

低エネルギー逆光電子分光法による
有機半導体薄膜の空準位の精密測定と分子配向依存性

¹京大化研・²産総研 ○山田一斗¹・吉田弘幸¹・堤潤也²・佐藤直樹¹

Precise measurements of molecular orientation-dependent electron affinities of organic semiconductor thin films using low-energy inverse photoemission spectroscopy

¹Kyoto Univ.・²AIST OKazuto Yamada¹・Hiroyuki Yoshida¹・
Jun'ya Tsutsumi²・Naoki Sato¹

【序】有機半導体薄膜の電子構造は、孤立分子の電子構造に基づいて理解できる。一般に、孤立分子と固体の電子構造の違いは、その集合状態に依存する「固体効果」による。電子準位のうち占有準位の固体効果は、光電子分光法（PES）により詳細に研究されてきた。これに対して、空準位の研究は、容易に適用できる実験手法がなかったためにずっと遅れている。空準位の研究には、逆光電子分光法が原理的に最も有効な方法である。この方法は、試料に照射した電子が空準位に緩和する際の発光を観測する。しかし、従来の逆光電子分光装置は、分解能が低く、電子線照射により試料が損傷するという問題があり、高精度での測定ができなかった。

我々はこれらの問題を同時に解決する新しい実験手法として、低エネルギー逆光電子分光法（LEIPS）を開発した [1]。電子のエネルギーを下げて試料損傷を防ぐとともに、近紫外光を観測することにより、従来に比べて高い0.25 eVのエネルギー分解能での測定を可能にした。この手法により、空準位のエネルギーをPESと同程度の精度で決定できるようになった。

最近、有機薄膜のイオン化エネルギーが分子配向に依存することを Koch らが報告した [2]。本研究では、LEIPS を用い、ペンタセン（PEN）とフッ素置換ペンタセン（PFP）、フラーレン（C₆₀）について、薄膜の電子親和力の分子配向依存性を高精度で測定した。なお、PEN と PFP のイオン化エネルギーでは、フッ素置換が異なる配向依存性を導くことが報告されている [3]。一方、C₆₀ はイオン化エネルギーに配向依存性のないことが判っている [4]。これらの報告と測定結果から、薄膜の電子準位について配向依存性の起源について論じる。

【実験】PEN、PFP と C₆₀ の試料薄膜は、超高真空中で、シリコン酸化膜（SiO_x）と高配向性熱分解グラファイト（HOPG）の室温基板上に10 nmの膜厚で調製した。各試料についてLEIPSのその場測定により電子親和力を決定した。検出光のエネルギーは3.2-4.9 eVの間で複数の異なる帯域を用い、系統誤差を抑えた。試料透過電流スペクトルの立ち上がりから真空準位のエネルギー位置に相当するとして、これに対するLEIPSスペクトルの立ち上がりから電子親和力を決定した。PEN と PFP 薄膜の分子配向はAFM測定により判別し、SiO_x上では分子長軸が基板表面に対しほぼ垂直に配

向するのに対して、HOPG 上では分子平面が表面に平行に配向することを確認した。

【結果】PEN と PFP の LEIPS スペクトルを図 1 に示す。得られた電子親和力は、PEN では SiO_x 上に比べて HOPG 上の薄膜が 0.8 eV 大きく、PFP では逆に 0.6 eV 小さいことが分かった。また C_{60} の電子親和力が基板に依存しないことが分かった。

【考察】PEN と PFP のイオン化エネルギーの分子配向依存性に関する Koch らの報告 [3] では、 SiO_x 上に対して金基板上的 PEN は 0.55 eV 大きく PFP では逆に 0.85 eV 小さい結果を、フッ素置換により表面電気二重層の向きが変わるためとして説明している。本研究で同様の配向依存性を示すことが判った電子親和力についても、一見このモデルで説明できそうに思える。しかし、真空準位については分子配向依存性がないことが判ったため、Koch らの表面電気二重層のモデルで解釈することはできない。

最近、Soos らは PEN と PFP のイオン化エネルギーと静電分極エネルギーの配向依存性の詳細な理論計算を報告した [5]。PEN と PFP の静電分極エネルギーには、電荷と永久四重極との相互作用が顕著に寄与する。この相互作用は分散力より長距離まではたらくので最近接以上の構造に依存する。そのため、薄膜表面近傍の静電分極エネルギーは分子配向依存性を示すと考えられる。このモデルは、真空準位はそのまま電子親和力・イオン化エネルギーが配向依存する実験結果をよく説明する。このモデルに基づき、CRK モデルを用いて静電分極エネルギーを計算し電子親和力も算出したところ、PEN と PFP のイオン化エネルギーと電子親和力の配向に依存する実験値を定量的に説明できた。

[1] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **180**, 539 (2012); H. Yoshida, *Anal. Bioanal. Chem.* **406**, 2231 (2014).

[2] S. Duhm, G. Heimel, I. Salzmann, H. Glowatzki, R. L. Johnson, A. Vollmer, J. P. Rabe, N. Koch, *Nat. Mater.* **7**, 326 (2008).

[3] G. Heimel, I. Salzmann, S. Duhm, N. Koch, *Chem. Mater.* **23**, 359 (2011).

[4] A. Hinderhofer, A. Gerlach, K. Broch, T. Hosokai, K. Yonezawa, K. Kato, S. Kera, N. Ueno, F. Schreiber, *J. Phys. Chem. C* **117**, 1053 (2013).

[5] B. J. Topham, Z. G. Soos, *Phys. Rev. B* **84**, 165405 (2011).

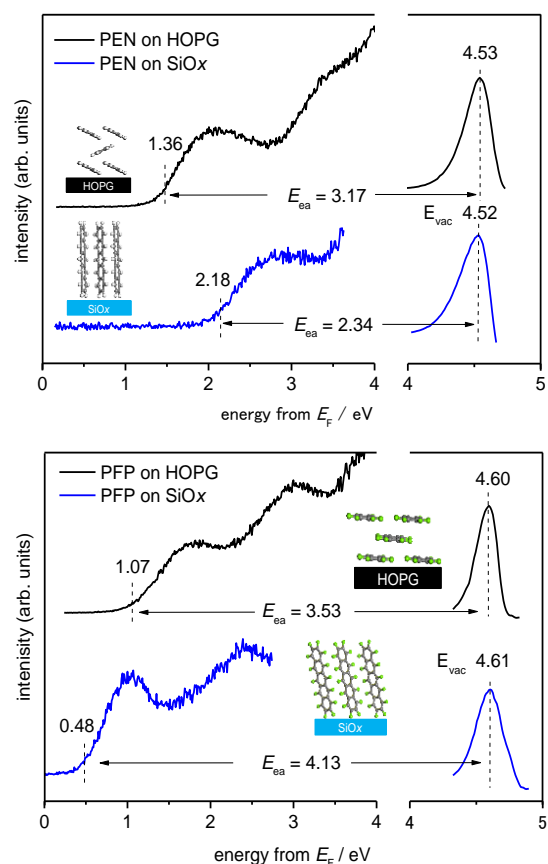


図 1. SiO_x と HOPG 上の PEN と PFP 薄膜の LEIPS スペクトル (左側) と試料透過電流スペクトルの 1 次微分 (右側)。