

STMによるルブレン/HOPG膜の構造観察

(阪大院理) ○ 渡辺 悠、上羽 貴大、山田 剛司、加藤 浩之、宗像 利明

STM study of the rubrene films on HOPG

(Osaka Univ.) ○ Yu Watanabe, Takahilo Ueba, Takashi Yamada, Hiroyuki S. Kato,
Toshiaki Munakata

【序】

テトラセンに4つのベンゼンが置換しているルブレン(図1)は、単結晶において正孔移動度が極めて高い有機半導体材料として知られており注目を集めている。しかしその一方で、薄膜における正孔の移動度は単結晶の約 10^{-7} 倍と非常に小さい値になっている[1]。薄膜と結晶での分子配列の違いが正孔移動度に大きな差をもたらしていると考えられ、薄膜における吸着構造の理解が必要とされている。これまで、ルブレンの吸着構造はAu(111)[2]やCu(111)[3]などの金属基板上で報告されているが、我々が基板として用いている高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上では観測例はない。そこで今回は走査型

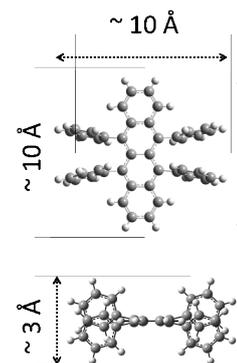


図1 ルブレンの分子モデル

トンネル顕微鏡(STM)によって得られた吸着構造の観察結果を報告し、2光子光電子分光(2PPE)によるルブレン/HOPGの電子状態測定結果との比較を行なっていく。

【実験】

基板に用いたHOPGは大気中で劈開を行い、アニールは真空度 $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torrの準備室において約673 Kの温度で約二日間かけて行った。又、試料に用いたルブレンは準備室のつぼ内でガス出しを行い、蒸着は300 Kで行った。蒸着後のアニールはルブレンの脱離が ~ 363 Kで起こるため行わなかった。STMの測定は真空度 $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr、測定温度300 Kの測定室内で行い、探針には機械研磨したPtIrもしくは電解研磨によって作成したW製のものを使用した。

2PPE光源にはTi:Saレーザーの第3高調波($h\nu = 4.19 \sim 4.56$ eV、繰り返し周波数76 MHz、パルス幅100 fs)を用い、エネルギー分解能20 meVの半球形アナライザーで光電子を検出した。

【結果・考察】

1層膜未満でルブレンをHOPG基板に蒸着させた場合、STMでは図2(a)に示すようにルブレン分子は島を形成することが確認された。2PPEでは単分子膜以下の膜厚において分子膜上の鏡像準位(IPS)によるピークが基板のIPSとは異なるエネルギー位置に分離されて現れることがわかっている[4]。IPSは清浄表面や均一な分子膜上に安定して存在する準位である。2PPEで1層膜未満において膜上のIPSが確認されたことは、ルブレンが島状成長をしていることを示唆しており、STMの結果と一致している。又、1層膜においてルブレンは図2(b)のような空間配置をとり、単位格子は $a = 1.17 \pm 0.04$ nm、 $b = 1.27 \pm 0.04$ nm、なす角 $74.1 \pm 3.5^\circ$ の平行四辺形となっている。

蒸着量をさらに増やしていくとルブレンは図 2 (c)に示すような膜を形成する。2層目の空間配置は明らかに1層目のものと異なっており、図 2 (d)に示すようにルブレン分子が二量体からなる鎖状構造を形成しているように見える。図中に示した単位格子は $a = 1.30 \pm 0.02 \text{ nm}$ 、 $b = 2.15 \pm 0.10 \text{ nm}$ 、なす角 $71.0 \pm 2.6^\circ$ の平行四辺形となっており、単位格子中に2個の分子が入ることを考慮すると1層目よりもより密になるように分子膜を形成していることがわかる。実際に、1層目の分子密度は約 0.64 nm^{-2} 、2層目の分子密度は約 0.77 nm^{-2} となっており、2層目は1層目よりも1.1~1.2倍ほど分子密度が増加していた。

2PPE 測定による偏光依存性の結果 (図 3) によると、蒸着量の増加に伴ってルブレン分子はテトラセン骨格の長軸を基板に対して垂直になるように配向を変化させることが示唆されている。膜厚の増加に伴い分子密度の増加が STM で確認されたのは 2PPE での測定結果と相関があると考えている。

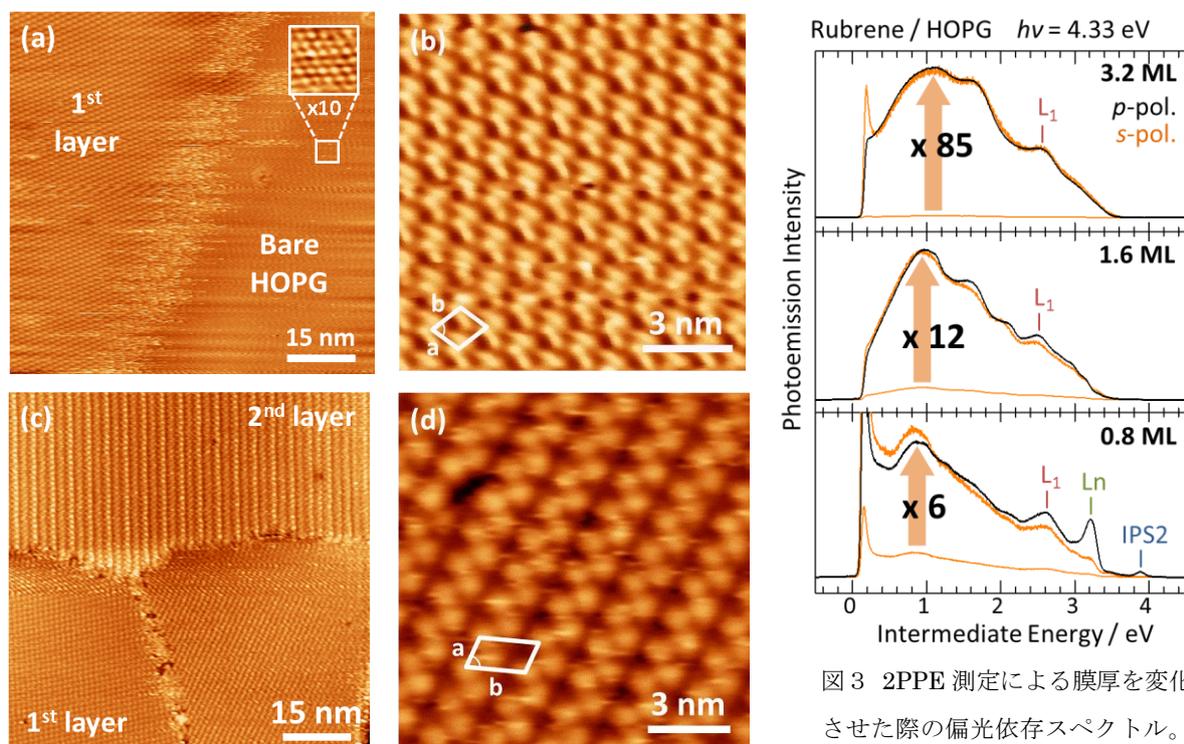


図 2 ルブレン/HOPG の STM 像。(a) HOPG 基板上的ルブレン分子の島。挿入図は基板の拡大図 ($V_s = -2.30 \text{ V}$, $I_t = 50 \text{ pA}$)。 (b) 1層目の拡大図 ($V_s = 2.4 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$)。 (c) 1層目の上に2層目の島 ($V_s = 2.5 \text{ V}$, $I_t = 30 \text{ pA}$)。 (d) ルブレン分子の二量体からなる鎖状構造 ($V_s = 3.6 \text{ V}$, $I_t = 5 \text{ pA}$)。

【参考文献】

- [1] S. Seo, B.-N. Park, and P. G. Evans, Appl. Phys. Lett. **88**, 232114 (2006).
- [2] L. Wang, H. Kong, X. Chen, X. Du, F. Chen, X. Liu, and H. Wang, Appl. Phys. Lett. **95**, 093102 (2009).
- [3] J. A. Miwa, F. Cicoira, J. Lipton-Duffin, D. F. Perepichka, C. Santato, and F. Rosei, Nanotechnology **19**, 424021 (2008).
- [4] J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata, J. Phys. Chem. C **116**, 5821 (2012).

図 3 2PPE 測定による膜厚を変化させた際の偏光依存スペクトル。膜厚を増加させると p 偏光/s 偏光の強度比が急激に増大する。