

In/Si (111) 表面上の金属フタロシアニン超薄膜の成長と電子物性 Growth and electronic properties of metal-phthalocyanine ultrathin films on In/Si(111)

京大院理 ○八田 振一郎, 松原 燦, 奥山 弘, 有賀 哲也

Kyoto Univ. ○Shinichiro Hatta, Akira Matsubara, Hiroshi Okuyama, Tetsuya Aruga

E-mail: hatta@kuchem.kyoto-u.ac.jp

フタロシアニン (H_2Pc) および金属フタロシアニン (MPc) は有機太陽電池などに用いられる代表的な有機半導体材料の一つである。その熱的安定性から真空蒸着が可能で、金属基板上での薄膜の成長過程や界面電子状態の理解を目指し、単分子レベルから薄膜まで広範囲で盛んに研究されている[1]。また、中心金属が遷移金属の場合、 d 電子と π 電子の相互作用が磁気抵抗効果などの物性の理解や制御の重要な要素となる。結晶表面への MPc 分子の吸着や薄膜成長においても、平面的な分子の構造を考慮すると、界面での相互作用により d 電子と π 電子の電子状態が互いに影響し合って変化することが予想される。系統的に中心金属を変えることや H_2Pc と比較することは、このように複雑な界面の形成機構や電子構造、基板を介した分子-分子間相互作用の起源の理解のための有力な手がかりとなる。ただし、吸着構造が大きく変わらないことが前提となる。

本研究ではバルク金属結晶の表面ではなく、Si(111)基板上に作成した In 超薄膜 (2 原子層) を基板とした。この基板上で H_2Pc および MPc ($M=Fe, Co, Cu$) の単分子層はすべて同じ超構造を形成し、ほぼ正方形の 2 次元単位胞に一つの分子が平面的に配置した吸着構造をとる。また、In 超薄膜の金属的な電子状態は Si のギャップ中を大きく分散しており[2]、吸着分子の電子状態とは異なる特徴をもつ。そのため角度分解光電子分光法 (ARPES) 法により、 H_2Pc および各 MPc について分子第一層に特有の電子状態をはっきりと同定できた。このうち H_2Pc とよく似た電子状態を示したのは $CuPc$ であった。界面特有の電子状態のエネルギーはほぼ一致しており、厚膜のときの配位子 HOMO (π 電子軌道) より 0.5-0.7 eV 高い。 H_2Pc と $CuPc$ はサブモノレイヤー領域での吸着状態にも共通する特徴があることから、 $CuPc$ の d 電子は In との結合に寄与していないように見える。一方、 $FePc$ と $CoPc$ では d 電子 (d_{yz}, d_{xz}) に由来する界面状態がそれぞれ厚膜と比べて高エネルギー側にシフトし、一方で π 電子の変化は小さい。すなわち、分子面外に伸びる d 軌道が In との結合に関与していることが示された。特に $FePc$ についてはスペクトルの膜厚変化の解析から d 電子と π 電子の混成が示唆され、 $CoPc$ と比べても強い分子-金属間の相互作用があると考えられる。さらに、 $FePc$ と $CoPc$ では相対的に強い分子-分子間相互作用があることも、低被覆率または室温での分子結晶の成長の観察から確認された。発表では仕事関数変化や In 超薄膜の電気伝導度変化の測定結果についても紹介し、界面電子状態との関係について考察する。

[1] J. M. Gottfried, Surface Science Report **70**, 259 (2015).

[2] K. Uchida et al., Phys. Rev. B **87**, 165433 (2013).