

有機薄膜・界面の光電子分光:これまでの進展と最近のトレンド

山根 宏之

分子科学研究所・光分子科学研究領域

(→ 理化学研究所・放射光科学総合研究センター)

国内外メーカーによる有機 EL ディスプレイの製品化により、機能性有機分子の電子機能を利用した有機エレクトロニクスは、一般的にも身近な技術となってきた。現在は家電量販店で有機 EL の簡単な説明を受ける時代で、今後も光電変換、熱電変換、整流、蓄電、記憶素子などの様々な分野で、有機エレクトロニクスの市場参入が予想される。

有機エレクトロニクスの根幹をなす機能性有機分子の電子機能には、分子骨格面外に緩く結合した π 電子が中心的な役割を担っており、角度分解光電子分光 (ARPES) は π 電子状態を研究する上で直接的かつ有効な手法である。分子性固体の (AR)PES 研究は、1970 年代から展開されており、イオン化エネルギー、分極エネルギー、直鎖アルカン分子内のバンド分散などの研究が行われてきた。1990 年代から 2000 年代では、有機/金属界面や有機/有機界面の電子状態が精力的に研究され、有機エレクトロニクス関連界面における電荷注入・分離・抽出の機構に関する議論が展開されてきた [1]。2000 年代に入ると、電子分析器や光源性能の高度化に加え、試料作製に関するノウハウの蓄積により、弱い分子間相互作用で非局在化した分子間 π バンド分散が様々な分子で観測されるようになった [2-4]。最近では、ARPES で得られた光電子強度の空間分布から分子軌道を可視化する技術 (orbital tomography) が注目されている [5-7]。本講演では、有機薄膜・界面における分子間 π バンド分散の研究に関する進展を紹介し、最近のトレンドである orbital tomography についても紹介したい。

分子性固体の π バンド分散を観測するためには、弱い分子間力によって集合した結晶膜を研究対象とするか [3]、帯電効果を除去しつつ有機単結晶を研究対象とする必要がある [4]。これらの場合、観測される π バンド分散は純粋な分子間相互作用に由来し、そのバンド幅は 10 – 400 meV 程度となる。一方、意図的な化学結合の導入 (分子設計) や基板表面との相互作用を利用 (界面設計) することで人工的な分子構造体を創成し、新奇な分子間バンド分散の有無を検証するという研究も展開されている。この場合、有機ラジカルや磁性金属などの物質系の自由度も増えるため、超分子化学や錯体化学を専門とする研究者と連携することで、新たな展開が期待できる。

一方、後者のトピックでは、momentum microscope と呼ばれる次世代の電子分析器の登場により新たな展開を迎えつつある [7]。分子研 UVSOR では低エネルギー光源を活用した orbital tomography 研究の実現に向けて、ビームライン、エンドステーション、人の 3 本柱で計画を進めているほか、ディフレクター型の電子分析器に手を加え、超広角での高効率で高分解能な光電子計測 (少なくとも $k_{x,y} = 0 \sim \pm 2 \text{ \AA}^{-1}$ @ $h\nu = 45 \text{ eV}$ での一括計測) を目指している。

[1] H. Ishii *et al.*, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).

[2] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008), and references therein.

[3] H. Yamane and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 086602 (2013), and references therein.

[4] F. Bussolotti *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 173 (2017), and references therein.

[5] P. Puschnig *et al.*, *Science* **326**, 702 (2009).

[6] D. Lüftner *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 605 (2014).

[7] M. Graus *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 147601 (2016).