

電子分光と第一原理計算によるペンタセン-金属界面の電子構造解析

東大院総合

○梶本尚士, 伊藤佑次朗, 小坂谷貴典, 青木優, 増田茂

Electronic structure of pentacene-metal interface studied by UPS, MAES, and first-principles calculation

○Takashi Kajimoto, Yujiro Ito, Takanori Koitaya, Masaru Aoki, Shigeru Masuda
Graduate school of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】

Pentacene is a typical p-type semiconductor for organic electronics with high carrier mobility. The interaction between pentacene and metal surfaces has been intensively investigated both experimentally and theoretically, however, the details of the electronic structures at organic-metal interfaces are not fully understood. In this study, we investigated electronic properties of pentacene on Au(111) and Cu(111) by ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS), metastable atom electron spectroscopy (MAES), and first-principles calculation using density functional theory (DFT). For pentacene on Cu(111), a chemisorption-induced state in the HOMO-LUMO gap was clearly observed in the UPS and MAES spectra. This state originates from orbital hybridization between the pentacene LUMO and Cu 3d by the DFT calculation. Pentacene is chemisorbed on Cu(111), whereas pentacene is physisorbed on Au(111).

【序】

近年, 有機半導体を用いた電子デバイスの開発が進んでいる. 有機半導体は従来のシリコンを中心とした無機半導体に比べ, 軽量性や柔軟性に優れている. 電子デバイスに応用可能な有機半導体の一つとして, ペンタセン($C_{22}H_{14}$)が挙げられる. ペンタセンはシンプルな構造でありながら高いキャリア移動度を持つ物質として, これまで多くの研究がなされてきた[1]. 有機デバイスの電流-電圧特性は有機分子の金属基板フェルミ準位近傍の電子状態や吸着構造に大きな影響を受ける. 金属表面における吸着ペンタセンに関する先行研究の間[2,3]にはいくつかの相違があり, 統一的な理解は未だに得られていない. この相違は, 各研究で実験および計算条件が異なることが原因であると考えられる. 従って, 同じ条件のもとで系統的に研究を行うことが非常に重要である.

本研究ではペンタセン/Au(111)およびペンタセン/Cu(111)界面の電子状態を紫外光電子分光(UPS), 準安定原子電子分光(MAES)[4]および第一原理計算を用いて明らかにすることを目的とした.

【方法】

実験は超高真空装置電子分光装置(base pressure : 6.0×10^{-11} Torr)[5]を用いて行った. UPS と MAES の励起源として He I α 共鳴線($h\nu=21.22$ eV)と He*(2^3S)原子をそれぞれ用いた. Au(111)基板と Cu(111)基板は Ar⁺スパッタリングと電子衝撃加熱を繰り返し行うことで清浄化した. 清浄面はオージェ電子分光(AES)と低速電子回折(LEED)によって評価した. また, 第一原理計算には計算プログラム STATE(Simulation Tool for Atomic Technology)[6]を用いた.

【結果・考察】

Fig. 1 に Cu(111) 基板に蒸着したペンタセンの膜厚依存の UPS, 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表している. 参考に気相ペンタセンの UPS によるエネルギー準位も示した [7]. UPS スペクトルでは膜厚の増加と共に基板由来のバンドが弱くなり, ペンタセン MO 由来のバンドが現れた. 単分子層 (2.4 Å) 以下で E_F 近傍に界面由来の電子状態が観測された. 第一原理計算により, このピークはペンタセンの部分的に占有された LUMO に帰属される. 第 2 層目の形成 (2.8 Å) により HOMO 由来のバンドが高 E_B 側にシフトした. これは終状態の違いを反映していると考えられる. ペンタセン単層膜の MAES では He* 原子は主に共鳴イオン化とオージェ中和によって脱励起し, ブロードなスペクトル形状になっている. また, E_F 近傍にペンタセン-Cu(111) 間相互作用由来の電子状態が観測された. 一方, 2 層目以降のペンタセン上では主にペニングイオン化によって脱励起が起こる [4]. これは 1 層目のペンタセンが金属的な電子状態であるのに対して, 2 層目以降のペンタセンはバルクと似た電子状態であるということを示しており, 走査トンネル電子分光 (STS) による先行研究 [8] と一致している.

一方, Au(111) 基板上においてペンタセンは物理吸着し, 1 層目から絶縁体的電子状態になっていることが明らかになった. 講演では第一原理計算の詳細も併せて発表する.

【参考文献】

- [1] K. Hummer *et al.* *Phys. Rev.* **B72**, 205205 (2005).
- [2] T. Suzuki *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4342 (2003).
- [3] N. Koch *et al.* *Adv. Mater.* **19**, 112 (2007).
- [4] Y. Harada *et al.*, S. Masuda, and H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [5] M. Aoki *et al.* *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).
- [6] Y. Morikawa, *Phys. Rev.* **B51**, 14802 (1995).
- [7] P. A. Clark *et al.* *Helv. Chem. Acta.* **55**, 1415 (1972).
- [8] J. A. Smerdon *et al.* *Phys. Rev.* **B84**, 165436 (2011).

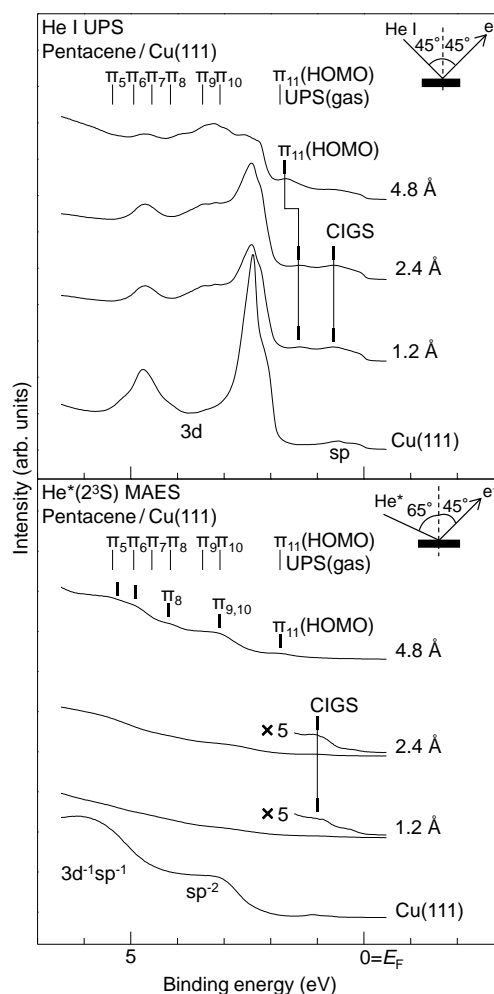


Fig. 1. Coverage-dependent He I UPS and He*(2^3S) MAES spectra of pentacene films on Cu(111). The ionization energies of gaseous molecules determined by UPS are also shown.