

## 有機/金属界面における吸着構造と電子状態

(<sup>1</sup> 分子研・光分子科学, <sup>2</sup> テュービンゲン大・応物, <sup>3</sup> 名大院・理)

○山根 宏之<sup>1</sup>, Alexander Gerlach<sup>2</sup>, Frank Schreiber<sup>2</sup>, 田中 裕介<sup>3</sup>, 金井 要<sup>3</sup>, 小杉 信博<sup>1</sup>, 関 一彦<sup>3</sup>

## はじめに

実用化段階に達した有機 EL 素子や、有機トランジスタ、有機太陽電池などの有機デバイスの多くにおいて、有機半導体薄膜と金属電極の接触界面はデバイス物性・効率を支配する種々の電荷現象が生じる場となる。例えば、有機/金属界面の電子準位接続は界面での電荷注入障壁を調べるのに重要で、その物性には最高占有軌道(HOMO)や最低非占有軌道(LUMO)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)や逆光電子分光法(IPES)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/金属界面の電子構造が研究されている。最近では、有機/金属界面の電子準位接続の機構には、界面特有の電子準位(界面準位)の形成が重要な役割の一つを担っていることが提案されているが<sup>1)</sup>、界面準位の成因や電子準位接続の機構に対する役割などの詳細についての統一的・系統的な理解は得られていない。

有機/金属界面の界面準位の現れ方は、二つの種類に大別できる。一つはHOMO準位やLUMO準位から有機半導体のエネルギーギャップ内に裾を引く構造で、もう一つはフェルミ準位( $E_F$ )近傍に新たなピークとして現れる構造である。前者のような裾構造が形成される原因としては、有機-金属間や分子間の相互作用や不純物の存在によって有機半導体の電子準位が広がりをもつことが考えられる[Fig. 1(a),(b)]<sup>2)</sup>。一方、後者のような新ピーク構造が形成される原因としては、有機-金属間での電荷移動[Fig. 1(c)]、有機-金属間での軌道混成による準位分裂[Fig. 1(d)]<sup>3)</sup>、界面化学反応(生成物)、ポーラロン・バイポーラロンの形成などが考えられる。これらの現象を詳細に議論するためには、薄膜・界面構造を十分に規定した系に対する電子状態の精密実験が必要である。

本研究では、名大グループが世界に先駆けて研究を進めてきた有機/金属界面の電子状態に関する理解をさらに発展させるため、典型的なp型有機半導体である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の薄膜をCu(111)表面に作製し、その電子状態を角度分解UPS(ARUPS)で、界面吸着構造をX線定在波法(XSW)で調べた。ARUPS実験からは予想とは異なる界面準位の形成を観測し、XSW実験からは有機-金属間相互作用による分子構造の変動を観測した。

## 実験

ARUPS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、XSW実験は欧州放射光施設(ESRF, Grenoble)のビームラインID32で行った。Ar<sup>+</sup>スパッタ( $I_s \sim 7 \mu\text{A}$ )と加熱処理(730 K)を繰り返すことでCu(111)表面の清浄処理を行い、ARUPS実験では表面準位と仕事関数( $\Phi_m$ )測定で、XSW実験ではXPSとX線反射率測定で清浄表面を確認した。ZnPc薄膜はCu(111)清浄表面に真空蒸着( $\sim 0.1 \text{ nm min}^{-1}$ )することで作製し、ARUPSおよびXSW測定は全て室温(約300 K)で行った。

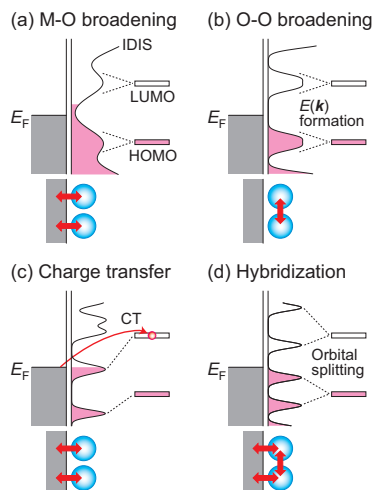


Fig. 1. 有機/金属(O/M)界面準位の成因: (a) 有機-金属, (b) 有機-有機相互作用による電子準位の広がり由来する裾構造, (c) 電荷移動(CT)準位, (d) 有機-金属間の軌道混成による電子準位分裂

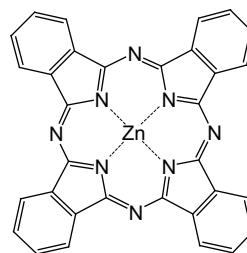


Fig. 2. ZnPc の分子構造

## 結果と考察

Fig. 3に ZnPc/Cu(111)の ARUPS ( $\Gamma\text{-}\bar{M}$ 方向)の膜厚依存性を示す。横軸は  $E_F$  基準の束縛エネルギー ( $E_b$ )、縦軸は光電子強度である。ZnPc 単分子膜を作製することで、Cu(111)の Shockley 表面準位の変動(A)と新ピーク(B, C)を観測した。ここで、高  $E_b$  側に現れたピークBは膜厚増加に伴ってピーク強度が増大し、高  $E_b$  側へシフトする。一方、低  $E_b$  側に現れたピークCは、膜厚が2分子層(0.6 nm)になるとピーク強度が急激に減少し、5分子層以上では完全に消滅する。これより、ピークBはZnPcの HOMO 由来の電子準位で、ピークCはZnPcとCu(111)の相互作用によって形成された界面準位だと考えられる。さらに、

HOMO 準位と界面準位のピーク強度は同様の光電子放出角 ( $\theta$ ) 依存性を示すことから、界面準位はHOMO 準位とほぼ同様の対称性を持つ軌道成分で構成されていると考えられる。このことから、ZnPc/Cu(111)界面準位はC 2pとN 2p軌道からなるLUMO 準位への基板からの電子移動によって形成された電荷移動準位[Fig. 1(c)]であると考えられる。このような界面電荷移動は、基板の仕事関数 ( $\Phi_m$ )と分子のイオン化エネルギー ( $I_s$ )および電子親和力 ( $A_s$ )の大小関係で決まると定性的には考えられる。ここで、我々のグループによるARUPSとIPES実験から、Cu(111)基板の  $\Phi_m$ は4.9 eV、ZnPc膜の  $I_s$ は5.2 eV、 $A_s$ は3.3 eVと得られた(Fig. 3)。このエネルギーダイアグラムから判断すると、ZnPc/Cu(111)界面では、基板からLUMO 準位への電荷移動は生じにくいと考えられ、ZnPc/Cu(111)における界面準位の成因解釈には注意を要する。

ZnPc/Cu(111)界面準位の成因を界面での吸着構造の面から検討するため、基板表面に対する吸着種の位置情報が得られるXSW実験を行った(Fig. 4)。XSWは入射X線と反射X線がBragg条件下で干渉する際に生じる定在波を利用して内殻準位を励起する手法で、注目する原子と定在波の腹(節)の位置が一致すると、そのXPSピークは極大(極小)値を示す。XSWの線形解析が終了していないため具体値は示せないが、平面分子であるZnPcの中心金属(Zn)が分子面からCu(111)基板側に突き出した吸着構造をとっていることがわかった。これは、ZnPc/Cu(111)界面で強いZn-Cu相互作用が生じていることを示しており、これが基板表面第一分子層における分子間相互作用や分極エネルギーに影響を及ぼしていることが考えられる。

以上の結果を考慮すると、電荷移動準位の形成機構には、(1) 分子-基板間相互作用による電子準位の広がり、(2) Zn-Cu相互作用による基板を介した分子間相互作用の変動、(3) 正負電荷間のクーロン安定化と両者が作る双極子モーメントによる周囲の分極エネルギー変化を考慮する必要があることが考えられる。講演では上記の詳細について報告する。

1) 例えば、M. Fahlman *et al.*, *J. Phys.: Condens. Mat.* **19**, 183202 (2007), and references therein.

2) H. Vázquez *et al.*, *Europhys. Lett.* **65**, 802 (2004); *Phys. Rev. B* **71**, 041306(R) (2005).

3) H. Yamane *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 165436 (2007); *Phys. Stat. Sol. (b)* **245**, 793 (2008).

平成20年6月30日にご逝去された関一彦先生には数多くのご指導を賜りました。紙面をお借りして、心より感謝いたします。ありがとうございました。そして本当にお疲れ様でした。

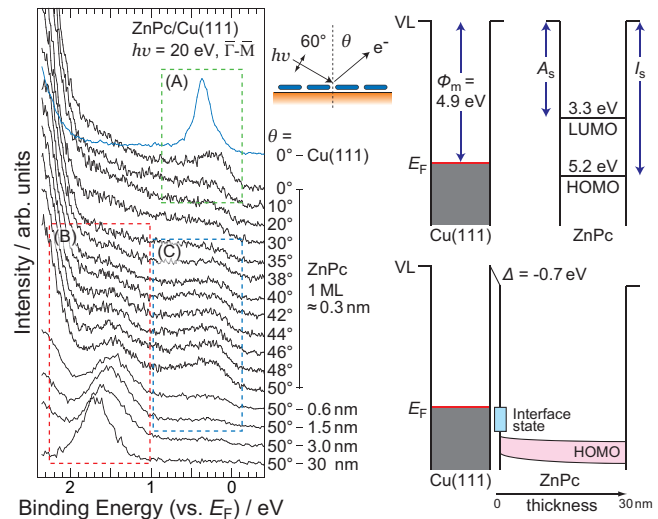


Fig. 3. (左)ZnPc/Cu(111)の ARUPS の膜厚依存性 (右)ARUPSとIPESから得たエネルギーダイアグラム

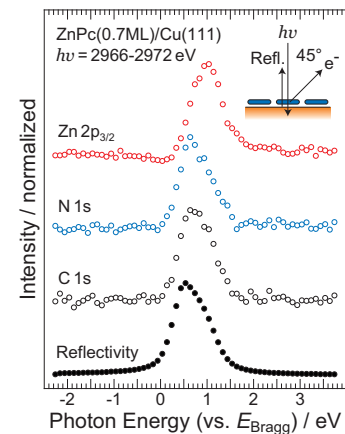


Fig. 4. ZnPc/Cu(111)の XSW