

PTCDA 薄膜上 CoTTDPz 薄膜の分子配向と磁気特性

(¹名古屋大院・理、²Imperial Collage London) ○江口 敬太郎¹、Tseng Hsiang-Han²、Robaschik Peter²、Heutz Sandrine²、阿波賀 邦夫¹

Molecular Orientation and Magnetic Property of CoTTDPz Film Prepared on PTCDA Film

(¹Nagoya Univ.・Science, ²Imperial Collage London) ○Keitaro Eguchi¹, Hsiang-Hang Tseng², Peter Robaschik², Sandrine Heutz², Kunio Awaga¹

【序】金属フタロシアニン (MPc) は、中心金属や結晶構造の違いにより多様な電子状態および磁気特性、光学特性、電気特性を示すことが知られているが、このような特性はフタロシアニン配位子を修飾することにより変化させることも可能である。例えば、ベンゾ環をチアジアゾール環で置換した金属ポルフィラジン

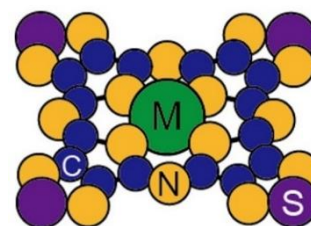


図 1. MTTDPz の分子模型.

(MTTDPz=metallo-tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrazine、
図 1) では、薄膜において n 型半導体特性が得られること [1] や二

量体形成による反強磁性相互作用 [2] が報告されている。このように、チアジアゾール環を導入した場合には大変興味深い物性が観測される一方で、分子間における $\pi-\pi$ 相互作用の優位性が失われるため、高配向性の薄膜作成が困難であること (H_2TTDPz を除く) が問題点として指摘されている [3]。そこで本研究では、高配向性の CoTTDPz 薄膜を得ることを目的として、ポリイミドフィルムおよびガラス基板上に 3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物 (PTCDA) 薄膜をテンプレートとして作成し、その上に CoTTDPz 薄膜を作成した。その後、作成した試料の薄膜構造、光学特性、磁気特性について検討した。

【実験】CoTTDPz はこれまでに報告されている合成方法 [4] と同様の方法にて合成を行い、昇華精製したものを使用した。PTCDA は市販品 (純度 > 98%) をそのまま用いた。CoTTDPz および PTCDA 薄膜の作成は、高真空環境下 ($P < 4.5 \times 10^{-5}$ Pa) において洗浄したガラスおよびポリイミドフィルム基板上へ Knudsen セルを用いて室温で蒸着することにより行った。PTCDA は、蒸着速度 $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$ で 20 nm 蒸着した。CoTTDPz は、PTCDA を蒸着した基板と蒸着していない基板上に、蒸着速度 $0.1-0.03 \text{ \AA}/\text{sec}$ で 100 nm 蒸着した。蒸着量は、水晶振動子を用いて見積もった。各試料を PTCDA-CoTTDPz と bare-CoTTDPz と表記する。

CoTTDPz 薄膜の内部構造および分子配向は、原子間力顕微鏡 (AFM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD) 測定により検討した。AFM の測定は室温・大気下において非接触モードで行った。XRD 測定では、Cu K α 線 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を使用し、 $2\theta-\theta$ 法による測定を $\theta = 5^\circ-35^\circ$ の範囲で行った。光学特性は、可視紫外分光光度計を用いて調べた。CoTTDPz 薄膜の磁化測定は、ポリイミドフィルムを基板として作成した試料について SQUID 磁束計を用いて行った。DFT 計算は GAUSSIAN 09 [5] を用いて行った。

【結果と考察】図2にポリイミド基板上における bare-CoTTDPz および PTCDA-CoTTDPz 薄膜の AFM 像を示す。Bare-CoTTDPz 薄膜では、薄膜表面の凹凸は小さく、全体的に平坦な表面であるのに対し、PTCDA-CoTTDPz 薄膜では、直径 100nm 程度の粒子を形成していることが分かった。また、XRD 測定の結果、bare-CoTTDPz 薄膜では回折ピークが検出されなかったのに対し、PTCDA-CoTTDPz 薄膜では $2\theta = 26.5^\circ$ および 27.7° ($d = 3.5 \text{ \AA}$ および 3.3 \AA) に回折ピークが観測された (図3)。そのため、bare-CoTTDPz では非配向性のアモルファス構造であると考えられるのに対し、PTCDA 薄膜上では CoTTDPz が基板表面に対してほぼ平行に配向していることが分かった。これまでの研究により、PTCDA は基板に対してほぼ平行に吸着していることが明らかにされているため、PTCDA-CoTTDPz では PTCDA 上に吸着した CoTTDPz と PTCDA 薄膜との π - π 相互作用によりほぼ平行に吸着した層が形成され、その上方に CoTTDPz 間の π - π 相互作用により平行に吸着した薄膜が形成されたものと考えられる。

図4に可視・紫外吸収スペクトルを示す。CoTTDPz 薄膜では、約 1.5–2.5 eV の領域において主に二つのピーク A、B が観測された。Bare-CoTTDPz ではピーク A に比べピーク B の強度が強いのにに対し、PTCDA-CoTTDPz はその逆であった。この結果は、配向性の違いにより、吸収エネルギーに差が生じたことを示唆しており、その差は約 0.2 eV に相当する。

【謝辞】本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (分子・物質合成) の支援により分子科学研究所で実施された。

【参考文献】 [1] C. Nanjo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **118**, 14142, 2014.

[2] Y. Suzuki, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **10**, 5158, 2004.

[3] 三好康仁 他、分子科学討論会要旨、2A10、2007.

[4] E. M. Bauer, *et al.*, *Inorg. Chem.* **38**, 6114, 1999.

[5] M. J. Frisch, *et al.*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2010.

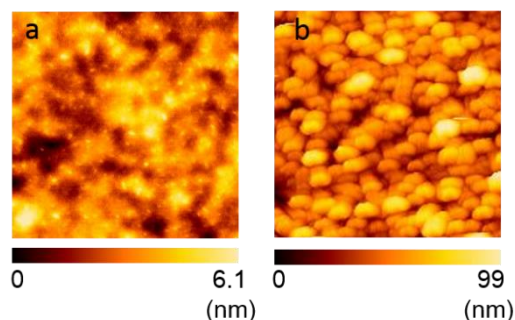


図2. (a) bare-CoTTDPz と (b) PTCDA-CoTTDPz 薄膜の AFM 像 ($1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$).

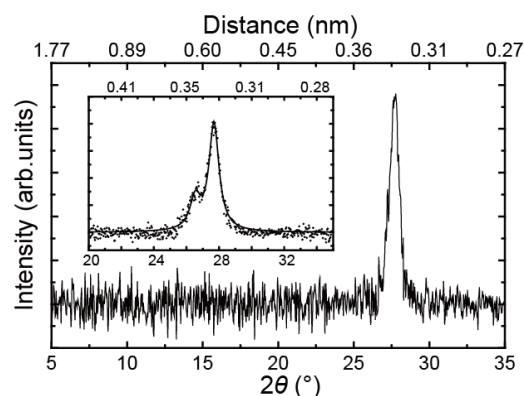


図3. PTCDA-CoTTDPz 薄膜の XRD パターン.

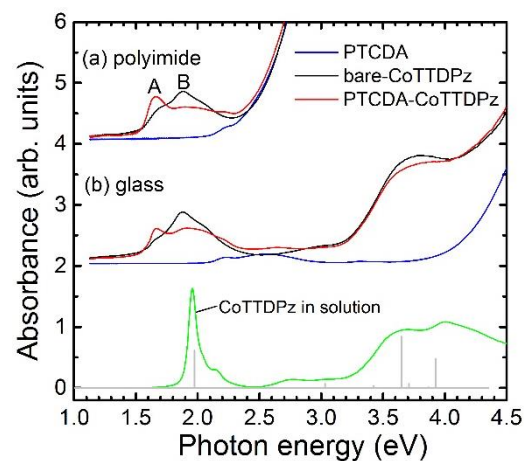


図4. (a) ポリイミド (b) ガラス基板上の PTCDA (青色)、bare-CoTTDPz (黒色)、PTCDA-CoTTDPz (赤色) および溶液中の CoTTDPz (緑色)、CoTTDPz 単分子の理論計算 (灰色) により得られた可視・紫外吸収スペクトル。スペクトルには、基板の吸収も含まれている。