クラウンエーテル環状分子 (7×4) 配列への コバルト単原子層の室温吸着:超高真空 STM・UPS 研究[†]

根本諒平¹·Peter Krüger^{1,2}·細貝拓也³·堀江正樹⁴·解良 聡⁵·山田豊和^{1,2,*}

1千葉大学大学院工学研究院物質科学コース 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
2千葉大学分子キラリティ研究センター 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
3 産業技術総合研究所物質計測標準研究部門 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1
4 台湾國立清華大学化学工程学系 〒30013 台湾新竹市光復路二段 101 号
5 分子科学研究所光分子科学研究領域 〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38

(2020年2月12日受付; 2020年7月27日掲載決定)

Room-Temperature Deposition of Cobalt Monolayer on (7×4) Crown-Ether Ring Molecular Array : Ultra-High Vacuum STM and UPS Study

Ryohei NEMOTO¹, Peter Krüger^{1, 2}, Takuya Hosokai³, Masaki Horie⁴, Satoshi Kera⁵ and Toyo Kazu Yamada^{1, 2, *}

¹Department of Materials Science, Chiba University, 1–33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263–8522
²Molecular Chirality Research Center, Chiba University, 1–33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263–8522
³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1–1–1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305–8565
⁴National Tsing Hua University, 101, Sec. 2, Kuang-Fu Road, Hsinchu, 30013, Taiwan
⁵Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444–8585

(Received February 12, 2020 ; Accepted July 27, 2020)

Monolayer deposition of cobalt was demonstrated on a well-ordered ring molecular array at room temperature in ultra-high vacuum by means of home-built low-temperature scanning tunneling microscopy (STM) and ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) setups. Sub-monolayer cobalt (Co) was deposited on a (7×4) array of 4,4',5,5'-tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether (Br-CR) molecules grown on Cu(111). The adsorbed Co atoms were found to intercalate and deconstruct the well-ordered molecular structure, providing Co and Br-CR mixing clusters.

KEYWORDS : STM, UPS, crown ether, cobalt, on-surface synthesis

1. はじめに

有機分子は,新たなスピントロニクス磁気材料として 注目される。フタロシアニン単一分子を介する磁気伝導 計測から始まり¹⁾,磁気接合への導入に成功してきてい る²⁾。磁気デバイスは 3d 磁性金属薄膜と有機分子膜を積 層して作製される。有機分子薄膜と 3d 磁性金属薄膜の界 面での成長や混合プロセスの基礎的理解は,今後の応用 開発に向けて極めて重要である。特に,有機分子と3d磁 性金属の間には,貴金属よりもはるかに強いπ-d電子相 互作用が生じる³⁾。強いπ-d電子相互作用を使えば,室温 でも1分子の熱拡散を止められる等の利点もあるが⁴⁾,タ ーゲット分子と磁性金属の混合による膜破壊(クラスタ ー化)を生じ設計通りの成膜が困難となる場合もある⁵⁾。

フタロシアニン (Pc)・ポルフィリン (TPP) 分子へ の遷移金属原子挿入 (メタレーション)の研究は多く実 施されてきた⁶⁾。Pc や TPP は極めて強固な分子である。 超高真空 (UHV) にて分子個数と同量の 3d 原子を室温 で吸着し,続けて 350-700 K アニールすると,例えば

¹2019年日本表面真空学会学術講演会(2019年10月28日~ 30日)にて発表

^{*} E-mail : toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

 $Co+2HTPP \rightarrow CoTPP+H_2$ (gas) 反応が生じる⁶。一方, 分子個数を超える 3d 原子を吸着すると規則的な分子配 列が乱れることが報告されている⁵。

本研究で我々は、Pc や TPP よりも柔軟なクラウンエー テル分子 4,4',5,5'-tetrabromodibenzo[18] crown-6 ether(Br-CR)を使用した(Fig. 1 (a))。CR 分子は分子内に環を 有する分子として 1960 年代から研究されてきた⁷⁾。ユニ ークな点として環の中にゲスト金属原子・分子・イオン をトラップすることで新たな機能を付加できる^{8~10)}。CR 分子は柔軟なため Fig. 1 (a) に示すチェアー型とボート 型をとる事が知られている。しかし、Cu(111)上に Br-CR 分子を吸着すると(7×4)規則配列する¹¹⁾。

本研究では、この Br-CR 規則配列に 3d 遷移金属コバル トを UHV 室温環境にて蒸着した際の、分子構造および電 子状態の変化を、低温 UHV 走査トンネル顕微鏡(STM) 装置と UHV 角度分解紫外光電子分光(ARUPS)装置を用 いて探った。なお、溶液中でのクラウンエーテル分子への Co イオン吸着の研究報告はあるが¹²⁾、真空表面でのクラ ウンエーテル-金属 Co 包接化合物の研究はされていない。

2. 実験方法

Cu(111) 単結晶基板(直径 6 mm, MatecK 99.9999%) 表面を使用した。超高真空内でAr⁺スパッタ(+1.0 kV, 420 nA)と加熱(820 K)サイクルにより,表面清浄化 と平坦化を実施した。本研究ではSTMとUPSの異なる 装置を用いるため,水晶振動子マイクロバランス (QCM)を用いて正確に蒸着速度を制御した¹³⁾。Br-CR分 子粉末を石英坩堝に入れ,超高真空内にて加熱した。坩 堝温度は坩堝の底に熱電対を設置して計測した。本研究 では,分子昇華速度0.3 nm/min(0.25 ML/min),坩堝温 度 360.8 K,真空度<1×10⁻⁷ Paを使用した。CoはUHV 蒸着器(Omicron EMF3/4)を使用し,フラックス電流値 5.0 nA(0.28 ML/min)で2分間蒸着した。CoとBr-CR 蒸着時の基板温度は室温であった。

STM および走査トンネル分光 (STS) 測定は, 自作 UHV 低温 STM 装置を使用して行った。STM 像は全て定 電流モードで測定した。STS dI/dV 曲線は, 探針試料間距 離を固定してトンネル電流の電圧変化を計測し, さらに 数値微分して得た。dI/dV 像はロックインアンプ (fmod = 743 Hz, Vmod = 10 mV) を使用して得た。Figs. 1, 3, 4の STM/STS 計測は 77.8 K で, Fig. 2 の結果は 4.6 K で得た。

角度分解 UPS は、半球型アナライザー(MBS-A-1)と 光源:高密度プラズマランプ(MBS-L1)からの He Iα (hv=21.218 eV)を用いた。紫外光照射範囲は直径 2 mm 程度であった。UPS 計測は 295 K で行った。また、 UPS 曲線はΓ点近傍±1 度の積算値を用いた(Γ-K 方向)。



Fig. 1. (color online). (a) Models of Br-CR chair and boat form. (b–e) Br-CR (7×4) array islands on Cu(111). (b) STM image (200×100 nm², V_s =-2 V, I=100 pA, 77.8 K). (c) Enlarged STM image (5×5 nm²) of Br-CR (7×4) array. (d) dI/dV curve measured on the Br-CR : HOMO and LUMO peaks are identified (V_s =-2.5 V, I=1 nA). (e) dI/dV maps (5×4 nm²) at HOMO (-1.5 V) and LUMO (+1.4 V), respectively (lock-in amp. f=743 Hz, V_{mol} =10 mV).

3. 実験結果と議論

3.1 Cu(111)上の Br-CR 配列と Coナノ島

Br-CR 分子を Cu(111) に 0.25 ML (monolayer) 蒸着し た表面の STM 測定結果を Fig. 1 (b) に示す (200×100 nm²)。Cu(111) テラス上に Br-CR 単分子層厚さの分子島 (面積 1000 nm²) が成長する。Fig. 1 (c) の STM 像は島 内部の分子配列を示す。長方格子ユニット (7×4) 構造 (短辺 0.90 nm, 長辺 1.74 nm) を有する事を確認し,先 行研究と同じ構造であることを確認した¹¹⁾。この Br-CR (7×4) 構造は,分子間 van dar Waals 相互作用と charge transfer 由来の弱い分子--Cu 基板相互作用のエネルギーバ ランスにより構築されている事が分かっている¹¹⁾。

本研究では、新たに HOMO 状態だけでなく LUMO 状態の計測に成功した。さらに分子格子内の HOMO/

LUMO 状態の局所分布マッピングに成功した。Fig. 1 (d) は、-1.52 eV に HOMO、+1.37 eV に LUMO ピークを確 認した。先行研究の HOMO ピーク位置-1.54 eV とのず れは測定誤差である¹¹⁾。Fig. 1 (e) は、Fig. 1 (d) と同 じ領域で得た dI/dV像である。それぞれ HOMO と LUMO の電子状態空間分布を示す。dI/dV像中の明暗が 各位置の電子状態密度の増減を示す。dI/dV像は、一様で なく周期的なパターンを示したことから、HOMO と LUMO 状態は、Br-CR 分子格子内で空間的に局在してい ることが分かった。この dI/dV像に表面形状像から得た 分子モデルを重ねた。HOMO と LUMO 状態は、Br-CR 骨格部分に局在していた。一方、Br-CR 分子中心にある 環の部分には HOMO と LUMO 状態が局在していないこ とが分かった。また、分子と分子の間でも電子状態密度 が低いことが確認できた。

本研究では、この Br-CR(7×4)構造に 3d 磁性金属を 蒸着することにより、Br-CR 分子の配列構造変化や真空 中での Br-CR 分子と金属との包接化合物の形成について 解明することを目的とする。3d 磁性金属として、 Cu(111) 基板上での成長がよくわかっているコバルト (Co)を選択した^{1,14,15)}。先行研究より、Cu(111)上に室 温で吸着した Co 原子は熱拡散し、基板の fcc(111)構造 に従って三角形の bilayer 島を形成する。二層構造である ため上向きと下向きの三角形で fcc と hcp 構造の異なる 積層構造を有する事が知られ、フェルミ準位下-0.35 eV 近傍にスピン偏極 3d 表面状態ピークを持つ^{1,14,15)}。

Fig. 2(a) は 0.57 ML Co を蒸着した Cu(111) 表面の STM 形状像を示す。100 nm を超える広いテラス上では



Fig. 2. (color online). Growth of bilayer Co nano islands on Cu(111). (a) STM image $(100 \times 50 \text{ nm}^2, V_s = -1 \text{ V}, I=1 \text{ nA}, 4.6 \text{ K})$. (b) dI/dV curves measured on the Co island (red dots) and Cu(111) (black dots) ($V_s = -1 \text{ V}, I=1 \text{ nA}$). (c) Height profile along the arrow in (a).

Co は三角形状の bilayer 島に成長し,先行研究と一致した^{1,14,15)}。Co は蒸着時に Cu(111) 基板表面を熱拡散し, Cu(111) 表面ステップでトラップされると大きさ 5–10 nm の島を形成する事も確認できた。図中の矢印の高さ 変化 (see **Fig. 2** (c)) より, Co 島は bilayer (高さ 410 pm) とわかる (cf. Cu(111) step : 210 pm)。三角形の Co 島状で計測した STS dI/dV 曲線を **Fig. 2** (b) に示す。 Cu(111) 表面はバンド分散の大きな表面状態ピーク (-0.38 eV) を有するが, Co 島は局在した 3d ピークを -0.36 eV に持ち,先行研究の結果と一致した^{1,14,15)}。

3.2 Coナノ島への Br-CR 吸着

Figs. 1–2の STM 結果は,単原子層・単分子層レベル での Br-CR および Co の蒸着制御が可能である事を示 す。Br-CR と Co の相互作用を探るため,まず Cu(111) 上に bilayer Co 島を作製した。**Fig. 2** と同量の 0.57 ML 蒸着した表面の STM 形状像を **Fig. 3**(a) に示す。テラ ス上に三角形の島,またステップに沿っても小さな島が 成長している。

この表面に Br-CR を Fig. 1 と同量の 0.25 ML 吸着し た表面の STM 像を Fig. 3 (b) に示す。Fig. 3 (a) と比 較して明らかに,表面上の島やステップが不明瞭に観察 された。Br-CR 分子が吸着したためと考えられる。Br-CR 蒸着の際, Co-Cu 結合は分子-金属間結合より強いた め, Co 島の位置は変化しないと考える。Cu(111) ステッ プに沿って配列していた小さな Co 島の列の上に Br-CR が吸着したものが, Fig. 3 (b) 図中の左側の上から下に 伸びる帯と考えられる。また Fig. 3 (a) では Co 蒸着後



Fig. 3. (color online). (a, b) STM images $(200 \times 200 \text{ nm}^2)$ obtained before (a) and after (b) the Br-CR deposition (0.25 ML) on Co bilayer islands at 300 K in UHV. (a) $V_s = -1$ V, I = 100 pA, (b) $V_s = -2$ V, I = 50 pA. (c) Height profile along the arrow in (b). (d) Sphere model of Br-CR molecules adsorbed on Co islands on Cu(111).

も Cu(111) テラスが広がっていた。この Cu(111) 上に吸 着した Br-CR 分子は熱拡散し, Fig. 1 と同様の Br-CR 島 を Fig. 3 (b) でも形成した。Fig. 3 (b) の Cu(111) 上に 点在する, やや三角形の形状をした島が, Co 三角島に Br-CR が吸着した島と考えられる。

Fig. 3(b) 矢印の高さ変化を**Fig. 3**(c) に示す。 Cu(111) で確認された Br-CR 島の高さは 220 pm であり **Fig. 1**の Br-CR 島および先行研究と一致した¹¹⁾。一方, Br-CR が吸着した Co 島の並びは高さ約 600 pm を示し た。Br-CR を吸着する前の bilayer Co 島の高さ 410 pm よりも高いことから, Co 島上に Br-CR 分子が吸着した と考えられる。Br-CR 分子高さ 220 pm +410 pm = 630 pm で良い一致を示した。

高さ約 600 pm ということは、Co 島上の Br-CR 厚さ は約 190 pm である事を意味しており、Cu(111)上の Br-CR の高さよりも約 30 pm 低い。一般に、π 共役系分子 と 3d 磁性金属間には強い結合が生じることが知られて いる⁴⁾。Br-CR と Co 間の相互作用が、Br-CR と Cu(111) 間の相互作用より強いため STM 像中では低く見えたと 考えられる。

Fig. 3(d) に, Cu(111)上の Co 島へ Br-CR 分子を吸着した際のモデル図を示す。Cu(111)表面上に吸着した Br-CR 分子は熱拡散し Br-CR 島を形成したが, Co 上に 吸着した Br-CR 分子は熱拡散せず規則配列しないこと が分かった。

3.3 Br-CR(7×4) 配列への Co 吸着

規則配列 Br-CR 上への Co 室温吸着を行った。分子規 則配列を保持したまま Co 原子吸着が生じるのか, それ とも全く異なる成長過程が出現するのか実証した。まず, Fig. 1 と同様に, Cu(111) 上に 0.25 ML Br-CR を室温で 蒸着した。この表面の STM 形状像を Fig. 4 (a) に示す。 Fig. 1 (b) と同様に, Cu(111) テラス上に Br-CR 島が形 成された。また Cu(111) テラス上にも孤立した Br-CR 分 子が吸着していることが分かった。

この Br-CR/Cu(111) 表面上に 0.57 ML Co を室温蒸着 した。得られた STM 像を Fig. 4 (b) に示す。表面形状 は大きく変化した。Fig. 4 (a) で観察されていた高さ約 220 pm の単分子層厚さの島や孤立分子は一切確認でき なかった。代わりに,大きさの異なる 2 種類の粒状の島 が多く確認できた。この 2 種類の粒状の島で,大きさが 小さいものを type I (直径 5–10 nm),大きいものを type II (直径約 20 nm) と名付けた。Fig. 4 (b) 内の矢 印に沿った高さプロファイルを Fig. 4 (c) に示す。

type I は高さ約 390 pm を有した。高さ 390 pm は, Cu(111)上の Br-CR の高さ (220 pm) に Co 原子 1 層分 の高さ (205 pm) を足した 425 pm に近い。つまり,



Fig. 4. (color online). (a, b) STM images $(200 \times 200 \text{ nm}^2)$ obtained before (a) and after (b) the Co deposition (0.57 ML) on Br-CR array at 300 K in UHV. $V_s = -2$ V, I = 50 pA. (c) Height profile along the arrow in (b). (d) Sphere models of Co deposition on Br-CR molecules adsorbed on Cu(111) and on-surface constructed Co-BrCR complexes : type I and type II. (e) UPS spectra obtained in the vicinity of Γ point at 300 K on the bare Cu(111) [black line], Br-CR (0.75 ML)/Cu(111) [blue line], and Co (0.3 ML)/Br-CR (0.75 ML)/Cu(111) [red line].

type I は Br-CR 内に Co 原子が入り込んだ複合体と考え られる。金属原子は有機分子の上に吸着するよりも,有 機分子と金属基板の間に潜り込んだ方がエネルギー的に 安定であることが知られている¹⁶。Fig. 4 (a)の表面の 多くは Cu(111) テラスであるため,表面に吸着した Co 原子の多くは熱拡散し,基板上の Br-CR 分子に対して 横方向から吸着したと考えられる⁵⁾。表面上で Co 原子 や Co 島が確認されなかったことから,全ての Co 原子 が熱拡散し Br-CR 分子に吸着し,エネルギー安定な Br-CR 分子の下に潜り込んだと考えられる。

一方, type II の大きな Co-BrCR 複合体の高さは約 560 pm と type I よりもずっと高い(Fig. 4 (c))。もし, Co 吸着量が Br-CR 内でトラップできる量を超えたならば, 余剰 Co は分子を上に押し上げて分子の下で成長を続 け,分子下で Co 二層構造ができている可能性がある。 この場合, 高さ 390 pm の Co-BrCR 複合体に Co 原子 1 層分(205 pm)が入り込んだと考えれば高さ 595 pm と なり、type II の高さ約 560 pm に近くなる。**Fig. 4**(d) にモデル図を示す。Co 蒸着前の Br-CR 規則配列は、Co 吸着により完全に壊された。代わりに 2 種類の新たな Co-BrCR 複合体を形成した。Br-CR 分子間の van der Waals 結合により形成されていた規則配列を壊してで も、Co は Br-CR 分子の下に潜り込んだ方がエネルギー 的に安定であることが要因と考えられる。本結果は、 Co を 2HTPP 分子規則配列に蒸着した場合とよく似てい る⁵⁾。2HTPP(高さ 220 pm)よりも CoTPP は高くなる (高さ 350 pm)。さらに Co が分子下にインタカレートす ると高さは 500 pm 以上まで増える。類似の事が Co/Br-CR でも生じたと考える。

Co-BrCR 複合体の type I と type II の双方で STM 電子 分光を計測したが、粒表面は平坦でないため STS では 正確に電子状態計測ができなかった。そこで、Fig. 4 (b) と同様に作製した Co-BrCR 複合体/Cu(111)を,角 度分解 UPS にて電子状態変化を確認した。結果を Fig. 4 (e) に示す。黒線は bare Cu(111)で得た UPS 曲線であ る。Co と Br-CR を蒸着する前の Cu(111)表面では、フ ェルミ準位下 0.35 eV に Cu(111)表面状態ピークを確認 した。Cu(111)上に Br-CR (0.75 ML)を室温で吸着する と青線の UPS 曲線を得た。1.43 eV に HOMO,続けて 2.27 eV, 2.76 eV に Br-CR 由来のピークを確認した。先 行研究とほぼ同じ位置にピークを確認した¹¹⁾。わずかな ピーク位置のずれは測定誤差である。先行研究と同様に Cu(111)表面状態は Br-CR 吸着により消えた¹¹⁾。

この Br-CR/Cu(111) に Co 0.3 ML を室温吸着し,赤色 の UPS 曲線を得た(Fig. 4 (d))。青線と赤線の UPS 曲 線を比較するとピーク強度に差を確認した。Co 蒸着後, HOMO1.43 eV と 2.76 eV ピークの強度は上昇, 2.27 eV ピーク強度は減少した。

UPS 曲線中の HOMO ピーク位置が Co 吸着で変化しな かった事から, Br-CR と Co の相互作用は小さいものの, 分子の吸着構造を僅かに変化させたと考えられる。ま た, π 軌道に帰属される特定のピーク強度のみが変化し た。Br-CR へ Co が吸着した際, Co がインタカレートし, Br-CR の下に潜り込めば, Br-CR と Cu(111) 基板との距 離あるいは Br-CR の吸着構造(骨格構造)が変化する。 Br-CR と Cu(111) との電子的な decouple が生じ,分子の 電荷分布が再調整されることで各準位の状態密度が増減 した事を UPS 結果は示唆している。UPS ピーク強度の定 量的議論には、さらなる実験と理論計算が必要と考える。

4.まとめ

低温 UHV-STM および UHV-UPS 装置を用いて, Br-

CR 環状分子(7×4)規則配列へCo単原子層を蒸着した際の,Br-CR 膜の形状変化および電子状態変化を探った。 CoとCu(111)基板間,CoとBr-CR間,そしてBr-CRと Cu(111)基板間の相互作用が蒸着プロセスを支配する。 300 K で吸着した Co原子は熱拡散し,エネルギー安定 であるBr-CR分子下へ入り込もうとする。結果,分子規 則配列は破壊され,BrCR-Co複合体の粒が生成された。 光電子分光測定は,Co吸着によるBr-CRとCu(111)基 板との距離あるいはBr-CRの吸着構造(骨格構造)の変 化を示唆した。

これまでクラウンエーテルと金属イオンの相互作用の 論文は多数の報告があるものの、今回初めてクラウンエ ーテルと二種類のゼロ価の金属の相互作用に関する知見 を得た。

文 献

- S. Schmaus, A. Bagrets, Y. Nahas, T.K. Yamada, A. Bork, F. Evers and W. Wulfhekel : Nat. Nanotechnol. 6, 185 (2011).
- H. Isshiki, K. Kondou, S. Takizawa, K. Shimose, T. Kawabe, E. Minamitani, N. Yamaguchi, F. Ishii, A. Shiotari, Y. Sugimoto, S. Miwa and Y. Otani : Nano Lett. 19, 7119 (2019).
- T.K. Yamada, Y. Yamagishi, S. Nakashima, Y. Kitaoka and K. Nakamura : Phys. Rev. B 94, 195437 (2016).
- E. Inami, M. Shimasaki, H. Yorimitsu and T.K. Yamada : Sci. Rep. 8, 353 (2018).
- E. Inami, M. Yamaguchi, R. Nemoto, H. Yorimitsu, P. Krüger and T.K. Yamada : J. Phys. Chem. C 124, 3621 (2020).
- 6) J.M. Gottfried : Surf. Sci. Rep. 70, 259 (2015).
- 7) C.J. Pedersen : J. Am. Chem. Soc. 89, 2495 (1967).
- 8) S. Shinkai : Pure Appl. Chem. 59, 425 (1987).
- E.D. Glendening, D. Feller and M.A. Thompson : J. Am. Chem. Soc. 116, 10657 (1994).
- P.D.J. Grootenhuis and P.A. Kollman : J. Am. Chem. Soc. 111, 2152 (1989).
- R. Nemoto, P. Krüger, A.N.P. Hartini, T. Hosokai, M. Horie, S. Kera and T.K. Yamada : J. Phys. Chem. C 123, 18939 (2019).
- 12) T.B. Vance Jr., E.M. Holt, C.G. Pierpont and S.L. Holt : Acta Crystallogr., Sect. B 36, 150 (1980).
- 13) E. Inami, M. Yamaguchi, T. Yamaguchi, M. Shimasaki and T.K. Yamada : Anal. Chem. **90**, 8954 (2018).
- A.L. Vázquez de Parga, F.J. García-Vidal and R. Miranda : Phys. Rev. Lett. 85, 4365 (2000).
- 15) O. Pietzsch, A. Kubetzka, M. Bode and R. Wiesendanger : Phys. Rev. Lett. **92**, 057202 (2004).
- 16) V.D. Pham, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, S. Rousset, E. Abad, Y.J. Dappe, A. Smogunov and J. Lagoute : ACS Nano 11, 10742 (2017).