

1D17

トンネル電子注入による Si(111) 7×7 表面に吸着させた ヨードベンゼンの吸着状態の変化

(東北大多元研) 松橋岳、道祖尾恭之、米田忠弘

序: 近年、半導体表面への有機分子の吸着および制御は大いに注目を集め、基礎化学的興味と工業的応用への観点から研究が進められている。工業的応用の例として、分子デバイスやバイオセンサー、ナリソグラフィーなどの技術への可能性が挙げられる。本研究では、半導体である Si(111)-7×7 基板に基本的な芳香族化合物であるヨードベンゼン分子 (以下 Phi) を吸着させその吸着状態を調べ、更に STM 探針による単一分子操作を試みた。

実験: 1.0×10^{-10} torr の超高真空チャンバー内で試料作成および STM 観察を行なった。STM は日本電子 (JEOL) 製を使用した。試料として Si(111) 基板 (n 型, $0.001-0.005 \text{ cm}$) を用い、基板を約 1500K で計 30 秒加熱し Si(111)-7×7 清浄表面を確認した後、Phi を 0.5L ($1\text{L}=1 \times 10^{-6} \text{ torr}\cdot\text{sec}$) 導入した。(この量は Si 表面の 1 ユニットセルにある全てのアドアトムに分子が吸着した状態を 1ML (モノレイヤー) とした場合、1ML 以下量となる) その後 STM による表面観察および、観察された分子に対して STM 探針によるトンネル電子注入を行なった。

結果: Si(111) 清浄表面に Phi 分子を吸着させ、STM 観察を行った (図 1)。得られた非占有状態の STM 像から吸着状態が 2 種類存在することが確認された。図中 a のような強い輝点はフォルテッドハーフ (以下 FH) とアンフォルテッドハーフ (以下 UH) のコーナーアドアトム (以下 Co) 上に観察され、その多数は UHCo サイト上に存在した。一方、図中 b に示すような弱い輝点も同様に FH、UH の Co サイト上に観察されたが、その大多数は FHCo サイト上に確認された。尚、強い輝点と弱い輝点の存在比率は室温で約 7:3 であった。

観察された弱い輝点上に STM 探針を固定し、0.1nA, 3V の条件で 54.8 秒間、トンネル電流の注入を

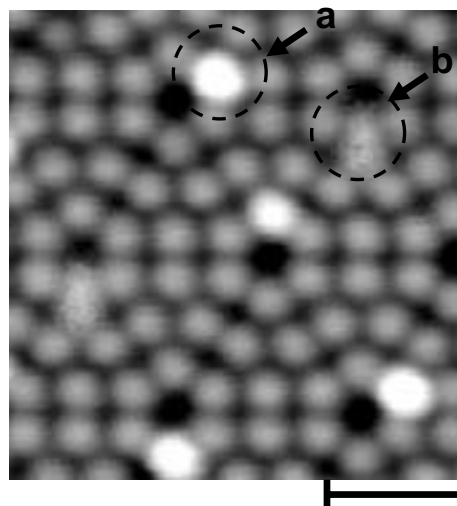


図 1: Phi を Si(111) - 7×7 に曝した後の STM 像。スケールバーの長さは 2nm。サンプルバイアスは 1.5V、カレントは 0.1nA の条件で測定した。像から、強い輝点は 4 点、弱い輝点は 2 点確認出来る。

行なった。その結果、吸着分子由来の弱い輝点は、強い輝点へと変化した(図2)。逆に強い輝点への電子注入では、弱い輝点への変化は見られなかった。そこで、注入するトンネル電流を一定にしバイアスを 2-4V に変化させ、弱い輝点から強い輝点へ変化する反応確率のバイアス依存性を調べたところ、2.5eV 付近に閾値が存在することが明らかになった。このエネルギーは以前に報告されている Phi のイオン化エネルギー (2.38eV) と近い値である。

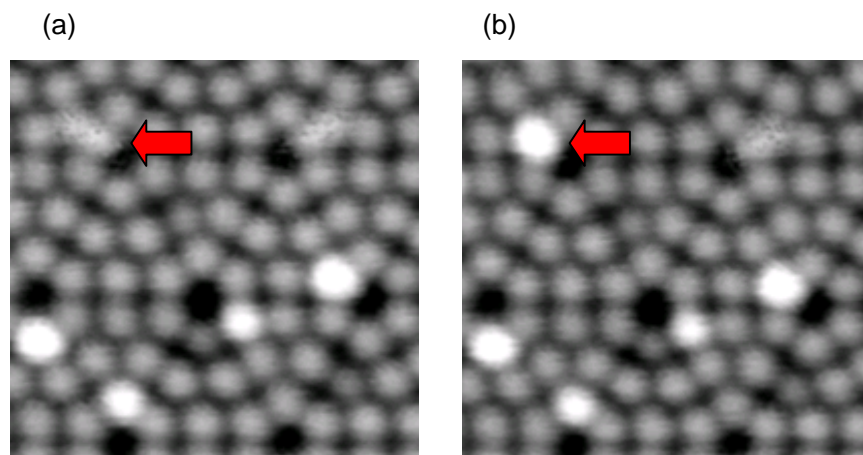


図2: (a) トンネル電子注入前のSTM像。(b) 図中(a)の矢印で示した弱い輝点の真上にSTM探針を固定し3V, 0.1nAの条件で54.8sec電子を注入した後に同じ領域をScanして得られたSTM像。弱い輝点が強い輝点に変化したことが確認出来る。なお(a),(b)ともにサンプルバイアスは1.5V, カレントは0.1nAの条件で測定した。

また、Phi 吸着後、基板を通電加熱(1W,10sec)した後に、STM 観察を行った。その結果、加熱前には観察されていた弱い輝点はほぼ観察されず、強い輝点のみが観察された。加熱前後で、Phi の被覆率は変わらなかったことから、脱離は起こっていないことが分かった。また吸着種全体(強い輝点と弱い輝点の合計)のサイト別の吸着比率も前後でほぼ等しかった。このことから熱により弱い輝点が吸着サイトはそのままに強い輝点へと変化したということが分かった。

実験結果から、Phi の Si(111)表面への吸着において、弱い輝点から強い輝点への反応は不可逆反応であり、弱い輝点で観察された吸着状態は室温で準安定状態であることが示された。