

## 有機薄膜の表面とバルクの間で認められる内殻準位エネルギー差の起源

(京大化研<sup>1</sup>、JST さきがけ<sup>2</sup>、理研<sup>3</sup>)○吉田弘幸<sup>1,2</sup>、伊藤英輔<sup>3</sup>、原 正彦<sup>3</sup>、佐藤直樹<sup>1</sup>

【序】 光電子分光法で決められる有機固体の内殻電子準位エネルギーが表面とバルクで異なるかどうかについては、30 年以上にわたり検討されてきたが、いまだに議論がある。これは、この方法が表面敏感な分析法であり、基本的には物質表面の電子構造の情報が主に得られるためである。

最近、我々はX線光電子分光(XPS)のスペクトルが含む情報を深さについて分離する新しい測定・解析法を考案した [1]。この方法を典型的な有機半導体の薄膜に適用して、表面とバルクの間で内殻準位のエネルギー差が約 0.3 eV あることを確認した。

このような表面/バルクのエネルギー差にはいくつかの起源が考えられるが、中でも静電分極エネルギーは有機固体中でのポーラロン生成や電荷の局在性と関連することから重要である。静電分極エネルギーとは、光電子放出により生成した正電荷が分子に局在して周囲の分子の静電分極により安定化されるエネルギーのことで、表面に存在する分子はバルクの分子に比べて静電分極エネルギーの効果が小さいため、そのエネルギーが減少すると考えられる。本研究では、分極エネルギーの寄与を調べるために、分子や薄膜の構造が似ていて誘電率に違いのあるペンタセンとフッ素置換ペンタセンを選び検討した。

【実験】 シリコン酸化膜上に、有機半導体ペンタセン、フッ素置換ペンタセンを真空蒸着し、蒸着速度  $0.1 \text{ nm s}^{-1}$  で膜厚 10–20 nm の薄膜を得た。XPS スペクトルは、単色化 X 線源 ( $\text{AlK}\alpha: h\nu=1487 \text{ eV}$ ) を用い、ThermoScientific Theta Probe により一度に検出角  $23\text{--}83^\circ$  の範囲で C1s 内殻準位を測定した [2]。

【解析方法】 実験では、薄膜試料に X 線を照射し、光電子の強度とエネルギーを測定する。光電子の検出深さは数分子層に相当するが、検出角を変えると実効的な検出深さを変えることができる。このように検出角を変えながら測定したスペクトルには、深さとエネルギー準位についての情報が含まれている。

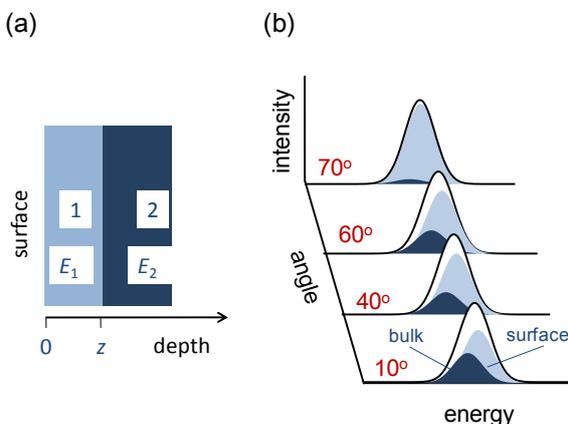


図1. 測定原理.

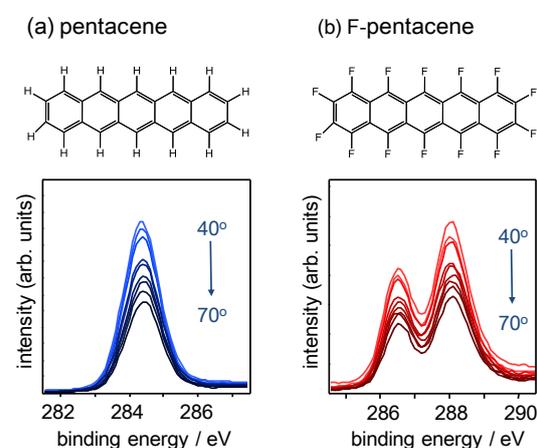


図2. 分子構造とC1s内殻準位XPSスペクトル.

簡単のため、図 1(a) のように、厚さ  $z$  の表面層とバルクのエネルギー準位がそれぞれ  $E_1$ 、 $E_2$  と仮定する。このとき検出角を変えて測定したスペクトルは図 1(b) のようになる。測定したスペクトルには表面層とバルクの情報が含まれているが、検出角に対するスペクトルの違いが小さいためそのまま分離するのは困難である。これに対し、我々は target factor analysis (TFA) を用いて測定スペクトルをテイラー展開し、その係数としてスペクトルのわずかな違いが精密に求められることを最近見出した [1]。そこで、有機薄膜表面の電子準位が図 1(a) のように 2 層で異なると近似すれば、TFA で求めた展開係数から、表面とバルクのエネルギー差  $E_1 - E_2$  と表面層の厚さ  $z$  を求めることができる。

【結果・考察】 測定した C1s 内殻準位スペクトルを図 2 に示す。得られたスペクトルの角度依存性を上記の方法で解析し、求めた  $E_1 - E_2$  と  $z$  の結果を表 1 に示す。ペンタセンに比べてフッ素置換ペンタセンでは、 $E_1 - E_2$  が 20% ほど小さい。

このようなエネルギー差の違いが静電分極エネルギーによるものかどうか調べるため、図 3 に示すモデルにより静電分極エネルギー  $P$  を計算した。このモデルでは、正イオンを点電荷、周囲の分子の静電分極を点双極子モーメントで近似して、静電分極エネルギーを電荷と誘起双極子の相互作用として求める [3]。計算に必要な分子の平均分極率  $\alpha$  は、密度汎関数法 B3LYP/6-311+G(d,p) により求めた。また結晶中での分子の占有体積  $v$  は、薄膜 X 線回折による測定値 [4] を用いた。

この結果、ペンタセンに比べてフッ素置換ペンタセンでは、バルク分子の静電分極エネルギーが約 20% 小さいことが分かった。分子間の分子分極率  $\alpha$  には大きな違いがなく、分子占有体積  $v$  の違い、主にフッ素原子の体積が大きいことから両者の分極エネルギーに違いが生じていることが分かる。

シリコン酸化膜上のペンタセンとフッ素置換ペンタセンの蒸着膜は、どちらも分子長軸が基板に対してほぼ垂直に配向したヘリングボーン構造をとる [4]。したがって、バルクについて計算した分極エネルギーと同様に、薄膜の表面とバルクに分極エネルギー差も 20% 程度の差があると考えられる。すなわち、測定した表面とバルクのエネルギー差は、主に静電分極エネルギーによるものと考えられる。

[1] H. Yoshida, N. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **511**, 146 (2011).

[2] H. Yoshida, E. Ito, M. Hara, N. Sato, *J. Nanosci. Nanotech.* (in press).

[3] N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 1621 (1981).

[4] H. Yoshida, K. Inaba, N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181930 (2007); I. Salzmann, S. Duhm, G. Heimel, J. P. Rabe, N. Koch, M. Oehzelt, Y. Sakamoto, T. Suzuki, *Langmuir* **24**, 7294 (2008).

表 1. 測定した表面とバルクの準位差  $E_2 - E_1$  と表面層の厚さ  $z$ .

図 3 により計算した静電分極エネルギー  $P$  と比較した.

	ペンタセン	フッ素置換ペンタセン
$E_2 - E_1 / \text{eV}$	$0.32 \pm 0.06$	$0.25 \pm 0.10$
$z / \text{nm}$	0.22	0.14
$\alpha / \text{a.u.}$	335	350
$v / \text{nm}^3$	0.347	0.408
$P / \text{eV}$	2.45	2.06

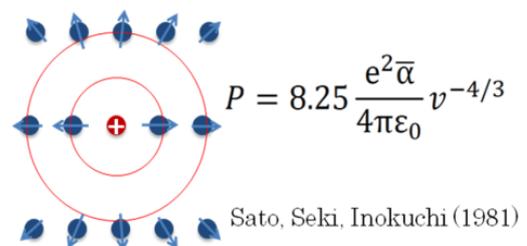


図 3. 静電分極エネルギーの計算モデル.