

水素終端 Si(100)表面上における単分子列の電子状態

(東大院・新領域¹, 理研²) ○鎌倉 真一^{1,2}, Hossain Md. Zakir², 加藤 浩之², 川合 眞紀^{1,2}

【序】

単分子デバイスの実現に向けて、シリコン基板上での導電性ナノワイヤーの作製は重要である。我々は、水素終端 Si(100)表面上において、ラジカル連鎖反応(Figure 1)により自己組織化的に作製される 1 次元有機単分子列の導電性に関し研究を進めてきた。先に報告されたスチレン[1] やベンゾフェノン[2] などの単分子列は、フェニル基が π スタッキングした構造を取ることから、導電性を示す可能性が指摘されていた。

導電性ナノワイヤー実現のためには、より π 共役性の強い分子で単分子列を形成する必要がある(Figure 2-1) [3]。また、単分子列とシリコン基板との相互作用および 構成分子間の相互作用を明らかにしなければならない (Figure 2-2 および 2-3)。

そこで我々は、ベンゾフェノンに比べ、より π 共役性が強いと考えられる 9-フルオレノンを用いて単分子列の形成を試みた。シリコン基板および単分子列の表面形態は、走査トンネル顕微鏡(Omicron VT-STM)で観察した。ベンゾフェノン単分子列および 9-フルオレノン単分子列の電子状態は、紫外光電子分光法によって測定した。また、P 型および N 型 Si(100)上の単分子列の電子状態を比較し、単分子列と下地との相互作用を調べた。

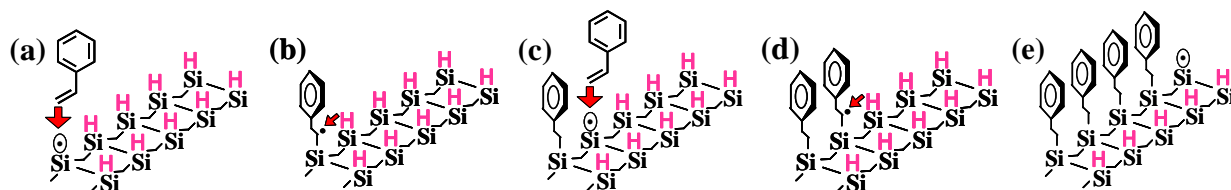


Figure 1. 水素終端Si(100)表面上、ラジカル連鎖反応における単分子列の形成機構 (a-d). (e) スチレン単分子列のモデル図

【実験】

実験は、超高真空チャンバー内 ($\sim 9.1 \times 10^{-11}$ mbar) で行われた。P 型シリコン試料に B-doped Si ($0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) を、N 型シリコン試料に Sb-doped Si ($0.02 \Omega \cdot \text{cm}$) を使用した。

Si(100)清浄表面は、Si 試料を直接通電加熱によってフラッシング (1400 K, 数秒間) することで得た。水素終端 Si(100)表面は、Si(100)清浄表面 (表面温度: 640 K) を水素原子雰囲気中に暴露して得た。このとき、水素原子は、熱せられたタングステンフィラメント (2100 K) に水素分子を通すことで生成した。9-フルオレノンおよびベンゾフェノン分子は、サブチャンバーに設置されたアンプルから直接的に昇華することにより水素終端 Si(100)表面へと導入した。

Si(100)清浄表面, 水素終端 Si(100)表面, および単分子列の形態は走査トンネル顕微鏡(Omicron VT-STM)により確認した。また、紫外光電子分光法(UPS)を用いて、試料の電子状態を測定した。

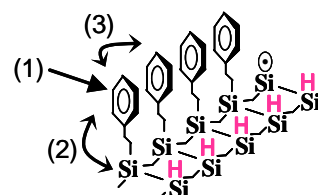


Figure 2. 課題点の描写

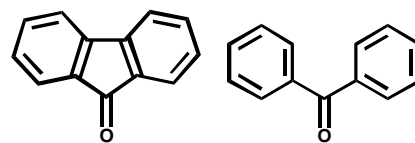


Figure 3. 9-フルオレノン (left) およびベンゾフェノン (right) の分子構造

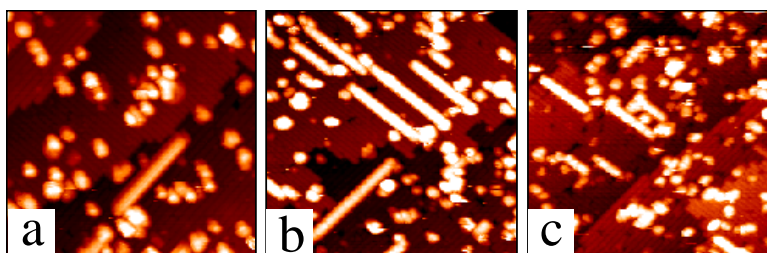


Figure 4. 水素終端Si(100)表面上に形成した単分子列のSTM像. (a) 9-フルオレノン (P型, $V_{\text{sample}} = -2.3$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²), (b) ベンゾフェノン (P型, $V_{\text{sample}} = -2.8$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²), and (c) ベンゾフェノン (N型, $V_{\text{sample}} = -3.4$ V, $I_{\text{tunnel}} = 0.2$ nA, Scan area = 40×40 nm²)

【結果と考察】

9-フルオレノンは、P型水素終端 Si(100)表面上に単分子列を形成した(Figure 4a). また、ベンゾフェノンは、P型およびN型水素終端 Si(100)表面上に単分子列を形成した(Figure 4b, 4c).

Figure 5に、P型水素終端 Si(100)表面上に形成した、9-フルオレノン単分子列(iii)とベンゾフェノン単分子列(iv)の UPS スペクトルを示す. 9-フルオレノン単分子列の π 共役系電子状態のピークは、ベンゾフェノン単分子列のそれよりフェルミ準位側へシフトすると期待していた. しかし、ピークシフトはほとんど見られなかった. これは、ラジカル連鎖反応後の化学状態において、9-フルオレノン分子本来の π 共役系軌道が、ヒュッケル則に従った結果として維持できなくなったためと考えられる.

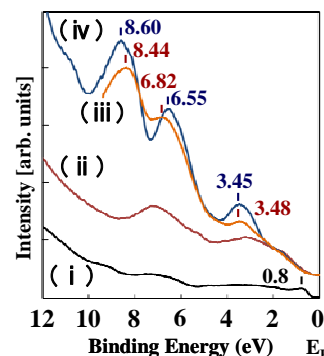


Figure 5. UPS スペクトル: (i) P型Si(100)清浄面, (ii) P型水素終端Si(100), P型水素終端Si(100)上の単分子列: (iii) 9-フルオレノン, (iv) ベンゾフェノン

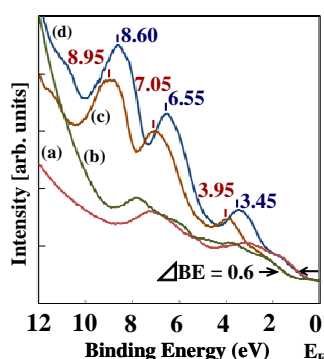


Figure 6. UPS スペクトル: 水素終端 Si(100): (a) P型, (b) N型, 水素終端Si(100)上のベンゾフェノン単分子列: (c) N型, (d) P型. 矢印は、低束縛エネルギー領域におけるP型とN型水素終端Si(100)のエネルギー差 Δ BE (0.6 eV)を示している.

Figure 6には、P型およびN型水素終端 Si(100)上に形成したベンゾフェノン単分子列の UPS スペクトルを示す(d, c). P型水素終端 Si(100)上のベンゾフェノン単分子列からの第1ピーク (3.45 eV)と第2ピーク (6.55 eV)に比べて、N型水素終端 Si(100)上のベンゾフェノン単分子列からの第1ピーク (3.95 eV)と第2ピーク (7.05 eV)は ± 0.5 eVシフトしていた. このピークシフトは、低束縛エネルギー領域におけるP型とN型水素終端 Si(100)のエネルギー差 Δ BE (0.6 eV)にほぼ一致している. 以前の研究で、ベンゾフェノン単分子列に含まれるフェニル基は、元の分子の電子状態を維持していることが見出されていたが[2], 今回の結果は、単分子列の電子状態が、単分子列と基板間の化学結合で固定されていることを示すものである.

【まとめ】

P型水素終端 Si(100)表面上で、9-フルオレノン単分子列の形成に成功した. しかし、9-フルオレノン単分子列の π 共役系電子状態は、ベンゾフェノン単分子列のそれとほとんど変わらなかった. また、単分子列の電子状態は、構成分子と基板間の化学結合により固定されていることを明らかにした.

【引用文献】

- [1] Lopinski, G. P.; Wayner, D. D. M.; Wolkow, R. A. *Nature* **2000**, *406*, 48-51.
- [2] Hossain, M. Z.; Kato, H. S.; Kawai, M. *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 10751-10754.
- [3] Rochefort, A.; Boyer, P.; Nacer, B. *Organic Electronics* **2007**, *8*, 1-7.