

TiOPc薄膜の軟X線発光分光による電子状態分析

城田 靖彦^a, 原田 慈久^b, 高田 恭孝^b, 徳島 高^b,
竹内 智之^b, 小林 啓介^c, 辛 埴^{b,d},
^a大阪大学大学院・工学研究科, ^b理化学研究所,
^c高輝度光科学研究センター, ^d東京大学物性研究所

背景

有機EL素子、有機FET、有機太陽電池など、有機ナノ薄膜材料のエレクトロニクスへの応用が近年盛んに研究されるようになってきた。一方で、要素となる有機ナノ薄膜間の接合、電極との接合における各層の電子状態や、有機ナノ薄膜自身の電子状態などの基礎的な研究は十分に行われていない。特に有機分子の組成、配列に依存した光吸収、電荷輸送特性と局所的な電子状態の関係をj知ること、は、新しい有機ナノ材料を設計する上で必要不可欠である。

本課題では、近年有機エレクトロニクス材料として脚光を浴びているTiOPc（チタニルフタロシアニン）に対し、特に中心金属であるTiがその機能性に果たす役割を調べることを目的として、軟X線発光（SXES：Soft X-ray Emission Spectroscopy）による分析を行った。この手法は、元素を選択してその局所的な電子状態を知ることができ、軟X線による励起、検出を行うためバルク領域の電子状態が強く反映されるという特長がある。

TiOPcは、近赤外領域における非常に高い光感度、が他の金属イオンを含有するフタロシアニンとその用途を異にしており、また α 型、 β 型、Y型など分子配列の違う結晶多系によってその光感度が大きく異なることも知られている。近赤外域の吸収に寄与するのはフタロシアニン骨格の π - π^* 間遷移であり、結晶多系による光感度の違いは分子歪み及び分子間相互作用による π - π^* 間遷移のエネルギーシフトや水分子などによる増感作用（Y

型の場合）が原因とされているが、ここではTi原子の役割はほとんど考慮されていない。しかしTi原子は分子の骨格を決めるだけでなく、Ti 3d電子が価電子状態に参与している可能性がある。そこで本課題では、TiOPc中のTi 3d電子状態だけを抽出して観測することを目的としてTi 2p内殻励起による軟X線吸収・発光実験を行った。

実験

図1にBL27SUにおける実験のレイアウトを示す。試料は水素終端処理したSi (100) 表面上に真空蒸着したアモルファス状態のTiOPc薄膜、及びそれらをエタノール蒸気にさらすことで結晶化した α 型（typeII）結晶を用いた。膜厚はいずれも75nmであった。試料は放射光照射によって劣化することが確認されたため、試料を200 μ m/secでスキヤニングさせながら軟X線吸収・発光の測定を行った。

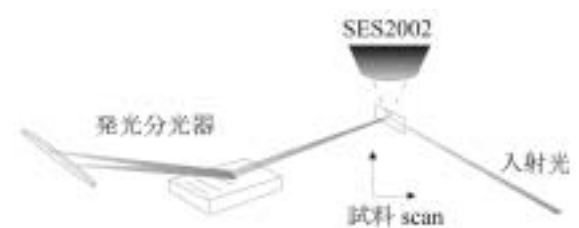


図1. 実験配置。入射光に垂直な面内に光電子分析器と平面結像型軟X線発光分光器がある。光電子分析器（SES2002）は、試料上の光の位置と入射光のエネルギー補正に用いる。

結果

図2 (a)に試料電流測定によるアモルファス及び α 型結晶のTi 2p内殻吸収の測定結果

を示す。基本的にはTiO₂などの3d⁰系結晶に特有の構造を示しており、対称性の低下を反映してスペクトルが複雑化している。吸収の矢印の点で励起した α 型結晶及びアモルファスのTi 2p発光の測定結果を図2 (b)示す。試料への光の入射角は30°で固定した。スペクトルEはTi 3d軌道の関与した価電子の状態密度を反映する蛍光であるが、試料による違いはほとんどない。スペクトルB、Cとペニングイオン化電子分光(PIES: Penning Ionization Electron Spectroscopy)の結果[1]との比較から、Ti 3d- N2p混成とTi 3d- O2p混成による構造が見えていることがわかる。O2pの関与する構造が結晶とアモルファスで顕著に異なっている。励起エネルギーに追従する成分(R)はTi- O間の局所的な電荷移動励起に対応し、2つの試料で顕著な違いは見られないが、蛍光に連続的につながる成分(N)は α 型結晶で顕著に共鳴増大しており、Ti- O結合を介して非局所的な電荷移動励起が起きていることを示唆している。Ti- O結合はフタロシアニンの分子面に垂直な方向に伸びており、 α 型結晶ではTiOPc分子が面を平行にして向かい合った構造を取ることから、Ti- O結合を介して新たな電子状態が形成されている可能性がある。

今後の展望と課題

今回の測定結果から、軟X線発光が金属フタロシアニンの光学特性と局所電子状態の関係を系統的に調べることのできる強力な手法となることが明らかになった。Ti- O結合を介した電子状態の形成は、これまで指摘されているフタロシアニン面の重なり起因する相互作用とは違った相互作用の存在を示唆しており、より直接的には酸素の電子状態を知ることが重要になる。今後O1s励起による酸素近傍の電子状態の観測を行うことを計画している。

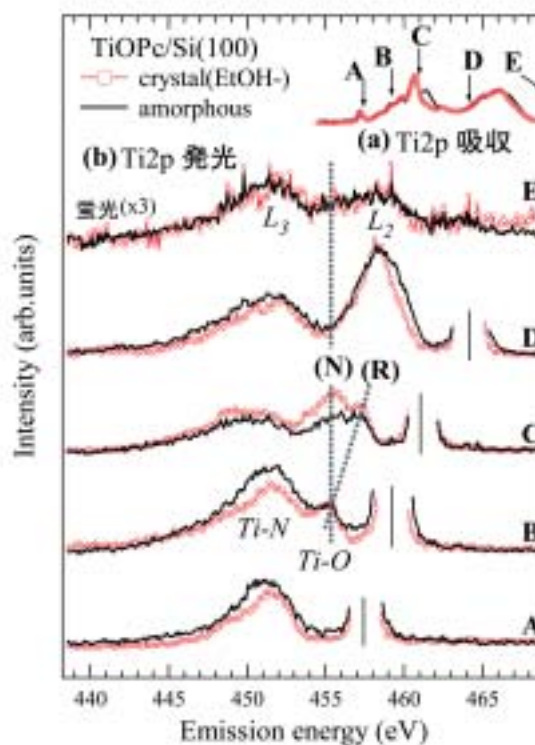


図2. Ti 2p内殻励起による(a)軟X線吸収、及び(b)軟X線発光スペクトル。赤線が α 型結晶、黒線がアモルファスの測定結果を示す。

参考文献

- [1] S. Kera, K. K. Okudaira, Y. Harada, and N. Ueno, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, (2001) 783.

発表論文

- [1] 原田慈久, 竹内智之, 徳島高, 高田恭孝, 鎌倉望, 辛埴, 小林啓介, 城田靖彦, 第58回日本物理学会年会(口頭発表).