

論文内容の要旨

論文題目 走査トンネル顕微鏡法による有機 - 無機ヘテロ構造の解明

Elucidation of Organic-inorganic Heterostructures with Scanning Tunneling Microscopy

氏名 井上宏昭

【序論】

現在、有機化合物を用いた電子デバイスの開発は広く注目を集めている。その理由の一つは、これまでのシリコン半導体技術による微細化・集積化の技術的な限界が近づいており、有機物を用いた有機エレクトロニクスによる新機軸の提案が待たれることが挙げられる。その中で、固体表面上で有機化合物が自己集積・自己組織化する性質を、新規の表面加工技術へ応用することが期待されている。この自己組織化の制御のためには、固体表面と有機分子の界面構造を明らかにすることが必須である。

本研究においては、有機半導体の材料として注目されているオリゴチオフエン類の中でも、最も研究が進んでいる sexithienyl (6T) (図1) を取り上げ、6 T 分子を超高真空中で金属の単結晶基板上に成長させ、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観測することにより、有機・無機界面に特有な構造・電子状態を原子レベルで直接観測し、その起源を明らかにすることを目的として研究をおこなった。

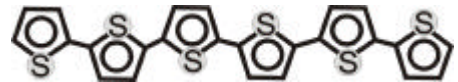


図1 -sexithienyl の分子構造

【実験】

本研究で用いた銀単結晶基板は、大気中で研磨・化学エッチングをおこない、これを超高真空装置内に導入後 Ar⁺スパッタリング及びアニールを繰り返し単結晶表面を清浄化した。室温に戻したこの清浄表面に対し、Knudsen-cell から 6T 分子を真空蒸着させ試料を作製した。この試料を室温で STM 観察した。銀結晶基板の研磨・化学エッチング以後の操作は全て 4×10^{-8} Pa 以下の超高真空装置内でおこなった。STM の測定には日本電子製 JSPM-4500SA を用いた。

【結果と考察】

1ML 未満での 6T の構造

6T 分子を Ag(110)単結晶基板上に成長させた試料の中で、表面被覆率が 1ML 未満の試料の STM 観察像を図 2 と図 3 に示す。図 2 の 100nm×100nm の観察像において、左下から右上にかけて、6T 分子が少なくとも 100nm 以上の長さを持つ分子鎖を形成し、1次元構造をとっていることがわかった。6T がこのような 1次元の分子鎖を形成することから、6T には強い分子間相互作用が働いていることが示唆される。更にこの STM 像から直接計測した結果、6T の分子鎖の方向は Ag(110)基板の[110]方向に対して約 16°ずれていること、また部分的ではあるが約 27°ずれている領域があることが分かった。

図 3 は図 2 の中央付近をより拡大してスキャンしたものである。左上に黒い矢印で示した部分には基板の Ag(110)基板の原子列を観察することができる。この原子列は基板の[110]方向に対して平行である。この観察像では、6T の分子鎖の中に 6T 分子を明暗のある分子像として 1つ 1つはっきりと識別することができる。この 6T の分子像は、1つおきに像の明暗があり(図 3 の白と黒の四角)、この 2分子を 1ユニットとして 6T の分子鎖が基板の[001]方向に沿ってスライドしていることから、分子鎖の中では 6T はダイマー構造を形成していることが示唆される。6T 分子がダイマーを形成する要因としては、バルク結晶で 6T は herringbone 構造をとる(図 4)ことから、Ag(110)表面での 1次元構造においても 6T が擬似的な herringbone 構造に近い 2分子会合の状態が、構造的に安定であるからだと考えられる。

また、ダイマーの[001]方向のスライド幅はどのダイマーでも 0.4 nm の整数倍である。この 0.4 nm という距離は Ag(110)基板の[110]方向に平行な Ag 原子列の間隔(0.408 nm)とほぼ同じであると同時に、6T 分子内のチオフェン環の距離(0.399 nm)ともほとんど一致する。このことから、6T 分子内のチオフェン環は銀原子列と強く相互作用しており、[001]方向にスライドする時もチオフェン環が常に銀原子列上に来るように配列するからだと考えられる。このためにスライド幅が原子列間距離 0.4 nm の整数倍になる。この 6T 分子像の長軸方向の長さは 2.50 ± 0.10 nm、隣接する分子間の距離は 0.70 ± 0.02 nm であり、長軸方向の距離は 6T のバルク結晶で報告されている値とよく一致している。この観察像から、6T 分子と基板の方位関係についても明らかになった。6T 分子の長軸方向は矢印で示した基板の Ag 原子列と直交している。このことから 6T 分子は Ag[001]方向に対して平行になるように Ag(110)基板上配列していることになり、この方位関係は X 線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)での実験結果と一致する。

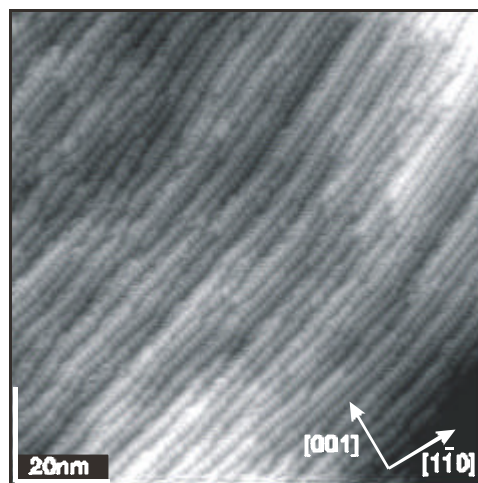


図 2 1ML 未満での 6T の STM 像
100 nm². Vs: - 1.0V, It :0.10 nA

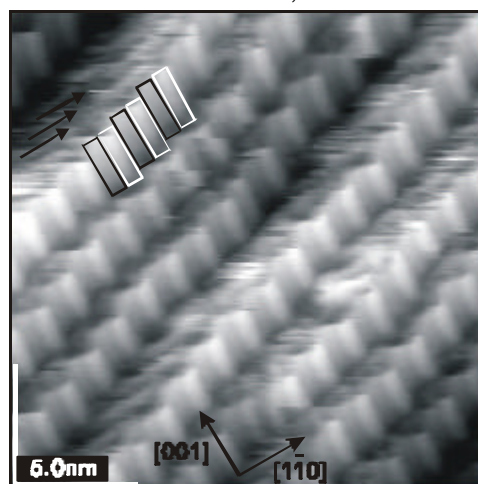
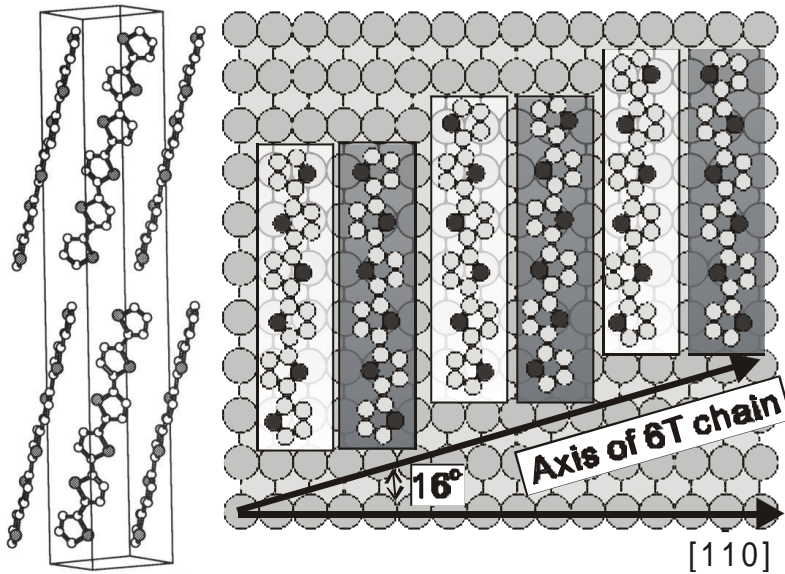


図 3 1ML 未満での 6T の STM 像
20 nm². Vs: - 1.0V, It:0.10 nA



(左) 図4 6Tバルク結晶での herringbone 構造
 (右) 図5 1ML 未満での 6T/Ag(110)界面の構造モデル

6T分子鎖内の隣接する分子間の距離は 0.70 nm でほぼ一定し、Ag(110)基板の[110]方向の原子間距離が 0.28 nm であることを考慮すると、6 T 分子は [110]方向の基板原子 2.5 原子に 1 分子の割合で吸着していると考えられる。

以上の結果から 1ML 未満での 6T と Ag(110) 基板の界面構造のモデルを提案する (図5)。この観察によって、6T が長い分子鎖を構築すること、Ag(110) 基板上での 6T 原子レベルでの吸着位置が明らかとなった。また 6T の分子間相互作用と、6T と Ag(110)基板間の相互作用が存在し、これらの相互作用が 1ML 未満での界面構造の安定化に強く

寄与していることが示唆される。これらの相互作用と 6T 分子鎖間の反発の釣り合いによって、今回観察された特異的な 1 次元の分子鎖構造となると考えられる。

1ML での 6T の構造

図6に 6T 分子の膜厚が 1ML 近辺の試料の STM 観察像を示す。この観察像から、6T は層状成長することが分かった。また、1ML 前後では 6T の分子鎖の間隔が密になり、分子鎖の中での 6T 分子のずれも矯正されている。この構造は、6T が 6T の第 2 層を形成するよりも、先に Ag(110)基板の表面全体を覆うように 6T 分子が拡散して吸着することが熱力学的に有利であり、その効果が 6T 分子鎖間の反発を抑えて図6のような表面全体に 6T 分子が密に詰まった構造を構築すると考えられる。

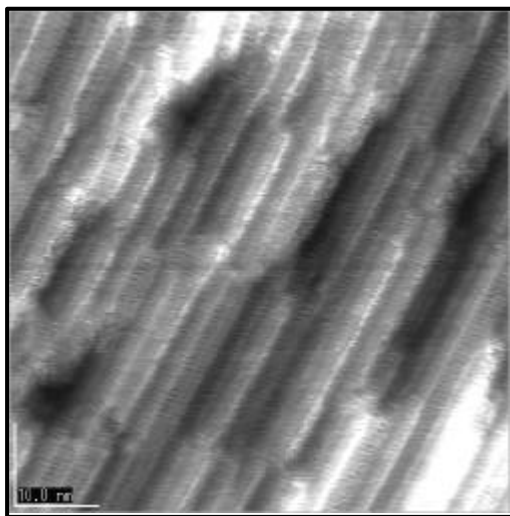


図6 1ML での 6T の STM 像
 60 nm² · Vs: - 0.50V, It:0.20 nA

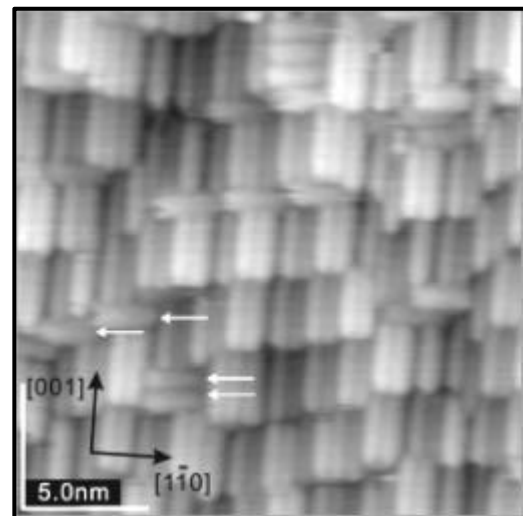


図7 1ML 以上での 6T の STM 像
 20 nm² · Vs: - 1.0V, It:0.10 nA

1ML 以上での 6T の構造

図 7 に 6T 分子を 1ML 以上成長させた試料の STM 観察像を示す。この観察像から、6T は 1 次元的な分子鎖構造をとらず、表面全体に密に集積しているのが分かった。また 6T 分子の配列する方位は大半の 6T 分子で 1ML 以下の被覆率の試料と同じく、Ag 基板の [001] 方向に対し分子の長軸が平行であるのに対し、一部の分子では [001] 方向に対して垂直となる配列をとっている (図中の白い矢印)。この垂直方向の方位を取る特異的な 6T 分子は、STM の走査中に表面を移動することがあり、平行に配向している 6T 分子よりも下層に対し弱く吸着していることが示唆される。また隣接する 6T 同士の相対的な位置も 1ML 以下と比べて規則性・周期性が減少しており、Ag 基板と 6T との相互作用の減少がこのような構造をもたらしていることが示唆される。

サンプル電圧を変化させた場合の STM 観察像の変化

図 8 に、試料に印加する電圧を系統的に変化させて観察した STM 像を示す。試料電圧が +0.25 V から 0.50 V にかけて 6T の分子像は不鮮明になっているが、これらの領域では 6T を通して流れるトンネル電流が減少していると考えられる。像が不鮮明になるのは 6T のバンドギャップを反映していると考えられる。また +1.5 V と -1.5 V の観察像を比較した場合、+1.5 V の観察像では 6T はダイマーが 1 つの像として観察されている。これは 6T の LUMO の軌道の広がりに対応していると考えられる。

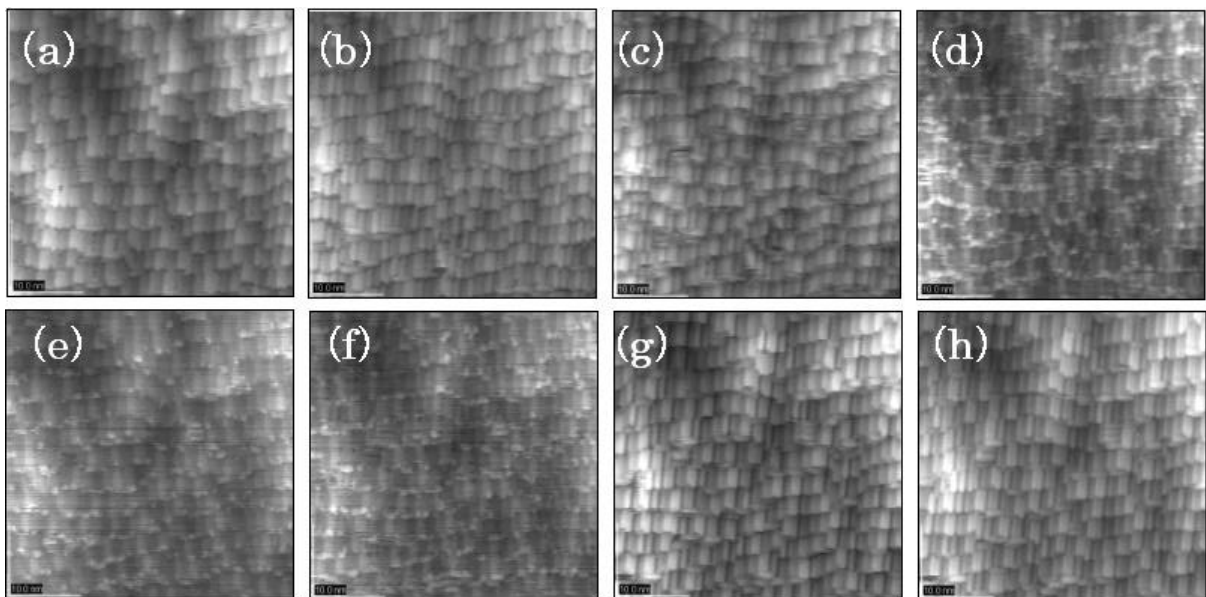


図 8 サンプル電圧を変化させて測定した STM 像 20 nm^2 , $I_t = 0.10 \text{ nA}$

$V_s = (a) + 1.50 \text{ V} (b) + 1.00 \text{ V} (c) + 0.50 \text{ V} (d) + 0.25 \text{ V} (e) - 0.25 \text{ V} (f) - 0.50 \text{ V} (g) - 1.00 \text{ V} (h) - 1.50 \text{ V}$

【結論】

Ag(110)単結晶基板に 6T を成長させ、その表面構造を STM で観察した。被覆率が 1ML 未満で 6T 分子は、特異な一次元分子鎖構造を形成することを明らかにし、その構造モデルを提案した。更に 1ML 以上の被覆率での観察もおこない、被覆率による表面構造の変化とその決定因子を明らかにした。また、バイアス依存性の測定から、6T/Ag(110)界面特有の電子状態発現の可能性を示唆する観察像を得た。これらの結果は、有機・無機界面特有の構造および電子状態の解明と制御に向けた新たな指標を与えるものである。