

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870034

研究課題名(和文)パイ共役分子/金属界面に現れる界面準位の起源および形成機構の解明

研究課題名(英文)Revealing the mechanisms of the charge-transfer state formation at organic pi-conjugated molecules/metal interface

研究代表者

細貝 拓也 (Hosokai, Takuya)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・研究員

研究者番号：90613513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機共役系低分子と貴金属表面の接触界面において特異に現れる界面電荷移動(CT)準位の形成機構を明らかにするため、放射光角度分解光電子分光法を用いた界面電子構造の研究を行った。試料には主にペリレン系誘導体分子のジインデノペリレンDIP(C₃₂H₁₆)とCu(111)、Ag(111)単結晶基板を用いて、超高真空中で調整した試料の界面準位の有無を確認するとともに、界面準位が形成されるための条件として分子の化学構造式や膜中の分子配向、基板の結晶面や結晶状態を検討した。その結果、CT準位の形成は吸着分子の化学構造式に起因しており、その他の上記の因子には寄らないことを示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：The mechanism of charge-transfer (CT) state formation at organic/metal interfaces was investigated by using synchrotron radiation based-angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy. We found that diindenoperylene (C₃₂H₁₆) adsorbed on Ag(111) and Cu(111) showed CT states due to the CT from the metals to the unoccupied states of DIP, irrespective to the crystallinity and surface plane of the substrates, molecular orientation of DIP. By employing other organic molecules, it was implied that a key for the formation of the CT states is a chemical structure that satisfies the Hueckel's rule.

研究分野：有機半導体薄膜物性

キーワード：界面電荷移動 界面電荷移動準位 共役系有機分子 貴金属単結晶 光電子分光法

1. 研究開始当初の背景

半導体的な性質を示す 共役系有機分子は有機半導体と呼ばれ、1980 年代中頃から有機 EL や有機太陽電池、有機トランジスタへの応用研究が盛んになされてきた。それら有機エレクトロニクスは、原理上、無尽蔵の炭素材料を主とすることからレアメタルなど高価な元素を必要とせず、また roll-to-roll 法などの印刷技術によってプラスチックフィルムなどのフレキシブル基板上に製膜できることから、ユビキタス社会の実現のための新奇デバイスの創製が期待されている。

多くの有機デバイスは、有機半導体の薄膜を金属電極で挟み込んだ構造を取り、この有機/電極界面での電荷キャリアのやり取り(注入・抽出)によって機能化する。金属のフェルミ準位と有機薄膜のフロンティア軌道(HOMO および LUMO)のエネルギー差がホールまたは電子キャリアのエネルギー障壁となり、この電子準位接続の制御がデバイスの高効率化の鍵とされている。

金属表面に吸着した有機分子は物理的な相互作用、または化学的な相互作用によって多様な界面電子構造を示すことが知られている。特に、金属から吸着分子の LUMO 準位への電荷移動によって形成される界面電荷移動(interfacial charge-transfer: ICT)準位は、フェルミ準位直下に多量の状態密度を生むことから、エネルギー障壁がゼロのオーミック接触を発現する可能性がある。ICT 準位は、電子アクセプター性の強いテトラシアノキノリンなど、金属のフェルミ準位に比べて吸着分子の LUMO のエネルギーが深い場合に自発的に形成されることがある。一方、ある種の分子は金属のフェルミ準位が HOMO と LUMO 準位の間にあるにも関わらず、ICT 準位を示すことが分かっている。分子の吸着距離 d が精密に調べられる X 線定在波法(XSW)を用いた研究によって、ICT 準位を形成する分子がファンデアワールス半径より小さな距離で吸着していることが分かり、ICT 準位の形成と化学吸着の関係性が示唆された[S. Duhm, et al., Org. Electronics, 9, 111 (2008)]。

申請者と独国を中心とした研究チームは、Au(111)、Ag(111)、Cu(111)の貴金属単結晶基板上にペンタセン誘導体を吸着させた系の界面電子構造および分子の立体構造や吸着距離を系統的かつ総合的に調べ、さらに高度な密度汎関数法による検証を基に、ICT 準位ができる新しいメカニズムを解明し、提案した [G. Heimel, T. Hosokai, et al., Nature Chem., 5, 187 (2013)]。すなわち、吸着分子が有する酸素原子などのヘテロ原子と金属基板が化学結合を形成し、これによって分子内の原子間の結合距離が一重結合から二重結合に部分的に変化することで HOMO-LUMO ギャップが小さくなり、この LUMO に金属から電荷が移るようになる。この現象を『共役系の拡張現象』と呼ぶ。

共役系の拡張現象はその他の有機分子にも適用できることが分子構造の観点から議論された。しかしながら、吸着分子の化学結合の効果と d の効果を区別した議論は行われておらず、分子内のヘテロ原子の役割が明確にされていない。また、実デバイスでは下部電極に金属原子の多結晶、上地は真空蒸着によって形成した金属蒸着膜を形成するが、このような状況で ICT 準位が起こるのかどうかは検証されていない。共役系の拡張現象は有機エレクトロニクスでオーミック接触を実現する可能性がある。その現象を実デバイスに活用するためには、この現象が起こるための種々の条件を明らかにしつつ、かつ分子設計に活かすために ICT 準位の分子軌道を実験的に決定することが重要と考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、有機/金属界面に形成される ICT 準位の形成機構を明らかにして、新しい界面電子物性制御法を確立することである。

3. 研究の方法

本研究では、ICT 準位の評価に必須である、放射光を用いた角度分解紫外光電子分光法 ARUPS を採用した。特に、波数空間の光電子放出強度を求めて、光電子放出・散乱理論と組み合わせることで ICT 準位を形成している分子軌道の可視化を実現できる。実験は愛知県岡崎市にある分子科学研究所 UVSOR のビームライン BL8B を当初使用した。しかしながら、当該ビームラインは初年度で故障したため、次年度は BL2B を立ち上げながら実験を行った。実験は全て超高真空中でスパッタリングとアニーリングによって調整した Ag(111)と Cu(111)表面上にペリレンやジインデノペリレン DIP を単層膜未満から製膜して電子構造を評価した。金属多結晶薄膜はシリコン基板上に真空蒸着法によって Ag または Cu の高純度ワイヤーを昇昇して作製した。DIP の分子配向を変化させるため、シリコン基板上または高配向性熱分解グラファイト HOPG 基板上に製膜した。さらにその膜上に Ag または Cu を逐次蒸着した。

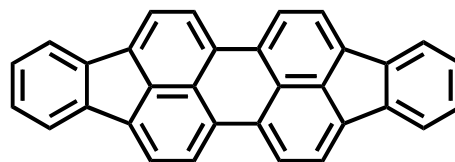


Fig. 1 Chemical structure of DIP

4. 研究成果

4.1 分子構造条件の検討

独国チュービンゲン大学との共同でフランスの第三世代放射光施設 ESRF にて、DIP/Au(111)、DIP/Ag(111)、DIP/Cu(111)の測定系における DIP の d を XSW により決定

した。表 1 に示す通り、Au(111)基板では物理吸着を示す 3.22 Å、その他の Ag(111)上と Cu(111)では化学吸着に対応する 2.94 Å、2.59 Å の値を得た [C. Bürker, T. Hosokai, et al., Phys. Rev. B, 2013]。これらの値は、DIP の長軸方向に O 原子が結合した PTCDA と同程度 [S. Duhm, et al., Org. Electronics, 9, 111 (2008)] であり、PTCDA とともに DIP の d は主骨格部位に支配されていることを示している。

表 1 DIP の吸着距離

	d	d_{\min}	d_{\max}
Cu(111)	2.59 Å	2.38 Å	2.79 Å
Ag(111)	2.94 Å	2.89 Å	3.01 Å
Au(111)	3.22 Å	3.15 Å	3.29 Å

d : 炭素の平均吸着距離

d_{\min} : 炭素の最低吸着距離

d_{\max} : 炭素の最高吸着距離

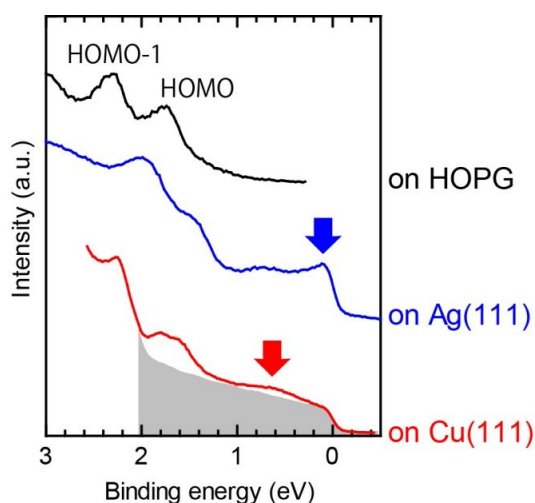


Fig. 2 Valence band spectra of DIP monolayer grown on HOPG, Ag(111), and Cu(111) surface measured by ARUPS. The broad arrows depicted for DIP/Ag(111) and Cu(111) systems are ICT states.

XSW によって化学吸着が示唆された Ag(111)および Cu(111)、さらに比較として物理吸着系が予想される HOPG 上に DIP 単層膜および多層膜を作製して、ARUPS を測定した。Fig. 2 に示すように、HOPG 上では DIP の HOMO および HOMO-1 軌道が束縛エネルギーで 1.5 - 2.6 eV の間に位置するのに対して、Ag(111)上ではフェルミ準位直下、また Cu(111)上ではフェルミ準位を横切る形で 1-2 eV に異なる状態密度が観測された。これらの結果は過去に報告された PTCDA と酷似しており、Ag または Cu 基板から PTCDA の LUMO への CT による ICT 準位と帰属されている。したがって、DIP 単層膜も Ag(111) および Cu(111)基板上で基板から DIP の LUMO への CT によって ICT 準位が形成されたことが示唆される。

そこで、ICT 準位の形成への分子構造条件を調べるため、PTCDA および DIP の母分子であるペリレン (Fig. 3) の単層膜を HOPG、Ag(111)、Cu(111)基板上に作製し、界面電子構造を評価した。その結果、Fig. 4 に示すようにどの系でもフェルミ準位直下に新たな状態密度は見られなかった。したがって、DIP や PTCDA に形成される界面 CT 準位の形成は主骨格が原因ではなく、主骨格のペリレンに結合した置換基 - PTCDA は O=C および C-O-O、DIP は indeno(C₉H₈)環 - が鍵となっていることが分かった。

DIP が有する indeno 環は cyclopentadiene(C₅H₆)と同様に一価のアニオン状態で Huckel's 則を満たして安定化することが知られている。一方、主骨格のペリレンは閉殻構造である。このことから、我々は DIP が電荷を受けるメカニズムは側鎖の indeno 環のアニオン化を通して全体に電荷が広がり、LUMO に電荷が注入されることで ICT 準位を形成していると考えている。

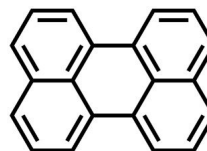


Fig. 3 Chemical structure of perylene

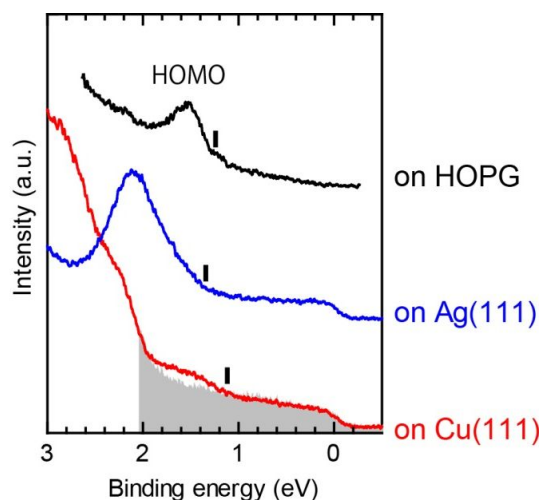


Fig. 4 Valence band spectra of perylene monolayer grown on HOPG, Ag(111), and Cu(111) surface measured by ARUPS.

4.2 基板の結晶状態の検討

シリコン基板上に真空蒸着法によって Ag および Cu の薄膜を作製し、その上に DIP を逐次積層しながら ARUPS を測定した。Fig. 5(a)および 5(b)にそれぞれの結果を示す。それぞれの基板上では、Fig. 2 に示した単結晶上と類似した状態密度がフェルミ準位近傍

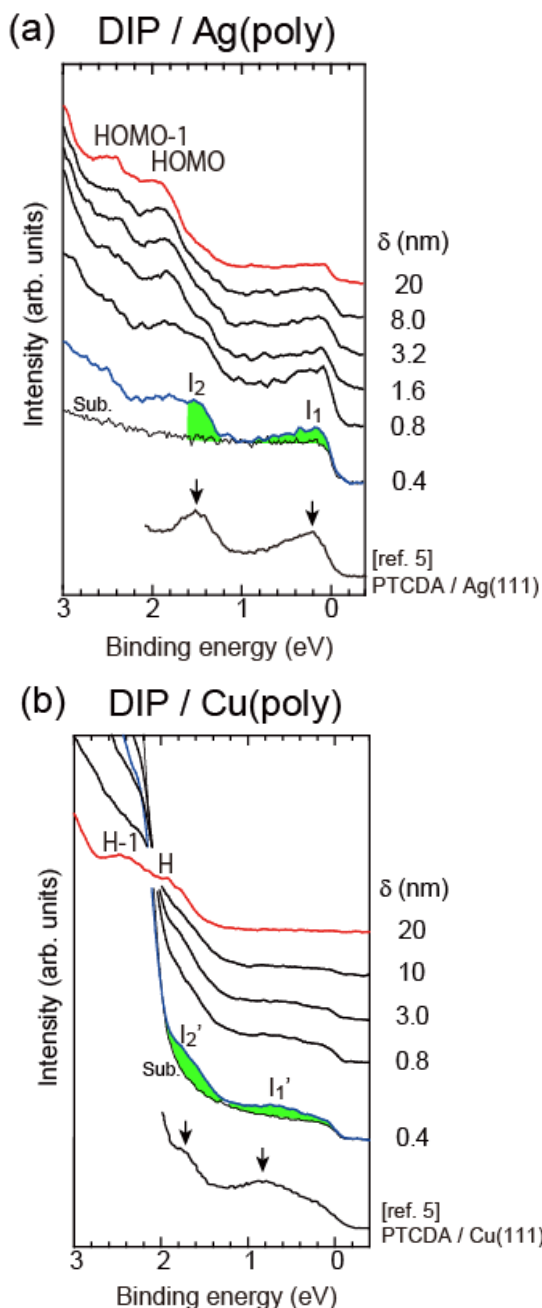


Fig. 5 Valence band spectra of DIP/Cu(poly) (a) and DIP/Ag(poly) (b) systems as a function of DIP deposition amount.

に観測された [T. Hosokai, et al., MRS proceedings, 2014].

次に、Si wafer 上または Au コートした Si wafer 上に製膜した水平または垂直配向の DIP の薄膜(膜厚 20 nm)上に Ag または Cu を真空蒸着しながら、ARUPS を用いて電子構造の評価を行った。Fig. 6(a)に水平配向膜上に Ag を蒸着した時、Fig. 6(b)に垂直配向膜上に Cu を蒸着した時の結果をそれぞれ示す。それぞれの系において、蒸着初期から DIP のバンドギャップ中に状態密度を形成し、蒸着量を増やすことでフェルミ準位を形成するとともに下地に金属を用いた時と同様なスペクトル形状を示した。

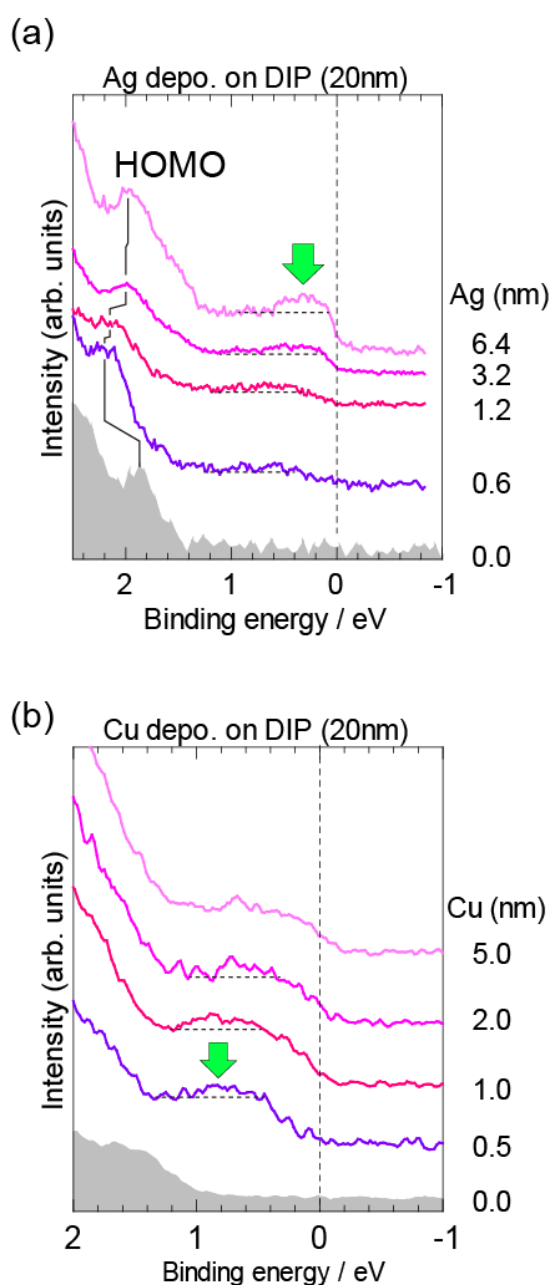


Fig. 6 Valence band spectra of Ag (a) and Cu (b) deposited on DIP thick films (20 nm).

以上、Fig. 5 と Fig. 6 に示す二種類の実験から、ICT 準位の形成には基板の結晶性や分子配向は関係せず、基板原子に依存していることを示す結果を得た。したがって、ICT を起こす原因は分子側の分子軌道と金属原子側の原子軌道との局所的な相互作用に起因していることが示唆できる。下部電極だけでなく上部電極ともにフェルミ準位直下に ICT による状態密度を持つことから、サンドイッチ型のデバイスにおいて適切な分子と金属電極を選ぶことでオーミック接触が形成できることが期待される。今後は、ICT 準位から放出される光電子の波数空間における光電子放出マッピングを測定し、光電子放出に関わる理論計算の結果と合わせることで、

ICT準位を形成している分子軌道の直接的描像を得ることにより、より詳細なICT準位形成のメカニズムが明らかになると考えられる。ひいては、これによって分子の設計段階からの有機/金属界面電子物性の制御指針が確立されることが記載される。

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 3件)

T. Hosokai, 他 7 名, Structural Requirements for the Charge-Transfer State Formation through Surface-Induced Aromatic Stabilization, UVSOR activity report 2013, 査読なし, 152, (2013).

T. Hosokai, 他 9 名, Structural Requirements for Surface-Induced Aromatic Stabilization, MRS Proceedings, 査読あり, 1647, mrsf13-1647-gg01-03, doi:10.1557/opl.2014.348.

C. Bürker, N. Ferri, A. Tkatchenko, A. Gerlach, J. Niederhausen, T. Hosokai, 他 4 名, Exploring the Bonding of Large Hydrocarbons on Noble Metals: Diindenoperylene on Cu(111), Ag(111), and Au(111), Phys. Rev. B, 査読あり, 87, 165443 (2013).

[学会発表](計 5件)

細貝拓也、他 5 名、有機-金属接合から有機側へ広がる波動関数の検出、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学札幌キャンパス(北海道) 2014 年 9 月 18 日(オーラル)。

T. Hosokai, 他 9 名、Charge-transfer interaction at organic/metal interfaces through surface-induced aromatic stabilization, ECOSS 30, Antalya(Turkey), 1st-Sep. 2014 (オーラル)

細貝拓也、他 7 名、 π 共役系拡張現象によって現れる有機-金属界面電荷移動準位の研究、第 61 回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス(神奈川) 2014 年 3 月 18 日(ポスター)。

T. Hosokai, 他 9 名、Structural Requirements for Surface-Induced Aromatic Stabilization, 2013 MRS fall

meeting, Boston (USA), 2th Dec. 2013, (オーラル)。

細貝拓也、他 7 名、 π 共役系拡張現象によって誘起される界面準位の発現条件、第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス(京都) 2013 年 9 月 16 日(オーラル)。

[図書](計 2件)

S. Duhm, C. Bürker, T. Hosokai, A. Gerlach, Vertical Bonding Distances Impact Organic-Metal Interface Energetics, chapter in Electronic Processes in Organic Electronics (edited by H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, N. Ueno), Springer Series in Materials Science 209, pp.89-107 (2015).

A. Gerlach, C. Bürker, T. Hosokai, F. Schreiber, X-ray standing waves and surfaces X-ray scattering studies of molecule-metal interface, chapter in The Molecule-Metal Interface (edited by N. Koch, N. Ueno, A.T.S. Wee), John Wiley / VCH Weinheim, Chap. 6, pp. 153-172 (2013).

[産業財産権]

○出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者

細貝 拓也 (HOSOKAI, Takuya)
産業技術総合研究所・分析計測標準研究部
門・研究員
研究者番号：90613513

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：