

3D09

グラファイト (0001)面における鎖状炭化水素の C K-NEXAFS 測定

(東京農工大¹、KEK-PF²)

遠藤 理¹、隅井 良平²、雨宮 健太²、尾崎弘行¹

[序] 有機薄膜を形成するための基板として、グラファイト (0001)面がしばしば用いられる。これは、広範囲に平滑で不活性な清浄表面を、比較的容易に得ることができるためである。一方、この基板上的薄膜の構造解析は容易ではなく、走査トンネル顕微鏡などによる分子配列の研究例は多くあるが、赤外反射吸収分光や、X線吸収端微細構造(NEXAFS)などによる、分子配向を解明する研究例は余り見られない。炭素原子の K 吸収端 NEXAFS(C K-NEXAFS)の場合、基板が炭素からなるため、薄膜からの信号を基板の信号と分離する必要があることが、測定を困難にしている。そこで本研究では、X線の吸収に伴って放出される光電子の脱出深度の放出角度依存性を利用した、深さ分解型の検出器を用い、グラファイト (0001)面に形成した *n*-ドデカン薄膜の信号を分離することによる構造解析を試みた。

[実験] 実験は高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設(KEK-PF)の、軟 X 線分光ステーション BL-7A で行った。大気中で劈開した高配向熱分解グラファイトを、超高真空中 ($\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr.) で 1100 K に加熱し清浄化した後、200 K で *n*-ドデカン (>99.5 %, 東京化成)を、バリアブルリークバルブからドースした。ドース量は、 1.0×10^{-7} Torr. $\times 10$ s = 1 L を単位として、時間で制御した。C K-NEXAFS 測定は、阻止電位 200 V で低速電子を除いた部分電子収量法によって、直線偏光した X 線を、表面法線からの角度 $\theta_i = 0^\circ$ (Normal Incidence, NI)、 35° (Magic angle Incidence, MI)、 75° (Grazing Incidence, GI) で入射することによって行った。その際、サンプル直下においた、マイクロチャンネルプレート(MCP)および蛍光スクリーンと CCD カメラから成る、イメージング型検出器を用い、X線吸収に比例して放出される光電子を、検出角 θ_d 毎に分離して収集した(図 1)。なお測定時の基板温度は 200 K である。

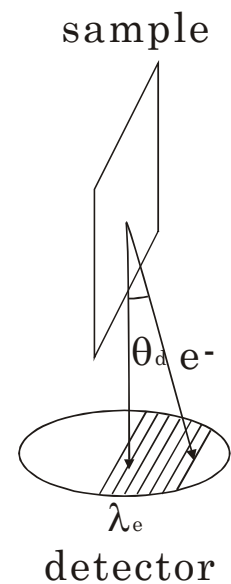


図 1. XAFS 測定配置図

[結果と考察] 図 2a に *n*-ドデカンを 1 L ドースした試料の、部分電子収量法による C K-NEXAFS スペクトルを示す。286.3 eV 付近に現れているピークは、グラファイト基板の炭素 $1s \rightarrow \pi^*_{CC}$ 遷移に相当し、293 eV 付近のピークは、同じくグラファイト基板の $1s \rightarrow \sigma^*_{CC}$ 遷移に相当する[1]。さらにピーク間のエネルギー領域に、清浄表面では検出されない構造が出現しており、これは *n*-ドデカン中の炭素の $1s \rightarrow \sigma^*_{CH}$ (+ R, Rydberg 状態)遷移に相当すると考えられる。検出角 θ_d 毎に分離したデータについて、以下の式[2]を用いたフィッティングを行い、*n*-ドデカン単分子層の吸収係数 μ_m と、基板の吸収係数 μ_s とに分離した結果を図 2b および c に示す。

$$Y(E) = C \sum_n^N \mu_n(E) \exp[-d \{ \frac{(n-1)}{\lambda} \} + \frac{1}{\cos \theta_i} \sum_k^{n-1} \mu_k(E)] + aB(E)$$

ここで、 Y は入射光強度で規格化した電子の収量(フィットすべきスペクトル)、 C は比例係数、 E は入射光のエネルギー、 d および λ はそれぞれ層間隔および光電子の脱出深度、 n は層数で $n=1$ が単分子層(m)、2以上が基板(s)に対応する。指数内の第1項は光電子の減衰を、第2項は入射X線の自己吸収を反映している。また $aB(E)$ はバックグラウンド信号を表す項である。検出深さ λ_e 内に含まれる N 層に関して和をとり、対応するスペクトルを良く再現する μ_m と μ_s とを抽出した。検出角 θ_d と検出深さ λ_e との関係は、Ni薄膜の測定結果からの見積もり[2]を援用し、 $\mu_k(E)$ にはX線吸収係数から算出したpre edgeとpost edgeのエネルギーにおける値を考慮した上で、再帰的に解いた。図2cのスペクトルは、清浄なグラファイトのものに近い。一方、図2bのスペクトルでは、シャープな構造をもつ基板の $1s \sigma^*_{CC}$ が比較的良く除去されており、ブロードな $1s \sigma^*_{CC}$ がNIで最も多く残っている。さらに、288.8 eV付近の $1s \sigma^*_{CH/R}$ がGIで顕著である。これらは、 n -ドデカンの炭素骨格面が下地に平行な配向をしていることを示唆する。一方、基板の $1s \pi^*_{CC}$ 遷移の位置には構造が残ってしまっているが、これはGIでは基板の信号が強いため、NIでは、劈開が上手くいっていない箇所からの信号が存在するためであると考えられる。

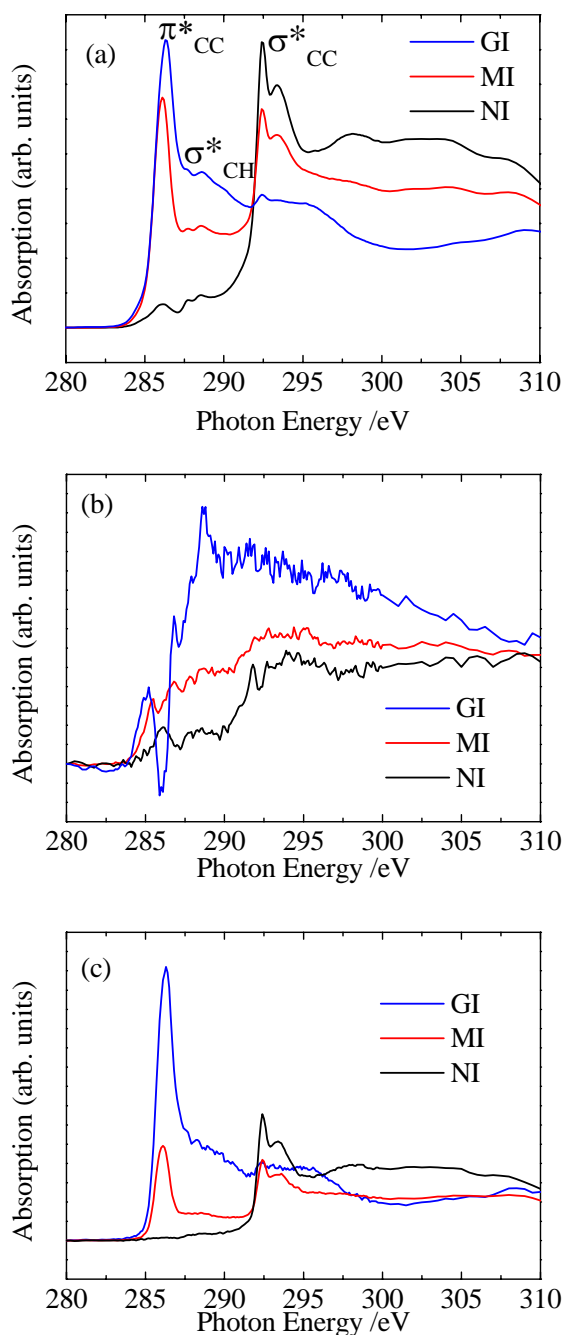


図 2. グラファイト (0001)面に形成した n -ドデカン単分子層の C K-NEXAFS スペクトル(a)および抽出データ(単分子層 b、基板 c)。

[参考文献]

1. P. Skytt, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **50**(1994)10457.
2. K. Amemiya, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **72**(2005)201404(R).