Coronene 単分子層へのアルカリ金属吸着[†]

遠藤めぐみ・矢野雅大・長谷川友里・岡田遼介・山田洋一・佐々木正洋

筑波大学数理物質科学研究科 ☎ 305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

(2013 年 3 月 13 日受付; 2013 年 4 月 21 日掲載決定)

Alkali-Metal Adsorption on the Monolayer of Coronene

Megumi ENDO, Masahiro YANO, Yuri HASEGAWA, Ryosuke OKADA, Yoichi YAMADA and Masahiro SASAKI

Institute of pure and applied sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

(Received March 13, 2013 ; Accepted April 21, 2013)

Potassium adsorption on the coronene monolayer has been investigated as a model of the alkali-metal doping of the organic superconductors. It was found that the coronene monolayer underwent a structural rearrangement upon K adsorption. Upon the rearrangement, significant chemical shift of the core levels of coronene was seen, indicating the strong interaction between K and coronene accompanied with charge transfer from K to coronene.

KEYWORDS : coronene, alkali, superconductivity, stm

1. は じ め に

Coronene ($C_{24}H_{12}$) はベンゼン環が環状に連なったシンプルな構造の平面環状芳香族分子である。Coronene はナノグラフェンともよばれ、グラフェンナノリボン等のグラフェンナノ構造創製のビルディングブロックとしての利用¹⁾や、coronene 単体を分子デバイスとして利用すること²⁾などが注目されている。我々は、固体表面上において coronene 分子の自己組織化構造の創製や、その電子状態改質を目指した基礎研究を行っている。近年、coronene を含む数種類の芳香族分子がアルカリ金属をドーピングすることで超伝導となることが久保園らのグループにより報告された³⁻⁵⁾。アルカリドーピングした芳香族結晶の詳細な構造は未解明であるが、第一原理計算により、芳香族分子間にアルカリ原子がインターカレートした構造が安定であることが示されており⁶⁻⁸⁾、金属インターカレート有機芳香族超伝導体とよばれている。現在までに報告された最高の転移温度は K ドーピングの dibenzopentacene で 33 K と、比較的高い⁹⁾。いずれの分子も主

に K ドーピングでの超伝導化が報告されており、最適なドーピング量は 1 分子当たり K3 原子とされている^{3,4,9)}。

これまでに複数のグループにより、金属インターカレート有機芳香族超伝導体の電子状態に関する研究がなされてきた¹⁰⁻²⁰⁾。電子状態の研究は主に単分子層や数分子層の薄膜をモデルとして行われている。現在までに報告されている結果はそれぞれ異なっており、未だコンセンサスは得られていない。久保園らのグループは、picene 多分子層の系において K ドーピングによる分子膜のフェルミ準位の状態密度の顕著な増加を観察しており、系が金属化することを示した¹⁵⁾。一方他グループの picene と coronene の多分子層の光電子分光計測では、いずれもフェルミ準位の状態密度は変化せず、系は絶縁体であるとしており¹⁶⁻¹⁸⁾、ドーピング相の基底状態の電子状態は未だ決着されていない。これは各グループが用いている薄膜試料のばらつきによるものである可能性がある。一方で、金属インターカレート有機芳香族超伝導体の構造に関しては特に報告例が少ない。これは金属インターカレート有機芳香族超伝導体にかぎらず、有機物への異種元素ドーピング効果の構造的な理解は黎明段階にあるといえる。我々は金属元素と分子との反応を分子スケールで直接観察することにより、有機分子への金属ドーピングのメカニズムを研究している。本研究では、coronene

[†] 第 32 回表面科学学術講演会 (2012 年 11 月 20 日~22 日) にて発表

E-mail : s1320346@u.tsukuba.ac.jp

へのアルカリドーピング効果を基礎的に理解するため、coronene の単分子層を作製し、アルカリ元素を供給したときの微視的構造と電子状態の変化を調べた²¹⁾。ここで、超伝導の観点からは、バルクの現象である超伝導の発現メカニズムの研究のために単分子層を対象とすることは必ずしも最適ではないことには注意が必要である。しかし、よく定義された単分子層を用いた系統的な研究は、バルクの構造や電子状態変調を解明する足がかりを与えるものと期待できる。今回は金属基板の影響をできるだけ少なくするため、分子との相互作用の弱い Au(111) や HOPG を基板として用いた。また coronene 多分子層に対しても同様の実験を行い、基板の効果を検証している。

2. 実験

本稿では At(111), Cu(111) および Pt(111) 単結晶基板上の coronene 単分子層に注目する。Coronene 分子は Sigma-Aldrich 社製 (純度 99%) の粉末を使用し、自作の k-cell により昇華させ、単分子層を得た。分子の昇華量は水晶振動子によりモニターし、蒸着時の各基板の温度は室温とした。作製した単分子層上にさらに K を蒸着することでドーピングを行った。K の蒸着には、SAES Getters 社製の K ディスペンサを用いた。この際も基板温度は室温とし、蒸着量は水晶振動子によりモニターした。

単分子層の構造計測は走査トンネル顕微鏡 (STM) と低速電子線回折 (LEED) により行った。計測は室温で行っている。また、単分子層の電子状態計測は、光電子分光計測により行った。実験は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL-13A で行った。アナライザーは Scienta 社製の SES200 半球型電子分光器を使用した。内殻軌道の測定は $h\nu = 340$ eV の入射光を用いて行った。また、試料の仕事関数計測には高結合エネルギーカットオフを計測した。このとき試料に -9.9 eV のバイアス電圧を印加し、入射光のエネルギーは 30 eV を用いた。

3. 実験結果

3.1 金属基板上 coronene 単分子層の構造

まず、coronene との相互作用が異なると考えられる Au(111), Cu(111) および Pt(111) の各基板上での coronene 単分子層の構造を調べた。Fig. 1 に各基板上の coronene 単分子層の STM 像を示す。Au(111) 基板上では、低被覆率時において、室温条件下で coronene は Au(111) のテラスを拡散しており、STM で観測できない。一方、被覆率を上昇させ、単分子層が形成される

Fig. 1. (color online). 20 nm $\times$ 20 nm-STM images of the coronene monolayers on (a) Au(111), (b) Cu(111) and (c) Pt(111) observed with (a) $V_{\text{sample}} = -1.0$ V, $I_t = 0.2$ nA, (b) $V_{\text{sample}} = -3.0$ V, $I_t = 0.1$ nA, and (c) $V_{\text{sample}} = +1.1$ V, $I_t = 0.3$ nA.

と、Fig. 1 (a) に示すように、安定でよくオーダーした単分子層が観察される。単分子層の構造はヘキサゴナルであり、分子間距離は約 1.2 nm である。LEED 計測によると単分子層の構造は 4×4 構造であることがわかった。STM 計測によると、coronene 単分子層は基板のステップを覆うように吸着しており、ステップの上下で分子の配向が変化しないことがわかる。また、Fig. 1 (a) に点線で示すように Au(111) の表面再構成による凹凸を反映したコントラストが確認できる。すなわち、Au(111) 上の coronene 単分子層は Au(111) のステップや表面再構成に乱されることなく、均一な単一ドメインを形成しており、基板の影響の比較的少ない単分子層であることが予想される。一方、STM 像から coronene は基板に対してほぼ水平に吸着しているものと考えられるが、これは coronene 面内の π 軌道と Au(111) 表面との相互作用を反映しており、基板の影響が完全に無視できる系でないことには注意が必要である。

一方、coronene との相互作用がより強いと考えられる Cu(111) や Pt(111) 上では coronene 単分子層は基板の影響をより顕著に反映するようになる。Cu(111) 上の coronene 単分子層では、分子は Au(111) 表面と同様にヘキサゴナルに配列するものの、単分子層は基板のステップで分断され、ステップを境にして配向方向の異なるドメインを形成し、マルチドメイン構造となる。また、

Pt(111)上では coronene 分子の拡散が抑制されており, coronene 単分子層は長距離秩序をもたないことがわかった。

以上の結果により, Au(111)表面上の coronene 単分子層は基板の影響が比較的少なく, 異種元素ドーピング効果を議論するためには良い系であることがわかった。

3.2 Au(111)上 coronene 単分子膜への K 蒸着

次に Au(111)上の coronene 単分子層へ徐々に K を蒸着することで, 単分子層の構造変化を調べた。Fig. 2 (a) に coronene 一分子に対して約 0.7 個の K を蒸着した単分子層の STM 像を示す。Coronene 単分子層の場合とは異なり, 異なる構造を示す二種類のドメイン A, B が混在していることがわかる。これらのドメイン間の見かけの高さの差は約 0.5 Å であるため, 同じテラス上に形成されているドメインであると考えられる。ドメイン A においては coronene は分子間距離約 1.2 nm でヘキサゴナルに配列しており, K ドーピングの影響を受けていない coronene 単分子層であると考えられる。一方, ドメイン B では coronene は周期約 0.8 nm の四辺形の格子を示している。さらにこの領域では吸着物が観測され, また STM 計測が不安定であった。このような領域は K の蒸着量とともに増加してゆくため, K 吸着がおこった領域 (ドーピング領域) であると考えられる。K 供給量を増加させると, 最終的には分子層全体がドーピング領域となることがわかった。このときの K の供給量は coronene 一分子当たり K 約 2.5 原子であり, 超伝導がおこるとされている K ドーピング量に近いものである。

Fig. 2 (b) にドーピング領域の拡大図を示す。ドーピング前の単分子層とは異なり, 分子は楕円形のコントラストを示し, ユニットセルは四辺形に変化していることがわかった。Coronene のコントラストが楕円を示したことは, 分子の吸着構造が平面吸着から変化したためであると考えられる。ここでは結果は示さないが, ドーピングした単分子層の XAFS 計測を行ったところ, 分子配向が明らかに平面吸着から変化していることがわかった。このため, この構造では分子が平面吸着から upright に近い吸着形態に変化したものと考えられる。

ここで, ドーピング領域の STM コントラストはバルク coronene 結晶の ab 面に見られるヘリングボーン構造⁷⁾に類似しているといえる。青木らのグループの第一原理計算によると, K 原子が picene や coronene 結晶の ab 面の分子間にインターカレートした構造が安定であることが示されている⁶⁻⁸⁾。本実験の STM 像からは K 原子の位置の同定はできなかったが, K が coronene の分子の平面間にインターカレートし, 分子間をつなぐことでバルクに近い upright 型の吸着構造を安定化させていること

Fig. 2. (color online). (a) 20 nm × 20 nm-STM image of the partially K-doped coronene monolayer on Au(111), showing six-fold and two-fold regions. Bias voltage and tunneling current are : $V_{\text{sample}} = -2.0$ V, $I_t = 0.1$ nA. (b) Enlarged STM image (6.4 nm × 6.4 nm) of the two-fold region, measured with $V_{\text{sample}} = -1.4$ V and $I_t = 0.1$ nA.

が予想される。さらに, Fig. 2 (b) によればドーピング領域においても点線で示すように Au(111)表面の再構成構造による凹凸を反映したコントラストが現れている。このことは, K が coronene 分子に吸着しており, Au(111)表面に影響を与えていないことを間接的に示唆する²²⁾。すなわち, ドーピング領域の単分子層も基板から十分デカップルされていると考えることができる。さらに基板の効果を検証するため, HOPG 上の coronene 単分子層や多分子層に関して同様の K 吸着実験を行ったが, やはり同様の構造が形成されることがわかった。このように K ドーピングにより誘起される coronene 単分子層の再構成構造には, 基板の影響は少なく, 両者の再安定構造に近いものであるといえる。ここでドーピング領域において結晶性のよい構造が形成されたことは, coronene と K 間に比較的強い相互作用が働いており, 電荷移動錯体のような複合体構造が形成されている可能性を示唆する。

次に, coronene 単分子層への K ドーピングに伴う電子状態の変化を光電子分光により計測した。Fig. 3 (a) に coronene の C1s スペクトルの変化を示す。まず単分子層の C1s スペクトルには 284.3 eV と 284.7 eV にピークを持つ二成分が存在することが確認された。これは純粋な分子状態の炭素と, 表面と相互作用している炭素の存在に起因するものであると考えられるが, 詳細な同定はできていない。

単分子層に K を少量ドーピングしたところ単分子層由来の C1s のピークのうち 284.7 eV の成分の強度が顕著に減少し, 285.6 eV 付近に約 0.9 eV 化学シフトした成分が現れた。さらに K ドーピング量を増やしていくと, 化学シフトした成分の強度が増大してゆき, coronene 1 分子に対しての K ドーピング量が約 3 原子となった時点ですべての C1s は化学シフトした。このように, K ドーピングに

Fig. 3. (color online). (a) C1s core level photoemission spectra of coronene ML as a function of potassium content x . (b) K2p core level photoemission spectra.

より coronene の C1s のピークが徐々にシフトするのではなく、coronene 固有の成分と化学シフトした成分の二状態の比が変化してゆくことがわかった。これは STM で見られたドーピング領域が徐々に増大してゆく変化に対応するものと考えられる。すなわち、今回調べたドーピング量において K ドーピングされた領域の構造は一種類のみであり、285.6 eV のピークはドーピング領域の分子に由来するものであると考えられる。C1s の高結合エネルギー側への移動は、K から coronene へ電荷移動がおき、coronene のフェルミ準位が上昇した結果であると解釈することができる^{23, 24}。

一方、Fig. 3 (b) に示す K2p のピークもドーピング量の増加に伴うシフトが観察された。さらに、高結合エネルギーカットオフから求めた仕事関数変化 (Fig. 4) においても、K ドーピングに伴い仕事関数は 1.1 eV 程度の顕著な減少を示すことがわかった。これらの観察結果は K と coronene 間に電荷移動を伴う顕著な相互作用が存在し、K ドーピングにより coronene 単分子層の電子状態が変調されていることを示唆する。これらの変化は、多分子層においても同様であった。

これらの実験結果から、STM で観察されたドーピング領域の分子の構造再構成の駆動力は、K と coronene 間の電荷移動を伴う強い相互作用に起因するものであると考えられる。このような構造の形成は本実験の範囲内では基板によらなかったため、この構造は K と coronene の複合体の安定構造であることが示唆される。このため、今回の観察結果はバルク coronene のドーピングにおいても重要となる知見であると考えられる。

Fig. 4. (color online). Work function of K_x coronene on Au(111).

4. ま と め

本研究では、K ドーピングした coronene 結晶構造および電子状態の変化を詳細に解明するため、Au(111)上の基板から比較的隔離された coronene 単分子層に対してアルカリ金属を蒸着した際の単分子層の構造および電子状態の変化を STM および XPS を用いて計測した。

Au(111)基板上で coronene は広いヘキサゴナルな単一ドメインを形成するが、K 吸着に伴い単分子層は四辺形の単位格子の構造に再構成することがわかった。この構造は理論計算で予想されている K ドーピング coronene の安定構造に近い。XPS 計測では、この再構成に伴い、仕事関数の減少と C1s 軌道の顕著なシフトが確認され、coronene 分子の電子状態が大きく変化していることがわかった。同時に K の内殻軌道にもシフトが確認され、K と coronene 間には電荷移動を伴う強い相互作用が存在することが示唆された。これが coronene 分子の再配列の駆動力になっていると考えられ、両者は電荷移動錯体のような複合体を形成したものと予想される。このような分子層の構造変化は単分子層に限らず見られたため、基板表面の影響は少ないものと予想される。このようなアルカリ誘起の分子層の構造転位は超伝導の発現と密接に関連しているだけでなく、有機分子層のドーピングにおいて一般的に重要となるものであるといえる。

謝 辞

Photon Factory の BL-13A における実験は放射光共同利用実験審査委員会 (PF-PAC) の承認の下行われました (課題番号 2012G756)。放射光 XPS 測定で協力頂いた高エネルギー加速器研究機構の間瀬一彦准教授に感謝いたします。また、岡山大学理学部附属界面科学研究施設粉体物性学研究分野の久保園芳博教授ならびに東京大学理学系研究科の青木秀夫教授には本研究のご支援を頂くとともに、貴重なご議論を頂き、心より感謝いたします。

ます。

文 献

- 1) J. Martínez-Blanco, A. Mascaraque, Y.S. Dedkov and K. Horn : *Langmuir* **28**, 3840 (2012).
- 2) I. Diez-Perez, Z. Li, J. Hihath, J. Li, C. Zhang, X. Yang, L. Zang, Y. Dai, X. Feng, K. Muellen and N. Tao : *Nat. Commun.* **1**, 31 (2010).
- 3) Y. Kubozono, H. Mitamura, X. Lee, X. He, Y. Yamanari, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Kaji, R. Eguchi, K. Akaike, T. Kambe, H. Okamoto, A. Fujiwara, T. Kato, T. Kosugi and H. Aoki : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16476 (2011).
- 4) R. Mitsunashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda, H. Okamoto, A. Fujiwara, M. Yamaji, N. Kawasaki, Y. Maniwa and Y. Kubozono : *Nature* **464**, 76 (2010).
- 5) K. Teranishi, X. He, Y. Sakai, M. Izumi, H. Goto, R. Eguchi, Y. Takabayashi, T. Kambe and Y. Kubozono : *Phys. Rev. B* **87**, 060505 (2013).
- 6) T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita and H. Aoki : *J. Phys. Soc. Jpn* **78**, 113704 (2009).
- 7) T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita and H. Aoki : *Phys. Rev. B* **84**, 020507 (2011).
- 8) T. Kosugi, T. Miyake, S. Ishibashi, R. Arita and H. Aoki : *Phys. Rev. B* **84**, 214506 (2011).
- 9) M. Xue, T. Cao, D. Wang, Y. Wu, H. Yang, X. Dong, J. He, F. Li and G.F. Chen : *Sci Rep.* **2**, 389 (2012).
- 10) G. Giovannetti and M. Capone : *Phys. Rev. B* **83**, 134508 (2011).
- 11) M. Casula, M. Calandra, G. Profeta and F. Mauri : *Phys. Rev. Lett.* **107**, 137006 (2011).
- 12) M. Casula, M. Calandra and F. Mauri : *Phys. Rev. B* **86**, 075445 (2012).
- 13) Y. Nomura, K. Nakamura and R. Arita : *Phys. Rev. B* **85**, 155452 (2012).
- 14) T. Kato, T. Kambe and Y. Kubozono : *Phys. Rev. Lett.* **107**, 077001 (2011).
- 15) H. Okazaki, T. Wakita, T. Muro, Y. Kaji, X. Lee, H. Mitamura, N. Kawasaki, Y. Kubozono, Y. Yamanari, T. Kambe, T. Kato, M. Hirai, Y. Muraoka and T. Yokoya : *Phys. Rev. B* **82**, 195114 (2010).
- 16) A. Ruff, M. Sing, R. Claessen, H. Lee, M. Tomic', H.O. Jeschke and R. Valentí : *arXiv* : 1210. 4065 (2012).
- 17) B. Mahns, F. Roth and M. Knupfer : *The Journal of Chemical Physics* **136**, 134503 (2012).
- 18) M. Caputo, G. Di Santo, P. Parisse, L. Petaccia, L. Floreano, A. Verdini, M. Panighel, C. Struzzi, B. Taleatu, C. Lal and A. Goldoni : *J. Phys. Chem. C* **116**, 19902 (2012).
- 19) H. Yamane and N. Kosugi : *AIP Advances* **2**, 042114 (2012).
- 20) F. Roth, J. Bauer, B. Mahns, B. Büchner and M. Knupfer : *Phys. Rev. B* **85**, 014513 (2012).
- 21) M. Yano, M. Endo, Y. Hasegawa, R. Okada, Y. Yamada, M. Sasaki, T. Umbach and K. Franke : *submitted*.
- 22) L. Padilla-Campos and A. Toro-Labbé : *The Journal of Chemical Physics* **108**, 6458 (1998).
- 23) P.J. Benning et al. : *Phys. Rev. B* **45**, 6899 (1992).
- 24) T. Schwieger, H. Peisert, M. Knupfer, M.S. Golden and J. Fink : *Phys. Rev. B* **63**, 165104 (2001).