

3B04

二次元超構造分子薄膜の構造秩序性に由来する電子状態

(分子科学研究所) ○山根 宏之、小杉 信博

Electronic structure induced by the structural ordering in two-dimensional superstructure molecular films

(Institute for Molecular Science) ○Hiroyuki Yamane, Nobuhiro Kosugi

【序】

有機 EL 素子や有機太陽電池などの有機エレクトロニクスの中核をなす有機半導体では、分子に緩く結合した π 電子とその分子間での重なりが分子集合体としての電子機能・物性に関与する。このような電子機能・物性は、エネルギーと運動量の関係である価電子バンドの分散関係や電子-格子相互作用により支配されており、実験的には角度分解光電子分光法 (ARPES) によって評価することができる [1]。また、最近では、分子の元素置換に基づく価電子バンド分散の精密測定による分子間相互作用の系統的評価も可能となっている [2]。

多環芳香族炭化水素 (PAH) は歴史的にも古くから研究されてきた有機半導体だが、最近ではグラフェンの分子ユニット (ナノグラフェン) としての新しい興味も持たれている。また、PAH 分子であるペリレンやコロネンは Au や Ag 単結晶表面上で超構造薄膜を形成することが知られている [3]。本研究では、以上の点に注目し、コロネン ($C_{24}H_{12}$) を出発点とした PAH 超構造薄膜の作製と ARPES による精密電子状態評価を行い、弱い相互作用系における二次元分子薄膜の界面相互作用と分子間相互作用に関する研究を進めた。

【実験】

実験は分子科学研究所 極端紫外光研究施設 (UVSOR-III) の高輝度 VUV・軟 X 線アンジュレータービームライン BL6U で行った。Ar⁺スパッタ ($I \sim 2 \mu\text{A}$) およびアニール処理 ($T \sim 700 \text{ K}$) によって得た Au(111)表面上に、単分子層程度のコロネン分子を真空蒸着 ($\leq 2 \text{ \AA}/\text{min}$) し、高感度低速電子線回折 (MCP-LEED) による構造評価を行った後、高分解能 ARPES 測定を行った。

【結果】

図 1(a)にコロネン/Au(111)界面の MCP-LEED 像 ($E = 60 \text{ eV}$) を示す。コロネン薄膜由来の LEED スポット (黒点) は Au(111)基板由来の LEED スポット (赤点) の 1/4 倍周期で現れている。このことから、コロネン/Au(111)界面では、図 1(b)の実空間モデルや図 1(c)の表面 Brillouin zone (SBZ) で示すような(4×4)超構造 (分子間距離 = 11.5 Å) を形成していることがわかる。

Au(111)表面とコロネン(4×4)/Au(111)界面の ARPES 測定より得た $k_{\text{TK}} = 0.7 \sim 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ (図 1(c)参照) 領域の価電子バンド図を図 2(a),(b)に示す。Au(111)表面 (図 2(a)) では、Au 5d バンドと sp バンドの分散が観測されている。この Au(111)表面上にコロネン(4×4)超構造薄膜を作製すると (図 2(b))、コロネンの最高被占軌道 (HOMO, $E_b = 1.6 \text{ eV}$) に加えて、放物線状の分散を示す界面準位 I, II を $E_b = 0 \sim 0.4 \text{ eV}$ (I), $1.7 \sim 2.4 \text{ eV}$ (II)において観測した (白点線)。

Au(111)表面では、 $\bar{\Gamma}$ 点近傍で放物線状の分散を示すShockley準位が現れることがよく知られており、今回観測した界面準位Iの分散曲率はAu(111)表面のShockley準位の分散曲率とほぼ等しい。これより、界面準位Iはコロネン(4×4)超構造薄膜によるAu(111)表面での周期性や対称性の変調を反映した電子状態であり、その分散曲率からコロネン/Au(111)の界面相互作用は非常に弱いことが分かった。一方、界面準位IIはコロネン(4×4)超構造薄膜の表面ポテンシャルによって形成されたTamm準位であると考えられる。

次にHOMOのピークエネルギーに注目すると、HOMOはコロネン(4×4)超構造のSBZに従った周期性 ($\pi/b \sim 0.27 \text{ \AA}^{-1}$) で非常に弱く分散している ($\Delta E_b \sim 35 \text{ meV}$)。このようなHOMOの分散は、 $\bar{\Gamma}$ - \bar{K} 方向でのみ観測され、 $\bar{\Gamma}$ - \bar{M} 方向では観測されないことがわかった。このような分子面内方向での π バンド分散は、分子-基板間の軌道混成が強い界面において、基板電子を介した分子間バンド分散として観測されてきた [4]。今回のような弱い相互作用界面において分子面内 π バンド分散を観測したのは初めてのケースであり、その成因解明には、系統的な実験研究と高精度バンド計算による解釈が必要である。現在は、分子サイズの異なる他のPAH分子を用い、弱い相互作用系の二次元分子薄膜における界面相互作用と分子間相互作用に関する系統的研究を進めている。

講演では、以上の結果の詳細について議論を行う予定である。

- [1] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008), and references therein.
- [2] H. Yamane and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 086602 (2013).
- [3] C. Seidel, R. Ellerbrake, L. Gross, and H. Fuchs, *Phys. Rev. B* **64**, 195418 (2001).
- [4] H. Yamane *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 165436 (2007); M. Wieβner *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 1514 (2013).

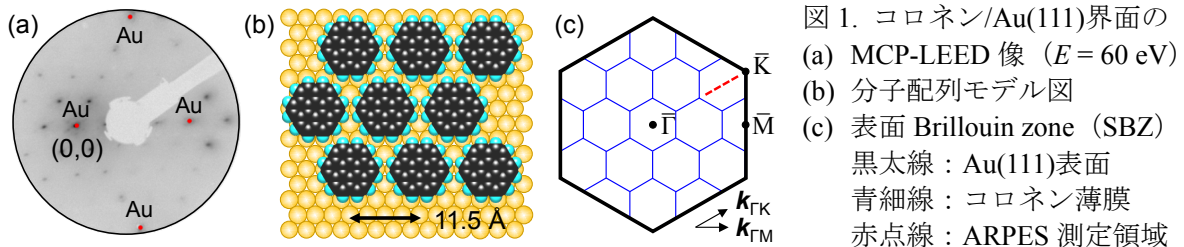


図1. コロネン/Au(111)界面の
 (a) MCP-LEED 像 ($E = 60 \text{ eV}$)
 (b) 分子配列モデル図
 (c) 表面 Brillouin zone (SBZ)
 黒太線: Au(111)表面
 青細線: コロネン薄膜
 赤点線: ARPES 測定領域

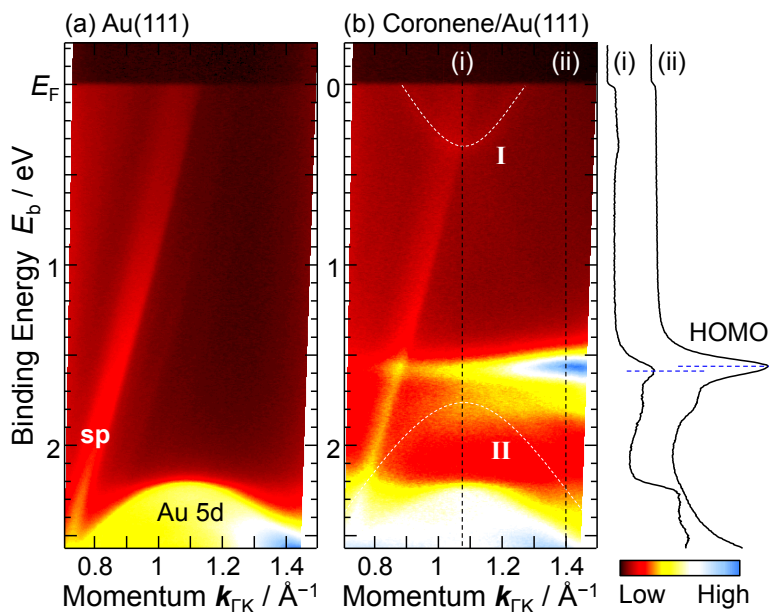
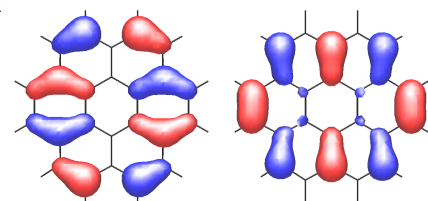


図2. ARPES 測定 ($h\nu = 45 \text{ eV}$)
 より得られた (a)Au(111)表面と
 (b)コロネン(4×4)/Au(111)界面
 の価電子バンド図 ($T = 15 \text{ K}$)
 および $k_{\Gamma K} = 1.08 \text{ \AA}^{-1}$, 1.40 \AA^{-1}
 のラインプロファイル (=ARPES
 スペクトル)。ARPES 測定した
 k 領域は図 1(c)の SBZ に赤点線
 で示している。



コロネンの HOMO 電子密度