

## 2D21

$\alpha,\omega$ -dihexylsexithienyl/Ag(111)の電子状態：アルキル鎖置換が分子配向に及ぼす影響  
(千葉大院 融合科学研究科<sup>1</sup>, 自然科学研究科<sup>3</sup>, フンボルト大<sup>2</sup>)

○根橋弘二郎<sup>1</sup>, S. Duhm<sup>2</sup>, 深川弘彦<sup>3</sup>, 片岡隆史<sup>3</sup>, 細海俊介<sup>3</sup>, 狩野力<sup>1</sup>, 解良聡<sup>1</sup>, 上野信雄<sup>1</sup>

【序】分子配向が変化することで、薄膜の電子状態も変化することが知られている[1]。つまりこのことは分子配向を制御することができれば、電子状態も制御することができるということを示唆しており、分子配向制御に関する知見を得ることは非常に重要であるといえる。

本研究ではAg(111)上に、高いキャリア移動度を持つ $\pi$ 共役系分子である sexithiophene(6T) [Fig.1]の薄膜を真空蒸着法で作製し、分子配向変化の膜厚依存性を、プローブに準安定励起原子を用い、試料最表面の分子軌道の情報を選択的に得ることができる準安定励起原子電子分光法(MAES)により調べ、さらに電子状態変化の膜厚依存性を紫外光電子分光法(UPS)により調べた。その結果 6T/Ag(111)は単分子層から多分子層に至る過程で分子配向変化が観測されず、電子状態の変化も観測されなかった。そこで 6Tの両端がヘキシル基で置換された $\alpha,\omega$ -dihexylsexithienyl(DH6T) [Fig.1]を 6Tと同様の過程で膜厚依存性を調べた結果、単分子層から多分子層に至る過程で分子配向変化が起きることがわかった。さらに配向の違いに応じて電子状態の変化も観測した。

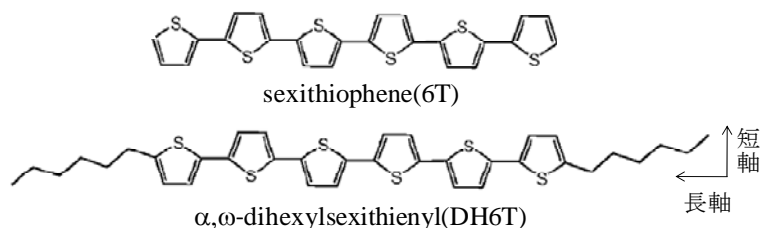


Fig.1 6T と DH6T の分子構造

【実験】Ag(111)は Ar<sup>+</sup> sputtering(2.5 $\mu$ A)の後 annealing(670~720K/10 分)のサイクルを繰り返し行い、UPS、X 線光電子分光法(XPS)により清浄性を確認した。この Ag(111)上に超高真空下(~10<sup>-8</sup>Pa)において室温(297K)で6Tを蒸着し、UPS測定を行った後、MAES測定を行った。これを繰り返すことで、6T/Ag(111)のUPS、MAESスペクトルの蒸着量依存性を得た。また DH6T/Ag(111)も同様の過程でUPS、MAESスペクトルの蒸着量依存性を調べた。

【結果と考察】Fig.2にAg(111)上に6Tを段階的に蒸着した時のMAESスペクトルの全域の蒸着量依存性を示した。横軸は基板のフェルミ準位を基準とした電子の束縛エネルギー、縦軸は放出光電子の任意強度を表す。分子軌道計算(B3LYP/6-31G)により、束縛エネルギー4~5eV付近に顕著に現われている構造(A)はチオフェン環のS原子に分布する $\pi$ 軌道に帰属された。この軌道が最表面に分布していることから、6Tは分子面をAg(111)に対してフラットに配向していることがわかる。またこの構造は50Åになっても減少しておらず、蒸着量増加による分子配向変化が起きていないことを示している。

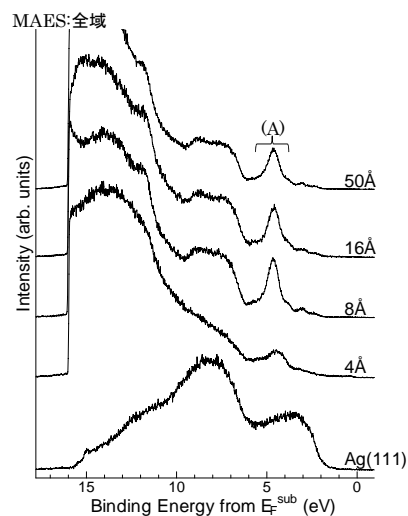


Fig.2 6T/Ag(111) MAES スペクトル蒸着量依存性

次に Fig.3 に Ag(111) 上に DH6T を段階的に蒸着した時の (a)MAES スペクトルの全域と (b)UPS スペクトルの HOMO 領域の蒸着量依存性を示した。まず MAES スペクトルに注目する。束縛エネルギー 4~5eV 付近に見られる構造(A)は 6T と同様のチオフェン環の S 原子に分布する  $\pi$  軌道、束縛エネルギー 9~11eV 付近に見られる構造(B)はヘ

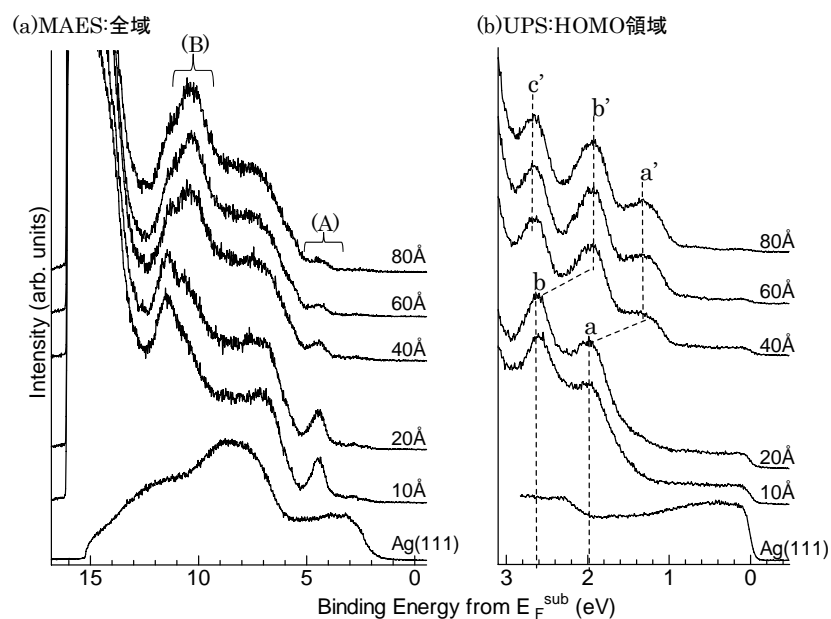


Fig.3 DH6T/Ag(111)(a) MAES(b)UPS スペクトル蒸着量依存性

キシル基に分布する  $\sigma$  軌道である。20 Å と 40 Å のスペクトルで各バンド強度に大きく変化が生じていることがわかる。20 Å 以下では(A)が顕著に現れ、(B)は現れていない。このことから 20 Å 以下では、チオフェン環の S 原子に分布する  $\pi$  軌道が最表面に分布しており、DH6T は分子面を Ag(111) に対してフラットに配向していることがわかる。逆に 40 Å 以上を見ると(A)が減少し、(B)が顕著に現れていることがわかる。このことから 40 Å 以上では、ヘキシル基に分布する  $\sigma$  軌道が最表面に分布しており、DH6T は Ag(111) に対して長軸を傾けて配向していることがわかる。このように Ag(111) 上の DH6T は蒸着量増加により分子配向変化が観測された。一方 UPS スペクトルに注目すると、分子配向変化の前後において、a, b で示したピークが低束縛エネルギー側へシフトしており、IP は 5.7eV から 5.0eV に減少した。これは分子 packing 密度が増加したことによる、分極効果によるものと思われる。

以上の結果から 6T をヘキシル基置換し DH6T にして、さらにその蒸着量を増加することにより、分子配向を変化させることができることがわかった。さらに分子配向変化による、電子状態の変化も観測した。これは単一物質の膜構造を制御するだけで、電荷の注入効率を制御できるということを示した結果であり非常に興味深い。

当日はこの実験結果の詳細を発表し、金属基板上における分子配向を決定する因子ならびに分子配向が電子状態に及ぼす影響についてさらに考察する。

[1]H.Yamane, et al.,J.Appl.Phys.**99**,093705(2006)