

## ペンタセン超薄膜の高分解能光電子スペクトル： 低温領域での膜構造変化およびホール-分子振動結合

(<sup>1</sup> 名大物質国際研, <sup>2</sup> 千葉大工, <sup>3</sup> 名大院理)

山根 宏之<sup>1</sup>, 永松 伸一<sup>2</sup>, 深川 弘彦<sup>2</sup>, 解良 聡<sup>2</sup>, 金井 要<sup>3</sup>, 関 一彦<sup>1,3</sup>, 上野 信雄<sup>2</sup>

### はじめに

一般的な有機半導体結晶は弱い van der Waals 力によって集合しており、分子に緩く結合した  $\pi$  電子が電気伝導に参与する。分子間の  $\pi$  電子の重なりが大きい場合、無機半導体に類似のエネルギーバンドが形成され、バンド内で電荷移動が可能になる(バンド伝導)。一方、 $\pi$  電子の重なりが小さくなるとエネルギーバンドが形成されず、電荷は熱的に起こされた振動との相互作用で移動する(ホッピング伝導)。このような有機デバイスの電荷輸送機構に関連した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。一般的な有機半導体分子薄膜の UPS ピークは、バンド分散・フォノンとの結合・ホールが膜中の場所により異なる安定化を受ける、といった要因から 400 meV 以上の幅を持って観測されてきた<sup>1)</sup>。そのため、有機デバイス中のホッピング伝導に関する研究は電荷-振動結合による振動微細構造が観測できる気相分子の UPS データが用いられてきた<sup>2)</sup>。一方、我々は表面不活性な高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板上に高品質なフタロシアニン超薄膜を作製し、その最高占有軌道(HOMO)に対して精密な UPS 測定を行うことで、HOMO ホールと分子振動の結合による振動構造を検出することに成功した<sup>3)</sup>。この構造は有機薄膜中のホッピング伝導を反映している結果であり、有機半導体薄膜の UPS データから直接的な議論を行うことが可能となった。

本研究では気相分子の良質な UPS データ<sup>2)</sup> が得られているペンタセンの高度配向超薄膜を作製することに成功し、ペンタセン超薄膜中の HOMO ホール-分子振動結合に由来する UPS ピーク振動微細構造を明瞭に検出した。また、86~162 K の温度領域において薄膜構造の変化に由来すると考えられる UPS ピーク形状・位置の連続的かつ可逆的な変化を観測した。

### ペンタセン超薄膜の低温領域における連続的・可逆的な膜構造変化

図 1 にペンタセン超薄膜の真空準位(VL)および HOMO 領域の垂直放出条件 UPS スペクトルの温度依存性を示す。横軸は基板の Fermi 準位基準の電子の束縛エネルギーである。HOMO 領域において試料温度 86~162 K で温度変化に伴った HOMO のピーク形状の連続的・可逆的な変化を観測した。49, 298 K での HOMO のピーク差は 120 meV である。一方、VL は HOMO と逆方向にシフトし、そのシフト量は全体で 20 meV と非常に小さく、イオン化ポテンシャル(IP)が室温相(5.68 eV)と低温相(5.82 eV)で異なる。この IP の違いはテトラセンで報告されているような薄膜構造の温度依存性<sup>4)</sup> によるものと考えられる。

次に 49 K の HOMO ピーク形状に注目する。ペンタセンの HOMO は単一の  $\pi$  軌道からなるにも関わらず、Brédas らによる気相 UPS スペクトル<sup>2)</sup> と同様に少なくとも 3 つの成分を含んだ非対称な形状を示している。

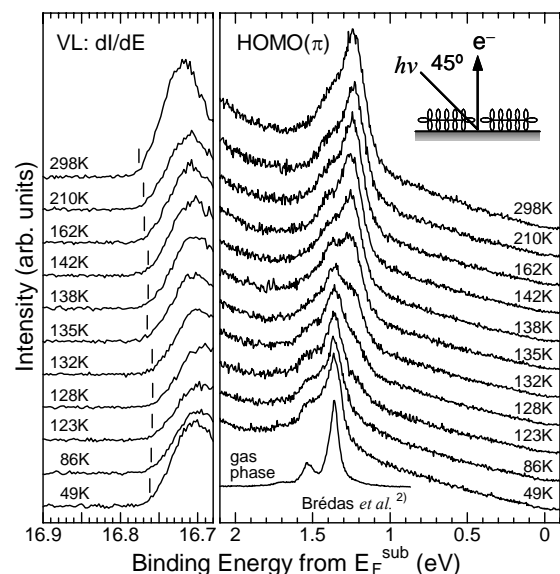


図1: HOPG基板上に作製したペンタセン超薄膜の真空準位(VL)およびHOMO領域における垂直放出条件UPSスペクトルの温度依存性。

この構造は分子振動がイオン化に伴い励起された構造、つまりホール-分子振動結合に由来する振動構造と解釈できる。詳細は後述するが、この構造を見ると、薄膜の UPS では気相の UPS より小さいエネルギー差で振動構造が現れ、その強度は気相の UPS よりも大きいことがわかる。

### ペンタセン超薄膜中の HOMO ホール-分子振動結合

リアカップリングモデルによれば振動構造の強度分布はポアソン分布 ( $I_n = S^n e^{-S}/n!$ ) に従う。Brédas らはペンタセンの全対称 ( $A_g$ ) 振動モードを上記モデルに適用することで気相 UPS の振動構造を良く再現している<sup>2)</sup>。本研究では Gaussian 成分 ( $W_G$ ) と Lorentzian 成分 ( $W_L$ ) を含む Voigt 関数を  $A_g$  振動モードの重ね合わせに用い、薄膜 UPS の振動構造の再現を行った。図 2(a) は基板からの放出電子の寄与を除去したペンタセン超薄膜 (49K) の角度積分 UPS スペクトル (UPS<sub>film</sub>; ○) と気相ペンタセンの UPS スペクトル (UPS<sub>gas</sub>; ●)<sup>2)</sup> の HOMO 領域を比較した結果である。振動構造の強度分布には UPS<sub>gas</sub> の解析<sup>2)</sup> で得られた  $S$  因子 ( $S_{gas}$ ) と振動エネルギー ( $h\nu_{gas}$ ) を用い、Voigt 関数の成分を  $W_G = 5$  meV,  $W_L = 65$  meV とすることで、文献 2 と同様に UPS<sub>gas</sub> の振動構造を良く再現できた。図 2(b) に示すように、UPS<sub>film</sub> の裾構造は Voigt 関数の成分を変える ( $W_G = 50$  meV,  $W_L = 90$  meV) だけで良く再現できるものの、振動構造の再現はできなかった。UPS<sub>film</sub> の振動構造を再現するには、全ての  $A_g$  振動モードに対して  $S_{gas}$  を 1.2 倍、 $h\nu_{gas}$  を 0.95 倍する必要があった [図 2(c)]。

ホッピング伝導で決まるホール移動度  $\mu_h$  は式(1)で示すことができ、特に分子間重なり積分  $t$  と再配向エネルギー  $\lambda$  が重要である。ここで、UPS<sub>gas</sub> から求められる分子内再配向エネルギーは  $\lambda_{gas} \approx 2 S_i h\nu_i$  で与えられる。このモデルを薄膜系に適用すると、49-K UPS<sub>film</sub> では  $\lambda_{film} = 109$  meV ( $= 1.14 \lambda_{gas}$ ) が得られ、298-K UPS<sub>film</sub> では  $\lambda_{film} = 118$  meV ( $= 1.23 \lambda_{gas}$ ) が得られた。式(1)を考慮すると、UPS<sub>gas</sub> (または孤立分子の量子化学計算) から間接的に見積もられる  $\mu_h$  は、UPS<sub>film</sub> から見積もられる  $\mu_h$  より大きな値として得られることに注意しなければならない。この違いは薄膜における分子間のホール緩和 (分極効果) が大きく寄与していると考えられる。

### 参考文献

- [1] K. Seki *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, 1608 (1974).; W.R. Salaneck, *Phys. Rev. Lett.* 40, 60 (1978).; N. Sato *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 77, 1621 (1981).
- [2] J.L. Brédas *et al.*, *Chem. Rev.* 104, 4971 (2004).; O. Gunnarsson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1875 (1995).
- [3] S. Kera *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* 364, 93 (2002).; H. Yamane *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 137-140, 223 (2004).; S. Kera *et al.*, *Surf. Sci.* 566-568, 571 (2004).; H. Fukagawa *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* 144-147, 475 (2005).
- [4] A. Langner *et al.*, *Surf. Sci.* 574, 153 (2005).

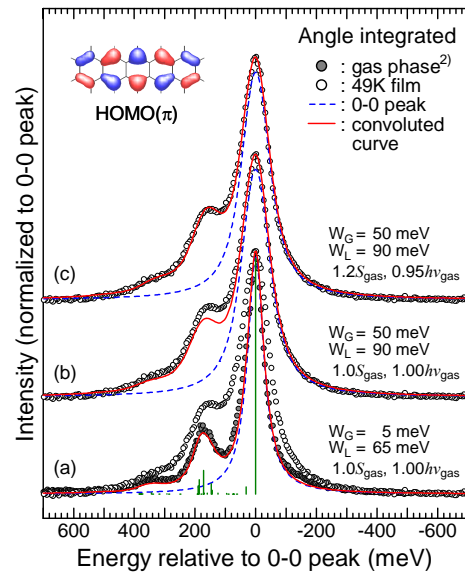


図2: 49Kのペンタセン超薄膜のHOMO領域の角度積分UPSスペクトル(○)および気相ペンタセンのUPSスペクトル(●)。 (a-c) ペンタセンの全対称振動モードおよびVoigt関数を利用したUPS振動微細構造のシミュレーション。

$$\mu_h = \frac{ea^2}{k_B T} \left( \frac{2\pi}{h} \right) t^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left( \frac{-\lambda}{4k_B T} \right) \dots (1)$$