

2Da07

有機デバイス界面に関連した光電子スペクトル微細構造の原因

(千葉大工) ○山根 宏之、解良 聡、奥平 幸司、上野 信雄

はじめに

有機デバイスの動作機構に関連した電子物性（例えば電子や正孔の注入/分離）の理解やデバイスの応用を目指す上で、有機デバイス界面における電子構造を調べることは非常に重要である。一般的に有機デバイス界面における電子構造を調べる研究には種々の光電子分光法（UPS, XPS, IPES 等）が用いられており、光電子スペクトルバンドのエネルギー位置やシフトに注目することで、界面バンド接合やバンドの曲がりについて多くの議論が展開されている。しかし、界面バンド接合や曲がりの原因については未だ明確な結論は得られていない。その理由として、①分子配向の膜厚（深さ）依存性、②分子拡散/凝集とそのタイムスケール、③界面反応や有機薄膜中の不純物準位の存在...などによる系の複雑化が挙げられる。そのため、界面バンド接合や曲がりの原因について詳細に議論する為には、上記①～③に挙げた様々な影響を個々に選択した条件下で実験を行う必要がある。

一方、光電子スペクトルバンドの線幅や形状は、有機デバイス界面における電荷移動や分子間相互作用等の電子物性を理解する上で極めて重要な情報を含んでいる。UPS におけるエネルギー分解能は、ここ数年で 1meV のオーダーまで飛躍的に向上し、超伝導物質の分野では固体電子物性を支配するフェルミ準位近傍の微細電子構造が観測され、重要な知見が新たに得られるようになった。しかし、分子性固体の分野では、UPS 測定自体は世界的に広く行われているにも関わらず、その微細電子構造については 1980 年代を境にほとんど議論されていない。これは、分子や膜厚に依存せず HOMO バンドが 約 500meV 程度のブロードな線幅で観測されてきたことと、正孔の緩和エネルギーの深さ依存[1] (図 1 参照) や上記①～③による系の複雑化がバンド幅の原因として理解されていたためである。

しかしながら、最近我々は分子配向を十分に規定したグラファイト（HOPG）基板上の銅フタロシアニン（CuPc）超薄膜の UPS 測定において、有機系では極めて異例ともいえる狭い線幅の HOMO バンドを観測した[2]。CuPc 分子の HOMO は単一の π 軌道からなるにも関わらず、観測した HOMO バンドは 3 つのピークに分離され、その線幅は 172meV@295K だった[2]。この結果は、これまでの概念を覆すもので、分子性固体における光電子スペクトルバンドの線幅/形状/位置の原因について再考の余地があることを示唆している。これらの問題に関する詳細な議論を行う為には、上述の有機系特有の様々な影響を個々に選択した条件下で実験を行う必要がある。本研究では、分子/基板間相互作用が小さい物理吸着系を選択し、分子配向決定に有力な準安定励起原子電子分光法（MAES）により分子配向を規定した系に対して UPS 測定を行い、HOMO バンド微細構造の膜厚/温度依存性を調べた。

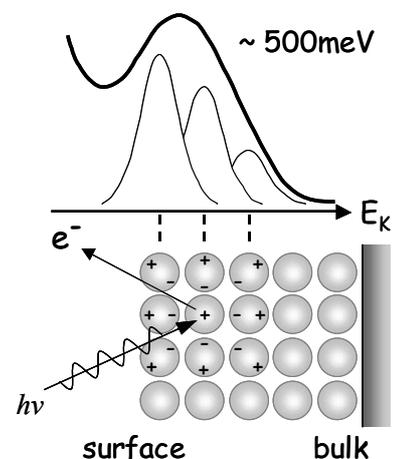


図1：分極効果のイオン化サイト分布深さ方向(膜厚/分子配向)に依存して、隣接分子による正孔の緩和エネルギーが異なり、平均化情報が検出される。

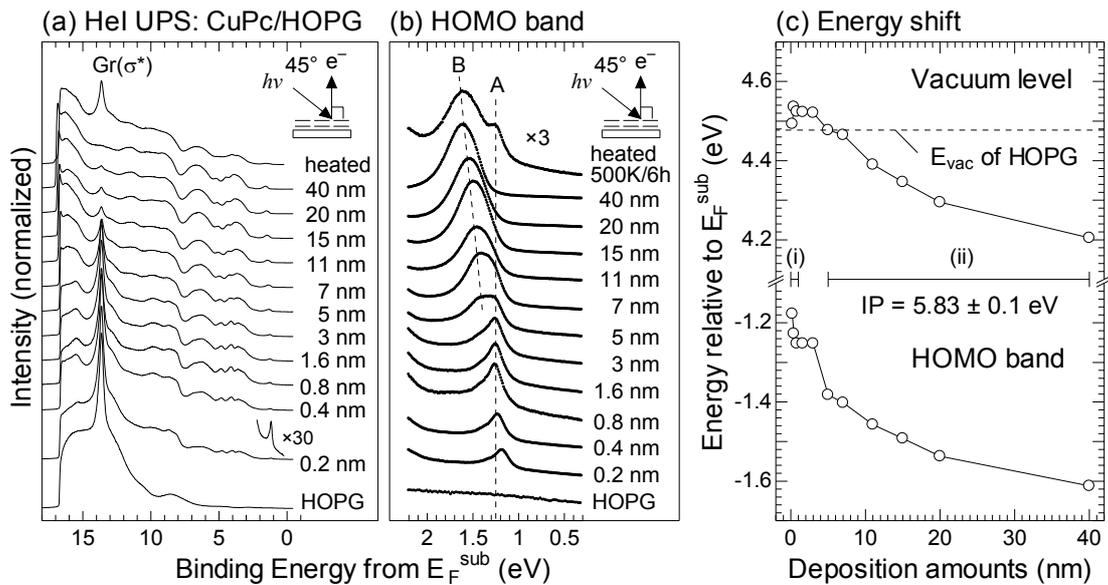


図2：(a) CuPc/HOPGの垂直放出条件UPSスペクトル (@295K) のCuPc蒸着量依存性、(b) HOMOバンド領域 (c) 垂直放出条件UPSの結果から見積もった真空準位・HOMOバンドシフトのCuPc蒸着量依存性
 ※ 同一測定条件におけるAu蒸着膜のFermi edgeから見積もった装置分解能： $\Delta E \sim 60\text{meV}$

実験結果及び考察

図 2(a)に HOPG 基板上に作製した CuPc 薄膜の UPS スペクトルの蒸着量依存性を示す。紙面の都合で詳細は省略するが、MAES の結果から、HOPG 基板上的 CuPc 薄膜は数分子層までは CuPc 分子が基板に対して平行に配向し、その後蒸着量の増加と共に徐々に傾いて配向していくことがわかった。ここで HOMO バンド領域を拡大した図 2(b)に注目する。HOMO バンドのピーク位置をみると、分子が平らに配向している薄膜領域では、約 1.2eV 付近に観測され、3nm まではほとんどシフトはない。分子が傾き始める蒸着量 5nm (10 層前後) に達すると高 E_B 側にシフトを始める。特に 5nm の薄膜では、平らに配向したドメイン A と傾いた分子から構成されるドメイン B の両者から検出された HOMO バンドが重なって観測されている。さらに 40nm の薄膜を 500K/6h で加熱すると、弱く束縛された薄膜上層部が脱離し、配向の違う複数のドメインからの HOMO バンド構造がピーク分離されて観測された。この結果は B が試料帯電によるものでないことを示している。

UPS 測定で観測された真空準位および HOMO バンドのエネルギーシフトを蒸着量の関数としてプロットした結果を図 2(c)に示す。ただし蒸着量 5nm 以降の結果についてはピーク B の E_B 値でプロットしている。結果をみると、(i) 0.8nm までの微少なシフト、(ii) 5nm 以降の大きなシフトの 2 段階のシフトが生じていることがわかる。今回観測されたシフトが正孔の静電遮蔽効果によるものであれば、正孔の緩和エネルギーの深さ依存性によりエネルギー準位の位置がフェルミ準位に対して変化すると同時に、真空準位基準であるイオン化ポテンシャル (IP) も変化するはずである。しかし、(ii) の領域において IP はほとんど変化していない。また、(ii) の場合には多層膜領域でのバンドの曲がりであり、界面近傍でのバンドの曲がりとは現象が異なる。MAES の結果を考慮すると、今回観測された電子準位のシフト (ii) には、有機系特有の分子配向の連続的な変化 (分子間相互作用の深さ方向変化) による有機薄膜中での双極子の出現がバンドの曲がりの原因として関与していることが考えられる。講演ではバンド幅に関する考察と併せて議論を行う。

[1] W.R. Salaneck, PRL **40**, 60 (1978)., [2] S. Kera *et al.*, CPL **364**, 93 (2002).