

金(111)面におけるペリレンと臭素の相互作用 ～ドーピングおよびカップリング反応

Interaction between bromine and perylene on Au(111): Doping and successive coupling reaction

遠藤 理^{1*}、田 旺帝²、中村 将志³、雨宮 健太⁴

1. 東京農工工、〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

2. 国際基督教大学、〒181-8585 三鷹市大沢 3-10-2

3. 千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

4. KEK-PF、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

O. Endo^{1*}, Wang-Jae Chun², M. Nakamura³, K. Amemiya⁴

1. Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering,
Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

2. International Christian University, Tokyo 181-8585, Japan

3. Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University,
Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

4. Photon Factory, IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

有機化合物は軽量であり柔軟性があること、大面積の試料をプリンティングなどの手法によって容易に作成できることなどから、近年デバイス材料としての重要性が増している。一般的に有機半導体のキャリアは空間的に広がった π 電子系にドーピングによって導入されるホールや電子である。そのため効率的なドーピングの手法と π 電子系の空間的な広がり方の制御が良質な電気物性を示す材料作成の課題となる。

臭素ドーピングペリレンは最も初期に報告された有機半導体であり、臭素によってペリレンの抵抗率は数 Ωcm まで低下する[1]。臭素との相互作用によってペリレンから電子が移動し、導入されたホールがキャリアとなったと考えられる。一方臭素は水素と容易に置換するため、ドーピングした試料の抵抗率は時間とともに増加することも報告されている[2]。臭素化したペリレンは臭素がカップリング反応の起点となって極細グラフェンナノリボン(GNR)へと変換される[3]。このような GNR は π 電子共役系を共有結合によって一次的に拡張し伝導性を増加させた材料とみることできる。臭素化とカップリング反応を交互に進行させることによって、GNRの長さを伸長させることが可能となると期待される。

そこで本課題では金(111)面に作成したペリレン単分子層に臭素を導入することによって生じる変化を炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光法(C K-NEXAFS 法)によって明らかとすることを目的として実験を行った。臭素によるホールの生成、単分子層における分子配向の変化、臭素化、加熱によるカップリング反応の各過程を追跡した。

2 実験

実験は KEK-PF の軟 X 線分光ステーション BL-7A で行った。超高真空中で Ar^+ スパッタ(1.5 keV)およびアニール(ca. 800 K)によって清浄化した金(111)面に室温でペリレンを蒸着した。蒸着量は膜厚計によってモニターした。臭素は AgBr を電解することによって発生させた。ドーズ量として電気量 $10\ \mu\text{A} \times 300\ \text{s} = 3\ \text{mC}$ を 1 単位とした。この電気量に対応する Br_2 分子の発生量はおよそ 1×10^{16} ヶであり金(111)面における臭素の飽和吸着量(ca. $0.49\ \text{ML} = 6.8 \times 10^{14}\ \text{atom/cm}^2$ [4])の約 15 倍に相当する。臭素ドーピング後 350 K–600 K に加熱した。C K-NEXAFS 測定は MCP によって部分電子収量法で行った。阻止電位は 200 V とした。直線偏光した入射光を入射角 90° (直入射、NI)、 55° (魔法角入射、MI)、 15° (斜入射、GI)で入射した。入射光強度 I_0 は上流の金メッシュの光電流で測定した。入射光のエネルギーはグラフィイトの $1s \rightarrow \pi^*_{\text{cc}}$ 遷移(π^*_{cc} 遷移)のピーク位置(285.5 eV)で校正した。測定は全て室温で行った。

3 結果および考察

図 1 に金(111)面におけるペリレン単分子層の C K-NEXAFS スペクトルを示す。285 eV 付近の吸収バンドは π^*_{cc} 遷移(LUMO および LUMO+1 への遷移)に帰属され[5]、GI で強調されていることから分子面が基板表面に平行な分子配向であることを示している。288 eV 付近の構造は $\sigma^*_{\text{CH/R}}$ 遷移(R は Rydberg 状態)および π^*_{cc} 遷移に帰属され、292 eV 付近の小さなこぶ状の吸収および 310 eV 付近までのブロードな吸収は σ^*_{cc} 遷移に帰属される。 σ^*_{cc} 遷移は主として NI で強調されており、分子面が基板に平行であることと対応している。金(111)面におけるペリレン分子の並行配向は低速電子線回折(LEED)や走査トンネル顕微鏡観察(STM)の結果と一致している[6–8]。

図 2 は臭素を 5 単位ドースした後の C K-NEXAFS スペクトルである。285 eV 付近の π^*_{cc} 遷移が NI でも観測されており、全体的なスペクトルの偏光依存が小さくなったことから、分子配向がランダムになったことが示唆される。また 283 eV に新たに吸収が観測されている。この吸収はペリレンの HOMO から電子が臭素に移動した結果生じた空状態(singly unoccupied molecular orbital, SUMO)への遷移に帰属される。実際アントラセンのラジカルカチオンに対するスペクトルのシミュレーション結果では同様の位置に吸収が現れることが示されている[9]。

図 3 に臭素ドースによる GI スペクトルの吸収端領域の変化を示す。臭素 3 単位までのドースでは右側の矢印が示すように吸収端立ち上がり位置の低エネルギーシフトが生じていることが分かる。このエネルギーシフトはペリレン単分子層上に吸着した臭素分子の双極子によって部分的な電荷移動が生じた結果生じたものと考えられ、臭素の量に応じて部分的な電荷移動と完全な電荷移動の二段階でドーピングが進行することを示していると考えられる。

図 4 に臭素ドース後 350 K まで加熱した後のスペクトルを示す。図 1 のスペクトルと同様の偏光依存が現れており、分子面が再び基板に平行な配向となっていることを示している。高エネルギー側で見かけの吸収強度が上昇しているが、一部の分子が脱離した結果基板表面が露出し、金の光電子の寄与が増加したためと考えられる。図 5 に 350 K と 450 K に加熱後の GI スペクトルの吸収端領域の変化を示す。350 K では SUMO への遷移が観測されており、臭化ペリレンもカチオンの状態のままであると推測される。450 K への加熱後は SUMO への遷移は消失していることに加え LUMO への遷移の立ち上がり位置が低エネルギーシフトし、LUMO+1 への遷移との強度比が変化している。これはペリレンがカップリング反応を起こし、共役系が拡張したことにより LUMO のエネルギーレベルが低下したことに対応すると考えられる。SUMO への遷移は観測されていないことから、生成物はカチオンの状態にはないと考えられる。試料を 600 K まで加熱したところ、さらに一部の分子が脱離したがスペクトルの形状はあまり変化しなかった。一方ペリレン単分子層を 600 K まで加熱した場合、分子は全て脱離した。これらの結果は臭素ドース後の加熱でカップリング反応によって分子量が増大した生成物が得られていることを裏付けていると考えられる。

4 まとめ

金(111)面に形成したペリレン単分子層に臭素をドースした後 600 K まで加熱し C K-NEXAFS スペクトル測定を行った。臭素ドースによってペリレンがラジカルカチオンとなったことを示す SUMO への遷移が現れた。450 K 以上への加熱によってカップリング反応が進行したことを示す LUMO への遷移のエネルギー低下が観測された。

参考文献

- [1] H. Akamatsu, et al., *Nature*, **173**(1954)168.
- [2] H. Akamatsu et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **29**(1956)213.
- [3] A. Kimouche et al., *Nature Comm.* **6**(2015)10177.
- [4] O. M. Magnussen et al., *J. Phys. Chem.* **100**(1996)5500.
- [5] H. Oji et al., *J. Chem. Phys.*, **109**(1998)10409.
- [6] C. Seidel et al., *Phys. Rev. B*, **64**(2001)195418
- [7] L. Gao et al., *Surf. Sci.*, **601**(2007)3179.
- [8] K. Manandhar et al., *J. Appl. Phys.* **107**(2010)063716.
- [9] J. Wenzel et al., *J. Chem. Theory Comput.* **10**(2014)4583.

* oendo@cc.tuat.ac.jp

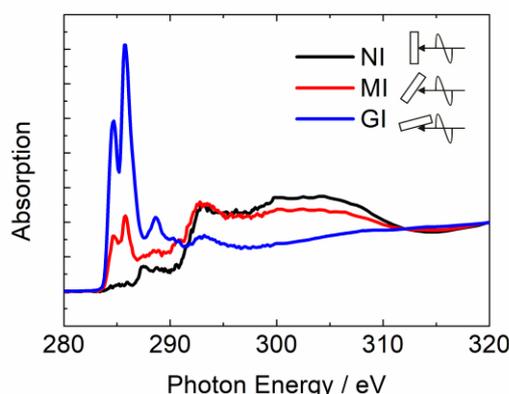


図 1. 金(111)面におけるペリレン単分子層の C K-NEXAFS スペクトル。

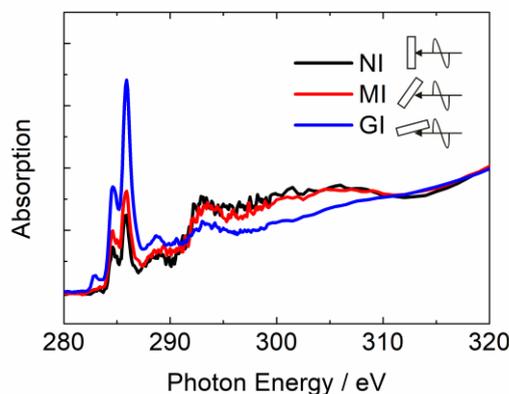


図 2. 金(111)面における臭素(5 単位、本文参照)ドース後のペリレン単分子層の C K-NEXAFS スペクトル。

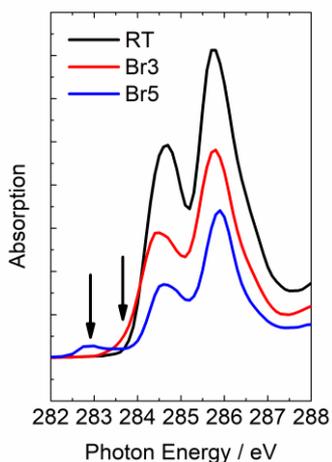


図 3。金(111)面におけるペリレン単分子層への臭素ドースによる C K-NEXAFS スペクトル(GI)の吸収端領域。

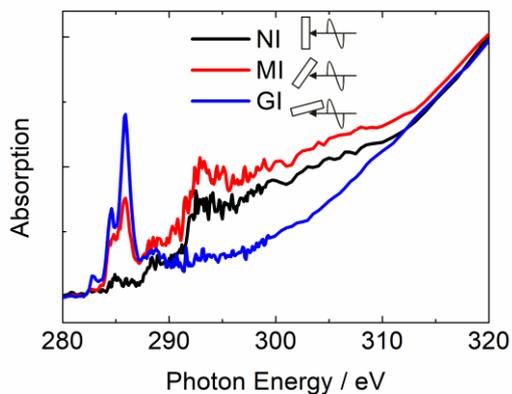


図 4。金(111)面におけるペリレン単分子層への臭素ドース後 350 K へ加熱後の C K-NEXAFS スペクトル。

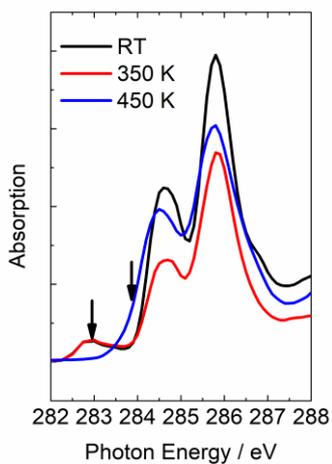


図 5。金(111)面におけるペリレン単分子層への臭素ドース後 350 K および 450 K へ加熱後の C K-NEXAFS スペクトル(GI)の吸収端領域。