

分子レベル構造制御による Au(111) 上 DNTT 単分子膜の電子状態変調

Modification of Electronic State of DNTT Monolayer on Au(111) Surface
via Verifying the Molecular Orientation○長谷川友里¹, 細貝拓也², 若山裕³, K. R. Koswattage⁴, 山田洋一¹, 佐々木正洋¹
(筑波大数理¹, 産総研², 物材機構 WPI-MANA³, 千葉大先進⁴)○Y. Hasegawa¹, T. Hosokai², Y. Wakayama³, K. R. Koswattage⁴, Y. Yamada¹, M. Sasaki¹
(Univ. of Tsukuba¹, AIST², NIMS WPI-MANA³, Chiba Univ.⁴)

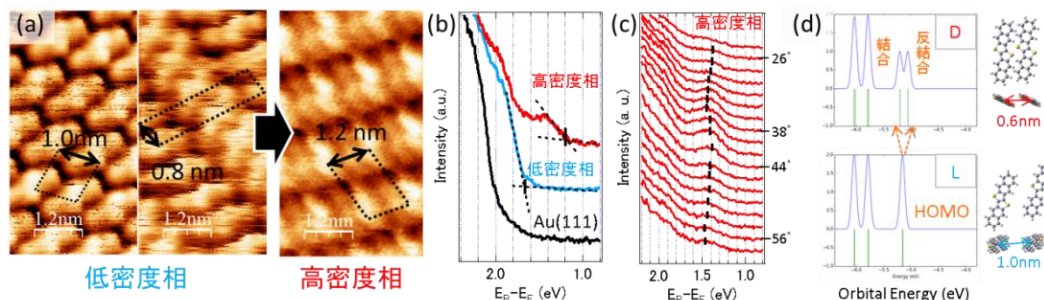
E-mail: yurihase.2121@gmail.com

諸言 高性能有機トランジスタ材料の開発に向け、ルブレナや Picene、DNTT などの、分子間力が強く結晶性が良好である、新奇な有機半導体低分子が注目を集めている。近年、これらの材料の単結晶薄膜において、キャリア輸送特性が非晶質 Si を超えることなどが報告され始めた。このような材料の電子物性は分子の集合構造と強く関連するため、構造の制御による顕著な電子状態の変調が期待できる。我々はこれまでに、Au(111)上の DNTT や Picene 単分子膜が、その密度によって異なる構造を形成することを見出した。そこで本研究では、このような単分子層の分子レベルの構造制御に伴う、電子状態変化の計測と理論計算を試みたので、報告する。

実験方法 実験は全て、超高真空中、室温において行った。基板には不活性な Au(111)表面を用いた。DNTT や Picene 単分子膜は、K-cell を用いて真空蒸着法により作製した。蒸着量の制御には水晶振動子を用いた。単分子膜の構造と電子状態は走査トンネル顕微鏡 (STM) と光電子分光法 (UPS) を用いて計測した。UPS 計測には分子科学研究所 UVSOR の BL-2B を利用した。

結果と考察 Au(111)上 DNTT 単分子膜の STM 像を図(a)に示す。低密度相では face-on 吸着であり、分子間距離が約 0.8 および 1.0nm である単量体ドメインが見られた。一方、高密度相では分子間距離が約 0.6nm の二量体を形成し、バルク結晶中の分子配列に類似した構造をとる。Picene 単分子膜でも同様の構造変化がみられたため、これは分子間力の強い系に特徴的な現象であることが示唆された。

次に、DNTT 単分子膜の UPS 計測を行った。図(b)に示すように、構造変化に伴い HOMO の状態が大きく変化していることがわかった。ここでは、高密度相の HOMO の立ち上がり、低密度相よりも低束縛エネルギー側へ約 0.5eV シフトしている。一方、高密度相の角度分解光電子分光 (ARUPS) を測定したところ、数十 meV 程度ではあるが、HOMO のピーク位置に角度依存性が観測された (図 c)。密度汎関数法 (DFT) を用いて、低密度相と高密度相のモデル構造 L と D の電子状態を計算したところ、モデル D では HOMO が分裂し、結合および反結合軌道を形成していることがわかった (図 d)。このとき、結合軌道の波動関数が、分子間で結合されていることが分かった。したがって、高密度相において観察された HOMO の角度依存性は、分裂後の結合軌道側の HOMO の分散である可能性が示唆された。以上の結果から、分子レベルでの構造制御により、フロンティア軌道の重なりを変えることで、電子状態を大きく変調させることが可能であることが示された。



図(a, b) Au(111)上 DNTT 単分子膜の構造と電子状態の変化, (c) 高密度相の ARUPS スペクトル, (d)密度汎関数法による、モデル構造 D および L の電子状態