

## コマ型フタロシアニンの集合状態に依存した電子状態変化

### The evolution of electronic structure of SnCl<sub>2</sub>Pc depending on the aggregation state

千葉大<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>、総研大<sup>3</sup>、Jena 大<sup>4</sup> ○沼田千堯<sup>1</sup>、米澤恵一郎<sup>2</sup>、上羽貴大<sup>2,3</sup>、田子達寛<sup>1</sup>、Christian Zwick<sup>4</sup>、Matthias Meissner<sup>2</sup>、山根宏之<sup>2,3</sup>、小杉信博<sup>2,3</sup>、Roman Forker<sup>4</sup>、Torsten Fritz<sup>4</sup>、

吉田弘幸<sup>1</sup>、解良聡<sup>1,2,3</sup>

Chiba Univ.<sup>1</sup>, Institute for Molecular Science<sup>2</sup>, SOKENDAI<sup>3</sup>, Jena Univ.<sup>4</sup> °Chiaki Numata<sup>1</sup>, Keiichirou Yonezawa<sup>2</sup>, Takahiro Ueba<sup>2,3</sup>, Tatsuhiro Tago<sup>1</sup>, Christian Zwick<sup>4</sup>, Matthias Meissner<sup>2</sup>, Hiroyuki Yamane<sup>2,3</sup>, Nobuhiro Kosugi<sup>2,3</sup>, Roman Forker<sup>4</sup>, Torsten Fritz<sup>4</sup>, Hiroyuki Yoshida<sup>1</sup>, and Satoshi Kera<sup>1,2,3</sup>

E-mail: c.numata@chiba-u.jp

有機半導体の性能を考える上で、分子間相互作用の電荷移動機構へ与える影響は無視できない。二塩化錫フタロシアニン(SnCl<sub>2</sub>Pc)は、Pc 環から Cl 原子が張り出したコマ型の構造を持つ。その特徴的な構造を持つことで現れる単分子層膜での特異な集合状態と電子状態の相関について、我々は研究を行っている。前回、Cl 原子の立体障害が SnCl<sub>2</sub>Pc と SnPc 単層膜の凝集状態に与える影響について報告した[1]。今回は加熱による SnCl<sub>2</sub>Pc 単層膜の構造と電子状態変化を低速電子線回折(LEED)、紫外光電子分光法(UPS)、X 線光電子分光法(XPS)、準安定励起原子電子分光法(MAES)を用いて考察した。実験には、加熱清浄化した SiC 上グラフェン基板、SiC 上グラファイト基板および高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に、SnCl<sub>2</sub>Pc 単層膜を真空蒸着して作製した。

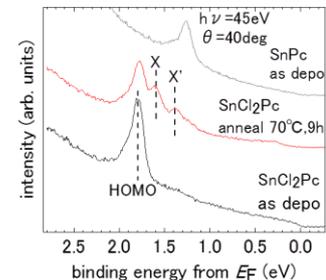


Fig.1 UPS spectra of SnCl<sub>2</sub>Pc and SnPc (MLE) on HOPG

加熱による UPS の変化を Fig.1 に示す。70°C 加熱では、分子の HOMO 由来ピーク( $E_b = 1.8$  eV)の強度が減少し、それに伴って  $E_b = 1.2-1.7$  eV に新たな構造 X、X'が観測された。XPS 測定による Sn4d 軌道由来ピークより、Cl 脱離による SnPc 形成は確認できなかった。そのため新たな構造はイオン化ポテンシャルの低い吸着状態の分子 HOMO に起因するものと考えられる。また MAES の結果は加熱により、Cl 原子への電荷分布を多く持つ分子軌道由来のピーク強度が増加することがわかった。さらに LEED によると、加熱により単位格子の面積が 2 倍以上に増加することがわかった(Fig.2, Table.1)。

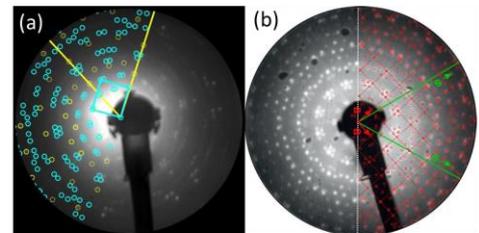


Fig.2 Annealing dependence of LEED images (a) as depo film on graphene at 53.5 eV, (b) annealed film on graphite at 37.6 eV

Table.1 Unit cell parameter of SnCl<sub>2</sub>Pc (MLE) on Gr/SiC obtained by LEED spot

	$ \vec{a}_1 $ (Å)	$ \vec{a}_2 $ (Å)	$\angle( \vec{a}_1 ,  \vec{a}_2 )$
as depo	13.6	14.5	90.4°
annealed	21.8	21.8	90.3°

以上より (1) 加熱によって、フタロシアニン環が基板に対してより平行配向に近づき、分子間の距離が広がる・(2) それによって電子求引性の Cl 原子がより真空側へ張り出す、という集合状態変化が推定される(Fig.2)。分子の配向に関する情報は光電子放出強度の角度依存性にも表れる。講演では、2次元角度分解 UPS の結果を踏まえて種々の分子配向と電子状態変化を考察する。[1] 沼田千堯 他, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会要旨(2017)。