共同利用研究ハイライト

角度分解紫外光電子分光による有機半導体 分子結晶の電子バンド分散計測

中山 泰生 東京理科大学 理工学部 准教授

いわゆる有機エレクトロニクスは、 「有機半導体」と呼ばれる中性分子の 固体内部における電子の動きを操る ことで所望の機能を実現する技術であ る。電子の振る舞いを規定しているの は、固体を構成する個々の分子の軌道 (分子軌道)、および固体(結晶)全体 としての電子状態(電子バンド)である。 固体物性論の教科書では、分子結晶の 電子状態は孤立分子のものとあまり違 わない、と簡単に片づけられてしまう ことが多いが、この「あまり」の度合 いが分子種によってどう変わるか、と いうことが有機エレクトロニクスの材 料選定にあたっては大問題となる。電 子を効率よく動かすためには、電子状 態が孤立分子的な性質からできるだけ 固体全体に広がった状態に変化してい ることが望ましい。孤立分子状態から の変化の度合いを示す一つの指標にな るのが電子バンドのエネルギー分散で ある。

中性分子の結晶における分子間電 子バンド分散を計測した最初の成功例 は、励起紫外光のエネルギーを細かく 変化させながら光電子分光計測を行 う実験法をbis(1,2,5-thiadiazolo)-pguinobis(1,3-dithiole) (BTQBT)とい う分子の結晶超薄膜に対して適用した もので、UVSORのBL8B2において実 施されたものであった^[1]。この論文は 今から30年近くも前に発表されたもの だが、最近筆者らが電極表面上BTQBT 結晶超薄膜に対して同施設のBL2Bで 計測した結果^[2]と比べても殆ど遜色 ないデータクオリティが示されてお り、著者に名を連ねられている錚々た る先生方のお名前と相まって、まさに この分野における『神論文』とでも称 すべきものである。その後10年以上に わたってこれに追随する研究は報告さ れていなかったが、代表的な有機半導 体であるペンタセン結晶超薄膜に対す る分子間バンド分散計測結果が2000 年代後半に入って相次いで報告され^[3]、 現在ではこうした中性分子結晶におい ても分子間電子バンドが観測され得る ことは疑う余地のない実験事実として 広く認識されるに至っている。

筆者らは、別の基板材料上に積層さ れた結晶超薄膜よりも、その分子その ものの(バルク)単結晶を主な対象と して、分子間電子バンド分散計測に取 り組んでいる。こうした実験を行う上 での障害となっていたのは「チャージ アップ」と呼ばれる現象である。これ は有機半導体試料の高い電気抵抗に起 因し、光電子放出によって試料に生じ る正の電荷(電子の不足)が速やかに 補償されないことにより起こる。筆者 らは、光伝導を利用して試料のチャー ジアップを解消するという方策により、 有機半導体としては高いキャリア移動 度を示す分子材料として知られるルブ レンの単結晶試料の電子バンド分散を 角度分解紫外光電子分光法(ARUPS)に より計測した実験結果を2010年に発 表した^[4]。ここで報告した実験結果自 体は実験室光源を用いて得られたもの だが、実はそれ以前にBL8B2において 何度か予備実験を試みており^[5]、そこ で蓄積していたノウハウに大きく援け られた経緯があった。

光伝導によるチャージアップの緩 和は原理的には一般の有機半導体材料 に対しても適用可能であるはずで、実 際、ペンタセン単結晶試料についても (角度分解ではない) 紫外光電子分光 法(UPS)による価電子帯状態密度の計 測^[6]やX線光電子分光法によるC1s 内殻軌道エネルギーの高分解能計測[7] に、筆者らはほどなく成功した。しか し、肝心のARUPS測定ではバンド計算 で予想されているエネルギー分散構造 が何故か全く現れてこない。その要因 として考えられたのはUPS測定の表面 敏感性である。それまでに筆者が行っ ていたARUPS実験は、エネルギーが 20 eV以上の一般的な励起紫外光を用 いるものであった。この条件で価電子 帯から励起される光電子は固体中で最 も散乱を受けやすい運動エネルギーを もつため、励起される前のエネルギー・ 運動量の情報を保ったまま真空中に放 出されるのは試料の最表面で励起され た電子に限られる。実験に用いられて いる有機半導体単結晶試料は作製後に いったん大気環境に曝露されているた め、その際に発生した酸化体などの不 純物が結晶最表面における電子バンド の形成を妨げていることが懸念された。

光電子が散乱を受けることなく固 体内部を通過できる距離と運動エネル ギーの間にはほぼ物質の種類に依存し ない「ユニバーサルカーブ」として知 られる関係があり、概ね20 - 100 eV を極小値として、それよりエネルギー が大きくても小さくても光電子分光法 で計測できる「深さ」は大きくなる(図 1b)。有機半導体固体中での低エネル ギー光電子の検出深さについては筆者 らがBL8Bなどを利用して調べており、 励起紫外光のエネルギーを10 eV以 下に設定することにより、ペンタセン

結晶の一分子層厚である約1.5 nmよ り充分深い領域からの光電子も散乱な く検出できることは既に明らかとなっ ていた^[8]。そこで、こうした低エネル ギー領域をカバーしているBL7Uにお いて励起エネルギー10 eVにおいてペ ンタセン単結晶試料のARUPS測定を 実施したところ、価電子バンドのエネ ルギー分散を明確に示す図1cのよう な実験結果を得ることができた^[9]。こ の研究成果については、分子研とも共 同でプレスリリースを行い、科学新聞 の一面(2017年3月31日付)に掲載 されるなど、幸いにも好意的な反響を いただいている。なお、一般的な励起 エネルギーでは観測されない電子バン ド分散が低い励起エネルギーを用いる ことで見えてくる、という結果が得ら れるのはペンタセン単結晶の場合に限 らない。これは分子研の解良教授らと の協力研究として行った実験室光源に よる成果であるが、日本発の高移動度 有機半導体材料として注目を集めてい るジナフトチエノチオフェン分子^[10] の単結晶試料についても、エネルギー 40.81 eVのHe共鳴線による励起では 見られなかった価電子バンドの分散構 造が、励起光源をエネルギー8.41 eV のXe共鳴線に変えることで明瞭に観察



なかやま・やすお

2005年に東京大学大学院理学系研究科化学 専攻にて博士(理学)取得。同年CRESTポスドク、 2007年から千葉大学にてポスドク、助教を経て、 2015年に現所属機関に着任、2021年より現職。 UVSORは2007年後期から利用させていただい ており、これまではBL8B2、BL2B、BL7Uと 専ら紫外光電子分光ビームラインを渡り歩いてま いりましたが、2020年度から赤外領域(BL6B) へも進出を図っています。 可能となることを、筆者らは最近明ら かにしている^[11]。

以上のように、本稿では分子結晶の 電子物性計測というテーマにて、筆者 らがこれまでに実施させていただいた UVSOR施設利用の成果を中心に紹介 した。最近、ここで挙げたような単結 晶有機半導体の電子物性を積極的に活 用することで、有機太陽電池のような p-n接合デバイスの高効率化も可能であ ることが分子研の平本教授らのグルー プから報告され^[12]、注目を集めてい る。筆者らは、分子間電子バンド計測 の次のステップとして、単結晶有機半 導体p-n接合の創製、電子物性評価^[13]、 さらに太陽電池などのデバイス応用を 目標とする研究を、現在ナノプラット 協力研究などを利用して進めている。

本稿を締めるにあたり、共同研究の 実施にご協力いただきました関係の皆 様、特に解良聡教授、田中清尚准教授, 平本昌宏教授,伊澤誠一郎助教に深く 感謝申し上げます。



図1 (a) 本稿に登場する有機半導体分子。(b) 各種電子分光法から見積もられた有機半導体固体における 光電子の検出深さ。文献[8]に提示したグラフを一部改変。ペンタセン単結晶における分子層の 厚さを目安として右に示した。(c) UVSOR BL7Uで計測されたペンタセン単結晶のARUPSスペク トル。UVSOR Activity Report 2015にて筆者らが報告したものから抜粋し一部改変。

参考文献

- [1] S. Hasegawa, et al., J. Chem. Phys. 100, 6969-6973 (1994).
- [2] Y. Nakayama, et al., *Electron. Struct.* 3, 024006 (2021).
- [3] N. Koch, et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156803 (2006); H. Kakuta, et al., *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601 (2007); M. Ohtomo, et al., *Appl. Phys. Lett.* **95**, 123308 (2009) など.
- [4] S. Machida, et al., Phys. Rev. Lett. 104, 156401 (2010); 中山, 固体物理, 45, 529-539 (2010).
- [5] Y. Nakayama, et al., UVSOR Activity Report 2008, 70 (2009).
- [6] Y. Nakayama, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 53, 01 AD03 (2014)
- [7] Y. Nakayama, et al., J. Phys.: Cond. Matter 28, 094001 (2016).
- [8] Y. Ozawa, et al., J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 197, 17 (2014).
- [9] Y. Nakayama, et al., J. Phys. Chem. Lett. 8, 1259 (2017).
- [10] T. Yamamoto and K. Takimiya, J. Am. Chem. Soc. 129, 2224 (2007).
- [11] R. Takeuchi, et al., J. Phys. Chem. C 125, 2938 (2021).
- [12] M. Kikuchi, et al., ACS Appl. Energy Mater. 2, 2087–2093 (2019).
- [13] Y. Nakayama, et al., J. Phys. Chem. Lett. 10, 1312-1318 (2019).

共同利用研究ハイライト

磁性トポロジカル絶縁体ヘテロ構造の 電子状態

平原 徹 東京工業大学理学院 准教授

物質をトポロジカルな性質によって 分類する概念は2005年より発展し、 実験的にも多くの物質が見つかってい る。厳密にはこの研究のさきがけとなっ たのは1980年の量子ホール効果の発 見なのだが、低温や強磁場を必要とせ ずにトポロジカルな性質が発現するこ とが分かり、多くの研究者がこの分野 に参入した。我々は2010年以来、高 品質トポロジカル絶縁体薄膜研究に取 り組み、Bi2Se3やBi2Te3などの原子 層薄膜の作製に成功している^[1]。

トポロジカル絶縁体は通常の絶縁 体に連続的に変形することができない。 それゆえその界面には必ず金属的な状 態が存在する必要がある。これがいわ ゆる「トポロジカルに保護された」エッ ジ状態であり、3次元物質の場合は線 形分散を持つ表面ディラックコーンが 存在することがトポロジカル絶縁体の 大きな特徴である。

以上の議論は磁場あるいは磁性のな い状態のトポロジカル絶縁体であるが、 磁性を導入することで表面ディラック コーンの線形分散にギャップを生じる ことができる。これは新たなトポロジ カル相であり、このギャップ中にフェ ルミ準位が存在すると量子異常ホール 効果という、ゼロ磁場でホール抵抗が 量子化される現象の発現が期待でき る。量子異常ホール効果は実験的には 2013年に観測されたばかりの新しい 量子輸送現象である。ただ、1 K未満 の超低温が必要とされ、それが学術的 にも応用に向けても研究進展への大き な障害となっている。

これまで量子異常ホール効果の研究 で用いられてきた試料は磁性不純物を

ドープしたトポロジカル絶縁体薄膜で あった。しかし磁性を導入すると同時 に試料が不均一になり、量子異常ホー ル効果の発現温度を著しく低下させて いる原因であると考えられている。そ こで我々はトポロジカル絶縁体に磁性 を導入する別な方法として、磁性体と トポロジカル絶縁体のヘテロ接合を作 製することを考え、MnSeとBi2Se3の ヘテロ接合の作製を試みた。Bi2Se3上 にMnとSeを共蒸着することで予想通 りの試料が得られたことが示唆された ものの、そのバンド構造は第一原理計 算から予想されたものと大きく異なっ ていた (図1(a))。特に85 meVの大 きなディラックコーンギャップが観測 され、計算よりも一桁大きな値であっ た。そこで作製した試料の表面付近の 原子構造解析を行ったところ、Bi2Se3 の上についていると思われたMnが 内部に潜り込むことで、MnBi2Se4/ Bi2Se3というヘテロ構造が形成され

ていることが分かった(図1(b))。第 一原理計算でもこの構造を仮定した バンド分散は実験結果をよく再現し た。さらに高感度のX線磁気円二色 性 (XMCD) を用いた磁化測定によっ てMn原子層が面直強磁性であること が分かった。このような一連の研究に よって、我々は世界で初めてトポロジ カル絶縁体の内部に強磁性の性質を内 在する、intrinsicな磁性トポロジカル 絶縁体ヘテロ構造の開拓に成功した^[2]。 この発見を契機に、世界中でintrinsic な磁性トポロジカル絶縁体研究がバル ク物質を含めて行われるようになった。 さらにこれらの物質は単原子層の磁性 元素を有する、二次元のファンデルワー ルス強磁性体としても注目されている。

我々も引き続き、MnBi2Se4/Bi2Se3 における磁性とサイズ効果の競合を 検証し輸送現象との関連を調べた^[3]。 さらに新たに MnBi2Te4/Bi2Te3、 Mn4Bi2Te7/Bi2Te3 (図2(b)) という



図1 世界で初めて作製に成功した、MnBi2Se4/Bi2Se3磁性トポロジカル絶縁体 ヘテロ構造のバンド構造(a) および原子構造(b)^[2]。 Bi2Te3ベースの磁性トポロジカル絶 縁体ヘテロ構造も開拓した。前者は理 論計算と違って6Kまで冷却しても強 磁性状態にならないことが分かった^[4]。 さらに後者に関しては、XMCD測定で は20K以下でしか強磁性を示さなかっ たが、図2(a)の表面ディラックコーン ギャップは200Kまで存在している ことが分かった。このように磁化秩序 が発現するよりもはるかに高い温度で 表面ディラックコーンギャップが閉じ ることを世界で初めて明確に示した^[5]。 これらの系をヘテロ構造からサンド イッチ構造に発展させることでスカー ミオン生成によるトポロジカルホール 効果の観測にも成功しており[投稿中]、 今後は量子異常ホール効果を高温(液 体へリウム温度程度)で実現したいと 考えている。

私は10年以上、ユーザーとして UVSORで実験を行わせていただいて おります。また客員教員としてもお 世話になりました。本研究では特に UVSORのBL5Uおよび7Uでの測定に より良いデータが取得できました。ビー ムライン担当の田中清尚准教授をはじ め、UVSORのスタッフの皆様に厚く 御礼申し上げます。



ひらはら・とおる

1980年米国ワシントン州生まれ、埼玉県育ち。 2007年東京大学大学院理学系研究科物理学 専攻・助教、2008年東京大学大学院理学系 研究科物理学専攻・博士(理学)学位取得。 2014年東京工業大学大学院理工学研究科物性 物理学専攻・准教授。改組により2016年より 東京工業大学理学院物理学系・准教授。専門は 表面物理・ナノサイエンス。特に表面状態のスピン 軌道相互作用が関係した電子・スピン構造と電気・ スピン伝導特性に興味を持っている。





(b) Mn₄Bi₂Te₇/Bi₂Te₃ ヘテロ構造 原子構造

図2 作製したBi2Te3ベースの磁性トポロジカル絶縁体ヘテロ構造Mn4Bi2Te7/Bi2Te3のバンド構造(a) および原子構造を表す透過電子顕微鏡写真(b)^[5]。

参考文献

- [1] T. Hirahara et al., Phys. Rev. Lett 107, 166801 (2011).
- [2] T. Hirahara et al., Nano Lett 17, 3493 (2017).
- [3] Y. Okuyama et al., Appl. Phys. Lett 107, 166801 (2011).
- [4] T. Fukasawa et al., Phys. Rev. B 103, 205405 (2021).
- [5] T. Hirahara et al., Nat. Comm. 11, 4821 (2020).