

# 精密な電子分光法による有機薄膜研究の最前線： 弱相互作用系の電子状態

上野信雄

千葉大学大学院 融合科学研究科

2千万種以上の有機分子が登録されているが我々が利用できるものはその一部である。このように莫大な数の分子種が存在する事実が人為的に分子の持つ多彩な可能性を引き出しうる証拠でもある。およそ60年前に始まった有機半導体の研究はG. W. Tang[1]らの研究を契機として20世紀末から実用化の中にあり、特に分子間の弱い相互作用が支配するコントロール可能な諸物性とその機能の基本になっている。電子論的側面から有機系の物性を眺めると、有機金属や有機超伝導といった性質に目を奪われがちであるが、比較的身近にある有機半導体は古典的なバンドギャップ物質であるがゆえにその性質の理解は多彩な分子系へ大きな波及効果が期待される。分子間の弱い電子的相互作用による諸物性はとりもなおさず様々な弱い摂動によって大きな影響を受ける。この解明は生態関連分子を含む莫大な数の分子集合体の性質の理解に必要であり、忘れ去られた重要なフロンティアでもある。例えば、有機固体の電気的物性の研究に向けて、界面電子準位の振る舞いや電子-格子相互作用はもとより、一般的に測定されるUPSバンドの形状や幅の真の原因解明が要求されてきた[2]。また有機半導体ではエネルギーバンドの実測[3]も極めて困難な研究対象である。

有機半導体中のホールのホッピング移動度は、分子間相互作用[最高占有準位(HOMO)のトランスファー積分 $t$ ]とHOMOホールとフォノンとの結合[4]とによって決定的な影響をうけるのでこれらの物理量の定量的研究が必要である。特に有機系では分子振動(局在フォノン)のエネルギーが格子フォノンのエネルギーより大きいので分子振動とホールとの結合が諸物性を支配する。このようなHOMOホール-振動結合(イオン化状態での振動結合)は、UPSスペクトルのHOMOバンドの振動サテライトとして観測されるはずであるが、有機分子集合体では他の原因によるスペクトルの広がりのため測定不可能な物理量と考えられてきた。この結果、実験的なホール-振動結合測定は、気体にできる分子に対してのみ行われ、理論分野では気体の実験結果が移動度の研究に利用されてきた[4, 5]。しかし、気体では分子が熱励起されているという問題や分子間相互作用を完全に無視しているという問題がある。固相、低温におけるHOMOホール-振動結合の重要性がいよいよ現実のものになっており、ようやく多彩な分子薄膜に対して

その実験的研究が可能になりつつある[6, 7]。図1はペンタセン/グラファイトのHOMOバンドの高分解能UPS結果で、基板からのバックグラウンドを差し引いたペンタセンのHOMOスペクトルである[7]。室温(298K)でも振動サテライトが観測されるが、低温(49K)では明瞭に振動サテライトが観測され、各成分は室温ではガウス型で低温ではよりローレンツ型に近い。サテライト強度が光電子放出角に依存することから、気体系で仮定されてきたフランク-コンドン原理が破綻していることがわかる。また、振動エネルギーは膜では158meVで $h\nu_{film}=0.95h\nu_{gas}$ である。このペンタセン膜のreorganization energy ( $\lambda_{reorg}$ )は、マルチ振動モードを利用した解析から、 $\lambda_{film}=109\text{ meV}=1.14\lambda_{gas}$ と得られている。すなわち、孤立分子に対する結果より大

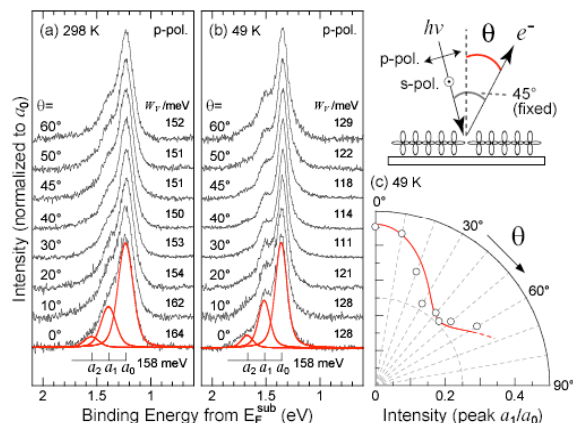


図1 UPSによるペンタセン/グラファイトのHOMOバンドの振動カップリング(試料温度:298K(a),49K(b))。(c)振動サテライト強度が異なる角度依存を示す(フランクコンドン原理の破綻)。注:カップリングが気体とは大きく異なっている[7]。

きい。一方、フタロシアニン類では、より小さな $\lambda_{reorg}$ が得られており、振動結合からはペンタセンより高いホール移動度が期待される。さらに、これらのデータの解析から、「HOMO ホールの寿命」(基板から分子への電子注入速度)が得られる[7]。これらの精密な研究は、UPS による界面電子移動速度 (HOMO ホール寿命) の推定[7]や、図 2, 3 に示す様に Pb フタロシアニン薄膜での HOMO の 2t 分裂 [8] の測定へ展開されている。

本講演では、極めて均一な有機超薄膜 (単分子層領域) の高精度および高分解能 UPS 実験に話題を絞り、上記に加え以下のトピックスについても紹介する。

- *Well-defined* 偽 2 次元界面双極子の形成による界面電子準位接続制御、バンドギャップ状態の原因・役割および検出 [9-11]
- 電子-格子相互作用: *reorganization energy*、ホール寿命 [6, 7]
- ペンタセンバンド分散と多結晶薄膜での状態密度分裂 [9, 12]
- 千葉大で得られている最新のトピックス

## 文献

- [1] C.W.Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987)
- [2] S. Kera and N. Ueno, IPAP Conf. Ser. **6**, 51 (2005).
- [3] H. Yamane, S. Kera, D. Yoshimura, K. K. Okudaira, K. Seki and N. Ueno. Phys. Rev. B **68**, 33102 (2003).
- [4] J.L.Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, Chem. Rev. **104**, 4971(2004).
- [5] V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N.E.Gruhn, T.G. Bill, and J. L. Brdas, Phys. Rev. Lett. **89**, 275503 (2002)
- [6] S. Kera, H. Yamane, I. Sakuragi, K. K. Okudaira, and N. Ueno, Chem. Phys. Lett. **364**, 93 (2002).
- [7] H. Yamane, S. Nagamatsu, H. Fukagawa, S. Kera, R. Friedlein, K.K. Okudaira, and N. Ueno, Phys.Rev. **B72**, 153412 (2005).
- [8] S. Kera, H. Fukagawa, T. Kataoka, S. Hosoumi, H. Yamane, and N. Ueno, Phys. Rev. **B75**, 121305(R) (2007).
- [9] H. Fukagawa, H. Yamane, S. Kera, K.K. Okudaira, and N. Ueno, Phys. Rev. **B73**, 041302(R) (2006).
- [10] H. Fukagawa, H. Yamane, T. Kataoka, S. Kera, M. Nakamura, K. Kudo and N. Ueno, Phys. Rev. **B73**, 245310 (2006)
- [11] H.Fukagawa, S. Kera, T. Kataoka, S. Hosoumi, Y. Watanabe, K. Kudo, and N. Ueno, Adv. Mater.**19**, 665 (2007).
- [12] H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno, and K. Sakamoto, Phys. Rev. Lett. submitted.

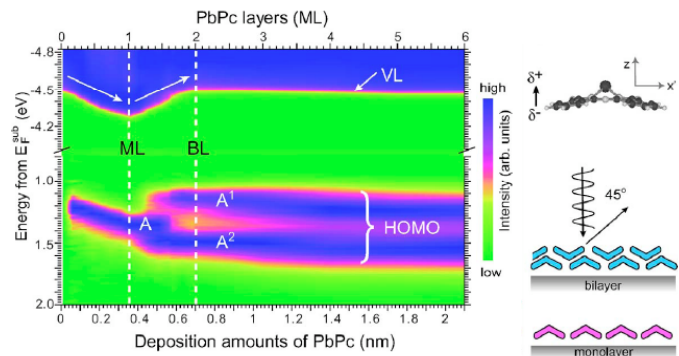


図 2 Pb フタロシアニン (PbPc)/グラファイトの真空準位 (VL)、HOMO バンドの膜厚依存性 [8]。ML、BL はそれぞれ 1 分子層 2 分子層を示す。右に分子の側面図 (双極子)、ML、BL の模式図を示す。BL では上下の分子ペアがダイマーナノ構造を形成。

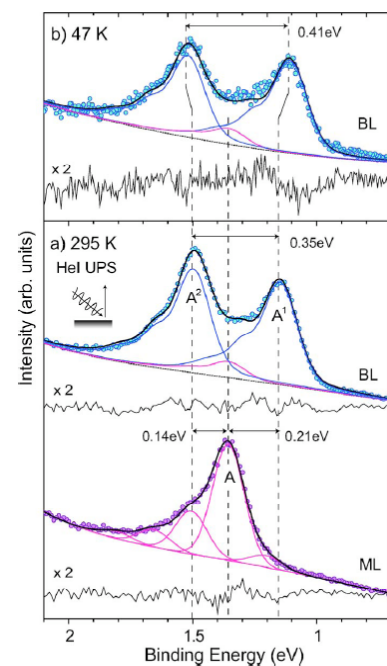


図 3. (a) : PbPc 単分子層 (ML)、2 分子層 (BL) の 295K での HOMO バンドの高分解能 UPS。膜厚は図 2 の実験によって決めた。BL では HOMO が分裂し (2t 分裂)、(b) 47K では分裂幅が広がる [8]。振動分裂も観測されている。