放射光を用いた有機薄膜・界面の
電子状態と構造の相関解明山 根 宏 之^{*1}Correlating Electronic and Geometric Structures of Organic Films and Interfaces
by Means of Synchrotron Radiation Based TechniquesHiroyuki YAMANE^{*1}^{*1}Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki-shi, Aichi 444-8585, Japan

(Received January 5, 2012, Accepted April 8, 2012)

The electronic structure of organic thin films and interfaces plays a crucial role in the performance of optoelectronic devices using organic semiconductors, and is seriously dominated by the geometric film/interface structure due to the anisotropic spatial distribution of molecular orbitals. This paper briefly reviews the recent progress of the examination of correlating electronic structure and geometric structure of archetypal organic semiconductor thin films and interfaces by using spectroscopic experiments with synchrotron radiation such as angle-resolved photoelectron spectroscopy, x-ray absorption spectroscopy, and x-ray standing wave.

1. はじめに

ここ数年における深刻なエネルギー・環境問題により、有機半導体を活性層に用いた有機エレクトロニクスへの注目がいっそう高まっている。ディスプレイや照明などの分野で実用段階に到達した有機電界発光 (EL) 素子を筆頭に、有機電界効果トランジスタや有機太陽電池などの有機デバイスでは、有機薄膜中および異種物質界面における電子的な相互作用によってデバイスとしての機能が発現する。例えば、一般的な有機太陽電池の動作機構 (Fig. 1) は、(a) 有機層での光吸収・励起子生成、(b) 生成された励起子の拡散と内部電界による励起子解離 (電荷分離)、(c) 有機層から電極に至る電荷収集に大別でき、これらの過程には、有機半導体の最高占有軌道 (highest occupied molecular orbital; HOMO) と最低非占有軌道 (lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) や、種々の相互作用により形成されうる HOMO-LUMO ギャップ内準位といったフェルミエネルギー (E_F) 近傍の電子状態が重要な役割を果たす。この有機薄膜・界面の電子状態は主に異方性を持った分子軌道の分子間や分子-電極間での重なり方で支配されるため、有機デバイスにおいては分子設計と薄膜・界面構造設計の両面からデバイス特性を制御できるという特徴がある。このような有機半導体の電子物性は、これまでのエレクトロニクス分野を牽引してきた無機半導体分野での理解で全てが説明できるわけではない。そのため、有機半導体の電子物性の解明は、有機デバイスの動作機構の理解という応用面だけではなく、物性発現の原理探求という基礎学術面においても重要な要素を持つ。

このような背景から、様々な有機薄膜・界面の電子状態が国内外で盛んに研究されているが、その包括的な理解が十分に得られているとは言い難いのが現状である。これは、有機電子物性の多くが (計測することが難しい) 0.1 eV 程度の

Fig. 1 Energy diagram of organic photovoltaic cells. (a) Photoabsorption and Exciton formation. (b) Exciton diffusion and charge separation. (c) Charge transport.

非常に弱い相互作用によって支配されているのに加えて、有機薄膜・界面の幾何構造の複雑さに起因する非本質的なエネルギー変動 (>0.1 eV) によって現象の解釈が難しくなるためである。このため最近では、有機薄膜・界面の電子状態と幾何構造の相関の重要性が強く認識されており、有機電子物性の研究が新しい展開を迎えている。

ここで、物質の電子状態を直接観測できる手法として、光電効果で放出された光電子のエネルギー分布を計測する光電子分光法 (photoelectron spectroscopy; PES) が知られている。この手法は物質の電子構造を直接観測できるだけでなく、光電子放出角を走査する角度分解 PES (angle-resolved PES; ARPES) 測定を行うことで、電子構造を波数分解して観測することができる。また、励起光に波長可変な放射光を用いた ARPES 測定を行うことで、電子構造の波数空間分布の 3 次元情報を得ることも可能となる。一方、物質の幾何構造を調べる上で、放射光による分光研究は非常に有効な方法の一つである。放射光の波長可変性や偏光特性により、光と物質の相互作用を元素毎に分けて観測することができ、これにより物質の幾何構造を精密に決定することができる。

本稿では、放射光を利用した ARPES による電子状態研究および放射光 X 線分光による幾何構造研究を中心に、有機薄膜・界面の電子状態と幾何構造の相関について解説する。

^{*1} 分子科学研究所・光分子科学研究領域/総合研究大学院大学
(〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中38)

2. 有機/金属界面の電子状態

一般に清浄な金属基板(電極)上に有機分子を堆積すると、数分子層以内の界面直近では電荷分布の再構成が生じ、正負電荷のシートが向かい合った界面電気二重層が形成される¹⁾。多くの有機/金属界面では、界面電気二重層によって界面にポテンシャル段差が生じ、有機層と金属の真空準位が界面で一致せず、この真空準位シフトが有機/金属界面の電子準位接続に影響する(**Fig. 2**)。これはつまり、(i)半導体/金属界面で両者の真空準位は一致し、(ii)両者の E_F が揃うように半導体のバンドが曲がる、という仮定に基づいた Mott-Schottky モデルが有機/金属界面では適用できないことを意味する。このような界面電気二重層が形成される要因としては、電荷移動、化学結合、鏡像効果による金属に接した分子内の電子雲の片寄り、金属表面からしみ出した電子雲の分子吸着による押し戻し効果、極性分子の配列、などが複合的に働いていると考えられる¹⁾。界面電気二重層による電子準位接続の変動は有機デバイス分野の黎明期では十分に認識されていなかったが、現在では、実デバイスに関連した界面電子構造を実測する重要性が多くの研究者に認知されている。最近では、有機/金属界面の電子準位を定量的に推測するための理論モデルを確立するため、界面に形成される界面準位の成因とその役割が注目されている^{2,3)}。

2.1 界面吸着構造と電子状態

先に述べたように、有機/金属界面の電子準位接続の問題においては、界面電気二重層や界面準位の成因とその役割を解明しようとする研究が展開されており、分子-基板間の吸着距離がこれらの問題における重要なパラメーターとして指摘されている^{4,5)}。このような有機/金属界面の吸着構造と電子状態には、界面で働く交換相関エネルギーに加え、van der Waals (vdW) 相互作用が重要な役割を果たすことが理論研究によって指摘されている⁶⁾。しかし、表面・界面の理論研究で広く用いられている密度汎関数法では vdW 相互作用を適切に取り入れ難いことが多く、有機-金属間の吸着距離を正確に推定するのは容易ではない。これを補う方法として、吸着種構成元素の基板表面に対する距離情報が得られる X 線定在波法(x-ray standing wave; XSW)の有機/金属界面への適用が注目されている⁷⁻⁹⁾。

XSW 法とは、入射 X 線と反射 X 線が Bragg 条件下で干渉する際に生じる定在波を利用して内殻準位の電子を励起し、その光電子強度を計測する手法である(**Fig. 3**)。X 線

の入射角や励起波長($h\nu$)の掃引によって定在波を走査し、注目する原子と定在波の腹(節)の位置が一致すると、その光電子強度は増加(減少)する。このような定在波の連続的な走査で得られた内殻光電子強度の変化(XSW プロファイル)に対して、入射 X 線の電場と反射 X 線の電場の重ね合わせで得られる電場強度を用いた線形解析を行うことで、基板表面と吸着種の距離に関する知見が得られる。

一例として、Cu(111)表面に典型的な有機半導体である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の超薄膜を堆積させた ZnPc/Cu(111)界面に対する XSW 実験の結果を**Fig. 4(a)**に示す⁹⁾。XSW は垂直入射条件での $h\nu$ 掃引法を採用し、フランス・グルノーブルの欧州放射光施設(ESRF)のビームライン ID32 で実験を行った。ここで、**Fig. 4(b)**は XSW 実験で使用した内殻 PES スペクトルの一例で、off-Bragg 条件で

Fig. 3 XSW experiment: A standing wave with the periodicity of the substrate lattice is generated by reflection from a single crystal. The position of the standing wave along the surface normal can be tuned by scanning the photon energy of the incident wave.

Fig. 4 (a) Zn $2p_{3/2}$, N 1s, and C 1s photoelectron and X-ray reflectivity profiles as a function of photon energy relative to the Bragg energy for ZnPc(0.7 ML)/Cu(111). (b) Zn $2p_{3/2}$, N 1s, and C 1s X-ray photoelectron spectra measured at off-Bragg condition. (c) The determined bonding configuration at ZnPc/Cu(111).

Fig. 2 Energy diagram of metal electrodes and organic solids before and after contact.

のデータを示している。平面分子である ZnPc は C, N, Zn, H で構成され、C 1s と N 1s の XSW プロファイルはほぼ同様の線形を示すものの、Zn 2p_{3/2} の XSW プロファイルは C 1s や N 1s とは異なった線形を示す。この XSW プロファイルに対する線形解析から、Cu(111) 表面との相互作用によって ZnPc 分子は分子構造が変動し、Fig. 4(c) に示すような ZnPc の中心金属 Zn が Cu(111) 基板側に突き出した構造をとることが分かった。

次に、分子科学研究所・極端紫外光研究施設 (UVSOR) の BL8B で行った ARPES 実験によって得られた ZnPc/Cu(111) 界面のエネルギーダイアグラムを Fig. 5 に示す (※LUMO のエネルギーは逆光電子分光法の結果より得た)⁹⁾。この ZnPc/Cu(111) 界面では、ZnPc のイオン化ポテンシャル ($I_s = 5.2$ eV) と電子親和力 ($A_s = 3.3$ eV) および Cu(111) の仕事関数 ($\phi = 4.85$ eV) の大小関係による界面電荷移動では説明できない界面準位 (IS) が形成されることが分かった。この界面準位の成因を解明するため、XSW 実験

Fig. 5 Energy diagram of ZnPc and Cu(111) before and after contact. After contact, an interface-specific electronic state (IS) is formed just below E_F .

Fig. 6 Calculated electronic structure of an isolated ZnPc molecule as a function of the Zn-N bond length perpendicular to the Pc ring ($\delta_\perp$), using B3LYP/6-31G** with Gaussian broadening of 0.2 eV. The energy levels, related the Zn-N bond modification, are indicated by gray curves. Experimental ARPES for 1 and 50 ML ZnPc on Cu(111) are also shown.

より得られた分子構造の変動を考慮した分子軌道計算を行った結果 (Fig. 6), 分子構造の変動に伴う ZnPc 分子内の Zn-N 結合長の変化によって、Zn 由来の分子軌道の対称性とエネルギー固有値が大きく変化することが分かった⁹⁾。また、ARPES におけるピーク強度の角度分布に関する理論計算¹⁰⁾ を ZnPc/Cu(111) モデルに適用した結果、ARPES 実験より得られた界面準位強度の角度分布は、C 2p や N 2p に加えて Zn 4s 成分を多く含む分子軌道と金属基板との混成軌道で説明できることが分かった⁹⁾。この ARPES の光電子角度分布から軌道対称性を推定する方法は、最近、種々の有機薄膜・界面に適用されており、その有用性が注目を集めている^{11,12)}。

ここで、ZnPc の末端基である H 原子を F 原子に置換した F₁₆ZnPc と Cu(111) の界面では、F 原子の高い電気陰性度によって、分子-基板間距離が ZnPc/Cu(111) よりも大きくなるのが XSW 実験より明らかになった⁹⁾。この場合、分子-基板間の相互作用が弱くなるため、分子構造の変動も ZnPc の場合より小さくなる。その結果、F₁₆ZnPc/Cu(111) の界面準位強度も ZnPc/Cu(111) より弱く観測されることを ARPES 実験で確認できた⁹⁾。

以上の結果から、ZnPc/Cu(111) 界面には、基板との相互作用による分子構造の変動に由来した界面準位が形成されるという新しい機構を見いだした。この結果は、界面における吸着構造を元素毎に正確に決定することによって初めて明らかになったもので、有機/金属界面における分子-基板間相互作用が局所的に異なっており、その界面電子状態には、サイト毎に異なった分子軌道の安定化が反映されていることを示している。

2.2 界面構造秩序性と電子状態

ペンタセンは非常に高い正孔移動度を示す有機半導体として知られており、この分子に対しては非常に多くの幾何構造制御に関する研究が展開されている。Cu(110) 表面上のペンタセン単分子膜は、分子長軸が基板の [110] 軸に沿ってフラット配向した単ドメイン膜を形成する¹³⁾。筆者らはこのペンタセン/Cu(110) 界面の高秩序性に注目し、その界面電子状態を詳細に調べるため、分子科学研究所・UVSOR の BL8B における ARPES 装置を用い、ARPES の面内方位角 (ϕ) 依存性および光電子放出角 (θ) 依存性を測定した¹⁴⁾。

Fig. 7 は ARPES の ϕ 依存性を測定した結果で、比較のため、気相ペンタセンの PES スペクトルも示している¹⁴⁾。ペンタセン/Cu(110) 界面の電子状態の大きな特徴として、吸着由来ピーク A-C の形成と ϕ 変化に伴う吸着由来ピーク A-C の周期的なシフトが挙げられる。この吸着由来ピーク A-C のエネルギーは気相ペンタセンの PES スペクトルとは全く一致しないことから、界面で強い相互作用が生じていることが分かる。また、吸着由来ピーク A は $\phi = 0^\circ$ 付近で強く観測され、 $\phi = 90^\circ$ 付近では全く観測されない。一方、吸着由来ピーク C は $\phi = 0^\circ \sim 90^\circ$ の全領域で観測される。このような吸着由来ピーク強度の ϕ 依存性に対して、放射光の直線偏光性を用いたピーク帰属を行った結果、吸着由来ピーク A-C は、ペンタセンの分子軌道の対称性に基づいた光学遷移選択則で説明できないことが分かった¹⁴⁾。このことか

Fig. 7 Azimuthal angle (ϕ) dependence of ARPES for the pentacene monolayer on Cu(110). The experimental geometry of ARPES and the geometric structure of the pentacene/Cu(110) interface are also shown.

ら、吸着由来ピーク A-C は、分子軌道と基板の波動関数の混成によって生じた単位分裂による界面準位で、これにより各準位のエネルギーと対称性に変動が生じたと考えられる¹⁴⁾。

ペンタセン分子と Cu(110) 基板間の強い相互作用による界面準位 A-C は、Cu(100) や Cu(111) を基板に用いた場合でも形成される¹⁵⁾。しかしながら、Cu(100) や Cu(111) 表面上のペンタセン単分子膜の面内秩序性は悪く、ARPES 測定を行っても Fig. 7 で示した周期的なシフトは全く観測されない。このことから、ペンタセン/Cu(110) で観測された周期的な界面準位のシフトは、界面構造の秩序性が密接に関連していると考えられる。

ペンタセン/Cu(110) で観測された界面準位 A-C の周期的なシフトの成因について詳細に調べるため、ペンタセン分子の長軸方向 ($[1\bar{1}0]$, $\phi = 0^\circ$) に沿った ARPES の θ 依存性を測定した。 $[1\bar{1}0]$ 方向における ARPES の θ 依存性およびその結果から得られた界面電子構造の波数空間分布を **Fig. 8** に示す。0.8 eV 付近と 2.2 eV 付近に現れる界面準位 A と C が周期的なシフトを示しており、波数空間においては同一周期でシフトしていることが分かる (※この測定条件においては、界面準位 B は禁制遷移で観測されない)。この折り返しシフトの周期から、 $[1\bar{1}0]$ 方向の格子間隔は 1.6 nm と求まり、 $[1\bar{1}0]$ 方向におけるペンタセン薄膜のユニットセルの大きさと一致することが分かった。ここで、基板表面に対してフラットに配向したペンタセン薄膜では、面内方向の分子間相互作用は弱い σ - σ 相互作用で、これによるバンド幅を分子軌道計算で推定すると 0.05 eV 程度に過ぎず、実験で観測した界面準位 A のシフト量 0.25 eV よりかなり狭い。このことから、界面準位の周期的な繰返しシフトは、基板電子を介した分子間相互作用によって非局在化した電子状態が観測されたものと考えられる。実際に、ピーク A のバンド構造から正孔の有効質量は $0.24 m_0$ と求まり、Cu(110) 表面準

Fig. 8 Takeoff angle (θ) dependence of ARPES and its energy versus wave vector relation for the pentacene monolayer on Cu(110) at $\phi = 0^\circ$ (the $[1\bar{1}0]$ substrate direction), wherein the second derivative of the ARPES spectra were used for map out.

位における有効質量とほぼ等しいことから、軌道混成により金属的な界面電子状態を形成していることが分かる。以上の結果は、分子-基板間の軌道混成によって HOMO や LUMO が分裂して形成する界面準位の非局在化を初めて観測したもので¹⁴⁾、最近ではセキシフェニル/Cu(110) 界面などでも界面準位の非局在化が観測されている¹⁶⁾。

3. 有機薄膜・固体の電子状態

前節では、高秩序な有機/金属界面を作製することで、全く新しい界面電子物性を実測できた例を紹介した。このような高秩序界面は、その後の薄膜成長の秩序性にも大きく影響する。例えば、高秩序ペンタセン/Cu(110) 界面にペンタセン分子をさらに堆積していくと、良質なペンタセン単結晶膜を作製することができる^{13,15,17)}。このような結晶膜では、分子間での分子軌道の重なりによる周期性によって非局在化したエネルギーバンドが形成され、ARPES 測定を行うことで、有機層における電荷輸送機構に関する議論を展開することが可能となる。特にペンタセンに関しては、様々な幾何構造制御の研究が進められており、ペンタセンのパッキング構造の僅かな違いによるバンド構造の変動が報告されている¹⁷⁻²²⁾。さらに、レーザー光を用いて有機固体における問題である試料耐電の影響を除去することによって、従来は不可能であった有機単結晶のバンド構造の実測もルブレン分子に対して報告されている²³⁾。

このように、有機半導体の分野では分子間相互作用によるエネルギーバンドの分散関係 (以降、分子間 $E(\mathbf{k})$ とする) の実験研究がここ数年で飛躍的に進展した。しかしながら、分子間 $E(\mathbf{k})$ の測定例の多くは電気伝導測定などによって高い正孔移動度が確認されている系に限定される。今後、有機エレクトロニクスの高効率化や新しい展開に向けた指導原理を確立するには、分子間 $E(\mathbf{k})$ の定量的データ集積に基

づいた系統的知見が重要な役割を担うと考えられる。このような背景のもと、最近、筆者らは典型的な有機半導体として良く知られる金属フタロシアニン (MPc: M=金属) に注目し、その分子間 $E(\mathbf{k})$ の実測に取り組んでいる。MPc は多くの物性研究が行われてきた有機半導体であるが、分子間 $E(\mathbf{k})$ 測定が可能な試料の作製が難しく、バンド幅が非常に狭いと予想されたことなどの理由から、分子間 $E(\mathbf{k})$ の実測例はない。しかしながら、このような問題を克服し、MPc に対して分子間 $E(\mathbf{k})$ が実測できれば、中心金属が異なる MPc 薄膜の結晶構造を制御し、その分子間 $E(\mathbf{k})$ 測定を行うといった系統的な実験が可能になる。これにより、分子間相互作用に対する分子間距離・置換基・分子軌道対称性の影響に関する定量的な実験研究の展開が期待できる。

本節では、末端基や中心金属の異なる MPc に対して分子間 $E(\mathbf{k})$ を実測できた例を紹介する。実験は UVSOR の高輝度軟 X 線真空封止型アンジュレータービームライン BL6U に筆者らが建設した高分解能 ARPES 装置を用いて行った。

3.1 フタロシアニン結晶膜の作製

MPc 結晶膜における分子間 $E(\mathbf{k})$ の有無を検証するため、筆者らは基板表面に対してフラット配向した MPc 積層膜を作製した。この場合、放射光を用いた ARPES の $h\nu$ 依存性を測定することで、MPc 積層膜の π - π スタック方向における分子間 $E(\mathbf{k})$ を測定することができる。ここで注意すべき点として、MPc の分子間 $E(\mathbf{k})$ によるバンド幅は極めて狭いと考えられるため、高精度な $h\nu$ のエネルギー補正が重要となる。そのため、このような弱い相互作用系では、下地基板の光電子と MPc 積層膜の光電子が同時に高分解能測定できるように、試料である MPc 積層膜の膜厚を調整した。

Fig. 9 Incident/polar angle (α) dependence of N K-edge X-ray absorption (XAS) spectra at 15 K (a) and *ex situ* X-ray diffraction (XRD) scan at 300 K with CuK α line (b), measured for the 25-nm-thick ZnPc multilayer film prepared on Au(111).

Au(111)上に作製した ZnPc 積層膜に対する N K 吸収端近傍の X 線吸収分光 (x-ray absorption spectroscopy; XAS) スペクトルを **Fig. 9(a)** に示す²⁴⁾。XAS とは、元素によってエネルギーが大きく異なる内殻準位の励起に伴う X 線の吸収強度を計測する手法で、非占有準位や分子配向に関する知見を得ることができる。**Fig. 9(a)**を見ると、XAS は顕著な入射角 (α) 依存性を示している。斜入射 ($\alpha=70^\circ$) では入射光の電場ベクトル $\mathbf{E}$ が基板表面に対してほぼ垂直で、その XAS スペクトルには N 1s から π^* 軌道への分子面外遷移に由来する鋭い π^* 面外ピークが $h\nu=398\sim 403$ eV に現れる。一方、直入射 ($\alpha=0^\circ$) の XAS では $\mathbf{E}$ が基板表面に平行で、 π^* 面外ピークは著しく弱くなる。すなわち、Au(111)上の ZnPc 積層膜 (膜厚 25 nm) では、基板表面に対し分子面がほぼフラットになるように ZnPc が配向していることが分かる。また、この試料を真空槽から取り出し、実験室光源 (CuK α 線) による X 線回折 (x-ray diffraction; XRD) を測定した結果 [**Fig. 9(b)**]、ZnPc の α 型結晶に由来する XRD ピークと Au(111) に由来する XRD ピークが観測された。XRD から得られた表面垂直方向の分子面間隔 (0.332 nm) から判断すると、分子は基板表面に対してフラットに配向していると考えられ、先に示した XAS の結果と良く一致する。このことから、本研究で目的とする安定な ZnPc 結晶膜が作製できていることが確認できた²⁴⁾。

3.2 フタロシアニン結晶膜のバンド構造

XAS と XRD を用いて幾何構造を評価した ZnPc 結晶膜に対し、試料温度 15 K での垂直放出条件 ARPES スペクトルの $h\nu$ 依存性を測定した (**Fig. 10**)²⁴⁾。横軸は E_F を基準とした束縛エネルギー (E_b)、縦軸は入射光強度で規格化している。Au(111)上の ZnPc は典型的な Stranski-Krastanov 型の膜成長を示し、Au(111)基板からの光電子が E_F 端に非常に強く検出されるため、この E_F 端を用いて高精度な $h\nu$ 補正を行った。ここで、ZnPc に由来するピーク (HOMO, π ,

Fig. 10 Photon energy ($h\nu$) dependence of ARPES at normal emission measured for the ZnPc crystalline film on Au(111) at 15 K. The photon energy step is 4 eV.

$\pi + \sigma$) に注目すると、 $h\nu$ の変化に伴って周期的な繰返し E_b シフトを示していることが分かる。

ZnPc に由来するピークの繰返し E_b シフトを詳細に解析するため、ARPES スペクトルを波数空間でプロットした結果 (分子間 $E(\mathbf{k})$ 関係) を **Fig. 11(a)** に示す。ここでは ARPES スペクトルを二次微分することで、スペクトル中のピークや肩構造 (例えば、 $E_b = 2.2$ eV 付近の中心金属由来の b_{1g} 軌道) の明瞭化を行っている。分子間 $E(\mathbf{k})$ 関係を見ると、ZnPc 由来ピークは同一周期でシフトしていることが分かる。この波数空間分布に対し、XRD より得られた分子面間隔 (0.332 nm) と強束縛近似によるデータフィッティングを行った結果、電気伝導機構で重要な $E_b = 1.4$ eV 付近の HOMO のバンド幅は約 100 meV で、その分子間トランスファー積分は 25 meV と見積もることができた。また、 $h\nu = 60$ eV と 90 eV の入射光を用いて、 Γ 点と Y 点近傍の HOMO バンドの温度依存性を測定した結果 [**Fig. 11(b)**]、 Γ 点でのみ温度変化に伴う HOMO バンドの可逆的なエネルギーシフトを観測した。HOMO バンドの分散幅 (Γ 点と Y 点における HOMO のピーク差) は $T = 300$ K では 20 meV であるのに対し、15 K での分散幅は 100 meV である。次にピーク半値幅に注目すると、下地基板の E_F 端は温度低下と共にシャープになっていることがわかる。一方、HOMO のピーク半値幅は 300 K から 15 K に冷却することで 380 meV から 430 meV に増大している。この温度低下に伴う HOMO の分散幅/半値幅の増大は、局在フォノン (分子内振動) の影響が減少し、エネルギー的に小さい非局在フォノン (分子間格子振動) の影響が増大していることを示している典型的な例である^{25,26)}。また、このような分子間 $E(\mathbf{k})$ 関係の温度依存性は他の MPc 結晶膜でも観測されるが、その傾向 (シフト量やシフトが生じる対称点) は MPc の中心金属や

末端基によって異なる²⁴⁾。この結果は、MPc 結晶の電気伝導機構に対する分子間格子振動対称性の重要性を示している。

ここで、ZnPc の類似分子である CuPc 超薄膜の弱い物理吸着系における局在フォノンに関する電荷の再配向エネルギーは約 100 meV と報告されている²⁷⁾。しかしながら、**Fig. 11(b)** で示した ARPES の温度依存性の結果から、極低温領域では局在フォノンの影響は極めて弱いと考えられる。これより、ZnPc 結晶膜においては、100 meV という狭いエネルギー範囲でホッピング伝導とバンド伝導の転移点が存在し、理想的には結晶構造の制御によってバンド伝導が実現できると考えられる。この場合、分子間 $E(\mathbf{k})$ 関係より、 $T = 15$ K での HOMO 正孔の有効質量と移動度はそれぞれ $13.8 m_0$ と $28.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ となる。

また、この ZnPc 結晶膜に対する結果をベンチマークとし、分子間 $E(\mathbf{k})$ 測定に基づいた分子間相互作用に対する定量的な実験研究の展開が期待できる。既に、 F_{16}ZnPc および MnPc 結晶膜に対して分子間 $E(\mathbf{k})$ の実測に成功しており、 F_{16}ZnPc の F 原子と π 電子系の相互作用による HOMO バンドの位相反転や、 MnPc の Mn 原子と π 電子系の相互作用による Mn 3d 由来 HOMO バンドの特異な分子間 $E(\mathbf{k})$ を観測している²⁴⁾。現在は MPc を中心に系統的な分子間 $E(\mathbf{k})$ の研究を展開しているところである。

4. ま と め

放射光を利用した分光研究に関する話題を中心に、有機薄膜・界面の幾何構造と電子状態の相関解明に関する実験研究の現状を紹介した。放射光が持つ波長可変性 (元素選択性、励起状態選択性) や偏光特性を駆使することによって、有機薄膜・界面の幾何構造の精密評価が可能となり、有機薄膜・界面の電子状態に関する定量的・系統的な実験研究が展開できるようになった。また、本稿では紹介しなかったが、幾何構造の違いによる内殻正孔緩和過程 (電子移動ダイナミクスに直結) の変動や、有機薄膜の磁気円二色性実験による有機スピントロニクスの研究なども展開されている。このような近年の分析手法や試料作製法の発展により、複雑な試料形態の中に隠れていた重要な有機電子物性の議論が可能となった。多角的な視点から有機半導体の精密科学を展開し、基礎と応用の両面で無機半導体分野におけるレベルまで発展させることが課題であり、これにより、実デバイス研究の発展に向けたブレークスルーも期待できる。

〔文 献〕

- 1) H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito and K. Seki: Adv. Mater., **11** (1999) 605.
- 2) J. Hwang, A. Wan and A. Kahn: Mater. Sci. Eng. R, **64** (2009) 1.
- 3) S. Braun, W. R. Salaneck and M. Fahlman: Adv. Mater., **21** (2009) 1450.
- 4) H. Vázquez, Y. J. Dappe, J. Ortega and F. Flores: J. Chem. Phys., **126** (2007) 144703.
- 5) Y. Morikawa, H. Ishii and K. Seki: Phys. Rev. B, **69** (2004) 041403(R).
- 6) P. Sony, P. Puschnig, D. Nabok and C. Ambrosch-Draxl: Phys. Rev. Lett., **99** (2007) 176401.
- 7) N. Koch, A. Gerlach, S. Duhm, H. Glowatzki, G. Heimel, A.

Fig. 11 (a) Inter-molecular $E(\mathbf{k})$ relation for the ZnPc crystal-film on Au(111) at 15 K, wherein the second derivative of the ARPES spectra were used for map out. (b) Temperature dependence of normal-emission ARPES for the HOMO band region at the Γ and Y point.

- Vollmer, Y. Sakamoto, T. Suzuki, J. Zegenhagen, J. P. Rabe and F. Schreiber: *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (2008) 7300.
- 8) C. Stadler, S. Hansen, I. Kröger, C. Kumpf and E. Umbach: *Nat. Phys.*, **5** (2009) 153.
 - 9) H. Yamane, A. Gerlach, S. Duhm, Y. Tanaka, T. Hosokai, Y. Y. Mi, J. Zegenhagen, N. Koch, K. Seki and F. Schreiber: *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010) 046103.
 - 10) N. Ueno, K. Suzuki, S. Hasegawa, K. Kamiya, K. Seki and H. Inokuchi: *J. Chem. Phys.*, **99** (1993) 7169.
 - 11) P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer and M. G. Ramsey: *Science*, **326** (2009) 702.
 - 12) J. Ziroff, F. Forster, A. Schöll, P. Puschnig and F. Reinert: *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 233004.
 - 13) S. Söhnchen, S. Lukas and G. Witte: *J. Chem. Phys.*, **121** (2004) 525.
 - 14) H. Yamane, D. Yoshimura, E. Kawabe, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno and K. Seki: *Phys. Rev. B*, **76** (2007) 165436.
 - 15) H. Yamane, K. Kanai, N. Ueno and K. Seki: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **174** (2009) 28.
 - 16) S. Berkebile, T. Ules, P. Puschnig, L. Romaner, G. Koller, A. J. Fleming, K. Emtsev, T. Seyller, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer and M. G. Ramsey: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 3604.
 - 17) H. Yamane, E. Kawabe, D. Yoshimura, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno and K. Seki: *Phys. Stat. Sol. (b)*, **245** (2008) 793.
 - 18) N. Koch, A. Vollmer, I. Salzmänn, B. Nickel, H. Weiss and J. P. Rabe: *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) 156803.
 - 19) H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno and K. Sakamoto: *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 247601.
 - 20) M. Ohtomo, T. Suzuki, T. Shimada and T. Hasegawa: *Appl. Phys. Lett.*, **95** (2009) 123308.
 - 21) H. Yoshida and N. Sato: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 235205.
 - 22) N. Ueno and S. Kera: *Prog. Surf. Sci.*, **83** (2008) 490.
 - 23) S. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno and H. Ishii: *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010) 156401.
 - 24) H. Yamane and N. Kosugi: to be published.
 - 25) K. Hannewald, V. M. Stojanović, J. M. T. Schellekens, P. A. Bobbert, G. Kresse and J. Hafner: *Phys. Rev. B*, **69** (2004) 075211.
 - 26) C. A. Perroni, V. Marigliano Ramaglia and V. Cataudella: *Phys. Rev. B*, **84** (2011) 014303.
 - 27) S. Kera, H. Yamane and N. Ueno: *Prog. Surf. Sci.*, **84** (2009) 135.