

# 論文内容の要旨

## 論文題目 Adsorption Structures and Electronic States of Organic Molecules on Cu(100)

### Cu(100)表面に吸着した有機分子の構造と電子状態

氏名

片山 哲夫

#### 序論

固体表面上の有機分子吸着系は、分子の構造や電子状態が分子結晶とは異なり表面で新たな物性が期待されることから注目されている。有機分子は官能基の置換や誘導体の合成が可能なことから、電子物性を設計できるという可能性がある。近年の研究によって、金属表面のフェルミ面や半導体表面の伝導帯下端(CBM)、価電子帯上端(VBM)に対する有機分子のエネルギー準位の位置が吸着系の電子物性に影響することが明らかになってきた[1]。特に最高被占軌道(HOMO)、最低空起動(LUMO)がどこにあるか、つまり分子が表面に対してドナーであるかアクセプターであるかが重要となる。また分子によっては吸着の際に分子構造の変化も起こり、それに伴う電子状態への影響も研究されている。このため有機分子吸着系の物性評価する上で電子状態と分子構造の両面から調べるのが重要となる。

本研究では Cu(100)表面における酸素分子の吸着過程(本論文第 4 章)および 2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ) と 5-Phenyl-5H-dibenzo-phosphole-5-thione (DBP-S) (Fig.1)の 2 つの有機分子の吸着構造と電子状態の温度依存性について高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)、走査型トンネル顕微鏡(STM)、X 線光電子分光法(XPS)、紫外光電子分光法(UPS)を用いて研究を行った。本論文第 4 章については既に J. Phys. Chem. C **111**,15059 (2007)に発表済みであるため本要旨では省略する。

F4-TCNQ は非常に高い電子親和力( $E_A=5.24\text{eV}$ )を持ち、多くの表面に対してアクセプター分子として吸着する[2]。近年、この分子は Cu(111)表面に吸着すると分子が歪み、表面に対して曲がった吸着構造をとることが報告されている[3]。この歪みは電子状態の安定化との兼ね合いで決定される。一般に金属表面に有機分子が吸着する際、特に 1 層目以下の領域では基板と直接相互作用するため multilayer とは異なった構造、電子状態を持つことが多い。しかし F4-TCNQ/Cu(111)のように解離を伴わず大きな歪みを起こす事は珍しい。このように強いアクセプター有機分子と金属表面は興味深い現象を示す。強いアクセプター有機分子の吸着に伴う分子の歪みは他の金属表面や異なる Cu の面指数でも現れるのかどうかはまだわかっていない。そこで表面の面指数を変えた(100)面で F4-TCNQ 分子は歪みが出るかどうか、またそれによる電子状態、振動数変化を明らかにすることを目的とし研究を行った。一方 DBP-S は P を中心として多くの誘導体が合成可能であり、共役鎖の長さ、フェニル基の置換などによって電子状態をチューニングできるのでという観点から有機発光ダイオード(OLED)の可能性があるとされ、有機合成化学の分野で主に研究されてきた分子である[4]。この分子が金属表面にコンタクトするとどのような吸着構造をとるのかを目的とし研究を行った。

## 実験

実験は全て超高真空中( $\sim 1.0 \times 10^{-8}$  Pa)で行った。Cu(100)表面は Ne イオンスパッタ、700K でのアニールを繰り返し、清浄化を行った。

有機分子の蒸着は Fig.2 に示す蒸着源を自作し、通電加熱によって分子を昇華させる方法で行った。2 つの有機分子の吸着系について、STM、HREELS、XPS、UPS を用いて測定した。XPS、UPS は、それぞれ Al K (1486.6eV)、He I(21.22eV)を用いて測定した。仕事関数変化は UPS における 2 次電子のカットオフから見積もった。被覆率は CO/Cu(100)飽和吸着面の C 1s の XPS スペクトルの強度を基準として見積もった。DBP-S/Cu(100)の吸着系では SPring8 の BL17 で  $E_p = 500$ eV、室温の条件で XPS を測定した。HREELS は  $E_p = 5.0$ eV、入射角  $60^\circ$  で測定した。STM 測定は液体 He でサンプルを冷却し、6K で行った。探針には W ワイヤを NaOH もしくは KOH で電解研磨により先鋭化したものを用いた。探針は超高真空中に導入後、電子衝撃加熱し清浄化した。

## 結果と考察

### (1)F4-TCNQ/Cu(100)における電荷移動状態と再混成状態

#### [本論分 第 5 章]

Fig.3 は室温蒸着面と 100 K で蒸着した表面の仕事関数変化である。室温蒸着面では仕事関数変化は 0.9eV で飽和するのに対して、100 K で蒸着した表面では仕事関数変化は 1.5eV で飽和した。よって 100 K で蒸着した表面の方が大きな表面双極子を持つことがわかる。この原因を微視的に明らかにするために UPS と HREELS スペクトルを測定した。Fig.4 は室温蒸着面と 100K で蒸着した表面の UPS スペクトルである。どちらの蒸着温度でも束縛エネルギーが 1.2-1.0eV の領域に清浄表面では見られないピークが観測された。過去の研究からこのピークは F4-TCNQ の占有された LUMO に由来するピークであると帰属される[5]。よって室温蒸着でも 100 K の蒸着でも表面から F4-TCNQ の LUMO への電荷移動(back-donation)が起こっていることがわかる。

次に室温蒸着と低温蒸着での F4-TCNQ の振動スペクトルを HREELS を用いて測定した。Fig.5 は室温蒸着面と 90K で蒸着した表面の HREELS スペクトルである。被覆率は中性の F4-TCNQ の  $\nu(\text{C}=\text{C})$ に帰属される  $1460\text{cm}^{-1}$  のピークの出現を 1 層目の完成とみなし見積もった。室温蒸着面では  $2044\text{cm}^{-1}$  に  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ の  $b_{2u}$  モードが観測された。一方、90 K で蒸着した表面では 0.6ML で  $2124\text{cm}^{-1}$  に  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ の  $b_{2u}$  モードが観測された。この  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ の  $b_{2u}$  モードの振動数の違いから、室温蒸着では F4-TCNQ の  $\text{C}\equiv\text{N}$  結合が 90 K での蒸着のそれより弱くなっていることが明らかになった。室温での  $\text{C}\equiv\text{N}$  結合のソフト化は過去の F4-TCNQ/Cu(111)についての研究との比較から以下のように考えられる[3]。室温蒸着では back-donation だけでなく、 $\text{C}\equiv\text{N}$  結合に局在した分子軌道(HOMO9~12)と表面の間の相互作用(donation)

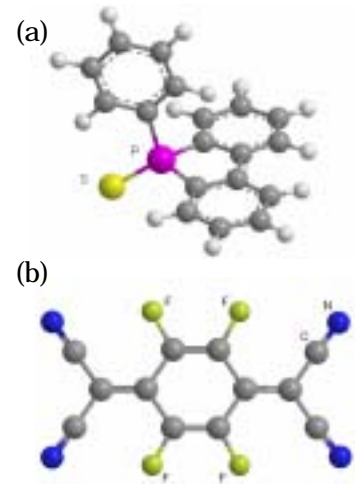


Fig.1 (a) DBP-S と (b) F4-TCNQ 分子模型図

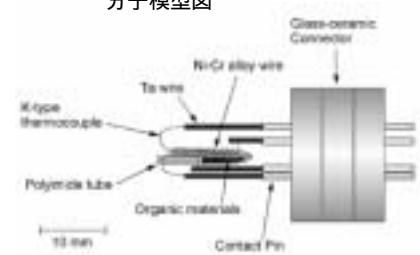


Fig.2 蒸着源模型図

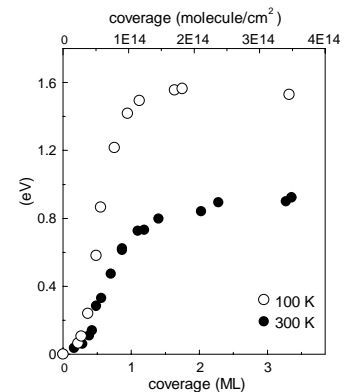


Fig.3 F4-TCNQ/Cu(100)の仕事関数変化

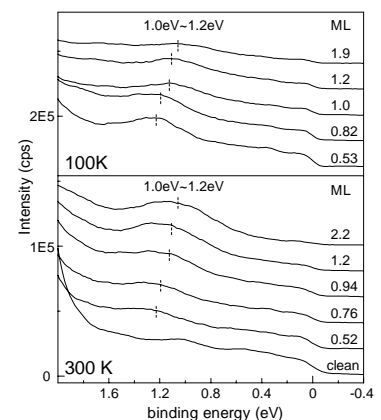


Fig.4 F4-TCNQ/Cu(100)の UPS スペクトル

が起こっており、この2つの相互作用によって C≡N 結合が弱められていると考えられる。一方、90 Kの蒸着では back-donation は起きているが donation は起こっておらず、C≡N 結合のソフト化が室温蒸着のそれと比べて少ない。このため、 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  の  $b_{2u}$  モードの振動数に違いが出たと考えられる。低温での back-donation のみによる吸着状態は電荷移動状態(charge-transfer state)と、室温での back-donation と donation の2つの相互作用による吸着状態を再混成状態(rehybridized state)と呼ぶことができる。室温吸着で起こる donation は C≡N 結合に局在した分子軌道(HOMO9~12)の占有率の低下を引き起こし、表面双極子の減少を引き起こす。よって低温と室温で観測された仕事関数変化の違いは donation が起きている再混成状態と起っていない電荷移動状態の違いとして理解できる。

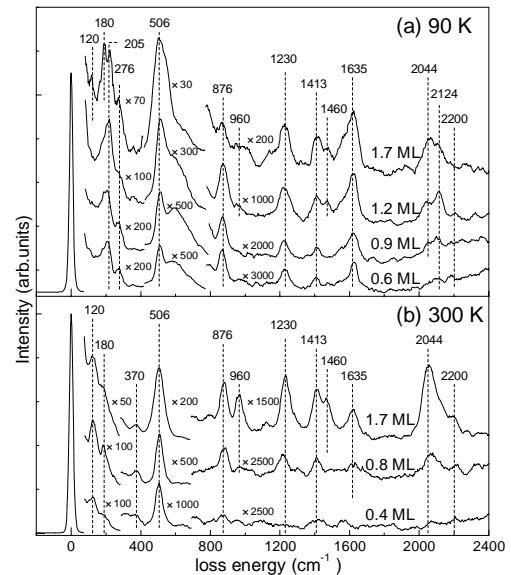


Fig.5 F4-TCNQ/Cu(100)のHREELSスペクトル

(2)DBP-S/Cu(100)の吸着と配向変化 [本論分 第6章]

Fig.6の白丸(○)はDBP-Sの室温蒸着での仕事関数変化をプロットしたものである。  $4.4 \times 10^{13}$  molecules/cm<sup>2</sup> 以下の領域では仕事関数は被覆率の上昇と共に単調に減少するのに対して、  $4.4 \times 10^{13}$  molecules/cm<sup>2</sup> 以上の領域では被覆率の上昇と共に増加することがわかった。ここから1層目の完成は  $4.4 \times 10^{13}$  molecules/cm<sup>2</sup> とした。Fig.3の赤印(●、▲、■)は室温蒸着後(○、●、▲、■)、120 に加熱した表面の仕事関数である。1ML以下の表面を加熱しても仕事関数の変化は観測されなかったが、室温で~1.5ML蒸着した表面を加熱すると1MLの室温蒸着面より仕事関数が高くなることが観測された。

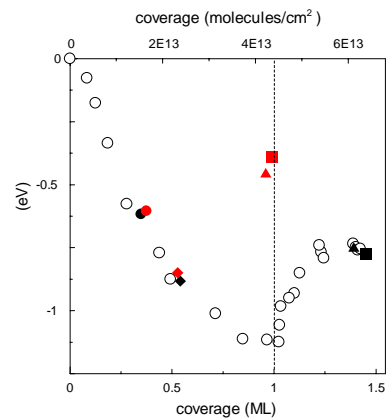


Fig.6 DBP-S/Cu(100)の仕事関数変化

この仕事関数変化の起源を調べるため、LEED および XPS の測定を行った。Fig.4は1ML蒸着後、120 に加熱した表面のLEEDである。観測されたスポットは  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ 再構成表面に対応する。過去の研究から S/Cu(100)の系でこの再構成が報告されているので、120 加熱後の表面では局所的な S/Cu(100)-  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ 再構成が起きていると考えられる。室温蒸着面や、0.5ML蒸着後、120 に加熱した表面ではこのスポットが観測されないことから、この再構成は高被覆率の表面を加熱することによってのみ起こることがわかった。よって、~1.5MLの表面を120 に加熱した時に観測される仕事関数の上昇は局所的な S/Cu(100)-  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ 再構成によるものと考えられる。Fig.5は室温蒸着面と1.2ML蒸着後の加熱変化についての S 2p のXPSスペクトルである。Fig.5(a)では161.3~161.4eVと161.7eVに2つのピークが観測された。過去の研究ではCu(100)表面での原子状Sは161.1~161.5eVに現れることから、これらのピークはP=S二重結合が解離し、表面に吸着したS原子に由来する[6]。被覆率が上昇するにつれ、161.7eVのピークが増えてくることから、このピークはPを含む分子フラグメントの周辺にあるS原子であると考えられる。また、分子由来のSは1.2MLで162.3eVに観測された。Fig.5(b)では加熱していくにつれ161.3eVのピーク

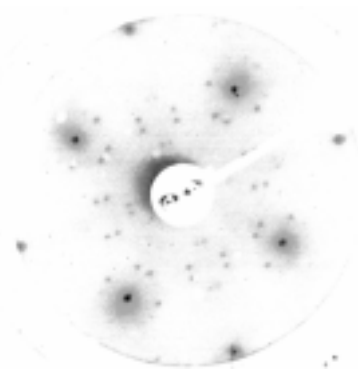


Fig.7 LEED像(1ML室温蒸着した後、120 に加熱)

によってのみ起こることがわかった。よって、~1.5MLの表面を120 に加熱した時に観測される仕事関数の上昇は局所的な S/Cu(100)-  $(\sqrt{17} \times \sqrt{17})R14^\circ$ 再構成によるものと考えられる。Fig.5は室温蒸着面と1.2ML蒸着後の加熱変化についての S 2p のXPSスペクトルである。Fig.5(a)では161.3~161.4eVと161.7eVに2つのピークが観測された。過去の研究ではCu(100)表面での原子状Sは161.1~161.5eVに現れることから、これらのピークはP=S二重結合が解離し、表面に吸着したS原子に由来する[6]。被覆率が上昇するにつれ、161.7eVのピークが増えてくることから、このピークはPを含む分子フラグメントの周辺にあるS原子であると考えられる。また、分子由来のSは1.2MLで162.3eVに観測された。Fig.5(b)では加熱していくにつれ161.3eVのピーク

が消失し、新たに 162.5eV と 163.6eV にピークが現れた。161.3eV のピークの消失は拡散により孤立 S 原子が無くなったことに対応する。新たな 2 つのピークは LEED との対比から局所的な ( $\sqrt{17} \times \sqrt{17}$ )R14°再構成内の S 原子と帰属された。過去に報告された S/Cu(100)-p(2×2)再構成表面との比較から 162.5eV と 163.6eV のピークは表面の four-fold hollow site に吸着した S 原子と最表面の Cu 原子の位置に押し込まれた S 原子にそれぞれ帰属される[7]。次に XPS と相補的な HREELS スペクトルとの比較を行った。Fig.6 は室温蒸着面及び 120 ° に加熱後の表面の HREELS スペクトルである。1.0ML 蒸着後、3031 $\text{cm}^{-1}$  に C-H 伸縮振動が観測される。加熱した表面ではそのピークは強度が弱くなり、739 $\text{cm}^{-1}$  の C-H 面外変角振動強度が増加していることがわかる。

以上のことから、120 ° に加熱すると P を含む分子フラグメント内部でフェニル基の表面垂直から表面並行方向への配向変化が起こっていると考えられる。

#### まとめ

本研究では HREELS、STM、XPS、UPS という表面解析手法を用い、Cu(100)表面における F4-TCNQ と DBP-S の吸着構造と電子状態を研究した。F4-TCNQ/Cu(100)では、仕事関数変化から低温蒸着では室温蒸着より大きな表面双極子を持つ。UPS からどちらの蒸着温度でも back-donation は起こっており、占有された LUMO のエネルギーレベルは蒸着温度に依存しないことがわかった。一方、HREELS では室温蒸着と低温蒸着で  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  の  $b_{2u}$  モードはそれぞれ 2044 $\text{cm}^{-1}$  と 2124 $\text{cm}^{-1}$  に観測された。室温では  $\text{C}\equiv\text{N}$  と Cu が相互作用し局所的に再混成が起きる。つまり、donation の有無によって  $\text{C}\equiv\text{N}$  結合のソフト化に差が出るためである。これらの実験結果から低温および室温での吸着状態はそれぞれ電荷移動状態、再混成状態であることを明らかにした。DBP-S/Cu(100)では、仕事関数が 1 層目では単調減少し、2 層目では上昇することがわかった。また、多層膜の表面を加熱すると 1ML の室温蒸着面より仕事関数が増加することがわかった。これは局所的な S/Cu(100)-( $\sqrt{17} \times \sqrt{17}$ )R14°再構成表面が形成されるためである。

[投稿論文]

・ [Tetsuo Katayama](#), Daiichiro Sekiba, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, Fumio Komori, and Jun Yoshinobu, “Adsorption States and Dissociation Processes of Oxygen Molecules on Cu(100) at Low Temperature” J. Phys. Chem. C **111**, 15059 - 15063, (2007).

・ Jun Yoshinobu, Kozo Mukai, and [Tetsuo Katayama](#), “A miniature effusion cell for the vacuum deposition of organic solids with low vapor pressures in surface science studies” Rev. Sci. Instrum. **79**, 076107-1 - 076107-2, (2008).

[参考文献]

[1] W. Chen et al., Prog. Surf. Sci. **84**, 279 (2009). [2] S. Braun et al., Adv. Mater. **21**, 1450 (2009). [3] L. Romaner et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 256801 (2007). [4] H. C. Su et al., J. Am. Chem. Soc. **128**, 983 (2006). [5] G. M. Rangler et al., Phys. Rev. B **79**, 165306 (2009). [6] Y. -H. Lai et al., J. Phys. Chem. B **106**, 5438 (2002). [7] M. L. Colaianni et al., Phys. Rev. B **50**, 8798 (1994).

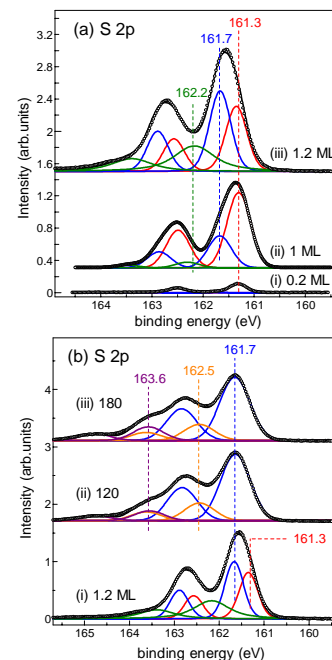


Fig.8 (a) 室温蒸着面の S 2p の XPS スペクトル (b) 1.2ML 蒸着後、加熱した表面の S 2p の XPS スペクトル

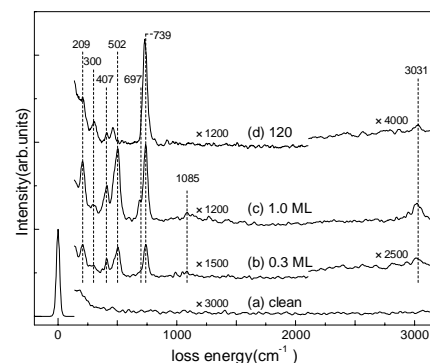


Fig.9 DBP-S/Cu(100)の HREELS スペクトル (a - c) 室温蒸着面、(d) 120 ° 加熱

