

有機半導体薄膜における電荷移動準位：グラファイト上のF₄TCNQ薄膜

(千葉大院融合¹、分子エレクトロニクス高等研究センター(AIMES)²)

○解良 聡^{1,2}、細海俊介¹、片岡隆史¹、深川弘彦¹、上野信雄^{1,2}

[序]

有機半導体分子を利用した新規な光・電子デバイスの応用展開が賑やかである。いずれにおいても、有機/金属や有機/有機界面での電荷注入（移動）や有機半導体薄膜中における電荷輸送といった種々の物理現象を正しく理解することが、デバイス動作機構の基本原理の解明や動作効率の向上に対して不可欠である。しかしこうした認識に反し、現状として上記のような基礎電子物性に関する研究は（応用研究と比べると）遅々として進んでいないように思える。依然として有機半導体薄膜における多くの物理現象が闇に埋もれたままである。

有機/金属界面におけるエネルギー準位接続の問題は電荷注入障壁の制御と理解に密接であり、特に最高占有軌道（HOMO）、最低非占有軌道（LUMO）、真空準位（VL）、フェルミ準位（E_F）のキーワードが重要なものはや自明であろう。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、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¹⁾。特に界面における有機半導体のフェルミ準位接続問題は、キャリアが極めて少ない界面における電子系熱平衡の問題である。また界面（バンドギャップ）準位の特徴を知ること、電荷の空間的輸送問題（電荷の散乱、緩和、崩壊、移動）にも踏み込み、デバイス効率に関する本質的な議論を行うことができる。そのため有機半導体のバンドギャップ準位の起源（キャラクター）は何か？またそれをいかにして捕らえるか？が最近の電子分光実験における命題となっている。例えば、最近山根らによりCu(110)基板上におけるペンタセン単分子膜において、分子配向・配列を高度に制御することで、分子と基板の電子軌道が混成することにより構築されたエネルギーバンド分散関係が報告された²⁾。この例のように一般的に金属と有機分子の相互作用による電子構造の変化は大きく、しばしば複雑に絡み合った現象を示すため、上記の基幹問題について理解することは容易でない。

一方、2,3,5,6,-tetrafluoro-7,7,8,8,-tetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ)分子はその特徴的な電子親和力の大きさから、優秀なアクセプタ分子としての利用が報告されている。また過去の紫外光電子分光(UPS)測定^{3,4)}および表面敏感な準安定励起原子分光(PIES)測定^{5,6)}の結果から、基板界面における電荷移動によるアニオン形成が報告されている。

本研究では上述のような有機半導体と金属界面における電子構造の由来、特に新規に発現するギャップ準位の起源とその特徴に関して、高分解能UPS測定によって検討した。試料はグラファイト上に作製したF₄TCNQ単分子薄膜である。物理吸着が予想される界面において、エネルギー準位接合に基づく静的な電荷移動が生じ、アニオン分子による薄膜界面が構築された。

[実験]

大気中でへき開し、超高真空中で加熱クリーニングした高配向性熱分解グラファイト

a) HeI UPS

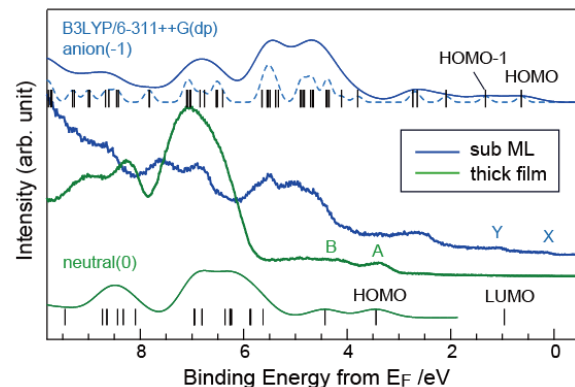


図1 a) HeI UPS of thick-(green) and sub-ML(blue curve) F₄TCNQ films on HOPG at 295 K. Calculated DOSs obtained for a free neutral (green) and anion (blue curve) molecule by DFT method are shown.

(HOPG)基板 (297K) 上に、単分子膜相当量 (3Å) 真空蒸着し、297Kで 10 時間熱処理を施しアニオン膜を形成した。また同様にして 5nmの多分子層膜を作製した。過去の報告から^{5,6)}、多分子層膜では分子面を基板に傾けて吸着し、単分子膜では平行に吸着することがわかっており、本件でもPIESにより確認した。

[結果・考察]

図 1 にF₄TCNQ多層膜 (中性分子M⁰) および単分子未満膜 (アニオン分子膜M⁻¹) のHeI UPSの結果を示す。図中には孤立分子に対する分子軌道計算の結果 (状態密度およびエネルギー固有値) を併せて示す。多層膜と単分子膜のUPSは大きく異なっているおり、それぞれの膜が中性分子とアニオン分子の理論計算と良く一致していることが見て取れる。多分子膜における価電子帯トップバンドは、3.3eV付近の構造Aであり、単分子未満膜においては、1eV付近の構造Xである。

この系におけるエネルギーダイアグラムをまとめると図 2 のようになる。過去に報告されているように、光学吸収スペクトルからの HOMO/LUMO ギャップを考慮すると、グラフアイト上では LUMO レベルが基板フェルミ準位近傍に位置し、基板から分子への電荷移動が十分期待できる界面となることがわかる。また基板との準位混成などの強い相互作用は生じていない。

図 3 にフェルミ準位近傍を拡大した、高分解能UPS測定の結果を示す。過去の我々の報告に見られるような、スペクトル微細構造が検知されている⁷⁻⁹⁾。これは高配向試料の作製と高分解能測定により、固相においてもフランクコンドン因子を反映したホール振動カップリングが観測された結果を示している。固相における微細構造は移動度に密接な物理量である再配向エネルギーに関する情報を含むため、詳細な強度解析によるホッピング移動度の直接評価が期待されている⁹⁾。一方で角度依存性の結果から、アニオン膜面内の顕著なエネルギーバンド分散は検出されず、分子内相互作用は小さいことがわかる。さらにホール振動カップリングが同時に検知されていることから、上記のギャップ領域に観測されたスペクトル構造は分子軌道の性格を残した局在性の高い準位であることを示している。このように有機半導体薄膜のギャップ準位の起源の一例として、吸着分子の LUMO 空準位に基板から 1 電子が遷移し、フェルミ端直上に新たな状態密度 (電荷移動準位) が形成されたことがわかった。

[参考文献]

- 1) H. Ishii et al, Adv. Mat. 11, 605 (1999).
- 2) H. Yamane et al, Phys. Rev. B 76, 165436 (2008).
- 3) N. Koch et al, Phys. Rev. Lett. 95, 237601 (2005).
- 4) S. Brawn, et al, Chem. Phys. Lett. 438,259 (2007).
- 5) Y. Harada et al, Surf. Sci. 242, 95 (1991).
- 6) S. Masuda et al, Chem. Phys. Lett. 180, 279 (1991).
- 7) S. Kera et al, Chem. Phys. Lett. 364, 93 (2002).
- 8) H. Yamane et al, Phys. Rev. B 72, 153412 (2005).
- 9) S. Kera et al, Prog. Surf. Sci. (2008) to be published.

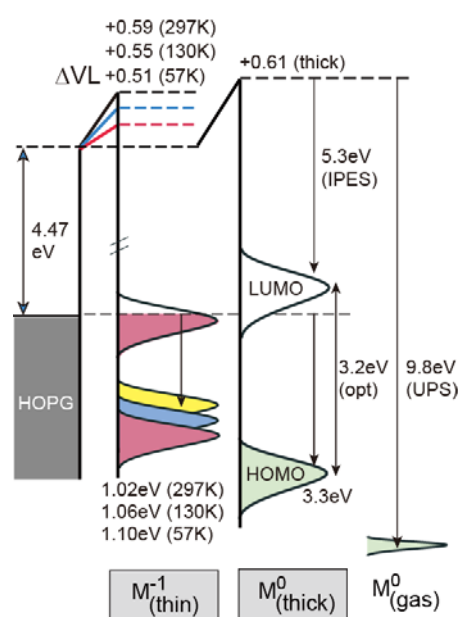


図 2. Energy-level diagram of F₄TCNQ/HOPG interface. HOMO and vacuum level (VL) of M⁻ film is shifted with the temperature.

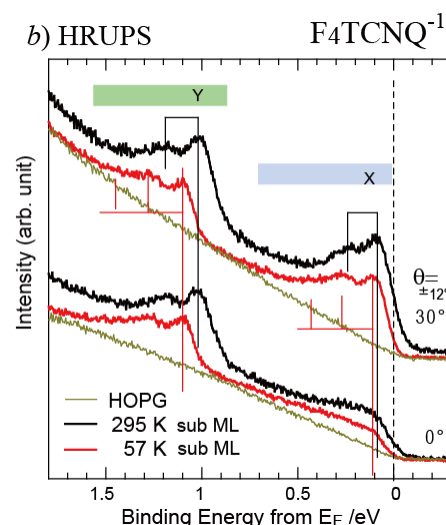


図 3. Temperature and emission-angle (θ) dependences of HRUPS of the anion submonolayer film.