

キーワード：超構造、表面物性、STM、XPS、XAS

1. 序論

ナノスケールデバイスを創製するための有力な候補として、有機分子が基板上で自発的にナノ構造を形成する自己組織化という現象を利用する方法が注目を集めている。自己組織化膜をデバイスとして実用化するためには、その電子状態を知ることが必要不可欠である。自己組織化した分子の電子状態には、分子と基板表面間、もしくは分子同士の間で働く、電子軌道の混成や電荷移動が大きく影響を与える。そのため、自己組織化膜の電子状態を正しく評価するためにはまず、その吸着構造を知る必要がある。

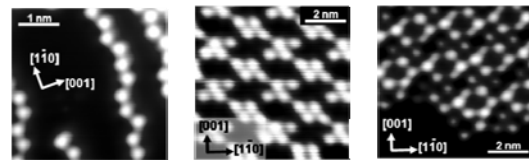
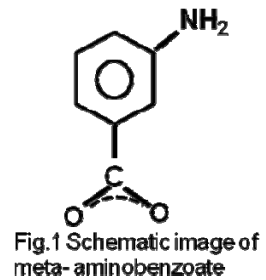


Fig. 2 STM images of mAB/Cu(110) at (a) 0.02ML (b) 0.07ML (c) 0.10ML

Cu(110)表面上に吸着したメタアミノ安息香酸イオン（以下 m-AB, Fig.1）は、吸着量に応じて様々な超構造を形成する(Fig.2)。この研究ではトンネル走査顕微鏡（STM）、トンネル走査分光法（STS）、X線吸収分光法(XAS)、X線光電子分光法（XPS）を用いて、その吸着構造と電子状態を調べた。

2. 実験

STM、STSは超高真空（ $P \approx 3 \times 10^{-11}$ Torr）チャンバー内に設置されたOmicron社製の極低温STM装置を用いて測定した。また、X線分光はSPring-8、BL17SUの超高真空（ $P \approx 3 \times 10^{-11}$ Torr）チャンバー内に設置された高分解能光電子分光装置（SES2002, Gamdata SCIENTA）を用いて測定した。

Cu(110)表面は Ar^+ スパッタリングとアニーリングを繰り返す事で清浄化を行った。メタアミノ安息香酸の蒸着は、カルボキシル基のO-H結合を解離させるために、おもにCu基板を室温にして行ったが、m-ABを多層吸着させた際には基板を液体ヘリウムで冷やしながら蒸着を行った。

3. 結果と考察

3.1. 吸着構造

STMによる観察とXASによる分子配向解析により、 $\theta < 0.10\text{ML}$ 程度の低吸着量においてm-AB分子はベンゼン環がCu(110)表面とほぼ水平になる様に吸着していることが分かった。これはベンゼン環の π 軌道と表面Cu原子の π 軌道との間に吸引的な相互作用が働くためと考えられる。一方、さらに吸着量を増やした $\theta \sim 0.15\text{ML}$ 程度の吸着量におけるSTM像 (Fig.3) には大きな輝点が見られる。

XASの結果 (Fig.4) によると0.10MLではほとんど全ての分子は表面に水平な配向を取っていると考えられるが、0.25MLでは表面に水平に吸着しているものと垂直に吸着しているものの両方が存在している (Fig.5) と考えられるため、Fig.3に現れる大きな輝点は表面に垂直に吸着した分子であると言える。飽和吸着量である0.35MLにおけるXASスペクトルには、0.25MLよりも分子が水平に吸着した要素が大きく表れている。飽和吸着量と思われるSTM像 (Fig.6) を見ると、広い範囲にわたる超構造は見られないものの、局所的に分子が列を形成している部分が見られる。これは飽和吸着量近くになると、ベンゼン環同士の相互作用が非常に大きくなるために、分子が列を形成していると考えられる。XASの結果も併せて考察すると、分子はの場合表面に対して水平でも垂直でもなく、傾いて吸着していると考えられる。

3.2. 電子状態

表面に対して水平に吸着した分子と垂直に吸着した分子それぞれに対してSTS測定 (Fig.7)を行った結果、水平吸着した分子のLUMOピークは垂直吸着した分子のLUMOピークに比べて低エネルギー側にシフトしている事が観測された。また、Fig.4に載せたXASの低エネルギー側に現れる π^* ピークのエネルギーは吸着量0.25ML、 $E \parallel [001]$ では532.4eVに、その他のスペクトルでは531.8eVに現れている。これらのピークシフトはCu表面とm-AB分子間の電荷移動の違いによって起きたと

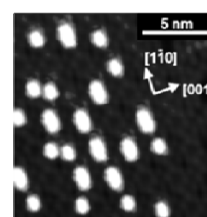


Fig.3 STM image of mAB/Cu(110) at $\sim 0.15\text{ML}$

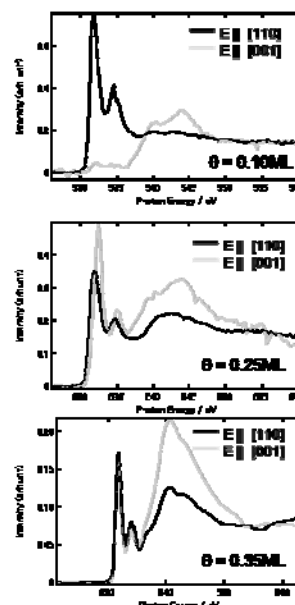


Fig.4 O k-edge XAS spectra at various coverages

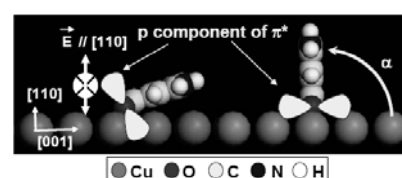


Fig.5 Schematic image of flat-lying and upright mAB molecules

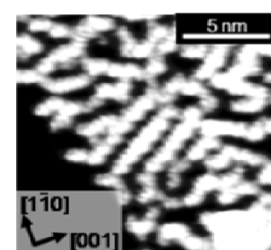


Fig.6 STM image of m-AB/Cu(110) at $\sim 0.35\text{ML}$

考えられる。つまり水平吸着している分子には、垂直吸着しているものよりも Cu 表面原子からの電子逆供与の寄与が大きく働き、その結果 LUMO が低エネルギー側にシフトしていると考えられる。

また、XAS 結果からは π^* ピーク、 σ^* ピークともに分裂している事が観測された。このような分子軌道の分裂は、Cu(110)上に吸着したグリシンの電子状態に関する研究[2]でも観測されており、これは分子間の水素結合などの相互作用によって起こると推測されているが、その明確なメカニズムに関してはいまだに不明である。

Fig.8 に XPS によって得られた酸素、炭素、窒素の各吸着量における内殻電子束縛エネルギーをグラフにまとめた結果、およびそこから考えられる水平吸着分子に生じる局所的な電荷移動の図を載せた。図にある様に電子は Cu 表面から酸素とベンゼン環に、窒素から Cu 表面にそれぞれ移動するので、局所的にわずかに帯電する事となる。このような電荷の偏りが分子の自己組織化の一因となっている事が考察できる。

4. まとめ

本研究では Cu(110)上に吸着した m-AB の吸着構造、および電子状態を調べた。吸着構造に関しては STM により超構造を実空間上で確認し、XAS で分子配向を調べた。また、電子状態に関しては STS によって吸着構造の違いによる LUMO のピークシフトをとらえ、XAS によって STS で測定できる狭いエネルギー範囲では観測できなかった、分子間相互作用によると思われる非占有軌道の分裂を観測した。また、XPS によって元素ごとの内殻準位のシフトを観測し、Cu 表面と m-AB 分子間の電荷移動を考察した。

参考文献:[1] C. Rabot, M. Hori, S. Katano, Y. Kim, and M. Kawai, *Langmuir*, **25** (2009) 5504

[2] J.Hasselstrom, et al. *Surf. Sci.*, **407**(1998) 221

学会発表: 1. 第 28 回表面科学学術講演会

題目: Cu(110)表面上に吸着したメタアミノ安息香酸イオンの吸着構造

発表者: 土肥 真路、Caroline Rabot、金 有洙、川合 真紀、宮脇 淳、高田 恭孝、辛 埴

2. 11-th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICISS-11)

題目: STM/STS and core-level spectroscopy study of meta-aminobenzoates on Cu(110)

発表者: Shinji Doi, Caroline Rabot, Takeshi Takami, Yousoo Kim, Maki Kawai,

Jun Miyawaki, Yasutaka Takata, Shik Shin

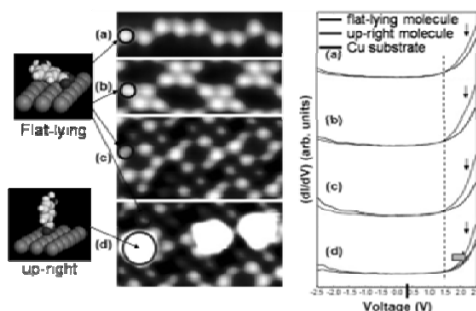


Fig.7 STS result of m-AB/Cu(110) on flat-lying and upright molecules

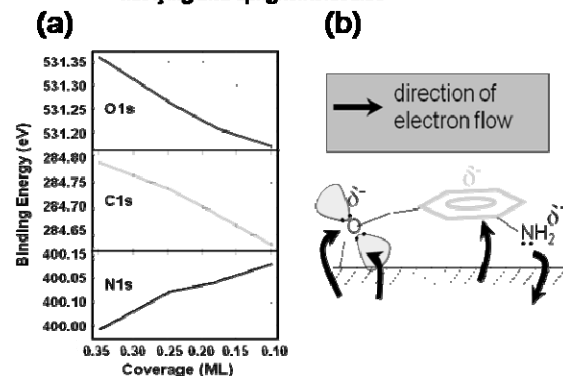


Fig.8 (a) Plot of O1s, C1s, N1s XPS peak binding energy for various coverages
(b) Schematic image of charge transfer of flat lying adsorbed m-AB