

## フェナントロリン誘導体 - 金属界面の局所電子状態の観測

(東大院・総合文化<sup>1</sup>, 筑波大・応用理工<sup>2</sup>) 青木 優<sup>1</sup>, 豊島 晋<sup>2</sup>, 鎌田豊弘<sup>1</sup>, 十河真生<sup>1</sup>, 増田 茂<sup>1</sup>, 櫻井岳暁<sup>2</sup>, 秋本克洋<sup>2</sup>

【序】有機 - 金属界面における局所電子状態, とりわけフェルミレベル近傍に誘起される界面準位は, デバイスにおける電荷輸送特性に決定的な役割を果たす. 本研究では, 有機発光ダイオードや有機太陽電池などで電荷輸送性材料として用いられるバソクプロイン(BCP; 図1参照)薄膜[1]を取り上げた. BCP膜を Au 及び K 蒸着面上に作製し, 金属との相互作用で誘起された価電子状態の空間分布や電子準位接続に関する情報を紫外光電子分光(UPS)と準安定原子電子分光(MAES)[2]で調べた. MAES は表面最外層の価電子状態を選択的に観測することができるので, 界面誘起準位(吸着誘起準位)を鋭敏に捉えられる[3,4], 分子膜最表面の価電子状態の結合エネルギーを膜厚の関数として追跡できる[5,6]などの特徴を持つ.

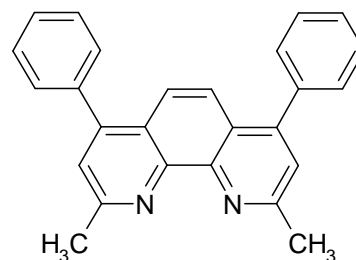


図1 .バソクプロイン(BCP) .

【実験】実験はベース圧  $5 \times 10^{-11}$  Torr の超高真空電子分光装置で行った. Au 多結晶基板は  $\text{Ar}^+$  イオンスパッタとアニールを繰り返すことで清浄化した. K 層作製には SAES ゲッターディスペンサーを用いた. BCP 薄膜は真空蒸着により作製し, 膜厚は水晶振動子膜厚計でモニターした. MAES の測定はすべて室温で行った.

【結果と考察】図2に Au 清浄面及びた K 蒸着面に BCP 分子を逐次蒸着したときの  $\text{He}^*(2^3S)$  による MAES スペクトルを示す. 横軸はフェルミ準位を基準とした結合エネルギーで, 膜厚  $8 \text{ \AA}$  (水晶振動子でのモニター値) が BCP 単分子層に相当する. 主な特徴は以下の通りである.

#### (i) BCP/Au 系

Au 清浄面では  $\text{He}^*$  は共鳴イオン化+オージェ中和過程で脱励起し, スペクトルはブロードな構造を示す. BCP 蒸着に伴い, 分子軌道由来のペニングバンドが観測される. 分子軌道計算によると, HOMO バンドはフェナントロリン骨格の  $\pi$  軌道, バンド a は 7 つの  $\pi$  軌道と 2 つの N 非結合性軌道に帰属できる. また 2 分子層 ( $16 \text{ \AA}$ ) 以下の領域で弱い構造がフェルミレベルにまで広がっており, エッジを形成している. これは Au sp バンドと BCP の LUMO との間の弱いカップリングにより形成された金属的な界面準位に帰属することができる. この界面準位は多分子層で消失し, 基板と直接コンタクトしていない分子膜は絶縁体的な電子構造をとることがわかる.

#### (ii) BCP/K/Au 系

K 蒸着面では K 4s 由来のペニングバンドが観測される. BCP 蒸着により K 4s バンドの強度が減少し,  $E_F$  の下  $0.7, 2.2 \text{ eV}$  に新しいバンドが出現する. これらは K との

強い相互作用により形成された, BCP の LUMO 及び HOMO の split-off states に帰属される。BCP/Au 系と異なる点は, これらのバンドが単分子層だけでなく多分子層でも観測されることである。これは K が BCP 層内に拡散し, split-off states が膜全体に広く分布するからと考えられる。BCP/K 系では, スペクトルにおいてフェルミエッジが観測されず, 半導体(あるいは半金属)的な電子構造を持つといえる。

### (iii) 真空準位及び価電子準位の膜厚依存性

MAES スペクトルにおける二次電子の cut off エネルギーから, 真空準位の膜厚依存性を調べた。単分子層形成に伴い, 真空準位は BCP/Au 系で 1.1 eV 下がり, BCP/K/Au 系では 0.3 eV 上がる。一方, 多分子層成長過程では, 両方の系で真空準位に大きな変化が観測されなかった。これは, 分子 - 金属接合界面で分極が生じて界面電気二重層が形成されるからである[7]。また, 表面最上層のみの電子状態を選択的に観測できる MAES で電子準位接続に関する情報を鋭敏に捉えることができた。結合エネルギーとの相関については講演で述べる。

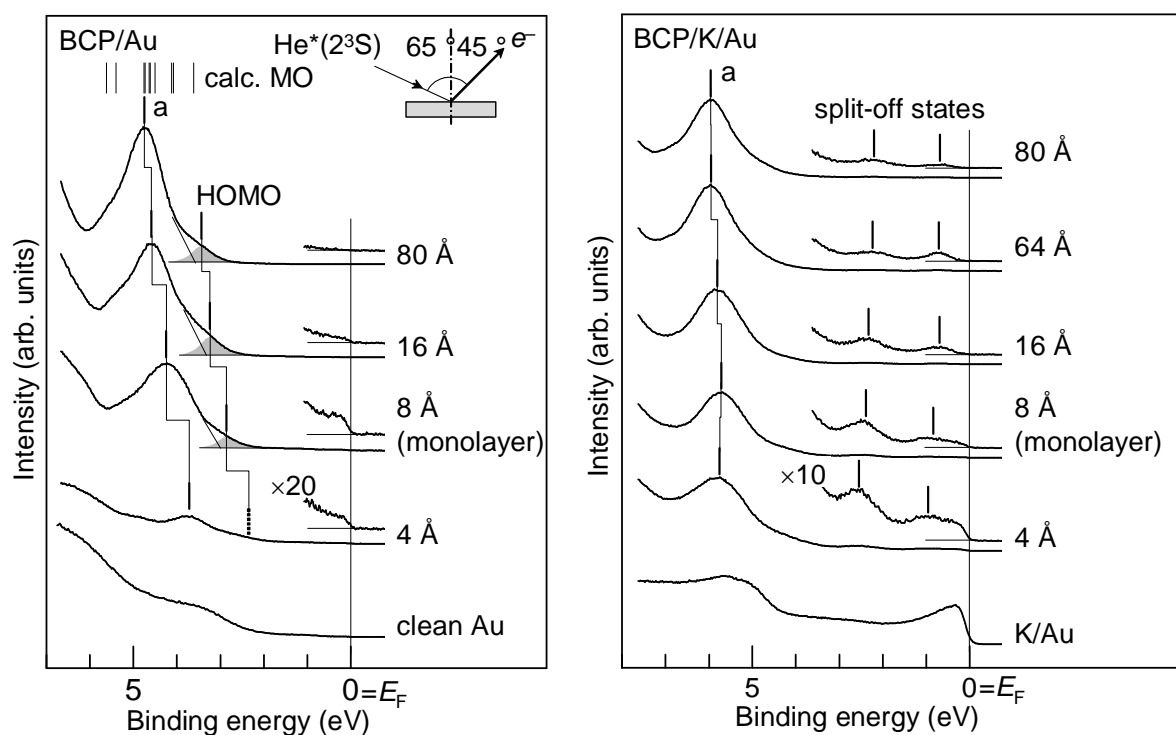


図 2 . Au 清浄面(左)及び K 蒸着面(右)上 BCP の He\*(2<sup>3</sup>S)MAES スペクトル .

### References

- [1] Q. L. Song et al. *Chem. Phys. Lett.* **416**, 42 (2005).
- [2] Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [3] S. Masuda et al. *J. Chem. Phys.* **114**, 8546 (2001).
- [4] S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, and Y. Morikawa, *J. Phys. Chem. C* **111**, 11747 (2007).
- [5] Y. Harada, H. Ozaki, K. Ohno, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2269 (1984).
- [6] R. Suzuki, H. Taoka, M. Aoki, and S. Masuda, *Phys. Rev.* **B65**, 5416 (2002).
- [7] 石井久夫, *固体物理*, **60**, 375 (2005).