

## UPS, MAES及び第一原理計算による金属基板上ピセン薄膜の価電子構造解析

<sup>1</sup>東大院総合, <sup>2</sup>横国大院工

○磯野晃輔<sup>1</sup>, 樋口貴史<sup>1</sup>, 小坂谷貴典<sup>1</sup>, 青木優<sup>1</sup>, 首藤健一<sup>2</sup>, 増田茂<sup>1</sup>

### Valence electronic structure of picene thin films on metal substrates studied by UPS, MAES, and first-principles calculation

○Kosuke Isono<sup>1</sup>, Takafumi Higuchi<sup>1</sup>, Takanori Koitaya<sup>1</sup>, Masaru Aoki<sup>1</sup>, Ken-ichi shudo<sup>2</sup>, Shigeru Masuda<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Art and Sciences, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> Graduate school of Engineering, Yokohama National University, Japan

#### 【Abstract】

Picene (C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>) is a potential organic semiconductor due to a high carrier mobility (~5 cm<sup>2</sup>/Vs) and chemical stability. The electronic properties at picene/metal interface play an important role in charge transport, however, the details have been scarcely investigated both experimentally and theoretically. In this study, the electronic structure of picene thin films on Au(111) and Cu(111) was investigated by UPS, MAES, and first-principles calculation. The MAES spectrum of picene monolayer on Cu(111) shows a weak band near the Fermi level, which is assigned to the chemisorption-induced gap state (CIGS) by the first-principles calculation. At multilayer coverage, the HOMO and HOMO-1 bands in the UPS spectra split into three peaks, reflecting structural transition of picene thin film during growth.

#### 【序】

ピセン(C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>)は高いキャリア移動度を持ち、化学的に安定であることから[1], ペンタセンに代わる有機エレクトロニクス材料として注目を集めている. 有機エレクトロニクスにおける電荷注入障壁は、有機—金属界面における分子吸着構造と電子状態に大きな影響を受ける. 電極としては Au と Cu がよく用いられるため、走査型トンネル顕微鏡(STM)等を用いて Au(111)[2]および Cu(111)[3]表面上におけるピセンの吸着構造についての研究が行われている. しかし金属表面におけるピセンの吸着構造と電子状態の相関についての研究は未だ十分に行われておらず、未解明な部分が多い.

そこで本研究では、ピセン/Au(111)及びピセン/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)及び第一原理計算を用いて明らかにすることを目指した.

#### 【方法 (実験・理論)】

実験は超高真空電子分光装置(base pressure: 6.0×10<sup>-11</sup> Torr)[4]を用いて行った. UPS と MAES の励起源としては、He Iα 共鳴線(hν = 21.22 eV)および He\*(2<sup>3</sup>S)原子を用いた. また、第一原理計算には平面波基底の密度汎関数法に基づく計算プログラム「STATE」[5]を用いた. Au(111)基板, Cu(111)基板は Ar<sup>+</sup>スパッタリングと電子衝撃加熱を繰り返し行い、清浄化した. 清浄面はオージェ電子分光(AES)及び低速電子回折(LEED)によって評価した.

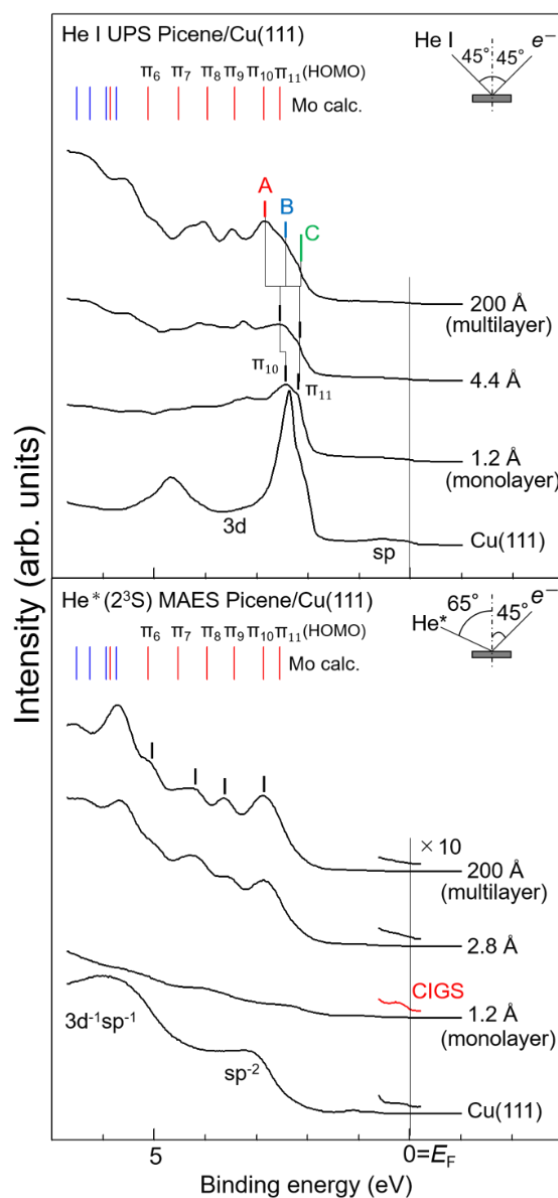
## 【結果と考察】

Fig. 1にCu(111)基板に蒸着したピセンの膜厚依存の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である. 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, ピセン分子軌道由来のバンドが現れた. このバンドの相対強度および結合エネルギー間隔は, 多結晶金[1], グラファイト[6]上ピセンの UPS と一致する. 多分子層形成時(200Å)に, HOMO( $\pi_{11}$ ), HOMO-1( $\pi_{10}$ )由来のバンドが3つの状態 A, B, Cに変化した. この電子状態変化は, 主にピセンが結晶性の高い構造に変化したことによる,  $\pi$ 軌道のバンド形成に起因すると考えられる. Cu(111)基板の MAES では, He\*原子は主に共鳴イオン化およびオージェ中和(RI+AN)過程によって脱励起する. 単分子層(1.2 Å)のピセンにおいても He\*原子は主に RI+AN 過程によって脱励起するが, 一部の He\*原子はペニングイオン化で脱励起し, 単分子層以下で  $E_F$  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 Cu 基板とピセン分子の相互作用によって形成された化学吸着誘起準位(CIGS)に帰属される. これらの結果は, 吸着ピセンと Cu 基板間の電子的相互作用により, 単分子層のピセンが金属的な電子状態となっていることを示している.

一方, Au(111)基板におけるピセンは, 基板との相互作用が弱く, 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. 当日は第一原理計算の結果も併せて発表する.

## 【参考文献】

- [1] Q.Xin et al. *Phys.Rev.Lett.* **108**, 226401 (2012).
- [2] Y. Hasegawa et al. *J. Phys. Chem.* **C120**, 21536 (2016).
- [3] C. Zhou et al. *Chin. J. Chem. Phys.* **30**, 29 (2017).
- [4] M. Aoki et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).
- [5] Y. Morikawa. *Phys. Rev.*, **B51**, 14802 (1995).
- [6] Y. Liu et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **195**, 287 (2014).



**Fig. 1.** He I UPS and He\* ( $2^3S$ ) MAES spectra of picene films on Cu(111) as a function of film thickness.