

Au(111)上ジベンゾペンタセン単分子層の電子状態

(東大院・総合¹, 横国大・工²)○鈴木 敦¹, 佐藤博史¹, 伊藤佑次朗¹, 青木 優¹, 首藤健一², 増田 茂¹

Electronic structure of dibenzopentacene monolayer on Au(111)

(Univ. of Tokyo¹, Yokohama National Univ.²)○Atsushi Suzuki¹, Hirofumi Sato¹, Yujiro Ito¹, Masaru Aoki¹, Ken-ichi Shudo², Shigeru Masuda¹

【序】

ペンタセンなどの有機半導体はソフトマテリアルの典型であり、その特性から基礎物性のみならず、有機太陽電池や有機 EL などデバイスへの応用研究が盛んに行われている。有機半導体結晶は弱い van der Waals 相互作用によって形成しており、分子間で緩く結合した HOMO(最高被占軌道)や LUMO(最低空軌道)等の π 軌道が電気伝導に関与する。また、これらの π 軌道は有機-金属界面における電荷注入においても重要な役割を果たす。このような電荷輸送機構に決定的な影響を与える有機薄膜の電子構造を調べる上で、電子分光は直接的かつ有効的な手法である。本研究では、Au(111)基板上に作製したジベンゾペンタセン(DBP)超薄膜を取り上げ、紫外光電子分光(UPS), 準安定原子電子分光(MAES), 第一原理計算(DFT)を適用し、単分子層における電子状態を明らかにすることを目的とした。DBP は移動度が高く、金属添加により超伝導を示すことが知られている[1]。なお、MAES は試料最外層の価電子状態を選択的に観測できる特徴をもつ[2]。

【実験】

実験には超高真空電子分光装置(base pressure: 1.0×10^{-10} Torr)を用いた[3]。UPS, MAES のプローブには He I 共鳴線($h\nu = 21.22$ eV), He^{*}(2^3S , 19.82 eV)をそれぞれ用いた。Au(111)基板は Ar⁺スパッタリングと電子衝撃加熱(~ 900 K)により清浄化し、オージェ電子分光で評価した。DBP 超薄膜は、室温の基板に蒸着速度 $0.1 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下で真空蒸着し、水晶振動子により膜厚を制御した。試料の冷却にはクライオスタットを用いた。孤立分子・イオンの電子状態や振動状態は C_{2h} 対称を仮定して計算した。

【結果と考察】

Fig. 1 に Au(111)基板上に作製した DBP 薄膜の MAES スペクトルを示す。横軸は基板のフェルミ準位(E_F)を基準とした結合エネルギー(E_B)、縦軸は放出電子強度を示す。スペクトルの右側の数値は DBP 膜厚を示す。単分子層以降において、He^{*}(2^3S)はペニングイオン化(PD)で脱励起し、DBP 分子軌道由来のバンドが観測された[4]。注目すべき点は、C₆H₆/Pd(110)[5]のような遷移金属上芳香族化合物の単分子層とは対照的に、今回

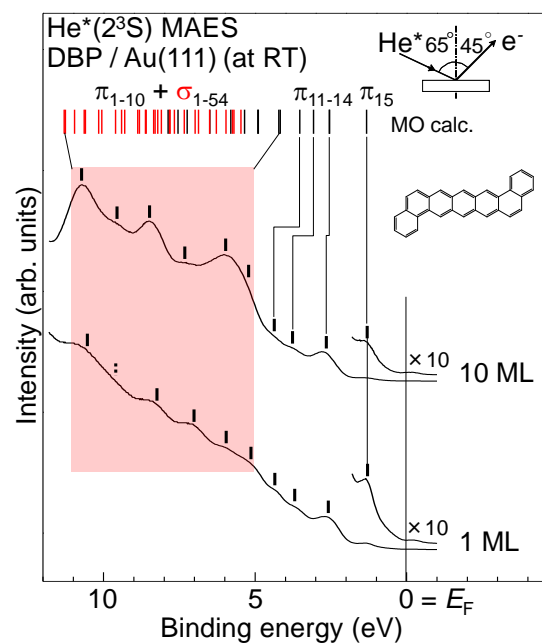


Fig. 1. DBP/Au(111)の MAES スペクトル

の系では RI 過程が抑制され、PI 過程が支配的に起こったことである。その理由として以下のことが考えられる。(1)分子が基板に物理吸着する。(2)分子-基板間の距離が長い。(3)分子-基板間の軌道混成がほぼない。これらの理由は、一層目から多分子層にかけてバンドシフトがほとんどないことから明らかである。また、 $\pi_{13, 14}$ バンドの強度で規格化を行ったところ、多分子層のスペクトルで σ バンドが強調された。He*は単分子層で π 軌道と、多分子層で σ 軌道と優先的に相互作用することから、単分子層では分子が基板に平行に吸着していること、多分子層では分子が傾いて吸着していることがわかる[6]。

単分子層形成過程の UPS スペクトルにおいて HOMO バンドの高 E_B 側に微細構造が観測された。Fig. 2 に単分子層の HOMO バンドの UPS スペクトル(o)とピークフィッティングの結果を示す。均質な単分子層を得るため、測定試料には 1 ML 薄膜を 370 K で 6 h アニールしたものを用いた。また、温度によるスペクトルのブロードニングを抑えるため、基板温度 55 K まで冷却して測定を行った。これらの操作を行うことで、単分子層の HOMO バンドでのみ、微細構造を明瞭に観測することができた。一方、異なった環境にある分子の状態を反映する多分子層や、Au 5d バンドとの重なりやホール寿命が影響する単分子層の HOMO 以外のバンドでは、このような微細構造は観測されなかった。横軸は HOMO バンドのピークを 0 とした。図中の破線は Voigt 関数(Gauss 関数と Lorentz 関数の畳みこみ)、実線は破線を足し合わせたものである。HOMO バンドはほぼ等間隔の 3 成分に分離され、フィッティングカーブによりよく再現される。各成分のエネルギー間隔は~160 meV となった。これは気相ペンタセンの UPS で観測される HOMO バンドの微細構造のエネルギー(167 meV)[7]に近く、光イオン化後に生成した DBP⁺イオンの CC 伸縮振動に帰属される。これは孤立した DBP⁺イオンの MO 計算による振動解析によっても確かめられた。

発表では、第一原理計算で得られた Au(111)基板上 DBP 単分子層の電子構造と実験結果との比較も行う。

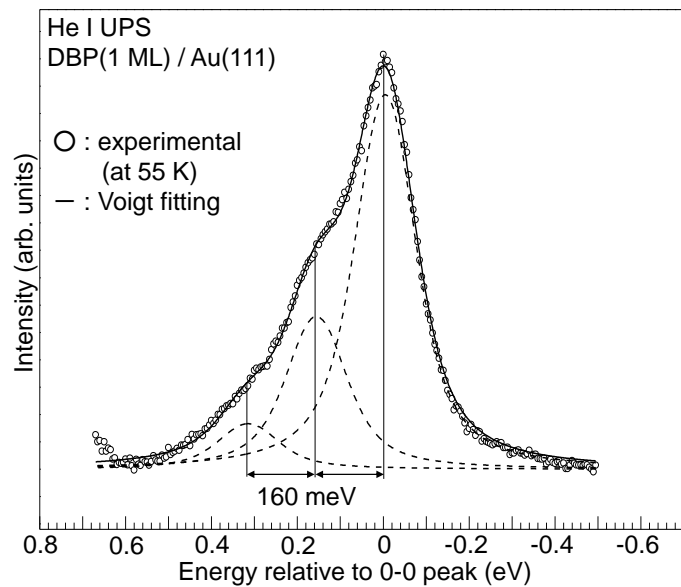


Fig. 2. DBP/Au(111)の UPS スペクトル

文献

- [1] M. Xue et al. *Sci. Rep.* **2**, 1 (2012).
- [2] Y. Harada et al. *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [3] M. Aoki et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).
- [4] B. Mahns et al. *Phys. Rev.* **B 86**, 035209 (2012).
- [5] J. Yoshinobu et al. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3942 (1997).
- [6] Y. Harada et al. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2269 (1984).
- [7] H. Yamane et al. *Phys. Rev.* **B 72**, 153412 (2005).