

海外特別研究員最終報告書

独立行政法人 日本学術振興会 理事長 殿

採用年度 平成 30 年度

受付番号 201860669

氏 名 江口 敬太郎

(氏名は必ず自署すること)

海外特別研究員としての派遣期間を終了しましたので、下記のとおり報告いたします。

なお、下記及び別紙記載の内容については相違ありません。

記

1. 用務地(派遣先国名) 用務地: ミュンヘン (国名: ドイツ)

2. 研究課題名(和文) ※研究課題名は申請時のものと変わらないように記載すること。

有機スピントロニクスに向けた基板表面上低次元物質合成技術の構築

3. 派遣期間: 平成 30 年 4 月 1 日 ~ 令和 元年 12 月 25 日

4. 受入機関名及び部局名

ミュンヘン工科大学 表面・界面物理研究室 (E20)

5. 所期の目的の遂行状況及び成果…書式任意 **書式任意(A4 判相当 3 ページ以上、英語で記入も可)**

(研究・調査実施状況及びその成果の発表・関係学会への参加状況等)

(注)「6. 研究発表」以降については様式 10-別紙 1~4 に記入の上、併せて提出すること。

有機スピントロニクス材料として、完全スピン偏極したハーフメタリックな電子状態など特徴的な電子状態を示す低次元金属-分子ネットワーク物質が理論計算により数多く報告されている[1,2]。しかしながら、これらの低次元金属-分子ネットワーク物質を実験的に実現することは難しく、理論計算をもとに報告されているモデルと実験的に作製可能な物質との間には大きな隔たりがあり、理論と実験の双方においてこの大きな隔たりを解消する努力が現在なされている。本派遣期間の研究では、単結晶基板上において蒸着した分子と金属との配位結合を利用した 2 次元の金属-分子ネットワーク物質を合成するために必要な官能基に関する新たな知見を得ること、さらには磁気特性を示す 2 次元の金属-分子ネットワーク物質を実現することを目的として、分子外縁部が化学的に活性な分子を用いた 2 次元の金属-分子ネットワーク物質の合成、その構造、電子状態および磁気特性について走査型トンネル顕微鏡法 (STM)・分光法 (STS)、光電子分光法 (PES) により検討した。

研究 A. Ag(111)基板上におけるラジカル分子 TTTA の自己集合と構造相転移

本研究では、金属-分子ネットワーク構造形成のために用いる分子の基本的性質について調べるため、STM と PES、低エネルギー電子回折 (LEED) 測定による蒸着分子の自己集合構造と電子状態について評価を行った。試料には、分子面に対して垂直方向の π - π 相互作用だけでなく分子面に平行な方向においても静電的な S...N 相互作用を示すラジカル分子 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA、図 1) [3]を用いた。

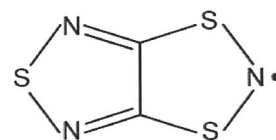


図 1. TTTA の化学構造。

Ag(111)基板表面上に蒸着した TTTA 分子の (1) 蒸着後、(2) アニール (T=430 K) 後、それから (3) 低温 (T=120 K) 冷却後に室温で測定した LEED 像を図 2 に示す。TTTA 蒸着後、アニール処理を行う前の試料では、分子の自己集合に由来した回折スポットは観測されないことから (図 2a)、アニール処理のない試料では周期的な秩序構造は得られていないことが分かる。一方、温度 430 K にてアニール処理を行った試料では、蒸着分子に由来した回折スポットが観測され (図 2b)、秩序構造が形成されていることが分かる。さらに、同試料を 120 K へ冷却し、室温にて再度

LEED 測定を行うと、430 K で加熱後の LEED パターンとは異なる LEED パターンを示した (図 2c)。これらの LEED パターンは、上述の温度で加熱と冷却を繰り返すことにより再現可能である。これら 2 つの LEED 像は、経路に依存して現れることから、作製した TTTA 薄膜が一次相転移を示し、室温において双安定状態をとることが分かる。以下、加熱後の構造を高温相、冷却後の構造を低温相と称する。

LEED パターンの解析により、高温相・低温相それぞれにおける超格子構造は、基板に対してそれぞれ $\begin{pmatrix} 1 & -2 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$ と $\begin{pmatrix} 3.9 & 0 \\ 4.7 & 14.4 \end{pmatrix}$ の行列を用いて表されることが分かる。そのため、高温相では、Ag(111)基板に対して整合性がある一方、低温相では不整合性をもつと考えられる。

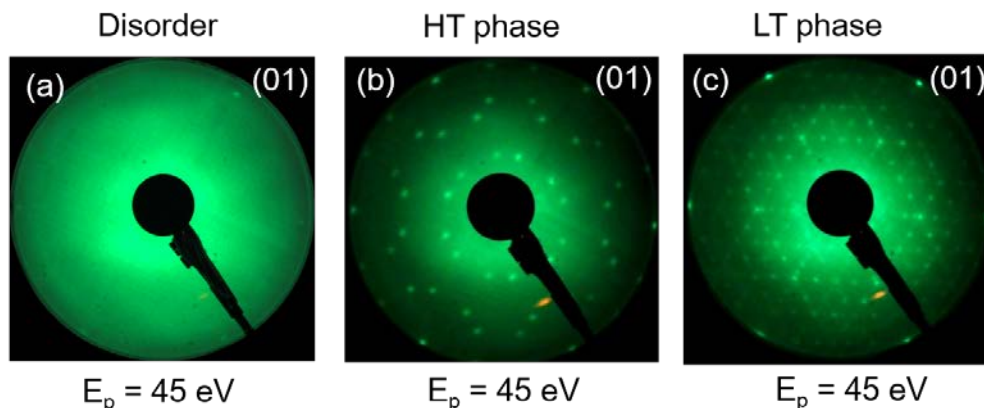


図 2. TTTA 薄膜の LEED 像. (a) 加熱・冷却処理前の蒸着後の試料. (b) 430 K で加熱後の試料. (c) 120 K に冷却後の試料. (01)は Ag(111)基板由来の回折スポット. E_p は入射電子のエネルギー.

LEED 測定により得られた高温相および低温相における秩序構造について分子レベルで調べるため、STM 測定を室温にて行った。その結果を図 3 に示す。高温相の試料では、大きさの異なる 2 つのドット状の構造が周期的に配列していることが分かる。このサイズを分子のサイズと比較すると、2 つのドット状の構造が TTTA 分子の 2 つの環にそれぞれ対応することが分かる。しかしながら、今回得られた STM 像からは、どちらの環がどちらのドット状の構造に対応するかは断定することはできず、同定には理論計算によるシミュレーションが必要となる。一方で、この STM 像より TTTA 分子がドメイン内において一方向に配列していることは明らかである。STM の測定結果から得られる格子のパラメータは、 $b_1 = 7.58 \pm 0.36 \text{ \AA}$, $b_2 = 7.43 \pm 0.43 \text{ \AA}$, $\theta = 123.2 \pm 3.9^\circ$ であり、LEED 測定により得られていた結果 ($b_1, b_2 = 7.664 \text{ \AA}$, $\theta = 120^\circ$) とよい一致を示した。さらに、2 つの大小異なるドットを TTTA の 2 つのリングと仮定することで作成した秩序構造のモデルを図 4 に示す。ここでは、TTTA の分子サイズは単結晶における分子サイズであると仮定してある。TTTA 薄膜の格子と Ag(111)の格子との整合性については実験結果に基づくものであるが、吸着サイトについては実験結果からは明らかでないため、表示するための仮の位置となっている。図 4a のモデル構造より、隣接する TTTA の分子間距離は、 $S \cdots S$ の $3.7 \text{ \AA}$ が最小となっており、単結晶における分子間距離 $3.2 \text{ \AA} (S \cdots N)$ [3] よりも長いことが分かる。また、S のファンデルワールス半径 $1.6 - 2.0 \text{ \AA}$ [4] と比べると、TTTA 分子薄膜の分子間距離は、S のファンデルワールス半径の和とほぼ一致している。そのため、分子間の相互作用は比較的弱く、Ag(111)表面の吸着サイトに依存したポテンシャルが、高温相の構造に強く影響していると考えられる。なお、Ag(111)基板上の TTTA 分子の密度については、 $1 \text{ molecule}/50.6 \text{ \AA} (= 2.0 \text{ molecules}/\text{nm}^2)$ であった。

TTTA 薄膜の低温相についても、室温において STM 測定を行い、図 3b の STM 像を得た。高温相の場合と同様、TTTA 分子が集合した秩序構造を形成している一方、高温相の場合と異なり、TTTA 薄膜内に縞状のコントラストが生じていることが分かる。この縦縞模様の原因については、基板との不整合性によるもの、もしくはドメインウォール形成によるものが考えられるが、現時点では明らかではない。

低温相における単位格子のサイズは高温相に比べて約 8 倍程度大きく、室温での STM 測定の誤差を考慮すると、複数の配列が可能であり、格子のサイズおよび分子配置に関して正確な情報を得るに至っていない。ここでは、STM 測定の結果に基づいて作成したモデルの一つを図 4b に示す。TTTA の分子サイズは単結晶における分子サイズと同じであると仮定した。モデルより、TTTA 分子軸方向に並んだ TTTA の分子間距離は、 $2.7 \text{ \AA} (S \cdots N)$ と $2.8 \text{ \AA} (S \cdots S)$ であり、分子軸に対して垂直な方向に位置する分子との分子間距離は、 $2.7 \text{ \AA} (S \cdots S)$ であることがわかる。高温相と比べると、低温相では隣接分子間の距離が大きく減少しており、また、単結晶 (低温相) における分子間距離 $3.3 \text{ \AA} (S \cdots N)$ と比べても分子間距離が極端に小さな値となっている。さらに、S および N のファンデルワールス半径はそれぞれ $1.6 - 2.0 \text{ \AA}$ と $1.6 - 1.7 \text{ \AA}$ であるため [4]、低温相の TTTA 薄膜にお

ける分子間距離は、ファンデルワールス半径の和よりも小さな値であることが分かる。このことは、低温相において TTTA 分子間に働く分子間相互作用が強いことを示唆しており、この強い分子間相互作用の起源としては、S⋯S 結合や S⋯N 静電相互作用が考えられる。低温相 TTTA 薄膜の分子密度は 1 molecule/35.6 Å (= 2.8 molecules/nm²)であり、高温相における分子密度に比べ、42% 分子密度が増大していることが分かる。この結果は、単結晶における高温相と低温相の分子密度の変化が 1%であることに比べると非常に大きな変化である。

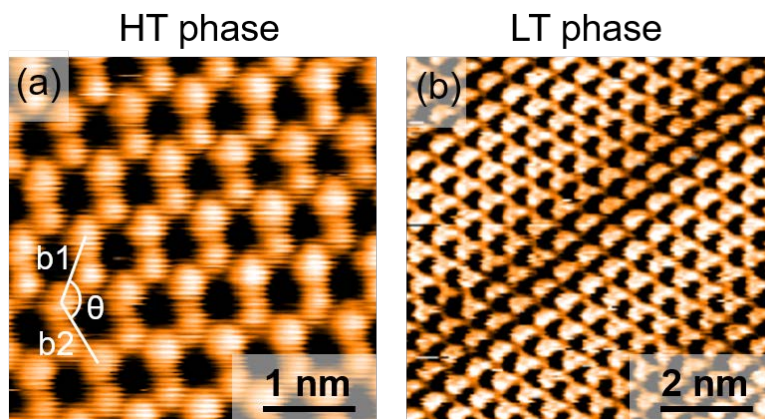


図 3. TTTA 薄膜の STM 像. (a) 430 K で加熱後の試料 ($V_t = -1.05$ V, $I_t = 30$ pA). (b) 120 K に冷却後の試料 ($V_t = -1.25$ V, $I_t = 170$ pA).

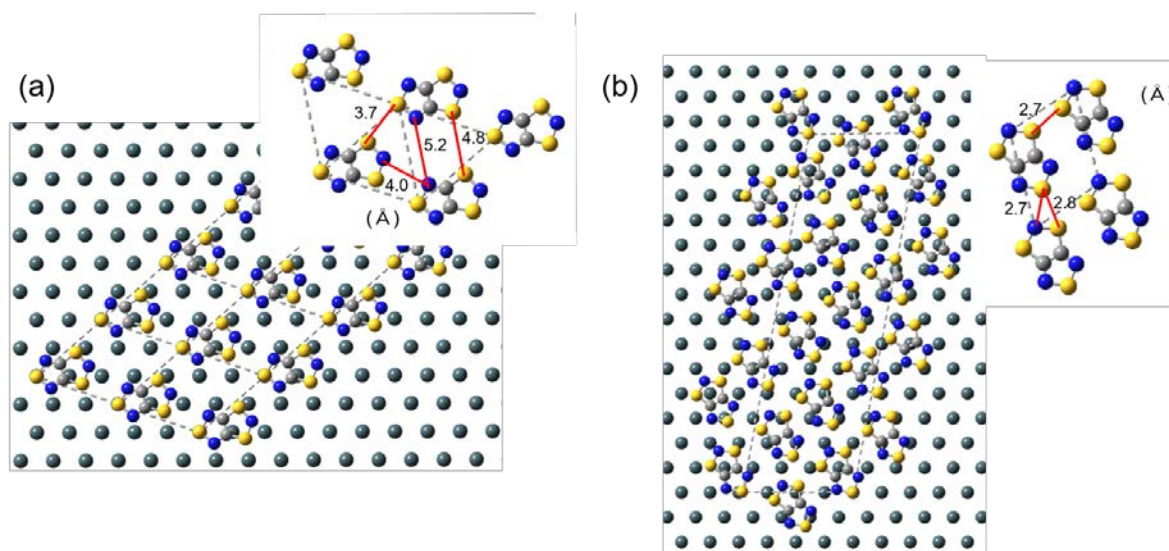


図 4. (a) 高温相と(b) 低温相における TTTA の分子配置モデル. Ag、S、N、C はそれぞれ暗緑色、黄色、青色、灰色の球体で表されている。

次に、これら得られた 2 つの集合構造における電子状態について調べるため、スイスにある Paul Scherrer Institute の放射光施設 Swiss Light Source (SLS) において、PES 測定を行った。しかしながら、同施設において作製した試料は、目的とする試料とは異なっており、実験室での試料を同施設において再現することができず、目的の試料に関する PES のデータを得ることはできなかった。

また、基板表面上の単層膜分子の電子状態を評価する方法として STS 測定が行われることがあがるが、双安定構造を示す室温での測定では熱ドリフトの影響が大きいことから信頼性のあるデータを得ることはできなかった。そのため、TTTA の高温相と低温相における電子状態について明らかにすることはできておらず、各相における電子状態および磁気状態の測定は今後の課題である。

研究 B. Ag(111)基板上における TTTA-metal ネットワークの形成とその電子状態

本研究では、TTTA 分子と金属とのネットワーク構造形成について調べるため、低温 STM 装置 ($T = 5$ K) を用いて実験を行った。試料は、120 K に冷却された Ag(111)基板上に TTTA を蒸着した後、430 K でアニールすることにより作製した。図 5 に TTTA を蒸着後、アニールした試料の典型的な STM 像を示す。アニール後の試料では、秩序構造をもつドメインが主に Ag のステップに沿って形成された。図 5c は、このドメインを拡大した像であり、brick-wall のような構造が形成されているとともに、およそ 1 nm のナノポアも同時に形成されていることが分かる。この

STM 像の結果に基づいて、作成したモデルが図 6 である。TTTA 分子間に Ag が配位したネットワーク構造であり、Ag は S と N の両方に配位した構造となっている。TTTA の分子間距離は、1 nm であり、研究 A における高温相の分子間距離 7.7 Å よりも離れている。このことは、TTTA 分子間にスペーサーとなる原子があり、それが Ag であると考えられる。本装置を用いた STM 測定による更なる分解能での画像取得は困難であったため、金属 V で Ag(111)基板のステップを覆い、その後 TTTA を蒸着・アニール (T = 430 K) を行った試料を作製することで、より詳細に検討した。図 7 にその測定結果を示す。清浄な Ag(111)基板上において観測された brick-wall 状の構造は観測されず、1 次元鎖状の構造が確認された。このことは、配位結合に必要な Ag 原子の供給が、ステップが覆われたことにより妨げられたことによるものと考えられ、清浄表面において得られた brick-wall 状の構造が Ag の配位によるものであることを示唆している。

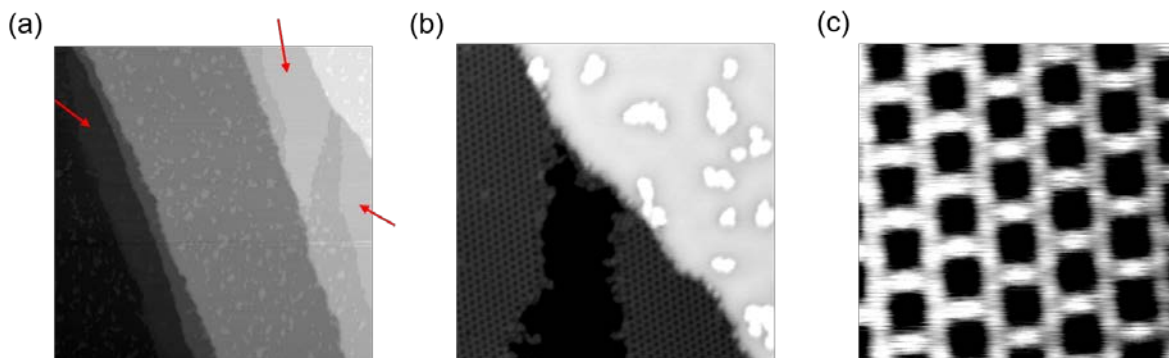


図 5. Ag(111)基板上に作製した TTTA-Ag ネットワーク物質の STM 像. STM 像のサイズは、(a) 500 nm × 500 nm、(b) 40 nm × 40 nm、(c) 5 nm × 5 nm. 赤い矢印はドメイン部分を示している。

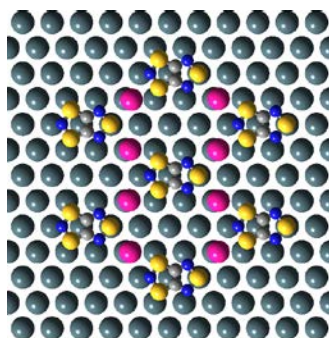


図 6. Ag(111)基板上に作製した TTTA-Ag ネットワーク物質の構造モデル. 基板の Ag、S、N、C はそれぞれ暗緑色、黄色、青色、灰色の球体で表されている. TTTA-Ag ネットワーク構造を形成している Ag は、紫色の球体で表されている。

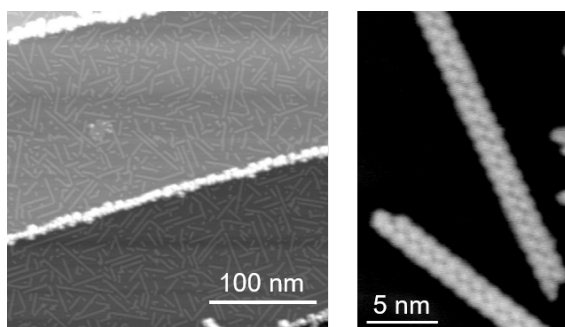


図 7. V/Ag(111)基板上に TTTA 蒸着後アニール処理した試料の STM 像. Ag(111)基板のステップが V で覆われており、テラスの部分に TTTA の 1 次元集合構造体が形成されている。

清浄な Ag(111)基板表面で得られた brick-wall 状のネットワーク構造物質の電子状態について調べるため、STS 測定を行った。図 8b は図 8a で示した箇所において測定された STS である。A と B はそれぞれモデルにおける TTTA 分子と Ag の位置に相当しており、点 A と点 B においてともに 0.8 V の同位置にピークが観測された。一方で、空洞となっている点 C においても同位置により強いピークが観測されたことから、これらのピークが TTTA-Ag ネットワーク構造物質の電子状態に起因するものではなく、過去に報告[5]されているような、TTTA-Ag ネットワーク構造物質がポテンシャルバリアとして機能することで空洞に束縛された Ag(111)表面電子の電子状態に由来すると考えられる。実際に、バイアス 0.8 V で 2 次元の STS 画像を測定した結果 (図 8d)、

空洞の位置に電子密度が集中していることが分かる。点 A、B において観測されたピークについては、束縛されている電子の波動関数のすその部分が TTTA や Ag の部分へと広がっているためと考えられ、このような場合には隣接した空洞に閉じ込められた波動関数の重なりによって新たな電子状態が形成されることが報告されており[5]、本試料においても新たな電子状態の形成が期待される。

本研究では、当初の目的である分子外縁部が化学的に活性な分子を用いて 2 次元の金属-分子ネットワーク物質を得ることに成功した。また、本来の目的とは異なるが、TTTA-Ag ネットワークにより形成されたナノポアのサイズは 1 nm 程度とこれまでの研究で用いられてきた、ナノポアのサイズ 1.4 nm [6]や 2 nm [7]をさらに下回るサイズであり、電子束縛可能なサイズの極限、それから高密度量子ドットという点に関して新たな知見を得ることができたといえる。今後は、TTTA-Ag ネットワーク物質に由来した電子状態とナノポアに束縛された電子により形成される電子状態を調べることになる。

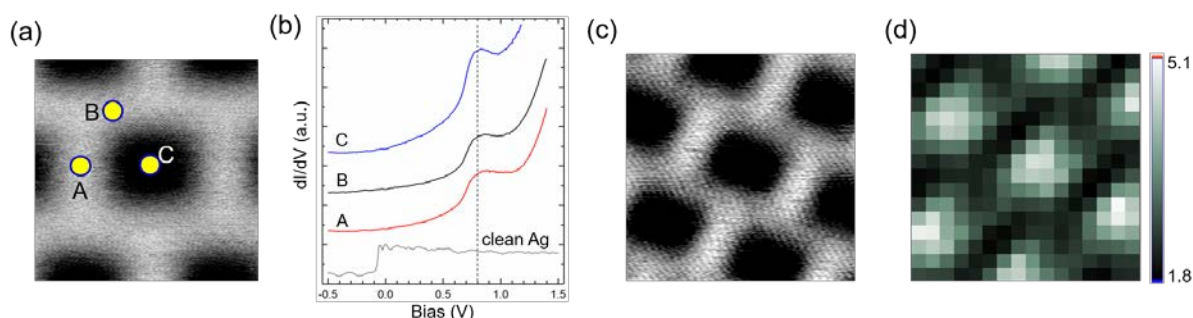


図 8. (a) Brick-wall 状の TTTA-Ag ネットワーク構造の STM 像と(b)点 A、B、C における STS. Brick-wall 状構造の(c) STM 像と(d) STS 像 (V = 0.8 V)。

研究 C. MTTDPz の自己集合と基板表面上カップリング反応

当初の研究計画では、研究 A、B で使用した TTTA 分子と同様に metallo-tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrazines (MTTDPz, $M = H_2, Co, VO$ 、図 9)分子についても研究を進める予定であったが、前使用者による蒸着装置の汚染トラブルや派遣期間の短縮により計画通りに実験を行うことはできなかった。一方で、当該分子を用いた共同研究を進め、Au(111)基板上に蒸着した CoTTDPz および VOTTDPz の自己集合構造を低温 STM (測定温度 5 K) による測定結果をもとにモデルを立て、類似した構造をもつ金属フタロシアニン (MPc、図 10) の自己集合膜における構造と比較検討を行った。その結果、MPc に比べ MTTDPz では、自己集合により形成された周期的な秩序構造において最隣接分子間距離がおおよそ 10% (CoTTDPz)または 25% (VOTTDPz)短いことが分かった。MTTDPz の分子サイズは、MPc に比べ約 90%程度の大きさであるため、CoTTDPz の場合には分子サイズの違いがそのまま最隣接分子間距離の違いとして表れていると説明可能であるが、VOTTDPz については分子サイズの差に比べ、最隣接分子間距離が極端に短くなっていることから、TTDPz 骨格の外縁部の N-S-N により、強い分子間相互作用が働いていると考えられる。そのため、TTDPz 配位子を用いることで中心金属イオン間の距離を短くすることが可能であるといえる。これにより、中心金属イオン間の磁気相互作用が向上すると期待される。

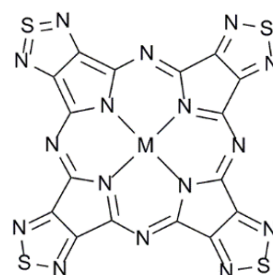


図 9. MTTDPz の化学構造。

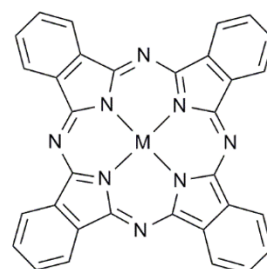


図 10. MPc の化学構造。

また、同試料について STS 測定を行った結果、単層膜および単分子の CoTTDPz では、近藤ピークは観測されなかった。このことから、Au(111)基板上の CoPc の場合[8]と同様に、中心 Co イオンと Au(111)基板との相互作用（主として基板からの電荷移動）により、Co イオンのスピンの消失していると考えられる。一方、VOTTDPz の単層膜においては、明瞭な近藤ピークが観測されたことから、Au(111)基板の伝導電子に中心 V イオンのスピンの遮蔽されているが、中心 V イオンにスピンが存在していることが分かった。このことは、Ag(111)基板上の VOPc の系などにおいて報告されている基板表面上のトランス効果[9,10]によるものであると考えられる。Au(111)基板上における低次元磁性ネットワーク物質の合成という観点からは、VOTTDPz に中心 V イオンにスピンが残っていることから、VOTTDPz を用いた低次元ネットワーク物質において磁気秩序を示す可能性があると考えられる。加えて、Au(111)基板上における CoTTDPz および VOTTDPz の磁気特性の評価のために、SLS における X 線磁気円二色性分光測定の実験申請を行ったが、採択さ

れるには至らなかった。

詳細については、Jie Hou *et al.*, “Inter-molecule interaction for magnetic property of vanadyl tetrakis(thiadiazole)porphyradine film on Au(111)”, *Applied Surface Science*, Vol. 440, pp. 16–19, 2018 および Yu Wang *et al.*, “Structural, Electronic and Magnetic Properties of Cobalt Tetrakis(Thiadiazole)Porphyrazine Molecule Film on Au(111)”, *submitted* として公表した。

この他にも、滞在先であった研究室と共同で基板表面上に蒸着した MTTDPz と別の分子間における化学結合形成に関する研究を共同研究として進めることを予定している。

参考文献

- [1] W. J. Cho *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 9364 (2011).
- [2] Z. F. Wang *et al.*, *Nat. Commun.*, **4**, 1471 (2013).
- [3] W. Fujita and K. Awaga, *Science*, **286**, 261 (1999).
- [4] S. C. Nyburg and C. H. Faerman, *Acta Cryst.*, **B41**, 274 (1985).
- [5] J. Lobo-Checa *et al.*, *Science*, **325** 300 (2009).
- [6] K. Seufert *et al.*, *Nano Lett.*, **13**, 6130 (2013).
- [7] Y. Pennec *et al.*, *Nat. Nanotech.*, **2**, 99 (2007).
- [8] A. D. Zhao *et al.*, *Science*, **309**, 1542 (2005).
- [9] K. Eguchi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 22843 (2013).
- [10] W. Hieringer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 6206 (2011).