

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685004

研究課題名(和文)有機分子薄膜の電子状態計測 分子軌道からバンド形成にいたるまでの描像

研究課題名(英文)Electronic structures of organic ultrathin films -from molecular orbitals to band formation-

研究代表者

山田 剛司(YAMADA, Takashi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90432468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：固体表面上に膜厚が単分子層程度の有機薄膜を作成し、非占有準位に着目しつつ、ナノスケールからマクロスケールに至る空間領域で電子状態計測を行った。具体的には2光子光電子(2PPE)分光と、走査トンネル顕微鏡(STM)を使用した局所分光を組み合わせた。STMでは吸着構造と電子状態に関する情報が同時に得られるため、両者の相関が1対1で解明できる。さらに、特に非占有鏡像準位を手掛かりに角度分解2PPE能を行うことで、単分子由来の分子軌道的な描像や、分子集合体が形成されてバンド構造が出現するに至る過程を理解できるようになった。非占有準位の持つ局在・非局在性が分子・原子レベルで理解できるようになってきた。

研究成果の概要(英文)：On the well defined surfaces of solids, we tried to make organic ultra thin films with film thickness at around one molecular layer. By focusing unoccupied states of molecules, we have measured electronic structures ranging from nanometer to macroscopic scale, by using two-photon photoemission(2PPE) spectroscopy and scanning tunneling microscope (STM). By using STM and STM-based local spectroscopy, we can investigate the electronic states as well as superstructures, which enables us to understand the one-to-one correspondence between them. In particular, by focusing on the unoccupied surface image potential states, we can understand the formation of electronic band structures starting from single molecules. Furthermore, localized or delocalized nature of electronic states is understood from the viewpoint of atoms and molecules.

研究分野：表面化学

キーワード：2光子光電子分光 有機薄膜 非占有準位 走査トンネル顕微鏡 局所分光 フタロシアニン ルブレン

## 1. 研究開始当初の背景

2 光子光電子分光法(2PPE)は占有・非占有準位を同時に計測することが可能である分光手法である。一方、高い空間分解能を有する走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて局所分光を行うと、原子・分子レベルにおいて吸着分子の電子状態を計測できる。本研究ではこれらの二つの分光手法を組み合わせ、ナノメートル(nm)から巨視的領域( $\mu\text{m}$ )に至るまでの広範な空間スケールで有機分子吸着表面の電子状態を計測することを目指した。

STMでは局所分光を同時に行うことで、吸着構造と電子状態に関する情報が同時に得られるため、それらの相関が1対1で解明できる。さらに、2PPEに角度分解能を付加することで、単分子由来の分子軌道的な描像から出発し、分子集合体が形成されてバンド構造が出現するに至る過程まで、電子状態の詳細な描像が得られる。

表面2PPEは1980年代後半に開発され、国外では数十の研究グループが時間・空間・エネルギーの各分解能向上を目指してきた。国内ではわずかに数グループが表面2PPEを実施できる環境にある。研究対象としては、よく規定された金属・半導体表面、希ガス・2原子分子など単純な分子吸着系が多数であった。有機分子吸着表面における電子状態は、個々の分子の電子状態と、凝集した分子同士の相互作用の寄与が複雑に混在する。このため原子・分子レベル(nm)からやや巨視的( $\mu\text{m}$ )な空間スケールにおいて、吸着状態と吸着構造を把握しつつ、それぞれの空間スケールで電子状態を計測することが重要である。

固体表面に吸着した有機分子は、分子間相互作用、分子-基板間相互作用により、ナノスケールからマイクロメートルに及ぶ空間スケールで複雑な構造をとる。角度分解2PPEでは有機薄膜固有のキャリア伝導が議論できるが、さらに時間分解2PPE測定と併せると、電荷伝達機構が実時間で理解できることになる。

このような表面物性に関する情報は、有機デバイス用新規材料を開発する際に、分子設計の段階から利用できる有効な指針となることが期待されている。

## 2. 研究の目的

有機分子が固体表面に吸着すると、気相における孤立状態とは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精度で計測することは基礎科学としての重要性にとどまらず、有機分子をデバイスとして用いる試みが活発な産業・工学分野からも要請されている。たとえば、有機発光素子では、有機分子をデバイスの材料として用いる。非占有準位は電子の通り道としての役割を果たし、電荷注入障壁に関する情報が不可

欠である。一方、固体表面において非占有準位を測定できる手法は限られており、得られている情報量が非常に少ない。有機分子薄膜の非占有電子状態を計測することが難しい理由としておもに以下が考えられる。

有機分子は基板上で不均一に吸着・成長する場合が多くあり、構造を規定しつつ再現性よく2PPEスペクトルを取得することが難しい。

一口に「非占有準位を計測した」と言っても原子・分子レベルで計測した電子状態と巨視的視点に立って得られた電子状態との相関が不明であり、しばしば両者の間で不整合な結果が報告されていることもある。さらに、分子集合体形成時においては、個々の分子が有する電子状態(分子軌道)と、それらの凝集体のつくる電子状態(バンド構造)がどの程度の寄与するのか明らかにされていない。本研究における各課題の解決方法を具体的に次項に示す。

## 3. 研究の方法

上述の課題について、有機薄膜の場合には2PPEとSTMとの組み合わせが有効である。良く規定された単結晶表面上では、分子は基板と整合して膜成長することが多い。このため、低速電子線回折(LEED)に代表される表面回折法を併用することでSTMと2PPEの情報を統合して議論できる。また、2PPEで計測できる、表面非占有準位(鏡像準位)は、固体表面上で2次元自由電子的にふるまうことから、表面構造について敏感である。2PPEはマクロスケール分光であるが、ナノスケールでの構造情報を含んでいることがあるため、STM/2PPEの結果と突き合わせて議論することが重要である。

課題について、本研究ではSTM局所分光として $zV$ 分光を導入し、2PPEで得られた情報との統合をはかる。STM局所分光では、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を検出するSTS: Scanning Tunneling Spectroscopyによって占有・非占有準位が測定できることは、従来からよく知られている。しかしながら、フェルミ準位から離れた電子準位は検出が難しいといった欠点がある。これは高いサンプル電圧までスキャンを行うと(一般的に電流電圧特性がオーミックな兆候を示すため)大きなトンネル電流が流れてスペクトル全体のバックグラウンドが上がったり、表面構造が破壊されるためスペクトル取得が困難となる。本研究は、2PPEで得られるフェルミ準位上約4~5eV程度までの非占有電子準位と局所分光の直接比較を行うため、STMでは $zV$ 分光を採用する。

#### 4. 研究成果

HOPG 上のフタロシアニン薄膜について、実験を行った例を図 1 に示す。この系については、STM および LEED を用いて構造を規定したうえで、さらに 2PPE を適用することで構造と電子状態の 1 対 1 での対応付けが可能となった。単分子層以下の膜厚(0.5 分子層程度)では基板温度により規則構造と 2 次元ガス状吸着の相転移があることが判明した。

本研究ではこの系について、角度分解 2PPE 測定が出来るよう、電子分光器に改良を加えた。具体的には放出光電子のエネルギーと角度情報を一括取得できる 2 次元検出器付き電子分光器を組みこんでいる。

基板温度 200 K 以下では、分子が規則構造を取るため、非占有・鏡像準位は基板上 (IPS1)、膜上 (IPS2) に分離してそれぞれが自由電子的にふるまう。一方で、基板温度が室温に近い場合、分子が 2 次元ガス状に存在するため、LEED や STM では規則構造が見られなくなった。角度分解 2PPE では IPS に励起された電子が散乱され、明確な自由電子的分散を示さない結果が得られた。エネルギーの不安定化も同時に観測され、およそ 1 nm 程度の散乱長(分子間距離)が見込まれた。この系では 1 層完成時までは鉛原子を真空側に向けて配置するために分子間反発相互作用が効きやすく、室温では拡散障壁を乗り越えやすいためにランダム配置となり、その結果、自由電子的分散からのずれが観測されたと考えられる。2PPE では STM・LEED で捉えられなかったナノスケールでの構造情報を含んでいることが判明した。

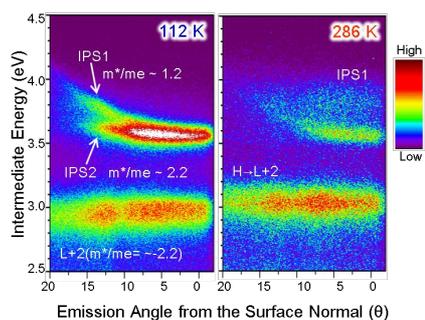


図 1 PbPc/HOPG 界面(単分子層以下)における角度分解 2PPE 測定の例

別の例として、HOPG 上のルブレ薄膜での実験例を図 2 に示す。ルブレ薄膜では、1 分子層および 2 分子層で異なった超構造を持つことがわかった。図 2 では局所分光を行った結果を示すが、基板上と膜上でそれぞれ異なった結果を示すことから、局所分光がナノメートルスケールで実行できていることを示している。

局所分光で得られたピークの帰属はマクロスケール 2PPE の結果とつぎ合わせて行った。膜厚に依存して鏡像準位 (IPS) のエネルギー位置が変わること、Ln と表記した非占有

軌道が STM 局所分光と 2PPE の両者で出現していることがよく対応している。

zV 分光は定電流分光であるため、定電流 STM 像の差分から局所状態密度の空間分布を取ることもまた可能である。2PPE の結果より、Ln 軌道は広がった電子状態を持つ軌道として知られているが、LDOS map から強度変化の少ない像が得られた。これは、他の分子由来軌道との差が顕著である。

以上より、巨視的スケールでの分光と、微視的視点から見た分子軌道の描像が一致していることが確かめられ、非占有準位の持つ性質が分子・原子レベルで理解できるようになってきたといえる。

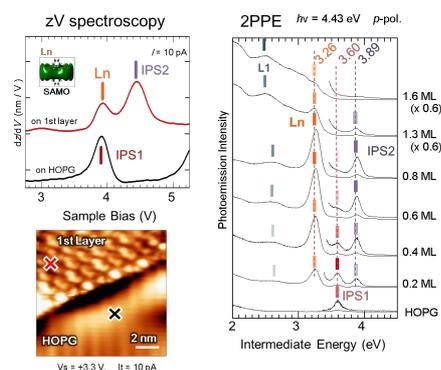


図 2 ルブレ/HOPG 界面(単分子層以下)における STM 局所分光と蒸着依存 2PPE 測定の例

#### 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 8 件)

すべて査読有

Microspot two-photon photoemission spectroscopy for CuPc film on HOPG  
T. Yamada, R. Yamamoto, T. Munakata  
 Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (印刷中)  
 DOI:10.1016/j.elspec.2015.04.020

Decay of the Exciton in Quaterthiophene-Terminated Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111)  
 Hiroyuki S. Kato, Yoshinari Murakami, Yoshiaki Kiriya, Riyo Saitoh, Takahiro Ueba, Takashi Yamada, Yutaka Ie, Yoshio Aso, and Toshiaki Munakata  
 J. Phys. Chem. C, 119, 7400 (2015).  
 DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02105

The Complex Polymorphism and Thermodynamic Behavior of a Seemingly Simple System: Naphthalene on Cu(111)

R. Forker, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, T. Ueba, T. Yamada, H. S. Kato, T. Munakata, and T. Fritz, *Langmuir*, 30, 14163 (2014). DOI: 10.1021/la503146w

Spectroscopic Investigation of Unoccupied States in Nano- and Macroscopic Scale: Naphthalene Overlayers on Highly Oriented Pyrolytic Graphite Studied by Combination of Scanning Tunneling Microscopy and Two-Photon Photoemission T. Yamada, M. Isobe, M. Shibuta, H. S. Kato and T. Munakata *J. Phys. Chem. C* 118, 1035 (2014). DOI: 10.1021/jp4097875

Diffuse Unoccupied Molecular Orbital of Rubrene Causing Image-Potential State Mediated Excitation T. Ueba, R. Terawaki, T. Morikawa, Y. Kitagawa, M. Okumura, T. Yamada, H. S. Kato and T. Munakata *J. Phys. Chem. C* 117, 20098 (2013). DOI: 10.1021/jp407933m

Growth and Adsorption Geometry of Naphthalene Overlayers on HOPG Studied by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy T. Yamada, Y. Takano, M. Isobe, K. Miyakubo and T. Munakata *Chem. Phys. Lett.* 546, 136 (2012). DOI: 10.1016/j.cpllett.2012.08.011

Dispersions of image potential states on surfaces of clean graphite and lead phthalocyanine film Ryota Yamamoto, Takashi Yamada, Masataka Taguchi, Keisuke Miyakubo, Hiroyuki Kato and Toshiaki Munakata *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 9601 (2012). DOI: 10.1039/C2CP40922D

Image Potential State Mediated Excitation at Rubrene/Graphite Interface J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata *J. Phys. Chem. C* 116, 5821 (2012). DOI: 10.1021/jp211938h

〔学会発表〕(計 37 件)

「ルブレン/グラファイト界面における共鳴励起と局所電子状態」  
山田剛司, 渡辺悠, 木下真梨子, 上羽貴大, 加藤浩之, 宗像利明  
日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学、2015 年 3 月 22 日 22aAB-3 (口頭)

「2 光子光電子分光による Rubrene/Au(111) の非占有準位の測定」  
西村史也、上羽貴大、國枝省吾、山田剛司、加藤浩之、宗像利明  
日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス、2015 年 3 月 26 日 1H3-42 (口頭)

Spectroscopic Investigation of Unoccupied States in Nano- and Macroscopic Scale:  
A Combined STM and 2PPE study  
Takashi Yamada, Mio Isobe, Masahiro Shibuta, Hiroyuki S. Kato, and Toshiaki Munakata  
The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 06 November 2014  
Matsue, Shimane(Oral)

Electron Dynamics at Rubrene/Graphite Interface Studied by Two-Photon Photoemission Spectroscopy  
Taka UEBA, Rie TERAWAKI, Takashi YAMADA, Hiroyuki S. KATO and Toshiaki MUNAKATA  
2. Sep. 2014, ECOS30, Antalya, Turkey (Oral)

「2 光子光電子分光によるグラファイト基板ルブレン薄膜の電子励起・緩和ダイナミクス」  
上羽貴大, 寺脇理恵, 山田剛司, 加藤浩之, 宗像利明  
表面界面スペクトロスコーピー 2014 年 12 月 5 日-6 日関西セミナーハウス、京都市(口頭)

「2 光子光電子分光による Rubrene/Au(111) の非占有準位の測定」  
西村史也, 上羽貴大, 國枝省吾, 山田剛司, 加藤浩之, 宗像利明  
関西セミナーハウス、京都市 (ポスター)

「フタロシアニン薄膜のナノスケール構造と非占有電子状態」  
山田剛司、河北徳明、奥井千亜紀、渡辺悠、加藤浩之、宗像利明  
第 34 回 表面科学学術講演会 2014 年 11 月 8 日 島根県松江市 くにびきメッセ(口頭)

「フタロシアニン薄膜のナノスケール構造と非占有電子状態」  
山田剛司、河北徳明、渡辺悠、加藤浩之、宗像利明  
第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 22 日 広島大学 (口頭)

「PbPc/HOPG における相変化と非占有準位の相関」  
河北徳明、渡辺悠、山田剛司、加藤浩之、宗像利明  
有機デバイス院生研究会第 9 回セミナー、九

州大学、2014年6月18日~6月20日(口頭)

「顕微2光子光電子分光によるPbPc/HOPGの非占有準位の分散」

河北徳明、渡辺悠、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014年3月29日 3D2-32(口頭)

「ルブレン/グラファイトの2光子光電子放射電子顕微鏡測定」

若山恭平、Udhardt Christian、上羽貴大、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014年3月29日 3D2-33(口頭)

「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過程・緩和ダイナミクス」

上羽貴大、寺脇理恵、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014年3月29日 3D2-35(口頭)

「グラファイト上ルブレン膜のSTM、2PPE観測による分子配向の考察」

渡辺悠、阪上このみ、上羽貴大、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

日本物理学会第69回年次大会、東海大学、2014年3月28日 28pPSA-44(ポスター)

RESONANT 2PPE-PEEM FOR ORGANIC FILMS  
C. Uderhardt, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, T. Munakata  
19th International Vacuum Congress (IVC-19)  
12 September, Paris, France (Oral)

Electronic Structure and Relaxation Dynamics at the Interface between Rubrene and Graphite

T. Ueba, T. Morikawa, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato and T. Munakata

The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics,  
28-31, May 2013, Estes Park, Colorado, USA. (Poster)

Spectroscopic Investigation of Unoccupied States Studied by the Combination of 2PPE and STM

T. Yamada, M. Isobe, M. Shibuta, H. S. Kato and T. Munakata

The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics,  
28-31, May 2013, Estes Park, Colorado, USA. (Poster)

「Lead-phthalocyanine on graphite(0001) - structural analysis via low-energy electron diffraction (LEED)」

M. Meissner, R. Forker, T. Fritz, Y. Watanabe, N. Kawakita, T. Yamada, H.S. Kato, T. Munakata

表面界面スペクトロスコープ2013(第7回)、東レ総合研修センター(三島市)2013年12月6日(口頭)

「グラファイト表面に吸着した分子の配置と基板上に作られる鏡像準位との相関

渡辺悠、河北徳明、上羽貴大、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

関西薄膜表面物理セミナー、2013年11月29日(口頭)グリーンプレッジ交野(交野市)(口頭)

「PbPc/HOPGにおける鏡像準位の分散と電子散乱」

河北徳明、山本亮太、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

第33回表面科学学術講演会、2013年11月26日、つくば国際会議場、26Gp06S(口頭)

「ルブレン/グラファイト界面における共鳴励起の2PPE-PEEM観測」

若山恭平、Udhardt Christian、上羽貴大、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

第7回分子科学討論会、京都、2013年9月26日(ポスター)3P063

②①「STMによるルブレン/HOPG膜の構造観察」  
渡辺悠、上羽貴大、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

第7回分子科学討論会、京都、2013年9月25日(ポスター)2P064

②②「時間分解2光子光電子分光で観る有機薄膜の電子励起過程」

山田剛司

放射光学会第五回若手研究会-パルス特性を用いた次世代材料研究の最前線-

東京大学物性研究所、2013年9月10日(依頼)

②③「固体表面における分子科学」

山田剛司

分子科学夏の学校(講師)および第2回分子科学若手シンポジウム

分子科学研究所(愛知県岡崎市)2013年8月21日(依頼)

②④「グラファイト基板上ルブレン蒸着膜における電子励起/緩和のダイナミクス」  
上羽貴大、寺脇理恵、森川高典、Park Juyeon、北河康隆、奥村光隆、山田剛司、加藤浩之、宗像利明  
有機デバイス院生研究会第8回セミナー、千葉大学西千葉キャンパス(千葉県)2013年6月19-21日(口頭)

②⑤「PbPc/HOPGにおける鏡像準位の分子空間配置への影響」  
河北徳明、渡辺悠、山田剛司、加藤浩之、宗像利明  
有機デバイス院生研究会第8回セミナー、千葉大学西千葉キャンパス(千葉県)2013年6月19-21日(ポスター)

②⑥「PbPc / HOPG における鏡像準位への分子空間配置の影響」  
河北徳明、山本亮太、田口雅崇、山田剛司、加藤浩之、宗像利明  
日本化学会第93春季年会、立命館大学、2013年3月22日 1G6-31(口頭)

②⑦「ルブレン単結晶の2光子光電子分光」  
寺脇理恵、上羽貴大、PARK Juyeon、森川高典、北河康隆、奥村光隆、山田剛司、加藤浩之、宗像利明  
日本化学会第93春季年会、立命館大学、2013年3月22日 1G6-32(口頭)

②⑧「鉛フタロシアニン/HOPG 膜構造の温度変化」  
渡辺悠、田口雅崇、河北徳明、山田剛司、加藤浩之、宗像利明  
日本物理学会 第68回年次大会 広島大学、2013年3月26日 26pPSA-36(ポスター)

②⑨「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」  
上羽貴大、寺脇理恵、森川高典、北河康隆、奥村光隆、山田剛司、加藤浩之、宗像利明  
日本物理学会 第68回年次大会 広島大学、2013年3月26日 27pXZA-1(口頭)

③⑩Vibrationally resolved 2PPE for organic ultrathin films  
T. Yamada, T. Ueba, R. Terawaki, J. Park, M. Shibuta, H. S. Kato, T. Munakata  
14th International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS14)  
24-28, September, Kobe, Japan (Poster)

他7件

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ch.wani.osaka-u.ac.jp/lab/munakata/index-jp.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 剛司 (YAMADA, Takashi)

研究者番号: 90432468

(2)研究分担者

( )

研究者番号:

(3)連携研究者

( )

研究者番号: