

3A01

## UPS, MAES及び第一原理計算によるCu(111)上ピセン結晶性薄膜の電子構造

<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>

### Electronic structure of picene crystalline films on Cu(111) 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 Arts 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 (3.2 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) 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 Cu(111) was investigated by UPS, MAES, and first-principles calculation. At multilayer coverage, the HOMO band in the UPS spectra split into two peaks, reflecting the structural transition to a crystalline phase during film growth. The MAES spectrum of picene multilayer on Cu(111) shows that the  $\pi$  bands are stronger than the  $\sigma$  bands, which enables us to clarify all the  $\pi$  states (from HOMO  $\pi_{11}$  to  $\pi_1$ ).

#### 【序】

ピセン(C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>, Fig. 1)は高いキャリア移動度(電界効果移動度: 3.2 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)を持つ有機半導体分子であり, 化学的に安定であることから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[1]. 有機デバイスにおける電荷注入特性は, 有機分子と金属電極界面における吸着構造と電子状態に大きな影響を受ける. また, 多分子層有機分子の分子配向は分子間の相互作用に影響し, 電界効果移動度にも影響を与える. Cu(111)上ピセン薄膜については, 走査型トンネル顕微鏡(STM)等を用いた単分子層の吸着構造(分子配向や2次元周期構造)の研究は行われているが[2], 吸着構造と電子状態の相関や多分子層における分子配向の研究は未だ十分に行われておらず, 未解明な点が多い.

そこで本研究では, ピセン/Cu(111)界面の電子状態及び吸着構造, 多分子層における分子配向を紫外光電子分光(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.

#### 【実験・計算】

実験は超高真空電子分光装置(base pressure: 6.0×10<sup>-11</sup> Torr)[3]を用いて行った. UPSとMAESの励起源としては, He I 共鳴線( $h\nu = 21.22$  eV)およびHe\*(2<sup>3</sup>S)準安定原子を用いた. 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. ピセンの蒸着は真空蒸着によって行い, 膜厚は水晶振動子膜厚計で制御した. 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」[4]を用いた.

## 【結果と考察】

Fig. 1 に Cu(111) 基板に蒸着したピセン多分子層(200Å)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. 各バンドの帰属はピセン孤立分子の分子軌道計算により行った(Fig. 1 のダイアグラムで赤線が  $\pi$  軌道, 青線が  $\sigma$  軌道を表す). バンドの相対強度およびバンド間のエネルギー間隔は, HOMO-1 以下のバンドで Au(poly)[1], グラファイト[5] 上ピセンの UPS スペクトルとほぼ一致する. MAES スペクトルではピセン分子面の上下に広がる  $\pi$  軌道由来のバンドが強調されて観測された. これはピセン分子が, 最外層では分子面を基板に対して平行に配向していると推測される.

Fig. 2 にピセン/Cu(111)の UPS スペクトルを示す. 多分子層で HOMO( $\pi_{11}$ )由来のバンドが 2 つの状態 X, Y に変化した. ピセン結晶の第一原理計算(Fig. 2 の右上)において HOMO バンドの状態密度が広がっていることから, この変化は結晶性の高い薄膜が形成され, 分子間  $\pi-\pi$  相互作用の増大に起因すると考えられる.

以上の結果より, Cu 基板上ピセン薄膜多分子層は, 分子間の相互作用が優勢に働くことで分子配向が変化し, 最外層ではピセン分子面が基板に対して平行な結晶性薄膜に近づくことが今回初めて明らかになった.

当日はピセン単分子層の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] C. Zhou et al., *Chin. J. Chem. Phys.*, **30**, 29 (2017).
- [3] M. Aoki et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **156**, 383 (2007).
- [4] Y. Morikawa, *Phys. Rev.*, **B51**, 14802 (1995).
- [5] Y. Liu et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **195**, 287 (2014).

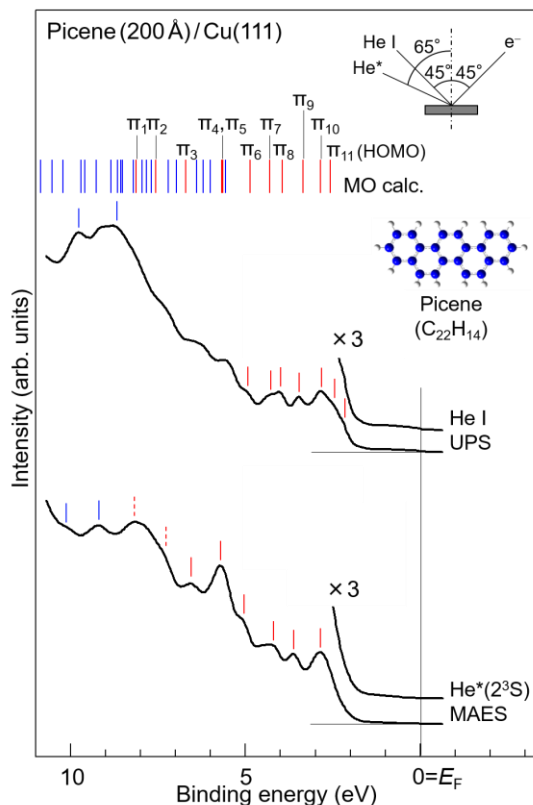


Fig. 1. He I UPS and He\* ( $2^3S$ ) MAES spectra of picene multilayer on Cu(111).

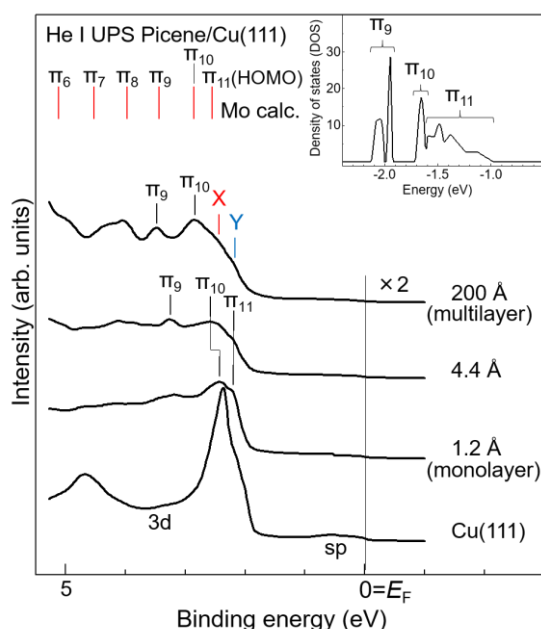


Fig. 2. He I UPS spectra of picene films on Cu(111) as a function of film thickness.