

新博士紹介

1. 氏名 成岡覚 (現: 東芝 (株))
2. 論文提出大学 名古屋大学大学院理学研究科
化学専攻
3. 学位の種類 博士 (理学)
4. 取得年月 1995年3月
5. 題目 Study of Molecular Orientation and
Electronic Structure of Organic Thin
Films Using Synchrotron Radiation
(シンクロトロン放射光を用いた有機
薄膜の分子配向と電子構造の研究)

6. アブストラクト

電子機能性有機薄膜の電子構造や分子配向を調べることおよびこれら薄膜と金属の界面の電子構造を調べることは、機能発現機構の解明や機能性向上のために重要である。本研究は代表的な有機半導体のポルフィリンと導電性高分子の中で基本的な構造を持つポリ(*p*-フェニレン)のモデル化合物セクシフェニルについて、電子状態と分子配向に関する以下の3つの研究をシンクロトロン放射光を用いた角度分解紫外光電子分光 (ARUPS) および軟 X 線吸収 (NEXAFS) 分光によって行った。ARUPS 測定は分子科学研究所極端紫外光実験施設 BL-8B2 で、NEXAFS 測定は高エネルギー物理研究所放射光実験施設 BL-11A で行った。

(1) ポルフィリンの分子配向と電子状態

[*J. Phys. Chem.*, 99, 1332-1337 (1995).]

KCl 単結晶上で作成されたポルフィリン配向膜を用いた電子デバイスでは、ランダム配向膜と比べてキャリア移動度が数倍増加することが報告されており、膜中での分子配向は電子物性に大きく影響する。本研究では 94°C に加熱した銀上基板上に真空蒸着を行い zinctetraphenylporphyrin (ZnTPP) の配向薄膜の作成を試み、さらに窒素の K 殻吸収端 NEXAFS 測定から分子の配向角度を決定した。初めにこの薄膜の NEXAFS スペク

トル中のピークの帰属を、等価内殻近似を用いた CNDO/S2 分子軌道計算による NEXAFS スペクトルのシュミレーションを用いて行った。次に NEXAFS スペクトルの偏光依存性を測定したところ、ピークの強度が光の入射角度とともに大きく変化し、分子が配向していることがわかった (Fig. 1)。これを理論計算によって解析した結果、ZnTPP の中心骨格のポルフィンの分子平面が基板表面に対して $28^\circ \pm 10^\circ$ で (分子はほぼ寝て) 配向していることがわかった。

(2) ポルフィリン/金属界面のエネルギー準位の接続 [*Appl. Phys. Lett.*, in press.]

ポルフィリン/金属界面のエネルギー準位の接続は両者のフェルミ準位が揃うショットキーモデルで説明されてきたが、実験で直接調べられていなかった。そこで本研究では ZnTPP と種々の金属基板 (Au, Ag, Mg) との界面の電子状態を UPS を用いて調べた。この際既存の試料作成槽中でポルフィリン蒸着をおこなうと、蒸着源から

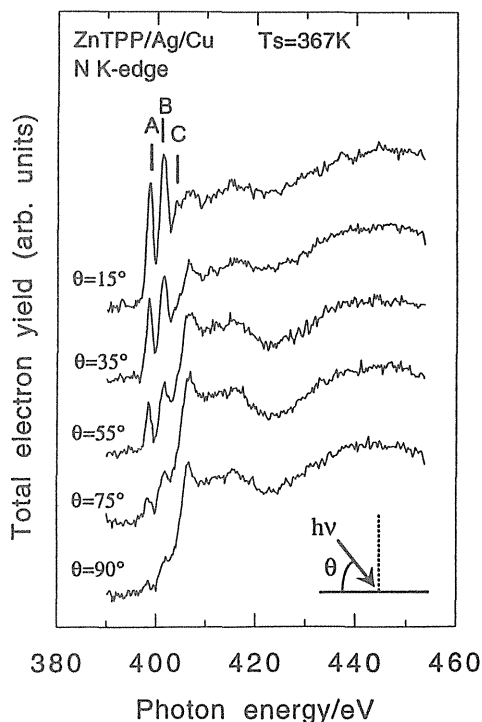


Figure 1. N K-edge XANES spectra of ZnTPP films deposited on Ag/Cu substrate at 367K (94°C) as a function of photon incidence angle θ .

発生した不純物等で基板金属の表面を汚染する可能性があった。この問題を解決するために、新たに超高真空中で蒸着可能な試料作成槽、および蒸着源の周りを液体窒素温度に冷やせるカバーが付いた有機物蒸着源を作成した。この装置を用いて試料作成を行い界面について調べた結果、界面において両者の真空準位が基板金属の種類に関係なく0.7eVだけずれていることがわかった。この真空準位のずれは界面で形成された電気双極子によるものと思われる。したがって ZnTPP/金属界面でのエネルギー準位の接続が、上述のショットキーモデルのように単純ではないことがわかった。

(3) 配向したセクシフェニルの波数保存則と波数の広がり [*Phys. Rev. B.*, 52, 2362 (1995).]

ポルフィリンの場合と同様に加熱した銀基板上に真空蒸着することで、分子鎖が基板に垂直になるよう配向したセクシフェニルの薄膜を作成することに成功した。この薄膜について ARUPS を用いて垂直光電子放出強度の入射光 ($h\nu$) 依存性を調べ、繰り返し単位の少ないセクシフェニルにおいて、分子鎖方向の電子の波数 (k) がどの程度良い量子数であるか調べた。その結果 HOMO および next-HOMO からの垂直光電子放出強度は $h\nu=30\sim40\text{eV}$ で最大になった。この結果を CNDO/S2 分子軌道計算から得られた分子軌道の

波動関数をフーリエ変換して得られる始状態の k の分布と比較することで、先程の光電子放出強度の $h\nu$ 依存性は波動関数が有限空間内に閉じ込められているために始状態の分子軌道の k が約 0.1 \AA^{-1} 広がった波束を形成しているためとわかった。この程度の k の広がりならばセクシフェニルにおいてもポリ (p -フェニレン) と同様に次元バンドモデルが使えるので、 k が良い量子数であり光電子放出の際には k 保存則が成り立っていることがわかった。

また近年我々のグループでは配向した分子の光電子放出強度の角度分布を、Independent-Atomic-Center (IAC) 近似を用いたシミュレーションを用いて解析することに成功した。そこで本研究ではこの IAC 近似を用いた光電子放出強度の $h\nu$ 依存性のプログラムを新たに作成し、先程のセクシフェニルの配向薄膜の垂直光電子放出強度の $h\nu$ 依存性の結果をシミュレートした。その結果シミュレーションは実験結果を良く再現し、このシミュレーションが光電子放出強度の $h\nu$ 依存性の解析に有効であることがわかった。

以上のように本研究から、シンクロトロン放射光を用いた UPS および NEXAFS 分光が機能性有機薄膜の電子構造や分子配向を調べるのに有効であることがわかった。

(受付番号 95023)