

千葉大工¹・分子研²藤井 邦治¹, 藤田 美里¹, 花谷 俊広¹, 片桐 史雅¹, 解良 聡^{1,2}, 奥平 幸司¹, 上野 信雄¹

【序論】近年、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタ(有機FET)などの有機デバイスの開発、応用に注目が注がれている。我々は表面不活性なグラファイト(HOPG)基板上に作製した銅フタロシアニン(CuPc)超薄膜の紫外光電子分光(UPS)実験において、HOMOホールと分子振動のカップリングに由来する最高占有軌道(HOMO)バンドの微細構造(fig.1)を検出した[1]。このホールと分子振動のカップリングは有機薄膜中のホール輸送に重要な役割を果たすと提唱されている[2]。このような背景から、本研究では種々のフタロシアニン(CuPc, OTiPc, OVPc, H₂Pc)薄膜の振動励起に関する知見を得るために高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)による研究を行った。

【実験】表面不活性なHOPG上に種々のフタロシアニン薄膜を作製し、HREELSによる測定を行った。試料薄膜は真空蒸着法により、蒸着速度 $\sim 0.03\text{nm}/\text{min}$ (蒸着時圧力 10^{-9}Torr)で作製した。また、HREELS測定条件は入射電子エネルギー 5eV 、入射角、散乱角ともに 60° の鏡面反射条件で測定を行った。

【結果と考察】fig.2に 200meV 以下のエネルギー損失領域におけるHREELSスペクトルのCuPc蒸着量依存性を示す。横軸は弾性散乱ピークを基準とした電子のエネルギー損失、縦軸は散乱電子の検出強度である。スペクトルは下からHOPG基板、CuPcを $0.3\sim 10.0\text{nm}$ まで段階的に蒸着したときに測定したスペクトルである。分解能はすべてのスペクトルで約 3meV であった。また、これらのスペクトルは全て弾性散乱強度で規格化している。まず、HOPG基板のスペクトルにフォノン励起による構造以外確認できないことや、 380meV 付近の(C-H)のピークが確認されないことから基板の清浄性が確認される。また、CuPc蒸着後のスペクトルにおいて $a', a\sim f$ の7つのピークが観測された。aはCu-N面外振動、bは面外の骨格振動、c,dはC-H面外変角振動、ピ

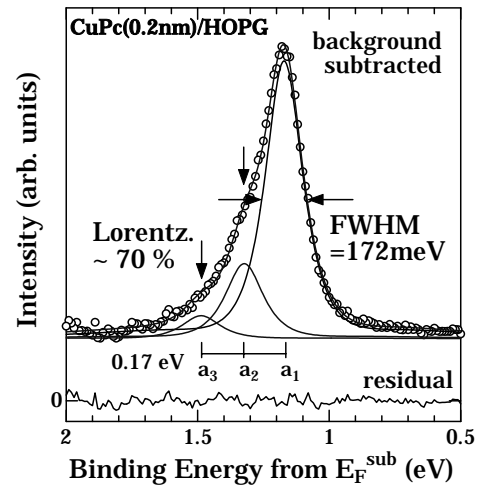


fig.1 UPS スペクトル
HOMO バンド微細構造

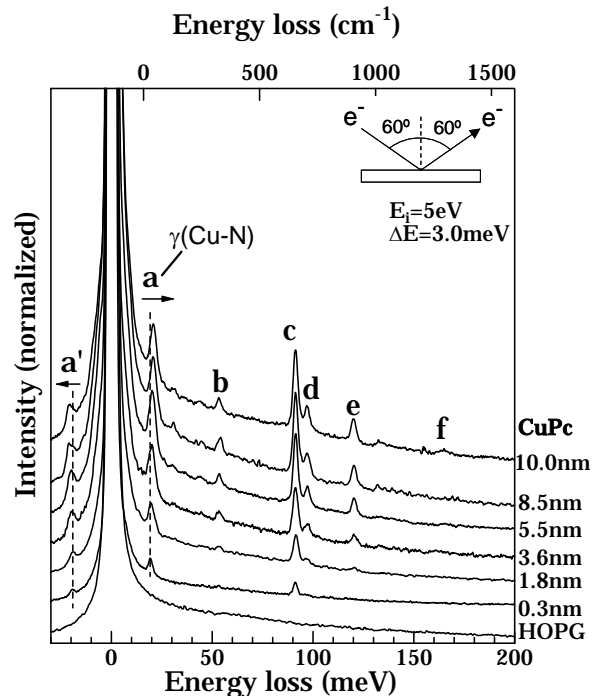


fig.2 CuPc/HOPG の HREELS スペクトル
蒸着量依存性

ーク f は面内振動である C-C 伸縮振動に帰属される [3]。e の帰属については検討中である。また、ピーク a' は、エネルギー損失ピーク a に対応するエネルギーゲインに起因するピークである。これは室温において熱励起された分子振動が電子に大きな確率でエネルギーを与えていることを示す。強く観測されているピークがすべて面外振動であることから、表面垂直双極子選択則を考慮すると、CuPc 分子は基板に対して分子面を平行に配向していることがわかる。ここで、ピーク a(a') のエネルギー位置はピーク b~f とは異なり蒸着量の増加にともないピーク a は高エネルギー損失側に、ピーク a' は高エネルギーゲイン側にシフトしており、シフト量はともに約 1meV である。このシフトは中心金属(Cu)と基板との相互作用に由来するものであると考えられる。

fig.3 に 200meV 以下のエネルギー損失領域における HREELS スペクトルの中心金属依存性を示す。横軸、縦軸については fig.2 と同様である。

スペクトルは下から H₂Pc、CuPc、OVPC、OTiPc である。また、これらのスペクトルはすべて弾性散乱強度で規格化を行っている。まず、H₂Pc のスペクトルにおいて 90meV 付近の二つのピークに着目すると、他のフタロシアニン薄膜のスペクトルとは形状が異なっていることがわかる。これはこのエネルギー領域に、先の CuPc の HREELS スペクトルで述べた C-H 面外変角振動の他に N-H 面外変角振動も含まれていることに起因すると考えられる。ここで、50meV 以下のエネルギー領域に注目すると、損失領域、ゲイン領域ともに中心金属の違いによるスペクトル形状の違いが顕著に現れた。

50meV 以下のエネルギー領域での主なスペクトル形状の違いとして、OTiPc、OVPC のスペクトルでのみ 10meV に見られるピークがあげられる。

このピークはフタロシアニンの中心金属を変えることでスペクトルの形状が変化することから、中心金属と N との面外振動に起因するピークであると考えられる。また、20meV に見られるピークも CuPc 薄膜の HREELS スペクトルにおいて Cu-N 面外振動に帰属され、OTiPc、OVPC においても同じ位置に見られることから中心金属と N との面外振動に起因するピークであると考えられる。これらのことから 50meV 以下のエネルギー領域には中心金属が関与した振動モードが存在し、エネルギーゲインに大きく寄与する可能性が考えられる。これらの HREELS の研究は UPS の微細構造 [1]、つまり有機薄膜中の電荷輸送 [2] を考える上で重要である。講演当日は、OTiPc、OVPC、H₂Pc などの HREELS の蒸着量依存性などの詳細な結果をあわせて議論する。

- [1] S. Kera *et al.*, Chem. Phys. Lett. 364 (2002) 93.
- [2] V. Coropceanu *et al.*, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 275503.
- [3] J.M. Auerhammer *et al.*, Surf. Sci. 506 (2002) 333.

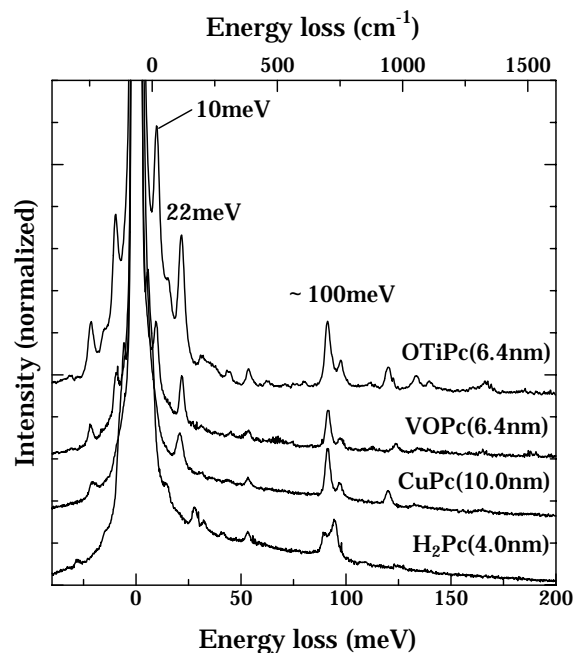


fig.3 HREELS スペクトルの
中心金属依存性