

## 有機半導体BTQBTの 分子間エネルギーバンド構造E(k)測定

長谷川真史, 上野 信雄<sup>a)</sup>, 関 一彦<sup>b)</sup>

分子科学研究所, <sup>a)</sup>千葉大学工学部, <sup>b)</sup>名古屋大学理学部

### Intermolecular Energy-band Dispersion of BTQBT Thin Films

Shinji HASEGAWA, Nobuo UENO<sup>a)</sup>, Kazuhiko SEKI<sup>b)</sup>

Institute for Molecular Science,

<sup>a)</sup>Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Chiba University,

<sup>b)</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Nagoya University

Angle-resolved ultraviolet photoemission spectra using synchrotron radiation were measured for oriented thin films of Bis (1, 2, 5-thiadiazolo) -*p*-quinobis (1, 3-dithiole) (BTQBT) on graphite. From the Photon energy dependence of normal emission spectra, the energy-band dispersion of  $\pi$ -bands were observed for the highest (HOMO) and next highest (NHOMO) bands. This is the first observation of intermolecular dispersion in a single-component organic molecular crystal. The results demonstrate that the BTQBT molecules have a strong intermolecular interaction, which should contribute to the low resistivity of BTQBT.

#### 1. はじめに

固体のエネルギーバンド構造E(k)は、物質の光学的性質や電気的性質を理解する上で重要な知見を与える。シンクロトロン放射光を用いた角度分解光電子分光法(SOR-ARUPS)によって、エネルギーバンド構造が実験的に決定されるようになったのは、1970年代の終わりごろからである。以来、金属や無機半導体などについて数多くの実験が行われ、今日では、SOR-ARUPSは固体のエネルギーバンド構造を研究するための代表的な手

法になっている<sup>1), 2)</sup>。その一方で、有機分子性固体のエネルギーバンド構造をSOR-ARUPSで求める実験は、これまでに僅かしか行われていない。その理由の1つに、有機試料に特有な実験上の問題をあげることができる。光電子分光法では表面数層から放出される光電子を検出する。このため、エネルギーバンド構造測定には、清浄表面を持ち結晶軸方向の揃った試料を用いねばならない。また、測定の前にその結晶軸方向を特定しておく必要がある。金属や無機半導体の場合には、超高真

空中での  $\text{Ar}^+$  イオンエッチング, アニールング, 加熱クリーニング, あるいはへき開などによって, 清浄表面をもった単結晶試料の作製法が確立されている。また, 低速電子線回折 (LEED) などによる結晶軸方向の測定方法も十分に確立されている。しかし有機分子性固体の場合には,  $\text{Ar}^+$  イオンや熱, また LEED のプローブである電子線が試料表面に損傷を与えてしまう場合が多く, これらの方法は不適當である。さらに, 有機試料では光電子放出に伴う試料の帯電が起きやすく, これを防ぐために薄膜試料を用いねばならない場合が多いといった問題もある。したがって, 現状では有機分子性固体の試料作製に確立された方法はなく, 測定しようとする物質ごとに適當な方法を考えねばならない。

有機半導体, ビス [1, 2, 5] チアジアゾロカキノビス (1, 3-ジチオール) (BTQBT) (図1) は, 超高真空チャンバー内で, へき開した HOPG グラファイト基板に蒸着することで, 高度に配向した薄膜試料 (膜厚数十 Å) を作製することができる。エネルギーバンド構造の測定に先だって, 試料中の分子配向を測定し結晶軸方向を調べておく必要があるが, このような数十 Å 程度の有機薄膜中の分子配向を非破壊かつ定量的に調べることは, 先に述べたように通常の実験手法では極めて困難である。しかし我々は最近, ARUPS の角度分布の測定結果を IAC (independent-atomic-center) 近

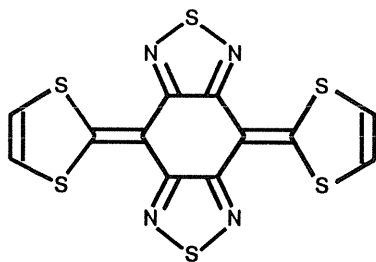


Fig.1 Structure of bis (1, 2, 5-thiadiazolo) -*p*-quinobis (1,3-dithiole) (BTQBT). It consists of electron-withdrawing 1, 2, 5-thiadiazole rings fused to a strongly electron-donating 2, 2'-*p*-quinobis (1, 3-dithiole).

似<sup>3)</sup>の下で解析することで, BTQBT やフタロシアニンなど, 大きな機能性有機分子薄膜中の分子配向を定量的に見積ることができた<sup>4), 5)</sup>。本稿では, この BTQBT 配向薄膜中の分子配向測定についてまず述べ, 次にこの薄膜試料における分子間エネルギーバンド構造の測定を紹介する<sup>6)</sup>。これは, 単一成分から成る有機半導体の分子間エネルギーバンド分散が実測された初めての例である。分子間エネルギーバンド構造の研究は, これまでは主に理論計算によって行われているが, SOR-ARUPS による測定は, ホールの有効質量や移動度, 固体の内部ポテンシャルなどを実験的に求めることにつながり, その光学的性質や電気的性質をより実際に理解するうえで重要である。

## 2. 分子内バンドと分子間バンド

有機分子性固体のエネルギーバンド構造が SOR-ARUPS によって実測されたのは, 関, 上野らによる, ポリエチレンのモデル化合物 (ヘキサトリアコンタン  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3$  の蒸着膜, アラキジン酸カドミウム  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}]_2\text{Cd}$  の LB 膜など) の分子内バンド分散の測定が初めてである<sup>7-10)</sup>。分子内バンド分散というのは, 一つの分子を構成している繰り返しユニット (この場合は  $\text{CH}_2$ ) がバ

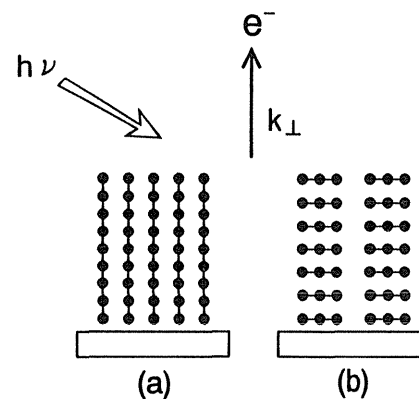


Fig.2 Oriented thin films of organic molecules. (a): molecules are aligned with the molecular axes perpendicular to the substrate. (b): molecules are aligned with the molecular axes parallel to the substrate. The intramolecular energy-band dispersion (in case (a)) and the intermolecular one (in case (b)) are observed along  $k_{\perp}$ .

バンド分散の要因となっているものである。これらの実験では図2-(a)に示すように、分子が基板に対して垂直に配向した薄膜試料を作製して基板に垂直な波数ベクトル方向 ( $k_{\perp}$ ) で測定が行われ、実際にバンド分散  $E(k_{\perp})$  が観測されている。分子内バンド分散では、ユニット間の相互作用は原子間の強い共有結合によるため、そのバンド幅は数 eV 程度にもなる。一方、分子間バンド分散というのは、固体を構成している分子の周期的な繰り返しバンド分散の要因となっているものである。例えば図2-(b)に示すように、基板に対して分子面が平行になるように分子がスタックしている場合、 $k_{\perp}$  方向に分子間バンド分散が観測されると予測される。しかし、一般の有機分子性固体では、分子間相互作用はファンデアワールスの弱い分子間力によるため、バンド幅はたかだか 0.1 eV 程度と小さく<sup>11)</sup>、光電子分光装置の分解能などから考えると実際に分散を測定するのは容易ではない。

最近、我々の BTQBT 配向薄膜の実験<sup>6)</sup> や Schmeißer らのジシアノキノンジイミン (DCNQI) のアルカリ金属錯体薄膜の実験<sup>12)</sup> などで、分子間エネルギーバンド分散の測定が報告されるようになってきた。これらの有機伝導体では、電子供与性のドナー分子と電子受容性のアクセプター分子間の電荷移動相互作用や、分子を構成している硫黄、セレン、テルルなどのカルコゲン原子による分子間相互作用の増大などによって、実際に分散を測定することが可能な程度のバンド幅を持つ。BTQBT は、山下らによって合成された単一成分から成る有機半導体である<sup>13)</sup>。単一成分から成る有機半導体とは、テトラチアフルバレン (TTF) の長鎖アルキルチオ誘導体のテトラキス (アルキルチオ) テトラチアフルバレン (TTC<sub>n</sub>-TTF) やそのテルル Te 置換体 (TTeC<sub>n</sub>-TTF) などに代表される物質群で、分子に導入されたカルコゲン原子による分子間相互作用の増大を利用することによって、単一成分であるのに低い電気抵抗を示すようデザインされた化合物である<sup>14)</sup>。図3に

BTQBT 単結晶の X 線構造解析の結果を示す<sup>13)</sup>。隣接する分子の硫黄原子間の距離は 3.26 Å と硫黄のファンデアワールス半径の2倍の 3.70 Å よりかなり短く、BTQBT 分子は2次元のシート構造をとっている。さらに、この分子シートは、分子カラムを形成するように 3.45 Å の距離でスタックしている。この距離は、単一成分では絶縁体であるアントラセンの面間距離 3.77 Å などに比べてかなり短い。これらのことは BTQBT 分子間の強い相互作用を示しており、実際、BTQBT は  $2.7 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$  (分子カラム方向) の低い電気抵抗を示す<sup>15)</sup>。

### 3. 実験

実験は分子科学研究所・極端紫外光実験施設 (UVSOR) のビームライン BL8B2<sup>16)</sup> で行った。このラインに設置されている平面回折格子分光器の波長範囲は  $h\nu = 2-100 \text{ eV}$  と広く、エネルギーバンド分散の測定が十分に行える。角度分解固体光電子分光器は、主測定室、試料作製室、試料移送システムから構成されており、試料作製室で作製された試料を超高真空中で移送して、角度分解光電子スペクトルを測定できるようになっている。

BTQBT 配向薄膜 (膜厚  $\approx 30 \text{ \AA}$ ) は  $\sim 10^{-10} \text{ Torr}$

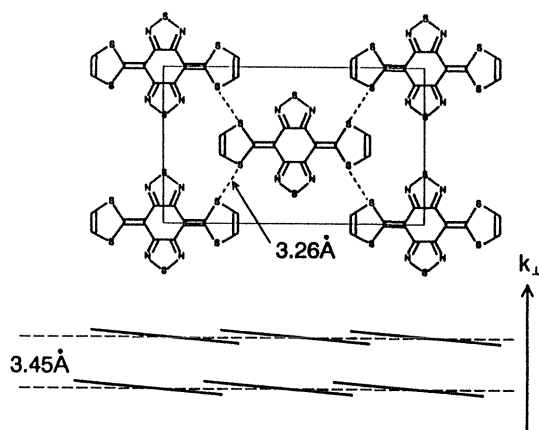


Fig.3 BTQBT molecules in single crystal. The network sheet is formed by short S...S contact of 3.26 Å. The spacing between network sheets is 3.45 Å, and molecule is inclined by  $\approx 5^\circ$  in the sheet. In the present experiment, the energy-band dispersion was observed along  $k_{\perp}$ .

下でへき開したHOPG基板に、BTQBTを0.2 Å/minの速度で蒸着して作製した。蒸着時の真空度は $\sim 10^{-8}$  Torr, 基板の温度は25°Cである。図4に、SORの光入射角 $\alpha$ と光電子放出角 $\theta$ の関係を示す。実験では、光電子スペクトルの $\theta$ 依存性から薄膜中の分子配向をまず測定し、次に入射光エネルギー( $h\nu$ )依存性からエネルギーバンド分散を測定した。

#### 4. BTQBT分子の配向性

多くの場合、結晶表面に配列成長した有機分子薄膜は、電子線回折やX線回折などによって調べられる。これらの方法に比べてARUPSは、(1)プローブの紫外線による試料表面の損傷が少ない、(2)光電子の平均自由行程が小さいために薄膜中の平均構造ではなく、表面近傍(約10 Å以下)の構造を測定できる、(3)分子の配向方向(図5の $\beta$ ,  $\phi_s$ ,  $\phi_m$ )を定量的に評価できる、といった特徴を持っている。

ARUPSによる配向評価は、結晶表面に吸着したCOやN<sub>2</sub>など小さな分子について、これまでに多くの実験が行われている<sup>17), 18)</sup>。その解析では、励起された光電子が基板表面の原子や周辺の分子などによって散乱される効果(multiple scattering)などを取り入れた理論が用いられている<sup>19) - 21)</sup>。この解析方法を、BTQBTやフタロシアニンなどの大きな有機分子に適用することは困難である。このため、これまで大きな有機分子の場合には、始状態の分子軌道を同じ対称性の原子軌道に単純化して解析が行われたり<sup>22), 23)</sup>、光学遷移

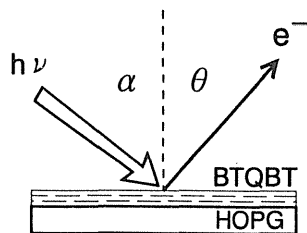


Fig.4 Experimental parameters in ARUPS measurements.

の選択則からその配向性が定性的に考察されたりしていた<sup>24) - 27)</sup>。しかし、分子デバイスの研究などに関連した機能性有機分子薄膜のより精度のある実験を行う場合、実用的な定量的解析法が必要である。

図6に、BTQBT配向薄膜の光電子スペクトルの $\theta$ 依存性を示す<sup>9)</sup>。測定は、入射光エネルギー $h\nu = 40\text{eV}$ のSOR光を用い、 $\alpha = 0^\circ$ の垂直入射条件で行った。価電子帯の上から2番目のNHOMO(next highest occupied molecular orbital)バンドと1番上のHOMO(highest occupied molecular orbital)バンドの光電子放出強度の変化は顕著であり、例えばNHOMOバンドに着目すると、 $\theta$ が大きくなるのに伴って光電子放出強度は増加し、 $\theta \approx 40^\circ$ で最大になり、そして次第に減少している。IAC(independent-atomic-center)近似によると、 $n$ 番目の分子軌道から放出される光電子波の振幅 $A_{tot}$ は、

$$A_{tot}(\mathbf{R}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{R} \sum_a C_{na} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_a} \sum_{l,m} M_{l,a}^m y_l^m(\hat{\mathbf{R}}) \quad (1)$$

と表される<sup>3)</sup>。ここで、 $\mathbf{R}(=R\hat{\mathbf{R}})$ はディテクター位置、 $\mathbf{k}(=k\hat{\mathbf{R}})$ は光電子の波数ベクトル、 $C_{na}$ は $n$ 番目の分子軌道に属する原子 $a$ の原子軌道係数、 $\mathbf{R}_a$ はそれぞれの原子位置である。原子因子

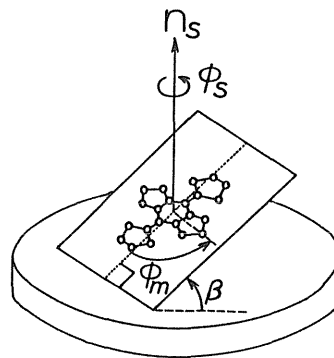


Fig.5 Illustration of a BTQBT molecule with inclination angle  $\beta$  to the substrate.  $\phi_s$  is azimuthal angle around the substrate normal  $n_s$ . Molecular azimuthal angle  $\phi_m$  is defined in the molecular plane.

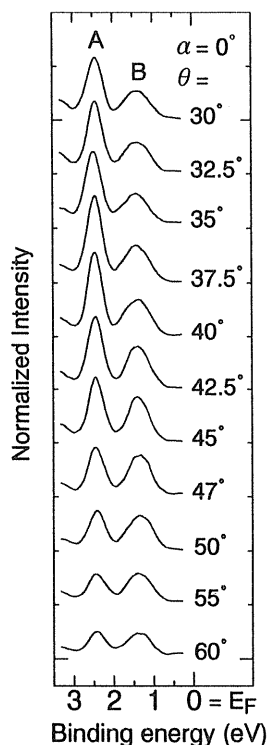


Fig.6 The take-off angle ( $\theta$ ) dependences of ARUPS spectra at incidence angle  $\alpha = 0^\circ$  and  $h\nu = 40\text{eV}$  in the binding energy region of 0~3.5eV. The intensity of the spectra is normalized to the incident photon flux. The NHOMO and HOMO bands are indicated by A and B.

$M_{i,a}^n y_i^n(\hat{\mathbf{R}})$  は、始状態の分子軌道を構成する原子軌道から連続状態への遷移確率である。つまり IAC 近似では、それぞれの原子から独立に (コヒーレントに) 放出される光電子波に、分子軌道係数と原子位置の差による干渉効果を取り入れて光電子放出強度を計算する。今回の我々の計算方法では、原子因子の計算の中でホール・ポテンシャルによる光電子散乱を取り込んでいるが、周辺の原子等による散乱は考慮しておらず、かなり単純化されている。しかし、 $\text{MoS}_2$  上のフタロシアニン超薄膜の同様な実験で確かめられているように、計算値と実測値の対応はかなりよく、大きな機能性有機分子の分子配向を定量的に解析するのに有効である<sup>4), 5)</sup>。

基板上的 BTQBT 分子の配向は、図 5 に示したように、分子平面の基板に対する傾き角 ( $\beta$ ) と方位角 ( $\phi$ )、分子の分子平面に対する方位角 ( $\phi_m$ )

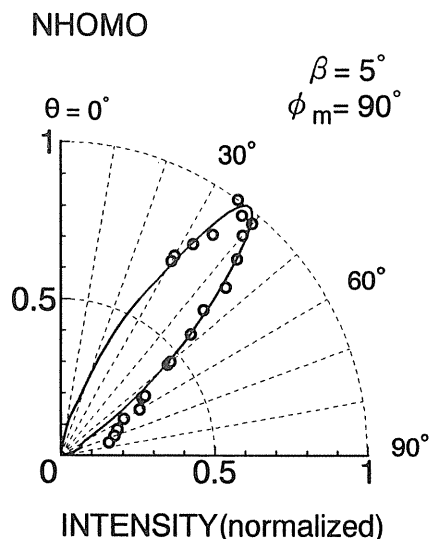


Fig.7 The take-off angle ( $\theta$ ) dependences of photoemission intensities for the NHOMO band at  $\alpha = 0^\circ$ . The experimental results are plotted by the open circles. The calculated angular distribution using  $\beta = 5^\circ$  and  $\phi_m = 90^\circ$  is shown by the solid line.

のオイラー角で表される。実験で用いた HOPG 基板は単結晶でなく、a-b 面 (へき開面) 内で微小グレインの集合体構造をとる。このため方位角  $\phi$  に対しては、 $360^\circ$  積分し、傾き角  $\beta$  と分子の方位角  $\phi_m$  をパラメーターにして光電子強度の放出角  $\theta$  依存性を計算した。また、分子軌道係数  $C_{na}$  は MNDO (modified neglect of diatomic overlap) 分子軌道法による値を、原子位置  $\mathbf{R}_a$  は X 線結晶構造解析の結果を用いた<sup>13)</sup>。原子因子  $M_{i,a}^n y_i^n(\hat{\mathbf{R}})$  を計算するのに必要な各原子における位相シフトと遷移行列要素は、Goldberg らによる計算値を用いた<sup>28)</sup>。

図 7 は、NHOMO バンドの光電子放出強度を放出角  $\theta$  で極座標プロットした結果である<sup>4)</sup>。図中、実測した光電子強度を白丸で示す (図 6 では示さなかった他の  $\theta$  での実験値も含んでいる)。実線は、実測値に最も近い  $\theta$  依存性を与える計算値であり、傾き角  $\beta = 5^\circ$ 、方位角  $\phi_m = 90^\circ$  であった。この値は、図 3 に示した分子シートが薄膜中で基板に対して平行に並んでいる場合に一致している。したがって、薄膜中の BTQBT 分子は基板に対してほぼ平行に配向しており、結晶中と同じように

基板に対して垂直方向に分子カラムをつくっていると予測される。この場合、基板に対して垂直方向に放出される光電子を測定すれば、分子カラムに基づく分子間エネルギーバンド分散が観測されることになる。

### 5. BTQBT 薄膜の分子間エネルギーバンド分散

基板に対して垂直方向のエネルギーバンド分散は、垂直放出 (normal emission) の方法で求める。これは、光電子の観測方向を表面に対して垂直に固定し ( $\theta = 0^\circ$ )、スペクトルの入射光エネルギー  $h\nu$  依存性からエネルギーバンド分散を測定するものである。ここで、 $h\nu$  を変化させることは波数ベクトル  $k$  を走査することに対応している。図8に、BTQBT 配向薄膜の HOMO バンドと NHOMO バンドの入射光エネルギー  $h\nu$  依存性を示す<sup>6)</sup>。測定は入射角  $\alpha = 50^\circ$  で、 $h\nu = 12\text{eV} \sim 60\text{eV}$  の範囲で行った。 $h\nu = 12\text{eV}$  のとき、HOMOバンドは結合エネルギー約5.4eVのところ

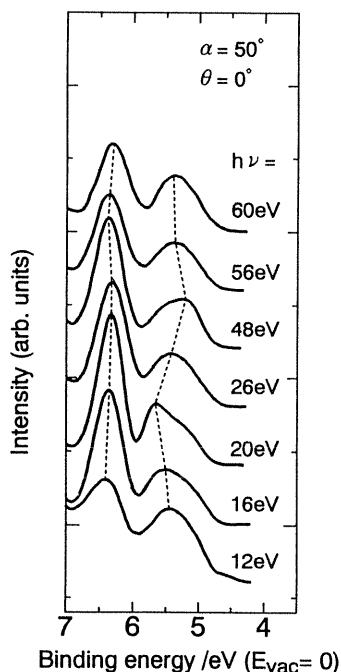


Fig.8 Photon energy dependence of photoelectron spectra at normal emission for BTQBT thin films. The binding energy region is 4~7eV.

にピークを持っている。このピークは入射光エネルギー  $h\nu$  を高くしていくと次第に高結合エネルギー側にシフトし、 $h\nu = 20\text{eV}$  のとき最も高い結合エネルギーに位置する。さらに  $h\nu$  を高くしていくと、逆方向の低結合エネルギー側にシフトし、 $h\nu = 48\text{eV}$  のときを境にして再び高結合エネルギー側にシフトする。HOMOバンドのピーク位置のシフトは全体で約0.4eVである。これに対して NHOMOバンドでは、ピーク位置のシフトは全体で約0.1eV程度と小さいが、そのピークはHOMOバンドとちょうど逆向きの結合エネルギー側へシフトしていることがわかる。

垂直放出の方法では、始状態  $E_i(k_{\perp})$  の電子が、真空準位から内部ポテンシャル  $V_0$  だけ下に底を持つ自由電子的な終状態<sup>29)</sup>

$$E_f(k_{\perp}) = (k_{\perp} \hbar)^2 / 2m^* + V_0. \quad (2)$$

へ垂直遷移で励起されると単純化して、光電子放出過程を考える。ここで、 $m^*$  は固体中の光電子の有効質量である。図8の入射光エネルギー  $h\nu$  依存性の実験からは、それぞれの  $h\nu$  における終状態  $E_f(k_{\perp})$  のエネルギーがわかるので、始状態  $E_i(k_{\perp})$  のエネルギーは  $E_i(k_{\perp}) = E_f(k_{\perp}) - h\nu$  より計算される。したがって、内部ポテンシャル  $V_0$  の値がわかっているならば、(2)式から波数ベクトル  $k_{\perp}$  が求められる。多くの場合  $V_0$  の値は、一定始状態 (CIS) スペクトルにおける光電子の強度変化などから求められる。本実験の解析では、始状態が(3)式の最近接分子のみを考慮した強束縛型近似で表されると仮定し、図8の実験結果を最小自乗法で解析して分散曲線を求めた。

$$E_i(k_{\perp}) = E_0^i - 2t \cos(a_{\perp} k_{\perp}). \quad (3)$$

ここで、 $E_0^i$  は真空準位から測ったバンド中心のエネルギー位置、 $t$  は BTQBT 分子間のトランスファー積分、 $a_{\perp}$  は基板に対して垂直方向の格子間隔

である。ここでは解析の詳細を述べないが<sup>6)</sup>、この方法が可能であったのは、広い入射光エネルギー範囲での測定から、波数ベクトルの広い領域にわたる実験値が得られたためである。

図9は、最小自乗法の結果得られたHOMOバンドの分散関係 $E_i(k_{\perp})$ を、拡張ゾーン形式で表したものである。黒丸は、図8のそれぞれの $h\nu$ におけるHOMOバンドのピーク位置に対応している(その他の $h\nu$ における実験データも含んでいる。)図8では、 $h\nu = 20\text{eV}$ と $48\text{eV}$ を境にしてピーク位置のシフト方向が変化した。これらの波数 $k_{\perp}$ がブリルアンゾーン端にはほぼ対応している。実線は、(3)式で表される $E_i(k_{\perp})$ のベスト・フィット曲線であり、黒丸の実験値をよく表している。この最小自乗法の解析結果から、(2)式及び(3)式の $V_0$ 、 $E_B^0$ 、 $t$ 、 $a_{\perp}$ の値として、 $V_0 = -12.5\text{eV}$ 、 $E_B^0 = 5.4\text{eV}$ 、 $t = 0.092\text{eV}$ 、 $a_{\perp} = 3.4\text{\AA}$ が得られた。この格子間隔の $a_{\perp}$ の値は図3の分子シート間隔 $3.45\text{\AA}$ とよい一致を示している。さらに、これらの値からホール有効質量は $m_h^* \approx 3.1m_0$ と見積もられた。また、移動度の値は broad band model<sup>30)</sup>(バンド幅 $W > k_B T$ )から、 $\mu_n > 6.5\text{cm}^2/\text{Vsec}$ と計算された。この移動度の値は、今枝らによるBTQBT単結晶の実測値 $\approx 4\text{cm}^2/\text{Vsec}$ にほぼ一致している<sup>15)</sup>。

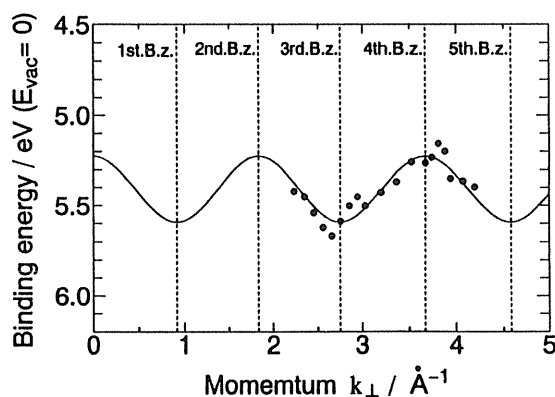


Fig.9 The experimental dispersion (filled circles) for the HOMO band in the extended zone scheme and the best fit curve (solid line) in the tight-binding model, where the inner potential is  $V_0 = -12.5\text{eV}$ .

図10は、図9で求めた分子間エネルギーバンド分散を、還元ゾーン形式で表し直したものである。また、NHOMOバンドの解析結果も併せて示した。この図から、(1) HOMOバンドの分子間エネルギーバンド構造は、最近接分子のみを考慮した強束縛型近似でよく表せること、(2) そのバンド幅の値(4t)は約 $0.4\text{eV}$ と大きく、BTQBT分子間の相互作用が普通の有機分子性固体に比べて強いこと、(3) NHOMOバンドのバンド幅の値は小さく、その位相はHOMOバンドと逆になっていること、などを実験的に明らかにすることができた。以上のように、SOR-ARUPSによるBTQBT配向薄膜の測定から、分子間エネルギーバンド構造や固体の内部ポテンシャル、さらにホールの有効質量や移動度などを実験的に求めることができた。単一成分から成る有機半導体BTQBTは、その結晶構造<sup>13)</sup>やバンド計算の結果<sup>31)</sup>から、分子に導入された硫黄原子による強い分子間相互作用の存在が予測されていた。本研究で実測したHOMOバンドの構造は、このことを実験的に示したものである。この分子間の強い相互作用は、キャリ

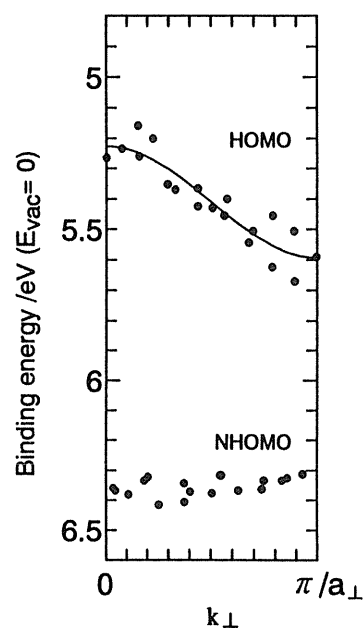


Fig.10 Intermolecular energy-band dispersion for BTQBT thin films in the reduced zone scheme, where  $a_{\perp}$  is  $3.4\text{\AA}$ . The solid line represents the best fit curve given in Fig. 9.

ヤー濃度<sup>32)</sup> や移動度<sup>15)</sup> に深く関わり、BTQBTの低い電気抵抗の主要な原因の一つであると考えられる。

## 6. おわりに

有機伝導体は、絶縁体から半導体、伝導体、超伝導体など多彩な電気物性を示す。その電気的性質はHOMOバンドの構造に深く関わっているため、SOR-ARUPSによる有機伝導体の分子間エネルギーバンド構造の測定は重要な研究課題である。しかし、今のところ有機分子性固体のバンド構造がSOR-ARUPSで実測できたのは、その化合物を超高真空中で蒸着することによって清浄表面をもった配向薄膜が得られる場合(BTQBT, DCNQIのアルカリ金属錯体)か、表面がかなり不活性な配向薄膜の場合(ポリエチレンのモデル化合物, セクシフェニル<sup>33)</sup>)に、ほぼ限られている。このように研究対象となる化合物を制限し、SOR-ARUPSによる有機分子性固体のバンド構造の研究を妨げているものは、はじめに述べた試料作製における有機物に特有な問題である。有機伝導体の中には、超伝導性など興味深い電気的性質を示すものも数多くあるが、その表面清浄化方法があまり研究されていないために、SOR-ARUPSによるバンド構造測定は現時点では難しい<sup>34)</sup>。SOR-ARUPSは固体の実際のバンド構造を直接測定できる、きわめてユニークな方法である。この方法による有機分子性固体の電子構造研究は、その表面清浄化方法や配向薄膜の作製法を確立することによって今後広く行われよう。

本研究は分子科学研究所の森健彦博士、今枝健一博士、田中彰治博士、山下敬郎助教授、井口洋夫教授、及び千葉大学の神谷幸司博士、熊本大学の藤本齊博士との共同研究として行われた。また、実験の様々な局面でサポートしていただいた分子科学研究所・極端紫外光実験施設(UVSOR)のスタッフの方々にお礼申し上げる。

## 文献

- 1) F. J. Himpsel and N. V. Smith : Handbook of Synchrotron Radiation Vol. 1b, edited by E. E. Koch (North-Holland, Amsterdam, 1983)905.
- 2) 青野正和 : 固体物理 **17**, 58 (1982).
- 3) W. D. Grobman : Phys. Rev. B, **17**, 4573 (1978).
- 4) S. Hasegawa, S. Tanaka, Y. Yamashita, H. Inokuchi, H. Fujimoto, K. Kamiya, K. Seki and N. Ueno : Phys. Rev. B, **48**, 2596 (1993).
- 5) N. Ueno, K. Suzuki, S. Hasegawa, K. Kamiya, K. Seki and H. Inokuchi : J. Chem. Phys., **99**, 7169 (1993).
- 6) S. Hasegawa, T. Mori, K. Imaeda, S. Tanaka, Y. Yamashita, H. Inokuchi, H. Fujimoto, K. Seki and N. Ueno : J. Chem. Phys., in press.
- 7) K. Seki, U. O. Karlsson, R. Engelhardt and E. E. Koch : Chem. Phys. Lett., **103**, 343 (1984).
- 8) K. Seki, N. Ueno, U. O. Karlsson, R. Engelhardt and E. E. Koch : Chem. Phys., **105**, 247 (1986).
- 9) N. Ueno, W. Gaedeke, E. E. Koch, R. Engelhardt, R. Dudde, L. Laxhuber and H. Moehwald : J. Mol. Electronics, **1**, 19 (1985).
- 10) N. Ueno, K. Seki, N. Sato, H. Fujimoto, T. Kuramochi, K. Sugita and H. Inokuchi : Phys. Rev. B, **41**, 1176 (1990).
- 11) M. pope and C. E. Swenberg : Electronic Processes in Organic Crystals (Clarendon, Oxford, 1982).
- 12) D. Schmeiβer, W. Jaegermann, Ch. Pettenkofer, H. Wachtel, A. Jimenez-Gonzales, J. U. von Schütz, H. C. Wolf, P. Erk, H. Meixner and S. Hünig : Solid State Commun., **81**, 827 (1992).
- 13) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda and H. Inokuchi : Chem. Lett., **7**, 1213 (1991).
- 14) H. Inokuchi, K. Imaeda, T. Enoki, T. Mori, Y. Maruyama, G. Saito, N. Okada, H. Yamochi, K. Seki, Y. Higuchi and N. Yasuoka : Nature, **329**, 39 (1987).
- 15) K. Imaeda, Y. Yamashita, Y. Li, T. Mori, H. Inokuchi and M. Sano : J. Mater. Chem., **2**, 115 (1992).
- 16) K. Seki, H. Nakagawa, K. Fukui, E. Ishiguro, R. Kato, T. Mori, K. Sakai and M. Watanabe : Nucl. Instr. and Meth., **A246**, 264 (1986).
- 17) J. W. Davenport, Phys. Rev. Lett., **36**, 945 (1976).
- 18) K. Horn, A. M. Bradshaw and K. Jacobi, surf. Sci., **72**, 719 (1978).



- 19) A. Liebsch, Phys. Rev. B, **13**, 544 (1976).
- 20) K. Kambe and M. Scheffler, Surf. Sci., **89**, 262 (1979).
- 21) D. Dill and J. L. Dehmer, J. Chem. Phys., **61**, 692 (1974).
- 22) G. L. Nyberg and N. V. Richardson, Surf. Sci., **85**, 335 (1979).
- 23) B. J. Bandy, D. R. Lloyd and N. V. Richardson, Surf. Sci., **89**, 344 (1979).
- 24) F. P. Netzer, Vacuum, **41**, 49 (1990).
- 25) M. G. Ramsey, G. Rosina, F. P. Netzer, H. B. Saalfeld and D. R. Lloyd, Surf. Sci., **218**, 317 (1989).
- 26) P. Yannoulis, K. H. Frank and E. E. Koch, Surf. Sci., **241**, 325 (1991).
- 27) P. Yannoulis, K. H. Frank and E. E. Koch, Surf. Sci., **243**, 58 (1991).
- 28) S. M. Goldberg, C. S. Fadley and S. Kono, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **21**, 285 (1981).
- 29) F. J. Himpsel : Appl. Optics, **19**, 3964 (1980).
- 30) H. Meier : Organic Semiconductors (Verlag Chemie, Weinheim, 1974) chapter 10.
- 31) T. Mori, *et al.* (unpublished results).
- 32) H. Fujimoto, K. Kamiya, S. Tanaka, T. Mcrri, Y. Yamashita, H. Inokuchi and K. Seki, Chem. Phys., **165**, 135 (1992).
- 33) 石井久夫, 成岡覚, 関一彦, 長谷川真史 : 豊田研究報告 **46**, 63 (1993).
- 34) M. Yoshimura, H. Shigekawa, T. Mori, M. Kageshima, H. Kato, Y. Sakisaka, G. Saito and A. Kawazu : Jpn. J. Appl. Phys., **31**, 1341 (1992).

## キーワード

### 単一成分から成る有機半導体

有機分子性固体は, TTF-TCNQやDCNQIのアルカリ金属錯体などのように2成分以上から構成されているもの (multi-component) と, BTQBTなどのように単一成分から成るもの (single-component) に分けられる。前者は, さまざまな有機分子や無機イオンの組み合わせが研究され, 超伝導性などを示すものも合成されている。後者は, 分子に導入された硫黄, セレン, テルルなどカルコゲン原子による分子間相互作用の増大を利用して, 伝導性を増すようにデザインされた化合物群である。分子ファスナーと呼ばれるTTFの長鎖アルキルチオ誘導体 (TTC<sub>n</sub>-TTF) などが, その代表としてあげられる。

### 原子因子

始状態の原子軌道から連続状態への遷移確率  $\langle \phi_{kin,k} | \hat{\epsilon} \cdot r | \phi_{nlm} \rangle$ 。今回の解析では, 中心のホール・ポテンシャルによる散乱を考慮した終状態波動関数を球関数で展開し, 光学遷移の選択則から求められたGoldbergらの計算値 (位相シフトと遷移行列要素) を用いて, 光電子放出強度の角度分布を計算した。