



大阪科学・大学記者クラブ 御中

(同時提供先：文部科学記者会、科学記者会)

2024年3月4日

大阪公立大学

2光子光電子分光法を用いた新解明！

基板への斜め吸着が鍵 光照射時の電子の振る舞いを精密観測

<ポイント>

- ◇トリフェニレン分子はグラファイト基板に対し斜めに吸着し薄膜を形成することを確認。
- ◇トリフェニレン分子膜の電子を、2光子光電子分光法^{*1}を用いて精密観測。
- ◇トリフェニレン分子は、1層のみで形成した薄膜でも発光させることが可能。

<概要>

有機発光ダイオードや有機太陽電池など、低コスト、軽量、フレキシブルな有機デバイスでは、有機分子薄膜と基板材料との間の電子移動がその機能を支配するため、それらの界面での電子状態を知ることが重要です。

大阪公立大学大学院 工学研究科の野島 周人大学院生（博士前期課程2年）、渋谷 昌弘准教授、金 大貴教授らと大阪大学の共同研究グループは、グラファイト基板上に吸着させたトリフェニレン（TP）分子薄膜の電子状態と表面構造を、2光子光電子分光法、走査型トンネル顕微鏡^{*2}および低速電子回折^{*3}を用いて観測しました。その結果、TP分子は基板に対して斜めに吸着する特殊な構造を持つことが分かり（図1）、光を照射した際に基板からTP分子に注入された電子と、分子薄膜内で光励起された電子との両方を、一つの試料で同時に観測することに成功しました。また、TP分子のように基板に対して分子が斜めに吸着する特殊な構造では、分子1層のみの薄膜でも強い発光が観測できることを明らかにしました。これらの成果は、新たな発光材料の開発や既存材料のさらなる機能向上において重要な知見となることが期待されます。

本研究成果は、2024年1月24日に、国際学術誌「The Journal of Physical Chemistry C」にオンライン掲載されました。

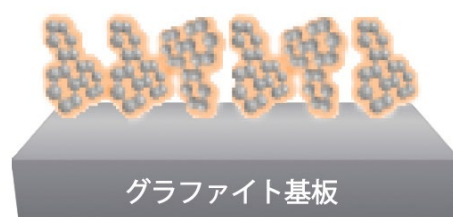
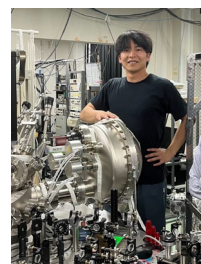


図1 グラファイト基板に斜めに吸着するトリフェニレン（TP）分子

本成果から、電子状態の見え方は分子の基板への吸着様式と電子物性に密接に関連していることがわかりました。つまり、分子の種類だけではなく、その並び方をきちんと制御したデバイスを作らないと機能を十分に引き出せないということです。

2光子光電子分光法という電子状態の評価手法はまだ新しく、測定に時間がかかったり、電子状態がうまく観測できないという悩みはありますが、基礎研究の立場から応用に向けた機能設計指針を示せたことが嬉しく思います。



野島 周人大学院生

<研究の背景>

有機エレクトロニクスは、有機半導体がもつ電子の自由度を利用した技術の総称で、軽量、フレキシブル、低コストなどの特徴をもつ有機発光ダイオードや有機太陽電池などで応用されています。このような有機デバイスは、電極となる基板上に有機分子の薄膜を蒸着または塗布して作製し、薄膜と基板との間の電子移動を制御することで機能を発揮します。そのため、有機エレクトロニクスの更なる高度化のためには、有機薄膜そのものの電子的特性に加えて、基板と薄膜界面での電子の振る舞いを併せて知ることが重要です。

これまで有機分子薄膜の「静的な」電子状態については光電子分光と呼ばれる手法で詳しく調べられてきましたが、デバイス等において機能を発現しようとする「動的な」電子（機能電子）の振る舞いを高精度で検出することは難しく、十分研究が進んでいませんでした。

<研究の内容>

本研究では、2光子光電子分光法を用いて、基板上に精密に作製した有機単分子薄膜における光励起された機能電子の観測を試みました。有機薄膜には対称性の高い平面型機能性分子として知られるトリフェニレン（TP、図 1a）を選び、基板には有機エレクトロニクスと相性の良いグラファイトを選定しました。

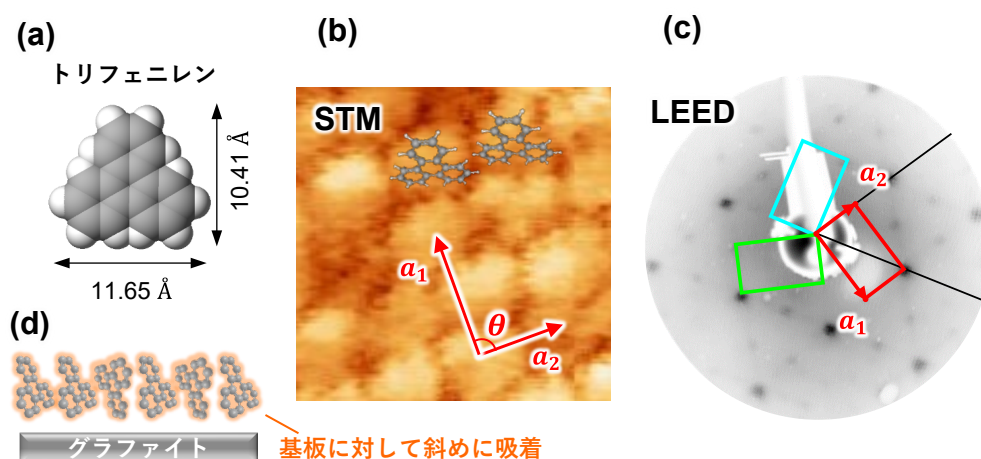


図 2 (a) トリフェニレン（TP）の分子構造 (b) グラファイト基板上的 TP 分子一層膜における走査型トンネル顕微鏡画像 ($35 \times 35 \text{ \AA}^2$)。a₁、a₂ は格子ベクトルを示す。(c) グラファイト基板上的 TP 分子一層膜における低速電子線回折パターン。基板の 3 つの単位セルを赤、水色、緑色で示す。(d) グラファイト基板上的 TP 分子の吸着構造。

電子が光によって励起されたり、光や熱の放出によりエネルギー緩和するとき、有機分子内や基板界面で電子のやり取りが行われます。このとき、有機分子がどのように基板表面に吸着するかという点が、有機薄膜と基板間の電子移動効率やエネルギー緩和機構に大きく影響します。そこでまず、グラファイト基板上的 TP 単分子膜の吸着構造を走査型トンネル顕微鏡（図 2b）と低速電子回折（図 2c）により観測しました。その結果、TP 分子は分子平面を基板に対して斜めにして整列した特殊な吸着構造をとることが分かりました（図 2d）。

この TP 単分子層について、光励起された機能電子の振る舞いを明らかにするために、2光子光電子分光法による計測を行いました。本測定の結果から、グラファイト基板上に斜めに吸着した TP 単分子膜には、2種類の機能電子が生成されていることが明らかになりました。この機能電子の起源を調べるために、入射するパルス光のエネルギー（波長）を変化させながら測定を行ったところ（図 3 左）、一方の機能電子は光のエネルギーの増加に伴ってその生

成効率が単調に増加するのに対して、もう一方の機能電子は特定のエネルギー閾値以上でその生成効率が大幅に増大することがわかりました。解析の結果、前者はグラファイト基板内で光励起された電子が TP 単分子膜の最低非占有準位（LUMO）に注入された自由電子であり、後者は TP 分子の内部での光吸収により生成した励起子と呼ばれる束縛状態であると結論しました（図 3 右）。このことから、2 光子光電子分光法を用いることで、光を照射した際

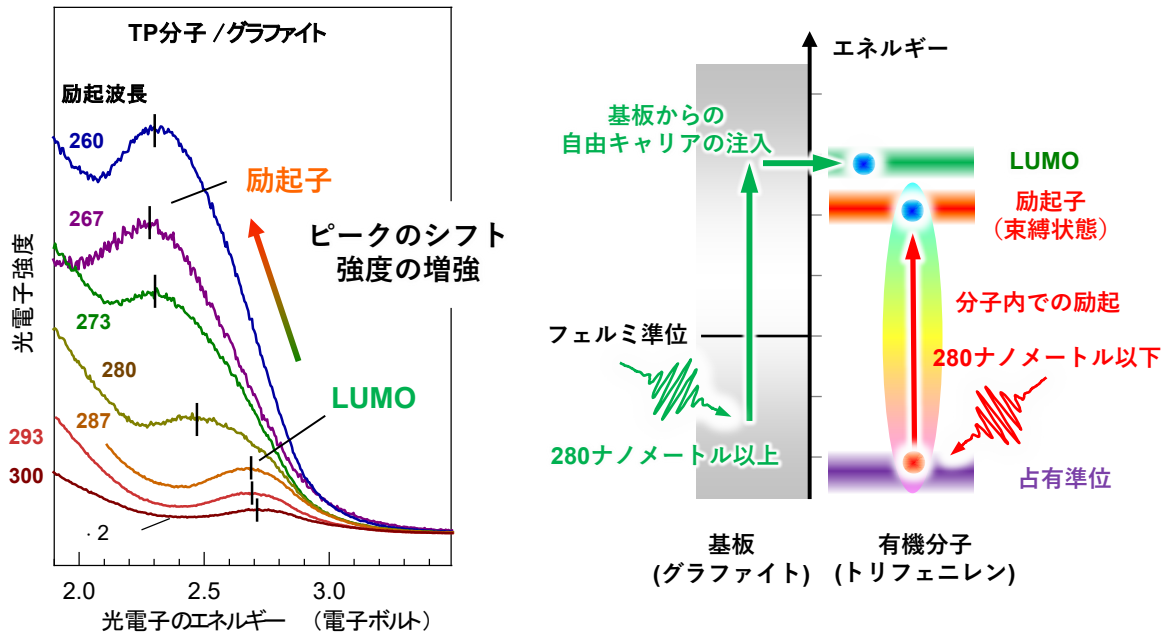


図 3 (左) 励起光の波長を変化させて測定したグラファイト基板上の TP 分子一層膜の 2PPE。

(右) 基板からの電荷注入と分子内での励起を、縦軸をエネルギーとして図にしたもの。

に基板から TP 分子に注入された機能電子と、分子薄膜内で光励起された機能電子との両方を、一つの試料で同時に観測することに成功しました。

また今回、TP 単分子層膜からは目視で確認できるほどの発光が観測されました（図 4）。このことは、分子一層の状態でも励起子が安定的に生成されていることを示すもので、2 光子光電子分光法での励起子の観測を裏付けています。

本研究により、光励起された自由電子（キャリア）と励起子の同時観測に成功しました。これには、TP 分子の特殊な吸着状態が鍵を握っており、分子平面を基板に対して斜めに吸着した TP 分子では、基板と薄膜の間の電子移動効率が適度に抑制されており、自由電子と励起子の両方が程よく生成される条件が満たされたものと考えられます。

今回の成果は、高い機能を持つ有機分子や基板材料の創成に並行して、それらを組み合わせた際の界面での機能電子の振る舞いを解明し、制御する必要があるということを電子状態観測の観点から示すものです。



図 4 TP 分子層膜の発光の様子

<期待される効果・今後の展開>

TP分子はグラファイト基板に対して斜めに吸着する特殊な構造を持つため、1層のみの形成でも、照射による基板からの電子注入と分子薄膜での励起子の生成、および発光の観測に成功しました。本結果は、有機ディスプレイに用いる新たな発光材料の開発や、発光と電気輸送特性の両方を持つデバイスなどの創成や機能向上において重要な知見を与えるものです。有機半導体材料とグラファイトをはじめとする2次元原子層状物質との組み合わせは親和性が高く、これらを用いた高機能デバイスの創成が期待されていますが、その構造と電子物性は未解明の部分も多く残されています。本成果を機に、先進機能物質を巧みに組み合わせることで発現する機能を、観測に基づいて原理から解明し、さらに高度化する新たな潮流が生み出されることが期待されます。

<資金情報>

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費補助金(23H01939、20H02549、18K04942)、文部科学省 卓越研究員事業(JPMXS0320220123)、公益財団法人 三菱財団、公益財団法人 村田学術振興財団、公益財団法人 旭硝子財団、コニカミノルタ科学技術振興財団、公益財団法人 カシオ科学振興財団からの支援を受けて行われました。

<掲載誌情報>

【発表雑誌】 The Journal of Physical Chemistry C

【論文名】 Probing of Photocarrier Electrons and Excitons at an Organic Monolayer Film Studied by Two-Photon Photoemission Spectroscopy

【著者】 Shuto Nojima, Natsumi Murase, DaeGwi Kim, Hiroyuki S. Kato, Megumi Akai-Kasaya, Takashi Yamada, and Masahiro Shibuta

【掲載URL】 <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c07596>

<用語解説>

※1 2光子光電子分光法…固体表面に照射する2光子のうち、1光子目(ポンプ光)で励起された電子を、引き続く2光子目(プローブ光)によって光電子として放出として検出する手法で、固体表面の電子準位を明らかにできる。また、ポンプ光とプローブ光に時間差を設けてプローブ光を遅延させることで、この電子が、励起後にどのように時間発展するかを電子ダイナミクスとして観測できる。

※2 走査型トンネル顕微鏡…尖った金属先端を試料表面に近づけ、電子がトンネル効果を利用して流れる現象を利用して計測する。原子レベルでの高い解像度で表面構造を可視化でき、表面の重要な物性を検出できる。

※3 低速電子回折…表面原子の秩序配列を、電子波の干渉した回折パターンから調べる手法。通常 30~150eV のエネルギーの電子を表面に照射して後方散乱した回折パターンを観察する。表面原子が原子レベルで平坦な面上にあり、乱れなく秩序配列していると、表面周期性を反映した綺麗な回折スポットが現れる。

【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学大学院 工学研究科
准教授 渋田 昌弘(しぶた まさひろ)

TEL : 072-247-6162

E-mail : shibuta@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課

担当 : 竹内

TEL : 06-6605-3411

E-mail : koho-list@ml.omu.ac.jp