



Title	Two-photon Photoemission Spectroscopy for Adsorption-Induced States at Lead Phthalocyanine/Graphite Interfaces
Author(s)	河北, 徳明
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/61488
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (河 北 徳 明)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授
	副 査	教 授
	副 査	教 授
		宗像 利明
		小林 光
		松本 卓也

論文審査の結果の要旨

申請者は、有機/金属界面のモデル系としてグラファイト上に吸着した鉛フタロシアン(PbPc)分子膜を用い、2光子光電子(2PPE)分光で界面の吸着誘起状態を観測した。

第一に、Fermi 準位近傍の電子状態を系の分子配置と対応付けることを目的として、一層未満(sub-ML)の膜における準安定な膜構造と電子状態の相関を議論した(第4章)。蒸着直後には、分子が2Dガス状に分布する膜の中に、準安定な島構造が形成される。2Dガス相は、鉛原子を真空側に向けて寝た配向を取る分子からなり、島構造はアニールによって崩壊する。今回、島構造の低速電子線回折(LEED)像を測定し、基板に対して分子が立って配向した規則構造をとることを明らかにした。2PPEでは、準安定な島に由来する最低非占有軌道(LUMO)が、2Dガス相のLUMOより高エネルギー側に分離して観測された(X)。このピークXは島の崩壊とともに減衰した。仕事関数や2Dガス相に由来する電子状態変化は島の崩壊と同じ時間スケールで起こり、2Dガス相領域の分子が増加した結果として理解できる。準安定相の構造と電子状態の両者を解明した数少ない例である。

第二に、sub-ML膜の温度依存2PPE測定を通して、鏡像準位(IPS)の電子状態と分子配置の相関を議論した(第5章)。室温付近では、IPSピークより高エネルギー側にブロードな裾成分が観測される。このときLEED像では円盤状のコントラストが観測され、走査トンネル顕微鏡(STM)では分子像が観測されなかった。同条件で角度分解(AR)2PPE測定を行うと、室温下でIPSの自由電子的な分散を表す放物線の内側が埋まった半月形の構造がみられた。この強度分布を、IPS近傍の光電子強度分布を二種類のモデルにより説明した。これらのモデルは電子の不確定性に基づいた式で表され、どちらもIPS近傍の光電子強度分布を再現した。本研究ではIPSのスペクトル形状を考察することにより、STMで検出できない不規則な分子配置の推定を可能とした。

第三に、1ML膜の高精度なAR2PPE測定に取り組み、吸着誘起状態がなすバンド構造の起源について議論した(第6章)。まず、分子由来の非占有準位LUMO+2はsub-eVスケールのバンド幅を持ち、強く負分散することを明らかにした。有機薄膜において、分子に由来する非占有準位の一部が分散することを示した報告は、未だ数例に留まる。次に、1ML膜上の鏡像準位について、鏡像準位と吸着誘起状態との混成を強く示唆する結果を得た。この準位はIPSと相互作用できることから、節の少ない超原子分子軌道に由来すると考えられる。分子膜上のIPSと相互作用する非占有分子準位について分散を見た例は少なく、貴重な成果である。

以上のように、分子配置の変化に伴う有機薄膜界面の電子状態変化について、新たな知見が得られている。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。

論文内容の要旨

氏 名 (河北 徳明)	
論文題名	Two-photon Photoemission Spectroscopy for Adsorption-Induced States at Lead Phthalocyanine/Graphite Interfaces (鉛フタロシアニン/グラファイト界面における吸着誘起状態の2光子光電子分光)
論文内容の要旨	
有機分子が金属基板に吸着すると、界面特有の電子状態が形成される。本研究は、有機/金属界面のモデル系としてグラファイト上鉛フタロシアニン (PbPc) 薄膜を用い、非占有準位の検出が可能な2光子光電子 (2PPE) 分光で薄膜の吸着誘起状態を観測した。2PPE分光では、ポンプ光で電子を占有準位から非占有準位に励起し、プローブ光で光電子放出させ、分析器で光電子の運動エネルギーと放出角を検出する。本研究の目的は次の通りである：(I) Fermi準位近傍の電子状態を系の分子配置と明確に対応付けること、(II) 特に鏡像準位 (IPS) と分子の空間分布を対応付けること、(III) 一層膜 (1 ML) の分子に由来する吸着誘起状態と、鏡像準位や基板のバンドとの間に働く相互作用を解明すること。以下の (I) - (3) に、個々の研究で明らかにした点を要約する。 (第4章) sub-ML膜で観測される準安定な膜構造と電子状態 PbPc分子をグラファイト基板に真空蒸着すると、分子が2Dガス状に分布する膜の中に、数μmの準安定な島構造が形成される。また、アニール処理を行った1 ML以下のPbPc膜は、鉛原子を真空側に向けて寝た配向を取ることが分かっている。今回、準安定な島構造のLEED像を解析すると、正方格子を持つアニール後の1 ML膜に比べて密度が1.8倍高いことが分かった。これは基板に対してPbPc分子が立った配向を取るためと考えられる。準安定相の島は室温下24時間で崩壊し、均一な2Dガス相に変化する。この相変化に伴って、吸着誘起状態の最低空軌道LUMO/LUMO+1、最高被占軌道HOMOが安定化する。これは2Dガス相領域の分子密度の増加に伴う安定化として説明できる。加えて準安定相では2Dガス相に比べて、HOMO-1と基板のπ^*バンドとの相互作用や、HOMO/LUMO+2の共鳴を示すピークの強度が弱いことを明らかにした。本研究は、2PPE分光が準安定相における構造変化の追跡に有効な分光法であることを示している。 (第5章) sub-ML膜で観測される鏡像準位の電子状態 sub-ML膜の温度依存測定を行うと、210 Kから293 Kの間で、IPSピークより高エネルギー側にブロードな裾成分が観測された。本研究では、IPS近傍のスペクトル変化を井戸型ポテンシャルモデルと電子散乱モデルを用いて考察した。まず井戸型ポテンシャルモデルでは、ポテンシャルに閉じ込められた粒子のエネルギーが不安定化する事実に基づき、高エネルギー側に広がるIPSの裾成分を説明した。次にAR2PPE像を観測すると、室温ではIPSの放物線の内側が埋まった半月状の構造がみられた。電子が基板上の分子に散乱されることを考慮したモデルを立て、逆格子空間における光電子強度の分布を説明した。二つのモデルは、電子の不確定性に基づいた式で表される。実際、IPSの裾成分を二種類のモデルでフィットすると、どちらも適切にスペクトル形状を再現することが分かった。 (第6章) 1 ML膜で観測される吸着誘起状態と鏡像準位間・基板間相互作用 薄膜の分子軌道に由来する電子状態が非局在化する例は近年数例報告され、芳香族低分子の薄膜でsub-eVスケールのバンド幅を持つ電子準位の存在が明らかにされている。ただしいずれも価電子帯に相当する占有準位であり、非占有準位におけるバンドの報告例は、C_{60}やC_6F_6など特殊な例に限られるのが現状である。本研究では1 ML膜のAR2PPE像を観測し、LUMO+2準位に 約80 meVのバンド幅を持つ分散を明らかにした。これは基板のバンドと相互作用した結果と考えられる。また、1 ML膜上の鏡像準位について、(1) Kronig-Pennyモデルからのずれ、(2) IPS1 ($n=1$) とIPS2 ($n=1$) との強度差、(3) IPS2 ($n=1, 2$) の分散の違い、の3点で鏡像準位と吸着誘起状態との混成を強く示唆する結果を得た。IPSから吸着誘起状態を分離して観測するため膜厚依存測定を行うと、HOMOピークと共鳴する非占有準位をIPS ($n=1$) のエネルギー近傍に見出した。この準位はIPSと相互作用できることから、フラーレン膜やルブレン膜で報告された、節の少ない超原子分子軌道 (SAMO) と似た軌道に由来すると予想される。	