

Bismuth(001)表面上の TNAP の電子構造

(千葉大先進科学セ¹、千葉大院融合²、名大物質国際研³)○西龍彦¹、永松伸一²、青木健²、町田拓之²、鈴木雄一郎²、加藤康一²、原真一郎²、
恒川雅典³、解良聡²、坂本一之²、上野信雄²

【序】強い電子受容体である 11,11,12,12-tetracyanonaphtho-2,6-quinodimethane (TNAP, 図 1) は、以下に記すように金属基板との間で様々な相互作用が観測されている[1]。Au 基板上では弱い相互作用、Ag 基板上では基板から分子への電荷移動、Cu 基板上では Cu の TNAP 薄膜への拡散などである。これらの相互作用の強さは、一見、基板の仕事関数に関連しているように見える (Au ; 5.3、Ag ; 4.7、Cu ; 4.9)。他方、Rashba スピン分裂した金属として、近年注目を集めている Bi(001) の表面は、 $T=130$ [K]でペンタセンが長軸方向を立てて積層することが報告されており、蒸着された分子との相互作用が弱いと考えられるが、仕事関数は 4.22 と Ag・Cu よりも小さい[2,3]。

本研究では、Bi(001)表面と TNAP の相互作用を調べることを目的とし、Bi(001)上の TNAP 薄膜の電子状態密度を紫外光電子分光法 (UPS) とペニングイオン化電子分光法 (PIES) を用いて測定した。PIES はサンプル表面最外層の電子状態密度 (DOS) スペクトルを測定出来る手法であり[4]、UPS と併用することで、表面最外層の分子由来の準位と、表面下数層の基板由来及び分子-基板界面由来の準位の情報を区別することが可能になる。

【実験】サンプルは Bi(001)を Si(111)-7x7 表面上に形成し、TNAP を真空蒸着 (0.3、0.6、0.9、10nm) した。UPS は光源に HeI(21.22eV)、PIES はプローブに He を使い、室温 (295K) でサンプル-アナライザ間にバイアス電圧を-5V (UPS)、-1V (PIES) かけ測定した。分子軌道計算を gaussian03 で、汎関数に B3LYP、基底関数に 6-311G(d,p) と 6-311++G(d,p)を用いて行った。

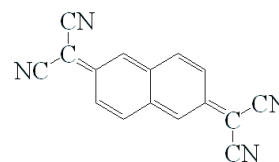


図 1. TNAP

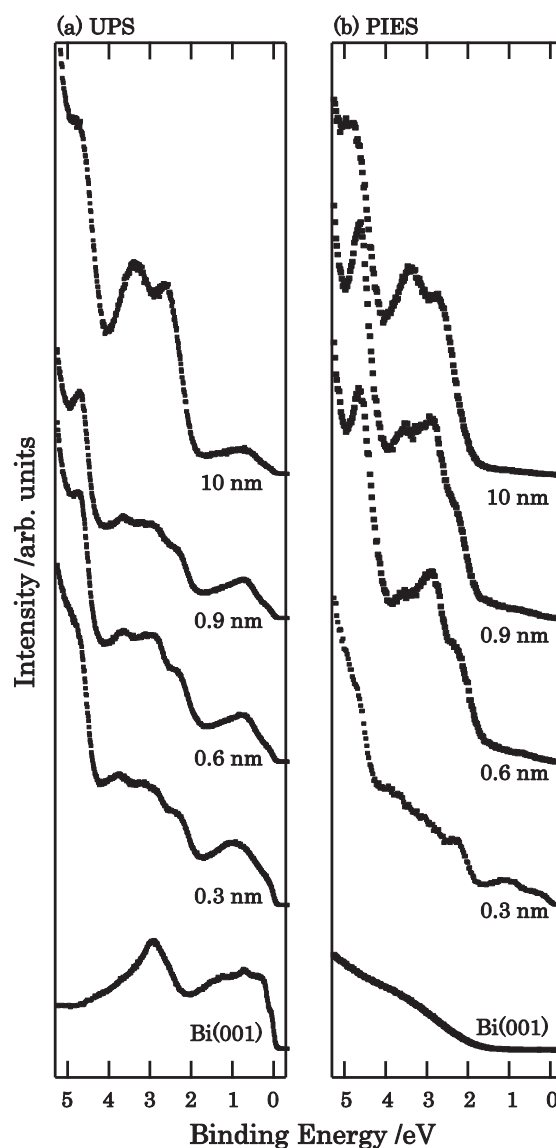


図 2. Bi(001)表面上の TNAP 薄膜の UPS スペクトル (左) と PIES スペクトル (右)

【結果と考察】図 2 に価電子帯のスペクトルを示す。PIES で金属表面を測定しても、DOS に対応するスペクトルは得られないが、比較のため Bi(001)のスペクトルを載せている。10nm での PIES スペクトルに現れる 3つのピーク (2.7、3.4、4.8eV) は、TNAP の中性分子に対応することから [1]、TNAP は厚膜で中性であることを示す。UPS スペクトルに見られる 0.7eV 付近のピークは、PIES スペクトルには無いことから、基板界面に由来する準位であることが判る。これと、光電子脱出深さと対応から、厚膜では島状成長していると考えられる。0.3nm (単分子膜に相当) では、UPS、PIES 共に厚膜とは全く異なるスペクトルが観測された。TNAP が単分子膜領域で Bi(001)表面と強く相互作用していることを示しており、PIES スペクトルが分子の DOS に相当する。この結果から、相互作用が弱いと考えられる Bi(001)においても、室温(295K)では仕事関数が分子-基板間の相互作用に関連すると考えられる。また、フェルミ準位直下に見られる準位は、Au 蒸着膜上の 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ)と同様に、基板から分子へ電荷移動が起きている可能性を示唆する[5]。0.6、0.9 nm の PIES スペクトルでは、このフェルミ準位直下のピークが消えるが、単分子層で見られた準位が僅かに消えていないことから、単分子層とは異なる配向で積層している可能性がある。UPS で中性分子のピークに対応する位置の準位が成長してくることから、3分子層目からは TNAP は多層膜と同様の中性分子であると考えられる。

図 3 は、UPS スペクトルにおける二次電子の立ち上がり部分の膜厚依存性である。今回測定された Bi(001)の真空準位は 4.2eV で、TNAP 蒸着によるシフト量は 0.3nm (単分子層) で 0.95eV であり、このシフト量は電荷移動が起こる Ag 蒸着膜上の TNAP で観測されたシフト量に近い[1]。膜質に関しては、0.3nm 以降でシフト量がほとんど変化しないことから、単分子層は均一に形成されていると考えられる。

【参照文献】 [1] K. Kanai, *et al.*, Mater.Res.Soc.Symp.Proc. **871E**, I6.22 (2005), K. Kanai and K. Seki: J. Vac. Soc. Jpn., **50** (2007) 722.

[2] H. Hirahara, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 146803 (2006).

[3] H. Kakuta, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 247601 (2007).

[4] Y. Harada, *et al.*, Chem. Rev. **97**, 1897 (1997).

[5] N. Koch, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 237601 (2005).

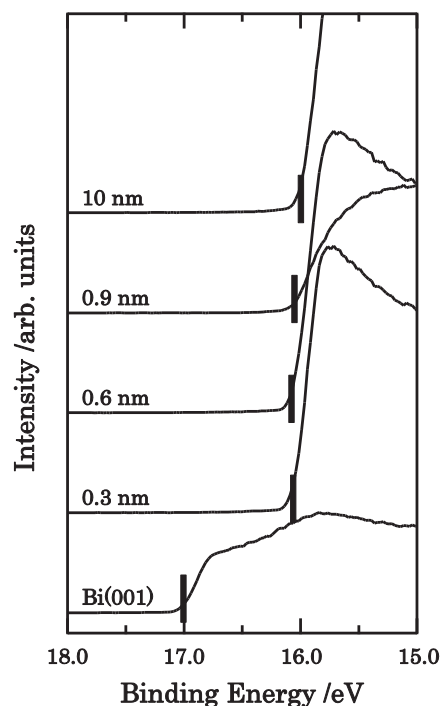


図 3. UPS スペクトルにおける二次電子の立ち上がり部分の膜厚依存性