金属酸化物を化学ドープした C₆₀薄膜の STM/STS 評価

STM/STS study of metal-oxide-doped C₆₀ films

名大院工 河合拓哉,〇中谷真人,渡邊真太,尾上 順

Nagoya Univ., Takuya Kawai, ^OMasato Nakaya, Shinta Watanabe, Jun Onoe

E-mail: m-nakaya@energy.nagoya-u.ac.jp

【はじめに】 C_{60} 薄膜は、室温で既往の熱電材料に比べて数百倍のゼーベック係数を示すため¹、人体装着型エレクトロニクス用のフレキシブル電源として期待されている. C_{60} 薄膜は N型の熱電特性を示すので、実用的な π 型熱電素子を構築するには、P型熱電特性を示す C_{60} 薄膜が必要である. C_{60} 薄膜のアクセプタとして金属酸化物(MO_x : M = Mo, W など)が報告されているが²、 C_{60} 薄膜中における MO_x の吸着構造や配位構造、電荷移動等の詳細は不明である. 本研究では、 C_{60} 薄膜表面へ微少量の MoO_x を吸着させ、走査トンネル顕微鏡/分光法(STM/STS)によって分子スケール評価した.

【実験および理論計算】全ての実験を超高真空下(10^8 Pa)で行った. Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30° -Ag および HOPG 表面上に厚さ1-2分子層のC₆₀薄膜を形成した後,微少量のMoO_xを蒸着した. STM 観察は室温 下で行った. また, DFT-D3 法により得られた電荷分布から, C₆₀とMoO_xとの相互作用を解析した.

【結果】Fig. 1aに MoO_xを蒸着した C₆₀薄膜表面の STM 像を示す. 薄膜のステップエッジ近傍に観察されるクラスター状の構造体は, MoO_xの蒸着後に形成された. クラスターの高さ h_d を測定し, ヒストグラム化すると, $h_d = 0.4$ および 0.7 nm にピークをもつ分布が得られた (Fig.1b). 真空中で MoO_x 固体を加熱すると, MoO₃の3 量体として昇華することから, (MoO₃)₃ – C₆₀の最適構造を第一原理計算で調べた結果, C₆₀の表面から見積もった (MoO₃)₃の大きさ(0.45 nm) は h_d の測定値と良く一致した (Fig.1b 中の挿入図). また, $h_d > 0.7$ nm のクラスターは, (MoO₃)₃が C₆₀薄膜表面で凝集し, より大きな多核体を形成したと考えれば説明できる (Fig.1b 中の挿入図). さらに, クラスター化合物(MoO₃)_x – C₆₀ (x = 1, 3, 6)の電荷分布を計算したところ, 0.1 ~ 0.2 個分の電子が (MoO₃)_x 側へ偏って分布していることが分かった. さらに, (MoO₃)_x/C₆₀薄膜の占有状態と非占有状態の STM 像 (それぞれ Fig.1c の上および下)では, クラスター に隣接する C₆₀分子の像コントラストが反転して観察された. これは, C₆₀から(MoO₃)_xクラスターへ局所的な電子移動が生じたことに対応し, (MoO₃)_xがアクセプタとして機能していることを示す.



[1] H. Kojima et al., APEX 8, 121301 (2015). [2] M. Kubo et al., APL 98, 073311 (2011).

Figure 1. (a) STM image of MoO_x -deposited C_{60} film. (b) Histogram of cluster height h_d . Insets show the optimized structures of C_{60} -(MoO₃)₃ and C_{60} -(MoO₃)₆. (c) Empty- and filled-states images of cluster on C_{60} film.