

SrTiO₃ 基板上に作製した亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向

山本 勇、宇野 哲平、今村 真幸、高橋 和敏、東 純平

佐賀大学 シンクロトン光応用研究センター

立体構造をもつ有機分子は集合することにより個々の分子には得られない機能が生み出されるため、種々の基板上における分子配向を理解し、制御する研究が盛んに行われている。特に、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)などの π 共役系平面分子の配向は、有機電子デバイスのような応用面からも注目を集めている。しかしながら、これまでは有機薄膜が十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。本研究では、酸化物基板としてチタン酸ストロンチウム(STO)を用い、その上に ZnPc 薄膜を作製し、X 線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)測定によって分子配向の蒸着量依存性を調べることで界面及び薄膜における分子配向を明らかにすることを試みた。

実験は佐賀大学ビームライン BL13 にて行った。基板は Nb0.5%ドープの STO(100)単結晶を用い、Ne⁺スパッタ(1kV, 15min)とアニール(573K, 15min)を繰り返した後、最後に O₂ 分圧 1×10^{-5} Pa 下でアニール(573K, 15min)を行うことで清浄化した。ZnPc は昇華精製した粉末試料を用い、抵抗加熱法により真空蒸着(~ 0.3 nm/min)させた。NEXAFS 測定は全電子収量法によって窒素 K 吸収端付近で行い、測定は全て室温で行った。

窒素 K 吸収端 NEXAFS スペクトルの蒸着量依存性を Fig.1 に示す。実線は基板に対し垂直入射($\theta=0^\circ$)、破線は斜入射($\theta=55^\circ$)で測定したスペクトルである。入射光エネルギーが 398-404eV の領域で鋭いピークと 405-425eV の領域で幅広い構造が観測され、それぞれ N1s 軌道 $\rightarrow\pi^*$ 軌道、N1s 軌道 $\rightarrow\sigma^*$ 軌道への遷移に対応している。蒸着量 0.5 nm では、垂直入射における π^* ピーク強度は斜入射に比べて弱いことから、分子平面が基板に対し平行に近い配向をとっていることがわかった。その後、蒸着量が増加するに伴い垂直入射における π^* ピーク強度は次第に大きくなり、蒸着量 8.0 nm では強度関係が逆転していることから、分子平面が基板に対し垂直に近い配向をとることがわかった。また π^* ピーク強度の励起光入射角依存性を調べることで、蒸着量 0.5 nm では分子平面が基板に対し 28° 、蒸着量 8.0 nm では 68° で配向していると見積もった。

発表当日は、X 線光電子分光の結果も併せて ZnPc 分子配向の蒸着量依存性について議論する。

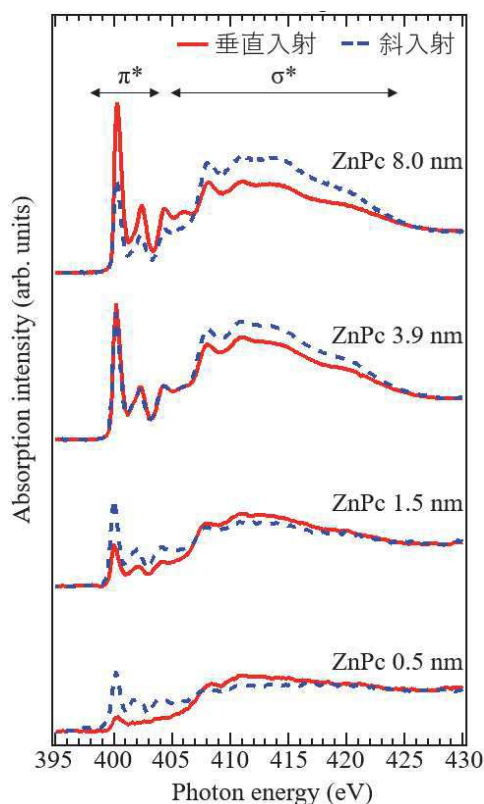
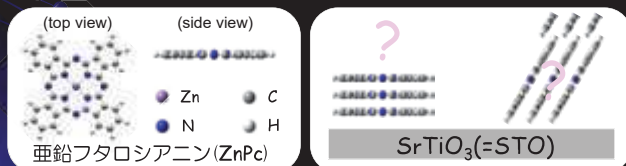


Fig.1 窒素 K 端 NEXAFS スペクトルの ZnPc 蒸着量依存性

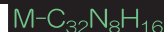
SrTiO₃基板上に作製した 亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向

佐賀大学 シンクロtron光応用研究センター

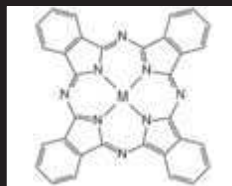
山本勇, 宇野哲平, 今村真幸, 高橋和敏, 東純平



金属フタロシアニン (M-Pc)



- π共役系環状化合物
- 熱・化学的に安定
- 中心金属・配向により物性が変化
- 有機電子デバイス材料等の応用



顔料



<https://www.yunegazai.com/Product/bn-0100042/>

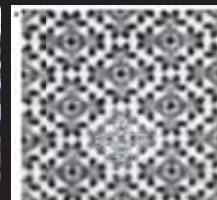


<https://ja.wikipedia.org/wiki/%E9%9D%92%E5%8F%B7>

(CuPc: phthalocyanine blue)

TEM image

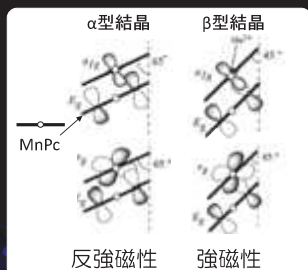
~AlCuPc~



N. Uyeda et al.,
Chemica Scripta, 14, 47-61 (1978/79)

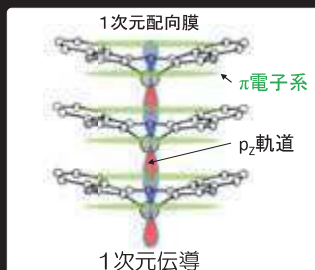
金属フタロシアニン薄膜の分子配向と物性

マンガンフタロシアニン(MnPc)



[Kazutoshi Ueki, J. Phys. Soc. Jpn. 40, 140-143 (1976)]

鉛フタロシアニン(PbPc)

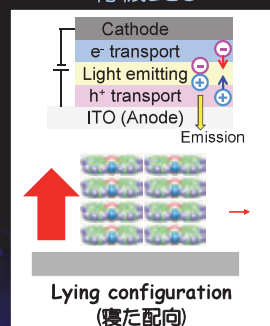


[Hiroyuki Yamada et al., J. Chem. Phys. 108, 10256-10261 (1998)]

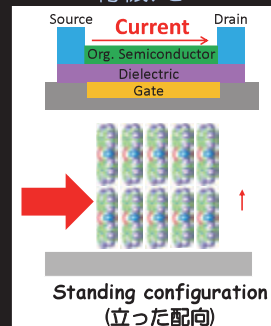
上記の物性発現には、隣接分子間の軌道の重なりが重要

有機電子デバイスにおける分子配向の重要性

有機LED



有機FET

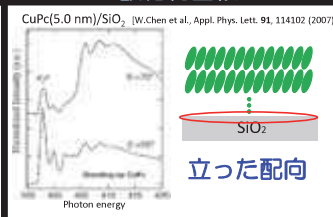
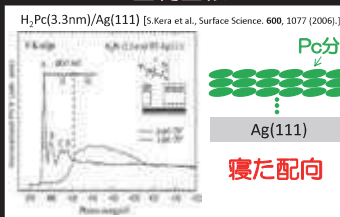


分子配向とデバイス機能の発現は密接に関連していることから、様々な基板上における分子配向を理解し、制御しようとする研究が盛んに行われている。

種々の基板上における金属フタロシアニンの分子配向

金属基板上

酸化物基板上



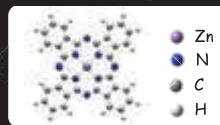
分子-基板間相互作用: 金属 > 酸化物

分子-基板界面における
分子配向?

目的

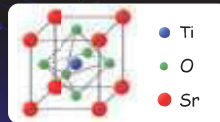
分子-基板界面および超薄膜における分子配向の知見を得ることを目的とし、SrTiO₃基板上における亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向を明らかにすることを試みた。

有機分子: 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)



- 中心金属Znの3d軌道は閉殻
- HOMOはC2p由来のπ軌道でUPS測定では単一ピークとして観測

酸化物基板: チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃: STO)



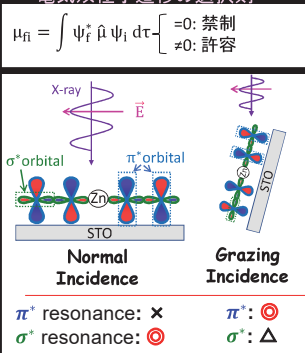
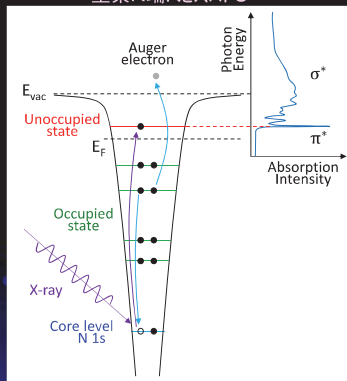
- ペロブスカイト構造の化合物
- Nbなどの添加物により容易に半導体化
- 電子線照射や加熱処理によりE_g近傍の電子状態が変化 (in Gap State, Metal Stateが出現)

STO基板上にZnPc薄膜を作製し、X線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)測定により分子配向の蒸着量依存性を調べた。

NEXAFSによる分子配向研究

窒素K端NEXAFS

電気双極子遷移の選択則



寝た配向

直線偏光のSR光を用い、 π^* および σ^* ピーク強度の入射角依存性を調べることで、分子配向に関する知見を得ることができる

7

Experiments @SAGA-LS BL13

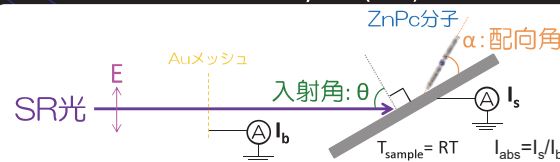
● XPS測定

- 励起光エネルギー：XPS測定： $h\nu=700\text{eV}$
- 光電子アナライザー：MBSscientific A-1 ($\Delta E \sim 1.3\text{ meV}$)
- 試料温度：室温

● NEXAFS測定

- 窒素K端 ($h\nu=390\text{--}440\text{ eV}$)
- 全電子収量法(TEY)
- 試料温度：室温

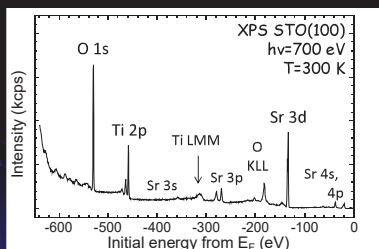
Total electron yield (TEY)



試料作製条件

基板：チタン酸ストロンチウム [STO(100)]

- Nb0.5 %ドープ
- Ne+スパッタ：1.0 keV, 15min
- アニール：600 K, 15min
- 酸素欠損防止： O_2 分圧 $1 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ でアニール (573K, 15min)



XPS スペクトル ($h\nu=700\text{ eV}$)

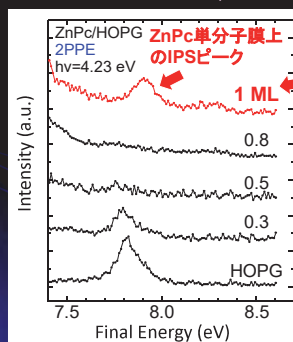


LEED 像 ($E_b=70\text{ eV}$)

試料作製条件②

有機分子：亜鉛フタロシアニン [ZnPc]

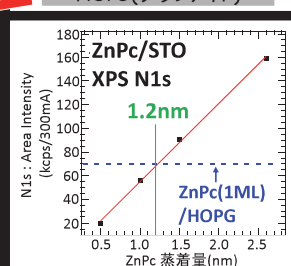
- 昇華精製したZnPc粉末試料を使用
- 蒸着速度： $\sim 0.3\text{ nm/min}$ 、基板温度：300 K
- 加熱処理：ZnPc膜をアニーリング (373 K, 1 h) することで配向性を良くした
- 蒸着量：1.2 nm がHOPG(グラファイト)基板上の単分子膜相当量



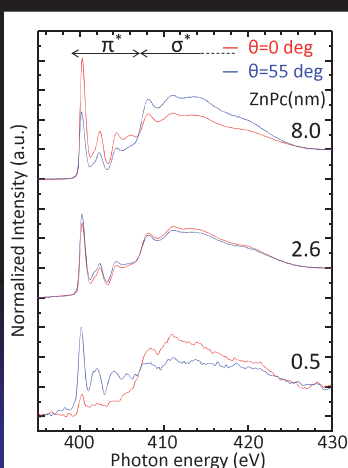
[PbPc: I. Yamamoto et al., PRB 77, 115404 (2008).]

flat-lying ZnPc 1 ML

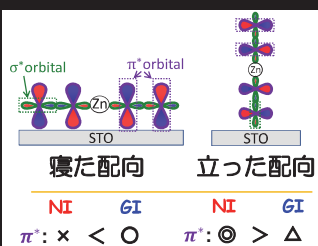
HOPG(グラファイト)



窒素K端 NEXAFSスペクトルの蒸着量依存性



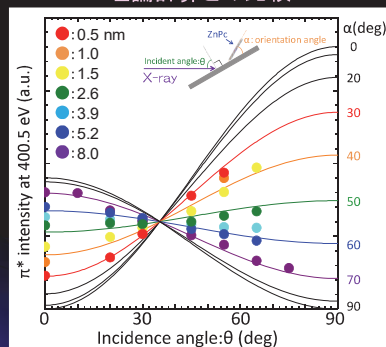
π^* resonance: 397-407 eV
 σ^* resonance: 407-426 eV



0.5 nm: 寝た配向
8.0 nm: 立った配向.

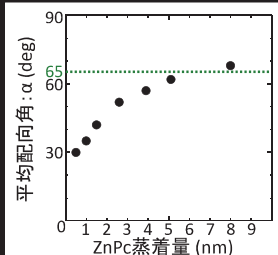
π^* 強度の入射角依存性

理論計算との比較



$I_{\pi^*} = P_i \{ 2 \sin^2(\theta) \times (1 - 1.5 \sin^2(\alpha)) \} + \sin^2(\alpha)$
[J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy, Springer-Verlag, (1996)]

平均分子配向角の蒸着量依存性



0.5 nm: 30 deg
8.0 nm: 68 deg
(α 型結晶性薄膜: 65 deg)

[A. K. Hassan et al., Phys. Status Solidi A 132, 91 (1992).]

Summary

13/25

- NEXAFSスペクトルの入射角依存性を調べることで、分子配向の蒸着量依存性を明らかにし、各蒸着量における平均配向角を決定した。
- 蒸着量5 nmで α 型結晶構造の単分子膜を形成する。ZnPc/STO基板界面では薄膜と同様の配向である。
- 蒸着量0.5 nmにおけるZnPc分子の配向角は 30° であり、基板上的分子数が少ない時は薄膜とは異なり、寝た配向していることが示唆された。

したがって、基板上的分子数の少ない時は、分子-基板間相互作用が優位となりZnPc分子は寝た配向をとるが、分子数の増加に伴い、分子間相互作用が支配的になり、結晶構造に近い立った配向をとると考えられる。



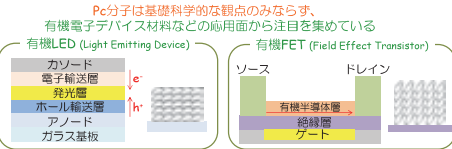
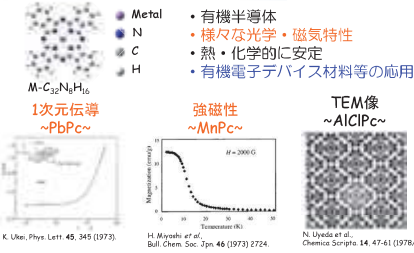
SrTiO₃(100)基板上に作製した亜鉛フタロシアニン薄膜の分子配向

山本 勇、宇野 哲平、今村 真幸、高橋 和敏、東 純平
佐賀大学 シンクロトン光応用研究センター
e-mail: yamamo@cc.saga-u.ac.jp

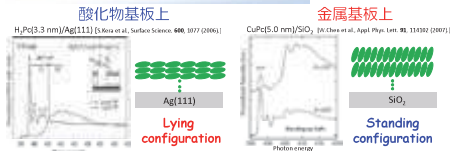


Introduction

金属-フタロシアニン (MPc: M=metal)



金属フタロシアニン分子配向の先行研究例



分子-基板間相互作用: 金属 > 酸化物

目的

分子-基板界面および薄膜の分子配向を明らかにすることを目的とし、本研究では、X線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS)測定を用い、SrTiO₃(100)基板上の亜鉛フタロシアニン(ZnPc)分子配向の蒸着量依存性を調べた。

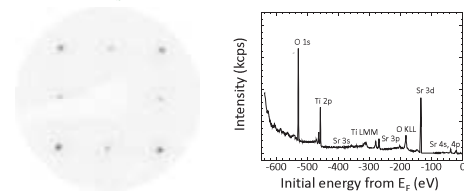
Sample preparation

基板: Nb dopd (0.5%) SrTiO₃(100) : STO

Ne⁺スパッタ(1 kV, 15min)とアニール(573 K, 15min)を繰り返した後、最後に酸素分圧1 × 10⁻⁵ Pa 下でアニールを行うことで清浄化した

LEED 像 (E₀=70 eV)

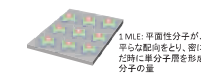
XPS スペクトル (hν=700 eV)



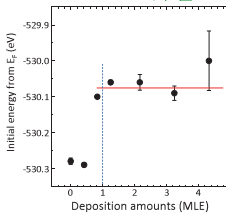
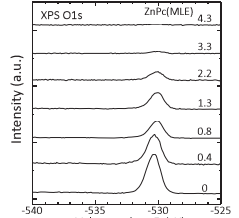
分子: 亜鉛フタロシアニン: ZnPc

真空蒸着法を用いて製膜

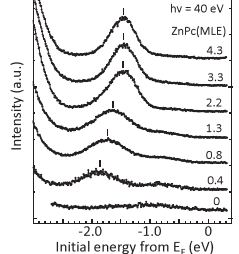
- 基板温度: 室温
- 蒸着速度: ~0.1nm/min
- 単分子層当量(1 MLE=1.2 nm)はXPSより決定した。



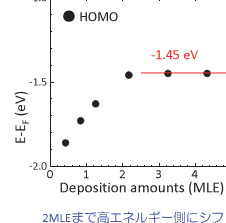
O1s 内殻スペクトル (hν = 700 eV)



UPSスペクトル

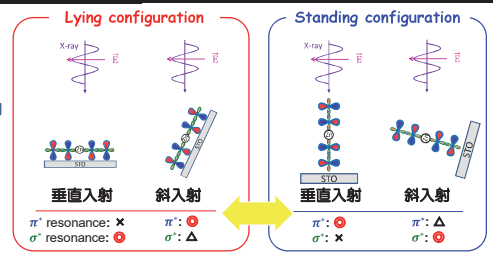
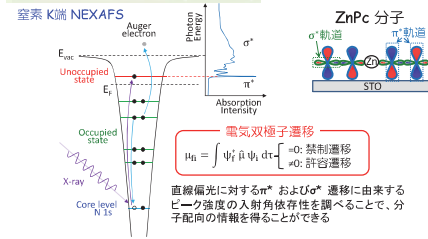


HOMO バンド



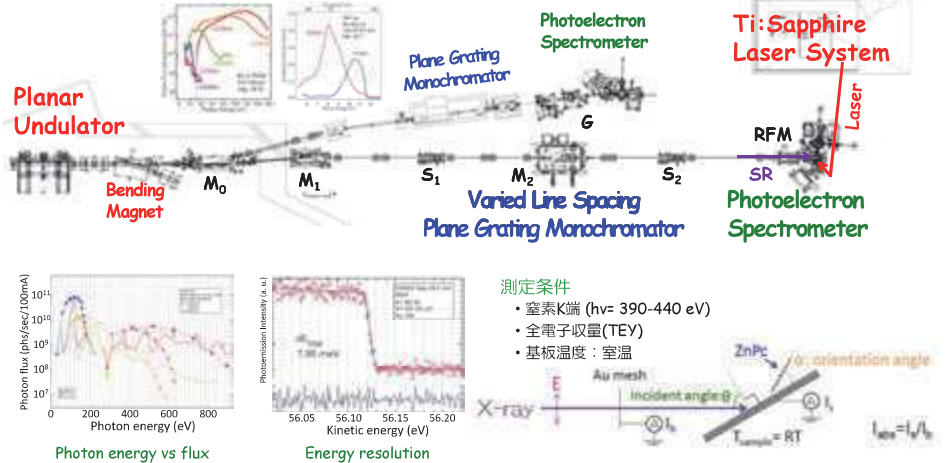
Experiments

X線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS)



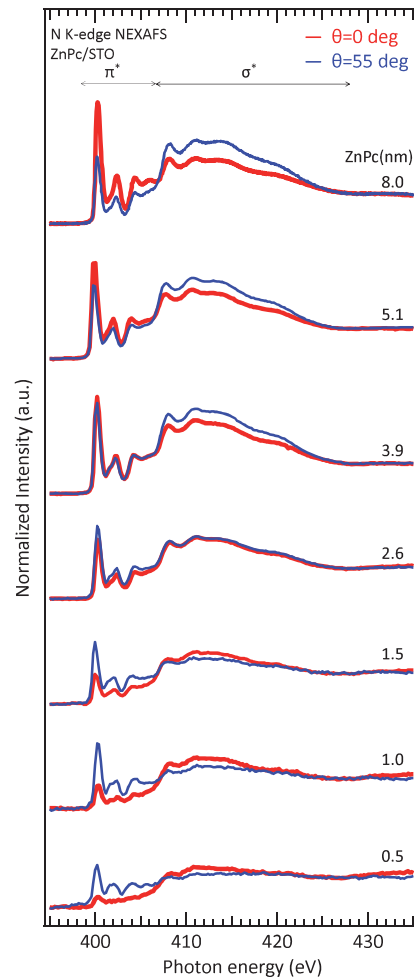
Saga University Beamline @SAGA-LS

Schematic layout of the beamline [http://www.slac.saga-u.ac.jp/en/]

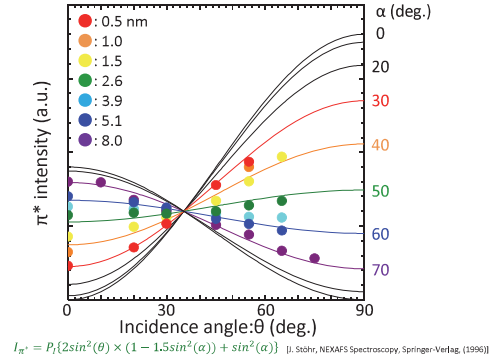


NEXAFS results: Molecular orientation

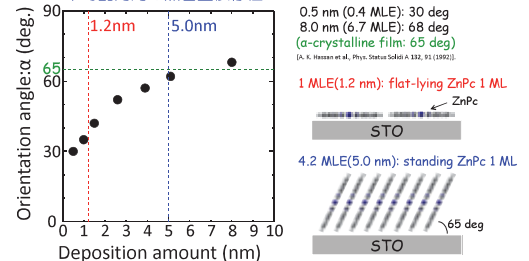
窒素K端 NEXAFS スペクトルの蒸着量依存性



π*ピーク強度の入射角依存性



平均配向角の蒸着量依存性



Summary

- NEXAFSスペクトルの入射角依存性を調べることで、分子配向の蒸着量依存性を明らかにし、各蒸着量における平均配向角を決定した。
- ZnPc/STO基板界面では薄膜と同様に α 型の結晶構造に近い立った配向をとることがわかった。しかしながら、基板上の分子数が少ない時は、薄膜とは異なり、寝た配向していることが示唆された。したがって、分子数の少ない時は、分子-基板間相互作用が優位となりZnPc分子は寝た配向をとるが、分子数の増加に伴い、分子間相互作用が支配的になり、結晶構造に近い立った配向をとると考えられる。

