

# 1P178 グラファイト上のシアヌル酸極薄膜の電子分光 凝集構造・電子構造の基板温度依存性

(東京農工大工・横浜市大院総合理\*) 南和宏、栖原正典、赤池幸紀、遠藤理、尾崎弘行、塚田秀行\*

高配向熱分解グラファイト(HOPG)の劈開面に形成した水素結合性平面化合物シアヌル酸(CA)(図1(a))の蒸着極薄膜において、分子間水素結合により安定化された分子の平面ネットワーク(有機単原子層)の構築と、ネットワーク化に伴う電子構造の本質的な変化を検出することを目指し、分子の凝集構造と電子構造の基板温度依存性を電子分光により検討した。

超高真空中で加熱清浄化後 110 K に保持した HOPG の劈開面に、CA を 1 MLE (分子面を基板に平行にした flat-on 配向の単分子層の形成に要する量) 蒸着して極薄膜 I を形成し、基板を昇温しながら He\* ( $2^3S$ , 19.82 eV) ペニングイオン化電子スペクトル (PIES) と HeI (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル (UPS) の変化を調べた。また、別途同様に形成後室温で 40 h 放置した膜 I を 110 K に再冷却し、CA を 1 MLE 追加蒸着して得た膜 II ついてもスペクトルの基板温度依存性を調べた。

図 2 に膜 I、II の PIES、UPS の基板温度依存性を示す。(a) は基板スペクトルである。CA の代表的な MO の AO 成分図、ならびに、孤立分子とネットワークのモデル構造 (図 1(b)) に対する RHF/6-31G 計算によるイオン化ポテンシャル(IP)・状態密度(DOS)図も示した。フォトンが固体内部に侵入し表面近傍層を検出する UPS では、どの温度でも基板のバンドが強く現われているのに対して、He\*が固体内部に侵入せず表面最上層が選択的に検出される PIES の構造は、主に CA に基づく。IP・DOS 図を参照して、両スペクトルのバンド、 $\sigma_{CO}$ 、 $\sigma_{NH}$  を CA の  $\pi$  MO、バンド  $n_o$  (酸素のローンペア性) MO、バンド  $\sigma_{CO}$  MO、バンド  $\sigma_{NH}$  MO に帰属した。

膜 I の 110 K の PIES (b) では、グラファイトのバンド G が強く現れ、1 MLE の分子が基板表面を覆い尽くしていないことを示す。さらに、分子面に垂直な方向に広がる  $\pi$  MO のみならず分子面に沿って分布する他タイプの MO に基づくバンドも強調されているため、110 K の膜はアモルファス的であり、基板に対して分子面を大きな角度で傾けた CA が存在すると考えられる。この膜を昇温すると 140 K で PIES の各バンドの相対強度が変わり始める(c)。170 K では  $n_o$  バンドが著しく弱く、 $\pi$  バンドが著しく強く、 $\sigma_{CO}$  バンドと  $\pi$  バンドが強くなるが、バンド G が明瞭に残る(d)。室温になると  $n_o$  バンドが一層弱くなるとともに  $\sigma_{CO}$  バンドも弱くなり(e)、さらに 20 h の放置により  $\pi$  バンド、 $\sigma_{CO}$  が相対強度を保持したままより強調される一方で、バンド G が減衰し痕跡程度になる。この過程での分子配向の変化を次のように推定した：(1) 170 K でほぼ flat-on 配向の分子が多数出現するが、重なった分子も存在する；(2) さらなる昇温・放置により被覆率が 1 に近づき flat-on 配向の単分子層になる。

UPS では、分子配向が一番激しく変化する 140 K (c) と 170 K (d) の間で PIES ほどの変化は認められない。その一方で、分子の平均的な配向の変化がさほど大きくない 170 K 以上で UPS は CA に基づくバンドの形状を著しく変えており((d)-(f))、この温度領域で系の電子構造が変化すると考えられる。1 分子とネットワークモデルの IP・DOS 図を比較すると、 $\pi$  MO に比べて  $n_o$ 、 $\sigma_{CO}$ 、 $\sigma_{NH}$  MO の変化が大きい。特に  $n_o$  MO に基づく 14 eV 付近の領域の DOS の変化の傾向は、膜 I の昇温・放置に際する UPS のバンド  $n_o$  の変化とよく対応し、分子がネットワーク化されたことを反映していると考えられる。この変化が PIES で検出されにくいのは、ネットワーク化による分裂が大きい  $n_o$ 、 $\sigma_{CO}$ 、 $\sigma_{NH}$  MO が flat-on 配向では He\* と効果的に相互作用できないからである。

膜 II の昇温過程のスペクトル(h)-(k)においても膜 I の場合と良く似た変化がみられ、室温で放置後の PIES、UPS (k) は膜 I のスペクトル (f) と本質的に同じである。さらに、低温に保持したグラファイト上あるいは室温放置後の膜 I 上に CA を数 MLE 蒸着して得た多層膜を室温で放置しても、(f) や (k) と同じスペクトルが得られた。この結果は、CA 多層膜を室温で放置すると単分子層のみを残して上層の分子が脱離することを意味する。また、このような単分子層のスペクトルは、膜を 2 週間程度超高真空中で放置しても変化しなかった。

以上の結果から、低温のグラファイト上に形成した CA のアモルファス性単・多分子層を室温にすると、下地との相互作用のもと flat-on 配向で配列した分子間に水素結合が導入されて安定化された二次元ネットワーク単一層が生成すると考えられる。まだネットワーク構造の詳細は不明であるが、走査トンネル顕微鏡による分子配列の直接観察と様々なネットワークモデルに対する計算を検討している。

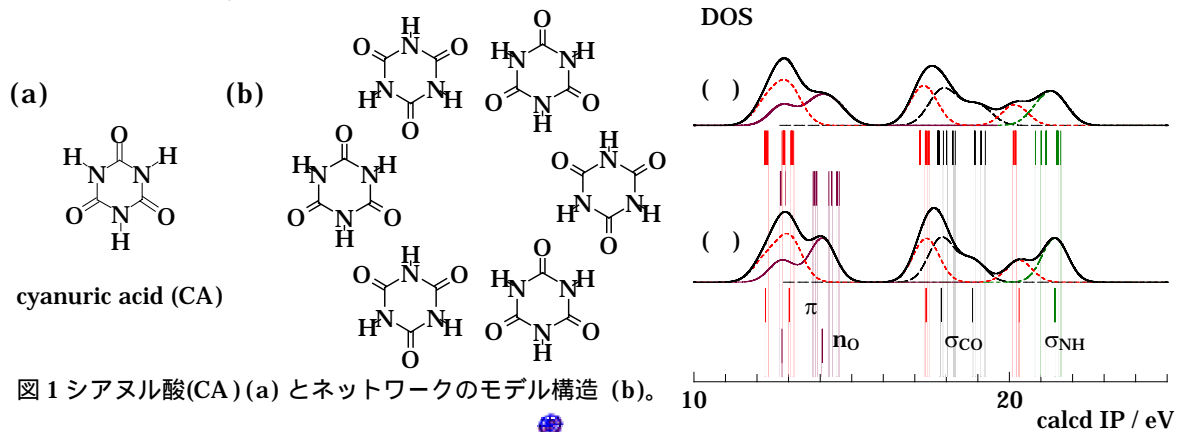


図 1 シアヌル酸(CA) (a) とネットワークのモデル構造 (b)。

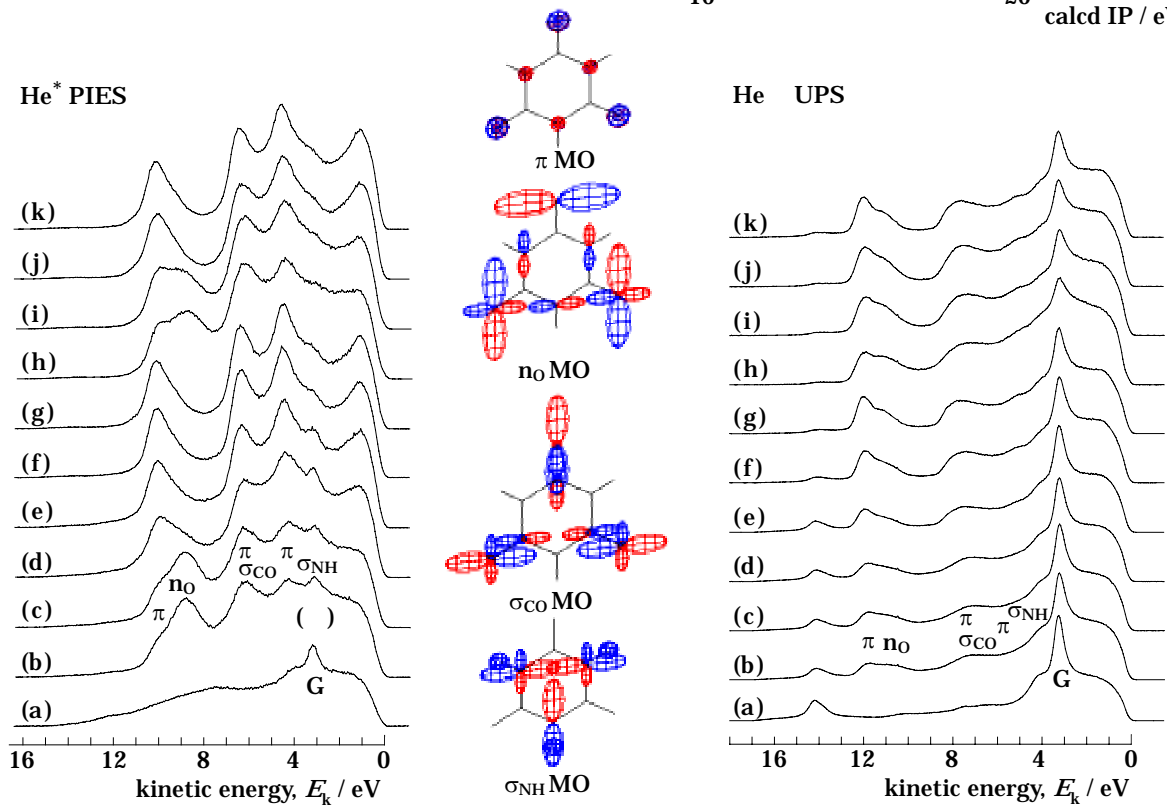


図 2 (a-f) グラファイトの(0001)面に CA を 1 MLE 蒸着した膜 I の He\* ( $2^3S$ , 19.82 eV) PIES および He I (21.22 eV) UPS の基板温度依存性: (a) 基板 110 K、(b) 蒸着後 110 K、(c) 140 K、(d) 170 K、(e) 300 K、(f) 300 K で 20 h 放置後。(g-k) (b)と同様にして得た膜 I を再冷却し CA を 1 MLE 追加蒸着して得た膜 II の PIES および UPS の基板温度依存性: (g) 追加蒸着前 110 K、(h) 追加蒸着後 110 K、(i) 140 K、(j) 300 K、(k) 300 K で 20 h 放置後。UPS の上部は 1 分子 (i) およびネットワークのモデル構造 (ii) の IP・DOS 図。