

(様式第4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

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

解良聡、米澤恵一朗、黄玉立

Satoshi Kera、Kei-ichiro Yonezawa、Yuli Huang

千葉大学

Chiba University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

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特異な電子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構造について詳細に検討した。特に分子軌道の可視化から界面電子状態の空間的キャラクターの同定を行うことを目的とした。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し、典型的な有機半導体であるフタロシアニン分子薄膜の最高占有準位 (HOMO) 軌道の分布を直接測定することに初めて成功した。

(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 identify a special distribution of molecular orbital for interface states by means of a momentum view of orbital. From the intensity map of the photoelectron intensity in ARUPS experiments we successfully reconstructed the HOMO distribution for a typical organic semiconductor molecule, phthalocyanine.

2. 背景と研究目的：

情報化社会の発展、エネルギー問題の観点から、電子デバイスの軽量化・フレキシブル化など、既存の無機材料技術では極めて困難な要求が人類に突きつけられている。これに応答すべく、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的大小は、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する。特に分子軌道の可視化から界面電子状態の空間的キャラクターの同定を行う。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

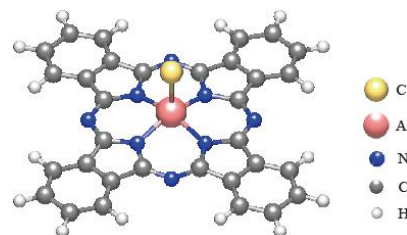


図 1. ClAlPc 化学構造

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、高効率に2次元波数空間マップを測定し、物性に大きく寄与する最高占有準位(HOMO)軌道の分布を直接測定する。特に、単結晶基板表面における極性フタロシア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フタロシアン(CIAIPc: 図1)は、安定なフタロシアン骨格によるパイ電子準位をHOMOバンドにもち、応用展開として分子内永久双極子の配向制御により界面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(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]。図2はHeI光源によるCIAIPc単分子層未満膜のUPSスペクトルを示す。室温ではHOMOバンドがA,Bに分裂して観測される。これは2種類の分子吸着に対応する(図2右)。低温ではバンドBが消失し、バンドAのみが残る(さらには新たにバンドCが現れるが詳細は不明)。今回はこの低温配向薄膜を作製し、バンドAの光電子強度分布に注視して測定した。

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の基板の上に、CIAIPc単分子膜を成膜した(蒸着レート0.03nm/min)。HOMOバンドの分裂状態を確認後、液体窒素にて120-150Kまで冷却しARUPS測定を行った。アジマス回転(ϕ)により基板結晶軸 Γ M方向に偏光電場ベクトルをセットし、試料 Γ X, Γ Y方向について極角 θ およびフリップ角 ϕ 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。

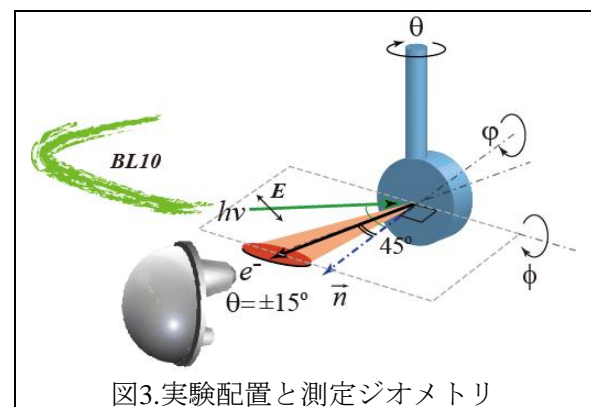
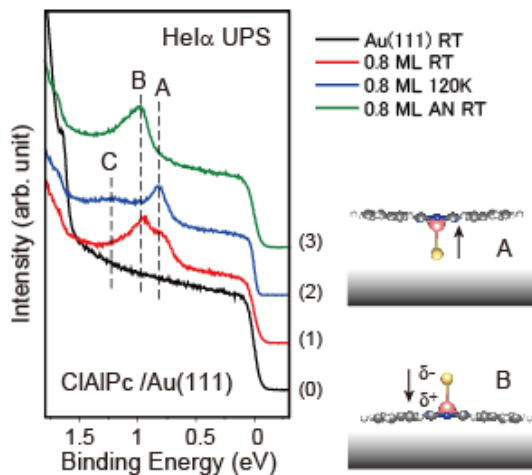


図 2. CIAIPc/Au(111)の HeI UPS と STM より確認された典型的な吸着配向の様子。垂直放出光電子のみを検出。

図3.実験配置と測定ジオメトリ

4. 実験結果と考察

図4に ClAlPc(0.8ML)/Au(111)の 140K における Γ M 方向の ARUPS 測定の結果を示す。Au(111)由来のショックレー表面準位が Γ 点近傍で強く観測されており、弱い物理吸着界面系であることを示唆している。高分解能スキャンからは、過去の報告例にある PTCDA/Au(111)と同様に分子吸着による表面準位の変調が生じていることが分かった (not shown)。一方、下向き吸着分子の HOMO バンドであるピーク A の強度は放出角度に依存して増減しており、 $\theta=30$ 度付近で最大強度を与える。またバンド C 付近の上向き分子の HOMO は消失し、強度分布は顕著な角度依存性が見られない。

Ref.1 にあるように、ある特定の条件下では光電子放出強度は各分子軌道のフーリエ変換図に近似的に対応し、軌道毎に特徴的なパターンを与える。図5に HOMO バンドからの光電子放出強度分布の理論計算の結果を示す。計算は孤立分子の密度汎関数法(B3LYP)により得られた分子軌道を元に、光電子ホールおよび周辺原子ポテンシャルによる多重散乱を考慮して計算した[4]。 a_{1u} 対称性(HOMO)に基づく光電子強度パターンが見て取れる。また図4と同様の測定を二次元波数空間に展開し、ピーク A 領域のエネルギー窓に対して、光電子強度パターンを作製したものを図6に示す。図は分子軌道の4回対称を考慮して、実験結果を複製し重ねている。

図6において最大強度を示す極角 θ は30度付近であり、またその分布幅も理論計算とよい一致が見られ、ピーク A は想定通り a_{1u} 対称性(HOMO)に帰属できる。しかし詳細なパターンとしてはやや4回対称の様子は見受けられるものの、完全に一致しているとは言いがたい。吸着構造として、下向き分子ではパイ軌道は基板から浮いており、近似として孤立分子系の波動関数で十分再現が可能と考えられる。不一致の要因としては、複数結晶ドメインの存在によるパターンの平均化や Au 基板からの光電子放出パターンの重ね合わせなどを検討する必要がある。

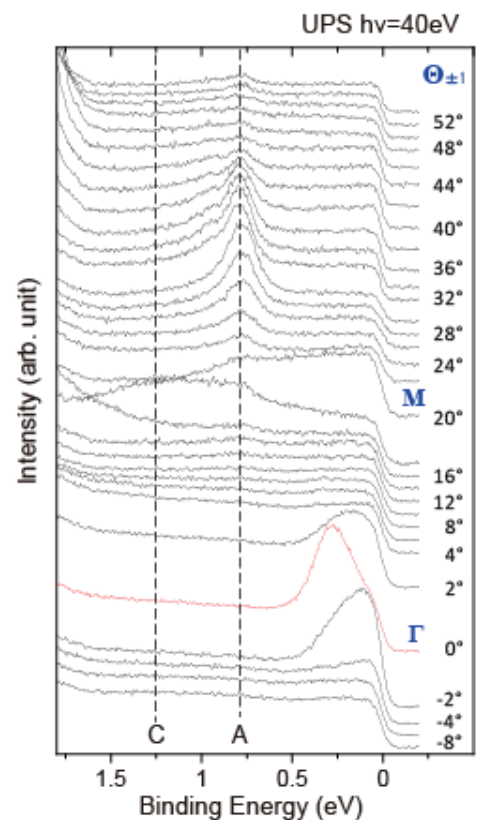


図4. ClAlPc/Au(111)の ARUPS 結果

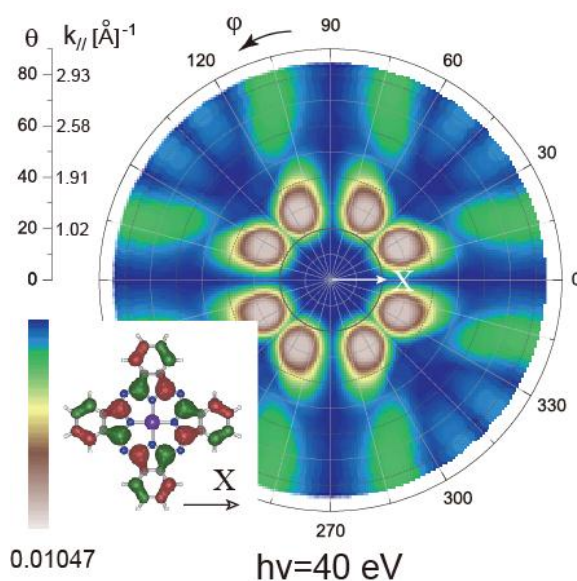


図5. HOMO(a_{1u})からの光電子放出強度分布の理論計算 (気相分子の多重散乱項を含む)

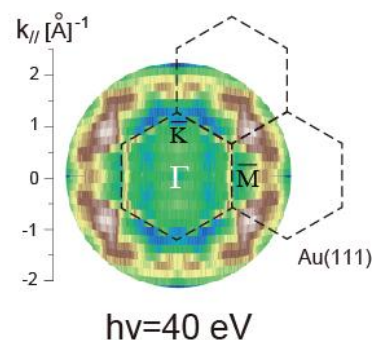


図6. ARUPSにより得られたピークAの強度分布

試料の降温に伴い、上向き吸着分子の HOMO バンド B が消失するが、今回の角度分布測定では、その要因は明らかとなっていない。現在、更なる解析を進めている。

5. 今後の課題：

特に二次元波数空間マップを中心として、データの解析を進める。また上向き吸着分子の HOMO バンド強度の減衰の要因について明らかにするために、室温相のピーク A,B が現れている系について同様の実験を行い、パイ軌道分布の形状の違いから分子基板相互作用について考察する。

基板との相互作用を議論する上では、表面準位形状変化についての解析も興味深いと言える。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 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] unpublished.

8. キーワード（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

物質に紫外線を照射することで価電子軌道の電子を励起放出し、その運動エネルギー分布を測定する。