

(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 IV

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

黄玉立、劉元、Tran Nhat Ahn、解良聡、
Yuli Huang、Yuan Liu、Tran Nhat Ahn、Satoshi Kera、

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を作製し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。本課題では室温相と低温相(120K)について二次元強度マップを広範囲で測定し、軌道分布について比較することに成功した。

(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 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, HOMO intensity maps of ClAlPc/Au(111) were obtained both at room temperature and low temperature (120K).

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。今回は高配向単分子膜の作製により、室温相ならびに低温相での詳細な二次元強度マップを取得した。

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CIAIPc単分子層膜を作製し、295Kおよび120KにてARUPS測定を行った。基板結晶軸 Γ K, Γ M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を用いた。

4. 実験結果と考察

図は入射エネルギー40eVにて測定したCIAIPc/Au(111)表面の295Kおよび120KにおけるARUPSの結果である。HOMOバンドの束縛エネルギー($E_B=0.77\text{eV}$)における光電子強度を2次元波数空間でプロットしたものである。Au(111)清浄表面では Γ 点およびK点でギャップが開いており、3回対称の電子状態が良く見て取れる。CIAIPc単分子膜では、最大強度を示す極角 θ は30度付近($k_{\parallel}=1.6\text{\AA}^{-1}$ 程度)であり、またその分布幅も理論計算とよい一致が見られ、トップバンドは想定通り a_{1u} 対称性(HOMO)に帰属できる。しかし、分子軌道の4回対称のパターンが歪んだ状態で見取れることから、複数の配向角で吸着した分子からの光電放出により、対称性の低下が起こっていると考える。走査プローブ顕微鏡の結果から複数の吸着分子配向のドメインが共存しており、これを示唆する結果である。一方、120Kの低温相になるとHOMOバンドの二次元パターンはややシャープさが増し、 Γ 点周辺の強度が著しく減少し、基板のパターンに類似していることが分かる。温度に応じて基板と分子の吸着距離が変化することが予想されるが、光電子散乱の寄与の増減を反映した結果が表れていると考えている。その他のエネルギー準位についても同様に二次元波数空間マップを作成し、電子状態の温度変化を議論する必要がある。

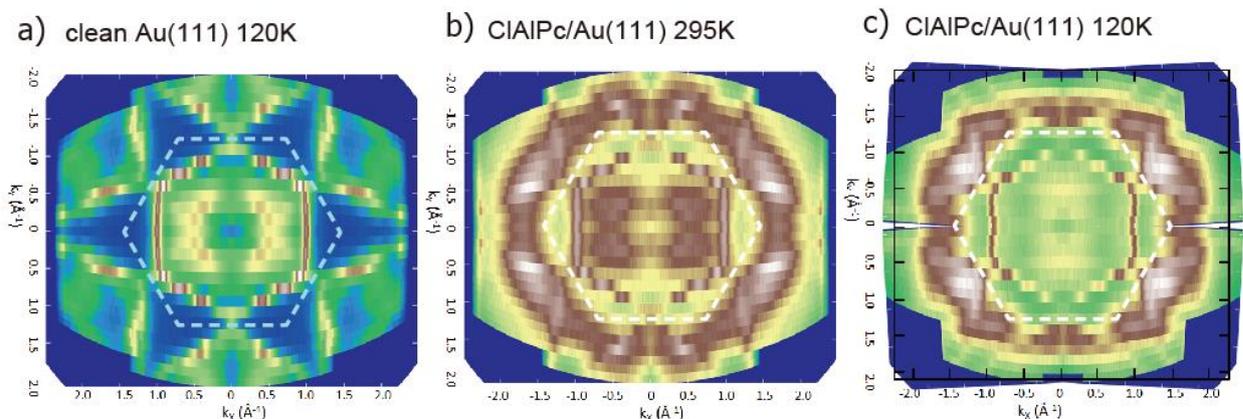


図1. ARUPSによる二次元波数空間光電子強度マップ、a) Au(111)清浄表面、b) 295KにおけるCIAIPc/Au(111)室温相表面、c) 120KにおけるCIAIPc/Au(111)低温相における結果。入射エネルギーは40eV(p偏光)。強度マップにおけるエネルギー窓は80meV。図は1/4象限のみ実測結果である。

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)