

2011 年 3 月

水素終端 Si(100)表面に形成された π 共役系単分子列の電子状態

物質系専攻 47-096016 鎌倉 真一

指導教員：川合 眞紀（教授）

キーワード：単分子列、走査トンネル顕微鏡、角度分解光電子分光法

【緒言】

分子スケールデバイスの実現のために、シリコン基板上における導電性ナノワイヤーの構築が重要である。近年、導電性ナノワイヤーの 1 つの候補として、水素終端 Si(100)表面上に自己成長する 1 次元有機単分子列が注目されている^[1]。報告されている単分子列の中でも、スチレン^[1]やベンゾフェノン^[2]などの π 共役系分子で構成された単分子列は、 π スタッキングした構造をとることから導電性を示す可能性が指摘されている。しかしながら、これら単分子列の電子状態を実験的に解析した研究報告は極めて少ない^[2]。そこで本研究では、単分子列の電子状態を実験的に明らかにし、導電性分子ワイヤーとするための設計指針の導出を目的として研究を行った。

導電性単分子列の実現には 3 つの課題がある。(1) フェルミ準位近傍に π 電子状態をもつ単分子列を形成すること、(2) 分子-基板間相互作用を解明すること、(3) 分子-分子間相互作用を解明することである。本研究では、3 つの課題のそれぞれについて、実験的研究を行った。

まず、 π 共役性が強いために HOMO-LUMO ギャップが狭く^[3]、フェルミ準位近傍に π 電子状態をもつと予想される分子 (9-フルオレノン・9-チオキサントン・9(10H)-アクリドン) を用いて、単分子列の作製を試み、自己成長させることに成功した。これら単分子列の電子状態を、先に報告されているベンゾフェノン単分子列の電子状態^[2]や相互に比較し、電子状態の制御の可否を検討した。本実験で用いた分子を図 1 にまとめた。ここで、単分子列形成後の表面形態は、走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope; STM)で観察し、その電子状態は紫外光電子分光法(ultraviolet photoelectron spectroscopy; UPS)により測定した。

次に、単分子列の電子状態が、基板からどのような影響を受けているのかを、ドーパントの異なるシリコン基板を比較することで調べた。p 型・n 型シリコンのフェルミ準位は、ドーパントにより相対的に位置が異なるため、両者上に形成された単分子列の電子状態を比較することで、単分子列の電子状態がどのように固定されているかを知ることができる。

最後に、角度分解光電子分光法(angle-resolved photoelectron spectroscopy; ARPES)を用いて、単分子列を構成する分子間で π 電子のやりとりがなされているかどうかを実験的に検証した。

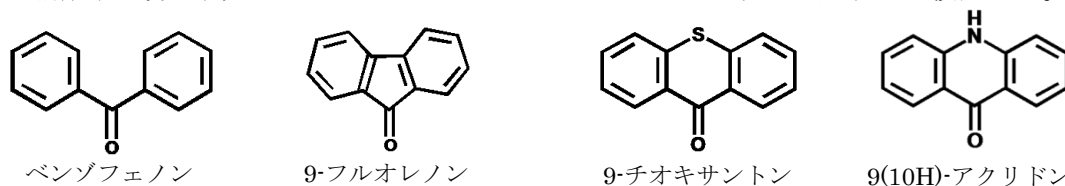


図 1 単分子列作製に用いた分子の構造式

【実験方法】

実験は全て、超高真空チャンバー内 ($\sim 9.0 \times 10^{-11}$ mbar) で行われた。厚さ 0.5 mm の p 型シリコン基板 (B dope, $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) と n 型シリコン基板 (Sb dope, $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) をそれぞれ 1 mm \times 9 mm に切り落とした。通電加熱によりシリコン基板を 840 K で 8 時間熱した。その後、フラッシング (1400 K で 5 秒間の加熱) することで清浄 Si(100) - (2 \times 1)表面を用意した。表面温度を 620 K に調節した清浄 Si(100)表面を水素原子に暴露し、水素終端 Si(100)を作製した。水素原子は、2100 K に加熱したタングステンフィラメントに水素分子 (~ 240 L, 1 L = 1.0×10^{-11} mbar \cdot s) を噴出することにより作製した。反応分子のドーズには、試薬入りのアンプルをサブチャンバーにゲートバル

ブを介して取付け、このゲートバルブの開閉により直接的に水素終端 Si(100)へのドーズを行った。

表面形態の観察は、STM (VT-STM, Omicron 製) を用いて行った。試料の電子状態は、UPS により測定した。また、水素終端 p 型 Si(100)上に形成されたベンゾフェノン単分子列の分散を、ARPES により調べた。

【結果と考察】

実験では、まず、 π 共役系単分子列を相互に比較するため、先に報告のあったベンゾフェノンの他に、9-フルオレノン・9-チオキサントン・9(10H)-アクリドンの単分子列形成を試み、自己成長させることに成功した (図 2 a-d)。また、通常もちいる p 型基板ではなく水素終端 n 型 Si(100)表面上にも、ベンゾフェノン単分子列を形成することができた (図 2 e)。

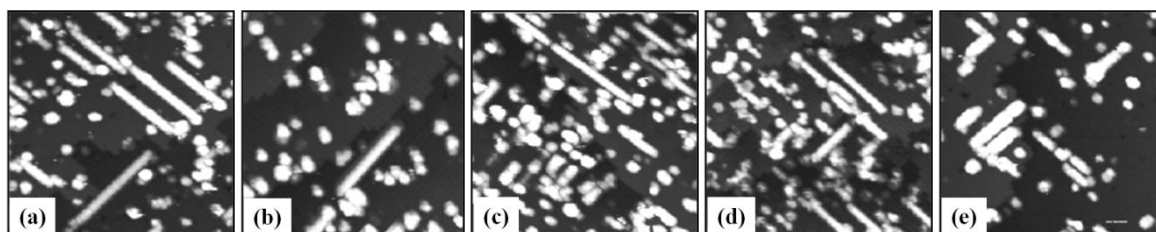


図 2 STM 像: (a) ベンゾフェノン単分子列 (p 型, $V_{\text{sample}} = -2.8$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²), (b) 9-フルオレノン単分子列 (p 型, $V_{\text{sample}} = -2.3$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²), (c) 9-チオキサントン単分子列 (p 型, $V_{\text{sample}} = -2.67$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²), (d) 9(10H)-アクリドン単分子列 (p 型, $V_{\text{sample}} = -1.2$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²), (e) ベンゾフェノン単分子列 (n 型, $V_{\text{sample}} = -3.4$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²)

単分子列の導電性を議論する上では、最も浅い π 電子状態に注目する必要がある。図 3、4 にベンゾフェノン、9-フルオレノン、9-チオキサントン単分子列の電子状態を示す。予想では、HOMO-LUMO ギャップが狭い順に π 電子準位がフェルミ準位に近づくと考えられたが、結果は異なっていた。特に、9-チオキサントン単分子列の HOMO-LUMO ギャップが最も狭いと考えられるが、最も深い π 電子準位 (3.75 eV) を示した。この原因としては、S 原子が電子吸引的に振る舞い、HOMO 準位・LUMO 準位ともに高束縛エネルギー側へとシフトした可能性があるため、電子供与的な振る舞いが期待される N 原子を含む 9(10H)-アクリドン単分子列の π 電子状態との比較を行った (図 5)。しかしながら、9(10H)-アクリドン単分子列の π 電子準位 (3.70 eV) と、9-チオキサントン単分子列の π 電子準位 (3.75 eV) とはあまり差がなく、結果として、吸着分子の π 共役系の部位の電子状態の変化から単分子列の電子状態を制御することは困難であることが分かった。

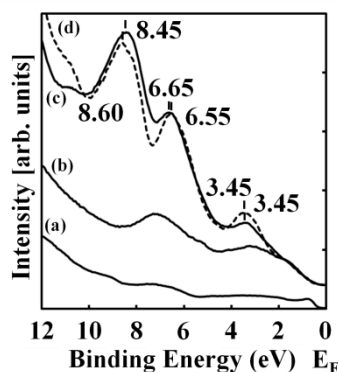


図3 UPSスペクトル: (a) 清浄シリコン基板: (b) 水素終端 Si(100): (c) 9-フルオレノン単分子列: (d) ベンゾフェノン単分子列

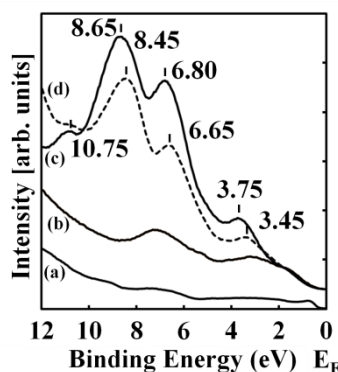


図4 UPSスペクトル: (a) 清浄シリコン基板: (b) 水素終端 Si(100): (c) 9-チオキサントン単分子列: (d) 9-フルオレノン単分子列

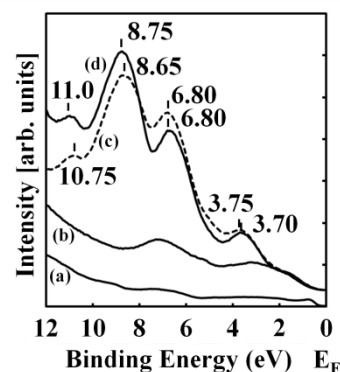


図5 UPSスペクトル: (a) 清浄シリコン基板: (b) 水素終端 Si(100): (c) 9-チオキサントン単分子列: (d) 9(10H)-アクリドン単分子列

分子-基板間相互作用を解明するために、p 型・n 型 Si 基板に形成されたベンゾフェノン単分子列の UPS スペクトルを測定し比較した (図 6)。p 型基板上におけるベンゾフェノン単分子列の π 電子状態 (図 6f) のピーク位置 (3.45 eV、6.55 eV) は、n 型基板上に形成されたベンゾフェノン単分子列の π 電子状態 (図 6e) のピーク位置 (3.95 eV、7.05 eV) に比べて、0.5 eV ずつシフトしているのが観測された。この 0.5 eV のシフトは、p 型基板 (図 6c) と n 型基板 (図 6d) のスペクトルのオンセットに見られるずれ (0.6 eV) にほぼ一致している。したがって、単分子列の電子状態は基板の電子状態に固定されることが結論される。

分子-分子間相互作用を解明するためにベンゾフェノン単分子列の ARPES 測定を行った (図 7)。スペクトルのピーク位置 (黒三角形) が検出角度に応じシフトしている様子が見て取れる。すなわち、単分子列に沿った π 電子状態に分散 (約 100 meV) があることを表している。ARPES 測定では、[011]方向の単分子列の分散を検出しているが、単分子列の成長方向は[011]方向に対して並行および垂直の 2 種類がある (図 2a)。このことから、ARPES スペクトルには、測定に敏感な成分と鈍感な成分の 2 つの電子状態が含まれていると言える。測定に鈍感な成分を考慮すれば、単分子列に沿った π 電子状態の分散は、観測された値よりも大きい可能性があり、単分子列に沿った π 電子状態の分散は「少なくとも 100 meV」であると結論付けられる。

【結論】

本研究では、導電性分子ワイヤー実現のために、水素終端 Si(100)表面上に新奇な π 共役系単分子列を作製し、その電子状態を実験的に明らかにした。まず、単分子列を構成する分子の π 共役系部位を変化させることにより π 電子状態の制御を試みたが、これだけでは電子レベルの制御が困難であった。一方で、単分子列の電子状態は、基板との結合によって固定されていることを実験的に明らかにすることに成功した。今後は、アンカー部位の電子状態も考慮した研究が重要であると考えられる。また、単分子列の分散測定では、 π 電子の分散を検出することができた。この結果によって、単分子列がキャリアの流れ得るチャネルとなっていることを確認し、導電性分子ワイヤーとして機能するポテンシャルを有していることを示すことができた。

【参考文献】

- ¹ G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, and R. A. Wolkow, *Nature* **406**, 48 (2000).
- ² M. Z. Hossain, H. S. Kato, and M. Kawai, *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 10751 (2009).
- ³ A. Rochefort, P. Boyer, and B. Nacer, *Organic Electronics* **8**, 1 (2007).

【論文・学会発表】

1. 表面・界面スペクトロスコーピー「水素終端 Si(100)表面上におけるフルオレノン単分子列の形成と吸着構造」
2. 第 4 回 分子科学討論会 「水素終端 Si(100)表面上における単分子列の電子状態」

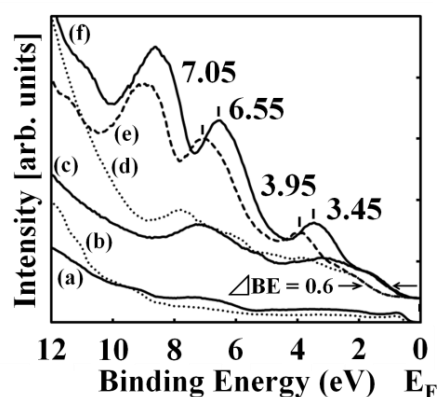


図6 UPSスペクトル：清浄シリコン基板 (a) p型, (b) n型：水素終端Si(100) (c) p型, (d) n型：ベンゾフェノン単分子列 (e) n型, (f) p型。矢印は、オンセットでの結合エネルギーの差 Δ BE (0.6 eV)を示している。

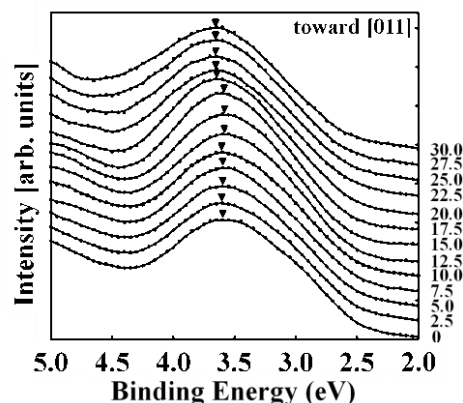


図 7 ベンゾフェノン単分子列の π 電子状態を表す ARPES スペクトル。黒三角形は、それぞれの π 電子成分のピーク位置を指している。