

3B05 ペンタセン超薄膜中の HOMO ホール-分子振動カップリング

(千葉大工¹・千葉大院²・分子研³)

山根宏之¹, 深川弘彦², 永松伸一¹, 解良聡^{1,3}, 奥平幸司^{1,2}, 上野信雄^{1,2}

1. はじめに

有機デバイスに関連した種々の電子物性を調べる上で紫外光電子分光法 (UPS) は直接的かつ有効な手法である。最近、我々は表面不活性な高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 基板上に作製した銅フタロシアニン超薄膜の最高占有軌道 (HOMO) バンドに対して精密な高分解能 UPS 測定を行うことで、**HOMO ホールと分子振動のカップリングに由来すると考えられる微細構造**を検出した [1]。一方、理論サイドでは、ホールと分子振動のカップリングは有機半導体薄膜中のホール移動度に密接に関連すると示されている[2]。このような研究はこれまで気相の UPS データを用いて論じられており、一般にブロードな価電子帯スペクトルが検出される有機半導体薄膜では議論の対象となり得なかったが、我々が検出した **HOMO バンド微細構造は有機半導体薄膜中の HOMO ホールダイナミクスを論じる上で重要**であると考えられる。

本研究では有機デバイス分野の有力/重要な材料の 1 つであるペンタセンの超薄膜に注目した。この試料を用いる利点として、(i) フタロシアニン分子等と比べて分子振動モードが規定しやすく、(ii) 気相ペンタセンの良質な UPS データが得られており、その微細構造について理論グループによる検討が行われていることが挙げられる [2]。以上より、得られたペンタセン超薄膜の HOMO バンド微細構造から、ペンタセン超薄膜中の HOMO ホールダイナミクスについて検討した。

2. 実験

HOPG や MoS₂ など各種清浄基板上にペンタセン超薄膜を作製し、UPS の偏光・温度・光電子放出角依存性を調べた。本研究の UPS 測定における全装置分解能は $\Delta E_{1/2} < 23$ meV である。

3. 結果および考察

図 1 に HOPG 基板上に作製したペンタセン超薄膜の HOMO バンド領域の UPS スペクトル (○) を示す。UPS 測定は p 偏光による垂直放出条件 (試料温度: 60 K) で行っており、真空準位基準のイオン化ポテンシャル (IP: 下軸) および基板の Fermi 準位 (E_F^{sub}) 基準の束縛エネルギー (E_B : 上軸) で示す。実験結果は基板からの光電子放出の寄与を差し引いており、比較のため Coropceanu 等による気相ペンタセンの UPS データ (実線) [2] を示す。**超薄膜と気相の UPS で観測された IP の違いは光電子放出によって固体中に生じたホールの緩和/分極エネルギーが反映されたものである**。ペンタセン超薄膜の HOMO バンドは単一の軌道に帰属されるにも関わらず、(○) で示した複数の成分を含む左右非対称な形状を示しており、主ピークより高 E_B 側の成分のエネルギー位置は気相ペンタセンで観測された振動構造のピーク位置と良く一致する。また、HOMO バンド形状の試料位置依存性は検出されず、サテライト光 (He I β , I γ) の寄与も無視できることを確認した。このことから、ペンタセン超薄膜で検出した **HOMO バンド微細構造は分子振動がイオン化に伴って励起された構造 (HOMO ホール-分子振動カップリング) によるもの**と考えられる。

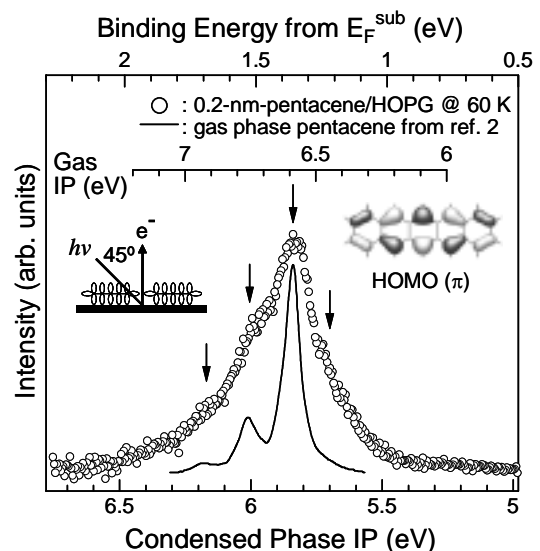


図1. HOPG基板上のペンタセン超薄膜(○)と気相ペンタセン(実線)[2]のHOMOバンド領域のUPSスペクトル。超薄膜のUPSはp偏光を用いた垂直放出条件(試料温度: 60 K)で測定を行っており、基板からの光電子放出によるバックグラウンドの寄与を差し引いている。

これまで有機半導体薄膜の価電子帯に生じたホールの寿命は光電子が検出器に到達するまでの時間に比べて十分に長いと考えられていた。これにより有機半導体薄膜の UPS バンド幅は「光電子放出によって生成されたイオンが薄膜中の場所により異なった安定化を受けるために分子種やその集合状態に関わらず 0.4 eV 以上のブロードなバンドで観測される」と理解されていた [1,3]。それにも関わらず、我々が検出したペンタセン超薄膜の HOMO バンドは、一般的な有機薄膜の UPS バンドよりもシャープかつ特徴的な微細構造をもつ。これは製膜条件によって化学反応や吸着サイトの不均一性などの有機薄膜特有の諸現象を極力排除することで検出できた結果である。このような結果が得られたことは、これまで議論の対象外となっていた**ホール寿命の影響も決して無視出来ない**ことも示している。

ここで図 2 に示す分子 M に生じたホールが基板や周辺分子からの電子注入で中和される時間を考慮したときの光電子が感じるクーロン場を考える。ホールの中和時間が光電子検出時間に比べて十分に長い場合 ($t = \infty$) 光電子の運動エネルギーは E_K として検出され、UPS ピークは左右対称形状を示すと考えてよい。一方、光電子検出過程の途中でホールが中和された場合 ($t = t_1$) 光電子が感じるクーロン場は消滅し、光電子の運動エネルギーは $E_{K1} (> E_K)$ として観測され、UPS ピークはホールの中和時間に依存して高運動エネルギー側に裾を引いた形状を示す [4]。本研究では上記のホール寿命の影響を考慮した実験結果の解析を行った。

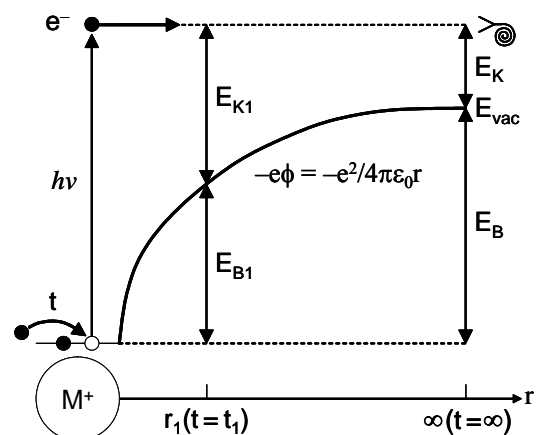


図2. ホール寿命に依存したUPSバンド形状. $t = t_1$ でホールが中和されたとき、光電子の運動エネルギーは E_{K1} として検出され、UPSバンドのホール寿命によるブロードニングは基板や周辺分子からの電子注入時間に依存する。

図 3 に HOPG 基板上に作製したペンタセン超薄膜の HOMO バンド領域の UPS スペクトルのピーク分離を行った結果を示す。実験結果 (○) は図 1 と同じ結果を用いており、図中の波線は気相ペンタセンの UPS データ[2]である。ここで、図中の細実線はピーク分離に用いた関数、太実線は細実線の合成関数である。紙面の都合で詳細は省略するが、**ペンタセン超薄膜の HOMO バンドは等幅・等間隔の少なくとも 6 成分に分離され**、その合成関数は実験結果を良く再現している。ピーク分離によって得られた各成分のエネルギー間隔は 160 meV (1290 cm^{-1}) と得られ、この値はペンタセン分子面内 C-C 伸縮振動の振動数とほぼ一致する。このことからペンタセン超薄膜で得た HOMO バンド微細構造は **HOMO ホール-分子振動 (C-C 伸縮)カップリングによるもの**と結論づけた。また、ピーク分離の結果から**ペンタセン超薄膜中の HOMO ホール寿命を 1.5 fs** と見積もった。講演では以上の詳細について議論を行う。

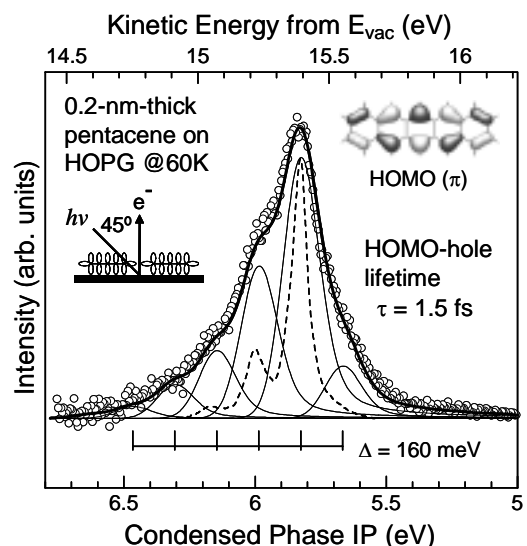


図3. HOPG基板上のペンタセン超薄膜(○)と気相ペンタセン(波線)[2]のHOMOバンド領域のUPSスペクトル. 細実線はピーク分離に用いた関数、太実線は細実線の合成関数を示す. 等幅・等間隔の6つの成分でピーク分離された。

- [1] S. Kera, H. Yamane, I. Sakuragi, K.K. Okudaira, and N. Ueno, *Chem. Phys. Lett.* **364**, 93 (2002).
 [2] V. Coropceanu, M. Malagoli, D.A. da Silva Filho, N.E. Gruhn, T.G. Bill, and J.L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 275503 (2002).
 [3] W.R. Salaneck, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 60 (1978).
 [4] H. Hövel, B. Grimm, M. Pollmann, and B. Reihl, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4608 (1998).