

高度構造制御有機/金属界面の電子状態：ペンタセン/Cu(110)

(¹名大院理, ²九州シンクロトン光研究センター, ³名大物質国際研)

○山根宏之¹, 吉村大介², 河邊英司¹, 隅井良平³, 金井要¹, 大内幸雄¹, 関一彦^{1,3}

はじめに

有機半導体デバイスの多くでは、有機/金属、金属/有機、有機/有機界面や有機層中における有機系特有の電子状態・物性がデバイスの動作機構や効率に大きく影響する。例えば界面近傍においては、異種物質間の相互作用によって界面電気二重層が形成され、それが界面における電子準位接続に影響する¹⁾。最近では Kahn や Flores らが電荷中性準位(charge neutrality level: CNL)の概念に基づいた電気二重層の向きや大きさなどの成因に関する研究を行っている²⁾。この中で彼らは CNL のエネルギーは基板に依らず有機物質によって決まる、つまり電荷注入障壁の大きさは基板金属に依らない、と提案している。一方で、有機半導体分野においては試料作製技術の向上や実験手法の飛躍的発展により、従来の方法では観測されていなかった様々な新奇現象・物性が報告されつつある。例えば宗像らは顕微光電子分光装置を開発し、銅フタロシアニンと銅基板の電子準位接続が基板表面によって異なることを明瞭に観測している³⁾。今後、有機関連界面の電子構造や物性に関する一歩踏み込んだ議論を行うには、分子配向・配列が良く規定された系を用い、高分解能かつ精密な実験を行うことが必要である。

高い電荷移動度を示すペンタセンは有機トランジスタに有効な有機半導体として知られており、多くの基板上における薄膜構造や成長過程に関する研究が行われている。特に Cu(110)基板表面のペンタセン単分子膜は、製膜時の基板温度を制御することで分子長軸が基板の[1-10]軸に沿ってフラットに配向した単ドメインを形成する⁴⁾。本研究ではこのように高度に構造制御されたペンタセン/Cu(110)界面に注目し、放射光を利用した角度分解紫外光電子分光 (ARUPS) 実験を精密に行った。

実験

実験は分子科学研究所の極端紫外光施設(UVSOR)の BL8B2 で行った。Ar⁺スパッタと加熱処理によって得た Cu(110)清浄基板を 500 K 程度に保ったまま、ペンタセンの蒸着を行うことで高秩序ペンタセン/Cu(110)界面を得た。ARUPS 測定後、低速電子線回折法(LEED)で分子配列の確認を行っている。

結果と考察

図 1 に Cu(110)基板とペンタセン/Cu(110)の ARUPS の面内方位角(ϕ)依存性の結果を示す。図の左側に示した清浄 Cu(110)基板のスペクトルでは、 $\phi = 0^\circ$ で 1.9 eV 付近に観測される表面準位 S が ϕ の変化に伴い連続的にシフトしている。この Cu(110)基板上に構造制御した

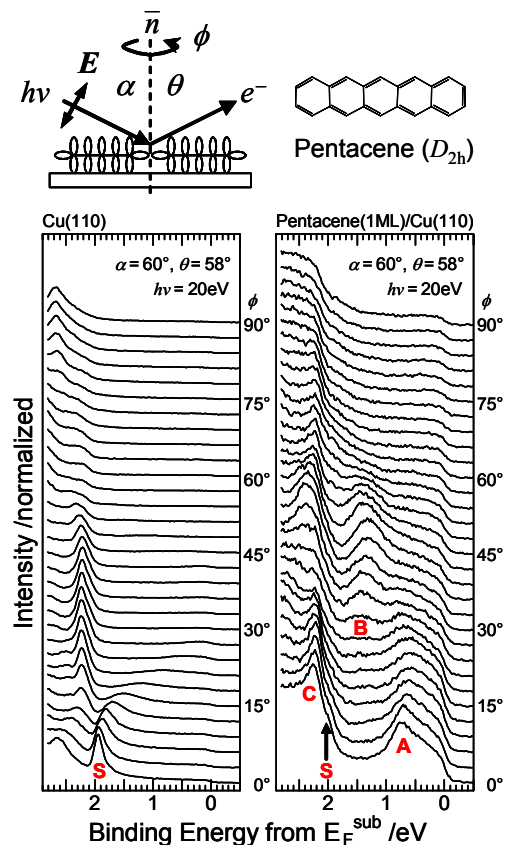


図1 ペンタセン/Cu(110)のARUPSの ϕ 依存性

ペンタセン単分子膜を作製すると、(i) 0.7, 1.4, 2.2 eV 付近にペンタセン吸着由来のピーク A, B, C が出現し、(ii) そのピークは ϕ の変化に伴って周期的にシフトすることがわかった。また、弱い吸着系のフラット配向したペンタセン薄膜では、最高占有軌道(HOMO)準位と HOMO-1 準位のエネルギーは十分離れており (~1.4 eV)、表面平行方向の分子間相互作用は弱い σ - σ 相互作用である⁵⁾。以上を考慮すると、ペンタセン/Cu(110)で観測されたピーク A, B は分子-基板間の強い相互作用による HOMO 準位の分裂に起因する構造であり、ピーク A, B, C の ϕ 変化に伴う周期的なシフトはペンタセン薄膜が二次元エネルギーバンドを形成しているためと考えられる。

ARUPS では光電子の運動エネルギー(E_k)、光電子放出角(θ)や光の励起エネルギー($h\nu$)を走査することで、次式に従って運動量(k)を求め、エネルギーと運動量の関係(エネルギーバンド分散関係)を得ることができる。

$$k = (2mE_k)^{1/2} \sin\theta / \hbar \quad \dots \textcircled{1}$$

$$k = [2m(E_k - V_0)]^{1/2} / \hbar \quad \dots \textcircled{2}$$

図2に Cu[1-10]方向(図1の $\phi = 0^\circ$ に対応)における ARUPS の θ 依存性およびその結果と①式から得られたペンタセン/Cu(110)のエネルギーバンド分散関係を示す。まず、図2の左図のピーク A に注目すると、 $\theta = 44, 50, 58^\circ$ を折り返し点とした周期的なシフトをしていることがわかる。そのシフト量は全幅で約 0.25 eV である。また、ピーク C はピーク A と比べてシフト量は小さいものの(0.05 eV)、ピーク A と同様に周期的にシフトしている。

次に図2の右図に示したエネルギーと運動量の関係に注目すると、A と C は同じ $k_{||}$ を折り返し点として周期的シフトをしていることがわかる。このエネルギーバンド分散関係より Cu[1-10]方向の格子間隔は 1.6 nm と求めた。この値は文献4)で報告されているペンタセン/Cu(110)のユニットセルの大きさと良く一致する。上述の通り、フラット配向したペンタセン薄膜における表面平行方向の分子間相互作用は弱い σ - σ 相互作用であり、その際の HOMO のバンド幅は 0.04 eV 程度である。この値は今回の実験で観測した HOMO のシフト量(0.25 eV)に比べて非常に小さい。このことから、今回観測した吸着由来ピークの周期的シフトは基板電子を介した分子間エネルギーバンド分散に由来すると考えられる。同様の基板経由の相互作用は Os(001)や Ni(110)上のベンゼンの系でも報告されている⁶⁾。

また、今回のペンタセン/Cu(110)ではペンタセンの吸着によって仕事関数が約 0.90 eV 減少することがわかった。講演では上記のエネルギーバンド分散関係の詳細の他、界面電気二重層の成因に関する議論も行う予定である。

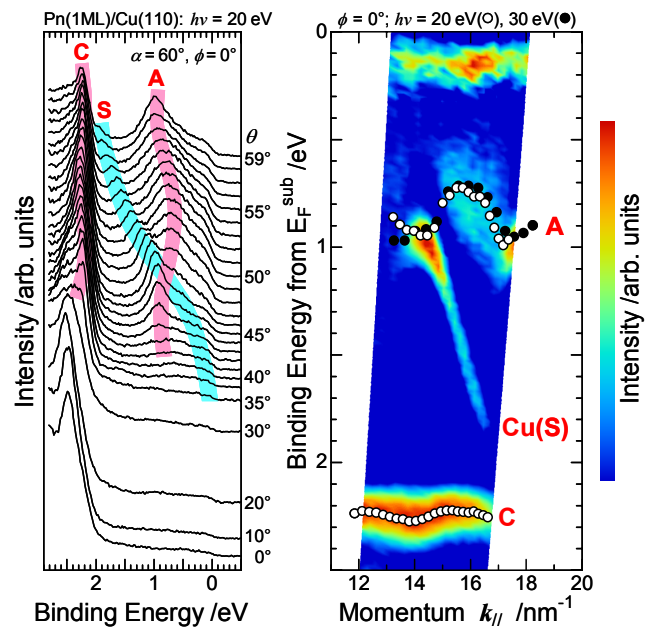


図2 ペンタセン/Cu(110)のARUPSの θ 依存性 およびエネルギーバンド分散関係

¹⁾ H. Ishii *et al.*, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).

²⁾ H. Vázquez *et al.*, *Phys. Rev. B* **71**, 041306(R) (2005), and references therein.

³⁾ T. Munakata *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3584 (2004).

⁴⁾ S. Lukas *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 028301 (2002); S. Söhnchen *et al.*, *J. Chem. Phys.* **121**, 525 (2004).

⁵⁾ H. Yamane *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, 153412 (2005).

⁶⁾ H.H. Graen *et al.*, *Europhys. Lett.* **12**, 173 (1990); M.G. Ramsey *et al.*, *Surf. Sci.* **251-252**, 979 (1991).