

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 10 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360024

研究課題名（和文）STM トンネル電子を励起源とした単分子レベル発光計測

研究課題名（英文）Investigation of STM induced light emission from single molecules

研究代表者

横山 崇 (YOKOYAMA TAKASHI)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：80343862

研究成果の概要（和文）：機能性分子を自己組織化制御する事で、発光現象や電気伝導などの物性も制御可能であると期待できる。本研究は、表面上において機能性分子の自己組織化を制御すること、走査型トンネル顕微鏡 (STM) のトンネル電流を励起源とした発光現象の詳細を明らかにすることを目的とし研究を行った。自己組織化制御では、ポルフィリン、オリゴチオフェン、Alq3, Ir(ppy) など有機 EL 素子で利用されている分子について明らかにする事が出来た。一方、トンネル電子励起発光では微弱光検出システムを立ち上げた。さらに、表面吸着分子の電子状態を明らかにする分光イメージング技術も構築出来た。

研究成果の概要（英文）：Controls of molecular self-assembly should allow to realize a variety of molecular properties. The purpose of our study is to control the molecular self-assembly on surfaces, and to clarify light emission properties from the self-assembled molecules induced by tunneling current of scanning tunneling microscopy (STM). In this study, we have investigated self-assembled properties of porphyrins, oligothiophenes, Alq3, and Ir(ppy) molecules on metal surfaces. In addition, the photon detection system for STM-induced light emission was developed, and the spectroscopic imaging system for investigating electronic properties of the self-assembled molecules was also developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010 年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2011 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

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・表面界面物性

キーワード：走査型プローブ顕微鏡、電界発光、表面・界面

1. 研究開始当初の背景

近年、有機薄膜を利用した有機電界発光 (有機 EL) 素子の研究が活発に行われている。

有機 EL は、注入されたキャリアが有機薄膜中の分子内励起子を誘起し、それが再結合する事で発光する。その発光特性は、分子の種

類はもちろん、自己組織化配列構造によっても変化すると考えられるが、その詳細は明らかになっていない。さらに、キャリアの注入位置によっても発光特性の違いがあると考えられるが、これも明らかになっていない。

これを明らかにして行くには、分子間相互作用、金属-分子相互作用などとエネルギー移動の関係を単分子レベルで調べて行く必要がある。我々はこれまで、原子分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用い、金属基板上でのナノサイズ機能性分子の吸着構造や自己組織化構造を明らかにしてきた。STM では構造や電子状態を計測出来るだけでなく、STM のトンネル電子を注入キャリアとした発光を検出できるメリットがある。

2. 研究の目的

このような背景から、本研究の目的は、金属基板表面上における機能性分子の自己組織化を制御すること、その自己組織化分子からの電界発光現象の詳細を明らかにすることとした。分子の自己組織化では、ポルフィリンなど機能性有機分子を金属基板上に配列させ、その配列構造が基板表面構造などによってどのように変化するかを調べることとした。さらに、通常の真空蒸着では対応出来ない巨大分子(または熱的に不安定な分子)をターゲットとするために、エレクトロスプレー蒸着法を開発する。

一方、STM のトンネル電子を励起源とする発光測定に対しては、光ファイバーをトンネルギャップ近辺まで近づけ、真空外に設置した光電子増倍管で検出できるシステムを構築することを目的とした。

3. 研究の方法

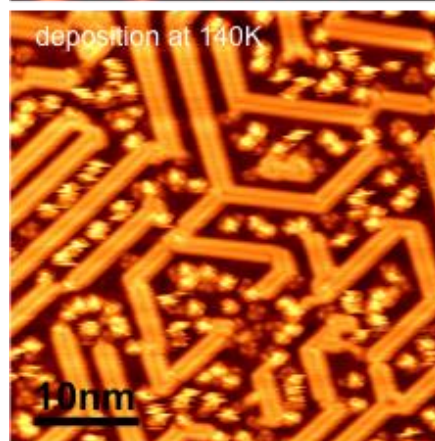
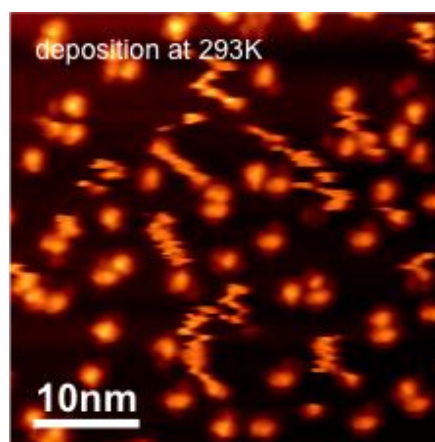
理想環境下での性質を明らかにするため、全ての実験は超高真空下で行い、4.8K から 77K の低温において走査型トンネル顕微鏡 (STM) 観察を行った。真空蒸着が可能な分子に関しては、クヌーセルセルを用いて分子蒸着を行い、不可能な分子のためにエレクトロスプレー法を用いた分子蒸着装置を開発した。また、クライオスタットや測定用コントローラーなど観察システム全般を改良することで、長時間に渡って安定して観察できるシステムを構築した。

トンネル電子発光検出については、光ファイバーを探針・試料間ぎりぎりまで近接できるシステムを構築し、微弱光を効率良く検出できるようにした。

4. 研究成果

(1) Cu(111) 上における Alq3 分子の自己組織化配列

Alq3 分子は有機 EL 素子の緑色発光層に多く用いられる分子であり、アルミニウムに 3 枚のキノリン基がプロペラ状に付加した構造となっている。この分子は、プロペラ状の立体構造のために分子間相互作用および基板との相互作用が弱く、室温の Cu(111) 上に蒸着し、低温で観察した時に個々の分子がバラバラに分散していることが分かった。しかしながら、蒸着時の基板温度を 200K 以下にすると、1次元分子鎖を形成することが明らかになった。この 1次元分子鎖は、300K 程度までアニールすると壊れ、低温蒸着時のみに存在する準安定な吸着構造が 1次元分子鎖を形成することが分かった。蒸着時の基板温度によって、分散状態と自己組織化状態の両方を作成することができるので、今後の発光測定にも利用できるかと期待している。



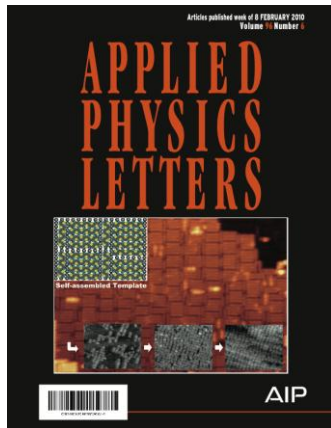
(2) 自己組織分子テンプレートによる分子ナノドット形成

金属基板上にオリゴチオフェン分子を自己組織化配列させ、それをテンプレート構造として均一サイズの分子ナノドットを形成する方法を開発した。

Ag(110) 表面上に 6 個のチオフェン環からなる 6T 分子を 1 層分蒸着した時に、2 種類の配向からなるチェッカーボード形状の配列パターンを形成することが STM 観察によって明らかになった。その単位格子サイズは、

2.6nm x 3.3nm であり、さらに 6T 分子の蒸着量を増加させると、そのチェッカーボード形状がテンプレート構造となり、格子サイズを保ったままで複数分子層に成長することが分かった。つまり、2-3nm に揃った分子ナノドットを形成することができた。

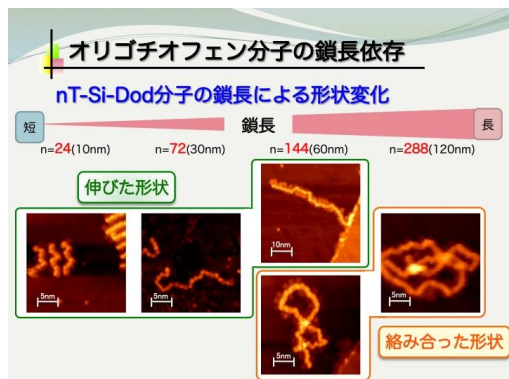
この研究結果は、自発的に均一な分子ナノ構造を形成するための重要な基礎研究として、Appl. Phys. Lett. 誌に表紙として採用された。



(3) 巨大分子蒸着のためのエレクトロスプレーイオン化法の開発

通常の真空蒸着では、加熱による分子の昇華を利用している。しかし、昇華温度よりも分解温度の方が低い巨大分子などは、この方法を適応することが出来ない。そこで、本研究では、分子を溶かした溶液をエレクトロスプレーイオン化法によって真空中に導入した。この方法では、イオン化することでクーロン爆発によって液滴を微細化し、そのイオンを極細のキャピラリーを通して真空中に導入する。そして、4段の差動排気を経て、基板のある超高真空部にイオンビームを導入することで蒸着する。

本研究では、予備実験として、イオンビーム作成時にテ일러コーンとブルームが形成する最適条件をイオン化電圧や溶液の流量などを制御することによって行った。さらに、ビーム軸の最適化や蒸着条件の最適化を行うことで、溶媒の残留を最低限に抑え、ターゲットとなる分子のみを基板表面に蒸着することが可能となった。



現在のところ、鎖長が 10 から 100nm のオリゴチオフェン分子を用い、鎖長とコンフォメーションの関係が図のような結果が得られており、今後の発展が期待できる。

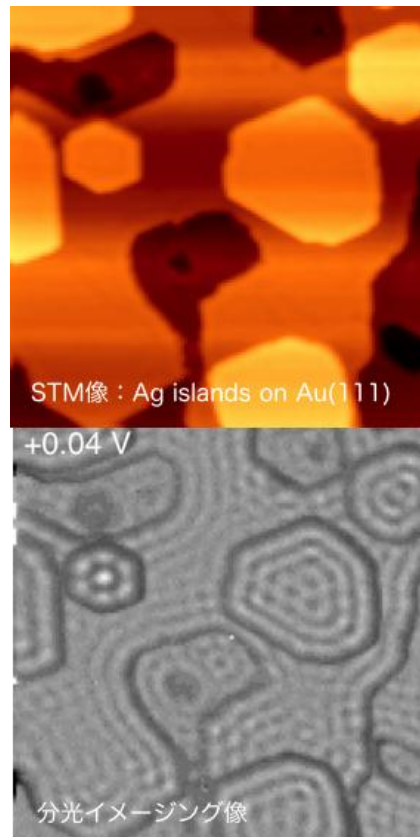
(4) トンネル電子分光イメージングを用いた電子状態マッピング

STM のトンネル分光を用いることで、STM 探針直下にある試料の電子状態を測定することができる。本研究では、STM 像の各点で分光測定も行うことで、各エネルギーでの電子状態の空間マッピングを測定し、吸着分子の電子状態の詳細を明らかにすることを目指した。

このトンネル電子分光イメージングは、各点で分光測定を行うため、数時間もの測定時間が必要となる。これを 77K で行うために、熱ドリフトの軽減や耐震性の向上を図る装置改造、制御コントローラーの導入などを行った。予備実験として、Au(111)のショックレー表面状態による定在波の観察を行い、安定して高精度測定が可能であることが分かった。さらには、Au(111)表面に吸着したポルフィリン分子の分光イメージングを行い、HOMO や LUMO のエネルギー値や空間分布を明らかにした。

下図は、Au(111)上に Ag ナノアイランドを形成させたときの STM 像(上)と 0.04V での分光イメージング像(下)である。ナノアイランドに閉じ込められた電子波の様子を分光イメージング像で確認できる。

(5) STM のトンネル電子を励起源とした発光検出



STM のトンネル電子を注入キャリアとして分子の発光を励起し、その発光の詳細を明らかにすることを目的としている。本研究では、発光検出のために光ファイバーを真空中に装着させ、探針-試料間に近づけられるシステムを構築した。特に、高効率検出のためには、出来るだけ探針位置に近づける必要があるため、位置調整機構を導入した。また、不要なときは、STM 観察に邪魔にならないように収納できるようにした。真空中にある光ファイバーは特殊コネクタによって真空外にある光ファイバーと接続可能であり、その光ファイバーを通して光強度を検出する光電子増倍管や分光器と接続した。

検出システムの評価用試料として、直接遷移半導体である p-GaAs(110)を用いた。発光強度のバイアス電圧やトンネル電流などから、高効率な光検出ができていたことが分かった。光ファイバーの位置によって強度が変化するが、発光強度を見ながら最適な位置を探査できた。また、発光分光スペクトルも予想された結果が得られ、測定システムとして十分な性能を持つことが分かった。

次に、有機 EL の燐光材料として知られる Ir(ppy)分子を用い、NiAl(110)表面に1分子層弱を蒸着し、トンネル電子励起による発光を調べたところ、検出感度以下であることが分かった。そこで、NiAl(110)表面を参加させることによってアルミナ酸化薄膜を形成し、その上に分子を蒸着した。その結果、発光を検出することができたものの、強度はかなり微弱であり、発光の詳細まで明らかにすることは出来なかった。現在、検出システムの改良や検出に適した分子や基板の組み合わせを探査している。

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4件)

- ① 横山崇、表面吸着したナノサイズ分子の走査型トンネル顕微鏡による直接観察、日本物理学会誌、査読有、66 (2011)174.
- ② T.Yokoyama, T. Takahashi, K. Shinozaki, Surface diffusion of Ir(ppy)₃ on Cu(111), Phys. Rev. B82 (2010) 155414. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.155414
- ③ T.Yokoyama, Self-assembled templating for the growth of molecular nanodots, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 063101. DOI:10.1063/1.3308512
- ④ H. Iseki, K. Sinozaki, T.Yokoyama, Linear chain formation of Alq₃ on a low-temperature Cu(111) surface, J. Phys. Chem. 129 (2009) 4250.

DOI: 10.1021/jp811454t

[学会発表] (計10件)

- ① T.Yokoyama (Invited), Direct imaging of nano-sized organic molecules on metal surfaces, International Workshop on Organic Semiconductors towards the next, 2010.11.12, Chiba.
- ② T.Yokoyama (Invited) Surface adsorption, diffusion, and selective interactions of functional organic molecules studied by scanning tunneling microscopy, 9th International Conference on Nano-molecular electronics, 2010.12.15, Kobe.

[その他]

ホームページ等

<http://www-user.yokohama-cu.ac.jp/~nano>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

横山 崇 (Yokoyama Takashi)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科・教授

研究者番号：80343862

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし