



走査型プローブ顕微鏡による有機伝導体薄膜の表面観察

河津 璃* · 吉村 雅満** · 重川 秀実***

走査型トンネル顕微鏡(STM)および原子間力顕微鏡(AFM)は、原子的分解能をもち局所的な構造に関する情報が実空間で得られるなどきわめて有力な表面分析法である。ここでは、これらを用いて有機伝導体薄膜の表面構造を観察し、バルク結晶とは異なる構造の存在や、薄膜初期成長過程についての研究結果について述べる。

Keywords : scanning probe microscopy, scanning tunneling microscopy, atomic force microscopy, thin film, organic conductor, BEDT-TTF, TTF-TCNQ, growth mechanism

1. まえがき

BEDT-TTF 系錯体や TTF-TCNQ などの電荷移動型錯体では、その構成分子の配列の仕方により電気的な性質が大きく変化することが知られている。したがって、真空蒸着法のような熱平衡から大きくずれた方法を用いて、基板温度などの形成条件を選択しながら構成物質の配列を人工的に制御できれば、半導体の超格子構造の場合と同様に新しい物理的性質をもつ材料を形成できる可能性もあるものと期待される。一方、これを達成するには、分子の配列を分子レベルで制御する手段を確立しなければならないが、そのためには原子レベルで構造を測定することが必要である。このような測定の必要性は以前から広く認識されていたが、現実にこれを行うに適当な測定法は存在しなかった。しかし、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy; STM)ならびに原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy; AFM)の開発はこのような評価を可能とし、分子レベルでの配列を制御した薄膜の形成に関する研究が始まろうとしている。

本報告においては、このような観点から、測定手段として STM, AFM を用いて、有機伝導体薄膜の表面構造を観察した結果について述べる。

2. (BEDT-TTF)_nI₃ 薄膜

多数の BEDT-TTF 系錯体の中で初めて薄膜化に成功したのは、(BEDT-TTF)_nI₃ 結晶である¹⁾。この結晶は、アニオンの構造が非常に単純であるために多くの構造相が存在する²⁾。図 1 にそのひとつである α 相の結晶構造を示す³⁾。結晶は BEDT-TTF 分子層とヨウ素分子層から構成されており、これらが交互に積層している。X 線光電子分

光法(XPS)やホール係数の測定から、前者から後者への電子の移動により、前者は伝導層となり後者は絶縁層となることが知られている。これまでのわれわれの BEDT-TTF 錯体単結晶表面に関する STM 測定による研究結果から、STM 像においては、伝導層を構成する BEDT-TTF 分子が観察されることが明らかになっている⁴⁾。

実験で用いた薄膜試料は、真空蒸着法(真空度: $\sim 10^{-5}$ torr)により作製した。基板としてガラスを用い、蒸着時の基板温度は 70°C に保持した。試料は約 0.5 μm 蒸着したものである。本蒸着条件下では、 α 相結晶が作製されることが X 線による回折実験によりすでに報告されており、さらに、本試料は熱処理により、単結晶の場合と同様に α 相と呼ばれる結晶構造に変化することが確認されている¹⁾。しかし、薄膜の場合、両構造において電気的な特性は単結晶の場合と異なる。これらの差異が薄膜の構造とどのように関連しているのかを明らかにするために、この両者

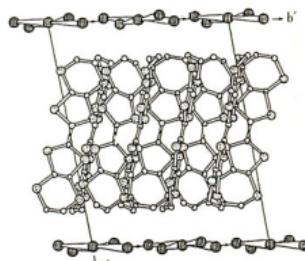


図 1 α -(BEDT-TTF)_nI₃ 結晶構造³⁾。BEDT-TTF 分子とヨウ素分子層が交互に積層している。BEDT-TTF 層は二次元的な伝導層となっている。

*東京大学工学部物理工学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1.

分類番号 2.3, 9.2

広島大学工学部第二類 〒724 東広島市鏡山 1-4-1. *筑波大学物質工学系 〒305 つくば市天王台 1-1-1.

Observation of surfaces of organic thin films. Akira KAWAZU*, Masamichi YOSHIMURA** and Hidemi SHIGEKAWA***.

* Department of Applied Physics, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113. ** Department of Electrical Engineering, Hiroshima University 1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 724. *** Institute of Materials Science, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba 305.

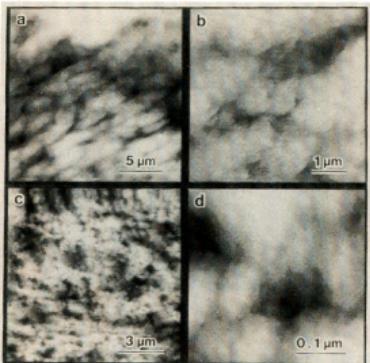


図2 热处理前(a, b), 热处理後(c, d)に得られた電流一定モードでのSTM像。走査範囲は(a)20×20 μm^2 , (b)5×5 μm^2 , (c)12×12 μm^2 , (d)0.4×0.4 μm^2 。热处理後は表面が荒れ、結晶粒は小さくなっている。

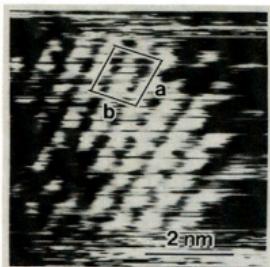


図3 热处理前に得られた電流像。トンネル電圧は10.1 mV, 走査範囲は6 nm×6 nmである。観察された単位格子(実線で囲んである)の大きさは結晶での値とほぼ一致する。

についてSTM測定を常温、大気中において行った⁵⁾。

図2は、热处理前後の試料表面の形状を比較的広い範囲で測定したものである。試料の表面抵抗が単結晶に比べて高いため、設定トンネル電流0.5 nAと結晶の場合(～5 nA)より小さな電流で測定した。また、この測定では表面の凹凸が大きいために試料と探針との接触がおこらないよう電流一定モードで測定した。両構造の場合とも薄膜は結晶粒からなっているが、島の大きさは熱处理前後で1 μm → 0.1 μm と小さくなっている。これは熱处理をする際に表面近傍のヨウ素が昇華し、これにともなって規則性が変化したためだと思われる。

図3は熱处理前の試料で得られたSTM像である。トンネル電圧は10.1 mV, 走査範囲は6 nm×6 nmであり、可変電流モードで測定した。また、図4に α 相結晶中のBEDT-TTF分子のab面での配列を示してある(実線は単位胞を示す)。STM像では、右下から左上へかけて特徴的な縞が見られる。 β 相の単結晶で得られたSTM像⁶⁾との比較により、この方向は図4のカラム方向(a方向)と考

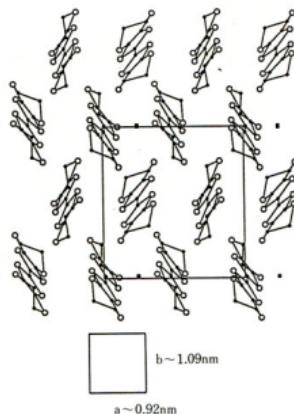


図4 α -(BEDT-TTF)₂I結晶中のBEDT-TTF分子の配列のab面投影図。単位格子は実線で囲んであり、結晶での格子定数が示されている。

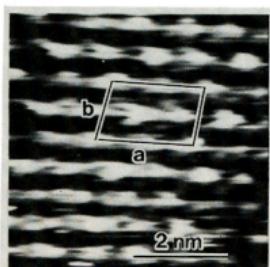


図5 図4と同じ热处理前の試料の、別の領域で得られた電流像。観察された単位格子の大きさは結晶を基準にすると 2×1 構造となっている。(走査範囲: 7×7 μm^2)

えられる。図3の像から、それぞれ形状の異なる2種類の突起からなる2種類の縞が交互に存在し、したがって、全部で4種類の異なる突起が存在することがわかる。観察された単位胞を図3に実線で囲んで示す。この単位胞の大きさは0.93 nm×1.1 nmである。この中には4種類の突起が存在している。これは、図4の単結晶($a \times b = 0.92 \text{ nm} \times 1.09 \text{ nm}$)でのBEDT-TTF分子の配列と一致している。

同じ試料の他の場所において図5に示すようにa軸方向に間延びた構造のSTM像が観察された。得られた単位胞の大きさは2.1 nm×1.4 nmで、結晶の場合と比べてa方向は2倍の大きさとなっている。本物質は温度が低くなると絶縁体に転移することが知られている。しかし、前に述べたように、薄膜の場合の転移点に置ける抵抗の変化の様子は単結晶の場合とは異なる。単結晶ではこの転移温度は135 Kでその転移は非常に急峻であるが⁷⁾、薄膜では160 K付近から電気伝導度が緩やかに低下する¹⁾。図5で常温において見られた2倍構造は、この絶縁体転移

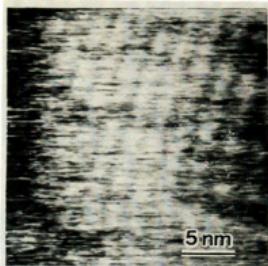


図 6 热处理後の試料の電流像。明確な分子構造は観察されないが上下に走る綱模様が観察される。この綱の間隔は α 相の結晶の a 軸方向の格子常数の 2 倍の大きさになっている。(走査範囲: $25 \times 25 \mu\text{m}^2$)

の前駆的現象と考えられている。すなわち、常温において一部の領域において絶縁体転移が起こりつつあり、低温にするにつれてこれらの領域が広くなり徐々に伝導度が低下するものと考えられている。

熱処理した試料については、表面が非常に荒れているため、鮮明な分子像を得ることはできなかった。図 6 はトンネル電圧 17.4 mV 、走査範囲 $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ で観察された STM 像である。図 5 と同様に、明るい島が列状に並んだ構造が観察される。列の間隔は 2.1 nm であり、これは結晶 (0.924 nm) の 2 倍の周期となっている。 α 相の薄膜は単結晶と同様に磁化率の測定により 5 K において超伝導を示す¹⁰、単結晶に比べて電気伝導の変化は緩やかであることが報告されている¹¹。図 6 の構造は電気伝導の測定において超伝導性を抑えている要素と何らかの関係があるものと考えられる。

3. TTF-TCNQ 薄膜

TTF-TCNQ 結晶は、図 7 に示すように TTF、TCNQ 分子が b 軸方向に沿ってそれぞれカラム状に積み重なっており、これらのカラムが交互に配列する構造をもつ¹²。このカラム方向の分子軌道の重なりが大きく、カラム間の重なりが小さいために、BEDT-TTF 系錯体が二次元的であったのに対して、TTF-TCNQ では b 軸方向に一次元的な伝導を示す。

図 8 は、雲母上に室温で真空蒸着した膜厚が約 150 nm の TTF-TCNQ 薄膜表面の STM 像を示す¹³。トンネル電圧は 4.9 mV で走査範囲は $8 \times 8 \text{ nm}^2$ である。図中で A なる記号で示した 3 つの輝点からなる TCNQ 分子に対応する構造と B なる記号で示した 1 つの輝点からなる TTF 分子に対応する構造が観察される。また、これらは b 軸方向に一次元的に配列している。この像は、単結晶表面ですでに報告されている Tycho らの TTF-TCNQ の ab 面の STM 像¹⁴と同じであり、このことから雲母上の薄膜は ab 面が基板に平行に成長していることがわかる。像中の TCNQ の 3 つの輝点は外側の 2 つが N 原子に対応し、中心の輝点は C 原子に対応する。TTF の輝点は同様に C 原子に対応する。ところが、同一試料の他の場所においては

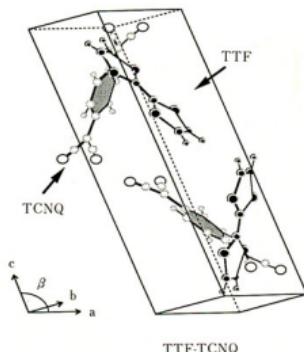


図 7 TTF-TCNQ 分子の結晶構造。それぞれの分子は b 軸方向にカラムを形成しており、同一層内では TTF 分子と TCNQ 分子は互いに交差している。

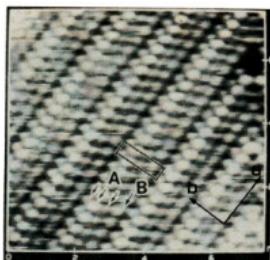


図 8 雲母上に蒸着した TTF-TCNQ 薄膜の STM 像。図中の A は 3 つの輝点からなる TCNQ 分子を示し、B は 1 つの輝点からなる TTF 分子を示す。この構造は、結晶表面で得られた構造と同じである¹³。

図 9 に示すように図 8 とは異なる配列をもった構造がしばしば観察された。図中線の位置を境界として右半分は図 8 と同様で通常の単結晶に対する STM 像と同一であるが、左半分では図 8 とは異なった構造を示している。領域 II では、TCNQ 分子の像が b 軸に関して I とは逆向きであること、分子像の両端がより明るいこと、TTF 分子の像の位置が領域 I のものと比較して b 軸方向にずれていることから、この異常な像の原因は、領域 I、II の境界における TTF 分子がその右側の TCNQ 分子に対して平行になるように配列しており、その左側の列の TCNQ 分子およびこれに続く分子はその右側の分子と互いに交差するように配列しているためと考えられる。このように、TTF と TCNQ の相互の関係が正常な配置からはずれた部分は、かなりの比率で観測され、TCNQ のカラムが正常な配置と反転した配置をほぼ 1 列おきに繰り返している部分なども見られた。

図 10 は、KBr のへき開面上に厚さ約 100 nm 成長した TTF-TCNQ 薄膜表面の AFM 像を示す¹⁵。走査範囲は $4.47 \text{ nm} \times 4.47 \text{ nm}$ で、測定時の力は $\sim 10^{-9} \text{ N}$ である。STM 像とは異なり、 b 軸方向に伸びる明るさおよび幅の異

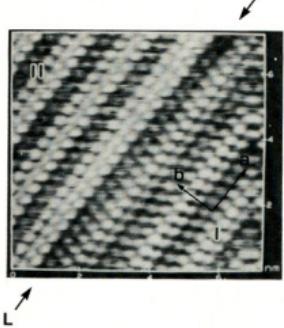


図9 マイカ上に蒸着した TTF-TCNQ 薄膜の STM 像。領域Iは図10と同じ配列をもつが、図の左側の領域IIにおいて、結晶では見られない薄膜特有の構造が観察されている。

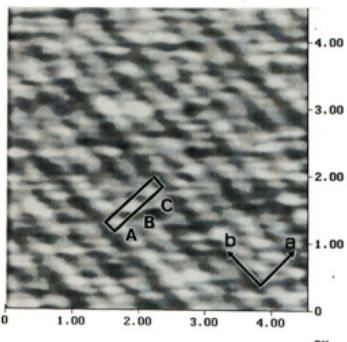


図10 KBr上に 100 nm 蒸着した TTF-TCNQ 薄膜の AFM 像。走査範囲は $4.47 \text{ nm} \times 4.47 \text{ nm}$ であり、測定した力は 10^{-9} N のオーダーである。STM像とは異なり図の列 (ABC) が周期的に配列している。個々の列において b軸方向に沿った分子の構造は分解されていない。

なる列がa軸方向に3列ごとに周期的に配列していることがわかる。この3つの列は2種類の列、すなわち、Aなる1つの列と、BおよびCなる2つの同等な列に分類される。測定中の雜音のために、それぞれの列中の分子に対応する構造は、この図からは、明確には観察されない。しかし、図10をフーリエ変換したものにおいてはb軸方向に周期 0.39 nm の明白なピークが観察され、これは、単結晶のb軸方向の周期 0.3819 nm ときわめてよく一致する。このように、AFMにより得られた像是STMにより得られた像とは明らかに異なる。これはSTMではフェルミ準位近傍の局所状態密度を観察しているのに対してAFMの測定では全電子密度に対応する像が得られるためと考えられる。次に、AFMで観察されたそれぞれの列がTTF-TCNQのどの部分に対応しているのかを考えてみる。図11にTTF-TCNQ結晶表面を、表面に平行なb軸に沿った方向

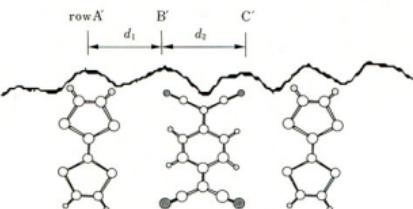


図11 結晶表面を断面方向から見た図。図10でみられた日本のはそれぞれ、TTF分子の中心部、TCNQ分子の2つのN原子の部分に対応すると思われる。

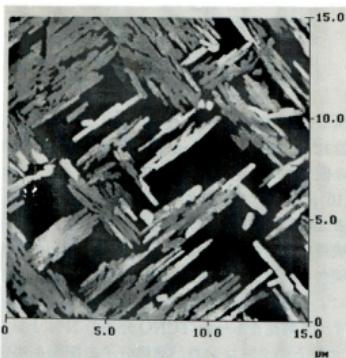


図12 KBr上のTTF-TCNQ薄膜表面の広範囲のAFM像。基板の[110]方向に沿って長方形の島が成長している。

から見た図を示す。AFMにおいては全電子密度をプロープしており、TTFおよびTCNQそれぞれの分子の中で表面に最も近い原子の位置を見ていると考えられる。TCNQでは2つのN原子(B', C'), TTFで2つの水素原子が最表面の原子であるが、これら4つの原子をすべて分解して観察できるとするとAFMの像には4種類の列が存在することになる。しかし、実際の像中では3種類の列しか観察できない。これは、TTF分子の水素原子間距離が小さいため、これらが像として分離できずそれらの分子の中心部(A')が1つの輝点として観測されるためであろう。AFM像においてB, Cが同等であることを考慮すると、像中のA, B, Cはそれぞれ図11のA', B', C'に対応すると考えられる。また、結晶におけるA'B'間の距離 d_1 とB'C'間の距離 d_2 の間には $d_1 < d_2$ の関係があるが、図10では、明るい部分が飽和しており、極大値を示す位置が分かりにくいので、図11の上部に示すようにline profileをとり、極大値の間の距離を求めるとき、 $d(AB)=0.32 \text{ nm}$, $d(BC)=0.39 \text{ nm}$ であり $d(AB) < d(BC)$ と一致している。

次に、薄膜を形成する結晶粒の形状と方位の基板に対する関係をしらべるため、KBrとKClを基板として、蒸着量を少なくした薄膜表面の観察をAFMを用いて行った。こ

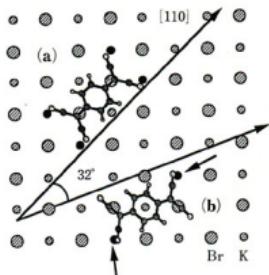


図 13 薄膜成長初期過程における TTF-TCNQ 分子と基板との位置関係の模式図。基板の K イオンと TTF-TCNQ 分子の N 原子が結合すると考えられている。(a) TTF-TCNQ 分子の 2 つの N 原子が基板と結び付くとすると図のように [110], [1-10] 方向に配列する。(b)どちらか一方の N 原子だけが結合すると [110] 方向から約 32 度の方向になる。

の蒸着量では伝導度が小さいため STM の観察は不可能である。図 12 は KBr 上に 10 nm 成長した薄膜表面で得られた AFM 像である。走査範囲は $5 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$ である。基板の [110], [1-10] 方向に沿って長方形の島（短辺は結晶における a 軸、長辺は b 軸方向となっている）がエビタキシャル成長しているのがわかる。この結果は以前八瀬らによって報告された KCl 上の TTF-TCNQ 薄膜の電子顕微鏡観察による結果¹³⁾と同様である。すなわち、彼らによると、マイナス電荷をもった TTF-TCNQ 分子の N イオンと基板の K イオンとのクーロン力が薄膜分子の配向を決定している。KCl, KBr の場合は格子常数に多少の違いはあるものの、図 13(a)に示すように、TCNQ 分子が [110], [1-10] 方向に向いて吸着した場合が、TTF の N イオンと基板の K イオンの位置の一致がよく、ミスマッチは小さく、したがって、最も配向しやすい方位になっている。このような方位で吸着している TCNQ に対して、基板上を拡散してきた TTF 分子が接近すると、それまで基板に平行に吸着していた TCNQ 分子は、最近接の 2 個の N 原子が基板からはなれて、TTF 分子と交差して、結晶中と同様の構造をとる。したがって、この段階で、TTF-TCNQ の基板上での方位が決定されることになる。このような [110] 方向に配向した島のほかに図 12 中にも示されているように、[110] 方向から約 32 度ずれた方向をもつ島構造もいくつか観察される。この方位の島は、KBr 基板の場合と同様に、図 13(b)に示すように TCNQ 分子の両サイドの窒素原子のうち一つだけが K イオンと結び付く配置をとり、その初期の方位が規定されるものとして説明される。これらの結果は、薄膜成長の初期過程においては以上に示したような電気的なクーロン相互作用が大きな影響を与えているという考え方を支持するものである。

4. む す び

本報告では、有機伝導体薄膜表面を STM, AFM を用いて観察した例について述べた。 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{I}_3$ 薄膜にお

いては、単結晶と同様の構造の部分以外に、単結晶とは異なる 2 倍周期の構造を観察した。この構造は絶縁体的性質をもつと考えられ、薄膜と結晶での電気伝導の違いを説明できるものである。一方、TTF-TCNQ 薄膜では、パルク構造のほかに、TTF 分子と TCNQ 分子が平行に配列している構造の存在することが見いだされた。また、観察された AFM 像は STM 像とは異なるものであり、これはそれぞれの手段で得られる情報が異なることを示すものである。さらに KBr, KCl 上の TTF-TCNQ 薄膜の場合、TCNQ 分子の N 原子と基板の K イオンとの相互作用が薄膜成長初期過程を大きく支配していることが確認された。STM, AFM を用いての分子薄膜形成の研究は最近始まったばかりであり、系統的で、より精密な研究はこれからである。しかし、上に示した例からも明らかなように、原子的分解能をもち実空間での局所的な情報が得られる STM および AFM は、分子配列を人工的に制御する際の基礎技術の確立のために必須のものであり、これらを用いた統合的な研究により、分子薄膜の形成過程と制御方法に關して今後の大きな進展が期待される。

本報告で述べた内容は、川端和重博士（出光興産中央研究所）、八瀬清志博士（繊維高分子材料研究所）、斎藤芳男博士（高エネルギー研究所）、荒 則彦氏および中嶋 健氏（東大・工）との協同研究によるものである。また、東陽テクニカ（株）には装置の支援を受けました。あわせてここにお礼を申し上げます。

文 献

- K. Kawabata, K. Tanaka and M. Mizutani: Solid State Commun. **74**, 83 (1990); Synthetic Metals **39**, 191 (1991); Synthetic Metals **41**, 2097 (1991).
- 鹿児島誠一：日本物理学会誌 **45**, 249 (1990).
- K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endres and H. J. Keller: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **108**, 359 (1984).
- M. Yoshimura, H. Shigeoka, H. Nejoh, G. Saito and A. Kawazu: Phys. Rev. **B43**, 13590 (1991).
- M. Yoshimura, H. Shigeoka, K. Kawabata, Y. Saito and A. Kawazu: Appl. Surf. Sci. **60**, 61, 317 (1992).
- M. Yoshimura, H. Shigeoka, H. Yamochi, G. Saito, Y. Saito and A. Kawazu: Phys. Rev. **B44**, 1970 (1991).
- E. B. Yagubskii and R. P. Shibaeva: J. Mol. Electronics **5**, 25 (1989).
- E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, R. P. Shibaeva, E. E. Kostyuchenko, A. G. Khomenko, Yu. V. Sushko and A. V. Zvarykina: JETP Lett. **40**, 1201 (1984).
- T. J. Kistenmacher, T. E. Philips and D. O. Lowan: Acta Crystallogr. Sect. **B30**, 763 (1974).
- A. Kawazu, N. Ara and M. Yoshimura: *The Structure of Surfaces III*, p. 214 (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- T. Sleator and R. Tycko: Phys. Rev. Lett. **60**, 1418 (1988).
- K. Nakajima, M. Yoshimura, M. Kageshima, N. Ara and A. Kawazu: 拠載予定。
- K. Yase, O. Okumura, T. Kobayashi and N. Uyeda: Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto University **62**, 242 (1984).

(1992年8月18日 受理)