

フタロシアニン結晶膜における価電子バンド分散の実測

(分子科学研究所) ○山根 宏之, 小杉 信博

【はじめに】

エネルギーと波数の関係「エネルギーバンド分散： $E(\mathbf{k})$ 」は物質の電気・光学特性に関する直接的な知見を与える。角度分解光電子分光法 (ARPES) は $E(\mathbf{k})$ を決定できる手法で、励起波長 ($h\nu$) 可変な放射光を用いれば $E(\mathbf{k})$ の 3 次元情報を得ることも可能となる (図 1)。有機半導体の分野では分子間 $E(\mathbf{k})$ の実験研究がここ数年で飛躍的に進展したが、測定例の多くは FET 特性等により高い正孔移動度が確認されている系に限定される。今後、有機エレクトロニクスの高効率化や新展開に向けた指導原理を確立するには、分子間 $E(\mathbf{k})$ の定量的知見が重要な役割を担うと考えられる。

本研究では典型的な有機半導体として良く知られる金属フタロシアニン (MPc, $C_{32}H_{16}N_8-M$) に注目した。MPc は多くの物性研究が行われてきた有機半導体であるが、 $E(\mathbf{k})$ 測定が可能な試料の作製が難しく、バンド幅が非常に狭いと予想されたことなどの理由から、分子間 $E(\mathbf{k})$ の実測例はない。

我々は Au(111) 基板に ZnPc の結晶膜を作製することに成功し、その高分解能 ARPES の $h\nu$ 依存性を測定した結果、最高被占軌道 (HOMO) の分散幅が 120 meV という非常に狭い分子間 $E(\mathbf{k})$ の実測に成功した。この結果は分子間 $E(\mathbf{k})$ の実測例の最下限値を更新するとともに、結晶構造の制御により MPc 蒸着膜においてもバンド伝導が実現できることを示している。また、この結果をベンチマークとして、中心金属が異なる MPc 薄膜の結晶構造を制御し、その $E(\mathbf{k})$ 測定を行うことにより、分子間相互作用に対する分子間距離・置換基・分子軌道対称性の影響に関する定量的な実験研究の展開も期待できる。

【実験】

我々は、分子科学研究所・極端紫外光研究施設 (UVSOR) の高輝度軟 X 線真空封止型アンジュレータービームライン BL6U に有機固体・無機固体両対応型の高分解能 ARPES 装置を開発し、本研究に適用した。Ar⁺スパッタ ($I_s \sim 2 \mu\text{A}$) とアニール処理 ($T \sim 650 \text{ K}$) を繰り返すことで Au(111) 表面の清浄化を行い、Au(111) に由来する Shockley 準位・内殻準位・低速電子線回折 (LEED) 像を測定することにより Au(111) 清浄面を得た。その後、350 K に保った Au(111) 基板上に ZnPc を真空蒸着 (蒸着速度 $\sim 0.3 \text{ nm/min}$, 膜厚 $\sim 20 \text{ nm}$) することで ZnPc 結晶膜を作製した。

作製した試料の分子配向・配列は軟 X 線吸収分光 (XAS/試料電流法) の偏光依存性と LEED で確認し、ARPES を用いて $E(\mathbf{k})$ 測定を行った。以上の分光測定は試料温度 15 K で行った。

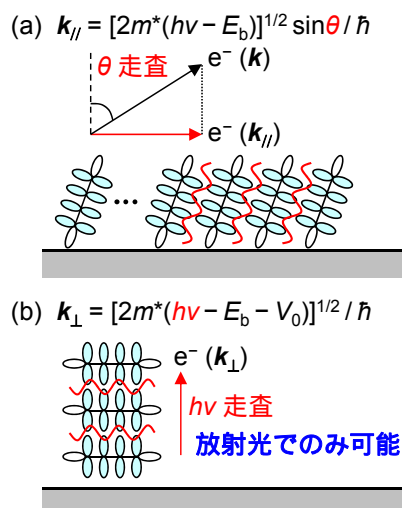


図1 分子間エネルギーバンド分散
(a) 表面平行方向: 光電子放出角(θ) 走査により、 $E(k_{\parallel})$ 関係を得る。
(b) 表面垂直方向: 励起波長($h\nu$) 走査により、 $E(k_{\perp})$ 関係を得る。

【結果と考察】

Au(111)基板上に作製した ZnPc 結晶膜の N K 吸収端近傍 XAS スペクトルを図 2 に示す。XAS スペクトルは顕著な偏光依存性を示す。具体的には、斜入射 ($\alpha = 70^\circ$) では光の電場ベクトル E が基板表面に対してほぼ垂直で、その XAS スペクトルには C 1s から π^* 軌道への分子面外遷移に由来する鋭い π^* (面外) ピークが $h\nu = 398\sim 403$ eV に現れる。一方、直入射 ($\alpha = 0^\circ$) の XAS では E が基板表面に平行で、 π^* (面外) ピークは著しく弱くなる。すなわち、Au(111)上の ZnPc 結晶膜 (膜厚 20 nm) では、基板表面に対し分子面がほぼフラットになるように ZnPc が配向していることがわかり、ZnPc 結晶膜の分子間 π - π 相互作用は Au(111) 表面垂直方向に生じていると考えられる。

XAS の結果に基づき、Au(111)基板上に作製した ZnPc 結晶膜に対して垂直放出 ARPES スペクトルの $h\nu$ 依存性を測定した (図 3)。横軸は Fermi 準位 (E_F) を基準とした束縛エネルギー (E_b)、縦軸は ZnPc 由来ピーク B の光電子強度で規格化している。Au(111)基板上の ZnPc 分子は Stranski-Krastanov 型の膜成長を示すため、Au(111)基板からの光電子が E_F 端に非常に弱く検出される。我々はこの E_F 端を用いて高精度な E_b 補正を行った。ここで、ZnPc に由来するピーク A ~ C に注目すると、 $h\nu$ の変化に伴って周期的な繰返し E_b シフトを示していることがわかる。この繰返し E_b シフトを波数空間でプロットした結果、ピーク A ~ C は同一周期でシフトしており、ZnPc 結晶膜の分子間 $E(\mathbf{k})$ に帰属できることがわかった。このなかで、 $E_b = 1.5$ eV 付近の単一の π 軌道からなるピーク A (HOMO) の分散幅は 120 meV であり、分子間トランスファー積分は 30 meV と見積もることができた。

先にも述べたように、この結果は、結晶構造の制御によって MPc 薄膜においてもバンド伝導が実現できることを示している。また、この結果をベンチマークとし、 $E(\mathbf{k})$ 測定に基づいた分子間相互作用に対する定量的な実験研究の展開が期待できる。実際に、我々は F_{16} ZnPc および MnPc 結晶膜に対しても分子間 $E(\mathbf{k})$ を実測することに成功している。本講演ではこれらの結果も交えて MPc 結晶膜中の分子間相互作用について議論する。

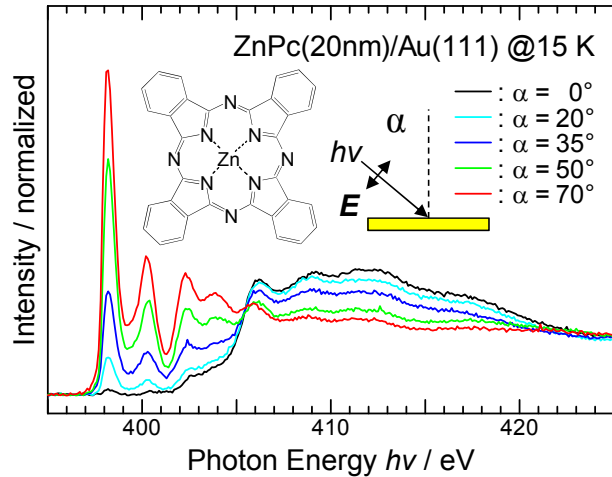


図2 Au(111)上に作製したZnPc結晶膜のN K吸収端近傍XASスペクトルの偏光依存性

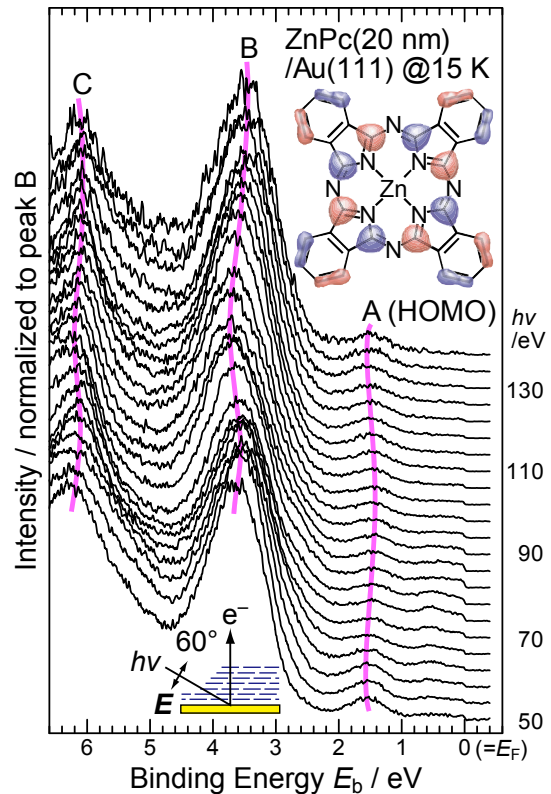


図3 Au(111)基板上に作製したZnPc結晶膜の垂直放出PESスペクトルの $h\nu$ 依存性 ($h\nu$ step = 4 eV, $\Delta E_{\text{tot}} = 20$ meV)