

金属フタロシアニン/In 超薄膜の界面電子状態における 3d 金属イオンの効果

Effects of 3d metal ions on electronic states at the interface between
metal-phthalocyanine and In ultrathin films

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

金属フタロシアニン (MPc) は、フタロシアニン配位子と中心金属イオンからなる平面的な構造をもつ分子であり、可視光域に強い吸収をもつ特性から太陽電池にも用いられる有機半導体材料の一つである。金属基板上での薄膜の成長過程や電子的な性質についても盛んに研究されている[1]。特に単分子層では配位子の π 電子系と中心金属の電子/スピン、さらに基板の表面状態という 3 つの電子系の相互作用が特異な界面状態を形成する可能性があり、興味深い。

本研究では、Si(111)基板上に作成した In 超薄膜 (2 原子層) を金属基板として用いた。この超薄膜は 2 次元自由電子的な表面状態をもち、In(001)によく似た正方格子に近い表面原子配置を持つ[2]。3d 金属 Fe、Co、Ni および Cu を中心金属イオンとする MPc はこの基板上で同じ 2 次元単位格子の単分子層を形成する。これらの単分子層および多層膜の電子状態を光電子分光法 (PES) により測定し、界面特有の電子構造、特に 3d 電子の役割に注目して解析を行った。なお、この 4 つの MPc の d 軌道の電子配置には、FePc と CoPc では d_{xz} および d_{yz} 軌道の対称性を有する e_g 分子軌道に不対電子があり、NiPc ではこの e_g 軌道が閉じて、CuPc では d_{xy} 軌道に対応する b_{1g} 軌道が不対電子をもつ、という違いがある。さらに、これらに近いエネルギーに配位子の π 電子から構成される a_{1u} 軌道がある。孤立分子における a_{1u} 軌道のエネルギーは中心金属による変化は小さいが、d 軌道の寄与が大きい分子軌道は d 電子の増加とともに相対的に高束縛エネルギー側にシフトする。本研究においても多層膜の MPc の電子状態はこの傾向と対応していた。

MPc 単分子層の電子構造はフェルミレベルに近い価電子領域の特徴によって二つに分けられた。NiPc と CuPc では、フェルミレベルの下 1.0 eV 付近に単分子層特有の電子状態が観測された。同様の界面状態が H₂Pc でも観測されたことから、3d 軌道由来ではないと考えられる。一方、FePc と CoPc ではそれぞれフェルミレベルの下 0.5 eV、1.3 eV に鋭い分散のないピークが観測された。多層膜との比較からこれらは e_g 軌道由来の状態であり、分子に局在した状態であると考えられる。一方、仕事関数変化は、FePc と CoPc の単分子層形成によって増加もしくはほとんど変化せず、基板-分子間で顕著な電荷再配置が生じていることを示唆している。講演では、界面状態の中心金属による違いが、単分子層の 2 次元結晶の形成過程に顕著な違いをもたらしていることについても報告する。

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

[2] T. Shirasawa *et al.*, Physical Review B **99**, 100502 (2019).