

熱誘起原子脱離現象により明らかになる 有機/金属界面電子状態への分子構造の影響

The impact of molecular structure to electronic structure
at the organic/metal interface by thermal induced atomic desorption

○米澤 恵一郎¹、井岡 雄以¹、田子 達寛¹、山根 宏之²、小杉 信博²、吉田 弘幸¹、
解良 聡^{1,2} (1. 千葉大院融合、2. 分子研)

○K. Yonezawa¹, Y. Ioka¹, T. Tago¹, H. Yamane², N. Kosugi²,
H. Yoshida¹, S. Kera^{1,2} (Chiba Univ.¹, IMS²)

E-mail: k.yonezawa@chiba-u.jp

[序論]

有機分子半導体は分子骨格によりその電子状態、結晶構造等を制御することが可能であり、分子設計の多様性から多くの可能性を秘めた電子材料である。特に有機半導体/金属界面での電子状態、界面構造を分子骨格設計により制御できる可能性があることは大変に興味深い。今回我々は、フタロシアニン分子中の配位元素に結合する塩素が、界面での電子状態や構造にどのような影響を与えるのかを調べるために、錫フタロシアニン(SnPc)の中心元素に塩素を2つ結合させたジクロロ錫フタロシアニン(SnCl_2Pc) (Fig.1(a))と金属界面での電子状態を紫外光電子分光(UPS)、準安定励起原子分光(MAES)、X線光電子分光(XPS)の各種光電子分光を用いて詳細に調べた。また、この試料において熱誘起原子脱離現象を用いて塩素を解離脱着させたときに界面電子状態の変化を追跡することで界面における吸着ダイナミクスやエネルギー準位接合に果たす役割を明らかにした。

[実験]

基板として用いたAg(111)、Cu(111)の清浄表面は Ar^+ スパッタとアニールを数サイクル行なうことで得た。超高真空中で SnCl_2Pc 分子を蒸着し、配向単分子層膜を作製した。蒸着時の基板の温度は室温である。作製した膜に対してアニール処理を施し、任意の界面構造を作製した。UPS, MAES測定は千葉大学の装置を用いて行った。XPS測定は、分子科学研究所 UVSOR 施設の BL6U ラインと、中国蘇州大学 FUNSOM 施設の単色化 XPS 装置を用いて行なった。また同様に作製した SnPc 膜と比較を行った。

[結果・考察]

まず始めに熱誘起原子脱離現象について説明する。Fig. 1(b)に SnCl_2Pc (単層膜)/Ag(111)の、200℃でアニール処理前後のCl 2pのXPS結果を示す。アニール前(青)では、2p軌道のスピン分裂に由来する2つのピークが198eVおよび199.5eV付近に観測される。各ピークに着目するとそ

れぞれ 2 つの状態（点線、実線）が存在しており、 SnCl_2Pc 分子中に存在する 2 つの Cl 原子が Ag 側と真空側でわずかに結合エネルギーが異なっていることを示唆している。XPS による元素組成解析の結果、アニール前の SnCl_2Pc 単層膜では分子中に 2 つの Cl 原子が存在していることが分かる。一方、アニール後のスペクトル（赤）では Cl の状態は完全に消失し、 $\text{SnCl}_2\text{Pc}/\text{Ag}(111)$ 界面から塩素が脱離したことを示している。しかしその他の内殻準位に顕著な変化は生じておらず、UPS による価電子帯状態密度および仕事関数変化、MAES による分子軌道分布の検証から、アニール処理により SnCl_2Pc 分子は $\text{Ag}(111)$ 上で SnPc 分子へと変化したことがわかる（以後これを a- SnPc とする）。塩素の脱離した a- $\text{SnPc}/\text{Ag}(111)$ の電子状態は $\text{SnPc}/\text{Ag}(111)$ のものとほぼ一致しており、 $\text{Cu}(111)$ 上でもアニール処理を行なうことにより同様の現象が起こっていることを見出している。

そこで我々は、各々のフタロシアニン/基板界面で Cl 原子の有無が電子状態に与える影響を検討した。Fig.1(c)に各々の基板上での Cl 原子の脱離前後での電子状態変化の UPS 結果を示す。まず Cl 脱離前は、 $\text{Ag}(111)$ 上、 $\text{Cu}(111)$ 上、ともに金属基板との相互作用により界面電荷移動準位(L')を形成していることがわかる。これは SnCl_2Pc 分子のように嵩高い立体構造を持つ分子においても LUMO への電荷移動が生じたことを示している。一方、アニールにより $\text{Ag}(111)$ 上では Cl 原子が脱離することで最高占有分子軌道(HOMO: H')の束縛エネルギーは明確に大きくなるのに対し、 L' の束縛エネルギーはほぼ変化しない。しかし、 $\text{Cu}(111)$ 上では Cl 原子の脱離により H' 、 L' ともに束縛エネルギーは小さくなっていることが分かる。このように Sn に結合する Cl 原子は $\text{Ag}(111)$ 上、 $\text{Cu}(111)$ 上で各界面電子状態に対して異なる影響を与えることが分かった。本講演では、分子の化学構造・吸着界面構造と電子状態の相関を詳細に検討し、分子・金属界面におけるエネルギー準位接合機構の起源について議論する。

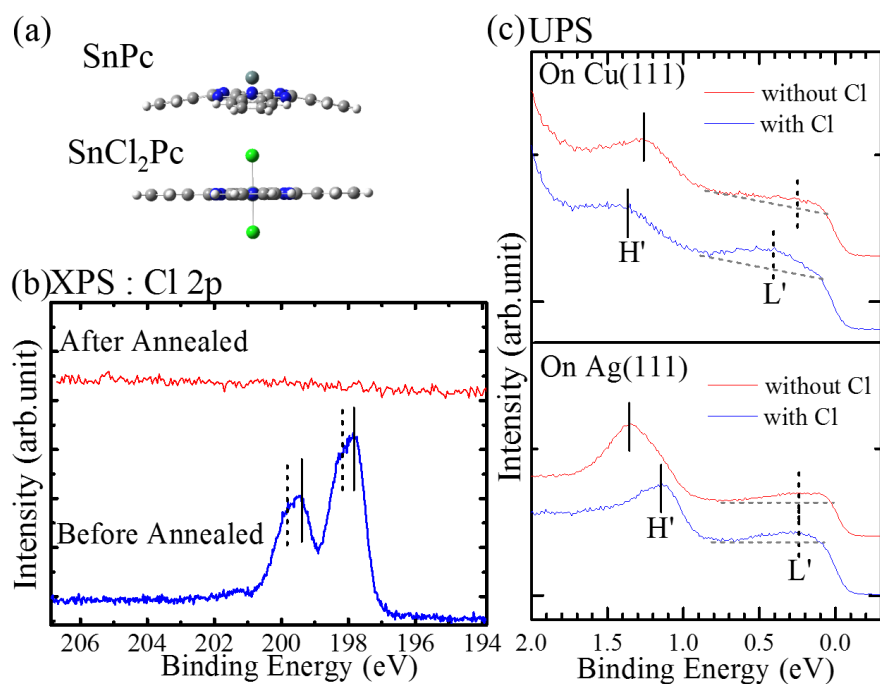


Fig. 1 (a): SnPc 、 SnCl_2Pc 分子の分子骨格構造。
 (b): SnCl_2Pc 単層膜/ $\text{Ag}(111)$ における $\text{Cl}2p$ 領域の XPS スペクトル
 (c): SnCl_2Pc 単層膜/ $\text{Ag}(111)$ （下図）および $\text{Cu}(111)$ （上図）の UPS スペクトル。Cl 原子の有無（ SnCl_2Pc および a- SnPc ）による電子状態変化