

異方性とラフネスを有する金属単結晶表面におけるペリレンの吸着構造解析 Structural analysis of perylene adsorbed on the metal surface having anisotropy and roughness

遠藤 理^{1,2*}、田 旺帝²、松井文彦³、解良 聡³、中村 将志⁴、雨宮 健太⁵

1. 東京農工大工、〒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. 分子研 UVSOR、〒444-8585 岡崎市明大寺町西郷中 38

4. 千葉大工、〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

5. IMSS、KEK、〒305-0801 つくば市大穂 1-1

O. Endo^{1,2*}, W.-J. Chun², F. Matsui³, S. Kera³, M. Nakamura⁴, K. Amemiya⁵

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. UVSOR Synchrotron Facility, IMS, NINS, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, 444-8585, Japan

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

5. IMSS, KEK, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

金属表面と有機半導体の界面は有機デバイスの電極界面のモデルとして主要な研究対象となっている。平滑な単結晶表面を用いた場合、しばしば分子は構造の規定された単分子層を形成する。平面性有機化合物では分子面を表面に平行にして吸着するケースが多い。これまで、吸着時に界面に誘起される双極子によって真空準位がシフトし電荷注入障壁が変化することなどが明らかとされてきた[1]。実際のデバイスにおいては金属表面と有機分子の界面は必ずしも分子レベルで平滑な接触は実現されていないと考えられる。このため、分子スケールで一定のラフネスがある金属表面における吸着構造の解析が必要となる。金(110)単結晶表面は適切な表面処理によって原子が一行おきに失われた missing row と呼ばれる(1x2)再構成構造をとることが知られている[2]。この構造では失われた原子列部分が溝となり、最表面の原子列間距離が 8 Å 程度になるため、中程度の大きさの分子は溝を跨ぐことが出来ず、表面の傾斜を反映した吸着構造をとることが予測される。本研究では金(110)面に吸着したペリレン分子の吸着構造を炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光法(C K NEXAFS)によって解析した。また、ペリレン層へのホールドープや表面構造の変化を目的として導入した臭素の化学状態を明らかにするため臭素の K 吸収端近傍 XAFS(Br K NEXAFS)測定も行った。

2 実験

C K NEXAFS 測定は KEK-PF の軟 X 線分光ステーション BL-7A でマイクロチャンネルプレート(MCP) 検出器を用いた部分電子収量法によって超高真空中室温で行った。試料は超高真空中で Ar⁺ス

パッタと二段階のアニール処理[2]によって清浄化した金(110)(1x2)再構成表面に室温でペリレン分子を蒸着し作製した。真空中での臭素導入は AgBr の電気分解によって発生させて行った。Br K NEXAFS 測定は同機種の BL-12C でシリコンドリフト検出器(SDD)を用いた蛍光 X 線収量法により大気中室温で行った。試料は超高真空中で作製したペリレン単分子層を大気中に取り出し PF の化学準備室のドラフト内で臭素蒸気にさらすことで得た。全反射入射条件により散乱光を抑制し、SDD によって金の蛍光と分離して臭素の蛍光のみ選別した。

3 結果と考察

図 1 に Au(110)-(1x2)再構成表面に形成したペリレン単分子層の偏光依存 C K NEXAFS スペクトルを示す。図 1a では直線偏光の表面平行成分が原子列方向を向いており図 1b では原子列垂直方向を向いている。285 eV 付近の吸収は $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に、288 eV 付近の吸収は $1s \rightarrow \sigma_{CH}^* + \pi^*$ 遷移に、292 eV 以降の幅広い吸収バンドは $1s \rightarrow \sigma_{CC}^*$ 遷移に帰属される。 $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移が 15° 入射のスペクトルでより強く観測されていることから分子面が比較的表面平行方向を向いていることが示唆される。図 1b の π^* 遷移の入射角依存強度を理論式と比較し、分子面がこの方向で表面に対しておよそ 15° 傾いていることが分かった。一方図 1a では 90° 入射条件でほぼ $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移が観測されていないことからこの方向では分子面は傾いていないと判断した。図 1c に先行研究の低速電子線回折および走査トンネル顕微鏡観察[3]や別個に行った角度分解光電子分光の結果[4]も踏まえた構造モデルを示す。このモデルでは分子の長軸が原子列方向を向き、

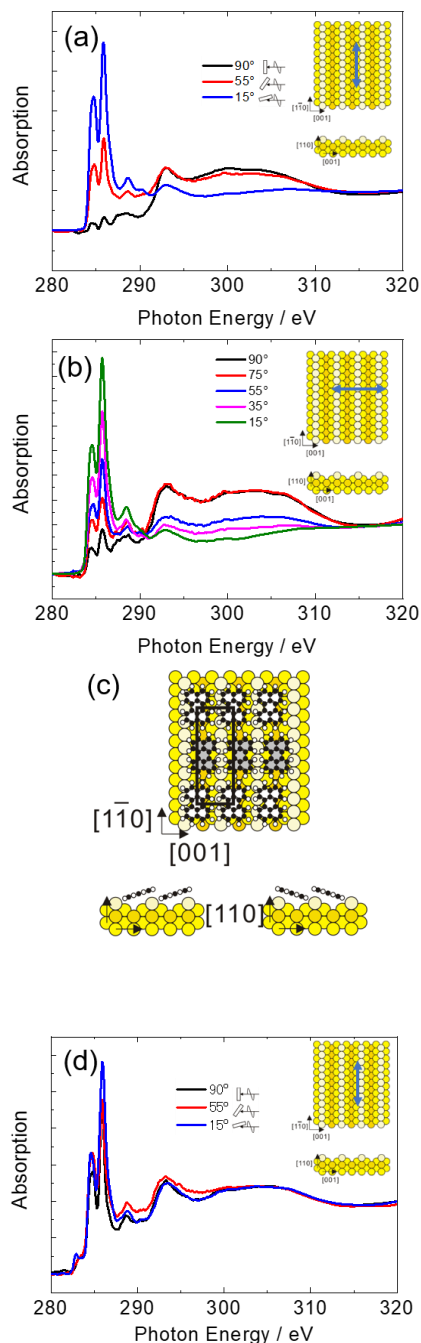


図 1. (a) Au(110)-(1x2)再構成表面に形成したペリレン単分子層の偏光依存 C K NEXAFS スペクトル。E(面内)//11-0。(b)E(面内)//001。(c) Au(110)-(1x2)再構成表面に形成したペリレン単分子層の構造モデル。(d) 臭素ドープペリレン単分子層/Au(110)面の C K NEXAFS スペクトル。

短軸方向に±15°傾いている。金(111)面では単分子層において分子面は表面に平行であったことから[4]、分子面の傾斜は表面のラフネスが影響していると考えられるが、Au(110)-(1x2)再構成表面の(111)ファセット面が110法線方向となす角は35°なのでファセ

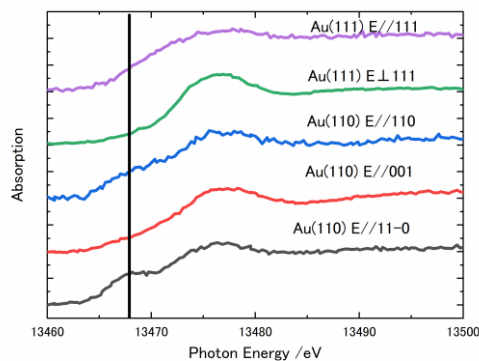


図 2. 金(110)面および金(111)面に吸着したペリレン単分子層に大気中で導入した臭素の K 吸収端近傍スペクトル。

ット面に密着しているわけではないことも分る(図1c断面図)。

図 1d は臭素導入後の C K NEXAFS スペクトルである。偏光方向の表面成分は原子列に平行な方向である。スペクトル全体の入射角依存が失われており、分子配向がランダムになったことを示している。偏光方向原子列垂直の入射条件でもほぼ同様の結果が得られている。また、283 eV 付近に新たな吸収が観測されており、これはペリレンがカチオン化した結果生じた singly unoccupied molecular orbital (SUMO)への遷移に帰属される。臭素はペリレン吸着層の下へ入り込み金と直接結合して仕事関数を増加させ、ペリレンの分子軌道エネルギーが上昇して highest occupied molecular orbital (HOMO)の軌道準位がフェルミ準位を超えたため基板への電荷移動が生じたと解釈した[4]。

図 2 は金単結晶表面に吸着したペリレン単分子層に大気中で導入した臭素の K 吸収端近傍スペクトルである。13468 eV 付近に肩吸収が観測されており、臭素の 1s→4p 遷移に帰属される。臭化物イオンでは 4p 軌道は占有されているためこの吸収は観測されない。一方金属表面に直接吸着した臭素では一部電荷が臭素に偏っているものの、表面の金属原子と共有結合的な結合をしているため 4p 軌道に空きが生じる[5]。偏光依存から Au(111)面では表面垂直方向に比較的空きが多く、Au(110)面では原子列方向に比較的空きが多いと解釈できる。ペリレン単分子層に導入した臭素原子が金と直接結合していることは臭素の 3d X 線光電子分光によっても確認している[4]。

参考文献

- [1] H. Ishii, et al., *Adv. Mater.* **11**,605(1999).
 - [2] F. Evangelista, et al., *Surf. Sci.* **531**, 123(2003).
 - [3] C. Seidel, et al., *Phys. Rev. B* **64**, 195418(2001).
 - [4] O. Endo et al., *J. Phys. Chem. C* **126**, 15971(2022).
 - [5] O. Endo et al., *J. Electroanal. Chem.* **473**, 19(1999).
- * oendo@cc.tuat.ac.jp