

PtTe₂ 上 C₆₀ 積層界面の光電子分光測定 Photoelectron Spectroscopy of the C₆₀ on PtTe₂ Interface

関内峻平¹, 菊地計秀¹, 香田達広¹, 服部寛之¹,

間瀬一彦^{2,3}, 小澤健一^{2,3}, Meng-Kai Lin⁴, 中山泰生¹

¹ 東京理科大学 創域理工学部 先端化学科・大学院創域理工学研究科 先端化学専攻,
〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641

² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

³ 総合研究大学院大学, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

⁴ 國立中央大學, Zhongli District, Taoyuan City 320317, Taiwan (R. O. C.)
Shumpei SEKIUCHI¹, Kazuhide KIKUCHI¹, Tatsuhiro KODA¹, Hiroyuki HATTORI¹,
Kazuhiko MASE^{2,3}, Kenichi OZAWA^{2,3}, Meng-Kai LIN⁴ and Yasuo NAKAYAMA¹

¹ Department of Pure and Applied Chemistry, Tokyo University of Science
2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan

² Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,
High Energy Accelerator Research Organization
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³ SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies),
1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

⁴ Department of Physics, National Central University,
Zhongli District, Taoyuan City 320317, Taiwan (R. O. C.)

1 はじめに

二次元原子層材料は原子数層程度の厚みしか持たない物質群である。その薄さや量子的、電子的、光学的特性から注目を集めている[1,2]。二次元原子層材料の一群として、遷移金属ダイカルコゲナイド(TMDs)[3]がある。この材料群はその名の通り遷移金属(= M)とカルコゲン(= X)からなる、一般式 MX₂ で表される物質群である。二つのカルコゲン原子に遷移金属が挟まれた X-M-X の形態の三原子で一層の構造を形成する[2,3]。バルク TMDs 上に有機半導体材料を積層する研究もなされており、例えば TMDs の一種である二硫化モリブデン上でフラーレン(C₆₀)はエピタキシャル成長することが知られている[4]。二次元 TMDs もバルク TMDs と同様に層の表面原子は未結合手を持たないため、二次元 TMDs 上でも C₆₀ はファンデルワールスエピタキシー[5]により、規則的な結晶成長をすることが期待される。その際、基板原子の欠陥や表面の不純物の存在により反応性の高い点が生じていると理想的な結晶成長が阻害される可能性があるため、清浄な基板表面を得ることも重要と考えられる。

本研究では、PtTe₂ 原子層表面上において C₆₀ を秩序だった結晶層として積層し、その積層界面における電子構造について検証を行う。PtTe₂ 結晶基板表面

の清浄さについては低速電子線回折測定と X 線光電子分光測定を組み合わせることで評価を行い、紫外光電子分光測定によって試料の仕事関数と価電子帯の構造評価を行った。

2 実験

既報[6]と同様に、グラフェン/SiC 基板上に 5 層 PtTe₂ 試料を作製した後、試料保護のため厚さ 10 nm の Te 層で被覆した。その試料を、KEK-フォトンファクトリー(PF)、BL-13B 付属の超高真空槽においてフィラメントからの傍熱加熱によって 155°C – 185°C で 5 分間加熱することで Te 保護層を除去した。なお、加熱開始前の真空度は 3.4×10^{-10} Torr、加熱終了時は 2.8×10^{-7} Torr であり、加熱時の試料温度は放射温度計を用いて測定した。加熱後に PtTe₂ 表面が露出していることは低速電子線回折(LEED)により確認し、光電子分光測定により表面清浄性を確認した。そのうえで、C₆₀ を超高真空中(到達真空度 7.5×10^{-8} Torr)で段階的に蒸着した。蒸着中の真空度は 1×10^{-6} Torr 未満に保たれており、蒸着速度は 10 pm/s 程度になるよう水晶振動子を用いて調整した。蒸着前後のレートと蒸着時間から、試料の C₆₀ 膜厚は 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 2.4, 4, 8, 20 nm と見積もられた。

光電子分光測定は KEK-PF、BL-13B 付属の SES200 ステーションにて行った。励起エネルギー $h\nu$ は X 線光電子分光 (XPS) 測定時は 1270 eV、紫外光電子分光 (UPS) 測定時は 120 eV とし、試料の真空準位は試料電圧-5 V 印加下における二次電子カットオフ(seco)位置から決定した。なお、アナライザーの仕事関数 ϕ_a を決定するため、励起エネルギー120 eVにおける 1, 3, 5 次光によるフェルミ準位の測定の結果を用いた。励起エネルギー $h\nu$ の較正は、Au4f_{7/2}ピーク位置(結合エネルギー83.95 eV[7])、あるいはフェルミ準位位置によって行った。測定はすべて室温、超高真空中で行った。

3 結果および考察

PtTe₂ は六方晶系であり、面外方向は(0001)配向で結晶成長する[6]ため、最表面原子は六角形状に並ぶ。加熱により Te 保護層を除去した後の LEED 像(加速電圧 70.5 eV)を図 1 に示す。六角形状の LEED パターンが得られているため、最表面において分子が六角形状に配列していると考えられ、無秩序に配列している Te 層の除去が行われたことが見て取れる。

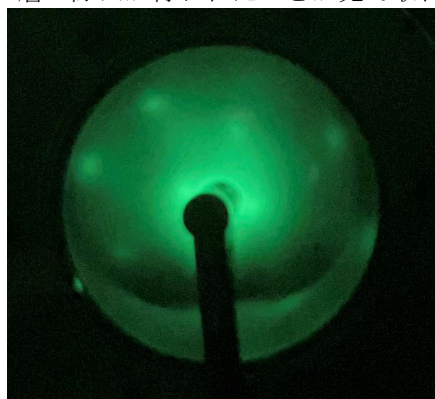


図 1: 加熱後の LEED 像(70.5 eV)

加熱前後における Te3d、O1s から Pt4p_{3/2}、および Pt4f のエネルギー領域における XPS スペクトルを図 2、図 3、および図 4 にそれぞれ示す。図 2 の Te3d スペクトルでは、加熱前では二成分(青と緑のシェード)見られたピークが加熱後に一成分(青のシェードのみ)になっている。報告されている Te3d_{2/5} の結合エネルギーは PtTe₂ では 573 eV[8]、Te 単体では 573.20 eV[9]、TeO₂ では 576.10 eV[10]であることから、青で示した成分は PtTe₂ または Te 単体に由来し、緑の成分は TeO₂ に由来すると帰属される。このことから、観察されたスペクトル変化は、TeO₂ などを含む表面の Te 保護層が加熱によって除去されたことに対応すると考えられる。図 3 において加熱前の試料では結合エネルギー530.40 eVに見られる O1s ピーク[10]が加熱後に消滅していることも、TeO₂ の除去を裏付けている。一方、加熱後の試料において近接する結合エネルギー519.5 eVに見られるピークは Pt4p_{3/2} に帰属され[11]、図 4 にみられる Pt4f ピークの大幅な増大と併せ、これらのスペクトル変化は Te 保

護層が除去され PtTe₂ 表面が露出したことに対応する。

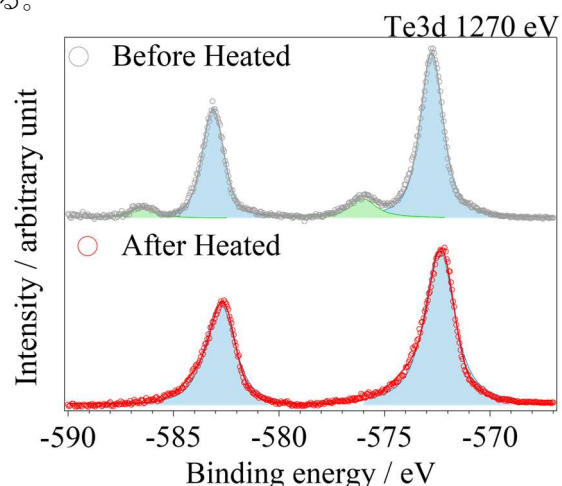


図 2: 加熱前後における Te3d XPS スペクトル変化

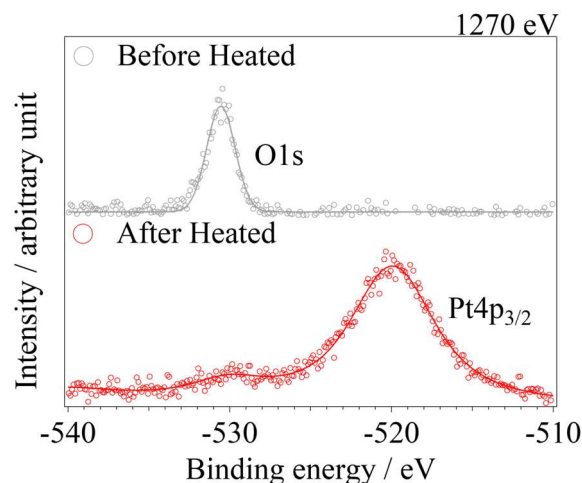


図 3: 加熱前後における O1s、Pt4p_{3/2} XPS スペクトル変化

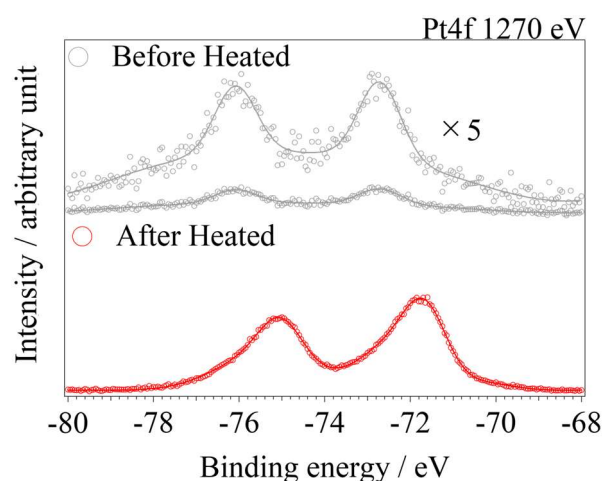


図 4: 加熱前後における Pt4f XPS スペクトル変化。加熱前のスペクトルについては縦軸を 5 倍に拡大したものを比較用に併せて提示している。

上記の加熱条件より高温の 280℃程度まで昇温した(overheated)試料においては、Te3d スペクトルでは酸化物由来の成分が消失しており(図 5)、Te 保護層の除去は行われていると考えられるものの、図 6 に示すように O1s ピークは残存しており、さらに Pt4f ピークには図 7 にみられるような分裂が生じる。この分裂は、PtTe₂ 試料に欠陥が生じている際に見られる現象[12]と類似しているため、過熱した試料では PtTe₂ 試料に欠陥が生じてしまうものと考えられる。一方、先述した適切な条件で加熱した試料においては、加熱前よりもより加熱後に関しても分裂のない単一成分のピークが得られており、試料の損傷などは十分に少ないと考えられる。以上より、以下の実験においては、加熱温度 155℃ – 185℃にて Te 保護層を除去した PtTe₂ 試料を用いた。

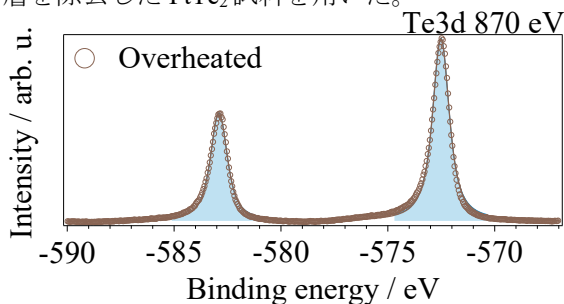


図 5: 過熱試料の Te3d XPS スペクトル

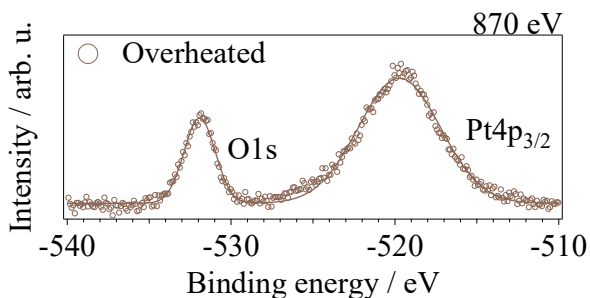
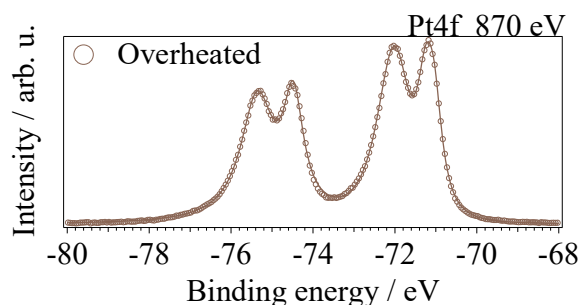
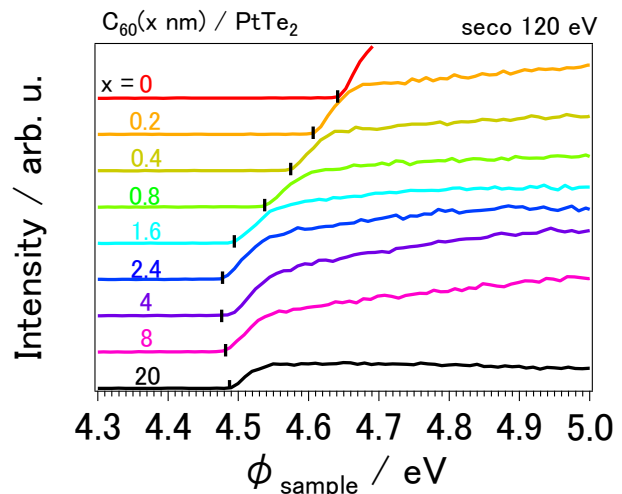
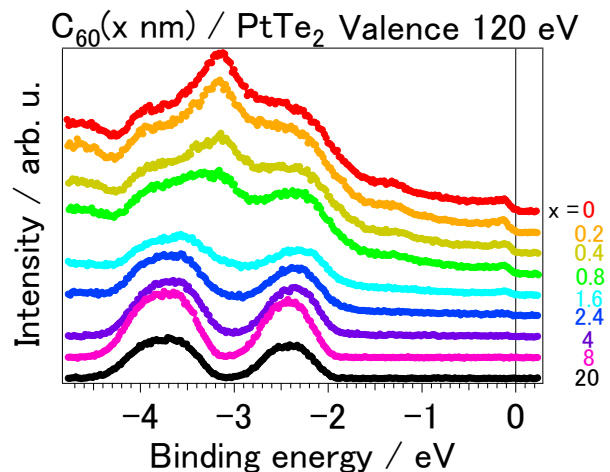
図 6: 過熱試料の O1s、Pt4p_{3/2} XPS スペクトル

図 7: 過熱試料の Pt4f XPS スペクトル

励起光エネルギー120 eVで測定した、試料の seco 領域のスペクトルおよび価電子帯領域の UPS スペクトルをそれぞれ図 8 および図 9 に示す。seco の立ち上がり位置は、膜厚 2.4 nm までは膜厚増加に伴って低エネルギー側へシフトし、膜厚 4 nm 以降では逆に高エネルギー側へ反転する。一方、C₆₀ の最高被占有軌道(HOMO)由来のスペクトル構造は、膜厚 8 nm

までは深い方向へシフトしていくが、膜厚 20 nm においてはそれまでと反転した挙動がみられる。

図 8: C₆₀ 膜厚に依存した seco スペクトルの変化図 9: C₆₀ 膜厚に依存した価電子帯領域の UPS スペクトル変化

これらの測定結果から、膜厚に対する試料のエネルギーシフトを整理した図を、図 10 に示す。仕事関数 ϕ_{sample} は、PtTe₂ 表面の値である 4.64 eV から膜厚の増加に伴って低下し、膜厚 4 nm において最低値 4.48 eV をとった後、増加する方向に転じている。低膜厚領域においては、PtTe₂ 表面の電子雲に対して C₆₀ が接近することにより電子雲が押し戻されるプッシュバック効果[13]に起因して仕事関数が低下していると考えられる。他方、C₆₀ の HOMO は、膜厚 8 nm までは深い方向へ、20 nm では浅い方向にシフトした。C₆₀ 価電子帯と seco の立ち上がりのエネルギー、励起光のエネルギーから算出したイオン化エネルギー(図 11)が膜厚に応じて増加する傾向を見せることから、プッシュバック効果に加え、鏡像効果[14]により C₆₀ の積層に伴いエネルギーの安定化がなされていたと考えられる。先述の効果の弱まる高膜厚領域においては、 ϕ_{sample} も HOMO も高エネルギー方向へシフトし始める。このことは、C₆₀ 層内にお

いて界面から離れるにつれて電子準位全体が浅いエネルギー方向へ変化するバンドの曲がりが生じていることを示唆している。同様の現象は p 型有機半導体分子へ C₆₀ を積層した界面においても確認されており、バンドの曲がりの要因となる空間電荷は PtTe₂ から C₆₀ への電子移動によって生じている可能性がある[15,16]。

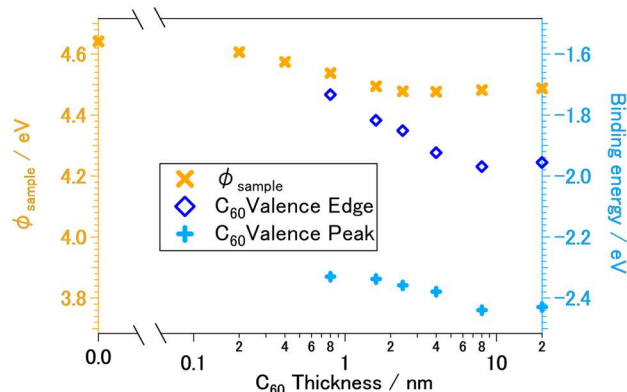


図 10: 仕事関数および C₆₀ の価電子帯エネルギーの C₆₀ 膜厚依存性

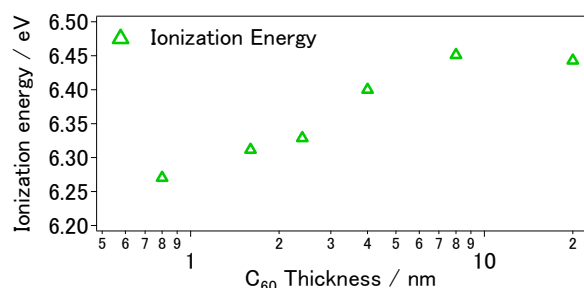


図 11: C₆₀ の価電子帯のイオン化エネルギーの C₆₀ 膜厚依存性

4 まとめ

本研究では、PtTe₂ 原子層試料について、表面保護のための Te 層の除去条件を LEED および XPS 測定を併用して確認したうえで、調製された PtTe₂ 表面上に C₆₀ を積層し、その積層界面における電子構造を、UPS 測定を用いて検証した。その結果、膜厚変化に伴う ϕ_{sample} および HOMO のシフトから、PtTe₂ から C₆₀ への電子の移動に伴うバンドの曲がりが生じている可能性が示唆された。

謝辞

本研究は、PF-PAC 採択課題（課題番号 2024G573）として実施され、一部は PF-PAC (2021S2-003)、科研費[23K23323]、分子科学研究奨励森野基金の支援を受けて実施された。また、放射温度計を貸与いただいた筑波大学の山田洋一教授および鶴田諒平助教に感謝申し上げます。

参考文献

[1] Y. Yi *et al.*, *Adv. Quantum Technol.* **2**, 1800111 (2019).

- [2] M. Shrivastava, and V. R. Rao, *Nano Lett.* **21**, 6359 (2021).
 [3] Q. H. Wang *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **7**, 699 (2012).
 [4] K. Ueno *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **130**, 670 (1998).
 [5] A. Koma *et al.*, *Microelectron. Eng.* **2**, 129 (1984).
 [6] M.-K. Lin *et al.*, *ACS Nano.* **16**, 14918 (2022).
 [7] M. P. Seah *et al.*, *Surf. Interface Anal.* **26**, 642 (1998).
 [8] V. Pathirage *et al.*, *Appl Surf Sci* **644**, 158785 (2024).
 [9] M. K. Bahl, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 485 (1975).
 [10] B. V. R. Chowdari *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids* **197**, 31 (1996).
 [11] R. Nyholm *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13**, L1091 (1980).
 [12] J.-W. Hsueh *et al.*, *Nat. Commun.* **15**, 653 (2024).
 [13] H. Ishii *et al.*, *Adv. Mater.* **11**, (8), 605 (1999).
 [14] R. Hesper *et al.*, *Europhys. Lett.*, **40** (2), 177 (1997).
 [15] Y. Nakayama, *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **4** (2014) 1301354.
 [16] Y. Nakayama, *et al.*, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **23** (2025) 44.

*nkym@rs.tus.ac.jp