

令和 2 年 5 月 23 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05767

研究課題名(和文) 弱い相互作用空間における分子性薄膜の構造-電子状態相関の系統的解明

研究課題名(英文) Correlating geometric and electronic structures of weakly interacting molecular thin films

研究代表者

山根 宏之 (Yamane, Hiroyuki)

国立研究開発法人理化学研究所・放射光科学研究センター・研究員

研究者番号：50402459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：様々な高秩序分子性薄膜を作製し、角度分解光電子分光(ARPES)測定を行うことで、分子性界面における構造と電子状態の相関を明らかにした。これにより、(1)2次元有機-金属ネットワークにおける非局在-d混成バンドの形成、(2)長距離分子間相互作用の実測、(3)有機/金属界面での近藤共鳴などの新たな知見を得た。さらに、広範囲に放出された光電子強度の空間分布を高効率かつ高分解能で計測することができる新しいARPES測定法(光電子受容角可変分析器:ACT)を開発し、その性能実証を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機半導体の分野では、分子間バンド分散を決定すること自体が困難な主題である。申請者は試料作製と分光測定を独自の方法で高度化することで、従来は困難を極めた分子間バンド分散の系統的研究を実現した。これにより、分子系に特有の様々な非本質的現象の中に埋もれていた新奇かつ重要な電子物性に関する知見を得た。本研究成果は、有機半導体の本質の解明と高機能化に貢献すると共に、実験データ不足のため最適な近似レベルが確立されているとは言い難い電子状態計算などの他分野に対する指導原理をも提供でき、多方面の分野への波及効果を期待している。

研究成果の概要(英文)：Using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES), we investigated the correlation between geometric and electronic structures in highly ordered organic thin films and interfaces. We succeeded in observing various new findings related to molecular electronic functionalities such as (1) the delocalized -d hybrid state in the two-dimensional organic-metal network, (2) the long-range intermolecular interaction in flat-lying molecular monolayers, and (3) the Kondo resonance at the organic/metal interface. Furthermore, we developed a new ARPES spectrometer (acceptance-cone-tunable spectrometer: ACT) to measure the photoelectron intensity angular distribution with high efficiency and resolution.

研究分野：物理化学

キーワード：有機半導体 バンド構造 分子間相互作用 電荷輸送 角度分解光電子分光

1. 研究開始当初の背景

近年の深刻なエネルギー・環境問題から、低環境負荷な代替材料開発として、有機半導体デバイスへの注目が高まっている。多くの有機デバイスでは、有機半導体の電気伝導は基本的かつ重要な素過程の一つである。その機構には分子骨格に緩く結合した π 軌道が重要な役割を担い、分子の集合状態に依存した特徴を示す。例えば、分子間の π 軌道の重なりが小さい場合、 π 軌道は局在化した離散準位を形成し、電荷は分子振動との相互作用により、分子間を飛び越えるように移動する (ホッピング伝導)。一方、分子が秩序構造を形成し、分子間の π 軌道の重なりが大きくなると、 π 軌道は非局在化した自由電子的バンドを形成し、電荷は分子の格子振動との相互作用により、バンド内を移動する (分子間バンド伝導)。

このような物質の電子状態・物性を理解する上で、波数分解した電子状態 (バンド構造) を実測する角度分解光電子分光 (ARPES) は直接的知見を与える。特に近年では、ARPES 測定技術や試料作製技術の飛躍的向上もあり、本質的に弱い相互作用で支配される有機半導体の電子状態・物性と分子の集合状態との相関が議論され始め、分子性薄膜の電子状態研究は新たな局面を迎えていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高秩序に配列した分子性薄膜に ARPES 測定を適用することで、薄膜構造とバンド構造の相関を解明し、新しい有機半導体の電気伝導物性の開拓に挑むことである。

有機半導体がバンドを形成するためには、分子が秩序構造を形成し、分子間での軌道の重なりが大きい必要がある。しかし、多くの分子は秩序構造を形成しにくく、弱い分子間相互作用で支配されるバンド幅も 0.1 eV 以下と非常に狭い。このため、ARPES による分子間バンド分散の報告例は、分子間相互作用が比較的大きな系に限定的だった。

大きな分子間バンド分散の探索という研究は、有機半導体デバイスの高度化を志向する上では自然な流れだが、本申請ではこれとは逆視点の研究を行った。すなわち、元素置換などの周辺環境の変動に敏感な弱い分子間相互作用を高精度に実測し、有機半導体の分子間相互作用の本質に如何に迫るか? という視点の研究である。これまでの研究により、従来は推論に留まっていた物性を実験的に解明しうる予備的な知見を得たことから、有機半導体の新しい電気伝導物性に関連した系統的な電子状態研究が展開できると着想し、本研究の立案に至った。

3. 研究の方法

本研究は、高秩序に配列した分子性薄膜に対する ARPES 測定で観測される価電子バンド分散の成因を解明し、新しい有機半導体の電気伝導物性の開拓に挑む。これまでの予備的知見から、新奇な電気伝導物性には、(a) 長距離分子間相互作用による π 軌道の非局在化や、(b) 有機-金属ネットワークでの π -d 混成軌道の形成などが関与していると考えられる。以上のモデルを実験的に解明するために、分子のサイズと置換基を利用した分子間距離・空隙の制御と、基板の構成元素と表面对称性を利用した分子配列の制御を考慮した試料作製を行う。

以上の試料系に対して精密な ARPES 測定を行うことで、新しい電気伝導物性を示す分子性薄膜の構造-電子状態相関を系統的に解明し、その制御指針を確立する。

4. 研究成果

(1) 有機-金属 2 次元ネットワークにおける新奇電子状態の発見

TCNQ 分子およびフッ素化 TCNQ (F_4 TCNQ) 分子を Au 基板上に作製し、その電子状態を ARPES 測定によって明らかにした。電子親和力が高い F_4 TCNQ 分子の場合のみ、分子吸着による Au 原子の表面析出が生じ、 F_4 TCNQ-Au ネットワークを形成することがわかった。また、ネットワーク形成に伴う π -d 混成軌道が非常に大きな非局在バンドを形成することを明らかにした。一方、TCNQ/Au 界面の場合では、分子は物理吸着するため有機-金属ネットワークを形成せず、TCNQ の最高被占軌道 (HOMO) は局在化した電子系であることを明らかにした。

この成果は Journal of Physical Chemistry Letters 誌で論文発表した。

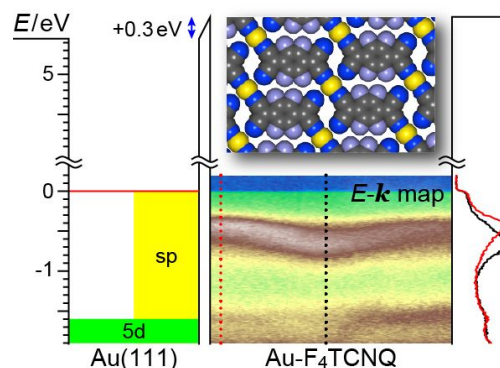


Fig. 1 F_4 TCNQ-Au ネットワークのバンド構造

(2) 2次元有機超薄膜における長距離分子間相互作用の発見

分子サイズが異なる多環芳香族炭化水素（ペリレン、コロネン、ヘキサベンゾコロネン）の超構造単層膜を Au(111)基板上に作製した。成膜条件を制御することで、分子スペースや対称性の異なる超構造薄膜を作り分けることに成功した。

これらの薄膜試料に対して ARPES 測定を行うことで、分子ユニットの空隙や対称性に依存した非常に狭いバンド分散を観測することに成功した。観測した 10 meV スケールのバンド分散は分子間の長距離相互作用で説明することができ、これまで見逃されてきた分子間相互作用を高精度に評価することができた。

この成果は Journal of Physical Chemistry C 誌で論文発表した。

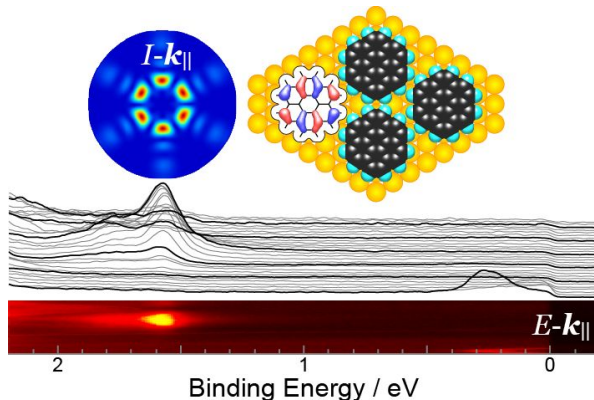


Fig. 2 実測したコロネン超構造薄膜の ARPES スペクトル

(3) 鉄フタロシアニン (FePc) の特異な電子状態の発見

FePc の高秩序な単層膜および積層膜を作製し、ARPES 測定を行った。FePc 積層膜では C 2p からなる π 軌道の 100 meV 程度の分子間バンド分散を観測した。一方、Fe 3d 軌道からなるバンドは分散せず、局在化した電子状態であることがわかった。

Au(111)基板上に作製した FePc 単層膜ではフェルミ準位直下に積層膜（バルク）では観測されない電子状態を観測した。この電子状態について 10~300 K での温度依存性を測定した結果、Fe 3d 軌道と Au(111)の相互作用によって発現した近藤共鳴に由来する電子状態だと分かった。

この成果は Materials Chemistry Frontiers 誌で論文発表した。

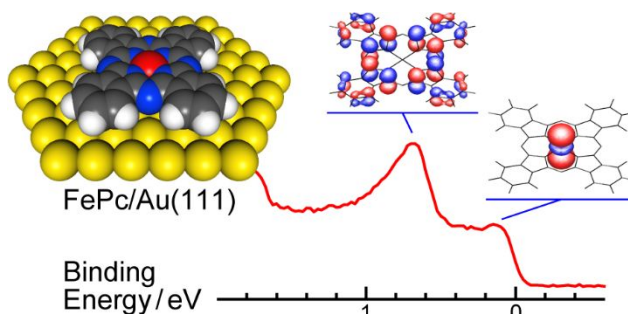


Fig. 3 実測したコロネン超構造薄膜の ARPES スペクトル

(4) 新しい光電子計測技術の開発

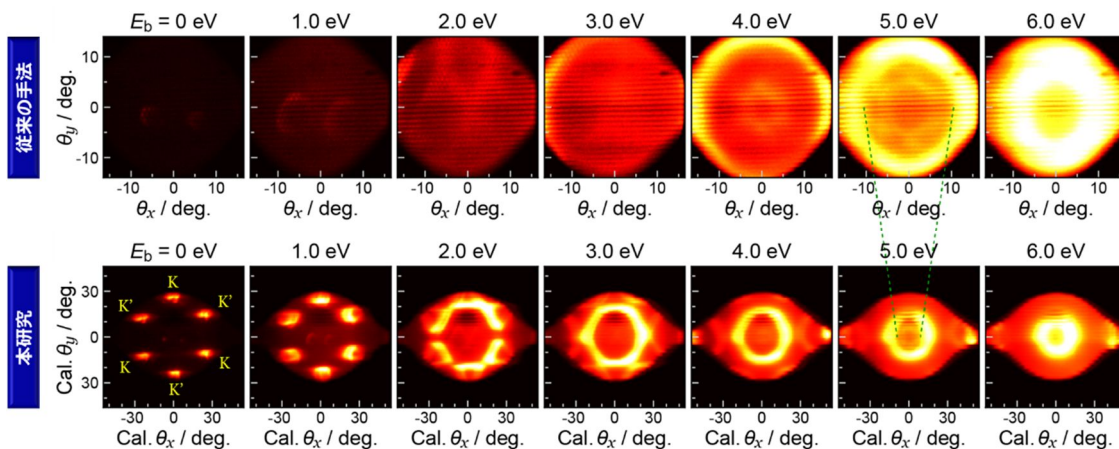


Fig. 4 単結晶グラファイトの PIAD パターン：従来法（上）と本研究（下）の比較

光電効果によって放出された光電子強度の角度分布は、始状態における波動関数の空間分布を反映する。この特徴を利用して、固体表面に吸着した有機分子の ARPES 測定を行い、その光電子強度角度分布 (PIAD) パターンから分子軌道を可視化する研究 (分子軌道トモグラフィ) がドイツの研究グループを中心に展開されている。このような研究を行うには広範囲 ($2\pi\text{sr}$) に放出される光電子を精度良く計測する必要があるが、技術的な制約で十分な範囲と解像度での PIAD パターンを取得することが困難だった。

本研究では、広範囲に渡る PIAD パターンを高効率・高分解能で計測する新しい ARPES 計測手法を新たに開発した。本研究で提案した手法により光電子の計測範囲を従来の 3.3 倍に拡張することに成功した。これにより標準的な試料である単結晶グラファイトについて、第 1 ブリルアンゾーンにおける π バンドを一括で測定できることを実証した。

この成果は Review of Scientific Instruments 誌で論文発表した。

(5) 高分子系接着界面への研究の拡張

本課題で提案した分子性薄膜の構造-電子状態相関の研究を高分子ヘテロ接合 (接着界面) に拡張した。具体的には顕微軟 X 線分光を接着界面に適用し、接着界面の化学状態を可視化することで界面における力学特性との相関の解明を目指すものである。このような研究を行ううえで、高輝度な放射光軟 X 線を高分子材料に照射すると、試料損傷の影響によりスペクトル構造が刻一刻と変化してしまうことが分かった。以上の問題を解決するため、本研究では軟 X 線に対する高分子材料の試料損傷しきい値を定量し、軟 X 線吸収スペクトルと化学状態の対応関係 (帰属) を明らかにした。

これらの成果は Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 誌および Journal of Physical Chemistry C 誌で論文発表した。さらに、これらの成果を基に新たな研究計画を立案した結果、2020 年度の基盤研究 (B) に採択された。今後、新しい方向性の研究を展開していくことで、分子性界面における構造-電子状態相関の包括的理解を目指す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Yamane, M. Oura, O. Takahashi, P. Fons, V. Pradeep, Y. Shimoi, M. Ohkubo, T. Ishikawa, N. Yamazaki, K. Hasegawa, K. Takagi, and T. Hatsui	4. 巻 124
2. 論文標題 Soft X-ray absorption spectroscopy probes OH... interactions in epoxy-based polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 9622-9627
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02838	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Yamane, F. Matsui, T. Ueba, T. Horigome, K. Tanaka, S. Kera, and N. Kosugi	4. 巻 90
2. 論文標題 Acceptance-cone-tunable electron spectrometer for highly-efficient constant energy mapping	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 093102/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5109453	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamane Hiroyuki, Carlier Andy, Kosugi Nobuhiro	4. 巻 2
2. 論文標題 Orbital-specific electronic interaction in crystalline films of iron phthalocyanine grown on Au(111) probed by angle-resolved photoemission spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 609 ~ 614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7qm00558j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yamane Hiroyuki, Kosugi Nobuhiro	4. 巻 122
2. 論文標題 Photoelectron Angular Distribution Induced by Weak Intermolecular Interaction in Highly Ordered Aromatic Molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26472 ~ 26479
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b08346	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamane Hiroyuki, Oura Masaki, Sawada Kei, Ebisu Tomio, Ishikawa Tetsuya, Yamazaki Noriko, Hasegawa Koichi, Takagi Kiyoka, Hatsui Takaki	4. 巻 232
2. 論文標題 Critical absorbed dose of resinous adhesive material towards non-destructive chemical-state analysis using soft X-rays	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena	6. 最初と最後の頁 11 ~ 15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elspec.2018.12.005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamane Hiroyuki, Kosugi Nobuhiro	4. 巻 8
2. 論文標題 High Hole-Mobility Molecular Layer Made from Strong Electron Acceptor Molecules with Metal Adatoms	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 5366 ~ 5371
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.7b02390	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Hiroyuki Yamane
2. 発表標題 Electronic states of molecular solids and interfaces revealed by synchrotron-radiation-based spectroscopies
3. 学会等名 International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山根宏之, 小杉信博
2. 発表標題 界面 - 相互作用による分子軌道の非局在化と電子-格子相互作用
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山根宏之, 大浦正樹, 澤田桂, 戎富雄, 石川哲也, 高橋修, 山崎紀子, 長谷川剛一, 高木清嘉, 初井宇記
2. 発表標題 炭素繊維複合材料の接着機構可視化のための軟X線分光法の開発I: 試料損傷しきい値の定量
3. 学会等名 第32回日本放射光学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Yamane
2. 発表標題 Delocalized electronic structure of organic thin films and interfaces probed by angle-resolved photoemission spectroscopy
3. 学会等名 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山根宏之、小杉信博
2. 発表標題 分子-金属ネットワークにおける非局在化した価電子バンドの形成
3. 学会等名 第11回分子科学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山根宏之
2. 発表標題 有機薄膜・界面の光電子分光：これまでの進展と最近のトレンド
3. 学会等名 PF研究会「次世代光源で拓かれる光電子分光研究の将来展望」(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroyuki Yamane and Nobuhiro Kosugi
2. 発表標題 Delocalized hybrid band in 2D molecule-metal network probed by angle-resolved photoemission spectroscopy
3. 学会等名 APS March Meeting 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----