

光分子科学第三研究部門

解 良 聡（教授）（2014 年 4 月 1 日着任）

福谷 圭祐（助教）

金沢 真伍（特別共同利用研究員）

宮田 健史（特別共同利用研究員）

萩原 久代（事務支援員）

A-1) 専門領域：表面物理学，有機薄膜物性

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン放射光・レーザー光励起による弱相互作用系の電子状態計測
- b) 配向分子薄膜の光電子放出強度の理論解析と分子軌道撮影法の開発
- c) 有機半導体薄膜の電荷輸送機構の研究
- d) 有機半導体薄膜の界面電子単位接合機構の研究
- e) 機能性分子薄膜の振動状態と電子励起計測
- f) 自己組織化と分子認識機能の分光研究
- g) 分子薄膜の作製と評価：成長ダイナミクス，構造と分子配向
- h) 低次元電子相関物質の物性機構解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 機能性分子薄膜の弱相互作用による電子状態変化を計測する技術開発を進めている。弱相互作用を定量的に評価するため，蒸気圧の低い大型分子対応の気相光電子分光実験装置を開発し，分子集合による電子状態の違いに関する議論を進めている。2014 年度より新たに超短パルスレーザー光を励起源とする二光子光電子分光装置を構築し，ホール緩和や励起子拡散など，電荷ダイナミクス関連の研究を開始した。UVSOR では BL7U における低エネルギー励起光を用いた角度分解光電子分光（ARPES）による界面電子状態評価を推進しつつ，BL6U における光電子運動量顕微鏡（PMM）の開発と分子系への最適化を模索している。
- b) 高配向分子薄膜からの光電子放出強度の角度依存性について，多重散乱理論による強度解析を行い，有機分子薄膜構造の定量的解析を行うための方法論を検討してきた。その後，高配向試料では広波数空間二次元分解測定が分子軌道の可視化に対応することが指摘され，新たな量子計測ツールになりうると期待されている。前述の放射光を利用した PMM 装置による高効率計測が強力である。特に単層膜界面の分子配向に依存した電子波のポテンシャル散乱と干渉問題を定量化し，局在電子系における一電子近似の限界を吟味しつつ，弱相互作用系の物理現象を議論するための新たな方法論の構築を目指している。
- c) 有機半導体のバンド分散関係：良質な配向有機結晶膜を作製し，価電子エネルギーバンド分散を測定する技術確立した。分子間相互作用の大きさ，ホール有効質量，バンド伝導移動度を評価した。有機単結晶ヘテロ界面や温度依存測定による準粒子評価などより詳細な物性議論へ向けた発展的計測を進めている。有機無機混合ペロブスカイト系にこの技術を応用し，バンド分散関係の測定に成功した。

有機半導体の電荷振動結合：配向有機超薄膜の作製により、大型の分子薄膜系における光電子スペクトルの高エネルギー分解測定を実現する方法論を開拓して、分子薄膜における伝導ホールと分子振動の結合状態を初めて実測し、ホッピング移動度（そのポーラロン効果を含む）を分光学的に得る方法を開拓した。これらの物理量を実測することで、準粒子描像に基づいた輸送機構の解明を目指している。

- d) 本質的には絶縁物である有機分子が n 型／p 型半導体として機能する起源を明らかにすべく研究を進めている。極めて高効率に光電子を捕捉し評価可能な高感度紫外光電子分光装置を開発し、バンドギャップに生じる 10ppm レベルの状態密度検出に成功した。価電子帯トップバンドの状態密度分布がガウス型から指数関数型に変化し、基板フェルミ準位まで到達している様子を捉えた。また低エネルギー逆光電子分光装置の導入により、伝導帯構造を合わせて評価することが可能となり、ドナー・アクセプター半導体分子間の弱い vdW 結合から、分子と金属原子の局所的な強い化学結合によるギャップ準位形成までを統括検討し、エネルギー準位接合機構の解明を目指している。
- e) 低速電子エネルギー損失分光により、機能性分子薄膜の振動状態と電子励起状態を測定し、弱相互作用による振動構造への影響を調べている。国際共同による二次元検出器を利用したフォノン分散実験を開始した。
- f) 表面場で織り成すパイ共役分子系の超格子構造や、分子薄膜の自己組織化機構の解明を目指している。また超分子系の固相膜を作製し、自己組織化や原子・分子捕獲などによる電子状態への影響を測定することで、分子認識機能について分光学的に研究している。プローブ顕微鏡実験を共同研究で推進し、局所構造と電子状態の相関研究を開始した。
- g) 有機分子薄膜や低次元物質の電子状態を議論する上で、試料調整方法の確立が鍵である。光電子放射顕微鏡 (PEEM)、走査プローブ顕微鏡 (STM)、高分解能低速電子線回折 (SPALED)，準安定励起原子電子分光 (MAES)、X 線定在波法 (XSW)、軟 X 線吸収分光 (NEXAFS) 等を用い、基板界面における単分子膜成長から結晶膜成長までの多様な集合状態について構造（分子配向）と成長を観察している。
- h) 電子が物質中の様々な準粒子と相互作用することにより発現する特異物性はその複雑性・多様性から根本起源が未解明であるものが多い。二次元 ARPES や PMM 法などの電子と準粒子の直接観測を可能とする分光法を用いて、主に励起子絶縁体や電荷密度波物質の電子物性の解明・制御を目指した研究プロジェクトの立ち上げを行なっている。

B-1) 学術論文

J. YANG, H. SATO, H. ORIO, X. LIU, M. FAHLMAN, N. UENO, H. YOSHIDA, T. YAMADA and S. KERA, “Accessing the Conduction Band Dispersion in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Single Crystals,” *J. Phys. Chem. Lett.* **12**(15), 3773–3778 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c00530

S. MAKITA, H. MATSUDA, Y. OKANO, T. YANO, E. NAKAMURA, Y. HASEGAWA, S. KERA, S. SUGA and F. MATSUI, “Contrast Inversion of Photoelectron Spectro-Microscopy Image,” *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **19**, 42–47 (2021). DOI: 10.1380/ejssnt.2021.42

S. PARK, H. WANG, T. SCHULTZ, D. SHIN, R. OVSYANNIKOV, M. ZACHARIAS, D. MAKSIMOV, M. MEISSNER, Y. HASEGAWA, T. YAMAGUCHI, S. KERA, A. ALJARIB, A. HAN, L.-J. LI, V. C. TUNG, P. AMSALEM, M. ROSSI and N. KOCH, “Temperature-Dependent Ground State Charge Transfer in van der Waals Heterostructures,” *Adv. Mater.* **33**(29), 2008677 (9 pages) (2021). DOI: 10.1002/adma.202008677

M. NOZAKI, M. HANIUDA, K. NIKI, T. FUJIKAWA and S. KERA, “Many-Body Photoemission Theory for Organic Molecular Crystals,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **249**, 147071 (9 pages) (2021). DOI: 10.1016/j.elspec.2021.147071

R. NEMOTO, P. KRUEGER, T. HOSOKAI, M. HORIE, S. KERA and T. YAMADA, “Room-Temperature Deposition of Cobalt Monolayer on (7×4) Crown-Ether Ring Molecular Array: Ultra-High Vacuum Scanning Tunneling Microscopy Study,” *Vac. Surf. Sci.* **63(9)**, 465–469 (2020). DOI: 10.1380/vss.63.465 (in Japanese)

F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, E. NAKAMURA, Y. OKANO, T. YANO, S. KERA and S. SUGA, “Valence Band Dispersion Embedded in Resonant Auger Electrons,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **90(12)**, 124710 (9 pages) (2021). DOI: 10.7566/JPSJ.90.124710

J.-P. YANG, M.-F. YANG, G.-B. TANG and S. KERA, “Density of Gap States in CH₃NH₃PbI₃ Single Crystals Probed with Ultrahigh-Sensitivity Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy,” *J. Phys. Condens. Matter* **33(47)**, 475001 (5 pages) (2021). DOI: 10.1088/1361-648X/ac22da

J. HAGENLOCHER, N. SCHEFFCZYK, K. BROCH, G. DUVA, N. RUßEGGER, L. EGENBERGER, R. BANERJEE, S. KERA, F. SCHREIBER and A. HINDERHOFER, “On the Origin of Gap States in Molecular Semiconductors—A Combined UPS, AFM, and X-Ray Diffraction Study,” *J. Phys. Chem. C* **125(32)**, 17929–17938 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03096

J. HAGENLOCHER, K. BROCH, M. ZWADLO, D. LEPPLE, J. RAWLE, F. CARLA, S. KERA, F. SCHREIBER and A. HINDERHOFER, “Thickness-Dependent Energy-Level Alignment at the Organic–Organic Interface Induced by Templated Gap States,” *Adv. Mater. Interfaces* **9(3)**, 2101382 (7 pages) (2021). DOI: 10.1002/admi.202101382

Y. NAKAYAMA, K. SUDO, N. OHASHI, S. KERA and Y. WATANABE, “Interface Electronic Structure and Valence Band Dispersion of Bis(1,2,5-thiadiazolo)-*p*-quinobis(1,3-dithiole) on Polycrystalline Au Electrodes,” *Electron. Struct.* **3(2)**, 24006 (2021). DOI: 10.1088/2516-1075/ac0124

K. FUKUTANI, R. STANIA, C. IL KWON, J. S. KIM, K. J. KONG, J. KIM and H. W. YEOM, “Detecting Photoelectrons from Spontaneously Formed Excitons,” *Nat. Phys.* **17(9)**, 1024–1030 (2021). DOI: 10.1038/s41567-021-01289-x

B-3) 総説, 著書

F. MATSUI, S. MAKITA, Y. OKANO, H. MATSUDA and S. KERA, “Photoelectron Momentum Microscope: Development at UVSOR Synchrotron Facility,” *Vac. Surf. Sci.*, **64(6)**, 262–268 (2021). DOI: 10.1380/vss.64.262 (in Japanese)

S. KERA, “Development of Photoelectron Momentum Microscope to Molecular Science,” *Vac. Surf. Sci.*, **64(6)**, 254–261 (2021). DOI: 10.1380/vss.64.254 (in Japanese)

B-4) 招待講演

K. FUKUTANI and S. KERA, “Anisotropic charge localization upon strong phonon and vibronic couplings,” 734th WE-Heraeus-Seminar, Photoemission Tomography: Applications and Future Developments, Germany (online/hybrid), October 2021.

S. KERA and F. MATSUI, “Present status of UVSOR photoelectron momentum microscope: A case study for molecular film,” 2022 Taiwan-AVS symposium: Exploring the emergent properties of advanced materials with synchrotron-based techniques, Taiwan (online), January 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

VUVX (International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-Ray Physics) 真空紫外光物理およびX線物理国際会議
国際諮問委員 (2014–).

SRI (International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation) シンクロトロン放射装置技術国際会議国際
諮問委員 (2018–).

AOF (Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research) アジア・オセアニア放射光研究評議会庶務委員
(2021–).

日本放射光学会評議員 (2020–).

学会の組織委員等

第34回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 組織委員会委員 (2021).

The 10th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-X), International
Committee (Tokyo, Japan 2021).

文部科学省、学術振興会、大学共同利用機関等の委員等

東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設運営委員会委員 (2018–).

SPRing-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 機関代表者 (2019–).

KEK 加速器・共通基盤研究施設運営会議委員 (2021–).

KEK 物質構造科学研究所運営会議委員 (2021–).

学会誌編集委員

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Editorial Board (2015–).

B-8) 大学での講義、客員

東北大学大学院理学研究科, 委嘱教授, 「強相関電子物理学特論」, 2020年–.

千葉大学大学院融合科学研究科, 連携客員教授, 2014年9月–.

千葉大学大学院融合科学研究科, 「ナノ創造物性工学特論II」, 2014年9月–.

蘇州大学, 客員教授, 2014年4月–.

B-10) 競争的資金

科研費国際共同研究加速基金 (国際共同研究強化(B)), 「光電子波数顕微鏡法で切り拓くナノスピン・オービトロニクス」, 解良 聡 (2019年–).

NINS-DAAD 国際研究者交流事業, Advanced Spectroscopy of Epitaxial Organic Films Grown on Modern 2D Material, 解良 聡 (2021年–).

科研費研究活動スタート支援, 「励起子絶縁体における自発的励起子生成メカニズムの解明」, 福谷圭祐 (2021年–).

C) 研究活動の課題と展望

機能性分子に代表される弱相互作用物質系の高配向試料作製法と精密電子状態計測で蓄積したノウハウを集結し、分子集合体における「電子の真の姿を見出すこと」でその機能・物性の根源を理解することを主眼とし、様々な放射

光利用先端分光法や独自に開発した分光装置群を駆使して多角的に研究を進めている。2021年度より助教が着任し、低次元物性と精密計測に関する研究力を強化した。一方、UVSOR 施設長として国内コミュニティの基盤強化を推進するための利用支援に注力している。2020年2月に放射光利用実験の新規軸として、PMM 装置を導入した。松井教授らと共に装置開発を進めている。欧米からの遅れを取り戻すべく基本設計に独自性を含めた発展的な計画としており、2022年度冒頭にスピン検出機能追加による装置更新作業を予定しており、多彩な計測機能をもつ複合システムの完成を目指す。ドイツの装置開発拠点であるユーリッヒ研究所との学術協定および国際共同研究加速基金(B)によって、装置開発とその利用展開についての国際共同研究を推進する。グループの寄与としては分子固体系のオールジャパン体制(実験班, 理論班)を構築し、戦略的に上記装置を利用した新奇実験を牽引する。国内外で類似の新型装置の導入が計画されているため、短期間にUVSOR 施設の地位を確立し、優位性を確実なものにする必要がある。長期計画として次世代研究施設UVSOR-IV 計画の具体化作業を開始した。国内外施設およびコミュニティの情報収集に邁進している。