

C₆₀ 薄膜への K 原子の熱拡散と価電子状態

(東大院総合文化) 坂本 雄一・十河 真生・青木 優・増田 茂

【序】

最近, C₆₀ は有機薄膜太陽電池など有機デバイスの材料としても盛んに利用されている. C₆₀ 薄膜に K のようなアルカリ金属をドーブすると, ドープ量によって電気伝導特性や電荷輸送特性が大きく変わることが知られている. これは K 4s 軌道と C₆₀ t_{1u} 軌道(最低空軌道, LUMO)との相互作用, とりわけ電荷移動量やバンド形成に基づくものと解釈される. 本研究では, C₆₀ 薄膜への K 原子の熱拡散や K-C₆₀ 界面の電子状態を準安定原子電子分光(MAES)[1]と紫外光電子分光(UPS)を用いて調べた. MAES は He*(2³S)のような長寿命の励起原子を試料に照射し, 放出された電子をエネルギー分析する方法である. この手法では表面最外層の電子状態を選択的に観測できるため, K-C₆₀ 界面で誘起される局所電子状態を捉えるのに適している.

【実験】

実験はベース圧 5×10^{-11} Torr の超高真空電子分光装置[2]で行った. Pt(111)基板は Ar⁺スパッタリングとアニーリング(900 K)を繰り返して清浄化を行い, オージェ電子分光と低速電子回折で評価した. K 蒸着は SAES ゲッターディスペンサーを用い, 膜厚の評価はオージェ電子分光で行った[3]. C₆₀ 蒸着は真空槽内の石英ガラスセルで行い, 膜厚は水晶振動子膜厚計でモニターした. 試料の冷却はクライオスタットを用いた.

【結果と考察】

図 1 に Pt(111)上に蒸着した C₆₀ 単分子層と多分子層の MAES スペクトルを示す. 横軸はフェルミ準位(E_F)を基準とした結合エネルギー, 縦軸は放出電子の強度である. Pt(111)表面では, He*は共鳴イオン化(RI)+オージェ中和(AN)過程で脱励起し, スペクトルはブロードな構造を示す. C₆₀ 単分子層でも RI+AN 過程が支配的であるが, 一部の He*はペニングイオン化(PI)で脱励起し, E_F直下の吸着誘起準位や C₆₀ h_u 軌道(最高被占軌道, HOMO)由来のバンドを与える. Pt 基板との相互作用により, C₆₀ の分子軌道

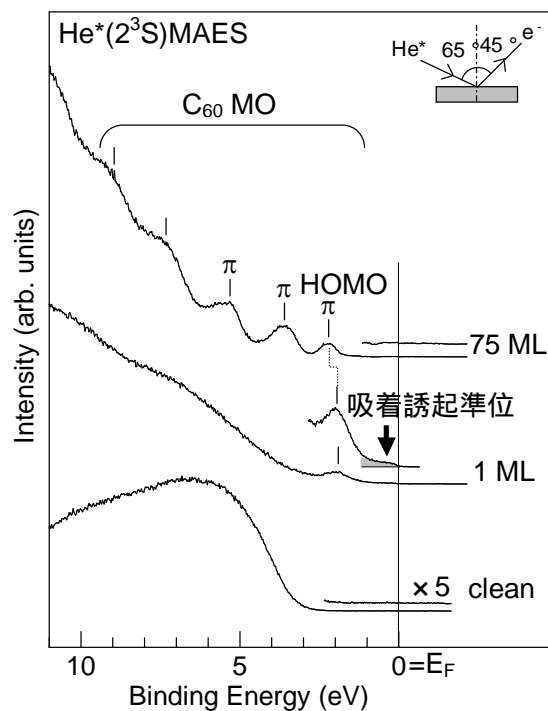


図1. C₆₀ / Pt(111)のMAES.

(特に HOMO)の電子空間分布が大きく変化していることが分かる(現在, DFT 計算を行っている). 多分子層では E_F 直下の吸着誘起準位が消失し, C_{60} 由来のペニングバンドのみが観測される. E_F の下, 2.2, 3.6 eV に観測されたバンドはそれぞれ h_u 軌道, g_g 及び h_g 軌道に帰属される.

図2は C_{60} (4.2 ML) / Pt(111)に K を室温で蒸着させたときの UPS と MAES スペクトルである. 主な特徴は以下の通りである.

(i) MAES・UPS 共に, 少量 K の蒸着で C_{60} 由来のバンドが高結合エネルギー側にシフトする. これは主に仕事関数(スペクトルの cut off から見積もられる)変化に対応する.

(ii) UPS では E_F 近傍に新しいバンドが観測される. これは K 原子が C_{60} 層内に拡散して K 4s から C_{60} LUMO に電子が移動し, K_xC_{60} 錯体を形成していることを示す[4]. ただし, UPS では表面数層の平均的な情報を与えるため, 均一な混合系が形成されているかどうかはわからない.

(iii) MAES では K 原子を 1 ML 以上蒸着すると, K 4s バンドが強い強度で観測される. この K 4s バンドの形状は, Pt 上に直接 K 原子を蒸着させた場合と似ていることから, 最表面では電荷移動していない K 原子層が一部存在することを示す. つまり, 室温で K を蒸着しても, 均一な混合系ができないことを示している.

講演では低温で作製した膜のスペクトルを示し, K 拡散の温度依存性についても言及する.

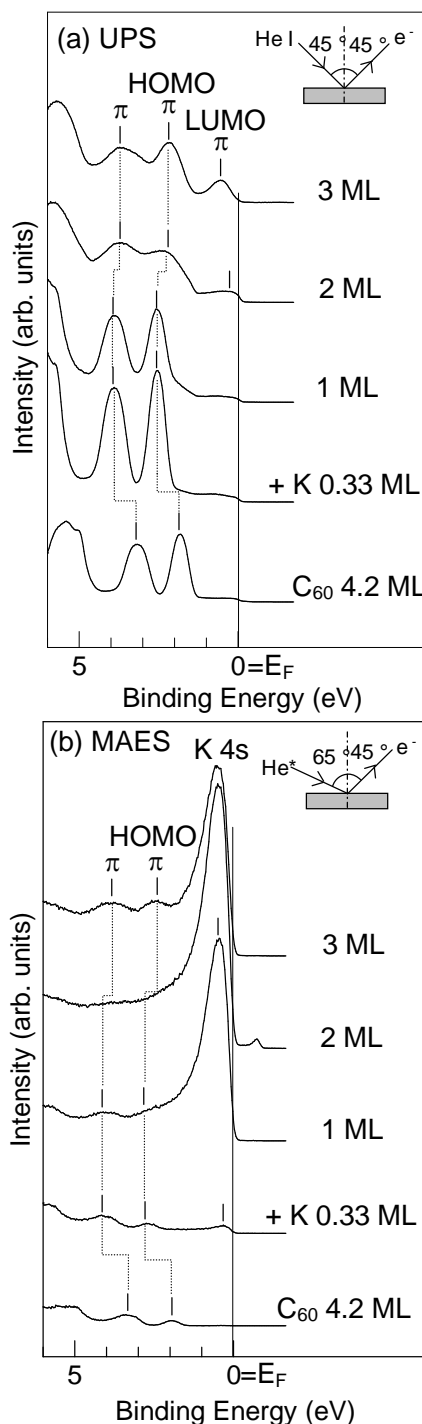


図2. K / C_{60} / Pt(111)のUPS(a)と MAES(b) (K蒸着量依存性).

References

- [1] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, Chem. Rev. **97**, 1897 (1997).
- [2] M. Aoki, Y. Koide, S. Masuda, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **156**, 383 (2007).
- [3] G. Pirug, H. P. Bonzel, Surf Sci. **194**,159 (1988).
- [4] M. Merkel, M. Knupfer, M. S. Golden, and, J. Fink, Phys. Rev. **B 47**, 11470(1993)