

平成21年6月5日現在

研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2007～2008
課題番号：19560025
研究課題名（和文） 局所トンネル電子励起による自己組織化分子発光測定
研究課題名（英文） Light-emission measurements from self-assembled molecules induced by local tunneling electrons
研究代表者 横山 崇 横浜市立大学 国際総合科学研究科・准教授 研究者番号：80343862

## 研究成果の概要：

研究は以下の3つのサブテーマに分けて行った。(1)表面上での単一分子計測および分子自己組織化制御、(2)導電性透明薄膜(ITO)でコーティングしたSTM探針を用いたSTM発光測定の高精度化、(3)単一分子レベルのSTM発光を得るための基板作成。(1)については、様々な分子の基板上での吸着状態や自己組織化状態を明らかにし、蒸着条件などを変化させることで制御を試みた。(2)については、発光検出の高効率化を実現し、分光も検出できるようになった。さらに、(3)の分子発光測定に適した絶縁薄膜基板を実現することで、微弱ながら単分子からの発光検出に成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

我々はこれまで、付加する置換基同士の相互作用を利用することで個々の分子を基板表面上で組み上げ、その微細構造を走査型トンネル顕微鏡(STM)で明らかにする研究を行ってきた。例えば、ポルフィリン分子にシアノ基を付加し、その数や位置によって分子の組み上がり方が三量体、四量体、ワイヤーと変化することを明らかにした結は Nature 誌に掲載され(2001年)、これまで200件近くの論文に引用されている。さ

らに、基本分子の種類や置換基の種類を変えることによる組み上がり方の変化など系統的な研究を継続しており、複数種類の分子を組み上げる研究も開始していた。このように、基板表面上で個々の機能性分子を自在に組み上げることが可能になって来た。

分子の組み上げるための研究を行う一方で、その光学的特性を単一分子レベルで調べるために、STMと光計測を組み合わせた装置の開発も行っていた。この特徴は、

STMの探針として導電性透明(ITO)薄膜でコーティングした光ファイバーを用いることであり、STMトンネル電流の局所励起によって起こる発光を光ファイバー探針が効率良く検出できる。光ファイバーで作製したSTM探針が原子分解能を示すかという問題があったが、我々は直接遷移型半導体であるGaAs(110)表面で原子分解能STM観察を達成しており、原子分子レベルでの局所電子励起が可能であることを確認している。また、50pA程度のトンネル電流の励起でも発光計測が可能であることも確認していた。

## 2. 研究の目的

上述のような背景に加え、近年、有機薄膜を利用した有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子の研究が活発に行われている。これは、電極から注入された電子や正孔が再結合することで誘起される発光層中の分子の電子的励起状態からの発光を利用している。本研究では、個々の分子が組み上がった時に、電子励起状態からの発光がどのように変化するかを単一分子レベルで明らかにすることを目的とし、走査型トンネル顕微鏡(STM)のトンネル電子を励起源とした。単一分子状態との違い、分子の組み上がり構造による変化、組み上げる分子種などによる違いなどに注目して、発光特性を明らかにして行くことを目指した。

## 3. 研究の方法

研究は、以下の3点を軸として行った。

- (1)基板上に吸着した分子の単一分子計測および自己組織化制御
- (2)導電性透明薄膜(ITO)でコーティングしたSTM探針を用いたSTM発光測定の高精度化
- (3)単一分子レベルのSTM発光を得るための基板作成

(1)に関しては、分子種・基板・温度などを変化させることで形成した自己組織化分子を低温STM高分解能観察することで、そのメカニズムを明らかにすることを目指した。また、新たに熱的に弱い分子を真空中に導入するためにパルス噴霧機構を開発した。

(2)に関しては、標準試料である直接遷移型半導体GaAs(110)表面を用いて、STM分解能のチェックや、発光測定・分光測定の最適化を行った。

(3)に関しては、金属表面に直接吸着した蛍光分子はエネルギー失活して発光が抑制され

るので、金属(NiAl(110))表面上に絶縁酸化薄膜を形成させることで発光効率を上げることを目指した。

## 4. 研究成果

(1)基板上に吸着した分子の単一分子計測および自己組織化制御

(1)-(i) IrPPY分子のCu(111)表面上での吸着構造：巨大な双極子モーメントをもつIrPPY分子はCu(111)表面上に吸着した時に、その双極子モーメントが揃うように吸着することが明らかになった。そのため、分子間には双極子による斥力相互作用が働き、自己組織化することなく単一分子で分散することが明らかになった。さらに、分子間距離の分布を計測することで分子間に働くポテンシャルエネルギーも算出することができ、そこから、基板内に形成した鏡像双極子によって分子間の斥力が増大していることが分かった。この結果は、Physical Review Letters誌の注目論文に選出された。

(1)-(ii) ポルフィリン超分子ネットワークへのC60分子のハイブリッド自己組織化：Au(111)表面上にカルボキシル基を付加したポルフィリン分子を蒸着し、自己組織化によって水素結合による超分子ネットワークを形成した。そのネットワークをテンプレートとし、C60分子をさらに導入し、ハイブリッド型の自己組織化制御を目指した。C60分子は、水素結合ネットワークに隙間を作って吸着することが分かった。

(1)-(iii) 10nmのオリゴチオフェン分子ワイヤーの直接計測：単一分子素子を目指して開発された10nmの長さを持つオリゴチオフェン分子をパルス噴霧法を用いてAu(111)基板上に導入し、分子の形状を単一分子レベルで調べた。直線形状を目指して合成された分子にも関わらず、ほとんどが曲線形状を示していることが分かり、そのメカニズムをab initio分子軌道計算を併用して明らかにした。

(1)-(iv) ポルフィリン分子における分子内ドナー・アクセプタ構造の直接計測：配位金属の異なる二つのポルフィリン分子をフェニル基でリンクさせたダイマー分子をAu(111)表面に吸着させ、それぞれがドナー型、アクセプター型の電子構造を示し、分子内でpn接合を形成していることを明らかにした。

(1)-(v) Cu(111)上でのAlq分子一次元鎖形成：有機ELで発光材料に多く用いられるAlq分子のCu(111)における吸着構造を調べた。室温蒸着では単分子が分散状態にあるにも関わらず、蒸着時の基板温度を250K以下にすると一次元鎖構造を形成することを見いだした。

(2)導電性透明薄膜(ITO)でコーティングしたSTM探針を用いたSTM発光測定の高精度化  
(2)-(i) STM発光の分光測定：光検出効率が增大するように測定機構を最適化し、GaAs(110)からのトンネル電流励起による発光分光計測を行った。STMの原子分解能および微小電流励起(数pA程度)による発光検出を可能にした。さらに、モノクロメーターを用いることで発光分光も実現できた。

(3)単一分子レベルのSTM発光を得るための基板作成

(3)-(i) NiAl(110)上へのアルミナ絶縁膜の形成：NiAl(110)表面を熱酸化させることで結晶性の高いアルミナ絶縁薄膜がけいせいすることが知られている。薄膜形成過程のその場観察が可能な低速電子回折装置を用いて、酸素分圧、基板温度、酸化時間などの酸化条件を最適化した。

(3)-(ii) アルミナ絶縁薄膜上でのAlq分子からの単一分子発光計測：NiAl(110)上にアルミナ絶縁薄膜を形成させ、さらにAlq分子を蒸着し、Alq分子の発光失活を抑制させ、単一分子からのSTM発光を調べた。金属表面に直接吸着している時には計測できなかった発光が、酸化膜状では微弱ながら計測することができた。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

“Quantitative analysis of long-range interactions between adsorbed dipolar molecules”

T.Yokoyama, T. Takahashi, K. Shinozaki, and M. Okamoto, Phys. Rev. Lett. 98, 206102(2007)

“Interstitial accommodation of C60 in a surface-supported supramolecular network”

F. Nishiyama, T.Yokoyama, T. Kamikado, S. Yokoyama, and S. Mashiko, Adv. Mater. 19, 117(2007).

“Direct conformational analysis of a 10nm long oligothiophene wire”

F. Nishiyama, K. Ogawa, S. Tanaka, and T.Yokoyama, J. Phys. Chem. B112, 5272(2008).

“Insomeric discriminating and indiscriminating assembly of oligothiophenes on Ag(110)”

T.Yokoyama, S. Kurata, and S. Tanaka, J. Phys. Chem. C112, 12590(2008).

“Temperature dependence of conformation and self-assembly of Pt-TBPP on Ag(110)”

T.Yokoyama and Y. Tomita J. Chem. Phys. 129, 164704(2008).

“Linear-chain formation of Alq3 on a low-temperature Cu(111) surface”

H. Iseki, K. Shinozaki, and T.Yokoyama J. Phys. Chem. C113, 4250(2009).

[学会発表] (計9件)

“Controlled assembly on surface-supported molecular nanostructures” T.Yokoyama, The first JUMBA symposium (Invited)

“低温STMによる吸着分子間相互作用の直接計測” 横山崇, 物性研研究会 (招待講演)

“基板上での分子自己組織化制御と光計測” 横山崇, 学振 未踏・ナノデバイス研究会 (招待講演)

“低温STMによる選択的自己組織化分子の観察” 横山崇, 日本顕微鏡学会第32回関東支部講演会 (招待講演)

“NiAl(110)上におけるアルミナ絶縁薄膜形成の観察” 井關寛美, 横山崇, 日本物理学会 第64回年次大会

“低温Cu(111)表面上で成長した一次元Alq3分子鎖のSTM観察” 井關寛美, 篠崎一英, 横山崇, 表面・界面スペクトロスコーピー2008

“アルミナ絶縁薄膜上に吸着したAlq3分子からのSTM発光計測” 井關寛美, 篠崎一英, 横山崇, 日本物理学会 第65回年次大会

“Linear-chain formation of Alq3 on a low-temperature Cu(111) surface” H.Iseki, T.Yokoyama, ISSS-5

“STM investigation of a donor-acceptor junction in a phenyl-linked porphyrin dimer”

F.Nishiyama, T.Yokoyama, ISSS-5

[その他]

研究補助大学院生が平成19年度日本表面科学会講演奨励賞スチューデント部門を受賞

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横浜市立大学大学院国際総合科学研究科  
准教授 横山 崇

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし