

## 分子-金属ネットワークにおける非局在化した価電子バンドの形成

分子科学研究所

○山根宏之, 小杉信博

### Delocalized Valence-Band Formation in Molecule-Metal Networks

○Hiroyuki Yamane, Nobuhiro Kosugi

Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Japan

#### 【Abstract】

The valence electronic structure of the two-dimensional molecule-metal network, 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane ( $F_4TCNQ$ )-Au, has been investigated by means of angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) with synchrotron radiation. The N 1s core-level photoemission spectra reveal the strong charge transfer (CT) from Au to  $F_4TCNQ$ . We found that the CT-induced valence levels show the dispersive behavior from the ARPES experiment. These results indicate that strong electron acceptor molecules can become high hole-mobility molecular layers by the strong CT interaction with metal adatoms.

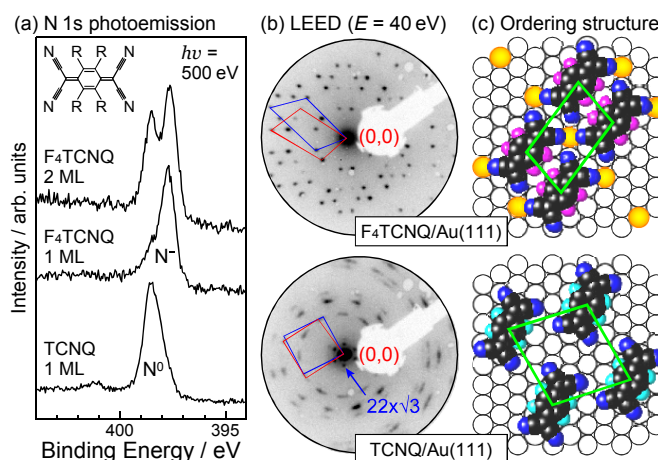
#### 【序】

分子と金属からなる2次元ネットワークは、分子および金属の自由度の大きさから様々なネットワーク構造や電子機能が期待される物質群の一つである。例えば、テトラシアノキノジメタン (TCNQ) では、分子内のシアノ基を介した結合により、様々な金属原子との2次元ネットワーク構造が報告されている [1]。TCNQ をフッ素置換した  $F_4TCNQ$  は、その高い電子親和力を利用し、有機半導体の p 型ドーピングや電極表面の仕事関数制御などに利用されている [2,3]。最近では  $F_4TCNQ$  を Au(111) 表面に吸着させることで、Au(111) 表面から Au 原子が析出されて、 $F_4TCNQ$  と Au がネットワーク構造を自発形成することが報告されている [4]。

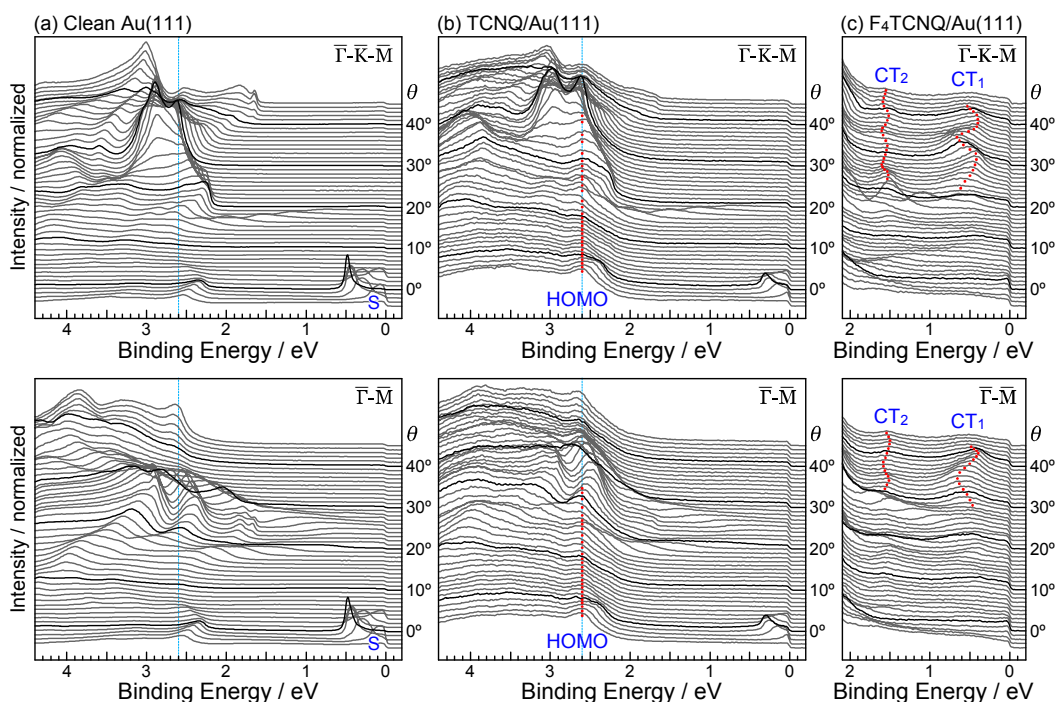
本研究では、角度分解光電子分光 (ARPES) を用い、 $F_4TCNQ/Au(111)$  の電子状態を研究した。その結果、 $F_4TCNQ-Au$  ネットワークの形成により、非常に大きな分散幅を持つ電荷移動誘起価電子バンドが出現することを見いだした。

#### 【実験方法】

実験は分子科学研究所の UVSOR 施設の高輝度アンジュレータービームライン BL6U で行った。清浄化処理を行った Au(111) 表面に、数分子層程度の  $F_4TCNQ$  や TCNQ 分子を真空蒸着し ( $\leq 1 \text{ \AA}/\text{min}$ )、約 390 K での加熱処理を行うことで高秩序な単層膜を作製した。低速電子回折 (LEED) および内殻光電子分光を用いて作製した試料の分子配列と化学状態を評価し (Fig. 1)、高分解能 ARPES を用いて電子構造を測定した。



**Fig. 1.** Chemical interaction and 2D ordering structure of  $F_4TCNQ/Au(111)$  and  $TCNQ/Au(111)$ . (a) N 1s photoemission spectra. (b) LEED image. (c) 2D ordering structure.



**Fig. 2.** ARPES spectra along the  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  (upper panel) and  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  (bottom panel) directions. (a) Clean Au(111) surface. (b) TCNQ monolayer on Au(111). (c) F<sub>4</sub>TCNQ monolayer on Au(111). The  $\theta$ -dependent spectra are shown with 1° step. The non-dispersive HOMO-derived peak for TCNQ/Au(111) and the dispersive CT-derived peaks for F<sub>4</sub>TCNQ/Au(111) are indicated by the red dots.

### 【結果・考察】

N 1s 光電子分光の結果 [Fig. 1(a)] から、シアノ基を介した Au から F<sub>4</sub>TCNQ への電荷移動 (CT) 状態が観測された。また、F<sub>4</sub>TCNQ/Au(111)の LEED の結果 [Fig. 1(b)] を見ると、(0,0)スポット周辺の Au(111)表面の  $22 \times \sqrt{3}$  長周期構造に由来するスポットが消失しており、F<sub>4</sub>TCNQ 分子の吸着による Au(111)表面の変調が生じていることが分かる。このことから、CT 相互作用によって、F<sub>4</sub>TCNQ 分子が析出された Au 原子とネットワーク構造を形成していると考えられる。このような状態は TCNQ/Au(111)の N 1s 光電子スペクトルと LEED には観測されていない。

Au(111), TCNQ/Au(111), F<sub>4</sub>TCNQ/Au(111)の ARPES の光電子放出角 ( $\theta$ ) 依存性を Fig. 2 に示す。Au(111)の  $\theta = 0^\circ$ 付近に現れる Shockley 準位 (S) が、TCNQ/Au(111)では弱い変調 (低エネルギーシフト) を示し、F<sub>4</sub>TCNQ/Au(111)ではほぼ完全に消失している。このことから、TCNQ/Au(111)では物理吸着が、F<sub>4</sub>TCNQ/Au(111)では CT 相互作用による表面状態の変調が、それぞれ存在していると考えられる。

TCNQ/Au(111)の場合、TCNQ の HOMO は 2.6 eV 付近に観測された。この HOMO 由来ピークは  $\theta$  変化に対する分散挙動を示さないため、局在化した電子系であることが分かる。一方、F<sub>4</sub>TCNQ/Au(111)の場合、CT 相互作用によって LUMO が占有準位化したピークが 0.5 eV 付近 (CT<sub>1</sub>) に、その影響を受けた HOMO が 1.5 eV 付近 (CT<sub>2</sub>) に観測された。これらの CT 由来ピークは  $\theta$  に依存して、周期的な折り返しシフトを示し、CT<sub>1</sub> ピークは 250 meV という大きな分散を示すことが分かった。

講演では以上の詳細について報告する。

### 【参考文献】

- [1] T.-C. Tseng, N. Abdurakhmanova, S. Stepanow, and K. Kern, *J. Phys. Chem. C* **115**, 10211 (2011).
- [2] W. Gao and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4040 (2001).
- [3] N. Koch, S. Duhm, J. P. Rabe, A. Vollmer, and R. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237601 (2005).
- [4] M. N. Faraggi, N. Jiang, N. Gonzalez-Lakunza, A. Langner, S. Stepanow, K. Kern, and A. Arnau, *J. Phys. Chem. C* **116**, 24558 (2012).