

1P146

有機薄膜/金属界面に形成される界面電気二重層の成因の解明

(名大院理¹, 名大物質国際研²)

○河邊英司¹, 山根宏之¹, 小泉健二¹, 金井要², 大内幸雄¹, 関一彦¹

【序】近年、有機半導体を発光素子やトランジスタ、太陽電池等のエレクトロニクス素子に応用するための研究・開発が盛んに行われている。これらの素子において、有機半導体/金属界面での電子準位接続を調べることは、素子効率の向上のみならず、動作機構の解明のために非常に重要であり、有機半導体の基礎物性研究としても興味深い。有機半導体/金属界面には、①界面単分子層領域と、②有機膜を厚くしていった領域がある。②においては有機半導体薄膜中の空間電荷分布によるバンドの曲がり等が起こっていることが分かっている。①の領域では界面電気二重層が形成され、真空準位がシフトすることが分かっている [1]。その成因としては、(a)金属表面にしみ出た電子雲が有機分子の吸着により金属側に押し戻される効果(押し戻し効果)、(b)鏡像効果、(c)電荷移動、(d)界面準位形成、(e)分子の永久双極子、(f)化学結合等が挙げられているが[2]、それぞれの効果がどの程度真空準位のシフトに寄与しているのか、といった定量的な解析は行われていない。本研究では、ペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA, 分子構造は図1中)を各種金属多結晶基板(Au, Cu, Co)上に堆積した時の電子構造を紫外光電子分光(UPS)によって測定し、単分子層領域での真空準位シフト(Δ)を上記(a)~(d)の効果考慮に入れて定量的に解析し、これらの PTCDA/金属界面における界面電気二重層の成因の解明を行った。(PTCDA は分子内に永久双極子を持たないため(e)の効果は除外でき、(f)も UPS スペクトルの結果から除外した。)

【実験】試料作製・UPS測定は全て超高真空下・室温で行った。PTCDAは 10^{-4} Torr下で 2 回昇華精製したものを用いた。金属多結晶基板はSi(111)面上に金属膜を真空蒸着して作製した(膜厚 20 nm)。PTCDAの蒸着速度は約 0.1 nm / minで、膜厚は水晶振動子でモニターした。UPS測定ではHe I α 共鳴線($h\nu = 21.22$ eV), シンクロトロン放射光($h\nu = 20 \sim 60$ eV, UVSOR BL8B2)を用いた。

【結果と考察】PTCDA を各金属基板上に段階的に積層していったときの真空準位の変化を図1に示す。横軸は PTCDA の膜厚、縦軸は金属基板の真空準位を基準とした真空準位のエネルギーの変化量である。PTCDA/Au 界面と PTCDA/Co 界面では仕事関数が減る方向に Δ が生じたのに対し、PTCDA/Cu 界面ではその逆に仕事関数が増える方向に Δ が生じた。詳細は省略するが、それぞれの界面において観測された真空準位シフトの主な要因は、PTCDA/Au 界面では押し戻し効果、PTCDA/Cu 界面及び PTCDA/Co 界面では押し戻し効果と電荷移動(金属から PTCDA への電子の移動)によるものと考えられる。つまり Δ は、押し戻し効果(PB)と電荷移動(CT)の効果を用いて、

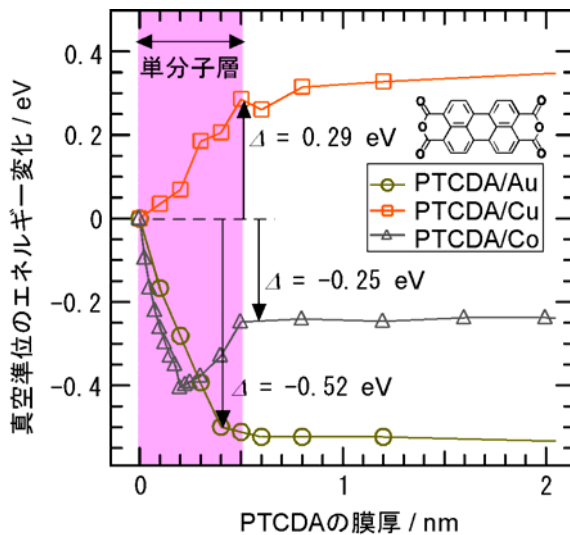


図 1 PTCDA/金属界面における真空準位のエネルギーの膜厚依存性と真空準位シフト(Δ)

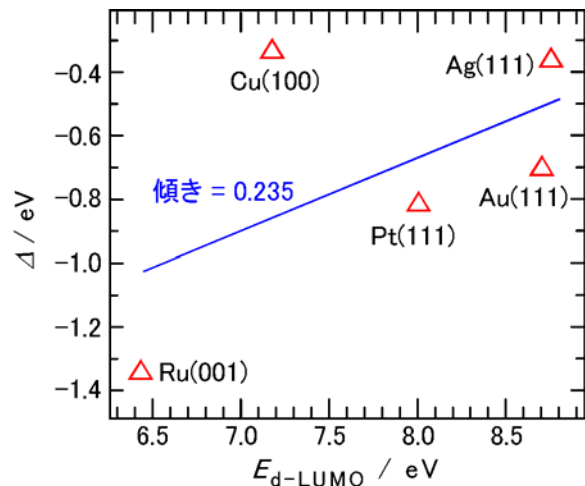


図 2 長鎖アルカン/金属界面における Δ と E_{d-LUMO} の関係

$$\Delta = \Delta_{PB} + \Delta_{CT} \quad (\text{式 1})$$

のように表すことができる。

ここで、押し戻し効果の Δ への寄与を見積もるため、金属基板との化学的相互作用が非常に弱い物理吸着系の長鎖アルカン/金属界面をモデルとして考える。文献[3]より、長鎖アルカンのLUMOのエネルギー E_{LUMO} と金属のd電子帯の中心位置のエネルギー $E_{d\text{中心}}$ のエネルギー差 ε_{d-LUMO} ($= E_{d\text{中心}} - E_{LUMO}$)と Δ には図2のような関係があることが分かった。ここで、PTCDA/Au界面ではPTCDA分子はAu表面に物理吸着していると考えられるので、PTCDA/Au界面を基準としてその他の界面での Δ_{PB} を見積もり、さらに式1を用いて Δ_{CT} を求めたところ表1のようになった。押し戻し効果はPTCDA/Co界面が最も強く、電荷移動の効果はPTCDA/Cu界面が最も強いという結果となった。押し戻し効果は吸着距離にも依存することが文献[3]中に報告されており、X線定在波法による吸着距離の報告例[4]とも整合している。また、UPSスペクトルではPTCDA/Cu界面においては電荷移動による界面準位が観測されたが、PTCDA/Co界面では観測されなかった。このことから、PTCDA/Co界面よりもPTCDA/Cu

界面の方が電荷移動の効果が大きいことが考えられる。ポスター発表では、金属基板表面の粗さの問題を解消するために行った、金属単結晶基板を用いた実験の結果も報告する。

表 1 PTCDA/金属界面における Δ_{PB} と Δ_{CT} の見積もり

界面	$\varepsilon_{d-LUMO} / \text{eV}$	Δ / eV	Δ_{PB} / eV	Δ_{CT} / eV
PTCDA/Au	4.98	-0.52	-0.52	0
PTCDA/Co	2.37	-0.25	-1.13	0.88
PTCDA/Cu	3.40	0.29	-0.89	1.18

[1] S. Narioka, *et al.*, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1899. [2] H. Ishii, *et al.*, Adv. Mater. **11** (1999) 605.

[3] Y. Morikawa, *et al.*, Phys. Rev. B **69** (2004) 041403. [4] A. Gerlach, *et al.*, Phys. Rev. B **75** (2007) 045401