

令和元年6月6日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05656

研究課題名(和文)ヘリウムフリー・STM単一分子分光法の開発と有機半導体分子の電子状態計測

研究課題名(英文)Development of STM-based Helium-free spectroscopy and measurements for electronic states of organic semiconductors

研究代表者

山田 剛司 (Yamada, Takashi)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：90432468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：固体表面に吸着した有機半導体分子の電子状態は、個々の分子の電子状態と相互作用によって凝集した分子同士の電子状態の寄与が混在する。このため単一分子レベルから少数集合体に至るまでの空間領域において、吸着状態や凝集構造を把握しつつ、その電子状態を評価することが重要となる。本研究では液体ヘリウムを使わない条件下で、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて超薄膜の電子状態を計測する手法を確立した。分子軌道の局在性・非局在性は有機デバイス中の電荷輸送を考える上で重要な要素でもある。2光子光電子(2PPE)分光を併用することにより、非占有準位の微視的描像をナノスケールで捉えることが可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

物質の温度を極低温に下げ、熱に由来する様々なノイズを低減した条件下における物性計測が広く行われている。これらの実験では液体ヘリウム(約4 K, -269 °C)を寒剤として用いられており、表面科学分野においては、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いたSTM単一分子分光が盛んに行われている。基礎科学分野において、液体ヘリウムの使用が大前提となっている計測手法の代替案を探索することが本研究テーマの一つである。本研究では、液体ヘリウムを使わない局所分光法・電子状態マッピング法を展開し、有機半導体分子膜に適用することで、単一分子レベルで表面電子状態を評価することができた。

研究成果の概要(英文)：The electronic states of the organic semiconductor on the solid surface are a mixture of the electronic states of the individual molecules and the contribution from the molecules aggregated by intermolecular interaction. Therefore, it is important to assess the electronic state by evaluating the adsorption state and the electronic structure from the single molecule level. In this study, we have established a method to measure the electronic state of ultrathin films using scanning tunneling microscopy (STM) under the conditions that do not require the use of liquid helium. Localization and delocalization of molecular orbitals are important factors in considering charge transport in organic devices. By combining macroscopic measurements with two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy, we have found it possible to obtain microscopic picture of unoccupied levels at the nanoscale.

研究分野：表面化学

キーワード：表面 走査トンネル顕微鏡 有機半導体 非占有準位 2光子光電子分光

1. 研究開始当初の背景

物質の温度を極低温にまで下げ、熱に由来する様々なノイズを低減した条件下における物性計測が広く行われている。これらの実験では液体ヘリウム(約 4 K, -269°C)を寒剤として用いることが前提となっている。表面科学分野においては、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた STM 単一分子分光が盛んに行われている。STM の基本原理は、鋭利な金属探針を導電性試料面上で 1 nm 以下に近接させ、探針を 2 次元走査させながら流れるトンネル電流を計測することで、固体表面を原子・分子レベルで観察する。

近年需要の高まりと米国による戦略物質としての備蓄充実政策によってヘリウムの需要がひっ迫することがしばしばおこり、ヘリウム価格は上昇しつつある。医療分野(MRI 等)における液体ヘリウムの使用は優先されるべきであるが、基礎科学分野において、液体ヘリウムの使用が大前提となっている計測手法の代替案を探索していくことも重要な研究テーマの一つである。

2. 研究の目的

上述の STM 単一分子分光では、STM 全体を冷却するため、大量の液体ヘリウムの使用が前提とされている。極低温下で熱雑音や熱ドリフトを極限にまで抑え、計測装置の時定数をできるだけ長くとることで、議論に耐える良好な SN 比のスペクトルを取ることがはじめて可能となる。このような背景を踏まえつつ、本研究では設定研究期間中に(1)液体ヘリウムフリー・単一分子分光法を展開し、(2)上記手法を固体表面上の有機半導体分子に適用し、界面電子状態を計測することを目的とする。

分子が固体表面に吸着した際には、気相と全く異なる電子状態が形成される。分子-基板界面における電子状態を高い空間分解能で計測することは基礎科学としての興味にとどまらない。たとえば、有機発光素子(有機 EL, 図 1)では、有機分子がデバイス材料として使用される。この際、分子の最高占有軌道(HOMO)や最低非占有軌道(LUMO)はデバイス中で電荷の通り道としての役割を果たすため、電荷注入障壁(図 1 におけるフェルミ準位(E_F)と HOMO や LUMO 準位とのエネルギー差に相当)に関する情報が不可欠となる。これは、電荷注入障壁の大小が、デバイスの電力消費性能に密接に関わるためである。

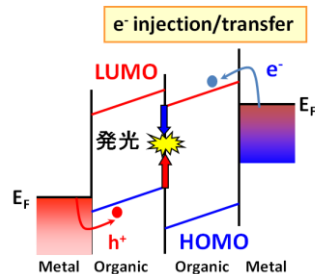


図 1 有機 EL 素子の動作原理
有機薄膜太陽電池においては電荷注入・移送の向きが逆になる。

固体表面に吸着した有機半導体分子における電子状態は、個々の分子の電子状態と、相互作用によって凝集した分子同士の電子状態の寄与が混在する。このため単一原子・単一分子レベルから少数集合体に至るまでにおいて、吸着状態や凝集構造を把握しつつ、電子状態を評価することが重要となる。STM を用いた単分子分光に基づく電子状態の理解は、有機デバイスの動作原理の理解・性能向上に資することが期待できる。

3. 研究の方法

極低温環境下で行う STM 単一分子分光では、2(左)に示したように、探針-試料間の距離を固定し、試料電圧を掃引しつつトンネル電流の微小変化分をロックインアンプによって同期検波する走査トンネル分光(STS)によって占有・非占有準位(概ね $\pm 2V$ まで)を測定する。従来の STM による単一分子分光(STS)を極低温(約 4 K)で行う必要性は主に下記の 3 点に集約される。

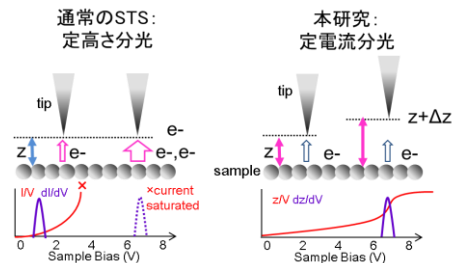


図 2(左)通常の極低温走査トンネル分光(STS)と、(右)本研究で採用する距離-電圧分光(zV 分光)

- (1)表面上の単一分子の直上において、数分間の電圧掃引中、表面平行方向(xy 方向)における探針の位置を固定する。
- (2)STS 測定中の探針と表面の衝突を防ぐため、試料垂直(z)方向に探針を完全に固定する。
- (3)熱雑音(ジョンソンノイズ)を防ぎ、SN 比を向上させる。

極低温条件下の単一分子分光で要求される上記(1)~(3)の問題を解決しつつ、ヘリウムフリー・単一分子分光を達成するために、具体的に以下による計画を実行する。

(1)に関しては、電圧掃引中に同時にドリフト補償を同時に行うことが解決方法の一つとして考えられる。具体的には、局所スペクトルの取得前後に STM 像を連続取得し、試料の熱ドリフト量とドリフト方向を見積もることが出来る。装置全体が温度一定の熱平衡に近い状態にある場合、ドリフト方向やドリフト速度も一定状態となる。そこで、電圧掃引中は予測されたドリフト量を補償する方向に探針を動かし、分子を追跡しながら単一分子分光を行うことにより、探針位置が分子直上からずれることがないようにする。

(2)に関しては、図 2 の zV 分光を行うことで解決できる。zV 分光ではトンネル電流を一定に保ち、探針と表面の衝突を回避するためのフィードバック回路を動作させつつ、電圧掃引する。この計測方法では探針-試料間に流れるトンネル電流値は常に一定となる。(図 2 右)。zV 分光では常にフィードバックが動作した条件で計測を行うため、長時間経過後も探針・試料が衝突することがなく、測定に要する時間を限りなく長くとることができる。下記で述べるように、原理的には室温でも実験を行うことができ、極低温分光のように、冷媒補充のための時間制約が測定時間の上限となることも事実上無くなる。

(3)に関して、液体窒素温度で作動させる通常の低温 STM では、表面分子・表面原子の振動、自由電子の不規則な熱振動の影響を完全に排除することは難しい。しかしながら、zV 分光においては、トンネル電流を極限まで小さく設定する(最小 1 pA)ことにより、探針-試料間距離は逆に大きくなる。

このような場合、微小トンネル電流を一定に維持しつつ計測する zV 分光では、探針高さを変化させるために要する探針-試料間距離の変化量(=z 方向ピエゾ電圧そのものの変化量)自体は大きな値をとる。総合的に考えると、zV 分光では、(3)で課題とした熱雑音の大きさをカバー出来るだけの信号強度を持つことも期待できる。また、zV 分光では微小トンネル電流(数 pA)を使用するため、有機半導体分子そのものや、凝集構造をトンネル電流で破壊しにくいという利点がある。特に従来の極低温走査トンネル分光では計測が困難であった、フェルミ準位から離れたエネルギー領域での電子状態計測ができる点も斟酌すると、zV 分光は有機半導体分子の表面電子物性研究に適している点も多々あることが期待できる。これらの要素は測定手法の開発時に定量的に評価していく。

4. 研究成果

本課題では主にルブレン超薄膜を測定対象として用いて非占有電子状態を計測し、その局在・非局在性に関して議論を行うことができた。ルブレン(図 3)は典型的な有機半導体であり、単結晶で良好な電荷移動度を示すことから、その電子状態に興味をもたれている。図 3 にグラファイト上のルブレン薄膜の STM 像を示す。ここでは輝点一つが一分子に相当し、1 層膜と 2 層膜で異なった構造を有することが判明した。

また、単層膜以下の被覆率において 2 光子光電子分光(2PPE)測定を行うと、ルブレン分子由来の HOMO 準位と、Ln とラベル付けた非占有準位間の共鳴励起が著しく増強された。図 4 では、Ln 準位の軌道対称性を議論するため、異なった波長のポンプ光・プローブ光を用いて行った 2color-2PPE の結果を示す。図 4 (a)において、偏光依存 2PPE 測定を行ったところ、Ln ピークはプローブ光が p 偏光のときにその強度が特に大きくなることがわかった。同様な傾向が IPS ピーク (IPSHOPG ならびに IPSrubrene) でも見られている。

自由電子的に振る舞う IPS の波動関数の対称性は光入射面に対して偶対称であり、同じく電場ベクトルが光入射面に対して偶対称である p 偏光で検出する場合に遷移双極子モーメントが nonzero 成分を持つ。Ln ピークの偏光依存性は IPS と同じであり、光入射面に対して高い対称性を持つ軌道であることがわかる。

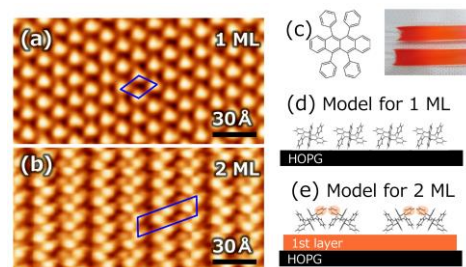


図3(a,b)ルブレン1層膜・2層膜におけるSTM像。(c)ルブレン分子構造 (d,e)構造モデル図

広がった原子軌道を基底関数に組み込んだ量子化学計算を行ったところ、非占有準位 Ln は、空間的に広がった、節の少ないリウドベリ様分子軌道に分類されることがわかった。得られた Ln 軌道の電荷密度分布を図 5(a)に示した。このような非占有準位は、空間的に広がった、節の少ないリウドベリ様分子軌道に分類される。気相における実験でも、空間的に広がった分子軌道は観測されているが、その強度はかなり弱い。一方、固体表面に吸着した場合、基板電子状態との混成により、分子内励起に加えて基板からの励起も可能となるため、その遷移確率が増大する。

Ln 準位の微視的描像を得るために、STM で構造を規定したルブレ薄膜の 1 層膜/2 層膜上の各領域(図 5(b)中の X 印付近)において、局所分光を行った。図 5 (c)は STM 局所分光の結果であり、2PPE との比較から、Ln 準位と 1 層膜, 2 層膜それぞれの膜上の表面鏡像準位 (IPS)を同定した。そのほか、図 4(a)の 2PPE において、L1・F2 とラベル付けされたピークが分子由来の非占有準位として観測されている。しかしながら、実際に測定を行ってみると、この領域では IPS ピーク以上に大きなピークとして現れることもあれば、観測にかからないこともあった。同じ探針を用いて均一膜上を計測しているにもかかわらず、毎回検出される Ln・IPS ピークと比べて L1・F2 ピークの検出効率が低いという結果が得られた。(なお、局所分光前後には STM 画像取得を行っており、膜の破壊が起こっていないことを確認している。)

原因として、本研究では STM 観察と局所分光を液体窒素温度(80 K)で行っており、かつ一度のデータ取得に最大 1 分程度の時間を要するため、データ取得中に熱ドリフトによって試料と探針の相対位置がずれた可能性が考えられる。また、Ln・IPS ピークと比べて検出効率が落ちるという結果は、波動関数の空間的な広がりやの差を反映しているとも考えられる。そこで、観測された各ピークにおける電子状態の空間的広がりを議論するため、各非占有準位における電子状態マッピングを試みた。

図 6(a)で示した 1 層膜における電圧依存性では、2.5-3.5 V 付近で非占有準位の LDOS が多く存在しているため、この試料電圧では良好な分子像が確認できるが、それ以外の試料電圧では STM 像自体が見えにくくなることを示している。注目するエネルギーにおいて、dz/dV 強度をマッピングするためには、同一場所において異なる電圧で取得した STM 像同士の減算を行い、STM の差分像を作ることが有効になる(図 6(c))。

図 7(a), (b)に、ルブレ 2 層膜における非占有準位(+3.2 V), Ln 準位(+4.2 V)付近における STM 像をそれぞれ示した 両者は同一ドメイン内の異なった領域で STM 像を取得している。ともに 1 次元鎖構造が表れており、STM 像の見た目としては大きな差異は見られない。そこで、両画像を取得したエネルギーにおいて電子状態マッピングを試みた。図 7(d)のマッピング像(+3.2 V で取得)は分子が存在する位置でその強度が大きくなっており、対応する非占有準位が分子直上に局在していることを示す。一方、図 7(e)

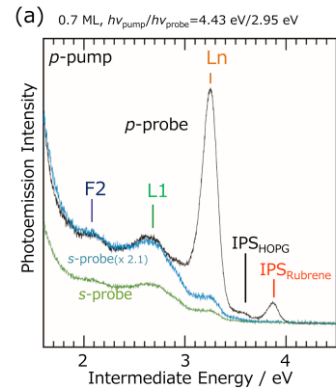


図 4(a)ルブレ 0.7 分子層における 2 PPE の結果

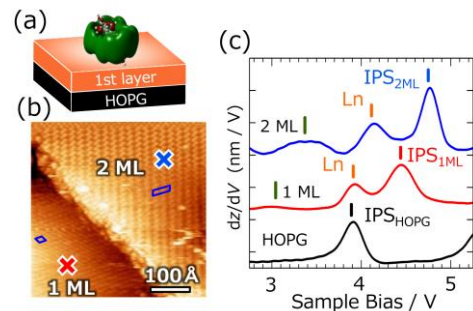


図 5(a) ルブレ Ln 軌道の電子状態 (b)1 層膜 2 層膜の STM 像と(c)局所電子状態計測(dz/dV 分光)

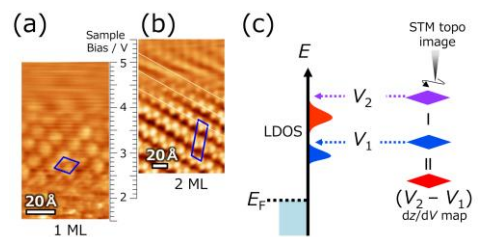


図 6(a)ルブレ吸着表面の STM 像の電圧依存性 (c)zV マッピング法の概略

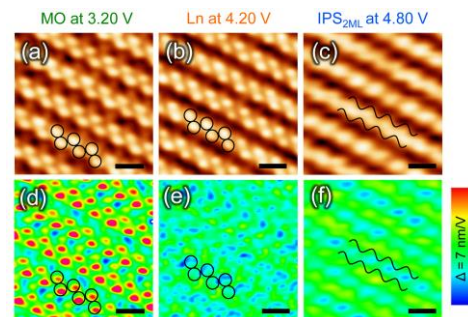


図 7ルブレ 2 層膜における dz/dV マッピングにおける電圧依存性。(a)-(c)STM 像に対し、対応する電子状態マッピングを(d)-(e)に示した。

のLn準位付近で取得したマッピング像では、7(d)の非占有準位に比べると像コントラストは極端に弱い。これはLn準位における電子状態が表面全体に非局在化した傾向を示しており、2PPE(図4(a))で得られた、空間的に広がった分子軌道の描像を分子レベルでとらえた結果である。同様の傾向は、IPS準位におけるマッピング像(図7(e))でも見られている。

IPS準位にある電子は表面平行方向には2次元自由電子的にふるまうため、図7(e)において非局在化した準位が観測された事実は妥当であると考えられる。また、ここで述べた非占有準位の局在性・非局在性は局所分光を行った際に問題となった、各ピークの検出効率の差に影響していると考えられる。

分子軌道の局在性・非局在性は有機薄膜中の電荷輸送を考える上で重要な要素でもある。本研究では、STM局所分光と2PPEを併用することにより、非占有準位の微視的描像をナノスケールで捉えることが可能であることを示した。また、(室温までは達成できなかったものの)、液体窒素使用の条件下でありながら、上記の評価ができた点は大きい。一連の非占有準位計測や局所分光イメージングを通し、分子/基板界面における、特徴的な非占有電子状態の描像を分子レベルで評価することができることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計10件)

すべて査読あり, * = corresponding author

- [1] Hybridization of Unoccupied Molecular Orbital with Image Potential State at Lead Phthalocyanine/Graphite Interface, **T. Yamada***, N. Kawakita, C. Okui and T. Munakata*, *Journal of Physics: Condensed Matter*.31, 044004 (2019).(Invited Paper)
- [2] Spectroscopic and Microscopic Investigations of Organic Ultrathin Films: Correlation between Geometrical Structures and Unoccupied Electronic States (Invited Paper) **T. Yamada*** and T. Munakata, *Progress in Surface Science*, 93, 108-130 (2018).
- [3]有機超薄膜の非占有準位・分光イメージングとナノスケール構造観察 (依頼論文)
Unoccupied states measurements, spatial mapping, and nanoscale structures of organic ultrathin films, **山田剛司***, 分子科学会誌, Molecular Science 第12巻 (2018).
- [4]Direct Visualization of Diffuse Unoccupied Molecular Orbitals at a Rubrene/Graphite Interface, **T. Yamada***, M. Kinoshita, K. Araragi, Y. Watanabe, T. Ueba, H. S. Kato, and T. Munakata, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20, 17415-17422 (2018).
- [5]Influence of molecular distortion on the exciton quenching for quaterthiophene - terminated self-assembled monolayers on Au(111),H. S. Kato*, Y. Murakami, R. Saitoh, Y. Osumi, D. Okaue, Y. Kiriya, T. Ueba, **T. Yamada**, Y. Ie, Y. Aso, and T. Munakata, *Surface Science*, 669, 160-168 (2018).
- [6]Metastable phase of lead phthalocyanine film on graphite: correlation between geometrical and electronic structures, N. Kawakita, **T. Yamada**, M. Meissner, R. Forker, T. Fritz, and T. Munakata*,*Physical Review B* 95, 045419 (2017).
- [7]Electronic excitation and relaxation dynamics of the LUMO-derived level in rubrene thin films on graphite,T. Ueba, **T. Yamada**, and T. Munakata*,
Journal of Chemical Physics 145, 214703 (2016).
- [8]Naphthalene's Six Shades on Graphite: A Detailed Study on the Polymorphism of an Apparently Simple System,F. Sojka, M. Meissner, **T. Yamada**, T. Munakata, R. Forker, and T. Fritz*, *Journal of Physical Chemistry C* 120, 22972-22978 (2016).

[9]Unoccupied electronic structure and molecular orientation of rubrene; from evaporated films to single crystals, T. Ueba, J. Park, R. Terawaki, Y. Watanabe, **T. Yamada**, and T. Munakata*, *Surface Science* 649, 7-13 (2016).

[10]Optical observation of different conformational isomers in rubrene ultra-thin molecular films on epitaxial graphene, C. Udhardt, R. Forker, M. Gruenewald, Y. Watanabe, **T. Yamada**, T. Ueba, T. Munakata, and T. Fritz*, *Thin Solid Films* 598, 271-275 (2016).

〔学会発表〕（計 30 件,5 件分のみ抜粋）

[1]Spectroscopic and microscopic investigations of unoccupied states at the organic/substrate interface,

Takashi Yamada (SFB1083, Special Seminar, invited),

October 29 (Monday) 2018, Philipps-Universität Marburg, Renthof 5, 35032 Marburg, Germany

[2]Unoccupied electronic states and excited dimer formation at the perylene/graphite interface

Takashi Yamada, Natsumi Ito, Noriaki Kawakita, Kento Araragi, Hiroyuki S. Kato, Toshiaki Munakata (Oral)

9th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-IX) October 23 (Tuesday) – 26 (Friday), 2018 Schluchsee, Germany

[3]「有機超薄膜の非占有準位・分光イメージングとナノスケール構造観察」

山田 剛司 (受賞講演,口頭)

第 11 回分子科学討論会,福岡国際会議場 2018 年 9 月 12 日

[4]「2 光子光電子分光によるペリレン薄膜の電子状態」

山田 剛司, 伊藤 菜摘, 河北 徳明, 加藤 浩之, 宗像 利明(口頭)

第 10 回分子科学討論会,東北大学川内キャンパス,2017 年 9 月 16 日

[5]「有機分子超薄膜の構造と非占有電子状態」

山田 剛司 (チュートリアル講演)

有機デバイス・物性院生研究会,京都大学大学院理学研究科セミナーハウス, 2017 年 7 月 25 日

〔図書〕（計 0 件）〔産業財産権〕○出願状況（計 0 件）○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等 所属機関 HP

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/munakata/member/yamada/yamada.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者 なし (2)研究協力者 なし

※科研費による研究は,研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため,研究の実施や研究成果の公表等については,国の要請等に基づくものではなく,その研究成果に関する見解や責任は,研究者個人に帰属されます。