

ハニカムネットワークを有するBDTDA単層膜の 低速電子線回折による構造解析

¹千葉大共セ, ²千葉大院融合, ³山梨大工, ⁴産総研
○水津理恵^{1,2}, 花本大智², 山本真幸³, 白澤徹郎⁴, 坂本一之²

Structure Analysis of BDTDA Honeycomb Lattice Monolayer Using a LEED Method

○Rie Suizu^{1,2}, Daichi Hanamoto², Masayuki Yamamoto³,
Tetsuro Shirasawa⁴, Kazuyuki Sakamoto²

¹ Center for Analytical Instrumentation, Chiba University, Japan

² Department of Nanomaterials Science, Chiba University, Japan

³ Department of Research Interdisciplinary, University of Yamanashi, Japan

⁴ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

【Abstract】 Highly ordered molecular self-assembled 2D architectures formed on solid surfaces have recently attracted much attention in organic electronics and spintronics fields. Especially, the possibility of showing exotic electronic property such as Dirac Fermion, like graphene, motivates us to study honeycomb lattices formed by molecules with radicals. In our former study, we reported that the cyclic thiazyl diradical BDTDA (= 4,4'-bis(dithiadiazolyl)) forms a well-ordered 2D honeycomb network on Cu(111) due to its strong self-assembling force. In case of a free standing BDTDA layer, this structure can be regarded as “molecular graphene”, because each corner of this honeycomb lattice consists of one electron. Taking into account that a proper knowledge on the atomic structure of the honeycomb network adsorbed on Cu(111) is necessary to understand the electronic band structure, we have carried out low-energy electron diffraction (LEED) measurements. In this talk, we report the structure analysis of BDTDA/Cu(111) using a LEED I-V method.

【序】

固体表面上の自己集積単分子膜は、近年の有機エレクトロニクス・スピントロニクスの発展と関連して、基礎と応用の両面から注目を浴びている。中でも、ハニカム格子の形成はグラフェンで見られるディラック・コーンのような特異な電子構造を持つ可能性があるため、特に関心を集めている。以前我々はCu(111)上に作製した環状チアジラジカル BDTDA (Fig. 1 挿入図 [1])の単層膜が、バルク結晶とは全く異なるハニカム構造 (Fig. 1)を形成していることを報告している[2]。ハニカム格子の頂点にそれぞれラジカル電子を1つずつ存在していると考えられることから『分子性グラフェン』とみなすことができる。また走査トンネル分光において、ディラック・コーンの存在を示唆するゼロバイアス異常が観測されており、二次元 BDTDA 単層膜のバンド計算の結果もデ

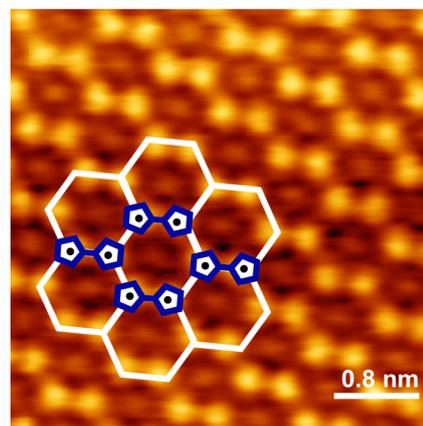
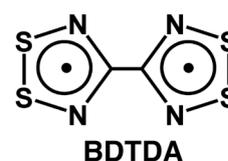


Fig. 1. Topography of the 2D BDTDA honeycomb structure on Cu(111).

イラック・コーンの存在を支持している[2]。電子構造を理解するためには、構造に関する詳細な情報が不可欠であるため、今回低速電子線回折 (LEED)による構造解析を行ったので報告する。

【実験】

BDTDA は文献[1]に従って合成した。サンプルは、Ar⁺イオンスパッタとアニールを繰り返して清浄化した Cu(111)表面に BDTDA を真空蒸着することで作製した。LEED 像は、東大物性研にある OCI 製 LEED を用いて、入射電子エネルギーを 50-250 eV の範囲で 1 eV ずつ変化させ、すべて室温で観測した。得られた LEED 像のスポット強度解析をすることで、実験 I-V カーブを得た。理論 I-V カーブは、初期構造モデルを構築し、多重散乱を考慮した動力的理論に基づいた計算[3]により求めた。実験および理論 I-V カーブの一致度は Pendry の信頼因子 (R_p) [4]によって評価した。

【結果・考察】

Fig. 2 に入射電子エネルギー90 eV における LEED 像を示す。白色の丸で囲まれた輝点が Cu(111)基板からの回折、黄色の丸で囲まれた輝点が BDTDA ハニカム格子からの回折であり、両者はコメンシュレートな関係にあり、後者の格子定数は前者の3倍であることがわかった。そこでいくつかのモデルについて、実験と理論の I-V カーブの比較による構造解析を行った。解析の結果、Fig. 3 に示す構造モデルに対して良い一致を示した。一般的に銅原子と硫黄原子の相互作用は強いとされており、この構造モデルは他の構造モデルと比べて、銅と硫黄原子間の距離が短く、かつより多くの銅-硫黄相互作用が可能な配置であるため安定だと考えられる。

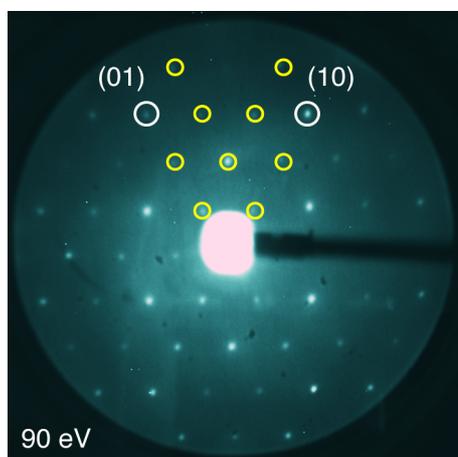


Fig. 2. LEED pattern of 3×3-BDTDA/Cu(111).

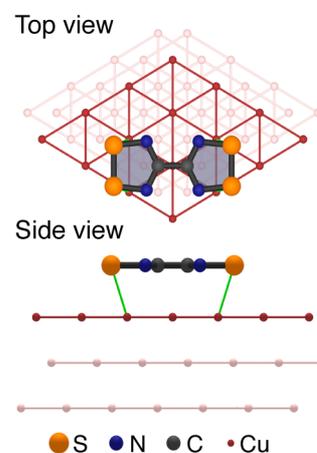


Fig. 3. Top and Side views of the best-fit structure model.

【参考文献】

- [1] C. D. Bryan, A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, and A. J. Perel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1447.
- [2] M. Yamamoto, R. Suizu, S. Dutta, P. Mishra, T. Nakayama, K. Sakamoto, K. Wakabayashi, T. Uchihashi, and K. Awaga, *Sci. Rep.*, **5**, 18359; doi: 10.1038/srep18359 (2015)
- [3] M.A. Van Hove, W. Moritz, H. Over, P.J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke and G.A. Somorjai, *Surf. Sci. Rep.*, **19**, 191 (1993).
- [4] J. B. Pendry, *J. Phys. C: Solid. St. Phys.*, **13**, 937 (1980).