

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03491

研究課題名(和文) 角度分解光電子分光法を用いた金属超薄膜と有機分子の界面電子状態の精密研究

研究課題名(英文) Photoelectron spectroscopy study of electronic states at interface between thin metal and organic molecule films

研究代表者

八田 振一郎(Hatta, Shinichiro)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：70420396

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、In超薄膜上に吸着した単層の金属フタロシアニン(MPc; M=Fe, Co, Ni and Cu)について角度分解光電子分光測定を行った。FePcとCoPcについて、分子面外に広がる3d軌道由来の界面電子状態を発見した。また、低速電子回折によって、FePcとCoPcではその他のフタロシアニンよりも強い分子間引力が作用して、単分子層が自己組織化していることが分かった。このことから、中心金属の電子配置が有機/界面の電子的な相互作用や単分子層の秩序化に重要な役割を果たすことが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機分子を利用した電子・光デバイスなどの実用化が進んでいる一方で、まだ微視的に理解が進んでいないため制御が困難とされているのが有機/金属界面の電子構造および電子物性である。本研究の成果は、共役分子に配位した金属イオンの電子構造が金属表面との相互作用において重要な役割を果たすことを明らかにした。このことは光応答を支配する共役電子系を維持したまま界面の電子構造を変える実例の一つとなった。さらに、有機/金属界面におけるキャリア輸送特性の改善に向けた指針を提供するものとして応用面でも活用されうる知見を与えたと考えている。

研究成果の概要(英文)：We have investigated electronic structure of monolayer metal-phthalocyanines (MPcs; M=Fe, Co, Ni and Cu), which were deposited on the In double-atomic-layer on Si(111), using angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES). We found interface states derived from the 3d electrons for the monolayer FePc and CoPc, which is probably attributed to the interaction between the out-of-plane 3dxz/3dyz orbitals and the In/Si(111) surface states. In addition, low-energy electron diffraction (LEED) observation revealed that the stronger intermolecular attractive force for the self-organization of FePc and CoPc, compared to NiPc and CuPc. These results showed that the electron configuration of the center metal ions plays an important role in determining the interface electronic interaction and the formation of ordered molecular layers.

研究分野：表面科学

キーワード：有機金属界面 光電子分光法 低速電子回折法

### 1. 研究開始当初の背景

有機分子膜の電子物性は有機太陽電池やフレキシブル電子素子に向けた実用的な観点から盛んに研究されている一方、局在した分子電子状態間の電荷移動特性や接合界面の電子状態の微視的な理解はまだ十分進んでいるとはいえない。特に金属との界面(有機/金属界面)の物性は、金属の広がった電子状態と局在した分子軌道というまったく性格の異なる電子状態の接合であるため、どちらかを極端にモデル化することがしばしば行われている。一方、角度分解光電子分光法 (ARPES) による電子構造研究が金属を含む無機固体に加えて有機物に対しても有効であることが最近の研究から明らかになってきた。しかし、ARPES を有機/金属界面に適用するには、分子第一層から高い結晶性と均質性が求められる。

本研究の開始時において、Si(111)上の In の 2 原子層超構造上で鉄フタロシアニン (FePc) が結晶性のよい単分子層を形成することが分かっていた。また、半導体を基板にはバルクのバンドギャップがあるため、ARPES によってフェルミ準位近傍の表面もしくは界面の電子状態を明瞭に測定できるメリットがある。これら性質を利用し、有機/金属界面における金属および有機分子の電子状態変化を波数空間で精密に捉え、電子的な相互作用を支配する要因を解明できると考えた。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、有機分子が単分子層から単一相として金属超薄膜上に結晶化する系を作製し、in situ で ARPES 測定を行い、金属表面および分子の電子状態の相互作用を解明することである。特に単分子層においては分子膜に埋もれる金属超薄膜の電子状態も同時に観測できることが、相互作用の精密な理解につながると考えた。また、有機分子超薄膜の秩序形成過程からは分子-分子間相互作用の性質を知ることができるため、サブモノレイヤーからマルチレイヤーまでの成長過程についても細かく調査することとした。

### 3. 研究の方法

本研究では、主に、ARPES を用いて In/Si(111)上の金属フタロシアニン超薄膜の電子状態の測定を行った。有機分子-基板金属間の相互作用を理解するため、金属フタロシアニンの中心金属を 3d 遷移金属の中で系統的に変えた実験を比較を行った。界面状態の同定は膜厚変化から単分子層特有の電子構造を見出すことで行った。また、界面状態への 3d 電子の寄与を明らかにするため、放射光を用いた光電子分光実験を佐賀大学シンクロトロン光応用研究センターにて実施した。分子膜の結晶性や薄膜の成長過程については低速電子回折法 (LEED) を用いて調べた。

### 4. 研究成果

[成果 1] In/Si(111)上で種々の金属フタロシアニン単分子層の超格子の決定

基板を In の 2 原子層超薄膜 (In/Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{2}$  超構造) として FePc の他、コバルトフタロシアニン (CoPc)、ニッケルフタロシアニン (NiPc)、銅フタロシアニン (CuPc) について、LEED を用いて吸着分子層の回折パターンを観測した。その結果、単分子層の LEED パターンはすべて同一の超格子 (Si(111)基板の格子を基準とした行列表記で  $(4 \ 1 | 1 \ 4)$ ) であることが分かった。この超格子は In の 2 原子層構造の超格子と整合しており、正方格子に近い超格子の形状およびサイズが金属フタロシアニンの分子構造とよく適合していることが Fig. 1(a)から分かる。さらに、いずれの金属フタロシアニンも分子面を基板と平行に吸着しており、中心金属が金属超薄膜と近い吸着構造であることが推測され、3d 電子の効果を調べるのに適した系であることも分かる。膜厚を単分子層から増やすと、3-4 分子層に達した時点では三次元の弱い回折パターン

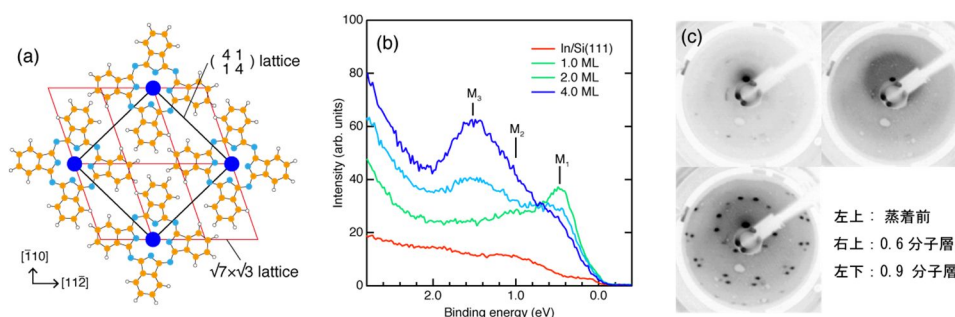


Fig. 1 (a) 金属フタロシアニンの吸着構造の模式図と超格子。(b) FePc/In/Si(111)からの ARPES スペクトル。単分子層特有の界面状態は  $M_1$ 。(c) サブモノレイヤーの CuPc/In/Si(111)からの LEED パターン。

が観測され単分子層とは異なる、バルクに近い分子性結晶が成長していると考えられる。

#### [成果 2] 界面電子状態の観測とその中心金属による違いの発見

本研究のため自作した有機分子蒸着源を用いて 0.1 分子層以下の刻みで膜厚を変化させた試料について ARPES 測定を行った。光源には HeI ( $h\nu=21.2\text{eV}$ ) を用いた。その結果 4 つの金属フタロシアニンすべてで、単分子層に特有の界面電子状態を発見した。これらは 0.5–1.5 eV のフェルミ準位に近いエネルギー領域で観測された。特に NiPc と CuPc の界面電子状態は強度が弱く、Si のバンドギャップ中で、In 超薄膜のバンドと重ならない波数領域を ARPES で測定することで初めて確認できた。

この界面電子状態の由来を決定するため、中心金属を持たないフタロシアニン ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) について同様の実験を行った。その結果、NiPc と CuPc とほぼ同じエネルギーの界面電子状態が見つかった。一方、放射光 ( $h\nu=110\text{eV}$ ) を用いて界面状態に対する 3d 電子の寄与を調べる実験を FePc、CoPc および CuPc について行った。その結果、FePc と CoPc の界面電子状態は 3d の寄与により光電子ピークの増強が確認されたが (Fig. 1(b))、CuPc について増強は見られなかった。したがって、界面電子状態の形成に 3d 電子が寄与しているのは FePc と CoPc であることが明らかになった。分子内の 3d 軌道の電子配置を考慮すると、この二つの分子には分子面から基板へ向けて伸びる分布をもつ  $e_g$  軌道が、界面電子状態の形成に重要な役割を果たしていると考えられると結論づけられた。

#### [成果 3] 吸着分子の状態図の作成と分子間相互作用の違いの解明

単分子層における LEED パターンは 5 つのフタロシアニンで同一であったが、サブモノレイヤーにおける回折パターンは二つに大別された。まず FePc と CoPc では 0.1 分子層以下から単分子層と同じ回折パターンが観測された。すなわち吸着した分子はアイランド状に集まって単分子層の結晶を形成している。その他の、 $\text{H}_2\text{Pc}$  を含む 3 つの分子では 0.7 分子層までディスク状の回折パターンが観測された (Fig. 1(c))。これは分子が二次元ガス状に分布していることを示している。また、温度を下げることで単分子層と同じ結晶相へと相転移した。被覆率と温度による状態変化の図が作成できた。3 つの分子のガス-固相の境界線は 20K の範囲で一致したことから、中心金属の有無や違いによらずよく似た分子間ポテンシャルであることが分かった。

分子間相互作用による金属フタロシアニンの分類が、界面電子状態と同じ結果であったことは大変興味深い。なぜなら、界面電子状態は基板-分子間の相互作用を反映しているが、3d 電子は分子中心に局在しており、隣接分子と直接相互作用するとは考えにくい。したがって、FePc と CoPc に作用する強い分子間引力相互作用は基板を介したものであると示唆される。このような吸着分子の自己組織化の機構はまだよく理解されていない現象であり、第一原理計算などによる解析を今後も継続する。

#### [成果 4] 他の金属もしくは絶縁体超薄膜への金属フタロシアニン薄膜の作製と評価

In/Si(111)表面では、In が単原子層を形成する hex 相が存在する。我々のグループが行った先行研究からこの hex 相も金属的な電子状態をもち、基板 Si(111)とは不整合だが非常に平坦な原子構造を有することが明らかになっている。この表面にも FePc が平面上に二次元結晶を形成することが見つかった。しかし、他の超構造との共存が避けられなかったため、ARPES 測定には至らなかった。

Si(111)基板の上に作成した半金属 Bi の(111)薄膜上でも FePc が In 超薄膜上と類似した二次元配列を示した。しかし、ストリーク状の回折パターンから、高密度の位相欠陥が存在すると考えられた。

金属的な表面電子状態を持たないが、平坦かつ不活性な基板として Si(111)上に作成した  $\text{CaF}_2$  薄膜上での CuPc の薄膜作製も行った。しかし、まったく二次元の回折パターンが確認できず、不規則な吸着状態をとっていると考えられる。絶縁性超薄膜上の分子超薄膜では、バイアス印加によって分子膜の伝導特性を詳しく測定できる可能性があるため、蒸着条件や表面修飾などを再検討し、結晶性分子薄膜の形成を目指して研究を継続する。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hatta Shinichiro, Obayashi Ko, Okuyama Hiroshi, Aruga Tetsuya	4. 巻 11
2. 論文標題 Metallic conduction through van der Waals interfaces in ultrathin Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5742
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-85078-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Terakawa Shigemi, Hatta Shinichiro, Okuyama Hiroshi, Aruga Tetsuya	4. 巻 63
2. 論文標題 Uniaxially Incommensurate Structure and Metal-insulator Transition of Metallic Indium Monolayer on Si(111)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 425 ~ 430
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/vss.63.425	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Terakawa Shigemi, Hatta Shinichiro, Okuyama Hiroshi, Aruga Tetsuya	4. 巻 100
2. 論文標題 Structure and phase transition of a uniaxially incommensurate In monolayer on Si(111)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115428(7pp)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.100.115428	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 八田 振一郎、有賀 哲也	4. 巻 88
2. 論文標題 シリコン表面における擬1次元構造の電気伝導計測	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 613 ~ 617
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11470/oubutsu.88.9_613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Terakawa Shigemi, Hatta Shinichiro, Okuyama Hiroshi, Aruga Tetsuya	4. 巻 30
2. 論文標題 Identification of single-layer metallic structure of indium on Si(111)	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Condensed Matter	6. 最初と最後の頁 365002 ~ 365002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-648X/aad7c5	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計30件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 八田振一郎, 松原燦, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In超薄膜と金属フタロシアニン超薄膜の界面電子状態と分子-分子間相互作用
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 檜垣慎平, 松原燦, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In超薄膜上の金属フタロシアニン単分子層における固気転移
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Mg吸着Pb/Si(111)表面の電子状態
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 八田振一郎, 松原燦, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In/Si(111)表面上の金属フタロシアニン超薄膜の電子構造
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Mg吸着によるPb/Si(111)表面の構造と電子状態の変化
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 八田 振一郎, 松原 燦, 奥山 弘, 有賀 哲也
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術公演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 檜垣慎平, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 シングルドメインBi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 超薄膜の作製と電気伝導
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Bi/Si(111)表面上におけるFeBr <sub>2</sub> 原子層超薄膜の成長と電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Terakawa, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga
2. 発表標題 Structure and phase transition of a dense monolayer phase of indium on Si(111)
3. 学会等名 IVC-21 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> におけるファンデルワールス界面の電子状態と電気伝導
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松原燦, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In/Si(111)上金属フタロシアニンの電子状態と基板-分子間相互作用
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上のIn単原子層金属の一軸性不整合構造と金属絶縁体転移
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八田振一郎
2. 発表標題 表面超構造の電子状態、電気伝導および吸着有機分子との相互作用
3. 学会等名 化学系学協会東北大会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上のIn単原子層金属の一軸性不整合構造と金属絶縁体転移
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松原燦, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In/Si(111)上金属フタロシアニンの電子状態と基板-分子間相互作用
3. 学会等名 表面・界面分光ロスコピー2019
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 松原燦, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In超薄膜と遷移金属フタロシアニンの界面電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 八田振一郎, 松原燦, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Terakawa, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga
2. 発表標題 Uniaxially incommensurate structure and metal-insulator transition of In monolayer on Si(111)
3. 学会等名 The 81st Okazaki Conference
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八田振一郎, 綾遥奈, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In/Si(111)表面上のフタロシアニン分子における分子間相関の被覆率依存性
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 八田振一郎, 綾遥奈, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In/Si(111)表面に吸着した金属内包フタロシアニン分子のLEED観察と電気伝導度変化
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上のIn単原子層金属の形成と電子状態
3. 学会等名 日本物理学会2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga
2. 発表標題 Electrical Conduction Induced by Te-Te Interface in Ultrathin Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> Films
3. 学会等名 ACSIN-14 & ICSPM26 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Terakawa, S. Hatta, H. Okuyama, and T. Aruga
2. 発表標題 Single-Layer Metallic Phase of Indium on Si(111)
3. 学会等名 ACSIN-14 & ICSPM26 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 八田振一郎, 綾遥奈, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 鉄フタロシアニン分子の吸着による In/Si(111)表面の電気伝導度および電子状態への影響
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上の In 単原子層金属の形成と電子状態
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 綾遥奈, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In/Si(111)表面における金属内包フタロシアニンのサブモノレイヤー成長過程
3. 学会等名 2018年関西薄膜表面物理セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上のIn単原子層金属の形成と電子状態
3. 学会等名 2018年関西薄膜表面物理セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 綾遥奈, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In/Si(111)表面における金属内包フタロシアニンのサブモノレイヤー成長過程
3. 学会等名 表面・界面スペクトロスコピー2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 八田振一郎, 松原燦, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 In/Si(111) 7×3表面上の金属フタロシアニンの電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺川成海, 八田振一郎, 奥山弘, 有賀哲也
2. 発表標題 Si(111)表面上のIn単原子層金属の構造: LEEDとSTMによる研究
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学大学院理学研究科化学専攻表面化学研究室ホームページ  
<http://www.hyomen.kuchem.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------