

NEXAFSによるSTO基板上的亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向研究

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター

○山本勇、宇野哲平、米倉大貴、今村真幸、高橋和敏、東純平

Molecular Orientation of Zinc Phthalocyanine Thin Films on STO Substrates Studied by NEXAFS Spectroscopy

○Isamu Yamamoto, Teppei Uno, Daiki Yonekura, Masaki Imamura,
Kazutoshi Takahashi, Junpei Azuma

Synchrotron Light Application Center, Saga University, Japan

【Abstract】 Molecular orientation of zinc phthalocyanine(ZnPc) thin films on SrTiO₃(STO) substrates has been investigated by nitrogen *K*-edge NEXAFS spectroscopy. For the ZnPc(8.0 nm) film, the π^* resonances were stronger at normal incidence than at grazing incidence, indicating a standing orientation of ZnPc molecules with respect to the substrate surface. On the other hand, NEXAFS results for the ZnPc(0.5 nm) film show the opposite results of the ZnPc(8.0 nm) films, implying that the molecular orientation at the ZnPc/STO interface is lying configuration. From the analysis of the angle-dependent NEXAFS spectra, the tilt angles of the ZnPc molecules in the 8.0 nm and 0.5 nm films are estimated to be 68 and 25 degree with respect to substrate surface, respectively. These results indicate that the molecule-substrate interaction impacts on the molecular orientation at the interface.

【序】 無機および有機基板における有機薄膜の分子配向は、有機デバイスの性能に大きな影響を及ぼすため、種々の基板における有機薄膜の分子配向を理解し、制御するための研究が盛んに行われている。一般的に、 π 共役系平面分子は金属基板上では分子平面と基板表面が平行になる様に分子が寝た配向を、酸化物基板上では分子が起立した配向をとるとされている。これら分子配向の違いは、界面における分子-基板間相互作用に起因すると考えられているが、これまでの報告は有機薄膜が 10 数分子層以上における研究が多く、分子-基板界面における研究はあまり進められていない。そこで本研究では、近年ペロブスカイト酸化物として注目を集めている SrTiO₃(STO)を基板として用い、その上に典型的な有機半導体である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)薄膜を作製し、界面及び薄膜における分子配向を明らかにすることを目的として X 線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)測定および光電子分光(XPS, UPS)測定を用いて調べた。

【実験】 実験は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)内の佐賀大学ビームライン BL13 にて行った。NEXAFS 測定は全電子収量法により行った。光電子分光測定は静電半球型アナライザー(MBS, A-1)を用い、XPS および UPS 測定にはそれぞれ光子エネルギー700 eV と 40 eV の励起光を用いて行った。測定は全て室温で行った。STO 基板は Nb0.5% ドープの SrTiO₃(001)単結晶を用い、Ne⁺スパッタ(1 kV, 15 min.)とアニール(573 K, 15min.)を繰り返し行った後、O₂分圧 1×10^{-5} Pa 下でアニール(573 K, 15min.)を行い清浄化した。基板の清浄性は XPS および LEED を用いて確認した。試料の ZnPc は昇華精製されたものを用い、抵抗加熱法により真空蒸着をした。また蒸着後に加熱処理(373K, 1h.)を行うことで均一な薄膜を得た。蒸着速度(0.3nm/min)および蒸着量は、水晶振動子によりモニタした。また HOPG 基板上に作製

した ZnPc 単分子層における XPS の結果と比較することで、蒸着量 1.2nm が単分子層相当量であることがわかった。

【結果・考察】 作製した各 ZnPc 薄膜の N K 吸収端 NEXAFS スペクトルを Fig.1(a) に示す。ZnPc 蒸着量は各スペクトルの右肩に示している。赤線が垂直入射($\theta=0$ deg)、青線が斜入射($\theta=55$ deg)で測定したスペクトルである。ZnPc(8.0 nm)薄膜では垂直入射において、398-406 eV 付近の π^* 遷移に由来するスペクトル構造が強くみられ、斜入射においては π^* 遷移による構造が弱くなり 406-425 eV 付近の σ^* 遷移に由来する構造がよく見られたことから ZnPc 分子は起立した配向をとっていることがわかった。一方で、ZnPc(0.5 nm)超薄膜では対照的に垂直入射において π^* 遷移による構造が弱く、斜入射において強く見られたことから ZnPc 分子は寝た配向であることが示唆された。Fig.1(b)に詳細な配向角を調べるために行った π^* ピーク強度の入射角依存性の結果を示している。理論曲線との比較より、ZnPc(8.0 nm)薄膜では分子平面が基板表面に対し約 68 度、ZnPc(0.5 nm)超薄膜では約 25 度で配向していると見積もった。ZnPc(8.0 nm)薄膜における配向角は α 型の結晶構造[1,2]とよく一致した。一方で、ZnPc(0.5 nm)超薄膜における配向角は小さく、基板表面と平行になる様に配向していることから、酸化基板表面上においても分子-基板間相互作用の影響を強く受け、界面では異なる配向をとることが示唆された。

発表当日は、XPS および UPS 測定から得られた各薄膜の電子状態についても詳細に議論する予定である。

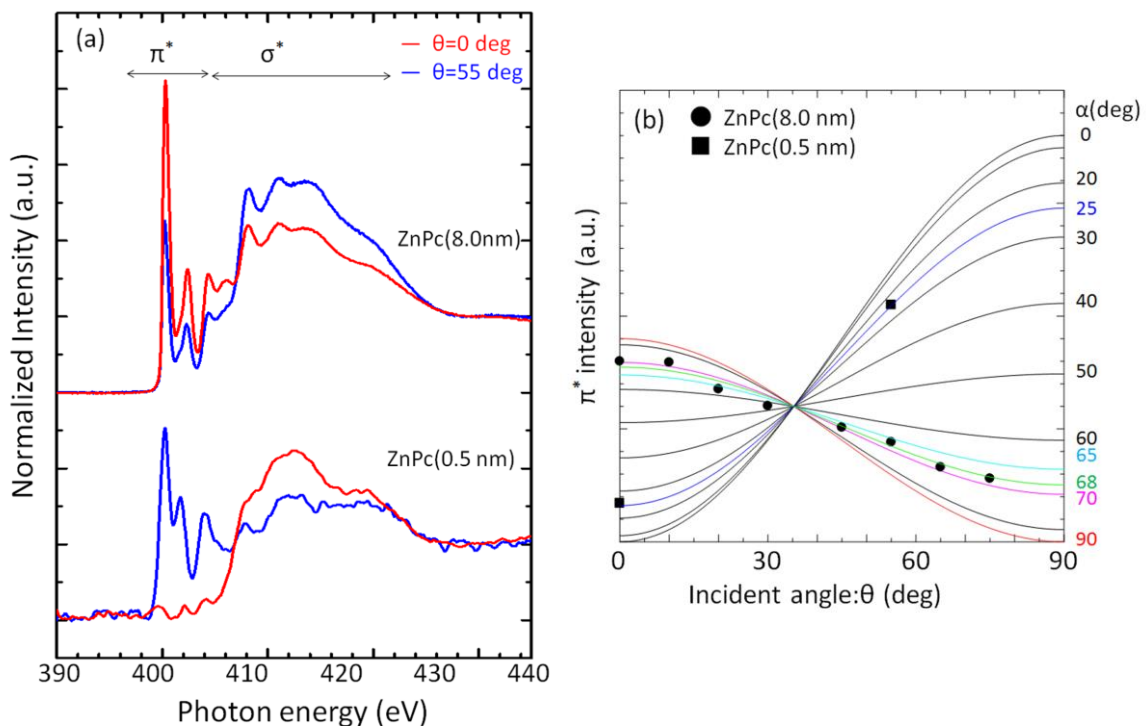


Fig. 1. (a) Angle-dependent N K-edge NEXAFS spectra for the 8.0 nm and 0.5 nm ZnPc films on STO. (b) Incident angle dependence of π^* peak intensity.

【参考文献】

[1] A.K. Hassan *et al.* *Phys. Status Solidi A* **132**, 91 (1992).
 [2] S.I. Shihub *et al.* *Phys. Status Solidi A* **139**, 129 (1993).