

フタロシアニン薄膜のナノスケール構造と非占有電子状態

(阪大院理)○山田 剛司、河北 徳明、渡辺 悠、加藤 浩之、宗像 利明

The correlation between nanoscale superstructures and unoccupied electronic states of phthalocyanine ultrathin films

(Osaka Univ.) ○T. Yamada, N. Kawakita, Y. Watanabe, H. S. Kato, and T. Munakata

【序】 有機薄膜の電子状態は、分子の吸着状態や構造と密接な関係があり、両者を切り離して議論することはできない。本研究では2光子光電子(2PPE)分光と走査トンネル顕微鏡(STM)を併用し、グラファイト表面上に蒸着した金属フタロシアニン薄膜を対象として、電子状態と対応するナノスケール構造との相関を議論した。2PPEでは、占有準位のみならず、非占有準位を非破壊・同時計測できる利点がある。本研究では、基板温度・分子蒸着量の制御や、フタロシアン中心金属の入れ替えにより、鏡像準位(Image potential State : IPS)や分子由来の非占有電子状態(LUMO+2)が構造変化を伴って変化することを捉えることができた。

【実験】 実験はすべて超高真空中(1×10^{-10} Torr 程度)で行った。2PPEの光源には波長可変・チタンサファイアレーザー(パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz)の第3高調波(4.13 eV - 4.64 eV)を用いた。静電半球型電子エネルギー分析器(VG-R3000)を使用して放出光電子のエネルギー測定ならびに角度分解測定を行った。基板には高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用い、加熱・清浄化した後に使用した。2PPEにおける分子蒸着量は仕事関数の変化量から見積もっている[1,2]。

【結果と考察】 膜厚 0.5 ML 程度の鉛フタロシアニン(PbPc)薄膜を作成し、励起波長 4.33 eV において温度依存 2PPE 測定を行った結果を Fig. 1 に示す。中間状態エネルギー $E_f + 3.0$ eV 付近には HOMO から LUMO+2 への共鳴励起が観測され、同 3.5~3.6 eV 付近には IPS が観測される[1]。IPS は基板のバンドギャップと鏡像ポテンシャルに支えられて形成される、量子化された表面非占有準位である。低温領域では HOPG 基板に由来する鏡像準位(IPS1, $E_f + 3.60$ eV)および、PbPc 単層膜に由来する鏡像準位(IPS2, $E_f + 3.50$ eV)が同時に観測されている。低温 STM 像では、格子定数約 1.4 nm の正方格子からなる超構造と、HOPG 基板が共存している様子が捉えられ、これは 2PPE において IPS1/IPS2 が同時に観測される事実とも整合している。さらに、Fig. 1 の 2PPE スペクトルでは、昇温とともに IPS ピークが高エネルギー側に一定の幅の裾(約 0.3 eV)をもって広がる様子が観測されている。

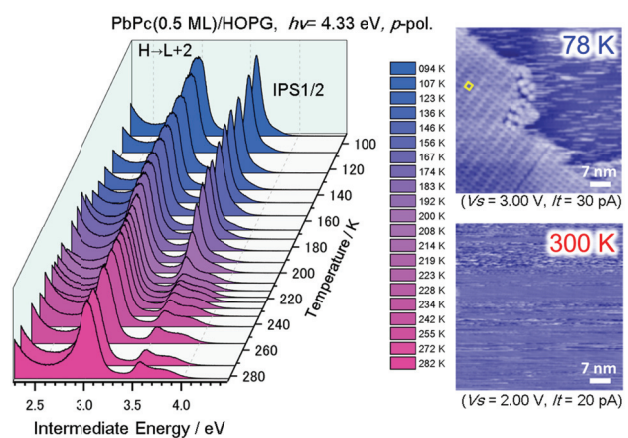


Fig. 1(左) PbPc(0.5 ML)/HOPG における基板温度依存 2PPE スペクトル。(右)同膜厚での STM 像の温度変化。低温(78 K)における黄色四角は PbPc 単位格子を表す。2PPE、STM とも、温度に対して可逆変化を取る。

IPS に励起された電子の振る舞いを空間的に理解するため、Fig.1 と同条件で作成した試料に対して角度分解 2PPE 測定を行った(Fig. 2)。低温において、HOPG 基板領域に存在する IPS1 は表面平行方向に自由電子的にふるまい、有効質量(m^*)がほぼ $1m_e$ 程度となる。一方、PbPc 膜上の IPS2 の有効質量は完全な 1ML 膜上にできた IPS の有効質量($m^* \sim 2m_e$) と近い値を取ることがわかった[2]。低温 STM 像からは、基板と単分子膜の領域がある程度の面積(\sim 数 100 nm)を維持しつつ、分離して存在していることがわかっていて、このため、角度分解 2PPE では、異なる曲率を持った分散曲線が分離して観測されたものと理解できる。

昇温に伴い、基板温度 200 K 前後を境として IPS2 の分散関係が明確に確認できなくなる。室温では基板の IPS1 の分散曲線が確認できるが、以下 2 点の特徴がある。①光電子放出角度 $\pm 15^\circ$ 内における分散曲線の内側領域にも光電子が検出される。これは表面上において、2 次元ガス状に分散している PbPc 分子の存在によって、IPS 電子の運動量が減少する方向に散乱されるためである。②散乱される IPS 電子のエネルギー値は一定の上限値を持つ。エネルギーの不安定化分を箱型粒子モデルで考察すると、概ね 1 nm より長い波長をもつ IPS 電子は安定に存在できないことがわかる。過去の報告においては、IPS が形成される領域の目安として、1 nm 以下の値が推定されている[3]。この値は本研究で得られた値と矛盾が無く、さらに STM で得られた格子定数約 1.4 nm と近い値を取っている。このように、IPS に励起された電子の散乱は分子の空間配置と対応しており、両者の相関が理解できる。2PPE ではマクロスケールで分光を行っているが、IPS を手掛かりにすることで STM では捉えきれない(例えば Fig.1、300 K における像)、ナノスケールの構造情報が得られたと考えることもできる。

続いて HOMO \rightarrow LUMO+2 の共鳴ピークに注目すると、低温測定時ではエネルギーの安定化(~ 0.15 eV 程度)が見られる。これは分子の凝集で分子間相互作用が働くようになり、エネルギー準位が安定化した結果である[1]。さらに、低温測定時には負の分散関係($m^* \sim -2m_e$)が得られている。HOMO の分散は観測されないため、負分散は純粋に LUMO+2 準位に由来するものである。低温でのみ分散が観測されるのは、分子の凝集に伴って最近接分子間距離が一律に定まり(約 1.4 nm)、分子由来の準位が非局在化したためである。 Γ 点付近では隣接分子と反結合的になる一方、ブリルアンゾーン端では結合的になるため、負分散を示すと考えられる。つまり、LUMO+2 は非占有 π 軌道であり、分子の両端で pz 軌道の位相が反転する配置を取る。また、LUMO+2 準位の有効質量は 1 層膜上の IPS2 と同程度の値を取る[2]。分子由来の軌道としては、 m^* はかなり小さな値を取っていることがわかる。分子間相互作用のみが原因であるとは考えにくく、基板を介した分子間相互作用の存在も考慮に入れる必要がある。

中心金属の鉛を銅に置き変えた銅フタロシアン(CuPc)を用いて一連の実験を行ったところ、Fig.1 で見られた IPS ピークのブロード化は起こらず、STM では基板と分子膜が完全に分離した像が観測された(被覆率 0.5 ML, 室温)。発表では CuPc の吸着構造と電子状態も参照しつつ比較・議論を行う予定である。

【参考文献】

- [1] R. Yamamoto, I. Yamamoto, M. Mikamori, T. Yamada, K. Miyakubo, T. Munakata, Surf. Sci. 605, 982 (2011).
- [2] R. Yamamoto, T. Yamada, M. Taguchi, K. Miyakubo, H. Kato, T. Munakata, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 9601 (2012).
- [3] R. Fischer, S. Schuppler, N. Fischer, Th. Fauster, W. Steinmann, Phys. Rev. Lett. 70, 645 (1993).

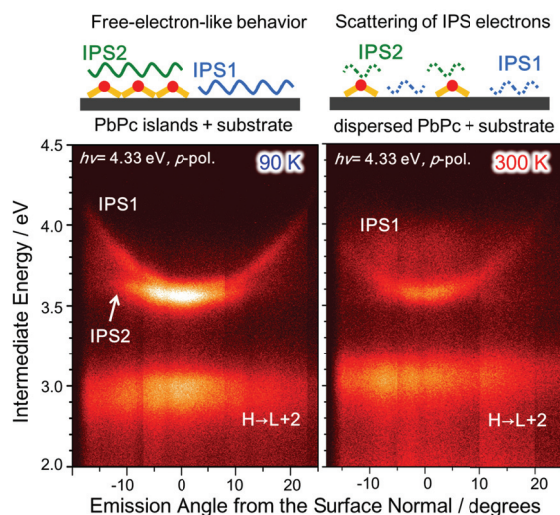


Fig. 2 PbPc (0.5 ML)/HOPG, (左)低温(90 K)および(右)室温(300 K)における角度分解 2PPE マッピング。(上)IPS 電子散乱の模式図。