

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22350009

研究課題名（和文）有機薄膜微小ドメインの非占有電子状態

研究課題名（英文）Unoccupied electronic states at small domains of organic films

研究代表者

宗像 利明（MUNAKATA TOSHIAKI）

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：20150873

研究成果の概要（和文）：

有機薄膜の電子状態測定では膜の空間的不均一性が高精度分光の障害となる。顕微 2 光子光電子分光装置を改良し、有機薄膜の非占有準位に対して、バンド構造の測定、時間分解測定を行った。グラファイト（HOPG）上の鉛フタロシアニン（PbPc）の非占有準位の分散を測定した。また、時間分解測定から光励起後の電子と空孔の散乱過程をとらえた。さらに、ルブレン薄膜では、基板上の非占有表面準位と分子順位の相互作用により、光励起確率が大幅に向上する現象を見出した。

研究成果の概要（英文）：

Lateral inhomogeneity of organic films is frequently troublesome for high-resolution spectroscopy. We have improved the microspot two-photon photoemission spectrometer and applied it to investigate unoccupied states of organic films. The dispersions of the unoccupied levels of lead phthalocyanine film on HOPG were successfully measured. The time-resolved experiment revealed scattering processes of electrons and holes formed by photoexcitation. We have found an enhanced electronic excitation of rubrene molecules mediated by the image potential state.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2011 年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
2012 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：表面界面、顕微 2 光子光電子分光、角度分解 2 光子光電子分光、非占有準位、有機薄膜、有機半導体、STM、LEED

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜の機能性を理解するために基板と膜の界面での高精度分光法と電荷ダイナミクスの実時間測定が求められている。しかし、(1) 非占有準位の測定例が少ないこと、(2) 空

間的不均一性のために高分解能測定が意味を持つのは均一性が非常に高い膜に対してだけであることが研究上の障害となっている。これらの問題点を解決するために独自開発の顕微 2 光子光電子分光法を発展させ、有

機薄膜の均一性の高い微小ドメインに対して非占有準位の高分解能測定、バンド構造の測定、および、時間分解測定による電荷ダイナミクスの解明が必要である。

2. 研究の目的

有機薄膜の顕微2光子光電子(2PPE)分光により、空間的均一性の高い微小ドメインでの非占有電子状態を観測する。基板と薄膜の界面での電子・正孔の動的過程を明らかにし、界面での電荷伝達機構を解明する。有機薄膜は実用化が開始されているが、界面での電子状態には不明な点が多い。問題点の一つは電子の通り道となる非占有準位についての情報が少ないことである。もう一つの問題点は、膜の空間的不均一性が電子状態の精密測定の妨げとなることである。界面分子は分子間相互作用、分子基板間相互作用を強く受けるので、個々の分子の吸着結合だけでなく、集合体の大きさによっても電子状態は変化し、電気伝導性など巨視的物性も膜の空間構造の影響を強く受ける。本研究では、独自に開発したマイクロスポット2光子光電子分光法を駆使し、他の顕微法も併用して、空間構造ごとの非占有電子状態を解明する。均一なドメインごとに励起電子の分散と脱励起過程の測定を行い、界面での電荷ダイナミクスの本質に迫る。

3. 研究の方法

既存の顕微2光子光電子分光装置を充実させ、膜の場所ごとの角度分解2光子光電子分光を可能にする。また、有機薄膜のサブミクロン領域での時間分解2光子光電子分光を行う。時間分解測定の精度を向上させ、励起電子と空孔の動的挙動を明らかにする。さらに、分子配置による電子状態の変化を明らかにするために、光電子放射電子顕微鏡による高空間分解能測定(30 nm)やSTM/STSによる原子分解能測定との比較を可能にし、空間構造ごとの電子状態を明らかにする。

4. 研究成果

有機薄膜での電子伝達機構を理解するには非占有準位がバンドを形成するか否かを捉えることが重要である。バンドが形成されれば光電子の角度分布に分散が現れる。有機薄膜は空間的に不均一に成長するため、角度分解測定は難しい。そこで、顕微2光子光電子分光でグラファイト(HOPG)上の鉛フタロシアニン(PbPc)膜の非占有準位の分散を測定した。均一性の高い微小ドメインを選択的に観測することで、高分解能で、再現性の高い結果が得られた。PbPc膜上の非占有鏡像準位は、分子の格子からの周期的ポテンシャルをうけてブリルアンゾーン境界でバンドが折り返し、バンドギャップを作ることが明らか

になった。表面上の自由電子が分子の作る格子に閉じ込められる様子をモデル計算で再現することができた。さらに、分子の非占有準位LUMO+2が負の分散を示すことも見出した。基板を介した π 軌道間の相互作用を反映している。

光励起過程は薄膜が機能性を発揮する鍵である。HOPG上のルブレン薄膜では、通常の場合に比べて一桁効率の高い共鳴励起を見出した。この現象は、HOPG上の鏡像準位と分子軌道が相互作用し、分子のHOMOからも基板の占有バンドからも光遷移が可能になったためと解釈される。すなわち、基板の表面準位が分子の島に浸み込んでいると考えられる。これを確かめるために光電子放射顕微鏡(PEEM)や操作トンネル顕微鏡(STM)による測定を行い、予備的結果を得た。

さらに、非占有準位に励起された電子の時間変化を時間分解2PPEで測定した。PbPc一層膜では、電子が最低非占有軌道(LUMO)由来の準位に励起された時、占有準位の空孔は瞬時(<10 fs)に遮蔽され、分子の負イオンに近い状態が検出されることを明らかにした。一方、ルブレンの2層膜ではLUMOに励起された電子のエネルギーが励起光エネルギーによって変化することを見出した。これは、占有準位にできた空孔が電子のエネルギーに影響を与えるためである。時間分解測定から、深い占有準位にできた空孔がHOMOに緩和してエキシトン形成する過程を捉えることができた。有機薄膜での電荷ダイナミクスを解明する重要なステップである。

顕微2PPEの空間分解能は $0.3 \mu\text{m}$ であり、観測領域が分子レベルで均一ではないし、分子配置そのものは観測できない。STMによる一分子観測と、2PPE分光を同等な試料に対して行い、分子配置と電子状態の対応を明らかにした。特にSTMの v - z 測定法から得られた局所非占有状態は、2PPE分光の結果と良い対応が得られた。界面の電子状態の理解を深める有効な結果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. M. Z. Hossain, R. S. D. Aluthge, T. Minato, H. S. Kato, M. Kawai, Substituent Effect on the Intermolecular Arrangements of One-Dimensional Molecular Assembly on the Si(100)-(2 \times 1)-H Surface, 査読有, J. Phys. Chem. C, 117, 2013, 270-275
2. S. Kamakura, J. Jung, T. Minato, Y. Kim, M. Z. Hossain, H. S. Kato, T. Munakata, and M. Kawai, Dispersive Electronic States of the π -Orbitals Stacking in Single

Molecular Lines on the Si(001)-(2×1)-H Surface, 査読有, J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4, 1199-1204

3. T. Yamada, Y. Takano, M. Isobe, K. Miyakubo, and T. Munakata, Growth and adsorption geometry of naphthalene overlayers on HOPG studied by low-temperature scanning tunneling microscopy., 査読有, Chem. Phys. Lett., 546, 136-140 (2012).
4. R. Yamamoto, T. Yamada, M. Taguchi, K. Miyakubo, H. S. Kato, and T. Munakata, Dispersions of image potential states on surfaces of clean graphite and lead phthalocyanine film, 査読有, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 9601-9605 (2012).
5. R. Yamamoto, T. Yamada, M. Taguchi, K. Miyakubo, H. S. Kato, and T. Munakata, Dispersions of image potential states on surfaces of clean graphite and lead phthalocyanine film, 査読有, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 9601-9605 (2012).
6. J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata, Image Potential State Mediated Excitation at Rubrene/Graphite Interface, 査読有, J. Phys. Chem. C 116, 5821-5826 (2012).
7. H. S. Kato, H. Yamane, N. Kosugi, M. Kawai, Characterization of an Organic Field-Effect Thin-Film Transistor in Operation Using Fluorescence-Yield X-Ray Absorption Spectroscopy, 査読有, Phys. Rev. Lett., 107 (2011), 147401-1-5
8. M. Shibuta, K. Miyakubo, T. Yamada, and T. Munakata, Angle- and Time-Resolved Two-Photon Photoemission Spectroscopy for Unoccupied Levels of Lead Phthalocyanine Film, 査読有, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 19269-19273
9. R. Yamamoto, I. Yamamoto, M. Mikamori, T. Yamada, K. Miyakubo, T. Munakata, Lateral inhomogeneity of unoccupied states for PbPc films, 査読有, Surf. Sci., 605, 982-986 (2011)
10. T. Yamada, M. Shibuta, Y. Ami, Y. Takano, A. Nonaka, K. Miyakubo, and T. Munakata, Novel growth of naphthalene overlayer on Cu(111) studied by STM, LEED, and 2PPE., 査読有, J. Phys. Chem. C 2010, 114, 13334-13339
11. M. Shibuta, K. Yamamoto, K. Miyakubo,

T. Yamada, and T. Munakata, Resonant effects on two-photon photoemission spectroscopy: Line widths and intensities of occupied and unoccupied features for lead phthalocyanine films on graphite, 査読有, Phys. Rev. B 81, 115426(1-8) (2010).

[学会発表] (計 43 件)

1. 上羽貴大、2 光子光電子分光によるルブレン/グラファイト界面の電子励起と緩和のダイナミクス、日本物理学会第 68 回年次大会、2013/3/27、広島大学 (広島県)
2. 渡辺 悠、鉛フタロシアニン/HOPG 膜構造の温度変化、日本物理学会第 68 回年次大会、2013/3/26、広島大学 (広島県)
3. 宗像利明、有機薄膜/基板界面の非占有電子状態、日本化学会第 93 春季年会シンポジウム、1 SF (招待)、2013/3/22、立命館大学 (滋賀県)
4. 寺脇理恵、ルブレン単結晶の 2 光子光電子分光、日本化学会第 93 春季年会、2013/3/22、立命館大学 (滋賀県)
5. 河北徳明、PbPc/HOPG における鏡像準位への分子空間配置の影響、日本化学会第 93 春季年会、2013/3/22、立命館大学 (滋賀県)
6. 田口雅崇、フタロシアニンの膜成長過程：空間配置と電子状態からの検討、表面界面スペクトロスコピー、2012/12/7、阪急エキスポパーク (大阪府)
7. 寺脇理恵、ルブレン単結晶の 2 光子光電子分光、表面界面スペクトロスコピー、2012/12/7、阪急エキスポパーク (大阪府)
8. 上羽貴大、ルブレン/グラファイト界面における電子励起と緩和のダイナミクス、関西薄膜・表面物理セミナー、2012/11/23、神戸セミナーハウス (兵庫県)
9. J. Park, Image Potential State Mediated Excitation of Rubrene on Graphite、American Vacuum Society conference on Surface Science、2012/10/30、Tampa, FL (USA)
10. T. Yamada、Vibrationally resolved 2PPE for organic ultrathin films、Vibrations at Surfaces14、2012/9/25、

- ニチイ学館神戸ポートアイランドセンター (兵庫県)
11. H. S. Kato, Concerted H/D exchange reaction for hydroxyl groups with water molecules at the aqua-solid interface, Vibrations at Surfaces14、2012/9/25、ニチイ学館神戸ポートアイランドセンター (兵庫県)
 12. 森川高典、ルブレンにおける空間的広がりの大きい原子軌道様の非占有準位、第6回分子科学討論会 (ポスター賞)、2012/9/19、東京大学 (東京)
 13. 上羽貴大、ルブレン/グラファイト界面における鏡像準位と非占有分子軌道の相互作用、第6回分子科学討論会、2012/9/18、東京大学 (東京)
 14. 桐山貴旭、オリゴチオフェン誘導体からなる自己組織化単分子膜の2光子光電子分光、第6回分子科学討論会、2012/9/19、東京大学 (東京)
 15. 桐山貴旭、オリゴチオフェン誘導体を用いた自己組織化単分子膜の2光子光電子分光、第7回有機デバイス院生研究会、2012/6/29、京都大学 (京都府)
 16. 上羽貴大、ルブレン薄膜/グラファイト界面の非占有電子状態と励起過程の解明、第7回有機デバイス院生研究会、2012/6/29、京都大学 (京都府)
 17. 山本亮太、フタロシアニン膜の非占有準位の顕微角度分解2光子光電子分光、日本化学会第92春季年会、(学生講演賞) 2012/3/25、慶応大学日吉キャンパス (神奈川県)
 18. 上羽貴大、2光子光電子分光法によるルブレン/グラファイト界面の電子励起過程、日本化学会第92春季年会、2012/3/25、慶応大学日吉キャンパス (神奈川県)
 19. T. Munakata, Electronic Excitation at Molecule/Substrate Interfaces、表面・ナノ科学シンポジウム2012(招待講演)、2012/1/11、雫石プリンスホテル (岩手県)
 20. 山田剛司、2光子光電子分光法による表面電子励起過程の研究、日本分光学会 高感度表面・界面部会第4回シンポジウム (招待講演)、2011/12/22、関西学院大学・大阪梅田キャンパス (大阪府)
 21. 上羽貴大、ルブレン/HOPG 界面における電子励起過程、表面・界面スペクトロスコピー2011、2011/12/3、マホロバ・マインズ三浦 (神奈川県)
 22. 加藤浩之、有機トランジスタ内部の電子状態：蛍光収量X線吸収法による観測、関西薄膜・表面物理セミナー2011、2011/11/26、グリーンビレッジ交野 (大阪府)
 23. T. Munakata, Electronic Excitation of Rubrene/HOPG mediated by Image Potential State、ASOMEA-VI(招待講演)、2011/11/25、加賀温泉ホテルアローレ (石川県)
 24. H. S. Kato, Characterization of an organic thin film device under operational condition by fluorescence-yield X-ray absorption spectroscopy、ASOMEA-VI、2011/11/24、加賀温泉ホテルアローレ (石川県)
 25. T. Yamada, Local and Global Electronic Spectroscopy of Unoccupied States:Naphthalene on HOPG Studied by the Combination of 2PPE and STM、ASOMEA-VI、2011/11/24、加賀温泉ホテルアローレ (石川県)
 26. T. Ueba, Image Potential State Mediated Excitation of Rubrene on HOPG、ESPMI-VI、2011/9/27、Germany Karlsruhe
 27. 山田剛司、ナフタレン薄膜の2光子光電子分光とSTMによる局所電子状態計測、第5回分子科学討論会、(優秀講演賞) 2011/9/22、札幌コンベンションセンター (北海道)
 28. 寺脇理恵、2光子光電子分光によるルブレン/HOPG 表面の電子状態と分子配向、第5回分子科学討論会、2011/9/21、札幌コンベンションセンター (北海道)
 29. 山本 亮太、フタロシアニン膜の非占有準位の顕微角度分解光電子分光、第5回分

- 子科学討論会、(優秀ポスター賞)
2011/9/21、札幌コンベンションセンター
(北海道)
30. T. Ueba、Two-Photon Photoemission Spectroscopy for Rubrene/HOPG、第6回有機デバイス院生研究会、2011/6/16、九州大学伊都キャンパス稲盛財団記念館(福岡県)
31. T. Ueba、Two-Photon Photoemission Spectroscopy for Rubrene/HOPG、第27回化学反応討論会、2011/6/8、東京工業大学大岡山キャンパス(東京)
32. R. Yamamoto、Angle-resolved micro-spot two-photon photoemission spectroscopy for unoccupied electronic states of phthalocyanine film、第27回化学反応討論会、(ベストポスター賞)2011/6/8、東京工業大学大岡山キャンパス(東京)
33. 山田剛司、固体表面上に吸着したナフタレン分子の構造と電子状態、関西薄膜・表面物理セミナー、2010/11/27、グリーンビレッジ交野(大阪)
34. T. Munakata、Two-Photon Photoemission Micro-spectroscopy for Unoccupied States of Organic Films (Invited)、The 6th International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology (NSS6)、2010/10/29、神戸大学六甲ホール(兵庫)
35. R. Yamamoto、The lateral inhomogeneity of unoccupied states for PbPc and CuPc films (Student Award)、The 6th International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology (NSS6)、(Student Awards) 2010/10/27、神戸大学六甲ホール(兵庫)
36. T. Yamada、Correlation Between Adsorbed Structures and Image Potential States of Naphthalene Overlayers on HOPG、The 6th International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology (NSS6)、2010/10/27、神戸大学六甲ホール(兵庫)
37. 宗像利明、半導体上の吸着分子の電子励起過程(招待)、分子研研究会「グリーンイノベーションのための表面・界面化学」、2010/10/6、分子科学研究所(愛知)
38. 山本亮太、銅フタロシアニンの膜成長と非占有準位の空間・エネルギー分布、第4回分子科学討論会、2010/9/15、大阪大学豊中キャンパス(大阪)
39. 磯部美緒、HOPG表面におけるナフタレン分子の吸着構造と電子状態、第4回分子科学討論会、2010/9/15、大阪大学豊中キャンパス(大阪)
40. T. Yamada、Resonance Effects on Two-Photon Photoemission of Lead Phthalocyanine Thin Films on Graphite、The 7th Conference on Ultrafast Surface Dynamics (USD7)、2010/8/25、Pula (Croatia)
41. R. Yamamoto、The lateral inhomogeneity of unoccupied states for PbPc and CuPc films、The 7th Conference on Ultrafast Surface Dynamics (USD7)、2010/8/23、Pula (Croatia)
42. T. Yamada、Correlation Between Geometric and Electronic Structures of Naphthalene on Cu(111)、The 7th Conference on Ultrafast Surface Dynamics (USD7)、2010/8/23、Pula (Croatia)
43. 古澤 潤、Growth Processes of Copper Phthalocyanine Films on HOPG Studied with Two-Photon Photoemission Microspectroscopy、第26回化学反応討論会、2010/6/2、広島大学(広島)
- [その他]
ホームページ
<http://www.ch.wani.osaka-u.ac.jp/lab/munakata/index-jp.html>
6. 研究組織
(1) 研究代表者
宗像 利明 (MUNAKATA TOSHIKI)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：20150873
- (2) 研究分担者
山田 剛司 (YAMADA TAKASHI)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：90432468

加藤 浩之 (KATO HIROYUKI)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：80300862
(2011年度から参加)