用できない。我々は、X線回折逆格子マップ法を適用することにより薄膜構造の解析が行えることを示し、信頼できる構造を得た[1]。この結果、三斜晶系で図 1 に示す格子定数であることが分かった。この格子定数を用い、回折強度と格子エネルギー計算をもとに図 1 の構造を得た。

2. 斜入射 X線回折法によるバルク相の構造

バルク相は、膜厚 50 nm 以上の蒸着膜や、薄膜相を有機溶媒にさらすことにより得られ、Campbell らの単結晶 X線構造解析の構造[2]と同じであるとされてきた。しかし、その根拠は面間隔 $d_{001}=1.44$ nm が等しいことだけであり、この結晶構造が再現されない[3]などの問題点があった。我々は、これら二つの方法で作製したバルク相薄膜の斜入射 X線回折パターンと、この単結晶構造をもとにしたシミュレーションを比較し、これらの構造が同じものであることを示した[4]。

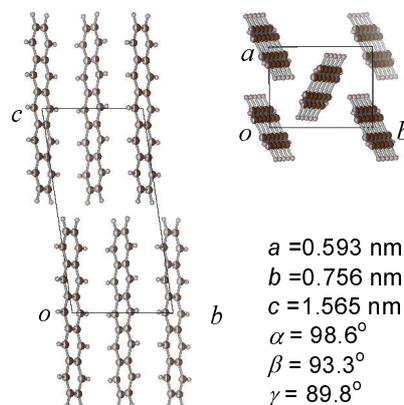


図 1. ペンタセン薄膜相の結晶構造と格子定数[1].

【電子構造】

このようにして得られた薄膜相[1]、バルク相[2]と単結晶[3]の構造を用いて、平面波基底での密度汎関数法(GGA-PBE)によるバンド計算を行った。

得られたバンドは、分子長軸方向 $00l$ にはほとんど分散がなく、分子面間方向の $hk0$ には大きな分散を示した。最も大きな分散が得られた 110 方向の LUMO、HOMO、HOMO-1 のバンドを図 2 に示す。強束縛近似によるバンドと比較したところ、 ab 面内の 4 つの最近接分子軌道間相互作用でこれらのバンド分散を再現できることが分かった。トランスファー積分は、バルク相、単結晶相、薄膜相の順に大きくなり、特に薄膜相では異方性が他の多形に比べて小さいことがわかった。

実験と比較するため、状態密度を計算した。これと薄膜相、バルク相を作り分けて、紫外光電子分光法の測定を行ったところ、よく一致した。

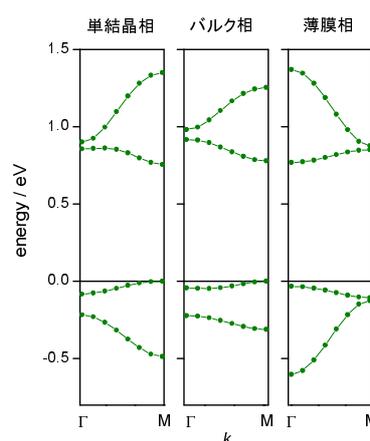


図 2. 110 方向のバンド構造

[1] H. Yoshida, K. Inaba, N. Sato, Appl. Phys. Lett., **90**, 181930 (2007).

[2] R. B. Campbell, et al., Acta Crystallogr., **15**, 289 (1962).

[3] D. Holmes, et al., Chem. Eur. J., **5**, 3399(1999); C. C. Matheus, et al., Acta Crystallogr. C, **57**, 939(2001).

[4] H. Yoshida, N. Sato, Appl. Phys. Lett., **89**, 101919 (2006).

謝辞 X線回折逆格子マップは(株)リガク X線研究所稲葉克彦博士との共同研究である。

軟 X 線領域の放射光を用いた光電子顕微鏡による 化学結合状態マッピング

平尾法恵¹⁾、馬場祐治¹⁾、関口哲弘¹⁾、下山巖¹⁾、本田充紀¹⁾、成田あゆみ¹⁾、Deng Juzhi¹⁾²⁾
日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門¹⁾ 東華理工学院²⁾

【緒言】 表面・薄膜機能性材料の開発においては、ミクロンからナノメートルオーダーのメソスコピック領域の形状、元素分布、磁気構造などを明らかにすることが重要である。これらの解析手法は多く提案されているが、材料の機能を決定する化学結合状態（原子価状態）まで含めたナノスケールの解析法は確立されていない。本研究では、化合物の内殻吸収端のエネルギーが化学結合状態によって数 eV シフトすること（ケミカルシフト）を利用し、放射光軟 X 線と光電子顕微鏡を組み合わせることにより、化学結合状態に依存したナノスケールの画像観察を試みた。発表では、主に Si-SiO₂ からなる試料についての結果を示し、同時にフタロシアニンなどの有機系薄膜の測定結果についてもふれる。

【実験方法】 試料には 7.5μm 周期で Si と SiO₂ が交互に並んだマイクロパターンを用いた。試料表面に Si K-吸収端領域の軟 X 線を照射し、表面から放出される光電子などの全電子を位置情報を保ったまま光電子顕微鏡(PEEM)により拡大しスクリーンに投影した後 CCD カメラで画像を観察した。紫外線光源を用いたときの PEEM の空間分解能は 40 nm である。

【結果・考察】 Fig.1 に $h\nu=1846.6\text{eV}$ で測定した PEEM 像を示す。このエネルギーは SiO₂ の Si 1s σ^* 共鳴吸収に対応するので、明るい部分が SiO₂、暗い部分が Si である。Fig.2 に Fig.1 の A,B 各点の輝度のエネルギー依存性を示す。輝度のエネルギー依存性は、それぞれ Si、SiO₂ の X 線吸収スペクトルと類似しており、ケミカルシフトを使った化学結合状態マッピングが可能であることがわかる。試料加熱にともなう PEEM 像の変化を Fig.3 に示す。700 から SiO₂ の横方向の拡散が始まり 900 で均一になる様子がわかる。拡散の途中（800）の像の Si と SiO₂ の界面のエネルギー依存性を測定したところ、Si²⁺、Si³⁺ など中間の原子価状態は認められず、酸素の拡散によりシリコンは Si⁰ から一気に Si⁴⁺ に変化することが明らかとなった。

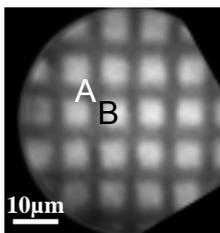
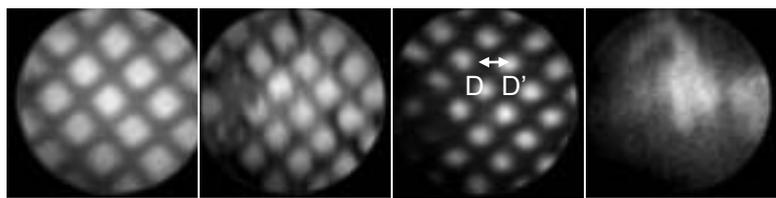


Fig.1 PEEM image of Si-SiO₂ micro-pattern excited by 1846.6 eV photons.



(a)室温 (b)700 (c)800 (d)900
Fig.3 PEEM images of Si-SiO₂ micro-pattern heated at various temperatures.

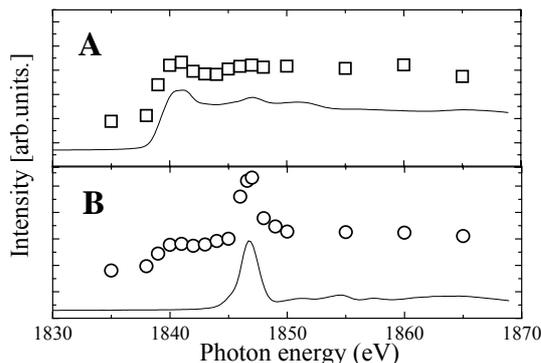


Fig.2 Photon-energy dependencies of the brightness of domains A and B in fig.1. XAFS spectra are shown as solid lines.

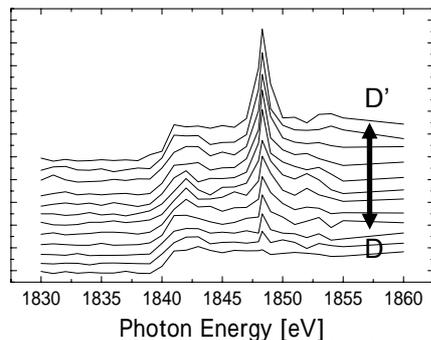


Fig.4 Photon energy dependencies of the brightness between region D and D' in Fig.3 (c).

金とSを含むアミノ酸およびS化合物の

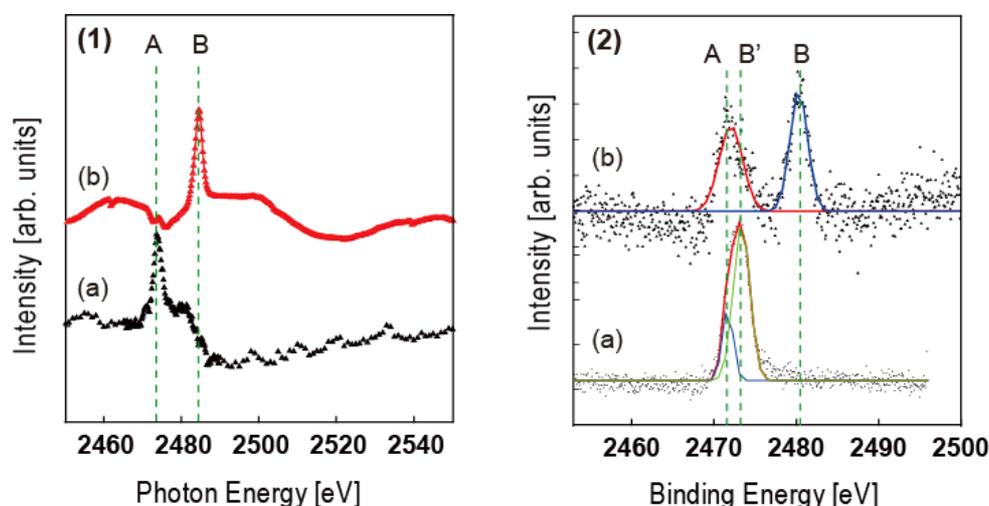
金属—分子界面結合状態の解明

○本田充紀・馬場祐治・平尾法恵・成田あゆみ・関口哲弘

日本原子力研究開発機構

有機分子などを用いた生体分子薄膜を利用した新たなデバイスを考えるとき、表面に分子を固定化した場合の基礎的物性は界面の結合状態に非常に大きく左右される。そのため、界面の情報を知ることは必要不可欠である。今回、金とイオウ界面に注目し、SHとS化合物の金表面上での界面状態の違いを詳しく検討するために、金表面上にL-システインの多分子層・単分子層およびチオフェン単分子層の異なる3種類の界面状態を作成して、KEK-PF BL27Aにて軟X線吸収分光法(NEXAFS)およびX線光電子分光法(XPS)による比較検討を行った。

チオフェン単分子層のNEXAFSスペクトル(図(1)の(a))では、共鳴吸収ピークが2475 eV(ピークA)に観測されるが、L-システイン単分子層のスペクトル((1)の(b))ではこの吸収ピークは9 eVエネルギーが高い2484 eVに観測された(ピークB)。またチオフェン単分子層XPSスペクトル(図(2)の(a))においては、S 1sピークが2472eV(ピークA)および2473.4eV(ピークB')に観測されるが、L-システイン単分子層((2)の(b))では、S 1sピークが2472eV(ピークA)および8 eV高結合エネルギー側に化学シフトした位置(ピークB)に現れることを確認した。この界面の結合状態は、チオフェン単分子層とは大きく異なっている。比較のため、金以外の基板(今回は導電性ITO基板)との界面について調べると、L-システインでは、NEXAFS、XPSともに化学シフト(ピークB)は認められなかった。つまり、吸収エネルギーの変化および大きな化学シフトは、L-システイン単分子層のS-Au界面にのみ起こっていることが分かった。この現象は、S-Au界面では電子供与が一般的なsulfide(S²⁻)とは逆に、S→Auの方向に起こることによりS原子が[δ⁺]、Au原子が[δ⁻]の状態になるためと考えられる。S化合物の化学シフトは最大でも約6 eVであることから、今回観測された8 eVもの非常に大きな化学シフトは、S-Auによる特異な結合によるものと考えられる。



図(1) SのK殻吸収端 および(2) S 1s結合エネルギー

(a)チオフェン on Au (S化合物)(b) L-システイン on Au (Sを含むアミノ酸)

偏光変調アンジュレータを用いた真空紫外円二色性システム構築と アミノ酸薄膜への応用

○田中真人¹、渡辺一寿¹、金子房恵²、中川和道²
¹産業技術総合研究所、²神戸大学

円二色性(CD)測定はタンパク質の二次構造解析などに広く用いられている。その観測領域を真空紫外領域にまで拡張することによって、二次構造解析の高精度化や糖などのσ電子系物質の構造情報を得ることができる。

そこで我々は産総研の電子蓄積リング TERAS に挿入されている4周期の直交磁場型偏光可変アンジュレータを偏光変調運転させることで真空紫外域でのCD測定ビームライン[1-3]を開発し、実際にアミノ酸薄膜等生体分子試料の測定[4]を行っている。本講演ではその詳細に関して報告を行う。

図1に TERAS BL5B に構築した真空紫外 CD・直線二色性(LD)同時計測システムの概略を示す。分光器として50cm Seya-Namioka 型分光器を採用している。入射光・試料透過光はサリチル酸ナトリウムで波長変換した後、光電子増倍管で検出している。このとき入射光・透過光強度の直流信号成分を一定にするように光電子増倍管への印加電圧をサーボコントロールし、2つの光強度の交流信号成分の差をロックインアンプで検出し CD と LD の同時計測を行っている。アンジュレータの変調周波数を f (通常2Hz)とすると、CD は $1f$ 成分、LD は $2f$ 成分として検出される。CD 測定感度は現在 10^{-4} 程度である。

真空紫外 CD・LD 測定例の一つとしてアミノ酸の一種であるロイシン異方性薄膜の結果[3]を図2に示す。L体とD体で対称な信号が得られており、また LD も同時測定されている。これらの CD・LD スペクトルは偏光度測定を基とした校正手法[5]を用いて校正されている。現在は脂肪族アミノ酸薄膜の CD 測定や分子軌道計算による CD 理論予測、水溶液試料の CD 測定等も行っており、それらの詳細に関しては当日に発表する。

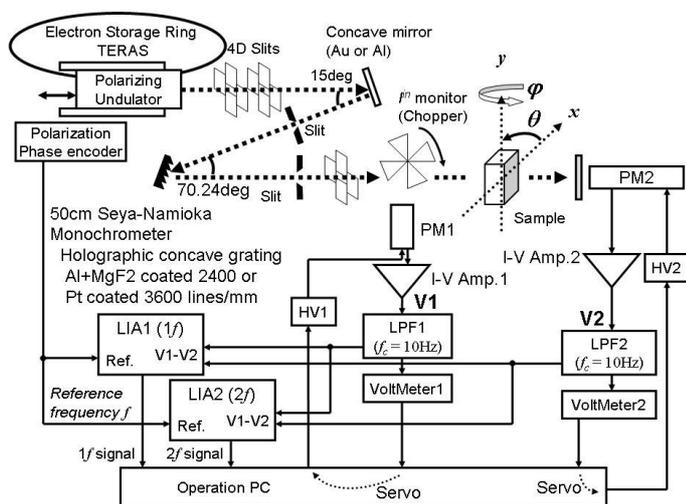


Fig.1 TERAS BL-5B 概略図

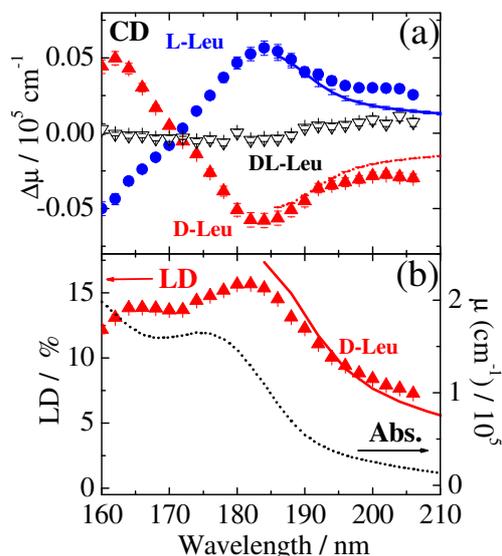


Fig.2 ロイシン薄膜の(a) CD,(b) LD & 吸収スペクトル、実線: 市販の CD&LD 計の結果

[参考文献]

[1] T. Yamada *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **76** (2005) 093103. [2] K. Yagi-Watanabe *et al.*, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, **144-147** (2005) 1015. [3] M. Tanaka *et al.*, *Chirality*, **18** (2006), 196. [4] K. Nakagawa *et al.*, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.*, **144-147** (2005) 271. [5] K. Yagi-Watanabe *et al.*, *NIMA*, **553** (2005) 620.

導電性高分子薄膜の最表面分子軌道の観測

鈴木 雄一郎¹, 細貝 拓也¹, X.T.Hao¹, 解良 聡¹, 間瀬 一彦², 奥平 幸司¹, 上野 信雄¹
千葉大院 融合科学研究科¹, 高エネルギー加速器研究機構²

【序論】ポリ-3-ヘキシルチオフェン(P3HT)などのアルキル基を側鎖に持つ導電性高分子は、一般に浸漬法やスピコート法など真空プロセスを必要とせず製膜ができるため、有機電子デバイスの材料として非常に重要である。有機電界効果トランジスタなどの有機デバイスは、複数の有機、無機(金属電極)薄膜から形成され、それら薄膜界面におけるキャリア移動がデバイス効率に大きく影響する。界面におけるキャリア移動を効率化させるためには、一般に異種薄膜界面における電子準位の相対位置関係が重要なことが知られているが、一方で波動関数の重なりも不可欠である。しかし、P3HTのように製膜法・条件によって分子配向が異なることが知られている導電性高分子では、膜表面にアルキル基が存在し界面で絶縁層を形成してしまう可能性がある。

そこで我々は、製膜法・条件を変えて作製した P3HT 薄膜の最表面に存在する分子軌道を、準安定励起原子電子分光法(MAES)を用いて観測したので報告する。

【実験と結果】Au コートした Si 基板上に、P3HT の 2 種類のスピコート膜()4500 rpm、()400 rpm)、および()浸漬膜を作製した。製膜時間は 1 分間とし、膜厚が 10 nm 以下となるように濃度をそれぞれ調整した。作製した薄膜は、膜中の不純物や溶媒を取り除き、さらに膜の結晶性を高めるため、超高真空中で 180 °C、1 時間の加熱処理を施した。その後室温下で MAES の測定を行った。

Fig.1 に、()~()の P3HT 薄膜の MAES スペクトルを示す。図中に示すように、複数の特徴的なバンドピーク a~d が観測された。分子軌道計算により、スペクトルの帰属を行ったところ、a で示す領域は HOMO を含む主鎖上およびチオフェン環上の 軌道、b は S 原子の孤立電子対、c₁, c₂ は側鎖上の擬 軌道、d は側鎖先端に主に分布するメチル基の 軌道であった。各スペクトルにおいて d の強度と比較したときの b, c のバンド強度は、()では c₁, c₂ などの分子平面垂直方向に分布する軌道由来の強度が強いが、()や()では 4500 rpm に比べて c₁, c₂ の強度が弱く、分子平面内方向に広がる b が顕著

に観測されている。これらの結果は、膜表面において()の方が、分子平面をより基板に対して平行方向に傾けていることを示唆している。一方、a の 電子領域に着目すると、()の方が()や()に比べて強度が強い。特に、わずかではあるが、()では基板のフェルミ準位近傍まで渡る HOMO バンドの tailing が明らかに観測されているのに対し、()と()ではほとんど見られない。つまり、P3HT 薄膜の表面においては、製膜法・条件を変えることによって、膜外側への 軌道の張り出し具合が異なることがわかった。

なお研究会では、作製した各薄膜の膜表面層(~数 nm)における主鎖の分子配向角を軟 X 線吸収分光法(NEXAFS)により求めたので合わせて報告する。

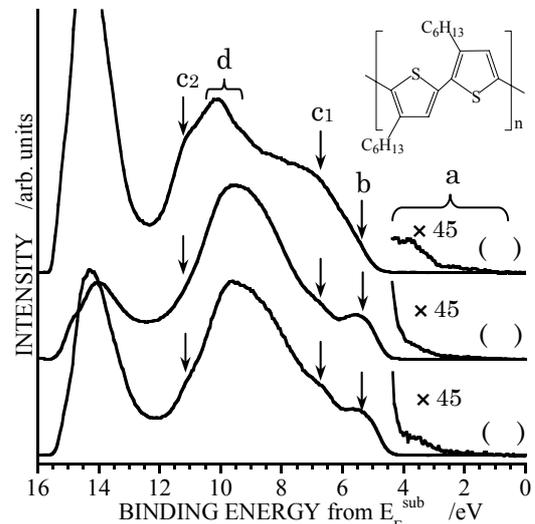


Fig.1 製膜法、製膜条件に依存したP3HT 薄膜のMAESスペクトル()スピコート膜4500 rpm、()スピコート膜400 rpm、()浸漬膜。

【参考文献】

- [1] Sirringhaus, H., et. al., *Nature*, **401**(1999)685
- [2] Chang, J.-F., et. al., *Chem. Mater.*, **16**(2004)4772
- [3] X. T. HAO, et. al., *Appl. Phys. Lett.* **89**(2006)182113

1 1 2 1 1 1 1

1.

[1]

[2]

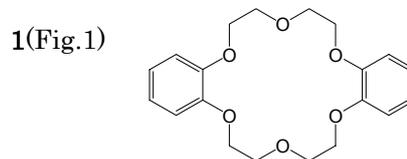


Fig.1 Dibenzo[18]crown-6 1

1

(UPS)

2.

Fig.2 (a) (b) 1 (ML) (BL)

UPS (VL) π

ML Fig.2 (a) cut off (E_B)

BL Fig.2 (c) E_B

1 ML

BL

[2]

MAES Fig.2 (b)

ML (HOMO(H)) H-1 H-2

BL E_B

Gaussian

ML-BL H H-1

H-2

BL HOPG 1

ML gap state 1

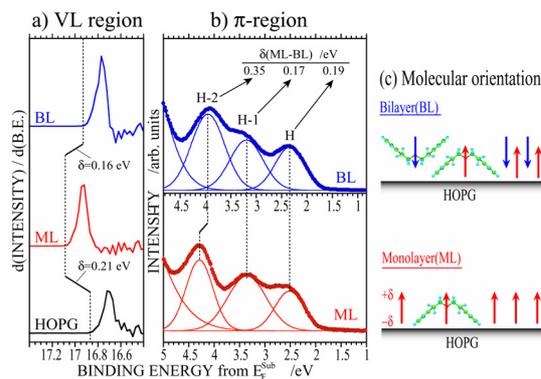


Fig.2 UPS spectra of the ML and BL of 1 on HOPG in VL region (a) and π -band region (b). Schematic molecular orientations of 1 in the ML and the BL are also shown in panel (c) with the direction of the electric dipole moment of 1.

3.

[1] (a) J. E. Green, et al., *Nature* **445**(2007)414. (b) M. Cavallini, et al., *Science* **299**(2003)531.

[2] J-F. Moulin, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**(2006)526

[3] H. Fukagawa, *Phys. Rev. B* **73**(2006)041302(R).

PEEM による HOPG 基板上ペンタセン薄膜への加熱効果

および有機 FET の観測

千葉大院 融合科学研究科、○塩野入正和、中川亮、解良聡、奥平幸司、上野信雄

HOPG 基板上ペンタセン薄膜への加熱効果

有機薄膜中の電荷移動は、隣接分子間での電子軌道の重なり方や結晶粒界の存在に影響を受け、それらはデバイスの性能を左右する。そのため薄膜中の分子の配向・配列や成長過程に関する研究が盛んに行われている。本研究では高い電荷移動度を示し非常に注目を集めているペンタセン ($C_{22}H_{14}$: Pn) 薄膜を分子-基板間相互作用が小さい HOPG 基板上に作製し、光電子顕微鏡 (PEEM) により薄膜の構造および加熱処理の効果調べた。PEEM 光源には $h\nu < 6.8$ eV の重水素ランプを用い、加熱はハロゲンランプで行った。

Fig. 1, 2 に製膜直後、加熱中および加熱後の Pn/HOPG の PEEM 像を示す。全 PEEM 像は同一領域を観測したものであり、視野径は 43 μm である。Fig. 1(a) は製膜直後の Pn 薄膜である。像中の明るい領域が Pn 領域である。Fig. 1(b, c) は加熱処理中の PEEM 像である。Fig. 1(a~b) 観測時の基板温度 (T_s) はそれぞれ約 30, 77, 88°C である。 T_s = 約 77°C のとき [Fig. 1(b)] では Pn 領域が狭くなっており、Pn 分子の脱離が比較的低い温度で起こっているのが確認できる。基板温度を上昇させると (T_s = 88°C)、分子が完全に脱離してしまっように見える [Fig. 1(c)] が、画像処理を施すと [Fig. 2(a)], まだ多くの明るいドメインが存在しているのが確認できる。さらに 100°C/2h の加熱処理を加え、室温まで自然冷却させた後の PEEM 像を Fig. 2(b) に示す。光電子強度が小さいため他の像よりも露光時間を延ばしている。Fig. 2(a) 中に存在した多数の輝点は消失し、全体がほぼ均一なコントラストになっている。また、矢印で示す箇所に基板の欠陥構造が確認でき、Fig. 2(a) 中の輝点がそれに沿って分布しているのがわかる。

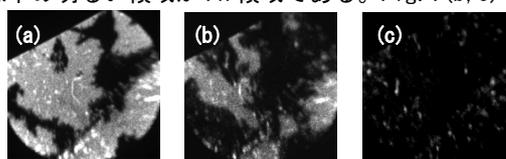


Fig. 1 Pn(15Å)/HOPG の PEEM 像
(a) 基板温度約 30°C (b) 約 77°C (c) 約 88°C



Pn(15Å)/HOPG の PEEM 像 Fig. 2
(a) 基板温度約 88°C (b) 100°C/2h 加熱後
FOV = 43 μm

Pn 薄膜のイオン化エネルギーは分子の配向状態により大きく異なり、分子の長軸を“立てて”配向したとき 4.7 eV、ランダムに配向したとき 5.2 eV、平行に配向したとき 5.5 eV と報告されている [1]。したがって、加熱前の明るい Pn ドメインは“立って”配向した Pn で構成されており、また、Fig. 2(a) 中の輝点は基板の欠陥サイトに吸着したランダム配向の分子凝集体であると考えられる。この凝集体は、100°C/2h の加熱で除去され、Fig. 2(b) は平行配向の均一な単分子膜を反映していると考えられる。これは光電子分光の研究でも報告されている [2]。本研究では、Pn 薄膜の加熱処理中の構造の変化を捉え、さらに均一な単分子膜の作製条件を見出した。

[1] H. Yamane et al., PRB **72**, 153412 (2005). [2] H. Fukagawa et al., PRB **73**, 245310 (2006).

有機 FET 試料の観測：キャリア移動の可視化の可能性

OFET (Organic Field Effect Transistor) の性能を向上には有機層領域のポテンシャル分布やキャリアの移動機構の解明が期待されるが、これまで有機薄膜中を移動する電荷の流れを捉えた例は無い。本研究では PEEM を用い、有機膜中の電子移動を“見る”可能性を探った。試料の OFET は、熱酸化処理した p-Si (100) 基板上 (酸化膜厚 ~200 nm) に有機高分子半導体層 (~20 nm) をスピコートで作製し、その上に Au 電極 (膜厚 ~100 nm) を真空蒸着したものである。試料はリコー先端技術研究所から提供していただいた。PEEM 観測時のゲート、ソース、ドレインの各電極は同電位 (10 kV) である。

OFET の PEEM 像を Fig. 3(a) 示す。図中の矢印で示したラインより右上が Au 電極、左下が有機層領域である。PEEM 観測中に試料に低速電子線 (5eV) を照射すると有機層領域を移動する波状のコントラストが観測された [Fig. 3(b)~(d)]。紙面上ではわかりにくいですが、例えば、Fig. 3(b) 中の点線で囲んだ輝点が 66 ms 後の Fig. 3(c) ではわずかに右上に移動して観測されている。他の“波状構造”も連続的に移動し、紙面左下から右上にあたかも“波”が伝播するように観測された。電子線を遮断した後もこの“波状構造”はしばらく観測され続けており、これは膜中に蓄積された電荷の移動を反映していると考えられる。すなわち、この現象は電子線照射により有機層領域に蓄積 (トラップ) された電子が膜内を移動することにより、表面に形成されたポテンシャルも同様に移動し、光電子がそのポテンシャル変動を反映した結果であると考えられる。このように帯電現象をうまく用いることで PEEM によりキャリア移動の視覚化の可能性が示唆された。

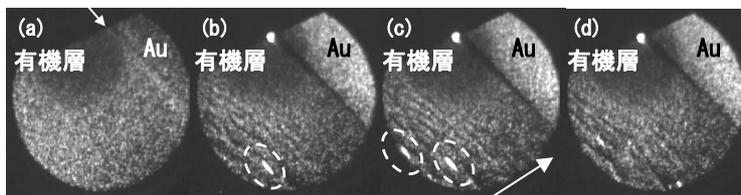


Fig. 3 OFET のリアルタイム PEEM 像
(a) PEEM 像 (紫外光のみ照射)
(b) 紫外光 + 低速電子線 (5 eV) を同時照射
(c) 同上 (b) から 66 ms 後
(d) 同上 (c) から 66 ms 後
“波”の伝播方向
FOV = ~80 μm

有機分子デバイスにおける電荷輸送機構を理解する上で、ナノスケール分子集合体とその電子構造の関係についての知見を深めることが不可欠である。例えば有機固体のホッピング伝導を記述する電子・格子相互作用[1]や、バンド伝導を記述するエネルギーバンド分散関係[2]が物性に密接な物理量として知られている。しかし有機半導体分子の集合体において、一般的に観測される紫外光電子スペクトル(UPS)のバンド形状や幅の起源は自明ではない。こうした伝導機構に密接な物理量となるトランスファー積分(t)は孤立分子の離散的電子準位から、集合体のバンド分散に至る一連の電子構造変化を注意深く眺めることで議論できる。しかし有機半導体薄膜は一般的に弱い相互作用で構築される分子性固体であり、そのエネルギーバンド幅は極めて狭く、未だ実験的に t を議論した結果は数例に限られる[2]。最近我々は、鉛フタロシアニン分子薄膜において、ナノ集合体としての膜成長初期段階における二分子間相互作用による軌道分裂($2t$)を捉えることに成功した[3]。分子の積層過程において双極子相互作用により選択的に二量体が形成され、強い π 軌道間相互作用が働くことにより顕著に各価電子軌道の $2t$ 分裂が生じている様子をUPSにより始めて捕らえたものである。本研究では、このような有機分子集合体の弱い相互作用で支配される系において、見え始めた物理について研究を進めている。

今回、試料はn型特性を示す半導体デバイスとして期待されるフッ素化ペンタセン(PFP)分子の積層膜をグラファイト基板上に作製し、高分解能UPSにより精密な温度・膜厚依存性測定を行った。

図1に50Kで測定したUPS膜厚依存性の結果を示す。PFP単分子膜(a)ではホール・振動結合に基づくサテライト構造を伴った非対称な最高占有準位(HOMO)バンドAが観測された。二分子層目の形成により、バンドAは低エネルギー側へシフトし(A')、両側に新たなバンドB₁, B₂が観測された。配向模式図に示すように、(i)蒸着量の増加により一層目の配向が変化し、面内の分子間相互作用が変化する。(ii)二層目以降はバルク結晶に類似の構造[4]をとっており結晶b軸を基板法線に向けて成長が進んでいくことが予想される。スペクトル(d)からわかるように、強い π - π 相互作用により、二分子膜(二量体)におけるHOMOバンドは0.45eVエネルギー分裂して観測されている。このPFPの $t = 0.225\text{eV}$ という大きな分裂幅は良好なホール移動度を期待させるものである。またピーク分離解析の結果、二量体形成によってホール・振動カップリング強度に大きな変化が生じており、分子間相互作用の増大によるホッピング移動度の向上も示唆される。このように双極子相互作用を排除した、より一般的な有機半導体分子におけるHOMOの $2t$ 分裂を直接観測することに成功したことで、UPSバンド形状起源の正しい理解へまた一歩近づいたと言える。

[1] S. Kera et al, CPL 364, 93 (2002). [2] 例えば H. Yamane et al, PRB 68, 33102 (2003).

[3] S. Kera et al, PRB 75, 121305R (2007). [4] Y. Sakamoto et al, JACS 126, 8138 (2004).

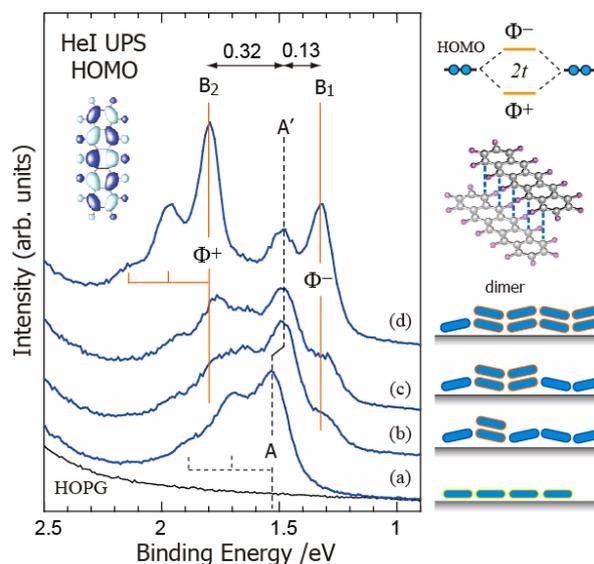


Fig.1. HOPG 基板上的 perfluoropentacene(PFP)蒸着量依存性((a)0.5nm, (b,c)0.8nm, (d)1.5nm)のUPS結果。スペクトルから予想される分子配向変化と膜成長の模式図。測定温度はすべて50K。

フッ化ペンタセンの電子状態と正孔-分子振動結合

○細海俊介¹、深川弘彦¹、片岡隆史¹、永松伸一¹、阪元洋一²、鈴木敏泰²、解良聡¹、上野信雄¹
千葉大学大学院自然科学研究科¹、分子科学研究所²

有機分子固体中の電子、正孔の伝導機構については多くが未解決であり有機デバイス動作効率の向上のためにも重要な研究対象である。電荷-分子振動結合は、分子間トランスファー結合とともにホッピング伝導の支配要素であることが知られている。有機固体中は多数のドメインバウンダリを持っていると考えられ、ホッピング伝導は重要な伝導機構である。既にペンタセン(PEN)の正孔-分子振動結合は解明されている[1]。固相での有機分子の正孔-分子振動結合について更なる理解を深めるために本研究では、フッ素置換により n 型的挙動を示すことが報告されているフッ化ペンタセン(PFP)[2]について正孔-分子振動結合の観測を試みた。さらに、PEN についても新たに多重モード解析を行い比較することで、フッ素置換による正孔-分子振動結合の変化を調べた。

清浄化したグラファイト基板上に PFP を蒸着し、アニール(373K)を行って単分子膜を作成した。紫外光電子分光法(UPS)により冷却(55K)した試料に対して電子状態の測定を行った。PEN は以前我々のグループにより行った測定結果[1]を用いた。

Fig.1 に PEN と PFP の単分子膜(55K)の UPS(HOMO 領域)とその解析結果を示す。フィッティングは、イオン化による原子の平衡位置の変化(フランクコンドン近似)から求めた正孔-分子振動結合を基にガウス関数で展開した[3]。解析結果からわかる最も正孔-分子振動結合が強い 4 つの 0-1 遷移ピークを図中に示した。いずれの分子においても複数の振動モードが結合することで、HOMO バンドが形成されている。このうち、正孔-分子振動結合が強く観測されている振動モードは PEN では C-H のベンディング、PFP では C-F のストレッチングであった。フィッティングによる解析の結果、PFP の Reorganization energy(λ)は 288meV で PFP より約 2.4 倍大きいことがわかった。よって、PFP の方がホッピング伝導ではモビリティがより遅いと考えられる。

[1]H. Yamane, et al., Phys. Rev. B 15 (2005) 153412

[2]Y. Sakamoto, et. al., J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 8138

[3]J.-L. Bredas, et. al, Chem. Rev., 104 (2004) 4971

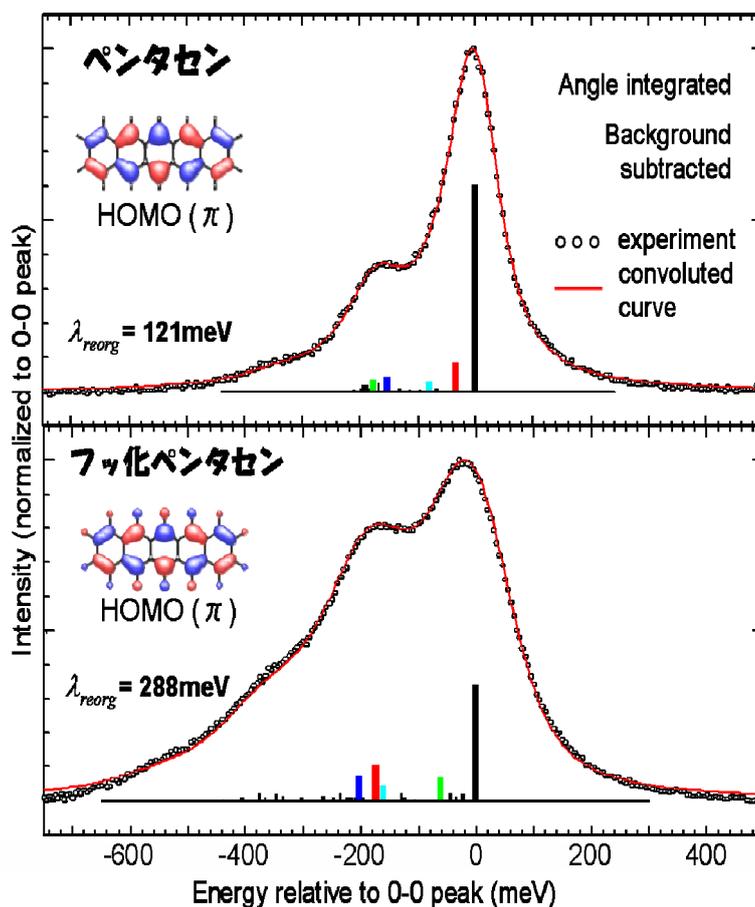


Fig.1 HOPG 基板上の pentacene(PEN) と perfluoropentacene(PFP) の UPS 結果の HOMO 領域。複数の振動モードで解析を行った結果。

多重散乱理論による角度分解紫外光電子分光の理論解析

○永松伸一、解良 聡、奥平幸司、藤川高志、上野信雄
千葉大院・融合

○S. Nagamatsu, S. Kera, K. Okudaira, T. Fujikawa, and N. Ueno
Graduate Course of Advanced Integrated Science, Chiba University

【緒言】 有機デバイスなどに応用されている有機薄膜の解析等、分子配向が重要な役割を担う系では角度分解紫外光電子分光法[ARUPS]における光電子放出の角度分布の解析を用いた分子配向の研究が有効であり、その解析に理論計算を用いることで詳細な解析が可能になる。例えば、 π 共役電子と 3d 遷移金属を持つ金属フタロシアニン¹は、中心金属の 3d 軌道を含む分子軌道の解析が一般に困難であり基底関数や計算方法に強く依存する。こうした軌道は、電子物性に強く影響することから電子状態や分子配向に関する直接的な情報を解析する手法が求められている。ARUPS は、価電子帯の電子を真空紫外光で励起して放出される光電子のエネルギー依存性や角度分布を調べることで電子構造や幾何構造などの情報を含んだ光電子スペクトルを得る手法である。例えば、単結晶表面の ARUPS からその価電子帯のバンド構造、表面に吸着した分子や原子クラスターから放出される光電子スペクトルは分子配向、吸収サイト周囲の幾何構造などの知見が得られる。前者のように結晶全体に非局在化している価電子バンドからの光電子スペクトルと比べて、後者は分子や原子クラスター内に束縛された価電子軌道からの光電子放出を考えることになる。空間的に束縛されている始状態からの光電子放出を考える場合、その局在性を生かすには、本研究のような実空間での多重散乱理論を用いた光電子スペクトルの記述が最適である。本研究では、3d 遷移金属を含む金属フタロシアニンについて光電子放出の角度分布を理論的に解析しその電子状態について議論する。光電子放出の角度分布の理論計算をもとに中心金属の 3d 軌道を含む分子軌道からの光電子放出の角度分布の解析からその電子状態や分子配向の解析について検討を行う。

【理論】 始状態である価電子軌道は各原子軌道を基底関数として記述できる。分子軌道を構成する各原子軌道からの光電子放出過程をコヒーレントに重ね合わせることで光電子スペクトルを記述できる。この光電子強度 I は、

$$I(\mathbf{k}) = |M(\mathbf{k})|^2 \delta(E_f - E_i - \omega)$$

$$M(\mathbf{k}) = \sum_{An} C_{An} \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}} \sum_{L,L'} Y_L(\hat{\mathbf{k}}) [(1-X)^{-1}]_{L,L'}^{\alpha,An} m_{L',L,An}^{An}(k)_{m_p}$$

と表せる。ここで、 C_{An} は、分子軌道法などで得られる始状態の分子軌道を構成する原子 A の n 番目の軌道の展開係数である。 m は、遷移選択則や双極子動径積分をまとめた行列要素である。また、繰り込み計算を行うことで系の中の散乱を無限次まで考慮している。[1]

【結果】 Fig.1a は、Gaussian03 を用いて構造最適化した Mn(phthalocyanine) [MnPc] であり、4 重項スピン状態を仮定して得た最高被占軌道[HOMO]を示している。エネルギーが 28eV の線偏光を分子面から 45° の角度で p 偏光となるように入射した時の HOMO からの光電子放出の角度分布の計算結果である(Fig.1b)。方位角方向については平均した極角方向の角度分布であり 0° (紙面上方)が分子面に垂直な方向である。この結果を Fig.1c に示した MnPc において HOMO の軌道のうち Mn の成分のみで計算した結果と比較すると角度分布が大きく異なる。これは HOMO を構成している N や C の成分からの光電子との干渉が角度分布に強く影響した結果である。Mn の 3d 軌道と Pc 環の混成軌道の情報に敏感であることから光電子放出の角度分布の解析がその電子状態の解析に有効であることを示している。また、異なる電子状態を仮定するなど幾つかのモデル計算を元に金属フタロシアニンからの光電子放出の角度分布と電子状態についての解析を行う。

[1] S. Nagamatsu, S. Kera, K. Okudaira, T. Fujikawa, and N. Ueno, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **3** (2005) 461-465.

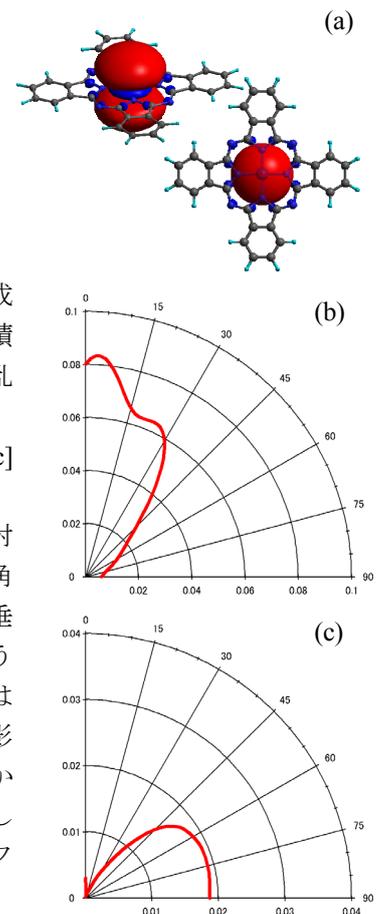


Fig.1 MnPc の計算結果

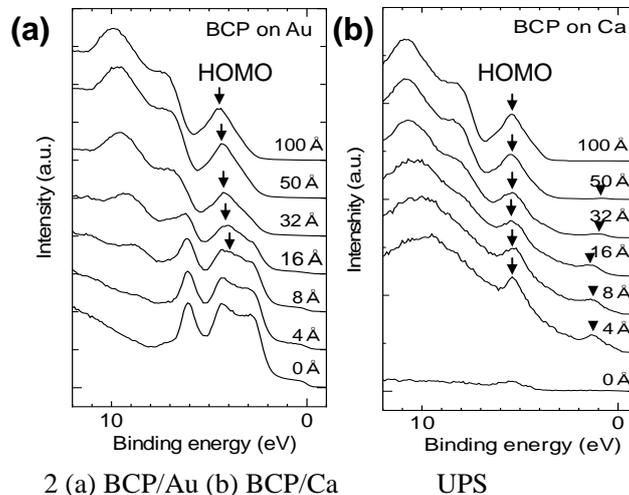
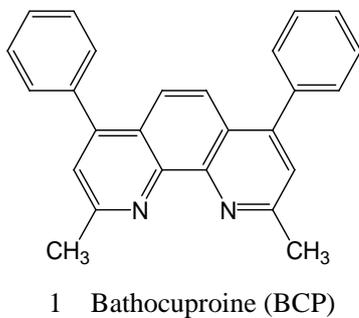
Bathocuproine(BCP)/

1,2, 1, 2, 2, 3, 1
 1
 2
 3

E-mail: sakurai@bk.tsukuba.ac.jp

/
 (buffer)
 Bathocuproine(BCP 1) buffer
 I-V
 [1,2] BCP/
 (UPS)
 (< 5x10⁻¹⁰ Torr) BCP
 UPS Au, Cu, Ag, Al, In, Mg, Ca, K
 2 Au BCP(a) Ca BCP(b) UPS Au, Ca BCP 50
 BCP Au Ca BCP
 50 ()
 Mg, Al, Ag BCP Ag, Al, In, Mg, Ca, K Au, Cu
 [3] BCP/
 BCP
 BCP/
 /

- [1] P. Peumans et al, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 2650.
- [2] T. Taima et al, Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 6412.
- [3] G. Parthasarathy et al, J. Appl. Phys. **89** (2001) 4986.



軟X線吸収分光法を用いたシリコン-炭素自己組織化単分子膜の評価

齋藤清範¹、金井要²、荒正人³、大内幸雄¹、岡野孝⁴、多田博一³、関一彦^{1,5}

名大院理¹、名大物質国際研²、阪大院基礎工³、名大エコトピア⁴、名大高等研究院⁵

【序】シリコン-炭素共有結合性有機単自己組織化分子膜(Si-C SAM)は、図1に示したように水素末端シリコンに *n*-アルケンや *n*-アルキンなどを反応させる事によって作製する事ができる。Rがベンゼン環であるフェニルアセチレンを用いて単分子膜を作製すると、基板のシリコン原子とベンゼン環の間に二重結合を持つため基板と膜分子で共役系を形成する。これに対して、スチレンではシリコン原子とベンゼン環の間は単結合となり非共役な単分子膜を形成する。現在よく知られている自己組織化単分子膜には金-チオール SAM やシラン SAM などがあるが、基板と膜分子の間で共役を形成する例は無く、共役系単分子膜の電子構造や膜構造は非常に興味深い。

共役系 SAM を作製するために、フェニルアセチレン、ビフェニルアセチレン、ターフェニルアセチレンを用い、非共役系 SAM を作製するためにスチレン、アリルベンゼン、フェニルプロピンを用いて自己組織化単分子膜を作製し、共役系・非共役系 SAM の膜構造と電子構造について軟X線吸収分光法(NEXAFS)を用いて評価を行った。

【実験】真空中に置かれた H:Si(111)基板に、芳香族末端不飽和炭化水素を真空中に導入することによりシリコン-炭素自己組織化単分子膜を作製し、NEXAFS の測定を行った。膜作製では、紫外線照射とイオンゲージ点灯の2つの条件を採用した。NEXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設ビームライン 7A において、部分電子収量法で行った。

【結果】図2にスチレン、フェニルアセチレンを 2000L 導入して作製した自己組織化単分子膜の炭素 K 殻吸収端 NEXAFS スペクトルを示す。285eV にみられるピークはフェニル基に由来する構造であり、高い入射角依存性を示す事から、いずれの膜もフェニル基がシリコン基板に対して良く立った配向を取って SAM を形成していることが分かる。フェニルアセチレン SAM にのみ存在する 284.3eV のピークはスチレン分子の NEXAFS スペクトル[1]と比較する事で、ビニル基に由来する構造であり、膜分子が末端アルケンもしくは末端アルキン部で基板と結合した SAM を形成している事がわかった。発表では他の芳香族分子の実験結果とあわせシリコン-炭素 SAM の電子構造について詳細に述べる。

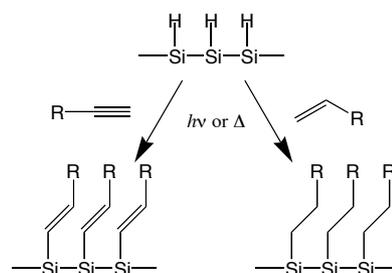


図1. Si-C SAM

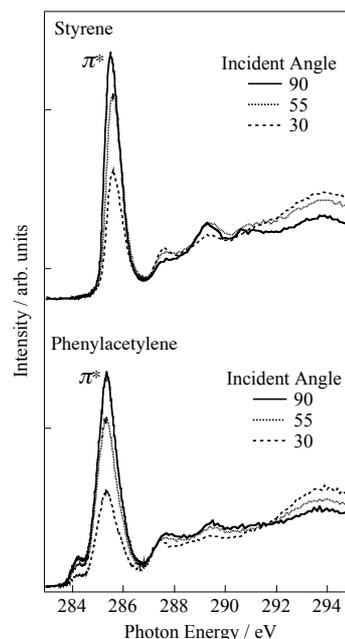


図2. スチレン、フェニルアセチレンを 2000L ドーズした SAM の NEXAFS スペクトル

参考文献

1. C. Woell *et. al* J. Phys. Chem. B 2000, 104, 7694-7701

電子 - 電子 - イオンコインシデンス分光装置の開発とオージェ - 光電子コインシデンス分光によるSiO₂/Si薄膜の表面/界面の局所電子状態の研究

(総研大物質構造¹、横国大院工²、産総研³、群馬大教育⁴、千葉大工⁵、物構研⁶、JST/さきがけ⁷)
垣内拓大¹、藤田斉彦²、小林英一³、岡田直之⁴、小山田健⁴、奥沢 誠⁴、奥平幸司⁵、間瀬一彦^{1, 6, 7}

1. 電子-電子-イオンコインシデンス分光装置の開発

表面分子の内殻電子を励起すると、光電子放出、オージェ過程を経てイオンが脱離する(オージェ刺激イオン脱離)。オージェ過程とイオン脱離機構の詳細を解明するには、光電子放出とオージェ過程の相関を測定できるオージェ - 光電子コインシデンス分光法(APECS)、電子放出とイオン脱離の相関を測定できる光電子 - 光イオンコインシデンス(PEPICO)分光法、オージェ過程とイオン脱離の相関を観測できるオージェ電子 - 光イオンコインシデンス(AEPICO)分光法が必要である。そこで我々は、以上3つの分光法を1台で行えるICF203マウント型電子 - 電子 - イオンコインシデンス(EEICO)分光装置を開発した。

EEICO分光器は、同軸対称鏡型電子エネルギー分析器(coASMA)、円筒鏡型電子エネルギー分析器(CMA)、飛行時間型イオン質量分析器(TOF-MS)を同軸、同焦点で組み立てて製作した(図1)。

性能評価は、放射光施設PFのBL8Aに設置した超高真空槽(到達圧力は 2.3×10^{-8} Pa)にて行った。軟X線放射光(入射角 84° 、p偏光)を用いて、Si(111)のSi-LVV-Si⁰-2p APECSスペクトル、凝縮H₂Oの4a₁

O_{1s}共鳴励起H⁺AEPICOスペクトル等を測定し、本装置で世界最高水準のAPECS、AEPICO、PEPICO分光を行えることを確認した[1]。

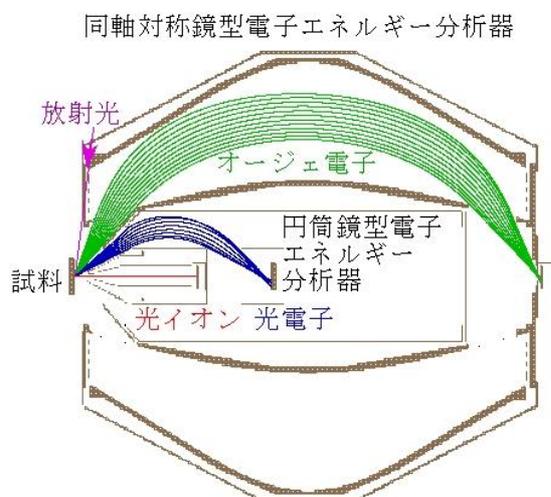


図1. 電子 - 電子 - イオンコインシデンス分光器。

2. SiO₂/Si(100)の表面/界面の局所電子状態

Si半導体素子の高集積化が進むにつれ、高品質のSiO₂超薄膜作製と、その表面・界面の局所電子状態の測定が重要課題になっている。そこで私は、Si 2p内殻光電子の運動エネルギーがSiの価数に依存すること、Si LVVオージェ電子スペクトルがSi近傍の価電子状態を反映することを利用して、Si-LVV-Si-2pオージェ光電子コインシデンス分光(APECS)によって、SiO₂薄膜の表面(Si⁴⁺)および界面(Si³⁺、Si²⁺、Si¹⁺)の局所的な電子状態を分析する研究を行った。

図2にSiO₂/Si(100)薄膜のSi⁰基板に由来するSi-LVV-Si⁰-2p APECS()、SiO₂薄膜最表面に由来するSi-LVV-Si⁴⁺-2p APECS()および通常のオージェ電子スペクトル(Singles AES、)を示す。各APECSの構造は、大きく異なっており、各サイトの局所価電子状態を反映していると考えられる。当日は、SiO₂/Si(100)薄膜の界面に存在するSi³⁺、Si²⁺、Si¹⁺サイトの局所電子状態を反映したAPECS、SiO₂薄膜最表面の価電子状態の膜厚依存性を示すAPECSについても報告する予定である。

APECSは機能性有機薄膜/金属界面の局所的電子状態の研究にも応用できると期待している。

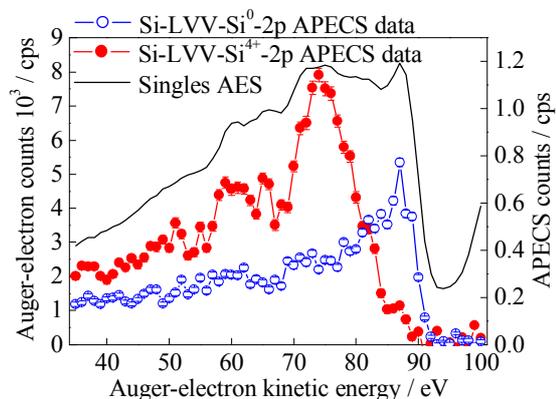


図2. SiO₂/Si(100)のAPECSスペクトル。

引用文献: [1] T. Kakiuchi, E. Kobayashi, N. Okada, K. Oyamada, M. Okusawa, K. K. Okudaira, and K. Mase, J. Electron Spectros. Relat. Phenom., in press.

PF 所内プロジェクト提案「BL13 における有機機能性薄膜・生体分子薄膜研究用真空紫外・軟 X 線分光ラインの整備」

間瀬一彦 KEK 物構研・総研大物質構造・JST/さきがけ

1. はじめに

PF では、PF の自助努力と高エネ機構からのサポートにより毎年一定額をビームラインのスクラップアンドビルドと R&D プロジェクトに使う成果を出していく体制を確立することを目指し、PF の戦略アクションプランの一環として PF 内新規プロジェクトを 2006 年 6 月に公募した[1]。内容としては、1～3 年で実現可能な、PF として高プライオリティで進めるべきプロジェクト、例えば新規ビームライン建設、既存ビームラインの改良、実験装置開発、光源関連の開発などを想定していた。そこで、我々も表面化学ユーザーグループメンバーと相談して、「BL13 における有機機能性薄膜・生体分子薄膜研究用真空紫外・軟 X 線分光ラインの整備」プロジェクトを提案し、放射光戦略 WG 内部委員会の第 1 回公聴会（2006 年 7 月 24 日）、第 2 回公聴会（2006 年 9 月 22 日）にてヒアリングを受けた[2]。本稿では公聴会の資料などに基づいて、提案したプロジェクトの概要を紹介する。

2. プロジェクトの重要性・緊急性

2006 年 3 月 13-15 日に行なわれた PF 外部評価委員会の報告において、PF2.5GeV リングは真空紫外・軟 X 線（VUV・SX）領域における日本の放射光科学研究の中核を担うように求められた[3]。この方針に沿って、BL28A では高分解能角度分解光電子分光研究プロジェクト[4]、BL28B では光電子顕微鏡プロジェクト[5]が進みつつあり、BL16 では高速スイッチング可変偏光アンジュレーター放射を利用した軟 X 線分光研究プロジェクトが始まった[6]。しかしながら、PF が VUV・SX 放射光科学研究の中核を担うためには、BL13 も VUV・SX アンジュレータービームラインで占有し、先端的研究を展開することが不可欠である[7-9]。そこで、我々は BL13 における有機機能性物質などの軟 X 線分光研究プロジェクトを提案する。

ソフトマターと呼ばれる有機分子や生体高分子を用いた固体薄膜素子は、分子の配向や自己組織化を利用したボトムアップ方式による高品質の膜成長が可能であり、その高機能性から次世代のデバイスとして期待されている。このような機能性有機薄膜においては、膜表面だけでなく、有機分子層間および有機-無機層の界面に新たな電子状態が発現し、これがデバイスの特性に重要な役割を果たすことが知られている。その電子状態を知るためには有機系特有の問題である表面、界面での拡散を伴う反応を制御し、表面・界面の構造を明らかにする必要がある。本研究では挿入光源を利用した高輝度放射光を用い、高度な分光法であるエネルギー分散型イメージング XAFS（ 図 1）、軟 X 線定在波法（ 図 2）の開発を行う。これらの手法を用いて複雑な構造をもつ有機分子や生体系分子からなる薄膜試料の、膜構造および表面及び界面での反応(相互作用)の、時間的、空間的変動を明らかにする。また高分解能 XPS、UPS、PEEM を測定し、サイトごとの化学状態および振動準位の選択励起から、膜表面・界面での相互作用により発現する新たな電子状態や振電相互作用に関する知見を得ることを目的とする。

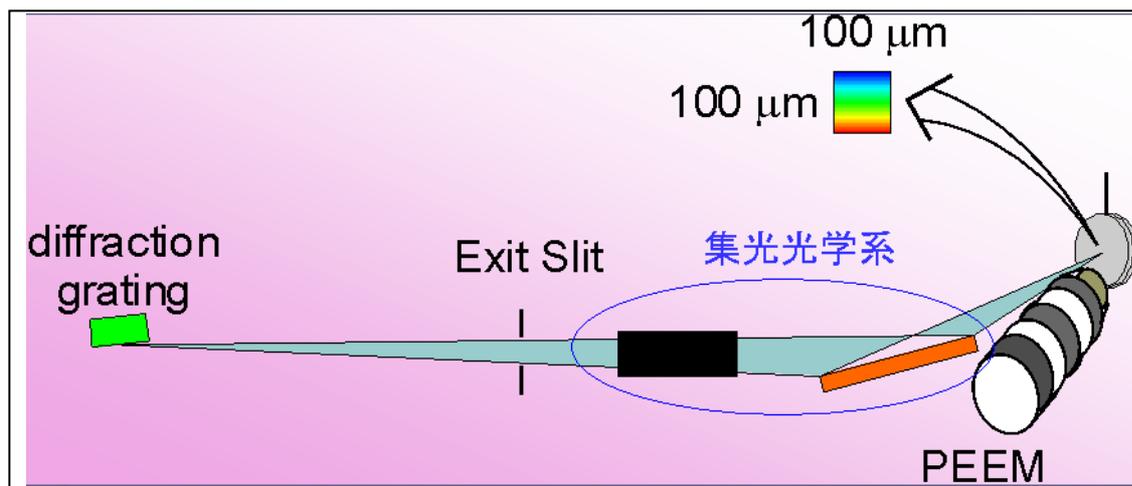


図1 .エネルギー分散光 + 集光光学系 + 二次元イメージング。資料提供は雨宮健太さん(物構研 PF)。

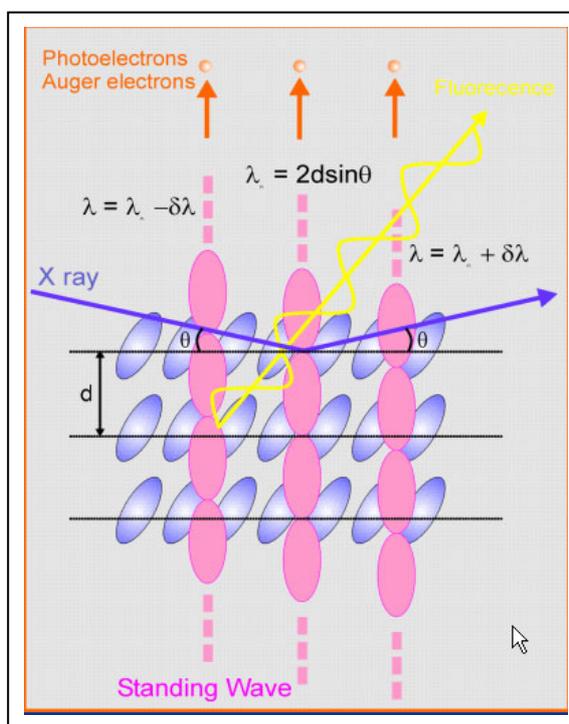


図2 . 軟 X 線定在波法。資料提供は近藤 寛さん (東大院理)。

3 . 挿入光源の検討

挿入光源に関しては、現在の ID13 ($u=18\text{cm}$ 、13 周期、2.5m、Planar) の代わりに

- A) 新しい Planar 挿入光源を新設した場合
 - B) 新しい可変偏光挿入光源を新設した場合
- について検討した。

A) 新しい Planar 挿入光源を新設した場合

直線部の有効長は 4.2m なので、挿入光源 (ID) を新設すると輝度はさらに高くなる。たとえば、 $u=12\text{cm}$ 、35 周期、4.2m、Planar の ID を新設すると ID16 の場合より輝度が 70~80% 増す。1 次光と 3 次光で 30eV ~ 1000eV をカバーする場合、 $u=12\text{cm}$ が最適と思われる (図3、図4 参照)。

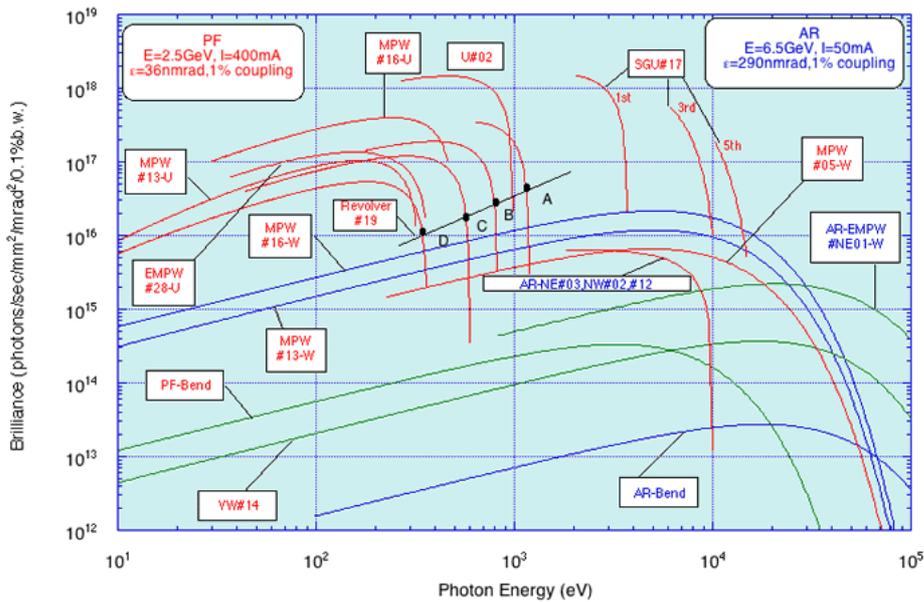


図3 . #13-U、#16-U、#28-U の輝度の比較。山本 樹さん（物構研 PF）の計算。

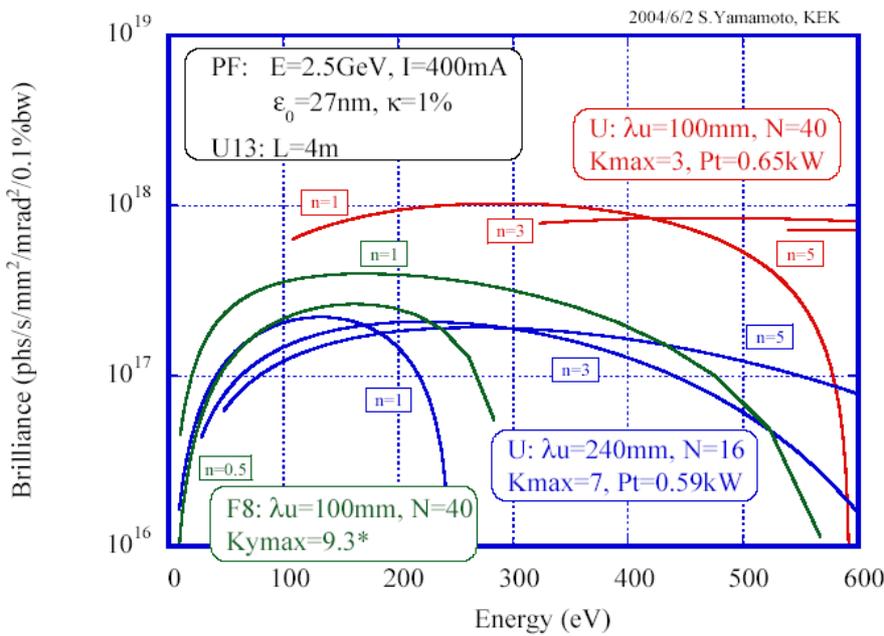


図4 . BL13 に新しいID を新設した場合の輝度。山本 樹さん（物構研 PF）の計算。

B) 新しい可変偏光挿入光源を新設した場合

サイエンスの観点からは p 偏光、s 偏光の切り替えができる挿入光源が望ましい。高速切り替えは必要ない。

4 . ビームラインの検討

サイエンスの観点から求められているビームラインの仕様は

- ・エネルギー領域：30～500 eV（1～5次光）～700 eV（～9次光）
- ・エネルギー分解能： $E/\Delta E=3000\sim 20000$

- ・ 偏光特性：直線偏光
- ・ フォトン数： $10^{11} \sim 10^{12}$ photons/sec/300mA (30 ~ 500 eV)
- ・ スポットサイズ：100 μ m
- ・ 高次光が少ないこと、
強度、偏光度、ビーム位置が安定していること、
炭素 K 吸収端においてフォトン数が減少しないこと
- ・ 2 ブランチを用意し、十分広い実験スペースを確保すること。交互に実験して試料作製の時間を確保する。

である。そこで、これらの性能を実現できるビームラインとして図 5 に示すような BL28 型の案を検討した。振分けミラーはグレーティングチャンバーのすぐ下流に設置する。ブランチ B の後方にユーザーが装置を持ち込めるスペースを確保する。

A) 可変偏角 Monk-Gillieson 型分光器

分光器としては BL28 と同じ不等間隔平面回折格子を用いた可変偏角 Monk-Gillieson 型分光器(図 6) を設置する。ただし、グレーティングは 1 枚の基盤に 3 種の格子を切ることによって節約を図る。光学素子の冷却方式は BL28 と同じとする。挿入光源の輝度が高い分だけビームラインの性能は BL28 以上が期待できる(図 7)。また、BL28 と同じ仕様とすることで、設計・建設・メンテナンス労力を節約できる。

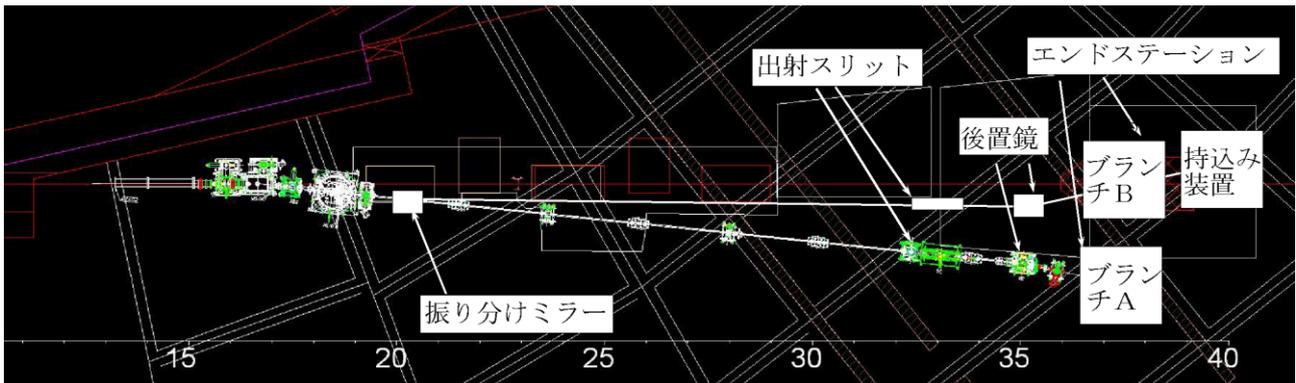


図 5 . BL13 のブランチ配置案。図面作成協力：山田悠介さん（物構研 PF）、菊地さん（物構研 PF）。

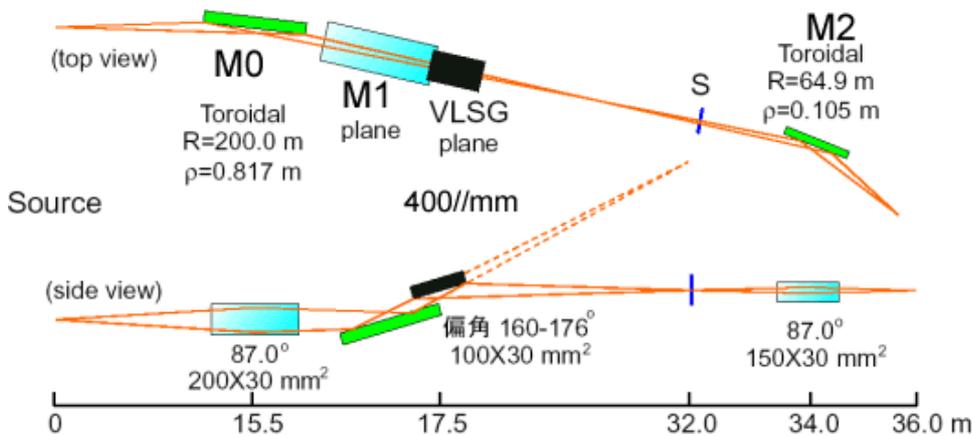


図 6 . BL28 の不等間隔平面回折格子を用いた可変偏角 Monk-Gillieson 型分光器。ほぼそのままの設計で BL13 に設置することができる。資料提供は小野寛太さん（物構研 PF）。

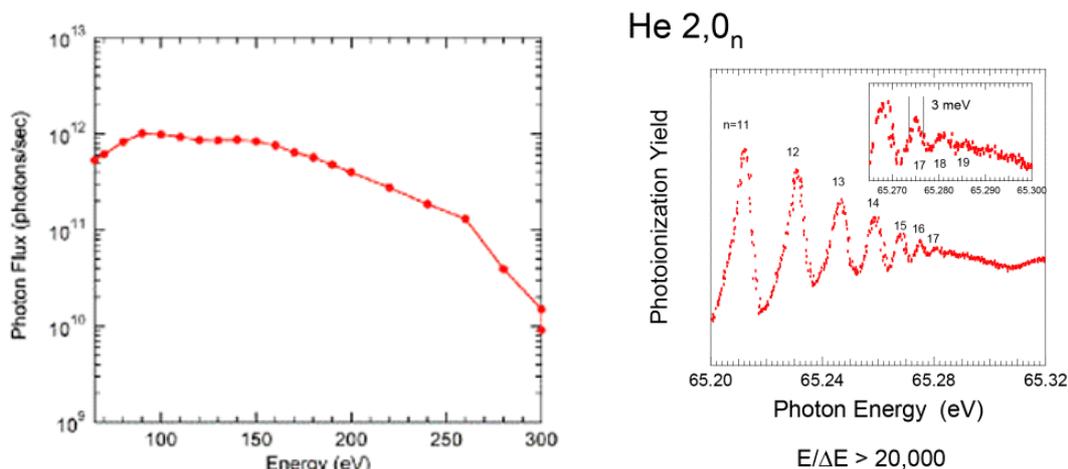


図7．BL28 で得られている最高分解能におけるフォトンフラックスと最高分解能でのスペクトル例。BL13 では挿入光源の性能分だけ改善されると期待される。資料提供は小野寛太さん（物構研 PF）。

5．エンドステーションの検討

ブランチA、ブランチBには機能性有機物質研究用の超高真空装置を常設する。ブランチA、ブランチBを切り替えて使用することにより、ビームタイム中の試料作製、ベーキングの時間を確保する。

A) ブランチAのエンドステーション

ブランチAには機能性有機物質研究用の高分解能光電子分光・角度分解光電子分光・NEXAFS・コイソシダンス分光装置を設置する。BL28の Scienta 装置とできるだけ共通化してユーザーの便宜を図るとともに、設計・建設・メンテナンス労力を節約する。

B) ブランチBのエンドステーション

ブランチBには機能性有機物質研究用の PEEM・NEXAFS 分光装置を設置する。BL28の PEEM 装置とできるだけ共通化してユーザーの便宜を図るとともに、設計・建設・メンテナンス労力を節約する。

C) ブランチB後方のユーザー持込の装置用スペース

ブランチBの後置鏡にはミラーを2枚入れて、ブランチB後方のスペースにも焦点を結べるようにする。このスペースには、産総研装置、光電子回折装置、気相実験装置、などの持ち込み装置用とする。

参考文献

- [1] 若槻壮市、「施設だより」 PF NEWS, 24(2), 1 (2006).
- [2] 若槻壮市、「施設だより」 PF NEWS, 24(3), 1 (2006).
- [3] “Photon Factory Review - 2006” (2006), p. 4. <http://pfwww.kek.jp/hyoka05/reviewreport.pdf>.
- [4] 小野寛太、「BL-28の報告」 PF NEWS, 23(4), 9 (2005).
- [5] 小野寛太、「BL-28Bの建設」 PF NEWS, 24(4), 6 (2006).
- [6] 伊藤健二、「新 BL-16 可変偏光軟 X 線ビームラインの建設」 PF NEWS, 24(3), 9 (2006).
- [7] 大内幸雄、奥平幸司、「顕微 XAFS 法を用いた有機機能性材料の評価」 PF 挿入光源ビームライン増強提案 (2005) p. 57.
- [8] 近藤寛、雨宮健太、横山利彦、「時間分解内殻電子分光による表面ダイナミクスの研究」 PF 挿入光源ビームライン増強提案 (2005) p. 60.
- [9] 奥平幸司、「有機薄膜の高分解能角度分解光電子分光」 PF 挿入光源ビームライン増強提案 (2005) p. 89.

PF所内プロジェクト提案 BL13における有機機能性薄膜・生体分子薄膜研究用 真空紫外・軟X線分光ラインの整備

間瀬一彦 (PF)

1. PF 真空紫外軟X線ビームラインの現状
2. BL13Cの状況
3. BL13プロジェクトの概要
4. 新しい真空紫外・軟X線ビームライン計画
5. 新しいエンドステーション計画
6. プロジェクトメンバー

1. PF VUV-SX ビームラインの現状

強相関系
物質の
高分解能
PES

高分解能 ARPES
(小野)

BL-28A, B

VSXS (小野)

BL-1C

BL-2C

SXS (柳下)

BL-3B

VSXS (東)

VSXS (伊藤)

スピン分解PES
SXS (物性研)

BL-20A

BL-19A, B

BL-18A

表面 ARPES
(物性研)

表面化学
SXMC
(東大SC)

BL-7A, B

表面
(間瀬)

BL-8A

BL-11

AR NE1B

SXMC
(小出)

A: VSXS(北島)

B: SXS(北島)

C: VUVS(久保田)

A: VSX-PES(伊藤)

BL-12A

SXS
(柳下)

BL-13A: X、高圧
BL-13B: X、XAFS

BL-13C

SXS(間瀬)
有機機能性物質
(本プロジェクト)

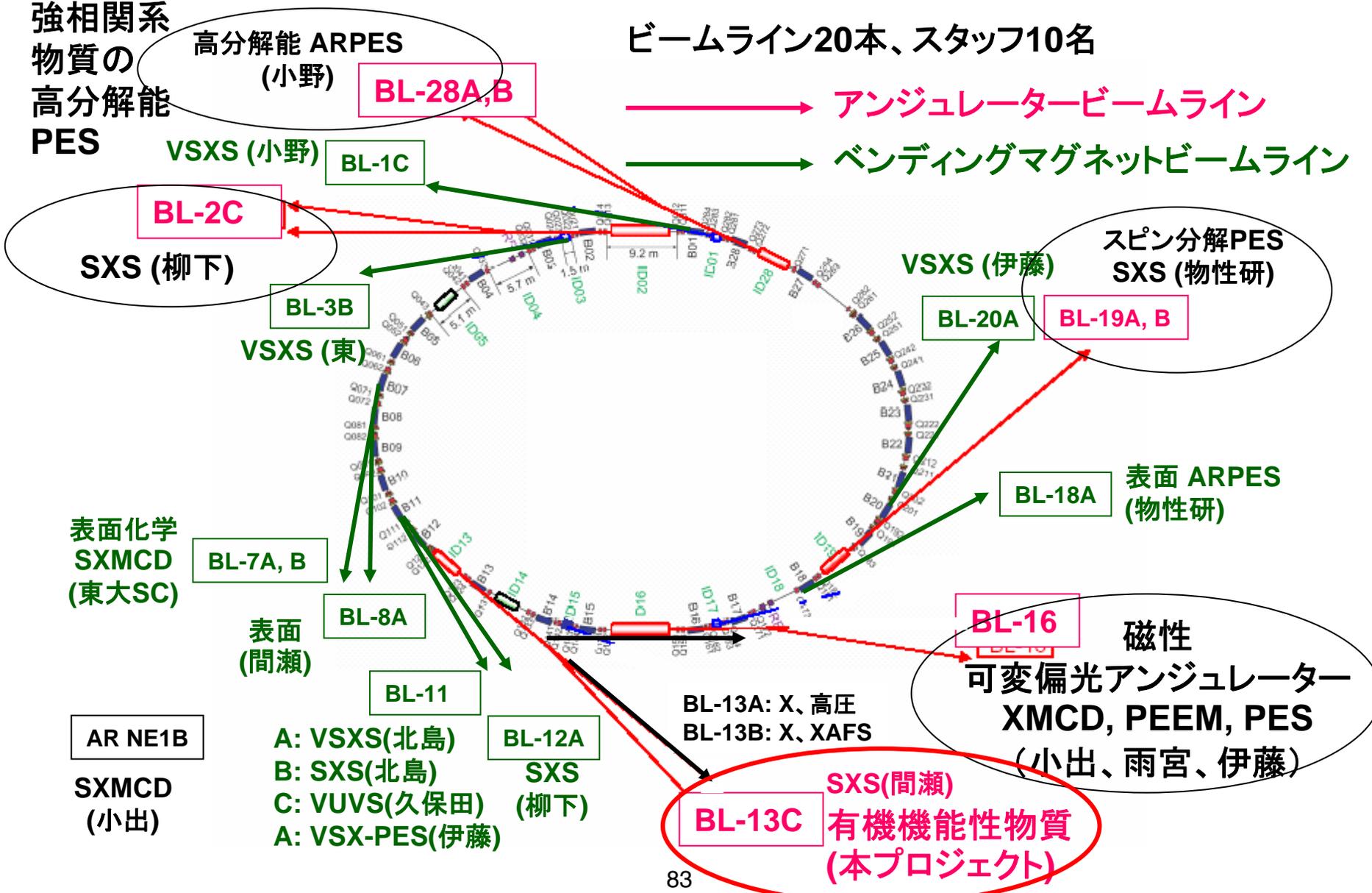
BL-16

磁性
可変偏光アンジュレーター
XMCD, PEEM, PES
(小出、雨宮、伊藤)

ビームライン20本、スタッフ10名

アンジュレータービームライン

ベンディングマグネットビームライン



2. BL13Cの現状

挿入光源: 18cm × 13周期 Planer U / MPW (13A、13Bと共用、 $K = 0.3-3.0$)

光学系: ドラゴン型定偏角斜入射分光器

エネルギー領域: 80-1100 eV

分解能: $E/\Delta E = 7000$ ($h\nu = 401$ eV、750 l/mm)

ビームサイズ: 5 mm (H) × 1mm (V)

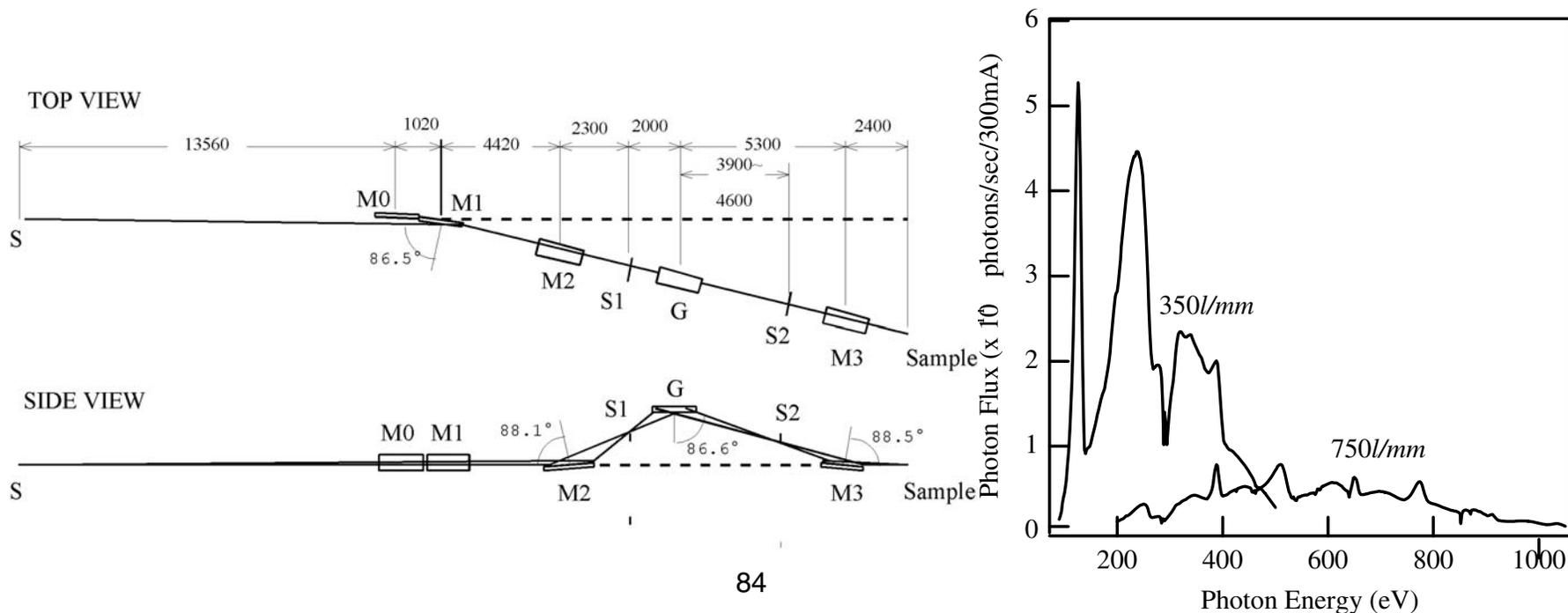
沿革: 1992年 建設、1997年 PFに移管

標準装置: X線吸収分光・光電子分光装置 (産総研)

問題点: 1) シェアしているのでビームタイムが少ない。

2) 分光器が古く、エネルギー範囲、光量、分解能、安定性が不十分。

3) 1ブランチのみで実験エリアが狭く、試料作製が困難。



3. BL13プロジェクト提案

BL13は軟X線・真空紫外ビームラインで占有。

挿入光源：新しいアンジュレーターの建設

あるいは現在のアンジュレーターを使用する

ビームライン：BL28型2ブランチの新設

エンドステーション：2エンドステーションの新設

ブランチA：光電子分光装置 (Scienta)

角度分解紫外光電子分光 (ARUPES)

高分解能内殻光電子分光

光電子回折、軟X線定在波法

ブランチB：光電子顕微鏡 (PEEM) 装置

波長分散型高速X線吸収分光 (NEXAFS)

持ち込み装置 (コインシデンス分光装置など)

サイエンス：機能性有機薄膜・生体分子薄膜の研究

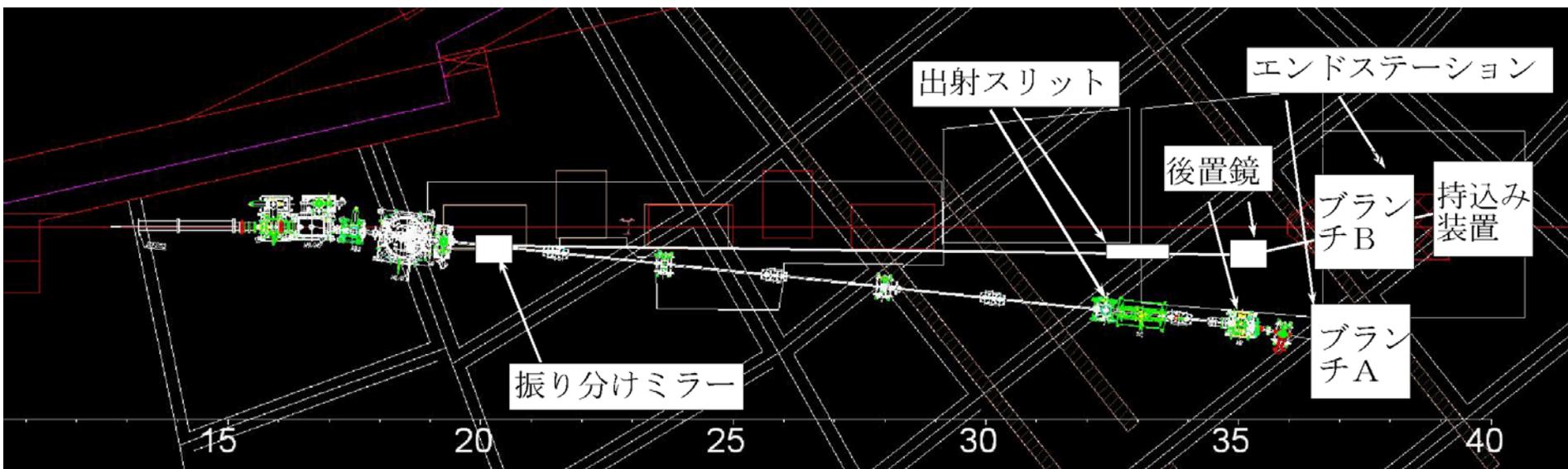
予算：外部資金の獲得

ビームラインの仕様と実験装置

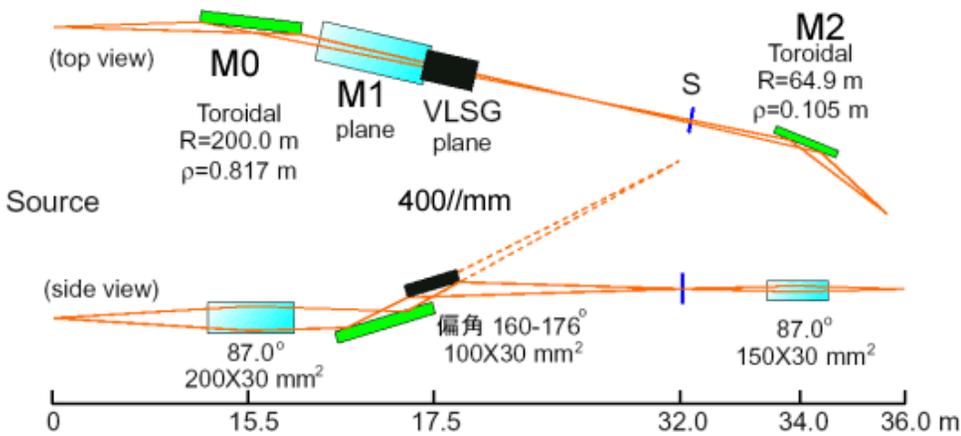
- ・エネルギー領域: 30~500 eV (1~5次光) ~700 eV (~9次光)
- ・エネルギー分解能: $E/\Delta E=3000\sim 20000$
- ・偏光特性: 直線偏光
- ・光子数: $10^{11}\sim 10^{12}$ photons/sec/300mA (30~500 eV)
- ・スポットサイズ: 100 μ m
- ・高次光が少ないこと、
強度、偏光度、ビーム位置が安定していること、
炭素K吸収端において光子数が減少しないこと
- ・2ブランチを用意し、十分広い実験スペースを確保する。
交互に実験して試料作製の時間を確保する。
- ・ブランチ1: 機能性有機物質研究用の高分解能光電子分光・
角度分解光電子分光・NEXAFS
- ・ブランチ2: 機能性有機物質研究用のPEEM・
顕微NEXAFS分光

4. 新しい真空紫外軟X線ビームライン計画

BL13のスペースを軟X線・真空紫外ビームラインで占有し、
2つのブランチを建設する

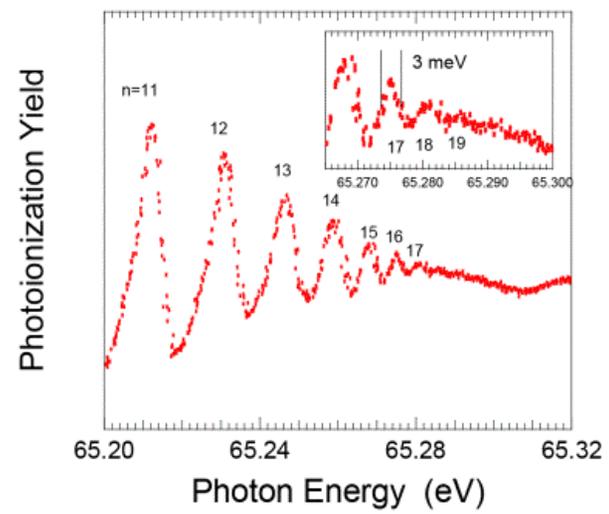
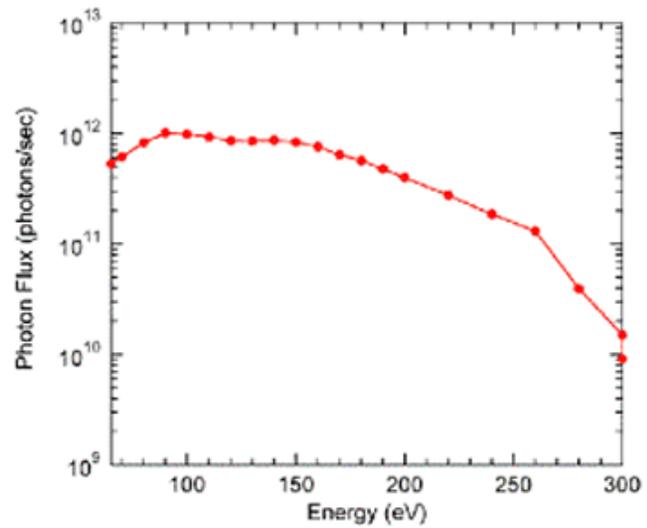


BL13のブランチ配置案。図面作成協力：山田悠介さん、菊地さん。



BL28の不等間隔
 平面回折格子を用いた
 可変偏角Monk-Gillieson
 型分光器。ほぼそのままの
 設計でBL13に
 設置することができる

He 2,0_n



$E/\Delta E > 20,000$

BL28での最高分解能における光子フラックスと最高分解能でのスペクトル例。
 BL13では挿入光源の輝度が高いのでBL28以上のビームライン性能が期待できる。

5. 新しいエンドステーション計画

ブランチA、Bには機能性有機物質研究用装置を常設。
ブランチA、Bを切り替えて使用し、試料作製等の時間を確保。

A) ブランチAのエンドステーション

☆機能性有機物質研究用の高分解能光電子分光・角度分解光電子分光・NEXAFS装置を設置。

☆BL28のScienta装置と共通化してユーザーの便宜を図るとともに、設計・建設・メンテナンス労力を節約。

B) ブランチBのエンドステーション

☆機能性有機物質研究用のPEEM・NEXAFS分光装置を設置。

☆BL28のPEEM装置と共通化してユーザーの便宜を図るとともに、設計・建設・メンテナンス労力を節約。

C) ブランチBユーザー持込スペース

☆ブランチBの後置鏡にはミラーを2枚入れて、ブランチB後方のスペースにも焦点を結べるようにする。

☆産総研装置、光電子回折装置、気相実験装置、コインシデンス分光装置などの持込み装置用スペースとして利用。

6. プロジェクトメンバー(募集中)

サイエンスとメンバー(所属)

1) 軟X線分光を用いた有機機能性物質の研究

上野・奥平・坂本・解良グループ(千葉大工)、

石井グループ(千葉大)

近藤グループ(東大理)

関・大内・金井グループ(名大理)、

田中・関谷・和田(広大理)

雨宮グループ(PF)

間瀬グループ(PF)、

2) 表面低次元系、新規ナノチューブ、自己組織化DNAの研究

馬場・関口・下山・本田・平尾グループ(原子力機構)、

吉信グループ(物性研)

吉村・瀬戸山(佐賀SR)、

河野・虻川グループ(東北大)・

下村グループ(静大)

間瀬グループ(PF)、

☆ ビームライン建設(コアメンバー:7名)

間瀬、伊藤、雨宮、豊島、菊地(PF)、今村、松林(産総研)

平成19年5月9日 PF研究会

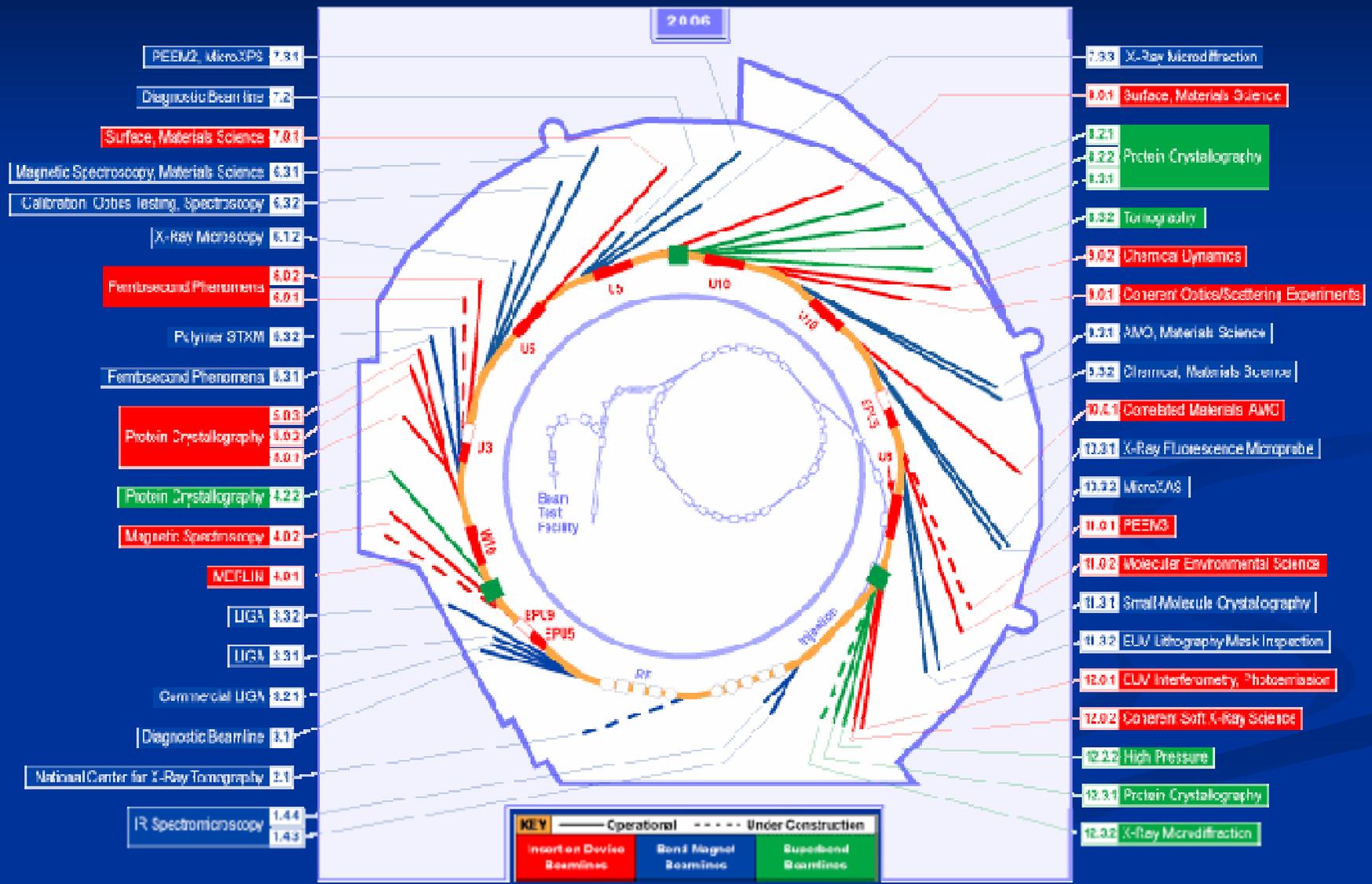
「高輝度真空紫外・軟X線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開」

海外の放射光施設 ALS

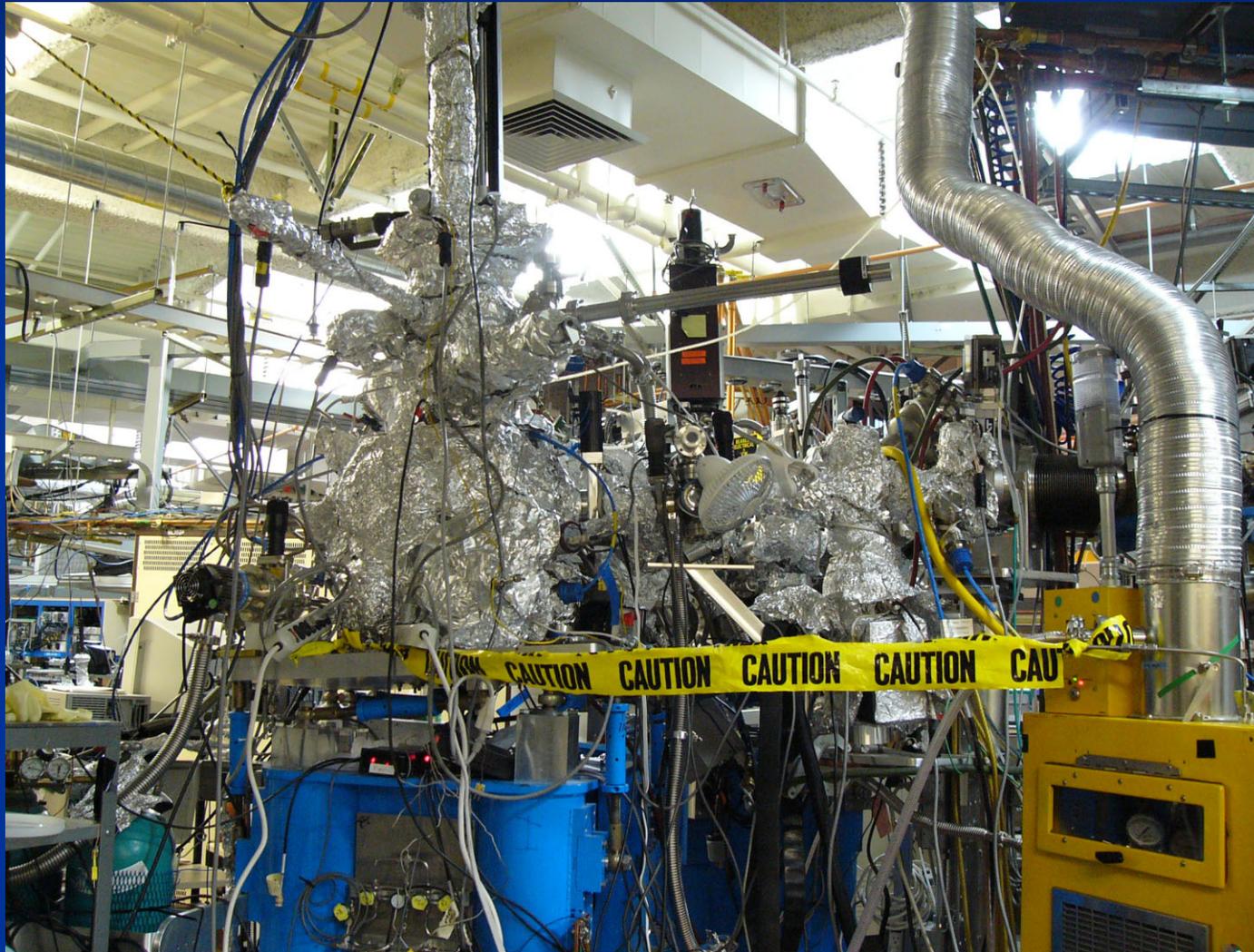
近藤 寛

東京大学大学院理学系研究科

Beamline diagram



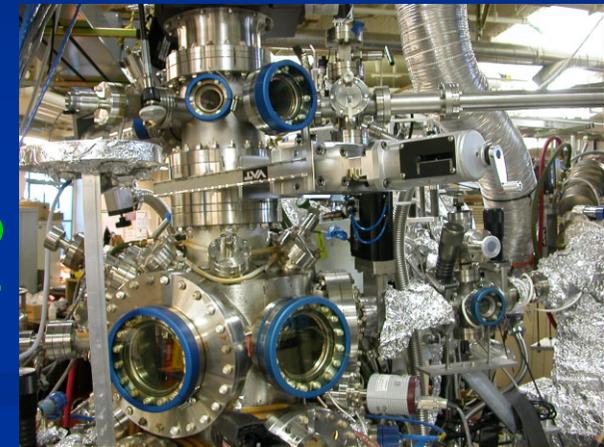
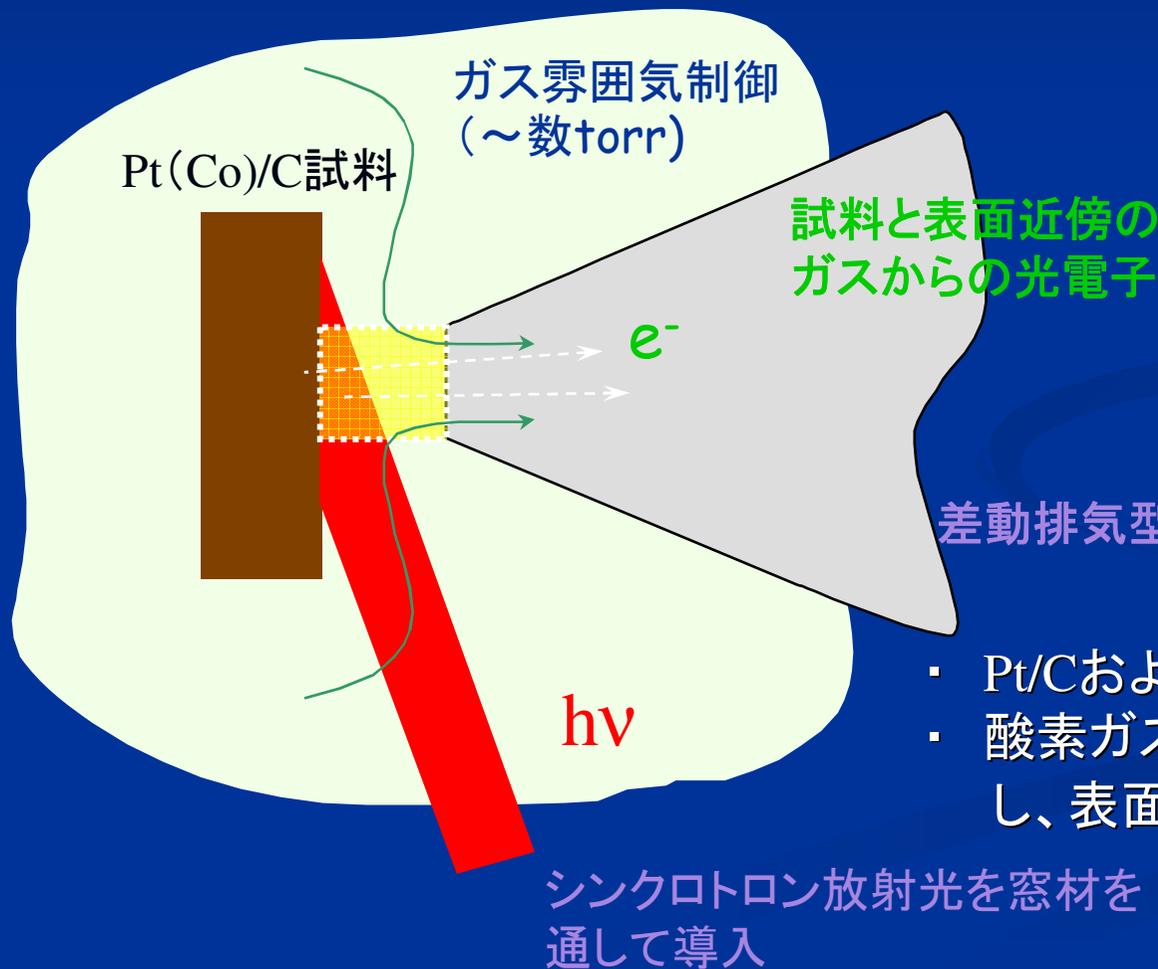
Beamline 9.3.2



Ambient Pressure XPSによる ガス雰囲気下のXPS測定

AP-XPS

■ 実用触媒を用いたAmbient-Pressure XPSによる研究

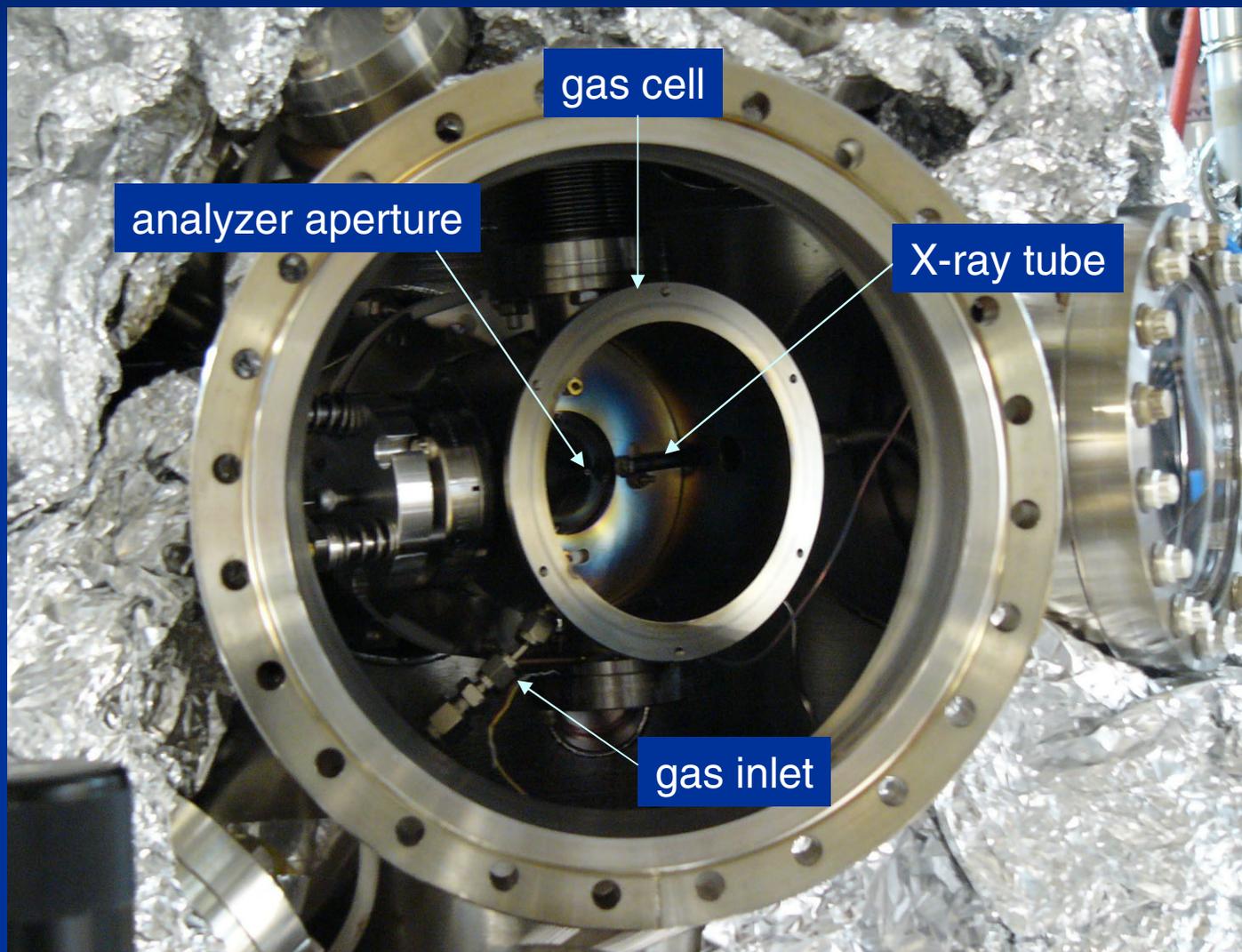


差動排気型電子搬送系

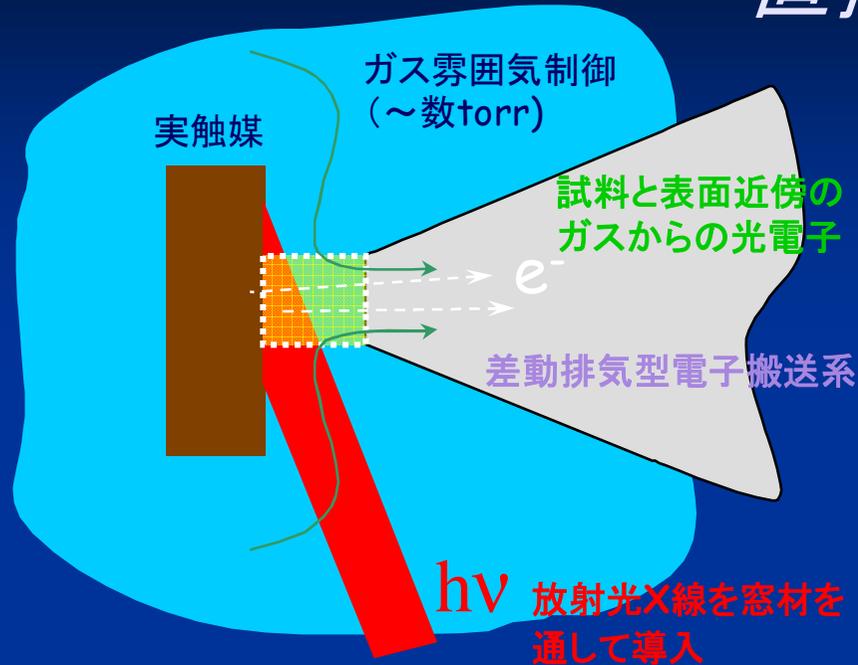
- ・ Pt/CおよびPtCo/Cを試料として導入
- ・ 酸素ガス1 torr存在下でXPSを測定し、表面の酸素吸着状態を調べる

実験

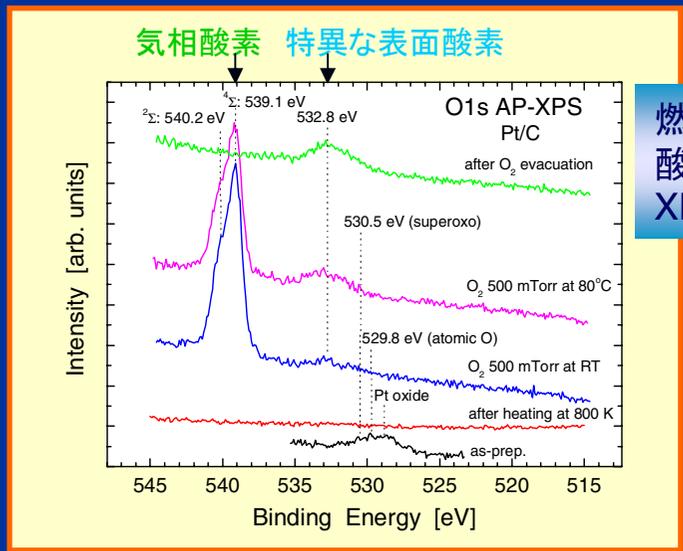
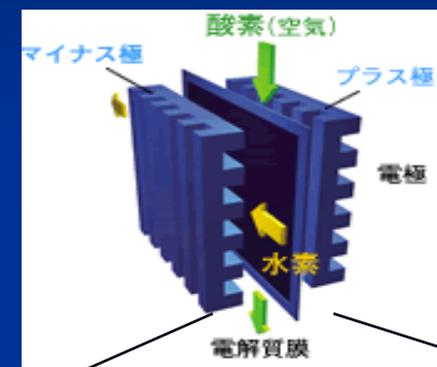
測定室： UHVチェンバーの中のガスセル



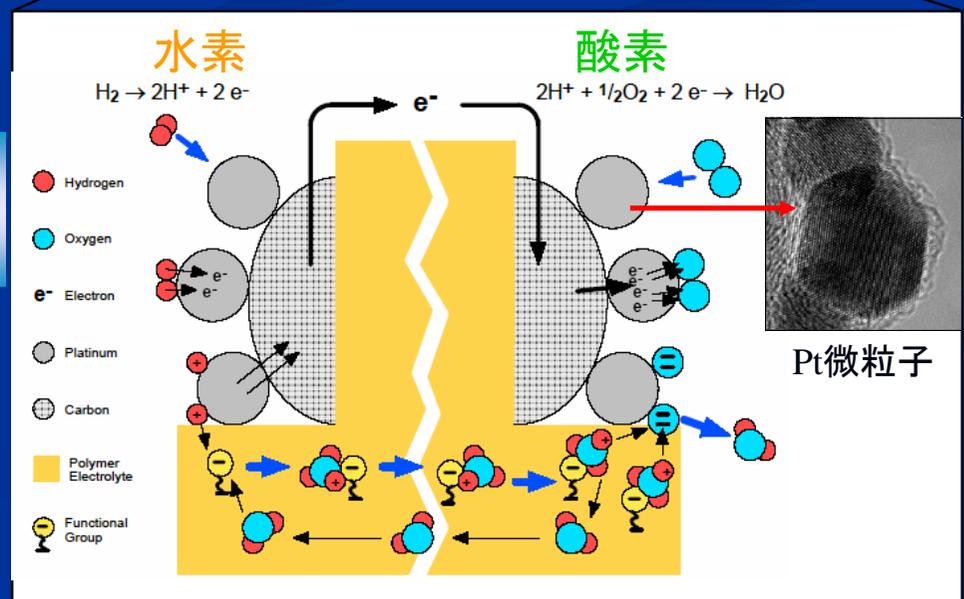
AP-XPSによる実作動環境下の触媒表面反応の直接観測



高分子電解質型燃料電池



燃料電池触媒の酸素雰囲気下のXPSスペクトル



海外の有機薄膜研究VSXビーム ラインの紹介—BESSY II—



千葉大院 解良 聡
KERA

見えてきた有機半導体の電子構造

国内ライン

PF: BL7A,8A,11A11B,13C,27A
Spring8: BL17SU, HiSOR:BL3,13
UVSOR: BL5U,4B,8B2

問題点

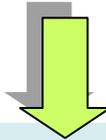
絶対数不足、専有ライン無
老朽化
ライン・装置性能

ただ測るだけなら。。。 →



needs 詳細な実験: 試料作製

★集合体の電子構造、スペクトル微細構造、分子間相互作用 ...



第三世代放射光を利用した精密実験(多角的測定)

高分解能NEXAFS,XPS



RAES, RPES



UVSOR研究会 (2007. 3) から : ユーザーの要望

運営

所内管理者不在 (care, money)

名古屋(4)千葉(5) ユーザー増える? from 他SOR施設
愛媛(3)島根(1)佐賀(1) 適材適所 to 所内アンジュレーターラインへ申請?
所内Bendingラインへ新設?

光

BL8B2 2-150eV(12-100eV), power1000

輝度 不満なし. むしろ強すぎる(分解能は犠牲にしてもdefocus)

波長範囲 不満大。高hv側拡張~800eV for NEXAFS, CIS, RAES
低hv側純度(4~20eV) k精度, 強度gap state, bulk

ビーム径・偏光 不満なし

安定性 不満アリ: 老朽化, SN

波長範囲の拡大

End Station

多角的評価: NEXAFS+RAES, RPES+ARUPS+新規分光法

高感度測定(微小DOS、避ダメージ)

高分解能測定(微細電子構造)

NEXAFS(蛍光測定bulk) XMCD

簡易測定Manipulator (回転精度、低温測定、自動化)

**複数の手法組み合わせ
High-throughput**

BESSY II

Since 1998
3rd generation synchrotron light



BERLIN



BESSYの有機薄膜研究

BESSY

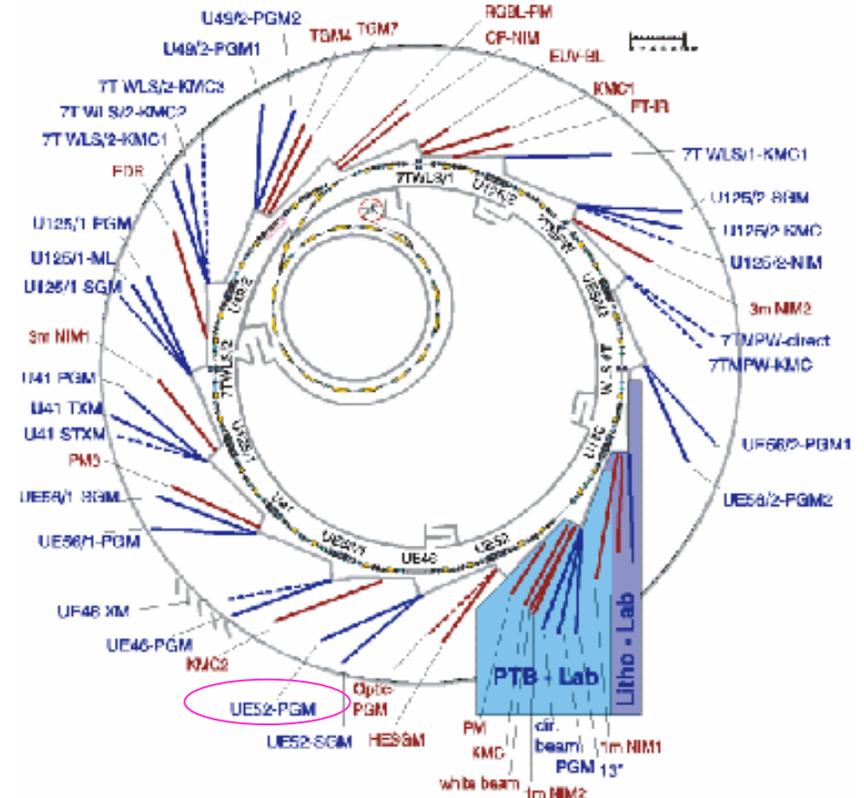
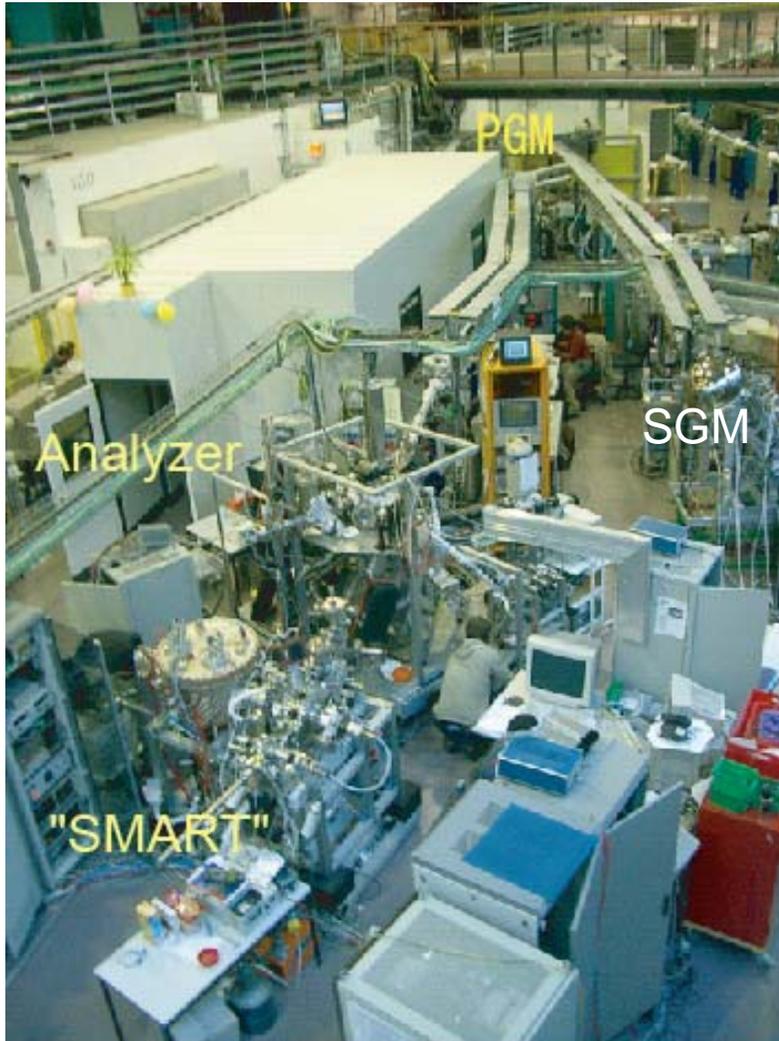
	Lines	Users	End Station	Measurement	
Undulator	ID_09_2	UE52PGM	Umbach (Achim, Batchelor	SCIENTA-R4000	NEXAFS, XPS, RPES
			Peisert	SCIENTA-R4000	NEXAFS, XPS, RPES
			Held	SCIENTA-R4000	NEXAFS, XPS, RPES
			Fink	SCIENTA-R4000	NEXAFS, XPS, RPES
	ID-08-1	UE49PGM	Umbach (Schmidt)	SMART	PEEM
	ID-15-2	U49/2PGM2	BESSY (Batchelor)	User	RPES
ID-05-02	UE56/2PGM's	Kampen	FHI		
Magnet	D_11_1A	PM3	Umbach (Achim)	User	NEXAFS, XPS
			Kampen	FHI	
			BESSY (Batchelor)	User	
	D_08_1_B1	HESGM	Woell(Witte)	NEXAFS	NEXAFS
	D_08_1_B2	Optics	Koch	User	ARUPS
D_6_1A	RGBL-PGM	Zahn (Gavrilla)	User	ARUPS, NEXAFS	

ESRF ID32: XSW
 MaXLAB I311, I411

UE52 PGM

12h shift

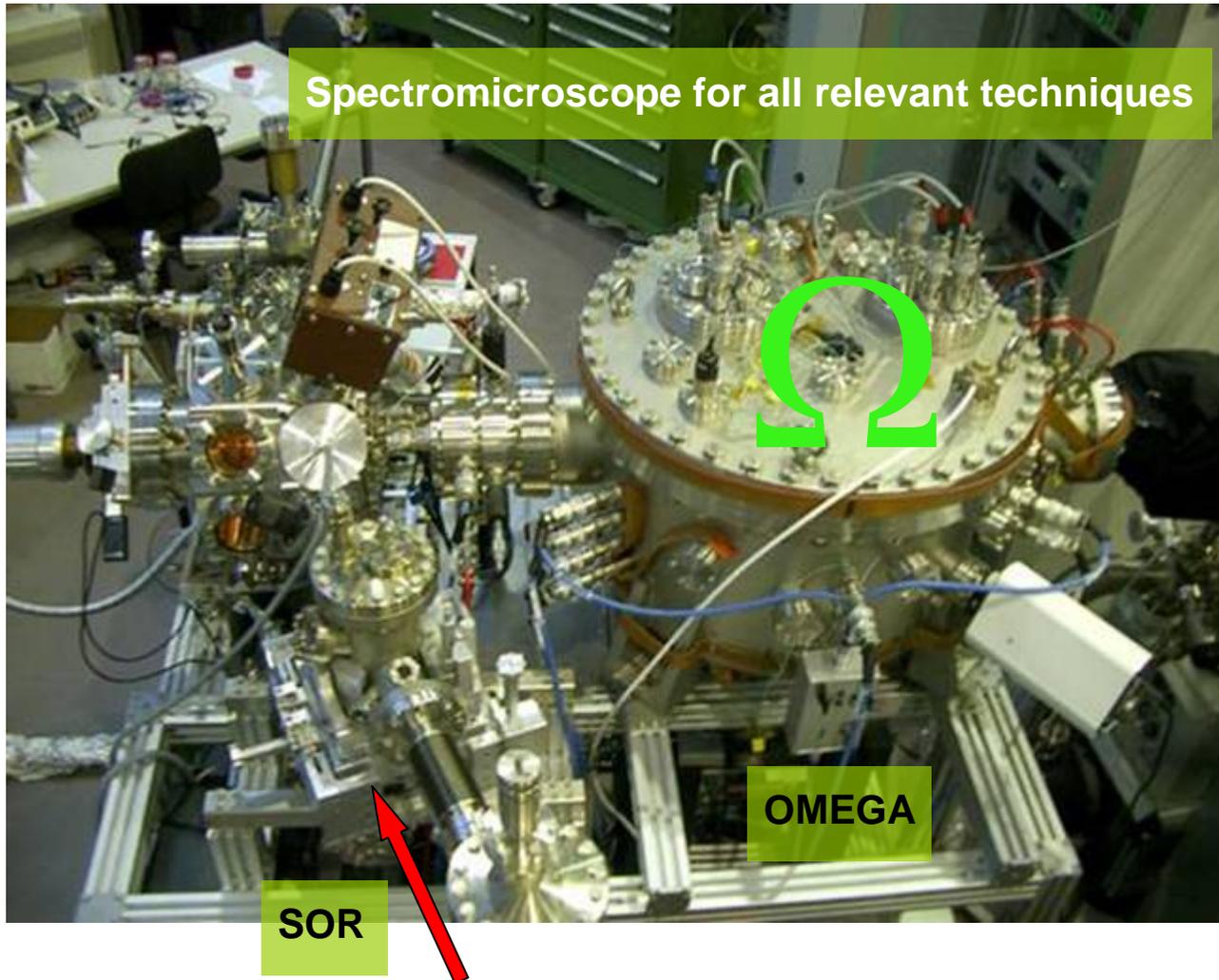
Insertion Device Beamline (PGM/SGM)
 Helical Undulator (AppleII52mm)



under construction / commissioning	-----
in operation	—————
(May 2003)	
Insertion Device Beamlines	Bending Magnet Beamlines

Th. Schmidt, U. Groh, H. Marchetto, E. Umbach

SMART project

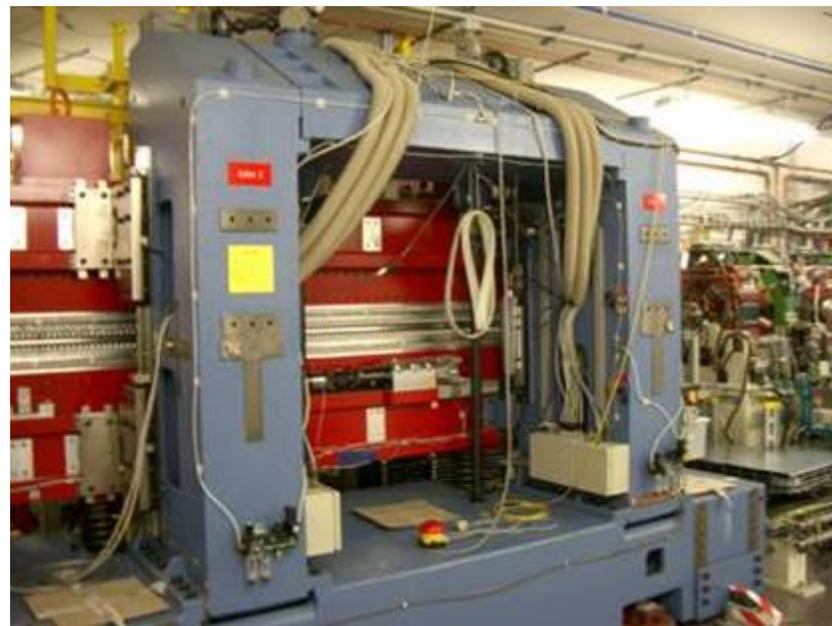


PEEM/LEEM

μ -
PED, XPS, UPS
NEXAFS



AppleII Undulator 52

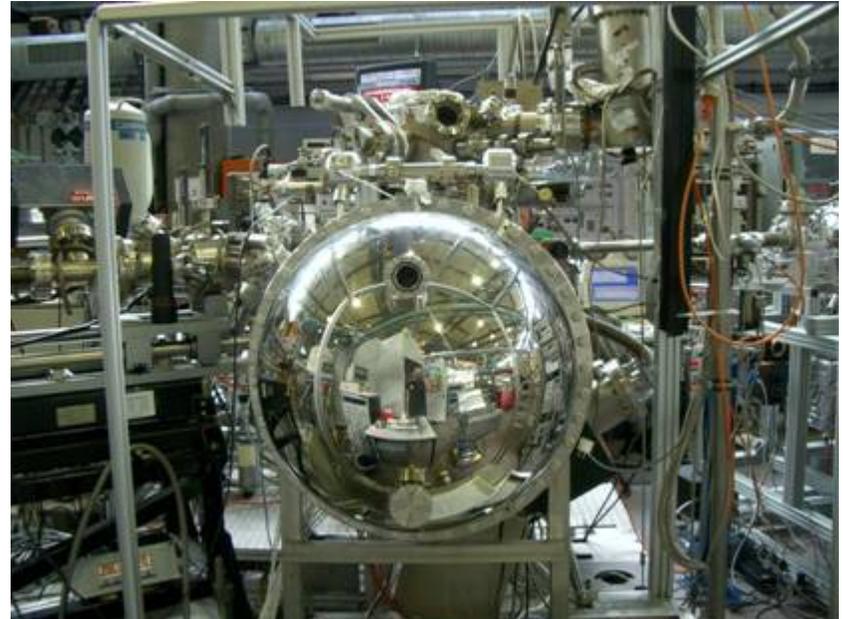


High Resolution XPS/NEXAFS

Beamline: (UE52-PGM)

- **soft X-ray : 100 – 1200 eV**
Linear/circular polarization
- **spectral resolution:**
 $E/\Delta E > 10500$ @ N-K edge
($cff = 10$, $10\mu\text{m}$ exit slit)
 $24\text{meV}@300\text{eV}$, $56\text{meV}@530\text{eV}$
- **spot $100\times 50\mu\text{m}$**

(MaxLAB(I311) 35-800eV)



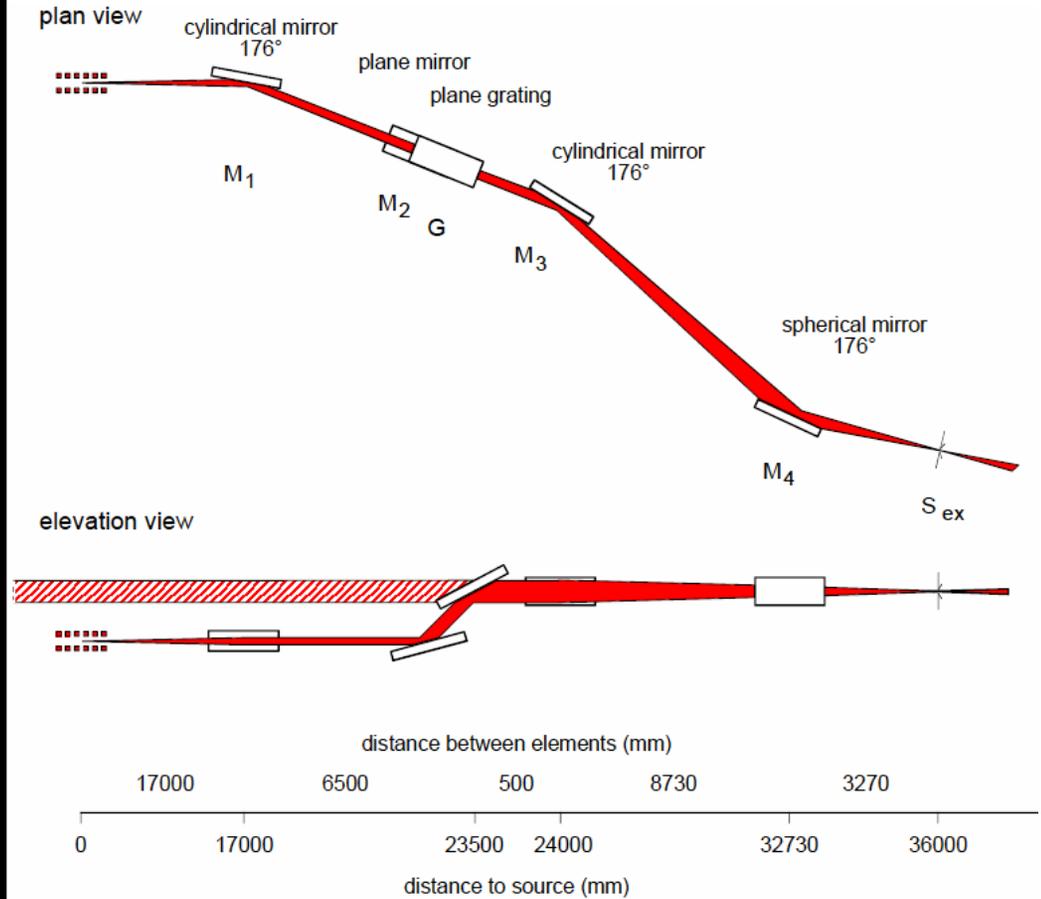
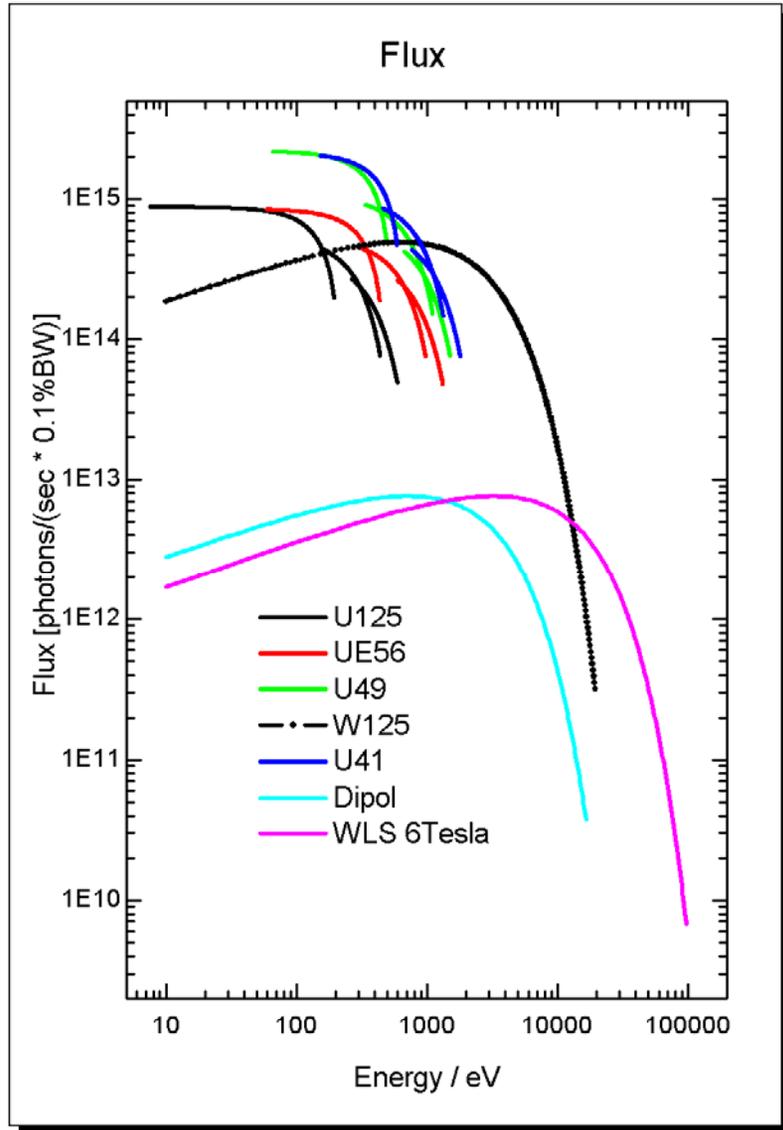
UHV chamber

- **SCIANTA SES200 analyzer XPS** since 2006 → **SCIANTA R4000**
- **total-/partial-/Auger-electron/fluorescence yield NEXAFS**

High Brilliance

$10^{15} \rightarrow 10^{12} \rightarrow 1 \times 10^{10}$ photons/sec/100mA

強すぎる光

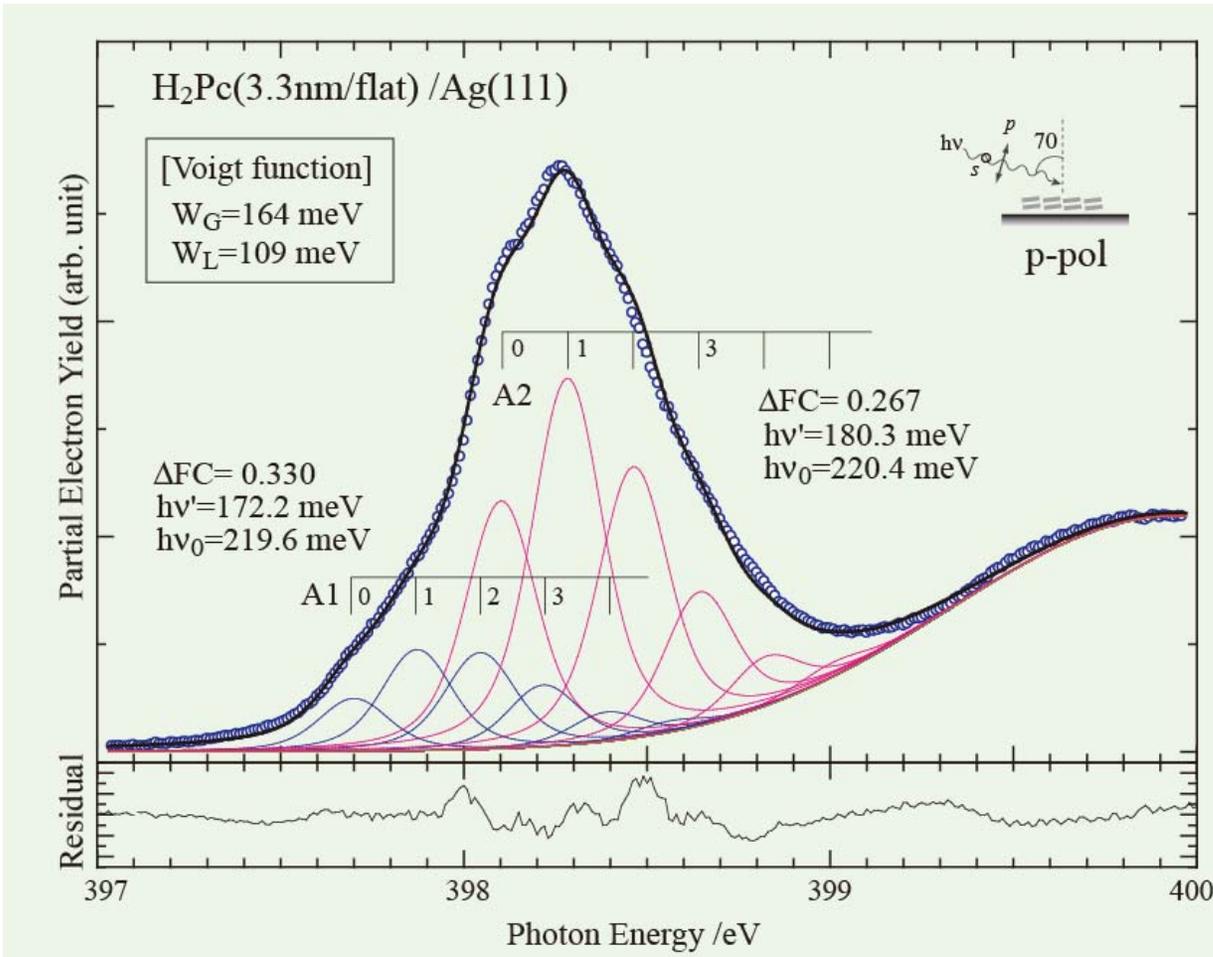


フタロシアニン薄膜/金属 ~90min
オリゴアセン薄膜/金属 10~30min

107 ミラーの汚れ。。。 3年

Results

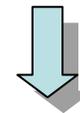
First observation of vibronic coupling at N-K edge for π -conjugated molecule



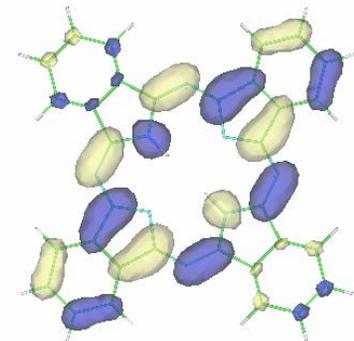
A1: $\alpha(N, \text{pyrrol}) \rightarrow L+1(\pi^*)$

+CN stretch (191 meV)
 +CC stretch (179 meV)

A2: $\beta(N, \text{aza}) \rightarrow LUMO(\pi^*)$



large nuclear motion
 strong core hole effects



UE52の改良(2007.7)

ARTICLE IN PRESS

Available online at www.sciencedirect.com



Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A ■■■■■ ■■■■■ ■■■■■

**NUCLEAR
INSTRUMENTS
& METHODS
IN PHYSICS
RESEARCH**
Section A

www.elsevier.com/locate/nima

An energy-dispersive VUV beamline for NEXAFS and other CFS/CIS studies

D.R. Batchelor^{a,*}, Th. Schmidt^a, R. Follath^b, C. Jung^b, R. Fink^c, M. Knupfer^d, A. Schöll^a,
T. Noll^b, F. Siewert^b, B. Büchner^d, E. Umbach^a

^aUniversität Würzburg, Experimentelle Physik II, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

^bBESSY GmbH, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Germany

^cPhysikalische Chemie II, Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, D-91058 Erlangen, Germany

^dIFW Dresden, D-01171 Dresden, Germany

Received 13 December 2006; accepted 26 February 2007



Goal:

To utilise both the **monochromator dispersion** and the **energy dispersion** of the electron analyser to detect the electron energy distribution as a function of photon energy: The complete dataset both CFS and CIS information.

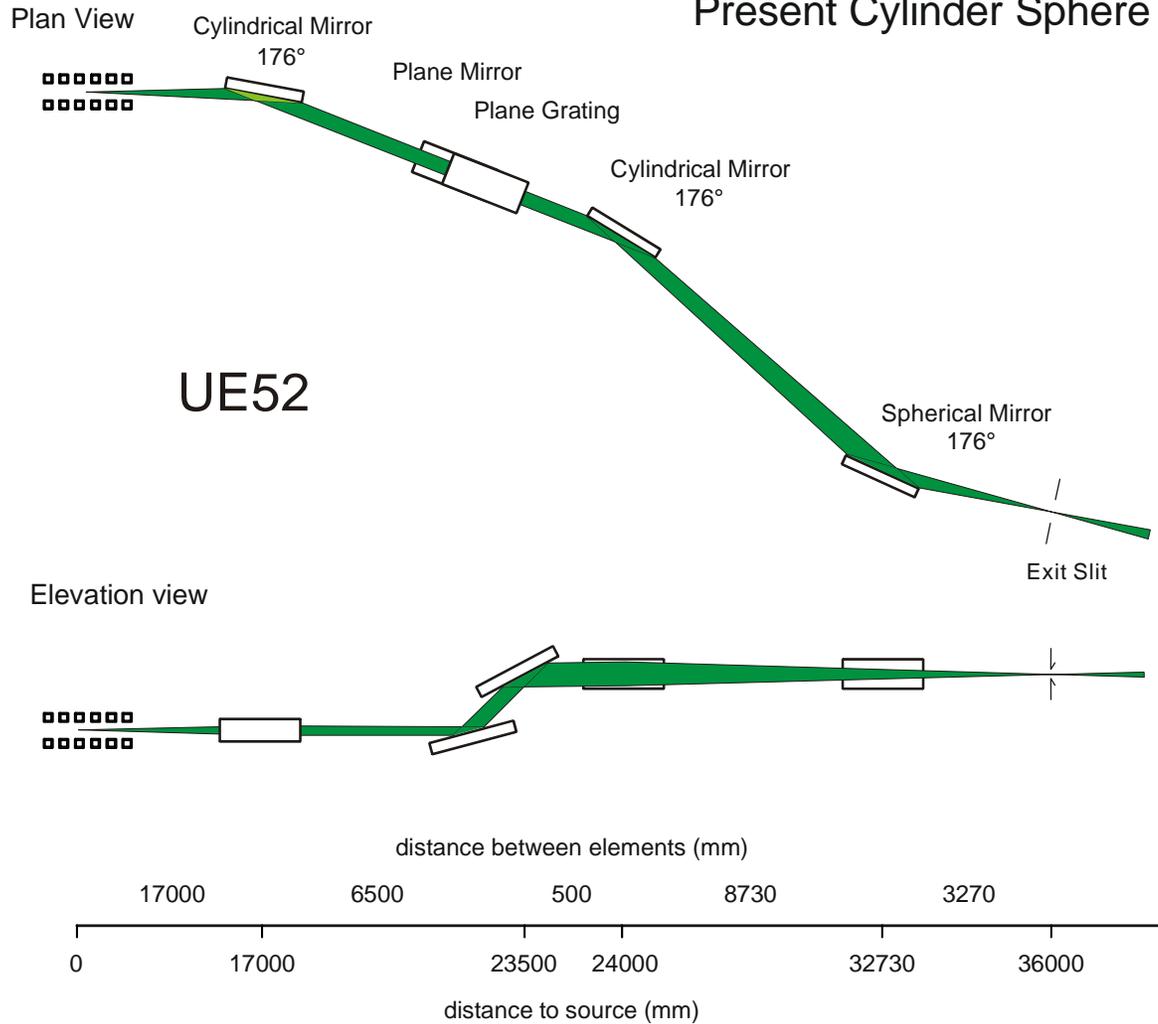
- The high brilliance of third generation SOR and modern monochromator design
- 2D detection of Electron energy analyser. Modern electron transfer lens design

Outline

- Toroidal solution proposed to replace Cylinder-Sphere combination. Monochromator dispersion dependent on Cff value. New Switch Mirror Unit.
- New Electron Analyser GAMMADATA R4000 with spatial resolving capability of $\approx 10\mu\text{m}$.
- Pilot Experiment low Cff values and small ID apertures.



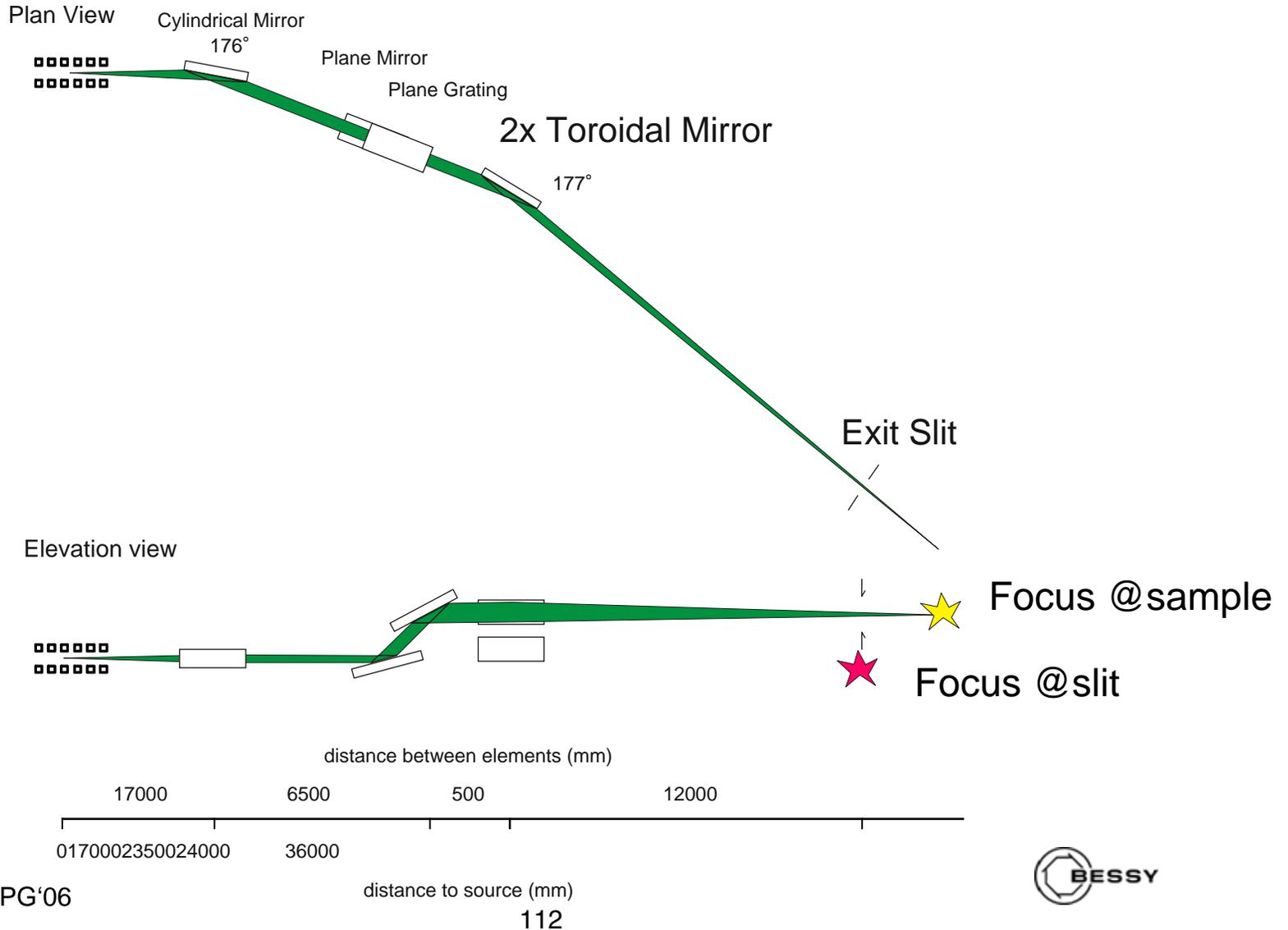
Present Cylinder Sphere Combination

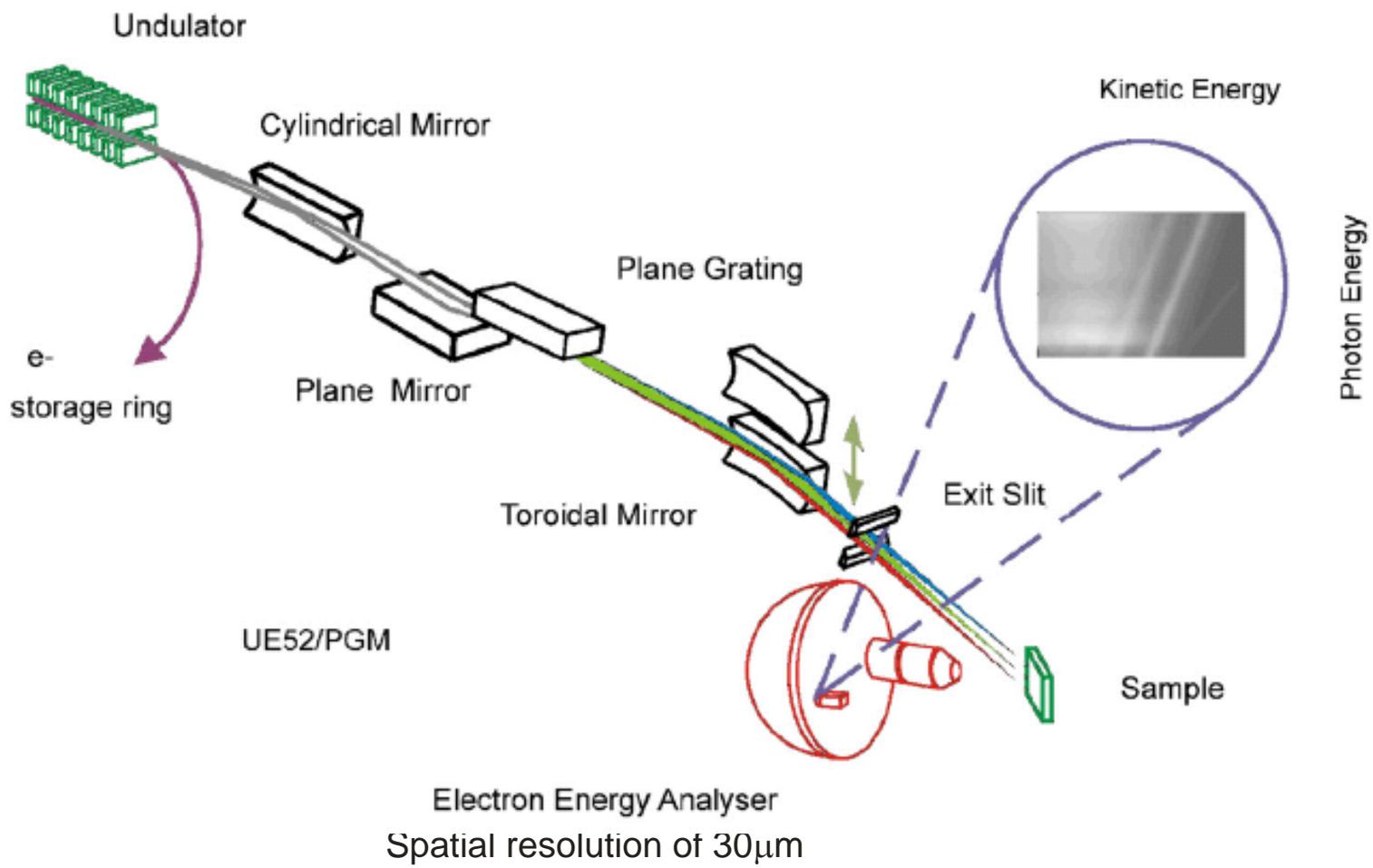




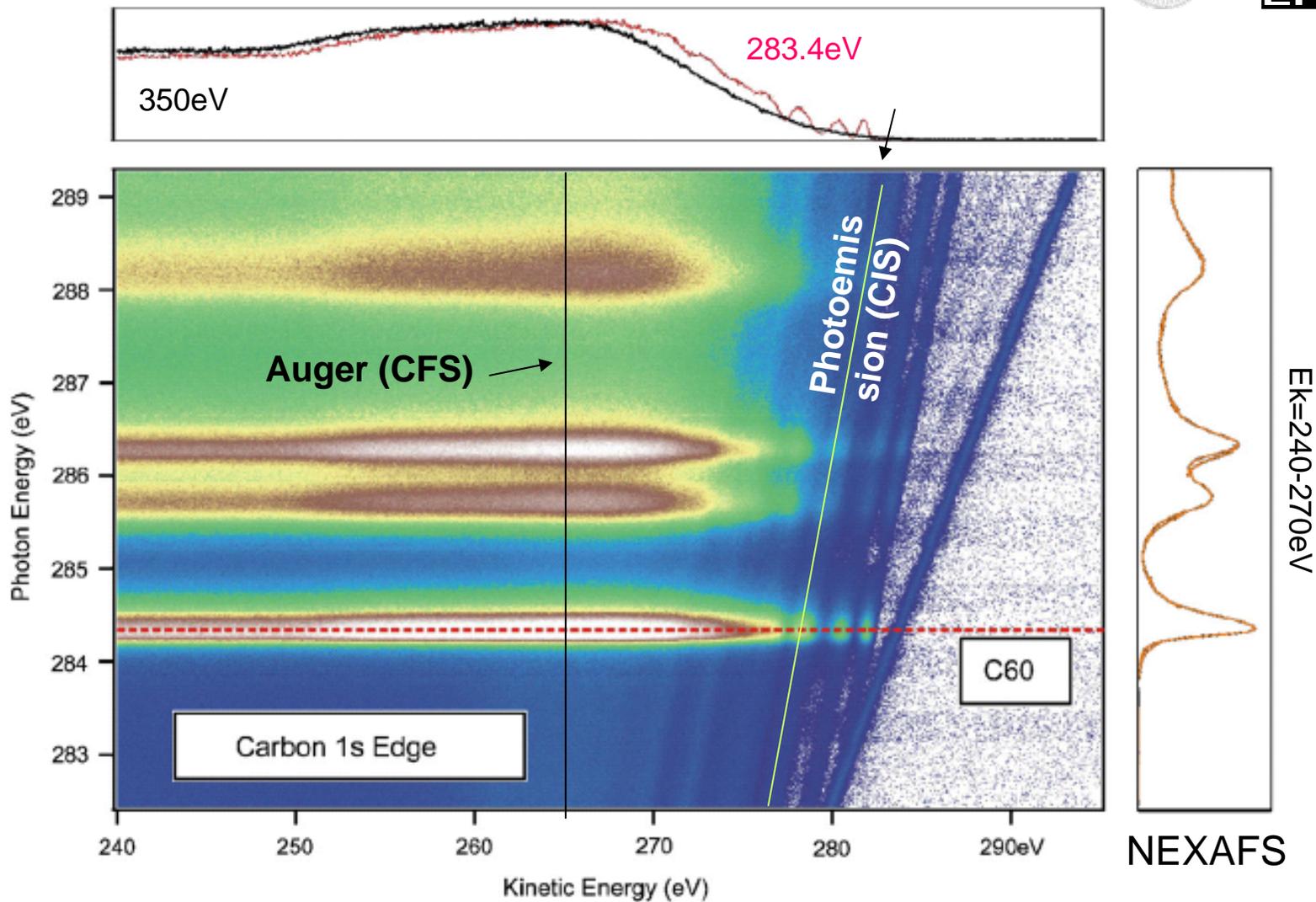
Proposed Toroid Solution

UE52





高分解能、高速測定、低密度光



NEXAFS structure clearly visible over a large energy range with appropriate normalisation.

あれこれ詳細な実験

VSX: 真空紫外～軽元素各内殻(40～1000eV)

Undulator: 偏光自在測定、高分解能測定

etc

試料作製

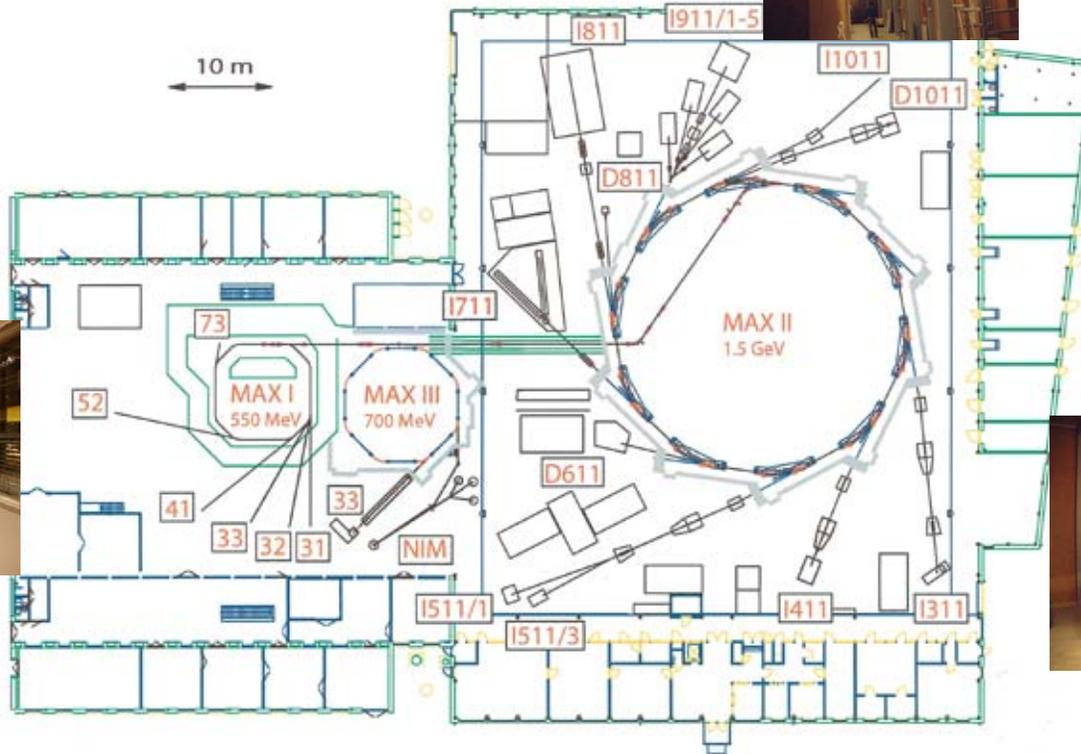
有機固体専有ライン

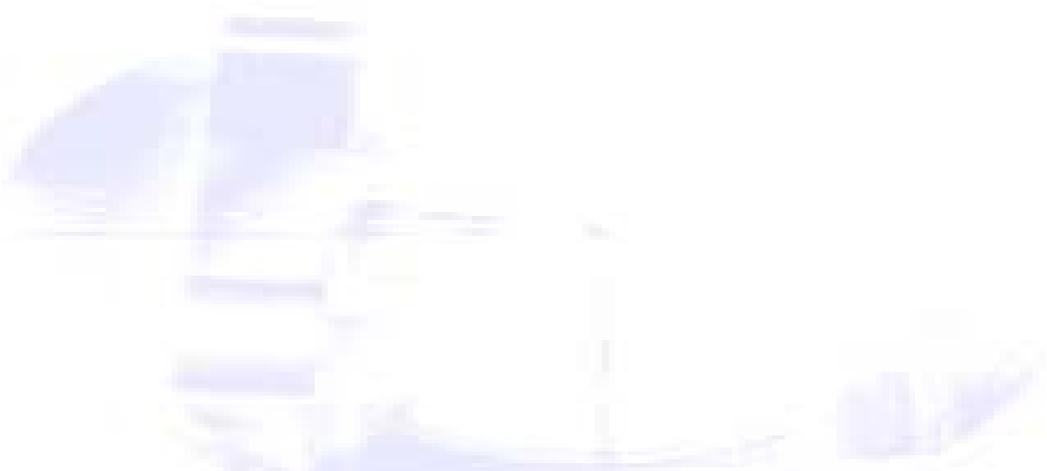
いろいろな試料形態に対応

話題提供 海外のVSXビームラインの紹介—MAX-lab—

坂本 一之

千葉大学大学院融合科学研究科





● MAX-I

BL-31; scanning photoelectron microscopy

BL-33; angular resolved photoelectron spectroscopy

($h\nu=15-200$ eV, $E/\Delta E=4 \times 10^3 - 1.5 \times 10^4$, $10^{10} - 10^{11}$ ph/s)

BL-41; angular resolved photoelectron spectroscopy

BL-52; angular resolved photoelectron spectroscopy

BL-72; infrared spectroscopy

● MAX-II

BL-I311; PES, XAS, (PEEM 2006 summer)

($h\nu=30-1500$ eV, $E/\Delta E=5 \times 10^3 - 2 \times 10^4$, $10^{11} - 10^{13}$ ph/s)

BL-I411; PES, XAS, and coincidence spectroscopy

BL-I511-1; PES, XAS, and XES

($h\nu=50-1500$ eV, $E/\Delta E=5 \times 10^3 - 2 \times 10^4$, $10^{11} - 10^{13}$ ph/s)

-3; XAS and XES

BL-D611; ultra-fast time-resolved X-ray diffraction

BL-I711; protein crystallography

BL-D811; lithography

BL-I811; XAFS

BL-I911-1-5; macromolecular crystallography

BL-D1011; XMCD, PES, XAS

● MAX-III

1. New NIM beamline

($h\nu=5-40$ eV, $E/\Delta E \sim 10^5$)

2. Moving BL-33 from MAX-I





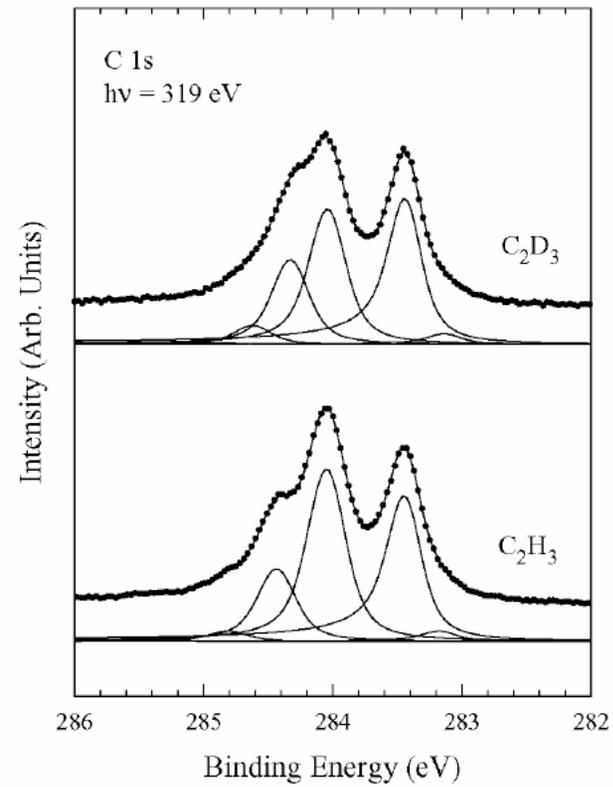


Figure 9. Normal emission C 1s spectra from Rh(111)-(2 × 2)-C₂H₃ and Rh(111)-(2 × 2)-C₂D₃ overlayers. Measured at 100 K.

分子研UVSOR

BL8B2

有機固体・薄膜専用
角度分解光電子分光
ビームライン

UVSOR BL8B2

ビームライン： 1986年稼働、光学素子再コート、
試料系整備、光電子分光器更新
姉妹分光器 => 佐賀リング

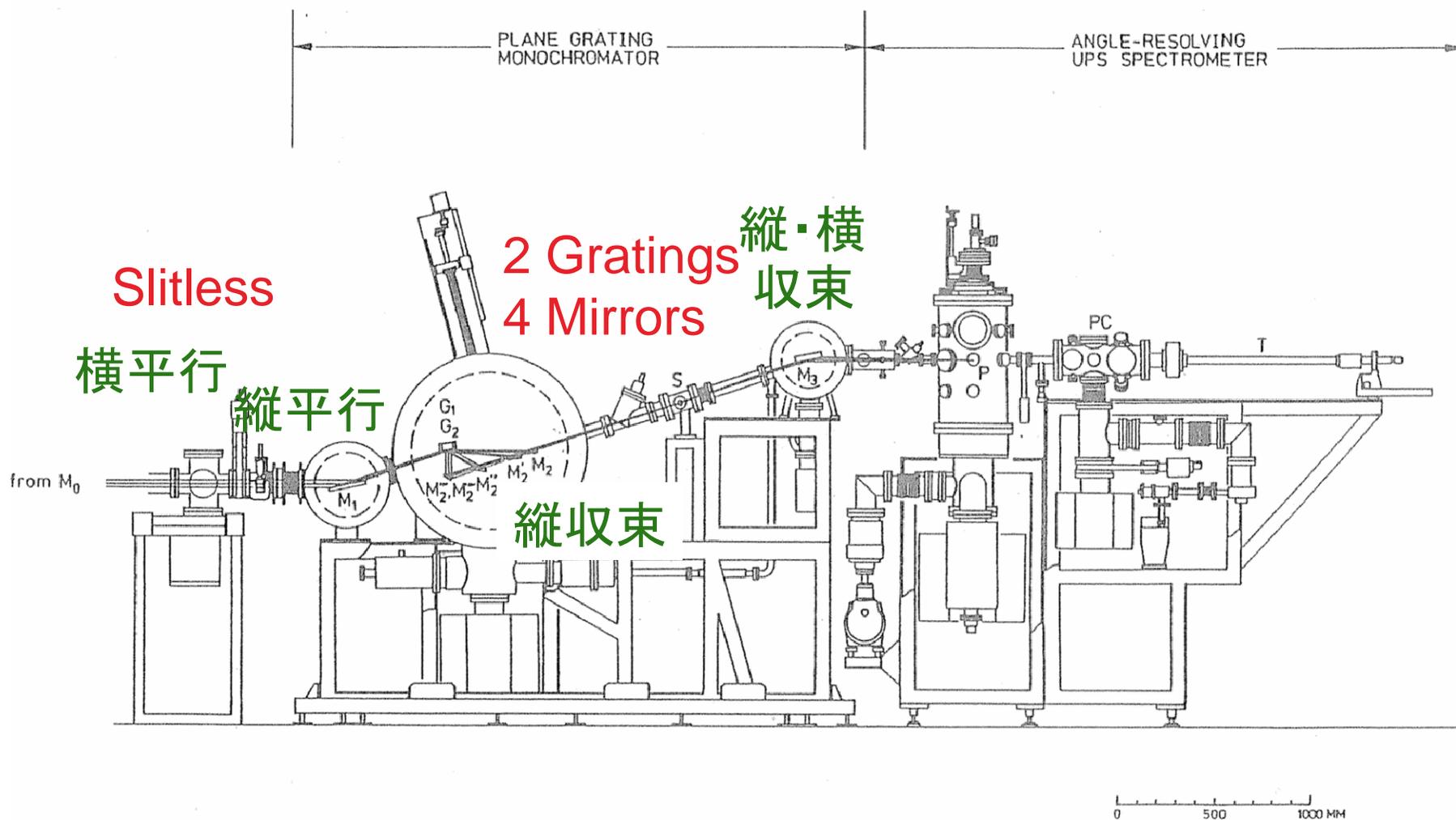


図9 BL8B2の観測システム、平面回折格子分光器および固体光電子分光装置。

ユニークで高レベルの成果

1. 革新的な手法・測定の開発

A. エネルギーバンド分散 $E(k)$ の決定 (世界初)

・分子内: アルカン, フッ化アルカン, *p*-フェニレン
(関、上野、藤本、宮前、吉村, 成岡)

・分子間: BTQBT (長谷川), NTCDA (山根)

B. 角度分布による分子配向決定 (世界初)

BTQBT, CuPc, NTCDA, .. (長谷川、上野)

C. 有機/金属界面電子構造 (世界初) (石井、関、..)

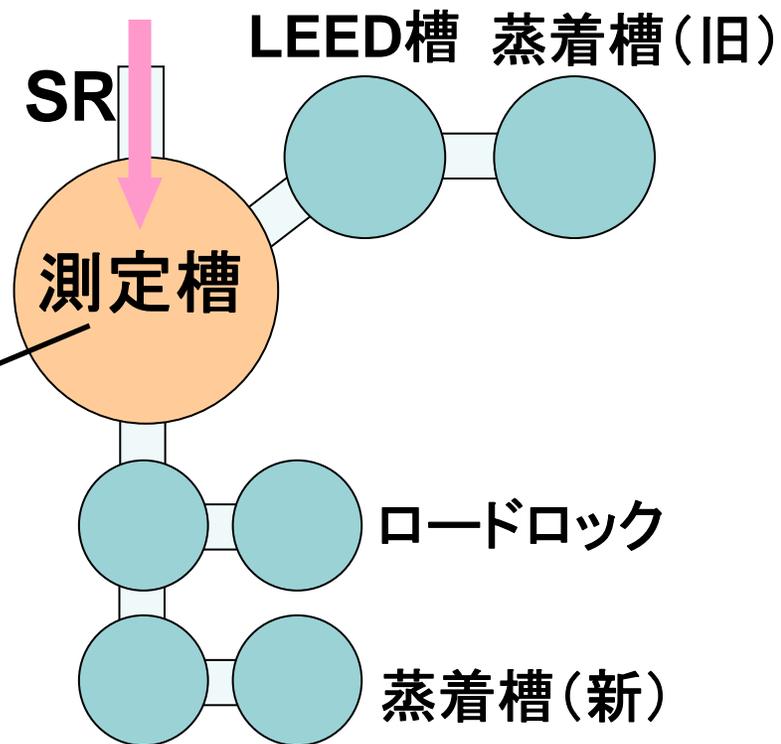
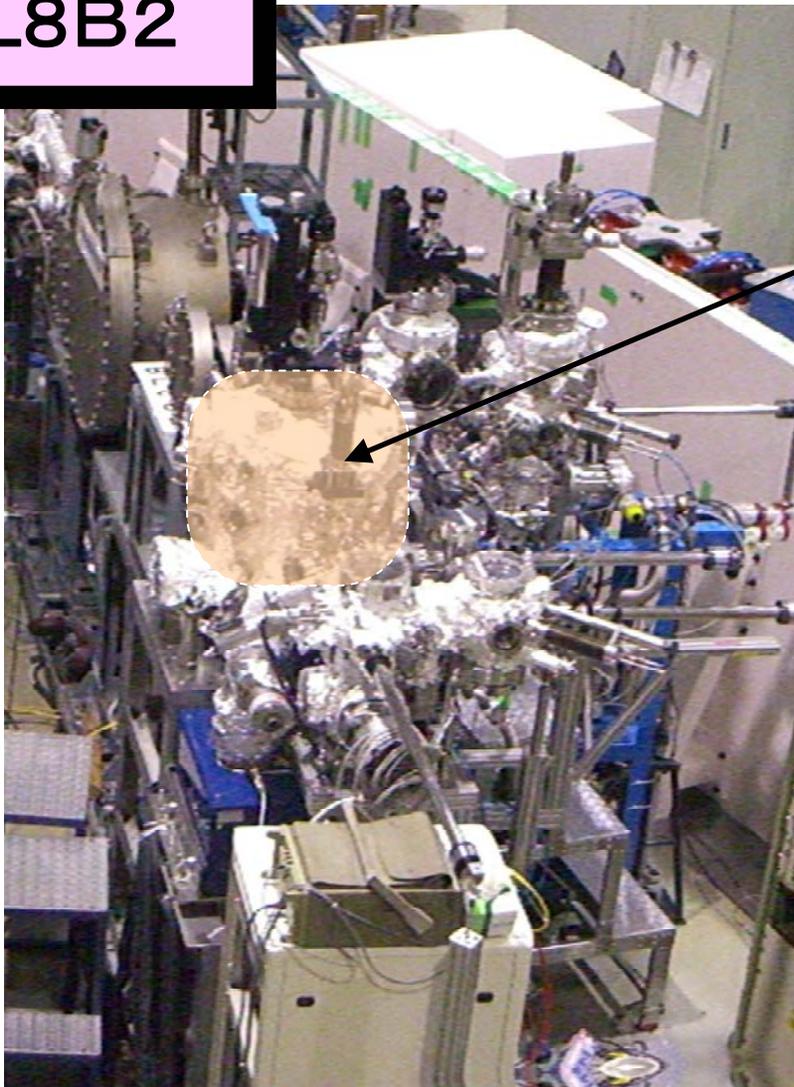
2. 興味ある物質への積極的取組み

A. フラーレン: 金属入 世界初 (日野)、アルカリ
ドーピング (高橋)、強度振動 (長谷川)

B. 高温超伝導体: ARUPS 世界初 (高橋)

C. イオン液体: 世界初 (吉村)

UVSOR BL8B2



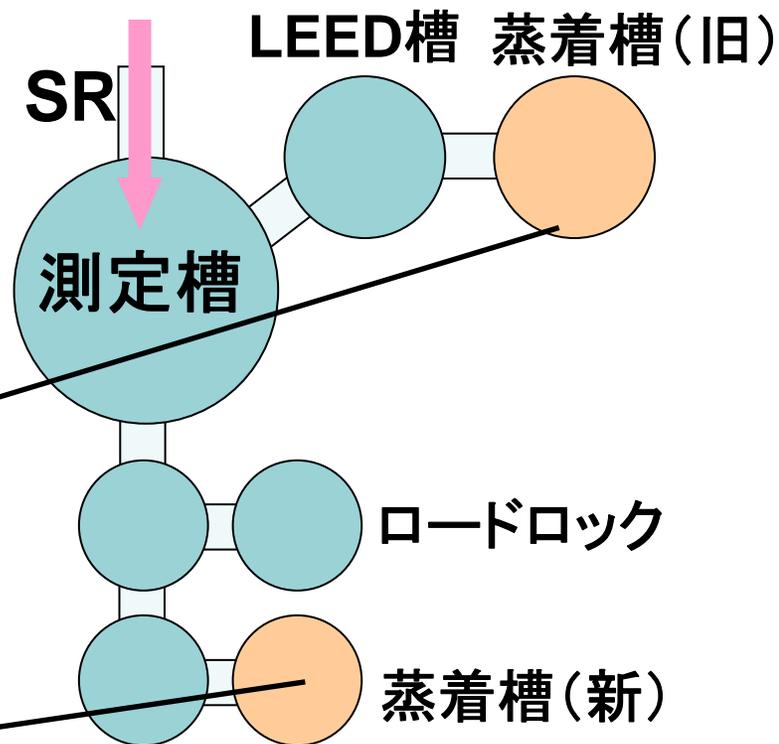
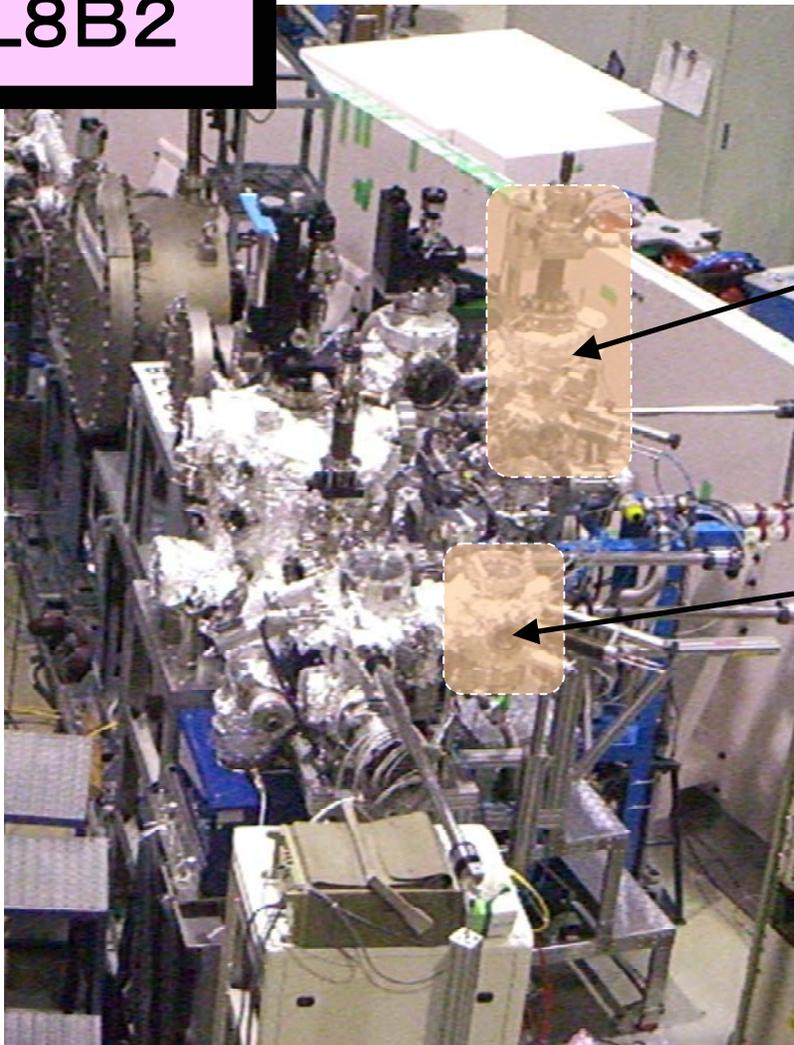
測定槽

: ARUPS10 (VG社製)

XYZ軸ステージ、 θ , ϕ 軸回転機構

N_2 冷却機構 (~180K)

UVSOR BL8B2



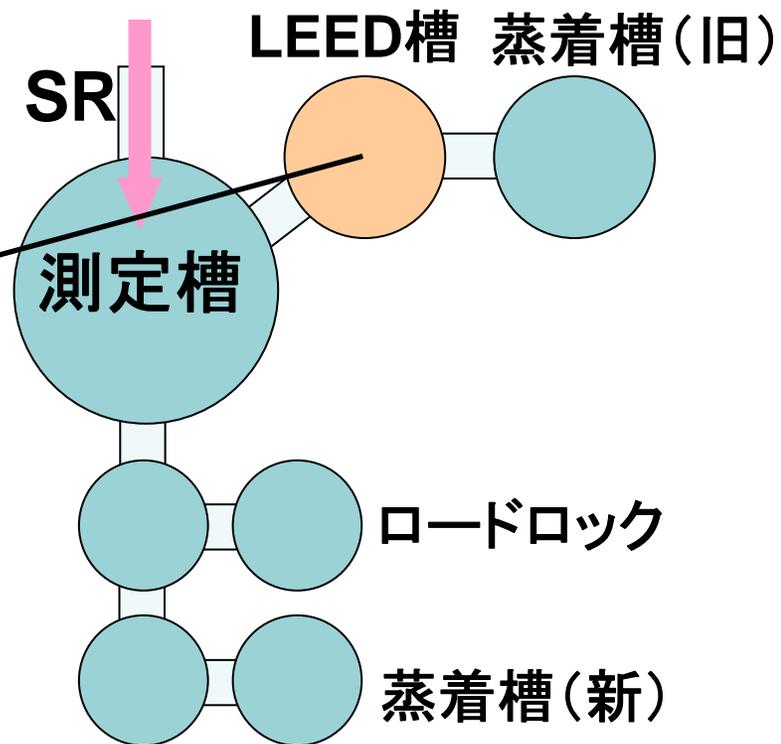
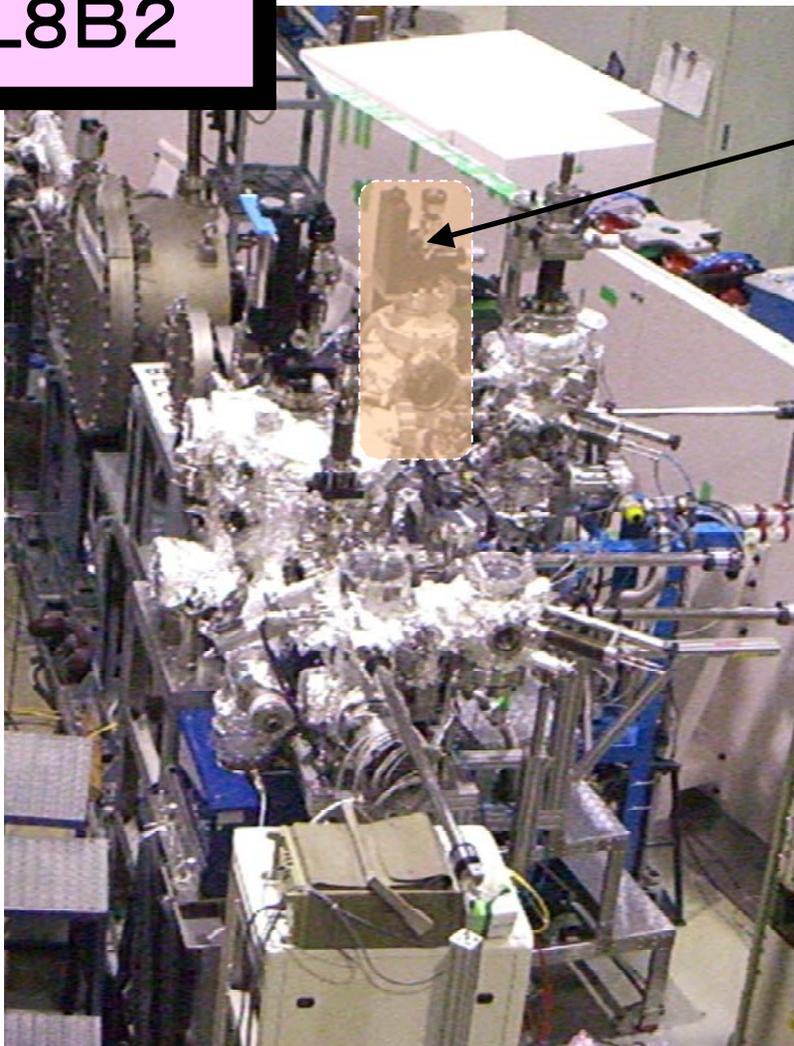
蒸着槽(旧)

: 基板を加熱して蒸着が可能
($\sim 400^{\circ}\text{C}$ まで)

蒸着槽(新)

: 多数の蒸着ポート
(ICF70、34が各3箇所)

UVSOR BL8B2



LEED槽

:LEED、Arスパッタガン
IRヒーター($\leq 1200^{\circ}\text{C}$)
試料バンク(単結晶用)

特長と問題点

有機系を嫌わない。
多様な試料が可能

試料系

金属単結晶 => イオン銃、加熱、LEED
多源蒸着源, 膜厚計
ロードロック
[グローブボックス]
[電気化学(不活性気体下)]

測定系

測定系: 更新による高分解能化

分光器: (1) 老朽化

(2) 性能の限界 分解能 (~ 0.1 eV)
波長域 (2 ~ 100 eV)

更新 => マンパワー

内殻も!

PF 研究会「高輝度真空紫外・軟 X 線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開」に参加して

千葉大学大学院融合科学研究科 坂本一之

5月8・9日の両日、高エネルギー加速器研究機構内で開催された PF 研究会「高輝度真空紫外・軟 X 線放射光を用いた機能性有機・生体分子薄膜研究の新展開」に参加しました。北は北海道から南は九州まで総勢 85 名と多くの参加者が集まり、この分野のアクティビティの高さを再認識させられました。

初日は名古屋大学の関一彦先生による、放射光を用いた分光手法の原理とそれらの手法で得られた最近の研究成果に関する基調講演から始まり、NEXAFS と ARPES による有機薄膜の電子構造に関する一般講演 3 件、有機トランジスタに関する依頼講演 2 件と 14 件のポスター発表が行われました。有機薄膜の電子構造に関する講演では理論的には予測されていたものの試料作製の難しさからこれまで実験的に観測できなかった（有機半導体中の電荷移動度と密接に関係する）薄膜内の分子配列に依存した電子構造の違いに関する報告は興味深いものでした。ポスター講演終了後は場所を"くらんべりい"に移し懇親会が行われましたが、会場のあちらこちで講演会場と同様の白熱した議論が行われているのを耳にすることができました。研究会二日目は多くの人が（おそらく）前日に深酒されておられたにもかかわらず、午前 9 時の開始時には講演会場はすでに人で埋め尽くされておりました。二日目の講演は千葉大学の上野信雄先生による、有機分子薄膜の構造を制御することや分光に用いる入射光の質を上げることによってこれまで不可能であった電子状態の観測が可能となったことに関する基調講演で研究会が再開されました。基調講演の後、午前中は有機/無機、有機/有機界面での電子状態やイオン液体の電子状態に関する一般講演 3 件と DNA、スピンバルブ、単分子の電気伝導、有機薄膜の形成過程に関する 4 件の依頼講演がありました。昼食後は有機薄膜の構造解析を中心とした 3 件の一般講演、構造物性による有機薄膜研究への可能性と分子スピントロニクスに関連した 2 件の依頼講演と有機薄膜の内殻励起反応に関する 3 件の一般講演と 1 件の依頼講演がありました。実質 1 日半の研究会で 2 件の基調講演、21 件の口頭発表と 14 件のポスター発表があり、実に盛りだくさんの内容でした。また、放射光ユーザーのみでなく、試料作製を得意とする方や他の測定手法を主に使用されておられる放射光利用経験のない方の講演がバランス良く配置されており、お互いに刺激し合うことによって有機薄膜・生体分子薄膜の研究分野のさらなる飛躍の礎となる研究会であったと思います（実際に私はこの研究会を機に新しい共同研究相手に巡り会うことができました）。研究会の最後にパネルディスカッションとして、PF の間瀬一彦さんより BL-13 に関するプロジェクト紹介とともに、海外の放射光施設における有機薄膜・生体分子薄膜の研究の現状に関する紹介もありました。海外の研究環境に比べ、日本国内の有機薄膜・生体分子薄膜研究環境は決して恵まれているとは言えない状況であることを再認識させられました。アクティビティの高い分野であるにもかかわらず、このままでは世界から取り残される危機感すら覚えました。海外の放射光施設が所有するビームラインの性能を上回る、有機薄膜・生体分子薄膜研究に適したビームラインの建設を切に望むものであります。

参加者リスト

	名 前	所 属
1	青木 健	千葉大学(上野信雄研究室)
2	青柳 登	日本原子力研究開発機構(東海)原子力基礎工学研究部門
3	朝倉大輔	KEK-PF
4	阿田川智宏	東京電子株式会社
5	虻川匡司	東北大学多元物質科学研究所
6	阿部 仁	東京大学大学院理学系研究科
7	雨宮健太	KEK-PF
8	飯田厚夫	KEK-PF
9	石井久夫	千葉大先進科学研究教育センター
10	伊藤英輔	(独)理化学研究所局所時空間機能研究チーム
11	伊藤健二	KEK-PF
12	岩佐義宏	東北大学金属材料研究所
13	上野信雄	千葉大学大学院融合科学研究科ナノサイエンス専攻
14	内海京丈	東京電子株式会社
15	遠藤 理	東京農工大学工学部
16	大内伊助	(前)徳島文理大学工学部
17	大橋達也	筑波大学大学院数理物質科学研究科
18	奥平幸司	千葉大学大学院融合科学研究科
19	尾上美紀	理化学研究所局所時空間機能研究チーム
20	小野木 亮	埼玉大学大学院理工学研究科
21	垣内拓大	総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻
22	加藤浩之	理研中央研究所
23	加藤康一	千葉大学(上野信雄研究室)
24	金井 要	名古屋大学物質科学国際研究センター
25	金子房恵	神戸大学大学院自然科学研究科
26	上谷保則	住友化学(株)筑波研究所光電材開発グループ
27	木口 学	北大
28	北島義典	KEK-PF
29	北爪 光	筑波大学工学基礎学類
30	季村峯生	九州大学大学院理学研究院
31	黒岩雅英	東京電子株式会社
32	解良 聡	千葉大学大学院融合科学研究科
33	小出常晴	KEK-PF
34	近藤 寛	東京大学大学院理学系研究科
35	齋藤清範	名古屋大学大学院理学研究科
36	境 誠司	日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター
37	酒巻真粧子	千葉大学大学院融合科学研究科
38	坂本一之	千葉大学大学院融合科学研究科
39	鷲坂圭亮	株式会社フェローテック
40	櫻井岳暁	筑波大学大学院数理物質科学研究科
41	佐古恵理香	KEK-PF
42	SADOWSKI Jerzy	東北大学金属材料研究所
43	澤 博	KEK-PF
44	塩野入正和	千葉大学大学院融合科学研究科
45	島田敏宏	東京大学大学院理学系研究科
46	下山 巖	日本原子力研究開発機構
47	末吉友基	千葉大学大学院自然科学研究科
48	菅井 勇	日本原子力研究開発機構 先端基礎センター
49	鈴木雄一郎	千葉大学大学院融合科学研究科
50	隅井良平	名古屋大学理学研究科物質科学国際研究センター
51	関 一彦	名古屋大学大学院理学研究科
52	関口哲弘	日本原子力研究開発機構
53	高橋 修	広島大学大学院理学研究科

	名 前	所 属
54	武内 勉	(財)山形県産業技術振興機構有機エレクトロニクス研究所
55	竹谷純一	大阪大学大学院理学研究科
56	多田博一	大阪大学基礎工学研究科
57	館山佳尚	物質・材料研究機構 計算科学センター
58	田中真人	産業技術総合研究所
59	谷 忠昭	富士フィルム/東工大
60	鳥飼直也	KEK中性子
61	長尾 昌志	キヤノン株式会社先端解析研究部
62	永松伸一	千葉大学大学院融合科学研究科
63	中山泰生	千葉大学先進センター
64	成田あゆみ	茨城大学
65	野村昌治	KEK-PF
66	馬場祐治	日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門
67	早川慎二郎	広島大学大学院工学研究科
68	林 直樹	住友化学 筑波研究所
69	平尾法恵	原子力エンジニアリング株式会社
70	細海俊介	千葉大学大学院自然科学研究科
71	細貝拓也	千葉大学大学院自然科学研究科
72	本田充紀	日本原子力研究開発機構
73	間瀬一彦	KEK-PF
74	松下 正	KEK-PF
75	松林信行	産業技術総合研究所計測標準研究部門
76	松本吉弘	日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター
77	宮崎嵩大	筑波大学工学基礎学類
78	柳下 明	KEK-PF
79	山寄 悟	株式会社INAX総合技術研究所
80	吉田弘幸	京都大学化学研究所
81	吉田郵司	産業技術総合研究所光技術研究部門分子薄膜グループ
82	吉信 淳	東京大学物性研究所
83	若林祐助	KEK-PF
84	和田真一	広島大学 理学研究科
85	Thi Thi Lay	産業技術総合研究所
		研究会参加者合計 85名