

## 有機ヘテロ界面で起こるペンタセン薄膜の分極エネルギー変化

(千葉大工<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>)深川 弘彦<sup>1</sup>, 山根 宏之<sup>2</sup>, 片岡 隆史<sup>1</sup>, 解良 聡<sup>1</sup>, 奥平 幸司<sup>1</sup>, 上野 信雄<sup>1</sup>

**【研究背景】** 有機デバイスには有機/金属界面および有機/有機界面が存在し、その界面の電子構造がデバイスの物性を支配する。有機/金属界面の電子構造については Ishii らの研究によって界面での電荷移動や化学結合の形成、物理吸着的要因により形成される界面電気二重層が界面の物性を支配することが明らかとなった[1]。これに対して有機/有機界面の電子構造については有機/金属界面とは異なり、有機分子間の反応性が低い、化学結合を形成する系が少ない、自由電荷が少ない、などの特徴から、有機/金属界面とは異なる現象が観測されると考えられ、まだその系統的な理解には至っていない。有機/有機界面の電子構造について Gao らはドナー有機分子とアクセプター有機分子を組み合わせることで有機層中の電荷移動がスムーズに行われることを提唱した[2]。これをきっかけに、有機 有機界面の電子構造に関する研究が近年精力的に行われている[3]。しかし多くの研究においては有機分子間の電荷移動により電子構造が変化するという概念の基、その他の要因(分子配向・分子のパッキング構造など)が有機ヘテロ界面の電子構造に及ぼす影響は無視されたまま議論が行われている。分子配向・分子のパッキング構造が電子構造に及ぼす影響を正確に調べるためには、分子配向が規定されており、有機ヘテロ界面で積極的な電荷移動が起こらない系を選択して実験を行う必要がある。本研究では分子配向が十分に規定された銅フタロシアニン(CuPc)上に CuPc と同程度のイオン化エネルギー・電子親和力を有すペンタセンを蒸着し、紫外光電子分光法(UPS)による研究を行った。その結果、ペンタセン薄膜のエネルギー準位が有機ヘテロ界面近傍の膜構造・パッキング構造に大きく依存することを見出した。

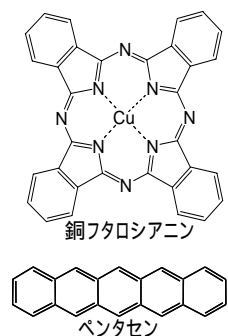


図1: 各試料の分子構造

**【実験】** 本研究ではペンタセンの UPS の蒸着量依存性について2種類の実験を行った。

- I. 清浄化したグラファイト(HOPG)基板の上にペンタセンを段階的に蒸着し、UPS 測定を行った。
- II. 清浄化した HOPG 基板の上に分子配向が十分に規定された CuPc 薄膜(蒸着量 1.6nm)を作製し、その上にペンタセンを段階的に蒸着しながら UPS 測定を行った。CuPc は HOPG 基板上で分子面を基板と平行に配向し、蒸着量 0.35nm 程度で一分子層を形成することが分かっており、本研究の実験条件では CuPc 配向膜数分子層が形成されていると考えられる。

薄膜試料は真空蒸着法により、蒸着速度  $\sim 0.05\text{nm}/\text{min}$ . ( $10^{-7}\text{Pa}$ 台のUHV下)で作製した。エネルギー分析器はVG社のCLAM 4 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。なお、蒸着およびUPS測定は全て室温で行い、実験ジオメトリは光の入射角  $45^\circ$ 、光電子放出角  $0^\circ$  の条件下p偏光で行った。

**【結果】** 図 2 にHOPG基板の上にペンタセンを段階的に蒸着し、UPS測定を行った結果を示す。図 2 (a)には二次電子領域の、(b)にはHOMOバンド領域のUPSスペクトルを示す。横軸は基板のFermi準位を基準とした束縛エネルギー( $E_B$ )である。まず(a)に注目すると、ペンタセンの蒸着量( $\delta$ )の増加に伴う真空準位のシフトは非常に小さい。次に(b)に注目すると $\delta = 0.1 \text{ nm}$ では高束縛エネルギー側にサテライトを伴った非常にシャープなHOMOバンドが確認できる。この付随構造はHOMOホールと分子振動のカップリングによるものであると考えられ[3C03(山根宏之氏参照)]、このようなシャープなHOMOバンドが観測されたのはペンタセンが分子面を基板と平行に配向した均一な膜ができていたためである。そしてペンタセン

HOMOバンドの立ち上がり位置は $\delta = 3$  nm程度までは、 $E_B = 1$  eV程度で、 $\delta = 10$  nmではその立ち上がり位置は矢印で示す $E_B = 0.7$  eV程度となっている。先述のように、蒸着量の増加に伴う真空準位シフトは非常に小さいことから、この両者の $E_B$ の違いはペンタセンのイオン化ポテンシャル(IP)の違いによるものであると考えられる( $\delta \sim 3$  nm : IP = 5.45 eV,  $\delta = 10$  nm : IP = 5.15 eV)。固相ではイオン化に関与する分子が他の分子に囲まれているため、ホールは周囲の分子の電気分極によるスクリーニングを受ける。このスクリーニングによる安定化エネルギーを分極エネルギー( $P_+$ )と呼び、 $P_+$ が大きいほどIPは小さくなる。SatoらはペンタセンのIPは分子のパッキング構造・結晶状態に大きく依存することを報告している[4]。 $\delta = 10$  nm時のIPの値はSatoらが報告しているアモルファス状態のペンタセンのIPと良い一致を示しており、 $\delta = 10$  nm時ペンタセンはランダムな分子配向になっていると考えられるが、IPは $\delta \sim 3$  nmの系よりも小さいのでパッキング密度は多少大きくなっている。このようなHOPG基板上的ペンタセンの蒸着量依存の研究はOzakiによって基板温度 123 Kで行われているが[5]、蒸着量の増加に伴う膜構造変化についてはよい一致を示すことが確認できた。

図 3 にHOPG基板にCuPc薄膜を作製し、その上に蒸着したペンタセンのUPSの膜厚依存性を示す。図 3 (a)には二次電子領域の、(b)にはHOMOバンドのUPSスペクトルを示す。横軸は図 2 と同様である。まず(a)に注目すると、 $\delta$ の増加に伴う真空準位のシフトはここでも非常に小さいと言えるが、図 2 では見られなかった新たな構造Aが確認できる。次に(b)に注目すると $E_B = 1$  eV程度にCuPcのHOMO、そして $E_B = 0.3$  eV付近にペンタセンのHOMOの立ち上がりが確認できる。CuPcのHOMOの位置・真空準位の位置が $\delta$ に依存しないことから、ペンタセンとCuPc間で電荷移動は起こっておらず、図2と図3でのペンタセンのHOMOのエネルギー位置の違いはペンタセンのIPの違いによるものであると考えられる。CuPc上に蒸着したペンタセンのIPは4.75 eVであり、これはSatoらが報告した分子軸を基板に対して立てて配向した結晶状態のペンタセンのIPと良い一致を示す[4]。図 2 に比べIPが小さいのは分子のパッキング密度が大きくなったため、 $P_+$ が大きいからである。また、本実験のみではCuPc上のペンタセンの系の分子配向・結晶構造に関する知見が乏しいため、基板としてSiO<sub>2</sub>を用い比較実験を行った。ペンタセンはSiO<sub>2</sub>上で分子軸を基板に対して立てて結晶状態となることが知られている[6]。詳細は当日報告するが、SiO<sub>2</sub>上のペンタセンのIPは4.75 eVであり、CuPc上の実験結果と良い一致を示した。さらに、SiO<sub>2</sub>上においても図 3-(a)の構造Aと同様の構造が観測された。よってCuPc上のペンタセンは分子軸を基板に対して立てて結晶状態になっていると考えられる。本研究で観測されたHOPG上とCuPc上のペンタセンの電子状態の違いは、分子配向・結晶構造に依存したペンタセンの分極エネルギーの違いによるものであると考えられる。

【参考文献】

- [1] H. Ishii, *et al.*, Adv. Mater. 11, 605 (1999) [2] W. Gao *et al.*, Appl. Phys. Lett. 79, 24 (2001)  
 [3] J. Xue *et al.*, Rhys. Rev. B 69, 245322 (2004) [4] N. Sato *et al.*, Chem. Phys. 109, 157 (1986)  
 [5] H. Ozaki J. Chem. Phys. 113, 6361 (2000) [6] R. Ruitz *et al.*, Appl. Phys. Lett. 85, 4926 (2004)

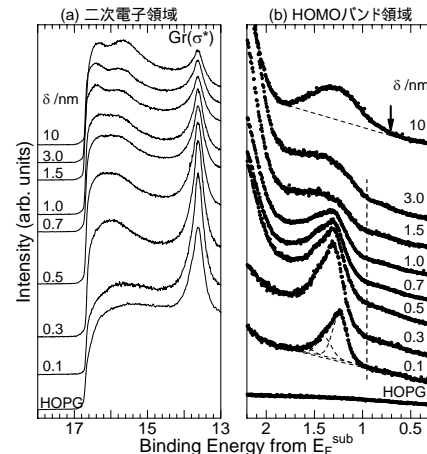


図2: Pentacene/HOPGのUPS蒸着量依存性  
 図2: Pentacene/HOPGのUPS蒸着量依存性。図2 (a)は二次電子領域、(b)はHOMOバンド領域のUPSスペクトルを示す。横軸は図2と同様である。縦軸は強度 (任意単位) である。δ/nmの値は10, 3.0, 1.5, 1.0, 0.7, 0.5, 0.3, 0.1 nmである。HOPGの基底が示されている。

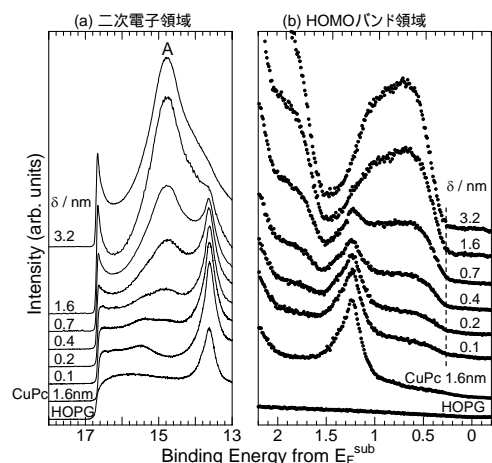


図3: Pentacene/CuPc/HOPGのUPS蒸着量依存性  
 図3: Pentacene/CuPc/HOPGのUPS蒸着量依存性。図3 (a)は二次電子領域、(b)はHOMOバンド領域のUPSスペクトルを示す。横軸は図2と同様である。縦軸は強度 (任意単位) である。δ/nmの値は3.2, 1.6, 0.7, 0.4, 0.2, 0.1 nmである。CuPc 1.6nmとHOPGの基底が示されている。