

## 軟 X 線発光分光法による有機固体のエネルギーギャップ近傍電子状態

(<sup>1</sup> 分子研, <sup>2</sup> 理研 XFEL, <sup>3</sup> JST) ○山根 宏之<sup>1</sup>, 初井 宇記<sup>2,3</sup>, 小杉 信博<sup>1</sup>

### はじめに

これまでのナノエレクトロニクス分野を牽引してきた無機半導体においては、精密かつ系統的な基礎物性研究がその発展の一翼を担ってきた。一方、次世代産業を担うであろう有機半導体の基礎物性においては、これまでに培われてきた無機半導体分野での理解で全てが説明できるわけではない。例えば、無機半導体では原子の積み重ねで物性が発現するのに対し、有機半導体では分子の積み重ね、つまり分子-電極間や分子間での波動関数の重なり方に依存した物性が発現する。このような分子性有機固体の結晶構造は様々な条件(分子への置換基導入、基板表面の形状、基板温度など)で多彩な様相を示すため、電子状態と結晶構造の相関の解明と制御が重要である。また、有機半導体をデバイスとして動作させる場合、系に電場・磁場・圧力などを印可する必要がある。例えば、ある分子は数十 nm で数 V の電圧が印加されるという強電界下に曝され、分子は電極との電荷授受により電子状態を変化させつつ機能を発現する。このような外部摂動の印可によって機能が発現している“その場”の電子状態の実測は重要かつ未解決の問題である。

機能性材料の電子物性を支配するエネルギーギャップ近傍電子状態を研究する上で、光電子分光法(PES)は有効な手法であるが、物質から放出される電子を計測する表面敏感な PES(図 1(a))では、電極によって覆われた有機層、試料帯電が生じ易い有機単結晶などの絶縁性材料、電場や磁場を印可した試料などへの適用は原理的に困難である。これらの試料は実デバイス分野の標準試料だが、基本的な電子物性研究は未解決の状態である。このような系の電子状態の実測が可能な手法として、内殻励起の脱励起過程で生じる発光軟 X 線を計測する軟 X 線発光分光法(XES)が挙げられる。XES では光を計測するため(図 1(b))、PES では実測が難しい上記試料に適用が可能で、さらに、入射軟 X 線のエネルギーを選ぶことで、特定の環境の元素に関する局所電子状態を調べることが出来る。

本研究では XES および蛍光収量 X 線吸収分光法(FY-XAS)を用い、典型的な有機半導体として知られる亜鉛フタロシアニン(ZnPc, 図 1)の結晶構造を制御することで、有機半導体の結晶構造に依存したエネルギーギャップ近傍の局所電子状態を観測することを目的とした。

### 実験

XES および FY-XAS 測定は分子科学研究所・極端紫外光研究施設(UVSOR)の BL3U で行った。測定に用いた ZnPc 膜は SiO<sub>2</sub>/Si(111)上に作製しており、蒸着時の基板温度を 300~320 K と 88 K に保つことで ZnPc の結晶膜と非晶質膜をそれぞれ作製した。これらの試料の XES 測定においては軟 X 線照射による試料損傷を防ぐため、20 μm/min で測定点を連続的に走査した。

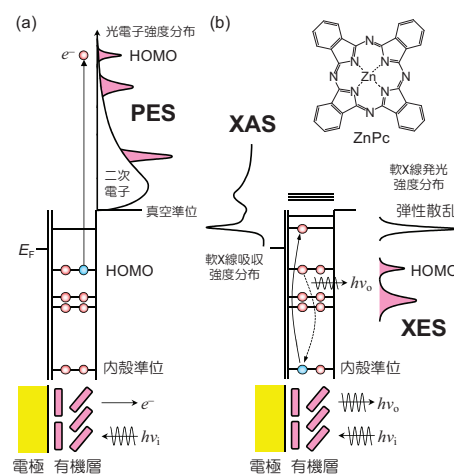


図1 (a) 光電子放出による光電子スペクトル(PES) (b) 内殻励起による軟X線発光スペクトル(XES)と軟X線吸収スペクトル(XAS)

## 結果と考察

SiO<sub>2</sub>/Si(111)上に ZnPc を 300 nm 堆積させた試料の C K 吸収端 FY-XAS スペクトルを図 2 に示す。基板温度 300~320 K で作製した ZnPc 結晶膜(RT-ZnPc)では、FY-XAS スペクトルは明瞭な入射角依存性を示す。斜入射(GI)では光の電場ベクトル( $E$ )が基板表面にほぼ垂直で、XAS スペクトルの吸収ピークは非常に弱い。一方、直入射(NI)では $E$ が基板表面に平行で、そのスペクトルには C 1s から  $\pi^*$ 軌道への遷移に由来する鋭い吸収ピークが現れる。内殻励起の選択律によれば、C 1s から  $\pi^*$ 軌道への遷移は、 $\pi$  電子系を構成する C 2p<sub>z</sub> 軌道の軸に  $E$  が平行(垂直)なときに許容(禁制)遷移となる。このことから、RT-ZnPc/SiO<sub>2</sub>/Si(111)では、分子は基板表面に対して立って配向していることが分かる。これは、基板表面が不活性な絶縁性材料であることと、膜厚が十分に厚いことから分子-基板間の相互作用が弱く、分子間相互作用が優先的に薄膜形成に作用するためである。一方、基板温度 88 K で作製した ZnPc 非晶質膜(LT-ZnPc)の場合、FY-XAS スペクトルは顕著な入射角依存性を示さず、RT-ZnPc の NI と GI のスペクトルを足し合わせたような形状を示す。これは、成膜時の基板温度が十分に低い場合、分子間相互作用による薄膜の結晶化が生じず、非晶質膜が形成されたためである。以上の結晶構造の異なる ZnPc 膜の局所価電子状態を調べるため、C K 領域と N K 領域の XES 実験を行った。

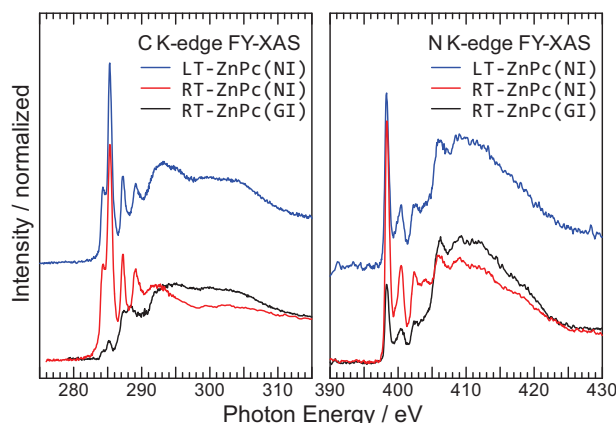


図2 ZnPcの結晶膜(RT-ZnPc)と非晶質膜(LT-ZnPc)の C K吸収端およびN K吸収端FY-XASスペクトル

内殻イオン化のあと価電子イオン化に非共鳴発光する過程(normal emission, NXES)は部分状態密度を反映する。図 3(a)は RT-, LT-ZnPc に対する C K $\alpha$ , N K $\alpha$  NXES スペクトルと薄膜試料(膜厚 20 nm)に対する PES スペクトルを比較した結果である。NXES は全状態密度を反映する PES と良い対応関係を示すが、明瞭な結晶構造依存性は示していない。一方、励起と発光が一つの過程で生じるラマン散乱であり、終状態における素励起の情報を与える共鳴発光(RXES)スペクトル(図 3(b))では、N K $\alpha$  RXES の弾性散乱ピーク(\*)形状が結晶構造に依存して異なっている。LT-ZnPc では左右対称形状だが、RT-ZnPc ではブロードな肩構造( $\downarrow$ )を持った左右非対称形状で、この構造は励起エネルギーに依存しない。この主ピーク(\*)と肩構造( $\downarrow$ )のエネルギー差は約 0.8 eV で、 $E_g - e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0 r$  ( $r$ : 分子間距離)から求まる励起子の束縛エネルギー(0.6 ~ 0.8 eV)と良く一致することがわかった。以上のことから、RT-ZnPc で観測した弾性散乱ピークの肩構造は、結晶状態における分子間の電荷移動励起による共鳴非弾性散乱(RIXS)で生じた energy loss と energy gain 構造と考えられる。

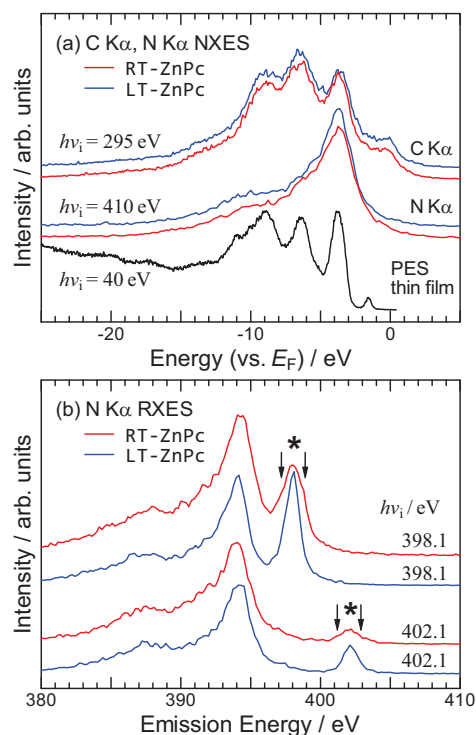


図3 (a) ZnPc結晶膜・非晶質膜のNXESスペクトルと薄膜のPESスペクトル (b) ZnPc結晶膜・非晶質膜のN K $\alpha$  RXESスペクトル