

Bi(001) 上の TNAP 薄膜の混合原子価状態

千葉大学 西 龍彦

* 現所属：ソニーイーエムシーエス（株）

1. はじめに

BL-13A での X 線光電子分光 (XPS) 測定により、Bismuth(001) 表面上の 11,11,12,12- テトラシアノナフト-2,6- キノジメタン (TNAP, Fig. 1) 薄膜が混合原子価状態となっていることが明らかになった。ここでは、TNAP/Bi(001) の電子状態について、BL-13A での結果を中心に紹介する。

有機薄膜界面では、分子 - 基板間相互作用はいくつかの要素に分けられるが [1], 物質の組み合わせによって各要素の重みが異なり、様々な物性が観測される。

今回用いた TNAP は、強いアクセプター分子であり、貴金属基板上で多様な物性を示すことが知られている [2,3]。Au 上では弱い相互作用、Ag 上で基板から分子への電荷移動、Cu 上では Cu 原子が TNAP 膜中へ拡散する。これらのケースでは、相互作用の強さはそれぞれの基板の仕事関数 (Au:5.3 eV, Ag:4.7 eV, Cu:4.9 eV) と相関があるように見える。

一方、基板として用いた Bi(001) は、分子との相互作用は弱いと考えられている。例えば、Bi(001) 上でペンタセンは立って配列し (温度 $T_t = 130$ K), ペンタセンのエネルギーバンド分散が観測されている [4]。しかしながら、Bi(001) の仕事関数は小さく (4.22 eV), TNAP からの類推と矛盾するかのように見える。この「矛盾するように見える物質を組み合わせた時に、どのような相互作用が現れるのか」という疑問が本研究の発端である。その他の Bi(001) の性質としては、バルクは半金属であるが、表面は金属であり、また、単体としては比較的大きなラッシュェバスピンスplitが見られる [5-7]。

混合原子価状態について少し紹介する。有機物の混合原子価状態のよく知られている例として、電荷移動錯体がある。電荷移動錯体では、アクセプター分子とドナー分子間の電荷移動量に応じてイオン結晶と中性結晶に区別され、

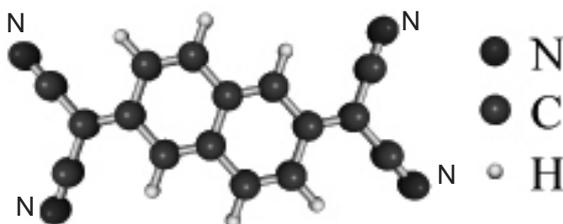


Figure 1 Molecular structure of TNAP. N, C, and H atoms are indicated by blue, green, and yellow.

下記のような物性を示す (ドナー・アクセプター間の電荷移動量が 0~0.5 電子では中性結晶, 0.5~1 電子ではイオン結晶に分類されている) [8,9]。

- イオン結晶性が強いケース
メモリー, スイッチング, 電場誘起相転移など。
- イオン結晶と中性結晶との境界付近
レーザー誘起の中性 - イオン性相転移, 低温での中性 - イオン性相転移, 金属 - 絶縁体転移 (モット転移, パイエルス転移), スピン密度波, 超伝導など。

有機薄膜では、有機結晶とは異なる配列・配向をとり、基板も介在することから、混合原子価状態になった場合、結晶とは異なる物性が現れる可能性がある。しかし、多くの基板 (特に金属基板) 上では、分子 - 基板間相互作用が分子 - 分子間相互作用よりもずっと強く、分子の状態は基板との関係で定まってしまう。この為、混合原子価状態を薄膜上に作り出すためには、分子 - 基板間相互作用を小さくして、分子 - 分子間相互作用と同程度の大きさにする必要がある。

本研究では、Bi(001) 上に蒸着した TNAP 薄膜の電子状態を、PF BL-13A において XPS, 実験室において紫外光電子分光 (UPS), 準安定励起原子電子分光 (MAES) などによって調べた。サンプルは、超高真空中で Si(111) 基板上に Bi を真空蒸着して Bi(001) 表面を作成し、さらに TNAP (東京化成工業) を Bi(001) 上に真空蒸着して作成した。得られたスペクトルの信頼性は、スペクトルの時間変化と再現性でチェックした。全ての測定を室温 ($T = 295$ K) で行った。

2. 結果と考察

Fig. 2 に N1s スペクトルの膜厚依存性を示す。スペクトルは膜厚 $t = 0.075$ nm (1/4 モノレイヤー相当) から検出されている 397.7 eV のピークと、 $t = 0.3$ nm (1 モノレイヤー相当) 以上で、400.0 eV と 398.8 eV に検出された 2 つのピークの 3 種類のピークに大体分けられる。各ピークの由来であるが、グラフェン上のテトラフルオロテトラシアノキノジメタン (F_4TCNQ) の報告から、397.7 eV と 400.0 eV のピークをそれぞれ -1 価と 0 価の窒素と割り当てた [10]。この結果は、TNAP が 1/4 モノレイヤーでは基板から電子を受け取り -1 価となるが、1 モノレイヤーでは、-1 価と 0 価の混合原子価状態となっていることを示す。膜が島状成長していることが疑われるが、UPS の 2 次電子立ち上がりから、1 モノレイヤーで大きな真空準位のシ

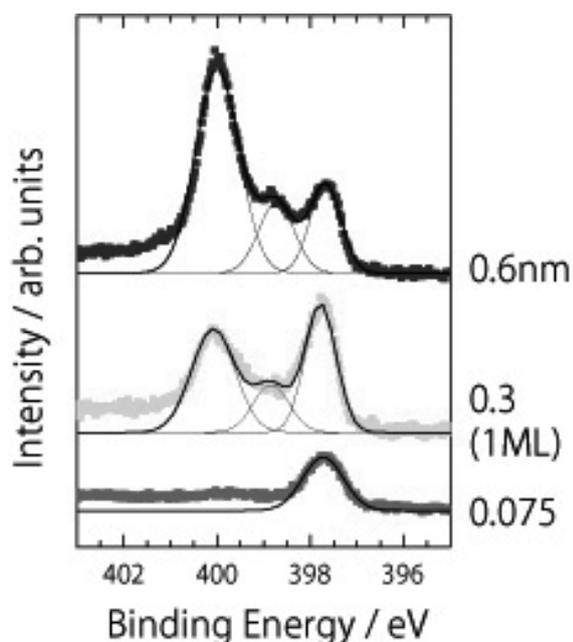


Figure 2 N1s XPS spectra of TNAP on Bi (001) measured at using a photon energy of 550 eV.

フト (0.95 eV) が観測されており、それ以上の膜厚ではほとんどシフトしていない。これは、電荷移動が1モノレイヤーのみで起こっていること、薄膜の成長が島状ではなく、1モノレイヤーでBi(001)表面は均一に覆われており、島状成長はしていないことなどを示している。

398.8 eVのピークは、膜厚を0.3 nmから0.6 nm (2モノレイヤー相当)に増加した時に増加していることから、0価のTNAPに囲まれた-1価のTNAP由来であると思われる。このようなピークの挙動は、 F_4TCNQ /グラフェンの場合では報告されていない。 F_4TCNQ /グラフェンのケースでは分子-基板間相互作用が強く、陰に隠れている「-1価と0価の分子-分子間相互作用」がTNAP/Bi(001)では表に現れていることを示唆する。膜厚を増やした時にピークが増加していることから、-1価のTNAPのエネルギー準位とBi(001)の準位が強く混成している可能性は無いと考えられる。metastable atom electron spectroscopy (MAES)測定の結果から、1モノレイヤーでフェルミ準位直下に0価のTNAPでは見られない準位が観測されている。この準位は、電荷移動により半分占有された空準位であると考えられる。もし基板の占有準位と強く混成していれば、フェルミ準位直下に現れない可能性があることから、-1価のTNAPがBi(001)の準位と強く混成していない可能性を示唆している。

3. おわりに

相互作用が弱いBi(001)基板上に、相互作用が強い分子TNAPの薄膜を作成し、XPS等により電子状態を測定した結果を示した。それによると、1/4モノレイヤーではTNAPは基板から電子を受け取り、-1価アニオンとなるが、

1モノレイヤーの膜厚では-1価と0価の混合原子価状態となっていることが明らかになった。また、今回の結果から、-1価と0価のTNAPの分子間相互作用が比較的大きいことが示唆された。このことから、分子-基板間相互作用が弱く、分子-分子間相互作用と同程度であると考えられる。ちょうど、Bi(001)は、電荷移動錯体におけるドナー分子の役割をはたしていると見ることが出来そうである。

本稿が、BL-13A利用を考えておられる方の参考となれば幸いである。

謝辞

本稿で紹介されたXPS実験は、坂本一之千葉大学准教授、吉信淳東京大学教授のグループとの共同研究である。UPSとMAES実験は上野信雄千葉大学教授のグループとの共同研究である。奥平幸司千葉大学准教授には実験に関して有益なアドバイスをいただいた。葛巻拓也氏には、BL-13Aでの実験にあたり大変お世話になった。BL-13Aでは、間瀬一彦KEK物構研准教授、小澤健一東京工業大学助教、スタッフの皆さんから大変温かい御支援をいただいた。また、XPSステーション立ち上げ参加や、フラミンゴを見ながらの食事など、貴重な体験をさせていただいた。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は、KEK PFの共同利用研究(2009～2010)の補助のもとで行われた。

引用文献

- [1] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- [2] K. Kanai, T. Ikame, Y. Ohuchi, and K. Seki, *J. Appl. Phys.* **105**, 023703 (2009).
- [3] K. Kanai, and K. Seki, *J. Vac. Soc. Jpn.* **50**, 722 (2007).
- [4] H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno, and K. Sakamoto, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601 (2007).
- [5] T. Nagao, J.T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa, and T. Sakurai, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105501 (2004).
- [6] T. Hirahara, T. Nagao, I. Matsuda, G. Bihlmayer, E.V. Chulkov, Yu.M. Koroteev, P.M. Echenique, M. Saito, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146803 (2006).
- [7] S. Yaginuma, T. Nagao, J.T. Sadowski, M. Saito, K. Nagaoka, Y. Fujikawa, T. Sakurai, and T. Nakayama, *Surf. Sci.* **601**, 3593 (2007).
- [8] 齋藤軍治, 有機導電体の化学 丸善 (2003).
- [9] G. Saito, and Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 1 (2007).
- [10] C.Coletti, C. Riedl, D.S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, and U. Starke, *Phys. Rev. B* **81**, 235401 (2010).