

## 角度分解紫外光電子分光法による高秩序ペンタセン/Cu 界面の電子状態

(<sup>1</sup>名大院理,<sup>2</sup>米国再生可能エネルギー研究所(NREL),<sup>3</sup>名大物質国際研,<sup>4</sup>阪大産研)

○山根宏之<sup>1</sup>, Lee Kyuho<sup>2</sup>, 金井 要<sup>3</sup>, 大内幸雄<sup>1</sup>, 森川良忠<sup>4</sup>, 関 一彦<sup>1,3</sup>

### はじめに

発光素子・太陽電池・トランジスタ等の有機半導体を利用した電子デバイスの多くにおいて、有機/金属や有機/有機界面での電荷注入・分離、有機/絶縁体界面での電荷蓄積、有機層での電荷輸送など、種々の電子物性がデバイスの動作機構や効率に密接に関与する。特に有機/金属界面における電子準位接続の問題は界面での電荷注入障壁を調べるために重要で、その機構には最高占有軌道(HOMO)、最低非占有軌道(LUMO)、真空準位(VL)などが直接的な役割を果たす。これらの知見を得る上で紫外光電子分光法(UPS)、逆光電子分光法(IPES)、ケルビン法(KP)は有効な手法であり、これまでに多くのグループによって様々な有機関連界面の電子構造が研究されている。現在では、多くの有機/金属界面では種々の要因で電気二重層が形成され、これにより有機薄膜と金属の真空準位は界面で一致せず、界面での電荷注入に影響を及ぼすことが認知されている。<sup>1)</sup>最近では、有機/金属界面での電荷注入障壁および電気二重層の成因解明とその制御に関する研究が注目されている。これらの問題では特に、有機半導体のフェルミ準位(化学ポテンシャル)をどう取り扱うか? 界面に特有の電子状態を如何に捉えるか? などの点が重要である。また、一般的な有機/金属界面では、有機分子内に局在化した電子系と、非局在化した金属の電子系が、弱い van der Waals 相互作用で接触しており、無機半導体界面の分野における電子準位接続の理解がそのまま適用できるのか? という問題もある。今後、有機半導体関連界面の電子構造や物性に関する詳細な議論を行うには、分子配向・配列を高度に制御した系や有機単結晶を試料に用い、高分解能かつ精密な実験を行う必要がある。

典型的な p 型有機半導体として知られるペンタセンについては、多くの基板上における薄膜構造や成長過程に関する研究が行われている。特に Cu(110)基板表面のペンタセン単分子膜は、製膜時の基板温度を制御することで、分子長軸が基板の[1-10]軸方向に沿ってフラットに配向した単一ドメインを形成することが報告されている。<sup>2)</sup>最近、我々はこの高秩序ペンタセン/Cu(110)界面に注目し、シンクロトロン放射光を用いた角度分解 UPS (ARUPS) 実験を精密に行った結果、(i) 界面準位の形成および (ii) 界面準位の分子間エネルギーバンド分散を観測することに成功し、図 1 に示すような界面電子構造を決定した。<sup>3)</sup>本研究では、この界面に特有の電子状態(i)と(ii)の成因を明らかにするため、マルチドメインを形成するペンタセン/Cu(100)界面の ARUPS 実験を行い、ペンタセン/Cu(110)界面との実験結果の比較や、理論計算による検討を行った。

### 実験

実験は分子科学研究所の極端紫外光施設(UVSOR)のビームライン BL8B2 で行った。Ar<sup>+</sup>スパッタと加熱処理を繰り返すことで得た清浄 Cu(100)単結晶基板を 450~500 K 程度に保った状態でペンタセンの蒸着を行うことでペンタセン/Cu(100)界面を得た。ARUPS の測定後、低速電子線回折法(LEED)で分子配列の確認を行っている。

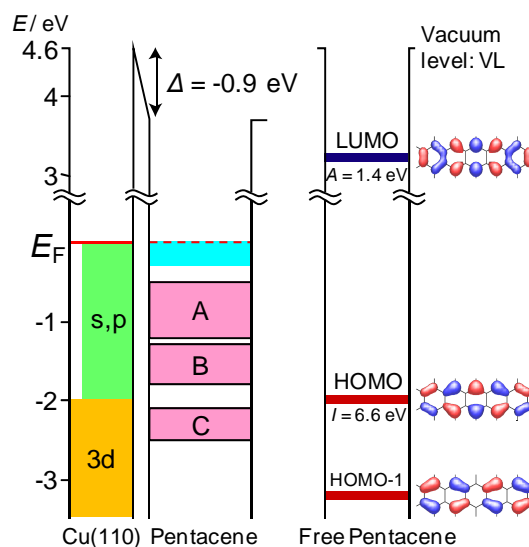


図 1. ペンタセン/Cu(110)の界面電子構造<sup>3)</sup>

## 結果と考察

図 2 にペンタセン/Cu(110)とペンタセン/Cu(100)の ARUPS の面内方位角( $\phi$ )依存性の結果を示す。図 2 上段に示した単一ドメイン膜を形成するペンタセン/Cu(110)では、ペンタセン単分子膜の形成により、ピーク A, B, C が新たに現れ、そのピーク位置は $\phi$ や光電子放出角( $\theta$ )に依存して周期的シフトを示す。この周期的なシフトは、基板表面に沿って形成されたエネルギーバンド分散  $E(k_{\parallel})$  を反映したものである。<sup>3)</sup> 一方、図 2 下段に示したマルチドメイン膜を形成するペンタセン/Cu(100)では、ペンタセン単分子膜の形成によって、ピーク a, b, c が新たに現れる。しかし、Cu(110)の場合とは異なり、ペンタセン/Cu(100)では、吸着由来のピーク a, b, c は $\phi$ や $\theta$ の変化に伴う周期的なシフトを示さない。このことから、ペンタセン/Cu(110)で観測したエネルギーバンド分散  $E(k_{\parallel})$  の発現には分子配列の高秩序性が重要であることがわかる。

ここで、基板表面に対しフラット配向したペンタセン薄膜では、面内方向の分子間相互作用は弱い $\sigma$ - $\sigma$ 相互作用で、理論計算から得られたバンド幅は約 0.05 eV である。これはペンタセン/Cu(110)で観測したバンド幅(0.25 eV)<sup>3)</sup> より非常に狭い。このバンド幅の成因について理論計算による詳細な研究を行った。その結果、分子が基板に近づくにつれてペンタセンの電子準位が分裂し、さらに分裂した準位のバンド幅が広がっていくことがわかった。このことから、ペンタセン/Cu(110)のエネルギーバンド分散  $E(k_{\parallel})$  の発現には、分子配列の秩序性に加え、分子軌道と基板の波動関数の混成が重要だと考えられる。

次に、図 2 に青破線で示した気相ペンタセンの UPS スペクトル<sup>4)</sup> に注目すると、HOMO と HOMO-1 のエネルギー差は 1.4 eV である。一方、Cu(110)上のペンタセンは、第一イオン化ピーク A と B のエネルギー差は  $0.65 \pm 0.2$  eV、Cu(100)上では、第一イオン化ピーク a と b のエネルギー差は 0.6 eV であり、気相での HOMO と HOMO-1 のエネルギー差が保持されていない。これは強い分子-基板間相互作用によって、分子本来の電子状態が変化していることを示唆している。実際に、高秩序ペンタセン/Cu(110)界面の ARUPS スペクトルは単純な分子軌道の対称性に基づいた光学遷移の選択則で説明できない。<sup>3)</sup> このことから、ピーク A, B, C および a, b, c は、分子軌道と基板の波動関数の混成によって生じた電子準位分裂に起因するものであり、これにより分子軌道の対称性に変動が生じたものと考えられる。

紙面の都合で本予稿では詳細は省略するが、ペンタセン/Cu(110)およびペンタセン/Cu(100)では界面電気二重層( $\Delta$ )の向きと大きさに顕著な違いは無かった(約 -0.9 eV)。また、上述のように、波動関数の混成による電子準位の分裂幅もペンタセン/Cu(110)とペンタセン/Cu(100)でほとんど同じであることから、両界面における分子-基板間の距離はほぼ等しいと考えられる。

講演では以上の詳細について報告する予定である。

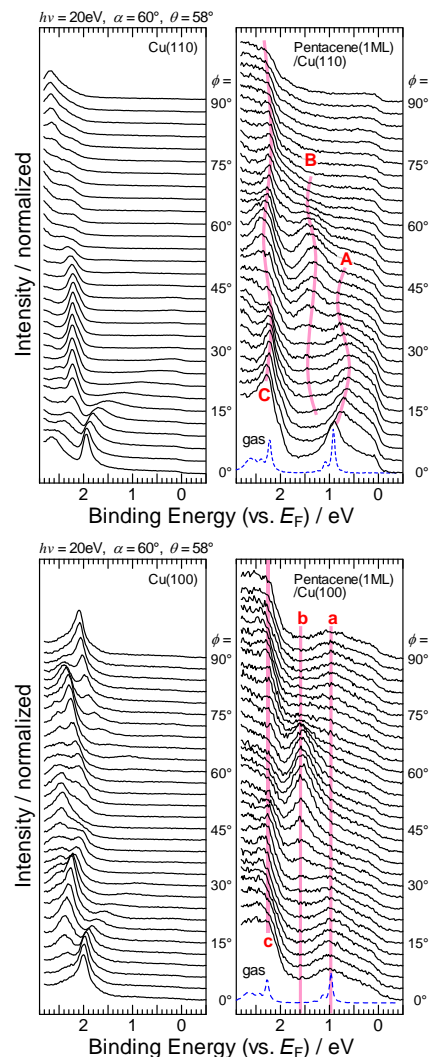


図 2. ARUPS の面内方位角( $\phi$ )依存性  
(上)ペンタセン/Cu(110)<sup>3)</sup>  
(下)ペンタセン/Cu(100)

<sup>1)</sup> H. Ishii *et al.*, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).

<sup>2)</sup> S. Lukas *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 028301 (2002); S. Söhnchen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **121**, 525 (2004).

<sup>3)</sup> H. Yamane *et al.*, *Phys. Rev. B*, in press.

<sup>4)</sup> V. Coropceanu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 275503 (2002).