

孤立吸着フタロシアニンの電子状態—金属・絶縁体・有機半導体表面において—

物質系専攻 47-116009 今井 みやび

指導教員：川合 眞紀（教授）

キーワード：フタロシアニン、電子状態、孤立分子、分子-基板間相互作用

1. 研究背景、目的

電子デバイスは微細化・集積化により価格性能比を躍進させてきたが、将来的に微細化の限界が訪れる。更なる微細デバイス実現のために提案されたのが分子デバイスである。これは電子素子として少数の分子を用いるナノスケールのデバイスである。分子デバイスの実現によりさらなる高集積化とコスト減が期待される。それは、分子デバイスには規定された分子が用いられ、その分子は大量に合成できるため、性能のばらつきを抑えてデバイスの量産ができると期待されるからである¹。分子デバイス実現のため吸着状態ごとに単一分子の電子状態を明らかにすることは極めて重要である。デバイス構造では金属や絶縁体、異種有機物との接触は不可欠であり、これらとの接触により生ずる相互作用は、分子の電子状態を変化させるためである²。

デバイス応用可能な分子としてはフタロシアニンが有望である³。この分子は半導体特性・光学的特性・磁性などデバイス特性に優れている上、熱・光に安定である。さらに、様々な金属を収容し錯体化することで物性を変化させられる。このように数多くの特長のため、フタロシアニンは太陽電池やトランジスタをはじめ、様々なデバイスに応用されている³。

基板に吸着した状態での単分子の電子状態測定は走査トンネル顕微鏡(STM)の発明により初めて可能となった。STMを用いれば分子の吸着構造を直接観察しながら分子の電子状態を観測することや、状態密度の空間的な広がりを直接観察できる。本研究ではSTMにより金、NaCl絶縁薄膜、フラーレン(C₆₀)単分子膜に吸着した無金属フタロシアニン(H₂Pc、図1)の電子状態を観測し、基板との相互作用について議論した。

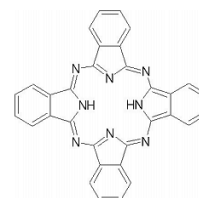
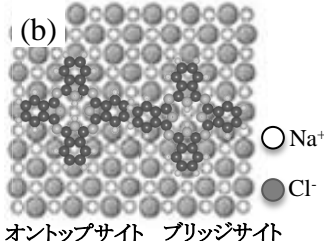
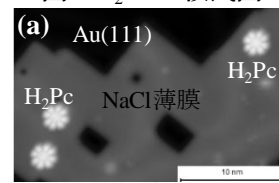
2. 実験

実験は、極低温・超高真空下にてSTMを用いて行った(7.0×10⁻¹¹ Torr, 4.7 K)。また、本研究では3種類の表面(Au(111)、NaCl絶縁薄膜、C₆₀単分子膜)上に吸着したH₂Pc単分子を試料として用いた。NaCl絶縁薄膜、及びC₆₀薄膜は、室温のAu(111)清浄表面に真空蒸着することにより作成した。その後、H₂Pcを室温のAu(111)基板、及び極低温(10 K)のNaCl/Au(111)、C₆₀/Au(111)基板に真空蒸着した。電子状態の観測にはトンネル分光法(STS)とdI/dV mapを用いた。dI/dV mapはconstant height modeで観察した。

3. 結果と考察

I. H₂Pc/NaCl/Au(111)の吸着構造、及び電子状態

Au(111)清浄表面にNaClを蒸着したところ、厚さ2、3 monolayer (ML)の矩形アイランドが多数形成された。STM像から確認されたClは正方格子を形成しており、最隣接Cl間距離は約3.9 ÅとNaCl単結晶内の隣り合う同種イオン間距離3.98 Åに相当する値を示した。そのため、NaCl薄膜では(100)面が現れていると考えられる⁴。H₂Pc蒸着後のSTM像を図2(a)に示す。H₂Pcは孤立分子として、分子の中心軸がNaCl膜端と平行になる角度で吸着した。また、Cl格子を観察できるSTM像から

図1 H₂Pcの模式図図2(a) H₂Pc/NaClのSTM像
(b)吸着構造の模式図

2種類の吸着サイトを特定した。 Na^+ のオントップサイトと Na^+ と Cl^- 間のブリッジサイトである。以上より決定された吸着構造は図2(b)の通りである。

次に、 $\text{Au}(111)$ 、 $\text{NaCl}(2\text{ML})$ 、 $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(2\text{ML})$ 、及び $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(3\text{ML})$ で測定したSTSスペクトルを図3(a)に示す。まず、 $\text{Au}(111)$ では -0.48 V に表面状態が確認された。 NaCl 、 H_2Pc のSTSで確認された -0.2 V 付近のピークは表面状態由来の界面準位であり、 $\text{NaCl}-\text{Au}(111)$ 間の相互作用によりシフトしたと考えられる⁴。 $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(2\text{ML})$ のスペクトルには $+1.3\text{ V}$ と -1.3 V に、 $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(3\text{ML})$ には $+1.8\text{ V}$ と -1.3 V に H_2Pc 由来のピークが確認された。各ピークの空間分布を観測したところ、占有準位のピークは気相 H_2Pc のHOMO、占有準位のピークはLUMOとLUMO+1の重ね合わせた空間分布にほぼ一致している(図3(b))。そのため、それぞれのピークはHOMOとLUMO、LUMO+1に帰属できる。 $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(2\text{ML})$ と $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(3\text{ML})$ のスペクトルにおいてLUMO側のピーク位置が異なるのは、 $\text{H}_2\text{Pc}-\text{Au}(111)$ 間相互作用の大きさが異なるためである。 $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(2\text{ML})$ のLUMOは $\text{Au}(111)$ の影響をより強く受けて E_F 側にシフトしたものと考えられる。一方、 $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(2\text{ML})$ と $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(3\text{ML})$ の dI/dV 像が等しいことから、2MLの NaCl 薄膜を挟むことで分子軌道の空間分布の変化を十分に抑えられることが分かった。

II. $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Au}(111)$ の吸着構造、及び電子状態

$\text{Au}(111)$ 上に吸着した孤立 H_2Pc のSTM像を図4(a)に示す。 H_2Pc は $\text{Au}(111)$ の表面再構成であるヘリングボーン構造のエルボーサイトに優先的に吸着するが、蒸着量の増加に伴いfccサイトやhcpサイトにも吸着する。吸着角度には中心軸がヘリングボーンと平行なもの 30° 回転したもの 2 種類が存在した。 Au 原子格子が観察できるSTM像より、吸着サイトは Au 原子のオントップサイトであると特定した。 (111) 面の6回対称性とオントップサイト吸着であることを考慮すると、吸着構造は図4(b)に示す1通りに絞ることができる。また、吸着構造は等しいが対称性の異なる2種類の H_2Pc が確認された(図4(c))。その対称性は C_{2v} と C_{1h} である。STM探針から $|V_s| > 0.8\text{ V}$ の電子を注入することで C_{1h} 型は C_{2v} 型に変化することが分かった。両分子の違いは现阶段では明らかでないが、気相 H_2Pc には中心の水素位置により D_{2h} と C_{1h} の対称性をもつ2種類の H_2Pc (trans型とcis型。存在比97:3)⁷が存在するため、1つの可能性として $\text{H}_2\text{Pc}(C_{1h})$ はcis型、 $\text{H}_2\text{Pc}(C_{2v})$ はtrans型だと推測できる。

図5(a)に $\text{Au}(111)$ 、 $\text{H}_2\text{Pc}(C_{2v})$ 、及び $\text{H}_2\text{Pc}(C_{1h})$ にて測定したSTSスペクトルを示す。まず、 $\text{H}_2\text{Pc}(C_{2v})$ では $\text{Au}(111)$ 表面準位(-0.48 V)の他に -0.9 V と $+1.25\text{ V}$ 、 $+1.35\text{ V}$ にピークが確認された。これらのピークはそれぞれHOMO、LUMO、LUMO+1由来だと考えられる。それぞれのピーク位置における dI/dV 像を図5(b)に示す。“HOMO”に対応する -0.8 V ではベンゼン環に状態密度が局在しているものの、“LUMO”と“LUMO+1”が重なる $+1.3\text{ V}$ では分子全体に状態密度が広がり、気相中の分布からより大きく変形している。このことは、 $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}$ の結果からも示唆された通り、HOMOに比べてLUMO、LUMO+1が $\text{Au}(111)$ と強く相互作用していることを示している。気相 H_2Pc では

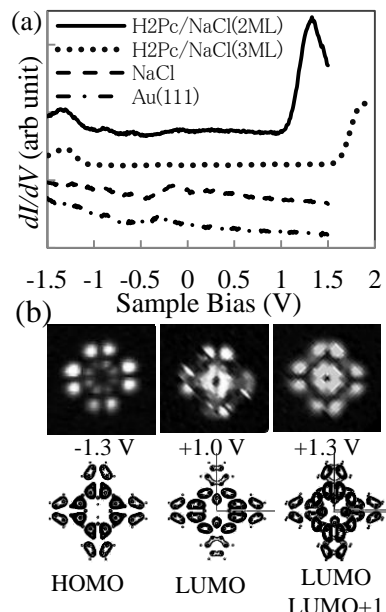


図3 (a) STS スペクトル
(b) $\text{H}_2\text{Pc}/\text{NaCl}(2\text{ML})$ dI/dV 像、
気相 H_2Pc 分子軌道(計算結果)

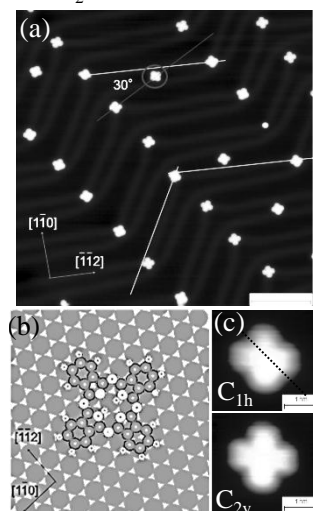


図4 (a) $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Au}(111)$ のSTM像
(b) 吸着構造の模式図
(c) H_2Pc のSTM像
上： $\text{H}_2\text{Pc}(C_{2v})$ 、下： $\text{H}_2\text{Pc}(C_{1h})$

HOMO は炭素 2P 軌道からの寄与が主であるが、LUMO と LUMO+1 は窒素原子軌道からの寄与が大きい。窒素原子は電気陰性度が大きいいため、炭素に比べて電子密度が大きくなる。その結果、Au(111)との相互作用がより大きくなると考えられる。一方、 $H_2Pc(C_{1h})$ のスペクトルでは Au(111)表面準位 (-0.48 V) の他に非占有状態側のみに2つのピーク (1.0 V、0.5 V) が観測され、占有状態側-2.0 V までにピークは確認されなかった。 $H_2Pc(C_{1h})$ の電子状態は気相 H_2Pc からの変化が大きいため、ピークを帰属するには $H_2Pc(C_{1h})$ の起源を明らかにした後、基板を考慮した電子状態を計算する必要がある。しかし、STM 探針を用いて選択的に $H_2Pc(C_{1h})$ を電子状態の異なる $H_2Pc(C_{2v})$ に変換できたことは興味深い。

III. $H_2Pc/C_{60}/Au(111)$ の吸着構造、及び電子状態

Au(111)上に C_{60} を蒸着し 1 ML のアイランドを形成した。その構造は $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R 30^\circ$ である⁵。この基板に H_2Pc を低温蒸着すると、孤立分子の状態では C_{60} 単分子膜に吸着した(図 5(a))。 H_2Pc は C_{60} 分子のオントップサイトに吸着しており、吸着構造は図 5(b)に示す通りである。特定の吸着サイトを持つことから H_2Pc と C_{60} の間には相互作用が存在する。

H_2Pc/C_{60} の STS を図 5(c)に示す。HOMO、LUMO と LUMO+1 に由来するピークが $H_2Pc/NaCl(3ML)$ と同じ 1.8 V と -1.3 V に観測された。そのため、電子状態に対する Au(111)からの影響は小さいと言える。STS では $H_2Pc/NaCl(3ML)$ との大きな違いは確認されなかったが、-3.0 V で観察した STM 像に違いが現れた。 C_{60} との混成により電子状態の空間分布が変化している可能性がある。

4. 結論

本研究では、3種類の基板 (Au(111)、NaCl/Au(111)、 $C_{60}/Au(111)$) に吸着した孤立 H_2Pc の吸着構造と電子状態を観測した。まず、3基板上における H_2Pc の吸着構造の決定に成功した。 $H_2Pc/NaCl$ の結果からは NaCl と H_2Pc の相互作用は小さいこと、及び2~3MLの NaCl 薄膜により下地に用いた Au(111)の影響を劇的に抑えられることが分かった。一方の $H_2Pc/Au(111)$ では相互作用が強く、分子軌道の空間分布が大きく変化した。また、Au(111)と NaCl/Au(111)上 H_2Pc の電子状態から LUMO、LUMO+1 が Au(111)と強く相互作用することを示唆する結果が得られた。 H_2Pc/C_{60} の結果では、Au(111)からの影響はほぼないことが分かった。STS からは C_{60} との相互作用による変化は確認されなかったものの、状態密度の空間分布に違いが現れた。今後、 dI/dV map により各軌道の空間分布を詳しく観察する必要がある。

【参考文献】

1. M. D. Ventra, *et al.*, *PRL* **85**, 979 (2000)
2. N. Koch, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 184008 (2008)
3. 白井汪芳「フタロシアニン—化学と機能—」アイ・ピー・シー株式会社、1997.
4. K. Lauwaet, *et al.*, *Phys. Rev. B* **85**, 245440 (2012)
5. E. I. Altman, *et al.*, *Phys. Rev. B* **48**, 18245 (1993)

【論文・学会発表】

14th Vibration At Surface

“Morphology and electronic structures of π -conjugated molecular layers on solid surfaces” 他発表 6 件

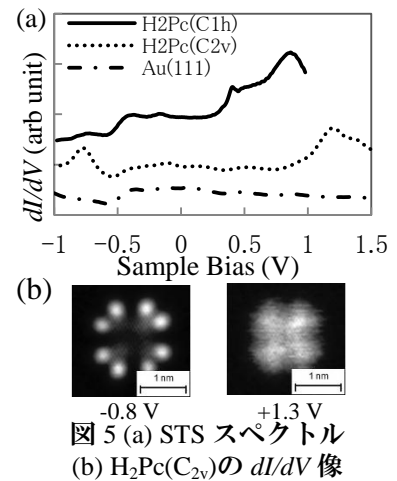


図 5 (a) STS スペクトル
(b) $H_2Pc(C_{2v})$ の dI/dV 像

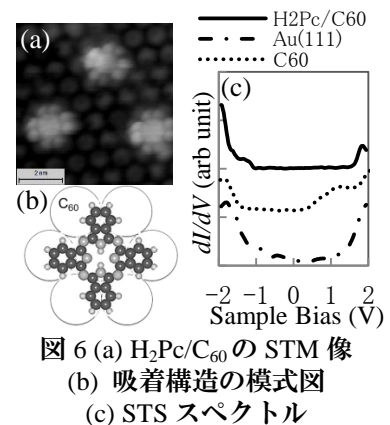


図 6 (a) H_2Pc/C_{60} の STM 像
(b) 吸着構造の模式図
(c) STS スペクトル