

## フタロシアニン超薄膜における価電子帯ホール寿命

千葉大工<sup>1</sup>, 分子研<sup>2</sup>○深川 弘彦<sup>1</sup>, 山根 宏之<sup>1</sup>, 本多 浩之<sup>1</sup>, 大山 光晴<sup>1</sup>, 解良 聡<sup>1,2</sup>, 奥平 幸司<sup>1</sup>, 上野 信雄<sup>1</sup>

【序論】近年、有機 EL ディスプレイの製品化により有機分子を利用したデバイス開発の分野に注目が集まっている。しかしながら、分子性固体の分野においては例えば以下のようなことが解明されているとは言いがたい。

- ① 界面における異物質間のエネルギー準位接合・曲がり。
- ② 界面におけるキャリアのダイナミクス。
- ③ 分子間および分子/基板間相互作用に起因した電子状態の変化。
- ④ 分子拡散や有機/金属界面化学反応などによる膜構造や電子構造の変化。

これらの正しい理解が、有機デバイスの詳細な動作機構の解明へつながらと考えられる。電子が関連した基礎物性を評価する上で光電子分光法は直接的かつ有効な手法の一つである。有機デバイス界面に関連した光電子スペクトルのバンド位置には電荷注入障壁の

大きさに関連した情報が、さらにスペクトルのバンド幅には分子/基板間相互作用に関連した情報が密接に関連していると考えられる。そのため、光電子スペクトルバンドのエネルギー位置を膜厚・分子の関数として測定することにより、上記①に関する議論が盛んに行われている。一方、光電子スペクトルバンドの微細構造(形状・線幅)に関しては 1980 年代を境にほとんど議論されていない。それは有機系においては分子・膜厚に依存せず光電子スペクトルは差分極効果によって 500meV 以上の線幅で観測されると一般的に理解されていたためである[1]。

しかしながら図 1 に示すように、最近我々は不活性なグラファイト(HOPG)基板上に分子面を基板と平行に配向した銅フタロシアニン(CuPc)超薄膜を作製し、高分解能紫外光電子分光測定(He I UPS)を行う事によって有機系では極めて異例とも言える狭い線幅(~170meV)の HOMO バンドを観測した

[2]。詳細は後述するが、単分子層領域でこれまで無視されていたホール寿命および振動構造が密接に関連した構造が検出された。このことから、分子性固体におけるバンド幅の由来について根底から考え直す必要があるといえる。分子性固体におけるスペクトル幅の構造因子は分子間、分子/基板間の相互作用の差異に基づき、図 2 に示すようないくつかの物理現象が関与しているものと考えられる。我々が実験を行った系については図 2 における軌道混成お

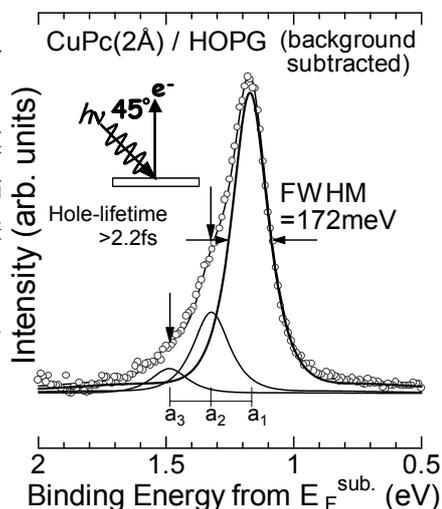


図 1. He I UPS of CuPc(2Å) / HOPG (measured at 295K)

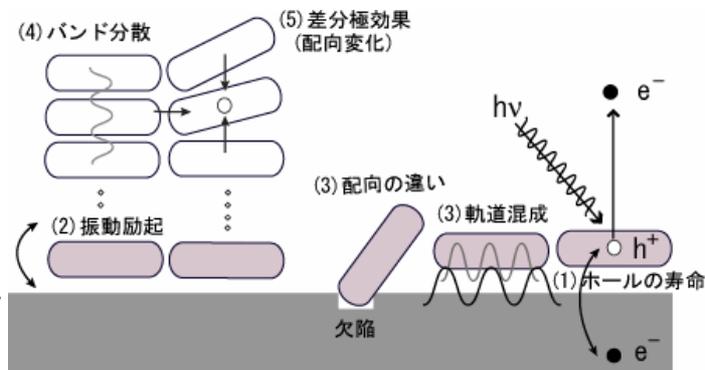


図 2. 光電子スペクトル線幅の構造因子の可能性として考えられる物理現象 (1) ホールの寿命によるブロードニング (2) 格子振動・分子内振動など (3) 基板との波動関数の混成 (4) バンド分散によるエネルギー準位の広がり (5) 深さ方向(分子配向・膜厚)に依存した正孔の緩和エネルギーの違い

よび正孔の寿命以外の現象はほぼ無視することができ、その2つの現象がバンド幅を大きく支配していると考えられる。そこでこの得られた光電子スペクトルバンド幅から、我々はホールのライフタイムの下限を2.2fsと見積もった。この値は光電子放出過程においてホールができた際、界面を通して基板から電子がHOMOバンドへと注入される移動時間に対応するものであり、実デバイスにおいてその特性に関する指標の一つとなりうると言えよう。

本研究では試料として中心金属の違いによって分子/基板間相互作用を容易に変えることができる種々のフタロシアニン分子を用い、分子/基板間相互作用の違いが光電子スペクトルにおけるHOMOバンド構造（位置・形状）に及ぼす影響について検証を行った。さらにそれぞれのフタロシアニン分子について光電子放出過程におけるホールのライフタイムを見積もった。

【実験】不活性基板であるHOPG上に種々のフタロシアニン単分子層を作製しUPS測定を行った。薄膜試料は真空蒸着法により、蒸着速度 $\sim 1\text{\AA}/\text{min}$ ( $10^{-7}\text{Pa}$  台のUHV下)で作製した。エネルギー分析器はVG社のCLAM4を用い、室温(295K)で測定したAu蒸着膜のFermi端から見積もった装置分解能は約60meVである。

【結果】図3にHOPG基板上にOTiPcを3Å蒸着し、UPS測定を行った結果を示す。横軸は基板のフェルミ端を基準とした束縛エネルギー、縦軸は検出強度を示す。図3において下側には蒸着直後の光電子スペクトルを、上側には加熱処理後の光電子スペクトルを示す。OTiPcのHOMOバンドは単一の $\pi$ 軌道に帰属されるにも関わらず、蒸着直後のスペクトルにおいては主にA, Bの2つのピークが観測された。そして加熱処理を行うとCuPc/HOPGの系と同様な付随構造を伴う非常にシャープなピークが観測された[2]。この加熱処理前後でのスペクトルの形状の変化は図中に示すような分子配向の違いによるものである[3]。今回、このように分子配向分布に依存したHOMOピークを分離する事が出来たが、エネルギー分解能が十分でないとその分離されたピークは単なるブロードなピークとして観測されてしまう。これは界面におけるキャリア注入障壁等を調べる際に光電子スペクトルにおけるピーク位置を調べるのか？ピークの立ち上がり位置を調べるのか？といった重要な問題にも関連しており、分子性固体の光電子分光測定においては、①エネルギー分解能と②分子配向の情報をきちんと抑える必要があることを示唆している。また、加熱処理後に観測された付随構造は振動モードのカップリングによるものと考えられるが、今後様々な実験を行いその解明を目指している[2]。さらに均一な膜が形成されていると考えられる加熱処理後のスペクトルのバンド幅(157meV)とCuPc/HOPGの系におけるバンド幅(172meV)はその値が異なり、CuPc/HOPGの系と同様にして見積もられるOTiPc/HOPGの系の光電子放出過程におけるHOMOバンドのホールのライフタイムの下限は2.4fsである。これはOTiPcが平面分子でないためCuPcとは基板との波動関数の重なりが異なることや、OTiPcのもつ分子内永久双極子の影響などに関連した分子/基板間の相互作用の違いをとらえたものであると考えられる。当日はOTiPc以外にもPbPc, OVPC, H<sub>2</sub>Pcに関する結果もふまえて発表を行う。

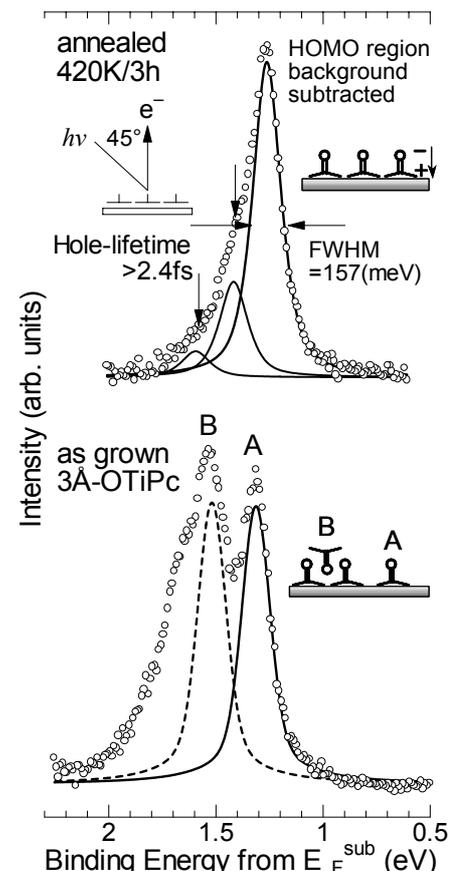


図3. He I UPS of OTiPc(3Å) / HOPG (measured at 295K)

[1] W.R. Salaneck, PRL 40, 60 (78)., [2] S. Kera *et al.*, CPL 364, 93 (02)., [3] S. Kera *et al.*, JJAP 40, 783 (01).