

1P064

3d 遷移金属フタロシアニン薄膜の非占有電子状態

(佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター)

○山本 勇, 渡辺 隼太, 東 純平, 今村 真幸, 高橋 和敏, 鎌田 雅夫

Unoccupied electronic states of 3d-transition metal phthalocyanine thin films

(Synchrotron Light Application Center, Saga University)

OI. Yamamoto, H. Watanabe, J. Azuma, M. Imamura, K. Takahashi, M. Kamada

【序論】

金属フタロシアニン(MPc)類は、中心金属の違いによって多様な光学的性質や伝導性、磁性を示し、色素やセンサー、有機半導体材料など様々な応用分野で利用されている。このような多様な物性を解き明かすために、これまで多くの電子状態研究がなされてきた。特に、占有電子状態については、光電子分光法による研究が盛んに行われ、多くの知見が得られている。一方で、非占有電子状態については、高エネルギー分解能かつ波数分解できる測定手法が限られ、得られている情報が少ないのが現状である。本研究では、中心金属および擬ポルフィリン環に由来する非占有電子状態を明らかにするために、3d 遷移金属フタロシアニンである MnPc, ZnPc および中心金属を持たない H₂Pc の単分子層膜について、角度分解 2 光子光電子分光(AR2PPE)測定を行うとともに、DFT 計算も行った。

【実験】

実験は、九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)の佐賀大学ビームライン BL13 で行った。AR2PPE 測定には、パルス幅~200 fs の Ti:Sapphire レーザー(COHERENT, Chameleon)を光源とし、その第 3 高調波($h\nu=3.72-4.89$ eV)を用いた。光電子の検出器には、エネルギー分解能 1.5 meV の静電半球型アナライザー(MBS, A-1)を用い、角度分解能は 0.8 deg に設定した。基板には、分子との相互作用が十分小さいと期待される高配向性熱分解グラファイト(HOPG, SPI-1 grade)を用い、大気中で劈開後、超高真空中で 673 K、24 h の加熱クリーニングを行うことにより、清浄表面を得た。試料の各フタロシアニンは昇華精製されたものを用い、真空蒸着(蒸着速度~0.1 nm/min)により各フタロシアニン薄膜を作製し、その後、473 K、1 h の加熱処理を行うことで、均一な薄膜を得た。単分子層膜に相当する蒸着量は、仕事関数および鏡像準位の蒸着量依存性から決定した。実験は、全て室温で行った。

【結果と考察】

Fig.1(a)に HOPG 基板と各フタロシアニン単分子層膜の AR2PPE スペクトルを示す。横軸は、フェルミ準位を基準とした終状態エネルギーである。全ての試料で鏡像準位(IPS)と分子由来の複数ピーク構造(H_n, L_n)が観測された。シャープな IPS が観測されたことから均一な単分子膜を作製できていることが確認できる。また基板の IPS とのエネルギー差は、仕事関数変化と良く一致した。分子

由来の占有電子状態(H_n)と非占有電子状態(L_n)の判別は、入射光子エネルギー依存性を調べることで行った。2PPE では、占有・非占有電子状態に由来するスペクトル構造は、入射光子エネルギー($h\nu$)を変えて測定すると、それぞれ $2\Delta h\nu$ と $\Delta h\nu$ でシフトする。観測された全てのピークは、このようなシフトを示した。この結果から作成したエネルギーダイアグラムを Fig.1(b)に示す。

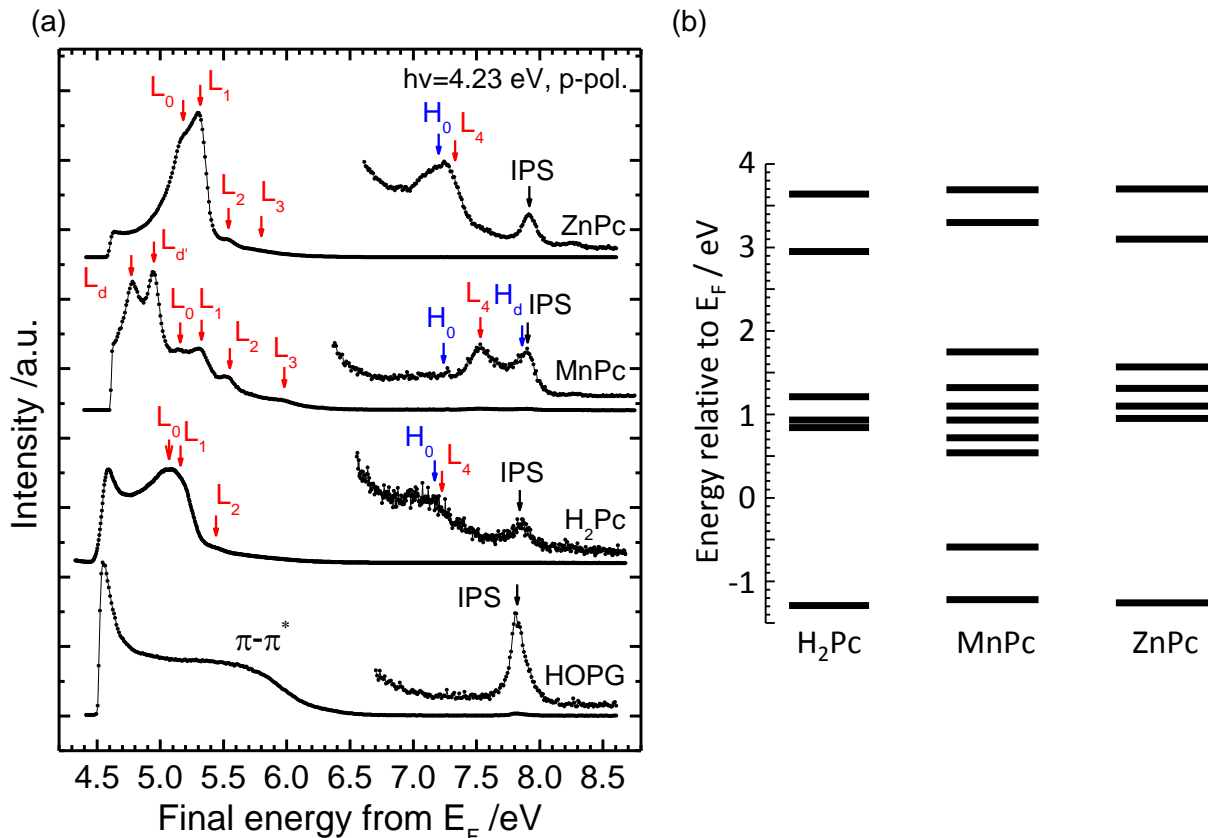


Fig.1 (a) HOPG および各フタロシアニン単分子層膜の AR2PPE スペクトル
(b) 各フタロシアニン単分子層膜のエネルギーダイアグラム

占有電子状態のエネルギー位置は、同時に行った UPS 測定の結果と良い一致をした。また、Grobosch らの報告[1]と同様に、各フタロシアニン薄膜で擬ポルフィリン環に由来する H_0 が観測され、MnPc 薄膜については、Mn3d 軌道に由来する H_d が観測された。

一方で、非占有電子状態については、各フタロシアニン薄膜で L_0-L_4 がほぼ同じエネルギー位置に観測されたことから、これは擬ポルフィリン環に由来する非占有電子状態であると考えられる。また MnPc 薄膜では、 L_d および L_d' が低エネルギー側に観測され、これは Mn3d 軌道が関与する非占有電子状態であることが示唆された。

また DFT 計算の結果との比較を行い、各フタロシアニンの LUMO と LUMO+1 の縮退が解けている可能性を見出し、それぞれ分裂幅が異なることがわかった。講演では、これら DFT の計算結果や入射光子エネルギー依存性の結果も併せて、中心金属が非占有電子状態に与える影響について議論する。

[1] M. Grobosch *et al.*, *Org. Electronics* 11 (2010) 1483.