

2P075

共鳴光電子分光法による Cobalt phthalocyanine/TiO₂(110)界面の電子構造の観測
(千葉大院 融合科学研究科¹, 自然科学研究科², ブルツブルグ大³)

○根橋弘二郎¹, 末吉友基², A. Scholl³, D. Batchelor³, J. Ziroff³, 解良聡¹, 上野信雄¹

【序】二酸化チタン(TiO₂)は光触媒や有機太陽電池に代表されるような広範で重要な技術に応用が可能な材料であるため、近年盛んに研究が行われ、金属酸化物表面研究のモデルシステムともなっている。これらの各デバイスにおける変換効率を高める上では界面における電子構造をはじめ、分子-基板間や分子-分子間での電荷移動に関する知見を深めることが重要である。本研究ではルチル型 TiO₂(110)基板上に作製した Cobalt phthalocyanine(CoPc)の単分子層と多分子層に対し X 線光電子分光(XPS)、軟 X 線吸収分光(NEXAFS)を用い分子-基板間の相互作用と分子-分子間の相互作用の違いを調べた。さらに共鳴光電子分光(RPES)を用いることで界面における電荷ダイナミクスに関して調べた。RPES とは内殻電子を非占有準位に励起させ、崩壊過程を経て共鳴的に放出されるオージェ電子を観測する手法である。また分子と基板が強く相互作用している場合は、非占有準位に励起させた電子が基板の伝導帯に直接移動するため、崩壊過程を経て放出される電子が減少する。内殻ホールの寿命内でこの現象が起きることを利用して界面における電荷移動時間を直接的に評価することができる。

【実験】実験はベルリンの放射光施設 BESSY II、ビームライン UE52-PGM で行った。TiO₂(110)は Ar イオンスパッタ(1.5μA)の後、加熱処理(1000K/10 分)のサイクルを繰り返し行い、XPS により清浄性を確認した。この TiO₂(110)上に超高真空中(~10⁻⁷Pa)において室温(297K)で CoPc を蒸着し、多分子層を作製し上記一連の実験を行った。さらにこの試料を 700K で 15 分間加熱し単分子層を作製し、同様の実験を行った。RPES 実験はエネルギー分散 NEXAFS 法により測定した。試料表面にエネルギー分散した単色光を照射し、エネルギー分析器(VG-SCIENTA:R4000)を空間分解モードで測定することで、運動エネルギーと励起光エネルギーの二次元像として高効率に得ることができる。

【結果と考察】 Fig.1 に TiO₂(110)基板上に CoPc を蒸着したときの N1s、C1s、Co2p の(a)多分子層と(b)単分子層の XPS スペクトルを示した。TiO₂(110)表面は酸素が最表面に分布しており、この酸素が失われること

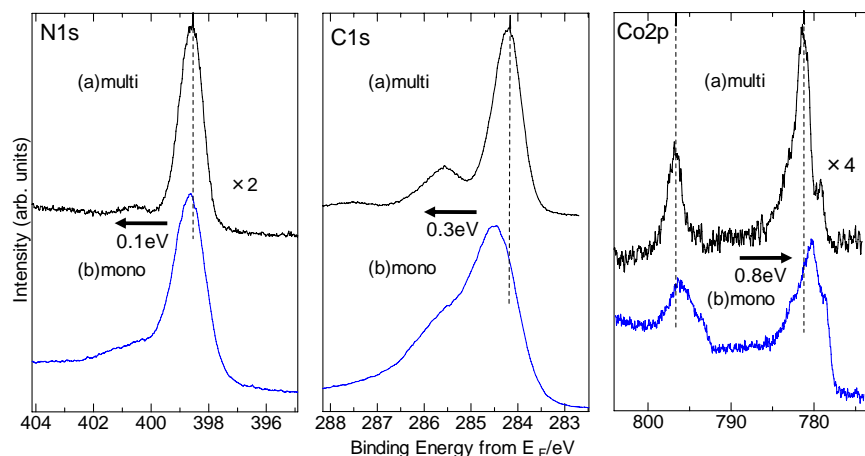


Fig.1 (a)多分子層と(b)単分子層 XPS スペクトル(N1s,C1s,Co2p)

で容易に還元されることが知られている[1]。つまり吸着分子から電子を奪うことができるのであ

る。Fig.1のN1sとC1s XPS スペクトルを見ると単分子層では多分子層に比べN1sピークが0.1eV、C1sピークでは0.3eV高束縛エネルギー側(E.B.)へシフトしている。つまり単分子層ではTiO₂(110)基板との強い相互作用により、分子から基板への電子の移動が起こっていると考えられる。このとき基板界面で真空側を正に帯電した電気双極子が発生し、真空準位は大きく高E.B.側へシフトしていることも確認した。またC1sのスペクトル形状の変化が著しく、フェニル基周辺での分子骨格変化などを含んだ強い化学結合が起こっていると考えられる。

一方Co2pスペクトルを見ると単分子層ではCo2pピークは逆に低束縛エネルギー側に0.8eVシフトしている。種々の金属フタロシアニンにおいて、ポルフィリン環と中心金属の波動関数の重なりは小さく、局在した分布であることが知られており[2]、終状態効果の違いを捉えたものと思われる。また多分子層のスペクトルには部分的に弱く単分子層からの光電子が観測されており、試料膜はアイランド成長していることがわかる。

Fig.2には多分子層におけるN K-edge NEXAFS スペクトルを示した。励起エネルギー400eV付近の最も強い吸収ピークはN1sから最低非占有準位(LUMO)への遷移と考えられ[3]、強度比の偏光依存性よりCoPcは基板に対して約59.5°傾いて配向していることを導いた[4]。このことは多分子層になると基板からの影響が小さくなり、分子間相互作用に基づいた結晶状態に近づいていると言える。

発表ではこれらXPS、NEXAFSの詳細に加え、RPES実験の結果から、有機半導体薄膜界面における電荷移動現象の重要性を多面的に考察する。

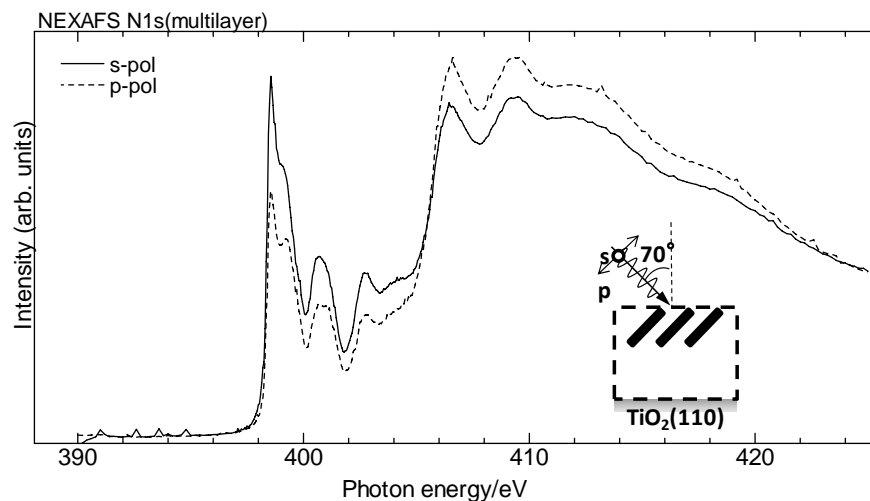


Fig.2 多分子層 N K-edge NEXAFS スペクトル
(垂直偏光(s-pol :実線)と水平偏光(p-pol :破線))

- [1]U.Diebold.,Surf.Sci.Rep.**48**,53(2003)
- [2]M.P.de Jong et al.,Phys.Rev.B.**72**,035448(2005)
- [3]S.Kera et al.,J.Chem.Phys,**125**, 014705(2006)
- [3]S.Kera et al.,Surf.Sci.**600**,1077(2006)