

4P080

分子-基板相互作用による有機分子単層膜のイオン化エネルギー変化

(千葉大院融合¹, 千葉大工², 分子科学研究所³)

○井岡雄以¹, 米澤恵一朗¹, 牧野凜太郎¹, 田子達寛², 解良聡³, 上野信雄¹, 奥平幸司^{1,2}

Ionization energy change in organic monolayer by molecule-substrate interaction

(Chiba University^{1,2}, Institute for Molecular Science³.)

○Y. Ioka¹, K. Yonezawa¹, R. Makino¹, T. Tago², S. Kera³, N. Ueno¹, K.K. Okudaira^{1,2}

【序】

有機エレクトロニクスにおいて、イオン化エネルギー(IE)はデバイスの電荷注入機構を理解するために重要な値である。有機分子のIEは分子配向や集合状態に支配されるということが報告されているが[1][2]、その詳細な理解はまだ得られていない。本研究では、有機分子のIEがどのような要素によって決定されているのかを調べるために、

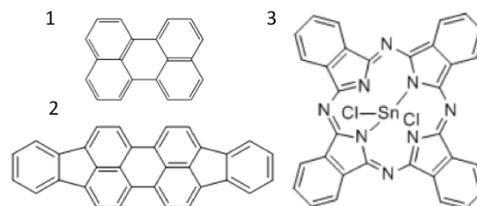


Fig.1 (1)Perylene(2)DIP
(3)SnCl₂Pc の分子構造

diindenoperylene(DIP)と Perylene、および二塩化スズフタロシアニン(SnCl₂Pc)(Fig.1)の3種類の分子の単層膜を、高配向性グラファイト(HOPG)と Au(111)の2種類の基板上に作製し、分子-基板相互作用による有機分子単層膜のIE変化に注目した。それぞれの分子の特徴として、DIPはPeryleneと同じ炭素原子からなるπ共役平面分子であるが、そのπ軌道の空間的な広がりにはPeryleneに比べ大きい構造である。SnCl₂Pcは、電気陰性度の大きい塩素原子が分子面(Pc環)から突き出したコマ型骨格構造をもつため、PeryleneやDIPと、基板との相互作用や分子配向が異なること期待される。それぞれ試料のIEを紫外光電子分光法(UPS)、表面被服率を準安定励起原子分光法(MAES)にて評価した。

【実験】

HOPG基板は大気中で劈開し、超高真空中にて873Kで加熱クリーニングすることで清浄表面を得た。Au(111)基板は、超高真空中でArイオンスパッタならびに873Kで加熱クリーニングを繰り返すことにより清浄面を得た。各基板の清浄性はUPS(He I:21.22eV)により確認した。各基板上にPerylene、DIPおよびSnCl₂Pcを真空蒸着(〜1.0×10⁻⁷Pa)することで単層膜を作製した。各分子の蒸着レートはそれぞれ、〜0.5Å/min(SnCl₂Pc)、0.5Å/min(DIP)、〜1Å/min(Perylene)で行った。単層膜の形成はUPSとMAES(He*2³S:19.82eV)により確認した。UPSの光入射角は45°、光電子放出角は二次電子領域測定時0±9°、HOMO領域は30±3°で観測した。各試料の仕事関数(WF)は、試料に-5.00Vの電圧を印加することによって、UPSの二次電子の立ち上がりから得た。それぞれの試料においてUPSスペクトルより、IEを決定した。すべての測定および蒸着は室温で行った。

【結果と考察】

Fig.2に、(a)HOPG上、(b)Au(111)上におけるPerylene、DIPおよびSnCl₂Pc単層膜のUPSスペ

クトルの HOMO 領域と二次電子領域を示す。HOMO の束縛エネルギー(E_b)は Voigt 関数を用いたフィッティングによりピークトップから見積もった。Table.1 に、それぞれの系の IE をまとめたものを示す。異なる基板上に作製した単層膜の IE を比較すると、HOPG 上よりも Au(111)上での IE の方が小さく、分子に依存して約 0.2~0.3eV 程度変化するという結果が得られた。HOPG より Au は高い誘電率を有し、これによる界面での鏡像効果の違いが、IE の値に変化を及ぼしていると考えられる。各分子の HOPG 上での IE と Au(111)上での IE の差(ΔIE)を見てみると、Perylene と DIP の ΔIE に僅かではあるが 0.07eV の差が出ている。また SnCl₂Pc では、 ΔIE が Perylene と DIP に比べて顕著に小さい。Perylene、DIP は、HOPG 上において分子平面を基板に対して平行に配向し、一方 SnCl₂Pc では、分子面を基板に対して傾けた配向をしている。このことから、分子配向の違いによる分子-基板間相互作用の変化について検討する必要がある。つまり HOMO に分布する π 軌道と基板電子雲の重なりによる軌道安定化に起因する効果や、鏡像効果の違いによる IE への影響が考えられる。前者については、Perylene と DIP の ΔIE の僅かな違いとしても検出されていると考えられ、分子構造(主として π 軌道の空間的広がり)の違いにより、分子-基板間相互作用に影響していることが示唆される。このように、分子配向に加えて π 軌道の空間的な広がり)に起因する分子-基板間相互作用が IE の値に影響することが見いだされた。講演では、分子構造と集合状態および分子-基板間相互作用による IE 変化のメカニズムを詳細に議論する。

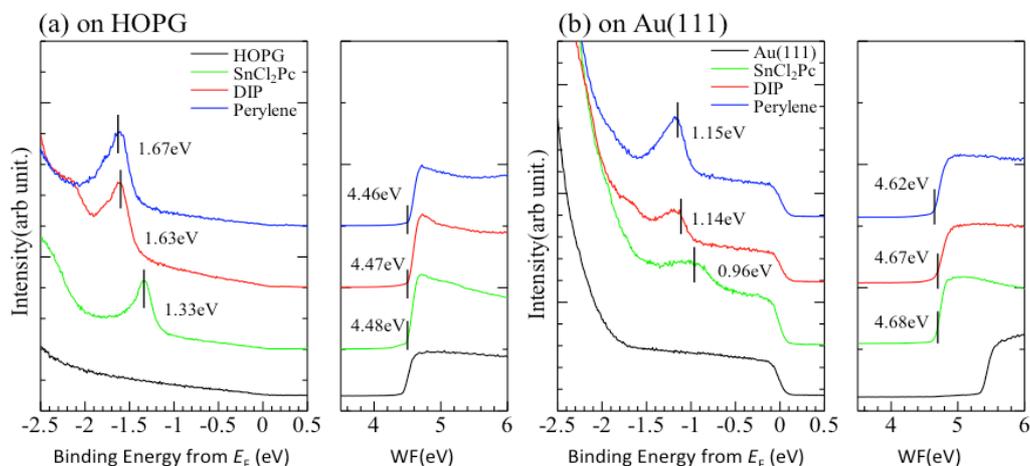


Fig.2 Perylene、DIP、SnCl₂Pc 単層膜の(a)HOPG 上(b)Au(111)上の UPS スペクトル(左:HOMO 領域、右:二次電子領域)

Table.1 イオン化エネルギー(IE)

	IE on Au(111)[eV]	IE on HOPG[eV]	$\Delta IE(Au-HOPG)[eV]$
Perylene	5.77	6.13	-0.36
DIP	5.81	6.10	-0.29
SnCl ₂ Pc	5.64	5.81	-0.17

[参考文献]

[1]S. Duhm *et. al.*, Nature Mater. **7**, 326 (2008).

[2]N. Koch *et. al.*, J. Phys. :Condens. Matter. **20**. 184008 (2008).