

## Cu(111)基板上のクラウンエーテル類薄膜の吸着構造と電子状態

(千葉大院融合科学<sup>1</sup>、分子研<sup>2</sup>、チュービンゲン大学<sup>3</sup>、国立清華大学<sup>4</sup>、ESRF<sup>5</sup>)  
 ○解良 聡<sup>1,2</sup>、細貝拓也<sup>3#</sup>、町田拓之<sup>1</sup>、米澤恵一朗<sup>1</sup>、山本真幸<sup>1</sup>、細海俊介<sup>1</sup>、西 龍彦<sup>1,2</sup>、S. Duhm<sup>1</sup>、  
 堀江正樹<sup>4</sup>、B. Detlefs<sup>5</sup>、J. Zegenhagen<sup>5</sup>、A. Gerlach<sup>3</sup>、F. Schreiber<sup>3</sup>、上野信雄<sup>1</sup>

## [序]

有機半導体分子を利用した新奇な光・電子デバイスの応用展開が賑やかである。いずれにおいても、有機/金属や有機/有機界面での電荷注入(移動)や有機半導体薄膜中における電荷輸送といった種々の物理現象を正しく理解することが、デバイス動作機構の基本原理の解明や動作効率の向上に対して不可欠である。しかしこうした認識に反し、現状として上記のような基礎電子物性に関する研究は(応用研究と比べると)遅々として進んでいないように思える。つまり依然として有機半導体薄膜における多くの物理現象が闇に埋もれたままである。

一方で上記のような $\pi$ 電子骨格を主たる機能性の源とする有機光デバイス・電子デバイス研究の広がりに対し、フレキシブル分子群の吸着構造や界面電子状態の研究は極めて少ない[1]。将来的に分子機械や分子認識の機能性を評価するうえでこれらの分子群の基礎物性研究も重要であると考え。本研究では分子認識機能のモデル界面として、Cu(111)上に作製した tetrabromide-dibenzo-18-crown-6 (Br4DB18C6)分子薄膜を取り上げる(Fig.1)。クラウンエーテル分子群は、その特徴的なクラウン環の電気陰性度を利用した分子機能性が期待されている。今回は、作製した分子薄膜の吸着構造について、X線定在波法(XSW)[2]およびスポット分析型低速電子線回折法(SPALEED)により、二次元配列と吸着距離の定量決定を行った。さらに界面電子構造について高分解能紫外光電子分光法(UPS)ならびに角度分解紫外光電子分光法(ARUPS)を用いて評価し、吸着による新たなギャップ準位や分子軌道空間分布の変化を検出した。

## [実験]

超高真空中でAr<sup>+</sup>スパッタならびに加熱クリーニングしたCu(111)清浄基板(295K)上に、Br4DB18C6分子を真空蒸着(0.1~0.5ML/min)し薄膜を形成した。全ての測定は室温で行った。XSW実験: ヨーロッパシンクロトロン放射光施設(ESRF)、ビームラインID32にて実験を行った。垂直入射下におけるCu(111)のブラッグ反射条件を考慮して2.98keVにおける定在波を用いた。ARUPS実験: 分子科学研究所極端紫外光施設(UVSOR)ビームラインBL8B(入射光エネルギー28eV, 100eV, 入射角60°)にて実験を行った。UPS実験: 千葉大学設置の装置(MBS A-1分析器)にてXeIおよびHeI光源による高分解能UPS測定を行った。またグラファイト(HOPG)基板上に薄膜を作製し比較検討した。

## [結果・考察]

Fig.2(a)にCu(111)上のBr4DB18C6単分子相当膜のARUPS結果を示す。Cu(111)上ではHOMOバンドは分裂し、新たにバンドA<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>が観測された。各バンドの光電子放出強度分布(PAD)は若干異なるがよく類似していることから、分子固有のHOMOバンド(フェニル基に分布する $\pi$ 軌道(Fig.1))が基板との相互作用により分裂し、各 $\pi$ 軌道の空間的な広がりがそれぞれ若干変化した

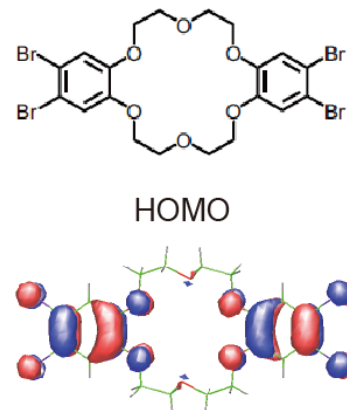


Fig.1 Chemical structure and HOMO distribution on gas-phase of Br4DB18C6.

ことが示唆される。高分解能UPSの結果から、バンドギャップ領域に新たなバンドが観測されており、分子電荷分布の変化や基板と分子間の何らかの強い相互作用を裏付けるものである。さらにPADパターンに注目すると、0度および30度付近にブロードな極大分布を持つことから、フェニル環部位は基板表面に対して傾いて配向していることが示唆される。一方、Fig.2(b)にBr3d領域のUPS結果を示す。バンドL、MはBr3d軌道のスピン軌道分裂準位に対応している。グラファイト(HOPG)上の分子は弱い物理吸着を反映したものであるため、Cu(111)上における両ピークの低エネルギー側へのシフト(-2.1eV)は、Br原子とCu表面との強い結合により電荷分布に変化が生じたことを表している。

Fig.3にCu(111)上の単分子膜構造の結果をまとめて示す。XSW法の結果から、Br原子の吸着構造は基板表面から1.95Åと4.06Åの二種類が想定できる。しかし上述のUPSの結果から、よりBr原子が表面に接近した吸着モデルが妥当であると言える(図中の破線円)。またC、O原子の吸着距離はvdW半径を考慮した時のCu-C結合およびCu-O結合のそれに近く、分子主骨格は弱く吸着していることがわかる。さらにSPALEEDの結果から、二次元格子構造は基板と整合のとれた長方格子を形成し、各基板軸に対して平行な3ドメインが混在していることが分かる。図にはvdW半径を考慮した分子の配向モデルの一例を図示した。以上からCu-Br間の局所的な強い結合により膜構造が支配され、長周期で基板格子と整合性の高い単分子膜が形成されると同時に、電子構造も大きく変調を受けることが分かった。

現在、本研究で得た単分子膜をテンプレートとして特定の磁性元素や有機分子の吸着捕集能力について検討し、物理的視点にたった分子認識機能の理解と特異な低次元物性の研究を進めている。

#### [参考文献]

- 1) T. Hosokai et al, J. Phys. Chem. C 112, 4643-4648 (2008).
  - 2) 例えば A. Gerlach et al, Phys. Rev. Lett. 106, 156102-1-4 (2011).
- #: 現所属：岩手大学工学部

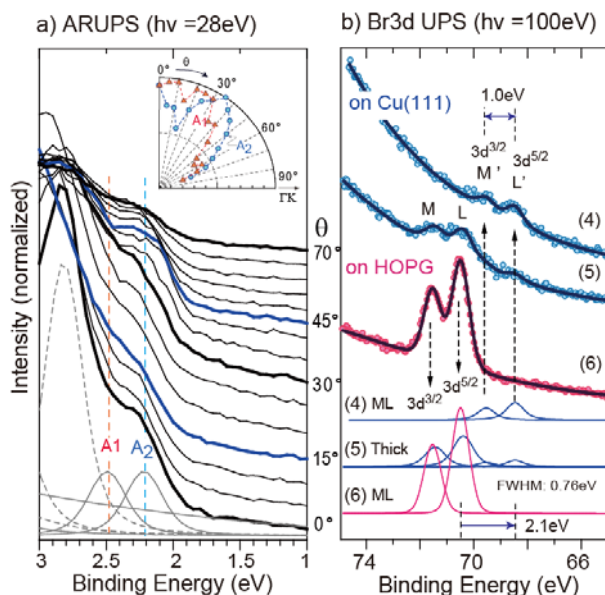


Fig.2 (a) ARUPS along  $\Gamma$ -K direction for Br4DB18C6(annealed ML)/Cu(111). Inset shows PADs for bands A<sub>1</sub>(orange triangles) and A<sub>2</sub>(blue circles). (b) Br(3d)-region UPS for 1ML/Cu(111) (4), thick-island film(7nm)/Cu(111) (5) and 1ML/HOPG (6).

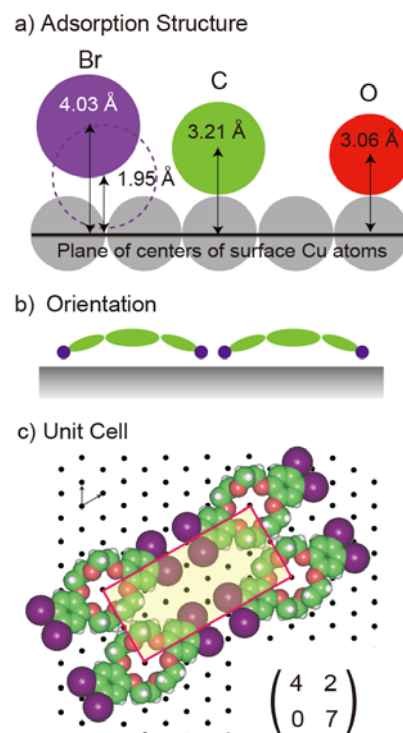


Fig.3. (a) Adsorption structure obtained by XSW results. (b) Scheme for the molecular orientation. (c) A possible molecular arrangement and a matrix for the unit cell.