

(様式第 5 号)

## 角度分解光電子分光法による有機金属界面における パイ電子軌道の可視化 III

### A momentum space view of pi-molecular orbital at organic/metal interface by ARUPS III

解良聡、黄玉立、佐藤一至

Satoshi Kera, Yuli Huang, Kazushi Sato

千葉大学

Chiba University

- ※ 1 先端創生利用(長期タイプ、長期トライアルユース)課題は、実施課題名の末尾に期を表す(I)、(II)、(III)を追記して下さい。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開〔論文(査読付)の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。(トライアルユースを除く)

#### 1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

パイ共役分子群の特徴である弱い相互作用により発現する機能性を理解するために、物理吸着により変調を受けた有機金属界面電子状態について検討している。特に分子軌道の可視化から界面電子状態の軌道対称性と空間局在性の評価を行うことを目的とした。極性フタロシアニン配向膜の室温相および低温相に対して角度分解紫外光電子分光を行い、最高占有準位についてバンド強度を波数空間でマッピングすることで軌道分布を実験的に再現し、両薄膜相における電子状態の違いを検討する。本課題では基板Au(111)のバックグラウンドデータの取得を行った。

#### (English)

We have studied the electronic structure at organic-metal interfaces to reveal peculiar functional properties of molecular solids which is controlled by weak interaction of pi-conjugated molecular materials. We are trying to identify a spatial distribution of molecular orbital for polar-phthalocyanine film by means of a momentum view of HOMO state by ARUPS. In this experiment, Fermi surface and valence intensity maps of Au(111) were obtained as background data.

#### 2. 背景と目的

有機半導体分子群の光・電子機能性を利用した様々なソフトデバイスの模索研究が活発であるが、いずれのデバイスにおいても、その動作機構をはじめとした基礎的な知見があまりにも欠落していると言える。これは無機物(金属電極)との界面はもちろんのこと、より構造異方性の高い分子間界面の理解が全く不十分であり、適切な制御が行えていないためである。有機半導体デバイスの特性向上においては、薄膜中および異物質との界面における電荷注入・電荷輸送機構について深く知る必要がある。電荷注入機構に関しては、界面におけるエネルギー準位接合はもちろんのこと、注入を担う準位の波動関数の空間的広がりが重要な因子となる。また輸送機構については、波動関数の空間的広がりと集合体におけるその変調が再配向エネルギーに寄与し、ホッピング伝導の重要因子となる。また分子間の波動関数の重なりは、直接的にバンド伝導特性に資する。しかし有機分子薄膜においては構造異方性とその制御の難しさ、さらには分子固体特有の物理現象の理解が不足しており、このような観点での電子構造の詳細な議論は遅々として進んでいない。

本研究では、パイ共役分子群の特徴である弱い相互作用により発現する機能性を理解するために、物理吸着により変調を受ける有機金属界面電子構造について詳細に検討している。特に分子軌道の可視化から界面電子状態の軌道対称性と空間局在性の評価を行う。最近、角度分解紫外光電子分光(ARUPS)におけるバンド強度を波数空間でマッピングすることで、始状態波動関数の可視化を議論できることが指摘された[1]。この手法は我々のグループでも兼ねてから注目しており、分子配向の定量決定や解析手法の多重散乱理論によ

る発展と研究を進めてきている[2-4]。ARUPSにおけるバンド強度を波数空間でマッピングし、多重散乱理論によるシミュレーション結果と照らし合わせることで、分子配向の定量決定と波動関数分布の評価が行える。本研究では高分解能ARUPS測定によって、各エネルギー準位の2次元波数空間マップを測定し、特に物性に大きく寄与する最高占有準位(HOMO)軌道について、軌道対称性とその空間分布の視点から直接議論する。特に、単結晶基板表面における極性フタロシアニン分子の自己組織化構造膜を利用し、パイ電子雲が基板と接するときの電子準位と離れた時の準位について、それぞれエネルギー窓を利用することで光電子強度マップを描写し、吸着による波動関数の変調を捉えることを目的とする。特にCIAIフタロシアニン(CIAIPc)は、安定なフタロシアニン骨格によるパイ電子準位をHOMOバンドにもち、また分子内永久双極子により配向電気二重層の制御が可能である。そのため種々の有機デバイス(分子メモリ[5]、有機太陽電池、有機トランジスタ)としての応用が期待されている。

### 3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

Au(111)基板を弱い相互作用界面のモデル場として選定した。これまでの実験室UPS測定ならびに走査型トンネル顕微鏡(STM)測定による研究から、CIAIPc/Au(111)界面では、蒸着量と試料調整温度に依存した多様な吸着状態と電子構造をとることを見出している[5]。これまでに室温配向薄膜ならびに低温薄膜についてHOMOバンド由来の二つのスペクトルバンドの光電子強度分布の違いを見出している。今回は吸着による強度パターン変化を議論するために、同条件での詳細な基板バックグラウンドデータを取得した。

実験はBL10光電子分光ステーションで行った。まずAu(111)単結晶の清浄表面をArスパッタおよび赤外線加熱により導出した。基板結晶軸はSPALEED測定により確認した。その後297K、および120KにてARUPS測定を行った。基板結晶軸 $\Gamma$ K,  $\Gamma$ M方向について極角 $\theta$ (分析器スリット方向)およびフリップ角 $\phi$ の掃引を行った。励起光のエネルギーは40eVおよび180eVを用いた。

### 4. 実験結果と考察

図1は入射エネルギー40eV および 180eV にて測定した Au(111)表面 120K の ARUPS の結果である。対称点方向に対して角度分解測定したのち、30本のスペクトルデータから、それぞれフェルミエネルギー( $E_B=0.00\text{eV}$ )、束縛エネルギー( $E_B=0.77\text{eV}$ )にて光電子強度を2次元波数空間でプロットすることにより、電子構造の等エネルギー分布図を得た(図2)。

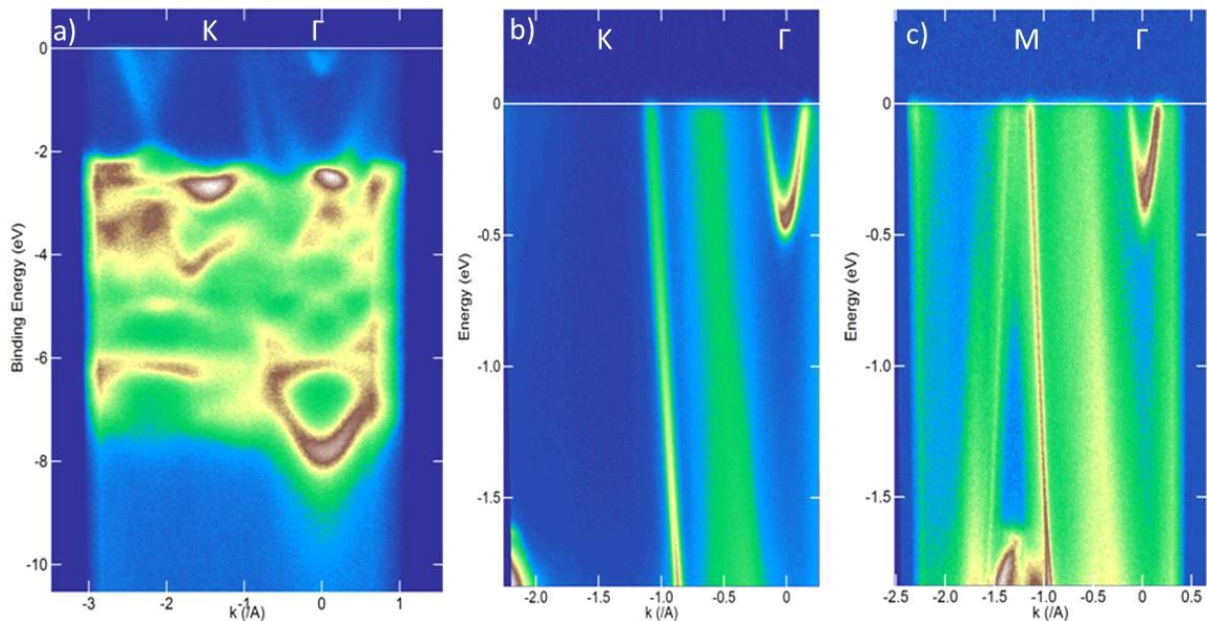


図1. Au(111)表面 120K の ARUPS の結果. a)  $h\nu=180\text{eV}$ , b)  $h\nu=40\text{eV}$ ( $\Gamma$ K 方向)、c)  $h\nu=40\text{eV}$ ( $\Gamma$ M 方向)

Au(111)では $\Gamma$ 点およびK点でギャップが開いていることが対称性からも良く見て取れる。本データの取得により、有機単分子層膜の微細な電子状態の変化について議論を行うことが可能となった。

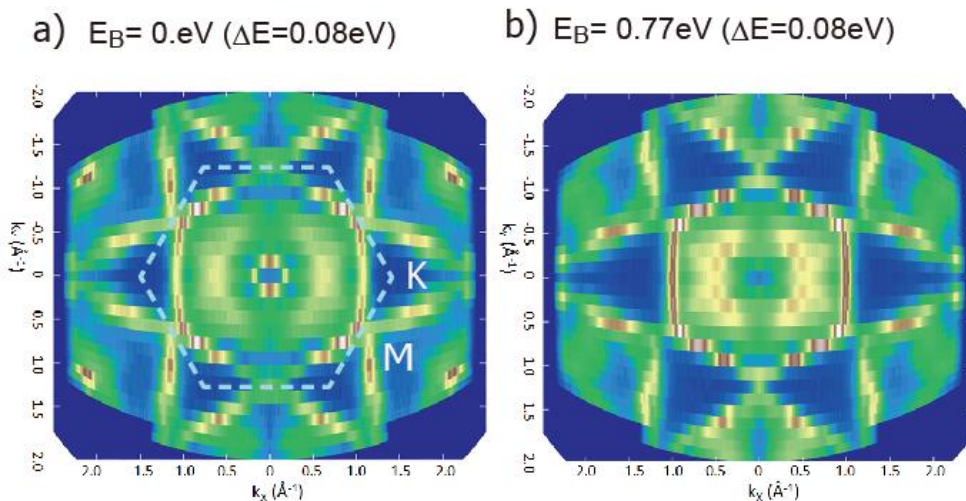


図 2. Au(111)清浄表面の ARUPS(120K)による二次元波数空間光電子強度マップ、a) フェルミ面、b) ClAlPc の HOMO バンドエネルギーに相当する領域の等エネルギー面マップ。入射エネルギーは 40eV(p 偏光)。強度マップにおけるエネルギー窓は 80meV。測定は 1/4 象限のみ行い、残りは鏡映操作である。

## 5. 今後の課題

理論計算による二次元波数空間マップとの比較、および界面電子状態の理論計算により、弱い相互作用によるバンド構造の変化、光電子散乱の寄与などを議論する。

## 6. 参考文献

- [1] P. Pusching et al., Science 326,(2009) 702
- [2] S. Hasegawa et al., Phys. Rev. B **48** (1993) 2596.
- [3] S. Kera et al., Chem. Phys. **323** (2006) 113.
- [4] S. Nagamatsu et al, e-J. Surf. Sci. Nanotech, **3**, (2005) 461.
- [5] Y.L. Huang et al., Small **8** (2012) 1423.

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

角度分解紫外光電子分光、最高占有準位、有機超薄膜

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい(2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2014年 12月)