

(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 II

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

解良聡、黄玉立

Satoshi Kera、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。極性フタロシアニン分子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 (ARUPS) を行い、物性に大きく寄与する最高占有準位 (HOMO) 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構造の違いを検討した。

(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 spatial distribution of molecular orbital for HOMO states, which is considered as an important energy level for the device property, by means of a momentum view of orbital. The HOMO distribution was successfully reconstructed by the photoelectron angular distribution and its intensity in ARUPS experiments for the room temperature and low temperature phases of polar-Pc layer. We compare the electronic structure for two monolayer phases in detail.

2. 背景と研究目的：

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]。今回は室温配向薄膜を作製し、バンドA, Bの光電子強度分布の違い、および前回の低温測定結果との違い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、297KにてARUPS測定を行った。アジマス回転(ϕ)により基板結晶軸 Γ K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。

4. 実験結果と考察

図1にCIAIPc(0.8ML)/Au(111)の室温297Kおよび低温(110K)におけるARUPS測定の結果を示す。横軸は Γ K方向の光電子放出角度を波数に変換してある。低温相では0.8eV付近に観測される下向き吸着分子のHOMOバンドが顕著な角度依存性を示している。スペクトル強度は放出角度に依存して増減しており、 $\theta=32$ 度付近($k=1.6$)で最大強度を与える。室温相ではこれに加えて上向き分子のバンドが高エネルギー側(0.95eV)に観測され、同様の角度分布パターンを示しているが、最大強度が $k=1.8$ にシフトしていることがわかる。極大値の変化が基板との相互作用を反映したHOMOの波動関数分布の違いによるものかどうかについては、二次元波数空間強度分布から判断できると思われる。現在測定データの解析を進めている。また基板からの光電子強度が、室温相で強く観測されていることも見て取れる。低温相では上向き分子の吸着距離が短くなり、基板光電子の散乱効果に変化した結果として観測されたものと考えている。

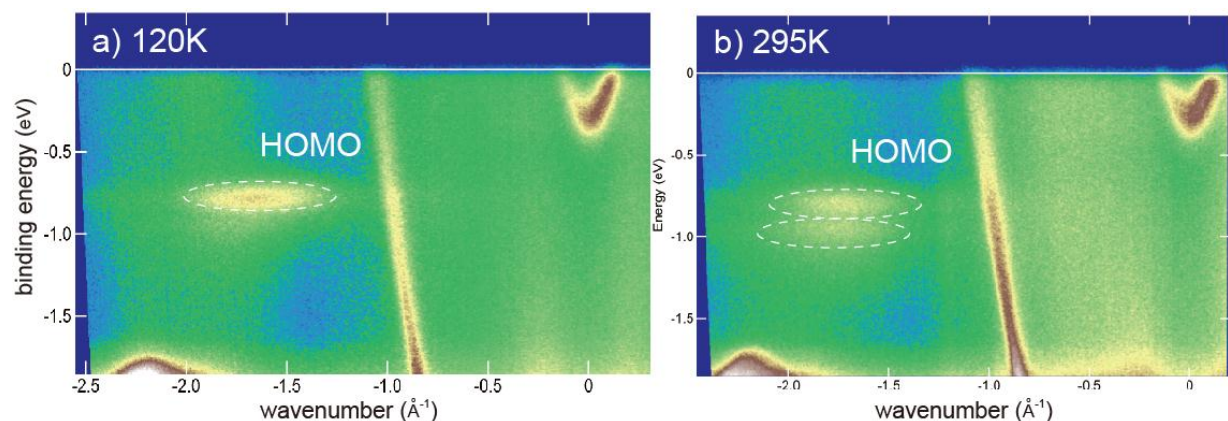


図1. CIAIPc/Au(111)のARUPS(Γ K方向)結果 a)120K, b) 295K.

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。今後は基板の光電子放出の寄与を定量的に解析するために、清浄 Au(111)表面のリファレンスデータが必要と言える。また高分解能 XPS 実験による内殻準位の知見も不可欠であろう。特に温度依存性と膜厚依存性の実験を検討している。

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] Y.L. Huang et al., Small (2012) in press.

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）