MPc₂ 分子 (M=Tb³⁺, Dy³⁺ and Y³⁺; Pc=フタロシアニン) の 極低温 STM/STS 観察[†]

一色弘成^{1,2}・張イエンフォン¹・米田忠弘¹・吉田祐輔²

加藤恵一²・宮坂 等²・山下正廣²

¹東北大学多元物質科学研究所 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1 番 1 号

²東北大学大学院理学研究科 〒980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

(2009 年 3 月 3 日受付; 2009 年 7 月 27 日掲載決定)

Cryogenic STM/STS Observation of MPc₂ Molecules (M=Tb³⁺, Dy³⁺ and Y³⁺; Pc=Phthalocyanine)

Hironari ISSHIKI^{1,2}, Yan Fen ZHANG¹, Tadahiro KOMEDA¹, Yuusuke YOSHIDA²,
Keiichi KATO², Hitoshi MIYASAKA² and Masahiro YAMASHITA²

¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

²Department of Chemistry Graduate School of Science, Tohoku University,
Aramaki-Aza-Aoba, Aoba-Ku, Sendai, Miyagi 980-8578

(Received March 3, 2009; Accepted July 27, 2009)

The bonding and electronic configuration of double-decker single molecule magnets (SMM) LnPc₂ (Ln = Tb(III) and Dy(III); Pc = phthalocyanine) and non-SMM YPc₂ were measured using the cryogenic, UHV scanning tunneling microscope (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS). Two types of molecules were observed as isolated molecules on the Au(111) surface at 4.7 K; one has a shape of eight-lobe with a height of ~400 pm and the other is four-lobe with a height of ~140 pm. The former was assigned as a double-decker molecule, while the latter was assigned as dissociated species of the molecule; i. e., MPc and Pc. The dI/dV mapping successfully distinguished MPc and Pc by detecting HOMO-1 and LUMO state, which are originated from the ligand Pc but enhanced only in the molecule of MPc.

KEYWORDS : STM, STS, SMM, DOS, mapping

1. は じ め に

フタロシアニン分子 (Pc 分子) はもっともよく研究されてきた分子のひとつであり, 触媒やセンサーへの応用は広く知られているが¹⁾, 最近では電子材料への応用に関心が集まっている。その背景には電子デバイス・磁気デバイスの微細化が進み, 単一分子の単位での動作が議論されていることがある。フタロシアニン分子は中心

にさまざまな金属分子を安定して持つことが可能であり, これらは電氣的・磁氣的な制御において多くの可能性を持つ。たとえば分子の両端に電極を配し, 分子に電流を流す場合, 外部からの磁場によって中心金属のスピンを制御して電流を制御する構造が考えられ, 分子単位でのスピントロニクス・デバイスへの応用が期待される²⁾。

他方, 磁気応用においては, 固体において磁石となる金属フタロシアニンや³⁾, 高い温度で単一分子磁石 (SMM) の特性をもつランタノイド系のフタロシアニンなどが相次いで報告されている⁴⁾。

[†] 第 28 回表面科学学術講演会 (2008 年 11 月 3 日~11 月 15 日) にて発表

E-mail : komeda@tagen.tohoku.ac.jp

これらの優れた特性を応用する上で、フタロシアニン分子が固体表面に吸着したときその特性がどのようにに変化するかを知ることは重要である。特に単一分子単位での磁気的な振る舞いはそれを計測することも大きなチャレンジのひとつと考えられる。

この報告においては単分子磁石として注目される TbPc_2 を中心に金表面に吸着した系において超高真空ヘリウム温度をもちいた走査型トンネル顕微鏡 (STM) および走査型トンネル分光 (STS) をもちいてこれらの分子の吸着構造と電子構造を調べたので報告する。

2. 実験条件

実験には MPc_2 分子 ($M = \text{Tb}^{3+}$, Dy^{3+} and Y^{3+}) および H_2Pc 分子を用いて行った。 MPc_2 分子は2枚のPc面の間にM原子がサンドイッチされている構造となっており、上下のPc面は平行であるが、アジマス方向に互いに45度回転している。基板には金単結晶の(111)表面を用いた。超高真空内で通常のスパッタ、アニールによる清浄化を行った後、同じ真空槽で分子の蒸着を行った。分子蒸着はタンタルボートに電流を流し抵抗加熱で加熱することで行った。超高真空・低温STMはヘッドが細長いステンレス真空槽に格納され、その真空槽をヘリウムデュワーに挿入することで冷却している。ヘリウムデュワーは床のピット内に格納される状態で、防振テーブルの下部にぶら下げてある。到達最低温度は、試料近傍で4.7Kである。

3. 実験結果と考察

Fig. 1 では被覆率が極少ない領域での MPc_2 分子 ($M = \text{Tb}^{3+}$, Dy^{3+} and Y^{3+}) を蒸着させた金表面のSTM像を示す。Fig. 1 (a)–(d) は TbPc_2 を蒸着した場合であるが、他の二つの分子の場合でもほぼ同様の像が得られた。Fig. 1 (a) の上と下に特徴的な二つの分子が見られる。分子の高さは上下の分子で、それぞれ約140 pm, 約400 pmである。また上の分子は十字のような格好をしているが、下の分子は8つの点が明るく見える。これらの特徴から、それぞれの分子を four-lobe 分子, eight-lobe 分子と呼ぶことにする。four-lobe 分子で観察された約140 pmの高さと、その格好は、過去に低温STMを用いて報告されている、孤立した CoPc や FePc 分子と類似している^{5,6)}。同時に表面吸着における分子の配向も、図の拡大した金表面の原子像からわかるように、分子の対角線方向が、金の $[\bar{1}10]$ 方向と一致している。他方, eight-lobe 分子は高さが約400 pmであり、このような8つの輝点をもつフタロシアニン分子はあまり報告されていない。

Fig. 1. (color online). STM images of TbPc_2 and TbPc . (a) single molecules of TbPc (upper) and TbPc_2 (lower) with $\text{Au}(111)$ in the inset. The direction of $[\bar{1}10]$ of the $\text{Au}(111)$ surface is shown. The direction of the Pc plane of the observed TbPc and TbPc_2 molecules are indicated schematically. (b) TbPc molecules on the terrace part of the $\text{Au}(111)$ surface ($25 \times 23 \text{ nm}^2$), (c) TbPc_2 film composed of 21 molecules. ($7.8 \times 7.8 \text{ nm}^2$) (d) Coexisting of a TbPc_2 island and isolated TbPc molecules, the boundary of the former is highlighted by a line in the image ($80 \times 80 \text{ nm}^2$).

被覆率が少し高くなった場合、four-lobe 分子と eight-lobe 分子は異なった振る舞いをする。これらを Fig. 1 (b) と (c) に示す。four-lobe 分子の多くは金のテラスに孤立して存在し (金表面のヘリングボーンの肘の部分やステップがその吸着サイトとなっていることが多い)、eight-lobe 分子は Fig. 1 (c) で示すような一層の高さをもつ島構造をとる。島の内部構造は孤立 eight-lobe 分子に見られていたものと類似しており、各分子の周辺に沿って8つの明るい点が存在する。孤立分子と島が共存している様子は、広い範囲のSTM像で見ることができるが、それを Fig. 1 (d) に示す。島は左下の部分に、白い線で強調した領域の内側に存在する。孤立分子に four-lobe 分子が多く、eight-lobe 分子が島を形成する特徴は $M = \text{Tb}^{3+}$, Dy^{3+} , Y^{3+} の3つの分子で共通して見られるものであるが、eight-lobe 分子を基準とした four-lobe 分子の存在比率は $\text{Dy} > \text{Tb} > \text{Y}$ の順で高い。

このことより、我々は MPc_2 の一部の分子は蒸着過程で解離し、 MPc_2 分子が MPc と Pc に分解され表面に吸着したとの仮説を考えた。この時、(1) eight-lobe 分子は MPc_2 分子 (2) four-lobe 分子は MPc 分子か Pc 分子のいずれか、と考えた。 CuPc や CoPc は非常に安定な分子として知られているが、ここで調べた分子において

は、一つの Pc 面がはがれやすい可能性が考えられる。

(1) の仮定について、単層 Pc 分子である CoPc や FePc 分子の高さが約 140 pm であるため、2 層の Pc+ランタノイドの構造をもつ MPC₂ 分子が高さ約 400 pm で観察されることは十分あり得ると考えられる。(2) の仮定では MPc と Pc が表面に混在していると考えられるが、これには検証が必要である。たとえば蒸着用のボートから Pc だけが選択的に昇華し、表面に到着しているのは Pc だけ、といった場合も考えられるからである。それを確かめるため、蒸着前後での分子の組成比変化を XPS で調べた。蒸着前の粉末の DyPc₂ と、基板に約 10 nm 蒸着したフィルムについて、Dy と N の存在量の比較を行った。もしもボートのなかに金属が取り残されていたならば、蒸着後のフィルムにおいては Dy の存在比率は減少しているはずである。元素の感度係数を考慮に入れた XPS による分析結果では、N:Dy の存在比率は粉末分子で 100:4.0 蒸着フィルムで 100:7.0 の結果を示した。分子模型ではその個数は 100:6.2 の比率が予想されるため、Dy がボートに取り残されているということはないと考えられる。

ここから four-lobe 分子についてさらに検討する。four-lobe 分子は上で述べたように、Fig. 2 (a) の Pc の可能性と Fig. 2 (b) の MPc の可能性がある。孤立した Pc についての報告例はほとんどないので、今回比較実験として H₂Pc 分子を金清浄表面に蒸着した系について実験を行った。孤立した H₂Pc 分子の STM 像を Fig. 3 (a) に示す。孤立した分子は形状 four-lobe、および高さが 140 pm となった。それらが島構造をとったときには興味深い 3 回対称の構造が得られ (Fig. 3 (b)), これらは CoPc や CuPc などほとんどの金属 Pc で得られている正方形の格子とは非常に違った構造となっている。この島における Pc の吸着構造は、分子がその分子面を表面に平行にして吸着しているのではなく、傾いたダイマーを形成することによると考えられる。しかしながら孤立

Fig. 2. (color online). Schematic illustrations of the adsorption configurations of (a) Pc, (b) MPc and (c) MPC₂ on a Au(111) substrate.

した H₂Pc 分子においては STM のトポグラフ像のみでは金属 Pc と区別することは難しい。また同時に測定した、STS 測定においては、孤立した H₂Pc 分子のどの場所を得られたスペクトルにも特徴的な大きな構造は得られなかった (Fig. 3 (c))。

Fig. 2 (a) (b) で仮定した二つの分子が共存していた場合それを区別することは可能であろうか? Fig. 1 (b) の孤立分子について中央に窪みのある分子とそうでない分子とに若干の差異が見えるが、このトポグラフ像での差異は H₂Pc 分子においても観察されたので、トポグラフ像だけから MPc 分子と Pc 分子を区別することはできないと考えられる。我々は dI/dV マッピングによってそれを選別することを試みた。ここでは YPc₂ を蒸着した表面で観察される four-lobe 分子を対象に実験を行った。dI/dV マッピングは特定のトンネル電位 V を用いて、通常の STM 走査を行いながら、ロックインアンプによる dI/dV 信号を同時測定し 2 次元で画像化するものである。ロックインアンプによる検出のために、V には V_{rms} = 10 mV 程度の変調電圧 (約 470 Hz) を印加した。その結果、孤立した YPc の four-lobe 分子の約半数において、Fig. 4 (a) の (V) とマークされた 8 つの明るい輝点をもつ構造が観察された。しかしながら残

Fig. 3. (color online). (a) STM topographic image of isolated molecules of H₂Pc molecules. Atomic image of the Au(111) surface is superimposed, together with the arrow for [1 $\bar{1}$ 0] direction. (b) STM image of a monolayer height island of the H₂Pc molecules at T = 4.5 K. Images were obtained with V_{sample} = 0.5 V and I_{tunnel} = 0.5 nA. for the area of 30.8 × 25.3 nm². (c) Comparison of the STS spectra obtained at T = 4.5 K on the Au(111) surface and on the center of the isolated H₂Pc molecule. The dI/dV curves were obtained with the lockin amp detection.

Fig. 4. (color online). Conductance mapping can distinguish Pc and YPc. (a) I, II and III (IV, V and VI) correspond to the topographic image, dI/dV mapping at $V = -0.8$ eV and $V = -0.4$ eV for the Pc (YPc) molecule. (b) STS comparison of the Pc and YPc molecules measured at the center of each.

りの半数においては同図の (II) とマークしたような特徴のない dI/dV マッピング像が得られた。この明るい点上に探針を固定して得られた STS ピークを Fig. 4 (b) で示す。(V) の像が得られる分子の場合には、 -0.9 V と $+1.2$ V 付近に大きな STS ピークが見られる。他方 (II) の場合には Fig. 4 (b) の下のスペクトルで見られるように、ほとんど構造のない STS が得られた。

後者は Fig. 3 でしめした H_2Pc の場合に相当すると考える。前者で観察された強いピークに関しては、低温 STM で観察された $CoPc$ の STS に $V = -0.8$ および 1.1 V 付近で同様の強いピークを見ることができる⁶⁾。それぞれ HOMO-1 および LUMO 軌道からのピークと同定されている。これらの準位は中心金属ではなくリガンド Pc の HOMO-1 および LUMO に起源するものであると考えられており、その軌道の分布も分子端の 4 つのベンゼン環の周辺に位置する。3d 金属の種類を変えた MPc 分子について、ガス状態での光電子分光実験が過去に報告されているが⁷⁾、HOMO, HOMO-1 等のエネルギーレベルは中心金属の種類にあまり依存しない。したがって Fig. 4 (b) の鋭いピークは、先の解釈と同じくリガンドの HOMO-1 と LUMO と考えられる。しかし興味深いのは、

同じ光電子分光実験において金属のない H_2Pc においても、HOMO, HOMO-1 等の準位はほぼ同じエネルギーおよび強度で観察されている⁷⁾。これらの準位は本来リガンドに起源することから、光電子分光実験の結果は自然に理解できるが、他方、Fig. 3 (b) で示したように H_2Pc 分子で得られたスペクトルにはこれらのピークは存在しない。これは STS 分光に特徴的な性格によるものと考えられ、MPc の場合には中心にある金属と下地の金との間の結合により、分子の軌道と下地の間にもある混成が生じるが、金属のない Pc の場合は分子と下地の結合が弱いいためトンネル電子がこれらリガンドの準位と結合しにくいと考えられる。Fig. 4 (a) で示した約半数の分子は Pc と考えられ、dI/dV マッピングをもちいれば MPc₂ から解離した 2 種の分子種はそれを識別可能であることを示した。dI/dV の明るい 8 つの点は、ベンゼン環の左右がそれぞれ状態密度の高い場所として解釈することができ、それらは分子軌道から予想される状態密度の分布とほぼ一致する。この dI/dV マッピングと eight-lobe の分子の輝点との関係はさらに検討が必要であるが、eight-lobe 分子の場合は一層目が Pc であり、金基板との結合が弱いことから、STM 像において分子本来の電子状態分布が反映されたと考えることができ、両者の起源は同じではないかと推測される。

MPc₂ の特徴のある物性、とくにその磁気特性は今後多く応用されると考えるが、薄膜作成の有力な手法の蒸着法でこのような分子解離現象が生じてしまうのは応用上問題である。一方良く調べられている $CoPc$ や $CuPc$ との比較の意味では、MPc の電子状態を調べることは大変興味深い、それらの安定種は事実上合成が不可能である。したがって解離で得られた分子種を選択して計測することには意義があり、本研究で得られた dI/dV マッピングを用いた識別は重要と考えている。

4. ま と め

単分子磁石として注目される $TbPc_2$ を含む、MPc₂ 分子 ($M = Tb^{3+}$, Dy^{3+} and Y^{3+}) および H_2Pc 分子が金表面に吸着した構造と電子構造を極低温超高真空 STM・STS を用い測定した。表面には four-lobe 分子と eight-lobe 分子の両方が観察され、その高さは約 140 pm と約 400 pm と見積もられた。後者は MPc₂ 分子、前者は MPc₂ 分子が MPc と Pc に解離することが蒸着過程で生じた 2 種の分子と同定した。MPc と Pc は dI/dV マッピングによって識別可能なことを示し、Pc リガンドに由来する HOMO-1 および LUMO レベルは金属を含む分子でのみ強調して観察されることを示した。

文 献

- 1) Phthalocyanines : "Properties and Applications", ed. by C.C. Lenzhoff and A.B.P. Lever (VCH, New York, 1993).
- 2) M.F. Craciun, S. Rogge, M.J.L. den Boer, S. Margadonna, K. Prassides, Y. Iwasa and A.F. Morpurgo : *Adv. Mater.* **18**, 320 (2006) ; M.F. Craciun, S. Rogge and A.F. Morpurgo : *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12210 (2005).
- 3) C. Iacovita, M.V. Rastei, B.W. Heinrich, T. Brumme, J. Kortus, L. Limot and J.P. Bucher : *Phys. Rev. Lett.* **101**, 116602 (2008) ; Y. Taguchi, T. Miyake, S. Margadonna, K. Kato, K. Prassides and Y. Iwasa : *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3313 (2006).
- 4) N. Ishikawa, M. Sugita and W. Wernsdorfer : *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3650 (2005).
- 5) M. Takada and H. Tada : *Chem. Phys. Lett.* **392**, 265 (2004) ; L. Gao, W. Ji, Y.B. Hu, Z.H. Cheng, Z.T. Deng, Q. Liu, N. Jiang, X. Lin, W. Guo, S.X. Du, W.A. Hofer, X.C. Xie and H.J. Gao : *Phys. Rev. Lett.* **99**, 106492 (2007).
- 6) M. Takada and H. Tada : *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **44**, 5332 (2005).
- 7) J. Berkowitz : *J. Chem. Phys.* **70**, 2819 (1979).