

(<sup>1</sup>総研大、<sup>2</sup>分子研、<sup>3</sup>JST-CREST) ○高田 正基<sup>1</sup>・多田 博一<sup>1,2,3</sup>

**[序]** STM を用いた原子スケールの表面研究の発展に伴い、金属表面に吸着した分子の単一分子レベルでの観察が盛んに行われてきた[1]。そこでは基板表面と孤立吸着分子、もしくは単分子層の相互作用は報告されているが、多層膜での分子間相互作用の報告例はほとんどない。今回我々は、フタロシアニンエピタキシャル膜を作製し、2 層目以降の電子状態変化を、極低温 STM による表面形状像と共に局所状態密度を観察して調べた。

**[方法]** マイカ基板の上に Au(111) 薄膜を作製し、これをスパッタリングとアニーリングによって清浄化した。分子としてコバルトフタロシアニン分子(CoPc)を用い、これを Au(111) 表面上に超高真空中で数分子層蒸着した。この試料を 78K に冷却し STM 観察を行った。探針として Pt/Ir ワイヤーを使用した。

**[結果]** 図 1 は CoPc 数分子膜の STM 像である。CoPc 分子が Au(111) 表面全面を覆っており、矩形の晶癖を持つ層状グレインが確認できる。A 部分は、STM 像にバイアス依存がないことや以前の報告などから、Au(111) 表面上の CoPc 単分子膜であることを確認した[2]。Au(111) 表面は六方晶のファセットを形成し、長方形のグレインは形成しない。したがって図 1 中 B のグレインは、CoPc 第 2 層目と考えられる。

図 2(a) は、2 層目と 1 層目を観察した STM 像である。図 2(b) には XY 線での断面プロファイルを示した。この図より 2 層目 CoPc 分子は 1 層目 CoPc 直上に配置し、2 層目 CoPc 分子の面内回転方向は、1 層目と同じ配置で

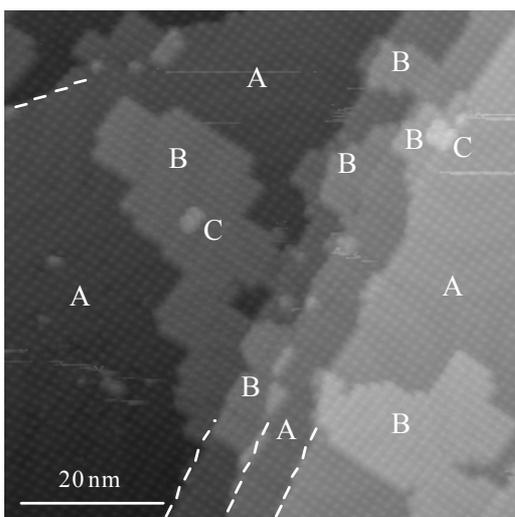


図1. CoPc多層膜のSTM像 ( $V = -1.2\text{V}$ ,  $I_t = 35\text{pA}$ 、破線はAuの単原子ステップ位置を表す)

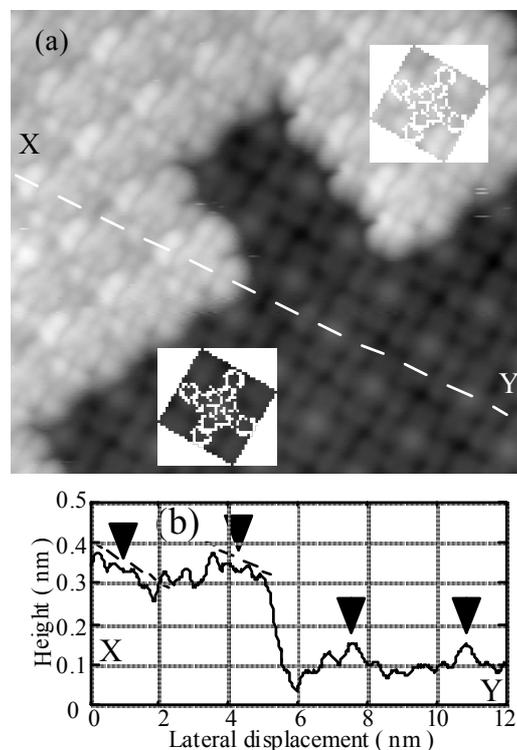


図2. (a) 第1層目と第2層目のCoPc薄膜のSTM像 ( $V = -1.0\text{V}$ ,  $I_t = 100\text{pA}$ )。 (b) (a)のAB線の断面図。矢印はCo金属の位置を示す。

あることがわかる。図 2(b)中で、破線は 2 層目 CoPc の分子平面を表している。これより 2 層目 CoPc は表面より  $2.6^\circ$  傾いていることがわかった。図 2(a)の AB 線に対し  $90^\circ$  の方向では、このような分子の傾きは見られなかった。

図 1 中で C と示されているように、CoPc 第 2 層目上に少数個の CoPc 分子の集合体を確認された。これは第 3 層目と考えられる。図 3(a)は第 2 層目と第 3 層目の STM 像である。図の中央に 4 個の CoPc 分子が 3 層目として吸着している。3 層目の吸着構造は、1 層目 CoPc に対する 2 層目 CoPc の構造と同様に、2 層目 CoPc 直上に 3 層目 CoPc が位置し、面内の回転方向も 2 層目と同じであった。図 3(b)は図 3(a)の AB 線の断面図であり、図中の破線は 3 層目 CoPc の分子平面を表している。これより 3 層目の CoPc 分子は表面より  $4.0^\circ$  傾いており、2 層目 CoPc の傾きより増加していることがわかった。

図 3(a)では中心金属 Co は凹になっているが、サンプルバイアス(V)を変化させると、図 3(c)のように中心金属の Co の凹凸が変化するのが確認された。従来報告されている金属表面上の第 1 層目の CoPc 分子では Co 金属は凸で、バイアス依存性は確認されていない[2]。多層膜の分子-分子間相互作用は第 1 層の金属-分子間の相互作用より弱いいため、多層膜の分子の準位は第 1 層目に比べ局在化し、バイアス依存が顕著になったと考えられる。局所電子状態像やその膜厚依存性、分子軌道計算による電子状態との比較も同時に報告する。

[1] 例えば、P. H. Lippel, et al, Phys. Rev. Lett. 62, 171(1989); S. Chiang, Chem. Rev. 97, 1083(1997); X. Lu, et al, Phys. Rev. Lett. 90, 096802-1(2003). [2] K. W. Hipps, et al. J. Phys. Chem. 100, 11207(1996).

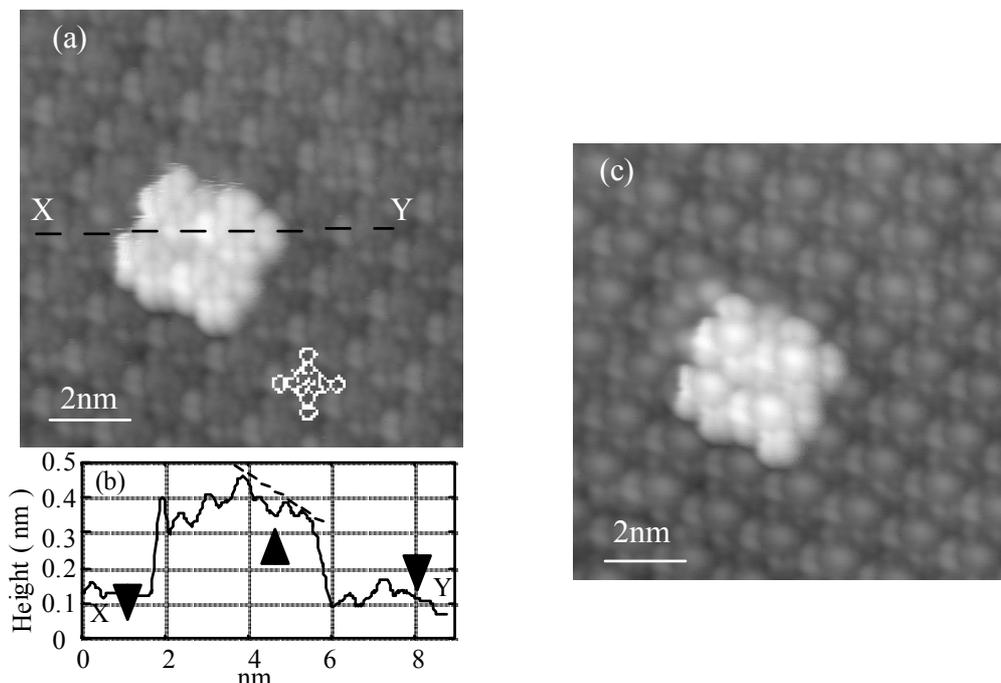


図3. (a) 第2層目と第3層目のCoPc薄膜のSTM像 ( $V = -1.1V$ ,  $I_t = 70pA$ )。 (b) 図3(a)のAB線の断面図。矢印はCo金属の位置を示す。 (c) (a)の異なる電圧でのSTM像 ( $V = 2.2V$ ,  $I_t = 70pA$ )。