

# 3B06 チタニルフタロシアニンの薄膜形成過程における真空準位シフトの定量的解析

(千葉大院<sup>1</sup>, 千葉大工<sup>2</sup>, 分子研<sup>3</sup>)

深川 弘彦<sup>1</sup>, 山根 宏之<sup>2</sup>, 解良 聡<sup>2,3</sup>, 奥平 幸司<sup>2</sup>, 上野 信雄<sup>1,2</sup>

## 【研究背景】

分子個々としての性質と集合体としての性質を併せ持つ有機デバイスには金属電極と有機層の界面が存在し、その界面におけるキャリアのやりとりがデバイスの性能に大きく影響する。特に界面での電気二重層の存在による真空準位シフトが金属電極から有機層へのキャリアの注入障壁に影響すると提唱されている。しかし図 1 に示すように界面電気二重層の発生要因は数多く考えられており[1]、その特定が困難であるという理由から、あらゆる有機/無機接合系において界面電気二重層が電子構造に及ぼす純粋な影響について正確に理解されていない。そこで我々は、よく規定された電気二重層を作製し、界面電気二重層が有機/無機界面の電子構造に及ぼす影響を調べた。

具体的には、図 1 中の(f)に注目し極性分子の配向を制御することで、電気二重層の作製を試みた。その際に金属基板等を用いると極性分子が吸着した際に吸着による相互作用で界面の電子構造の解釈が複雑化してしまう。従って他の要因を排除し、純粋に極性分子が有す分子内双極子の影響を観測するために、吸着物との相互作用が非常に小さいグラファイト(HOPG)基板を用いることで、よく規定された電気二重層を作製した。

光電効果を利用した紫外光電子分光法(UPS)は試料の最高占有軌道(HOMO)および真空準位を調べる上で直接的かつ有効な手法である。上記の試料に対してUPS測定を行うことで、単分子層形成過程において吸着分子の被覆率増加に伴い真空準位は連続的にシフトするが、HOMOはシフトしないことがわかり、これまでの界面電子準位接合に対する考え方とは異なる結果を得た。

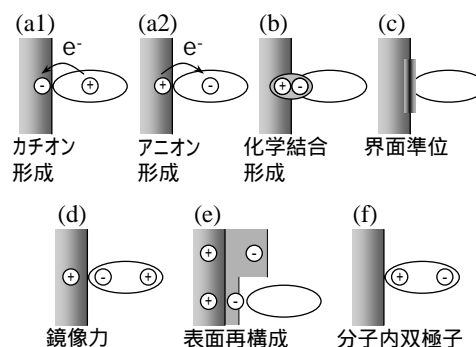


図1: 界面電気二重層の原因

(a1)(a2) 電荷移動、(b)化学結合、(c)界面準位、(d) 鏡像電荷: 鏡像力による有機分子の分極、(e) 基板の電子雲のしみ出しの変化、(f) 分子内双極子

## 【実験】

チタニルフタロシアニン(OTiPc)は図 2 に示すように分子面に対して突出した酸素原子のために、垂直方向に分子内双極子を持つ。OTiPc は HOPG 基板上で、蒸着直後は凝集構造をとるが、加熱処理することによって酸素原子を真空側に向けて再配向することが知られており、よく規定された電気二重層の作製が可能である[2]。これまでに多くのグループによって界面電気二重層に関連した研究が行われてきたが、膜本来の物性に大きな影響を与える基板表面第一分子層の詳細な研究はなされていない。そこで我々は HOPG 基板上の OTiPc 薄膜の配向を制御し、かつ被覆率を変化させながら UPS 測定を行うことで、基板表面第一層の電気二重層が界面電子構造に及ぼす影響を精密に調べた。

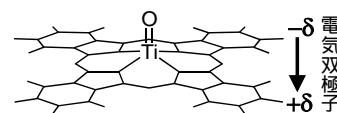


図2: OTiPcの分子構造

薄膜試料は真空蒸着法により、蒸着速度  $\sim 0.05\text{nm}/\text{min}$ . ( $10^{-7}\text{Pa}$  台の UHV 下) で作製した。エネルギー分析器は VG 社の CLAM 4 を用い、室温 (295K) で測定した Au 蒸着膜の Fermi 端から見積もった装置分解能は約 60meV である。

## 【結果】

### 双極子の被覆率変化に伴う連続的な真空準位シフトの観測

図3にHOPG基板の上にOTiPcを段階的に蒸着/加熱処理をし、UPS測定を行った結果を示す。ここに示す結果は全て加熱処理を施したものである。横軸は基板のFermi準位を基準とした束縛エネルギー( $E_B$ )である。図中の右側がHOMO領域で、左側がcut off領域を微分したスペクトルを示す。まずcut off領域のスペクトルに着目すると、蒸着量0.38nmまでは図中に矢印で示す真空準位に相当する位置が蒸着量の増加とともに低 $E_B$ 側にシフトしているが、0.38nm以降は高 $E_B$ 側に戻っている。OTiPcの形成する電気二重層の影響を考慮すると0.38nmでOTiPc単分子層が形成されたと考えられる。さらにHOMOバンド領域のスペクトルに着目すると0.38nmまでそのシフトはほとんど観測されていない。よってHOMOバンドの観測される束縛エネルギーは周囲の双極子の影響を受けることなく同じエネルギー位置であると考えられる。一方真空準位は系全体の平均化された情報であり、双極子の被覆率変化によるポテンシャル変化の影響を受けて観測される。この結果から双極子の被覆率の変化に伴い、OTiPc/HOPGの系におけるイオン化ポテンシャルが変化していると言える。このような双極子の被覆率の変化に伴う真空準位シフトが観測されたことは、分子内双極子をもつ分子について真空準位やエネルギーダイアグラムを考える際には吸着分子の被覆率も考慮する必要があると言える。ここに示したのは単分子層形成過程の結果であるが、2分子層以降の結果も含め詳細は当日報告する。

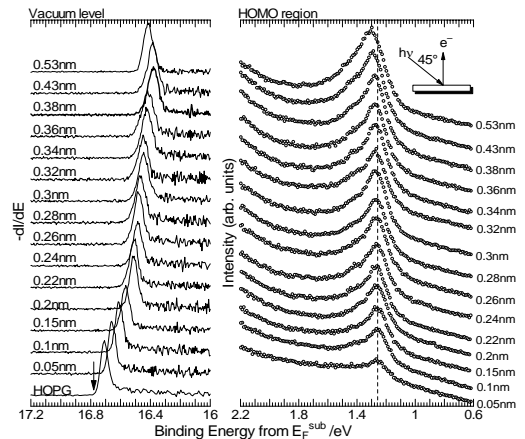


図3: OTiPc/HOPGのUPS (Annealed 420K/3h)  
真空準位: 蒸着量0.38nmまでは低 $E_B$ 側にシフト  
HOMO: 蒸着量0.38nmまでシフトしない

よってHOMOバンドの観測される束縛エネルギーは周囲の双極子の影響を受けることなく同じエネルギー位置であると考えられる。一方真空準位は系全体の平均化された情報であり、双極子の被覆率変化によるポテンシャル変化の影響を受けて観測される。この結果から双極子の被覆率の変化に伴い、OTiPc/HOPGの系におけるイオン化ポテンシャルが変化していると言える。このような双極子の被覆率の変化に伴う真空準位シフトが観測されたことは、分子内双極子をもつ分子について真空準位やエネルギーダイアグラムを考える際には吸着分子の被覆率も考慮する必要があると言える。ここに示したのは単分子層形成過程の結果であるが、2分子層以降の結果も含め詳細は当日報告する。

### チタニルフタロシアニンの双極子モーメントの大きさおよび分極率の見積もり

先に示した単分子層形成過程での真空準位シフトに注目する。図4に真空準位に対応する位置を被覆率の関数でプロットしたものを示す。我々が実験を行った系においては図4中に示すように複数の極性分子が双極子を一方向に揃えて配列しており、個々の双極子が作り出すポテンシャルの和で真空準位が決定されるため、双極子間の相互作用が無ければ、真空準位は被覆率の増加に伴い直線的にシフトするはずである。しかしながら実際には極性分子は分極率を持っており、双極子間の距離に依存した相互作用によって幾分かポテンシャルが減少するため、図4に示すように被覆率が小さい領域では真空準位が直線的にシフトするが、被覆率が大きくなるに連れてその直線からずれる。そして一分子層までの真空準位シフトを双極子の相互作用を考慮した数値計算によって解析し[3, 4]、OTiPc分子固有の双極子モーメントを1.72 Debye、一分子層のOTiPcの分極率を $0.5 \times 10^{-27} < \alpha < 1.1 \times 10^{-27}$ と見積もることに成功した。

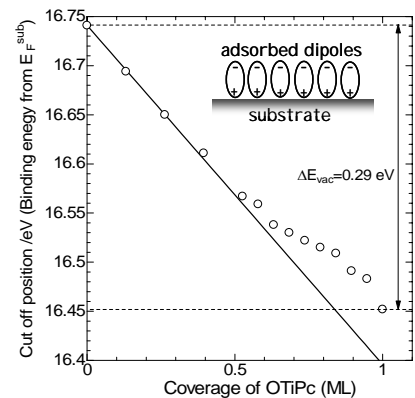


図4: 吸着分子の被覆率に対する真空準位シフト  
被覆率が小さい領域: 直線的にシフト  
被覆率が大きい領域: 双極子同士の相互作用のため直線からずれてくる

## 【参考文献】

- [1] H. Ishii, et al., Adv. Mater. 11, 605 (1999)
- [2] S. Kera, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 92, 5203 (2002).
- [3] J. Topping, Proc. R. Soc. London A 114, 67 (1927).
- [4] H. Lüth, Surface and Interfaces of Solid Materials (Springer-Verlag, Berlin, 1995), p. 509.