

Si(001) 表面上に吸着したベンゼン及びピロールの光電子回折による研究

下村 勝
静岡大学電子工学研究所

Structure of Benzene and Pyrrole Adsorbed on Si(001) Studied by Photoelectron Diffraction

Masaru SHIMOMURA
Research Institute of Electronics, Shizuoka University

1. はじめに

近年、機能を有する有機分子を半導体単結晶基板表面上に配向させることで、新たな有機-無機ハイブリッドデバイスを作製しようとする試みが注目されている。例えば、有機分子の重合反応による導電性の発現を利用すれば、半導体基板に良く配向した導電性ナノワイヤーの形成が期待される。また、化学反応に基づく分子構築技術を生かせば、センサーとして駆動する機能性分子をナノスケールで半導体表面に自己組織化させることが可能となるかもしれない。このような応用のためには、原子レベルでの接合界面の解明が重要である。我々はこれまで単結晶シリコン基板上に単純な有機分子を吸着させ、その構造の詳細について光電子回折 (PED) を用いて調べてきた [1,2]。有機分子の吸着については、高分解能エネルギー損失分光 (HREELS) や X 線吸収微細構造 (XAFS) 等が効果的に用いられてきたが、光電子回折は、結合距離のみならず、吸着分子の下地基板への配向に対しても敏感であるという他の手法には無い特徴がある。また、光電子波の回折現象に基づくために、光電子放出原子周辺の局所構造に対して敏感な手法であり、低速電子回折 (LEED) や反射高速電子回折 (RHEED) のように広範囲にわたる単一周期ドメインを有する必要が無い。このため、長周期構造はないが、個々の分子は基板に良く配向している吸着系に対しては特に有効に用いられることが期待される。

ここでは、単純な芳香族化合物であるベンゼン及びピロールを用いて、これらの Si(001)(2×1) 表面への吸着について調べた結果について紹介する。これらの結果は、ベンゼンやピロールを基本骨格に持つ様々な派生分子の吸着のプロトタイプとしても有力な情報となる。

ベンゼンの Si(001)(2×1) 表面への吸着構造としては、これまでに幾つかのモデルが示されているが、多くのグループによって Fig. 1a に示した SB モデルが支持されていた [3-6]。このモデルでは、ベンゼン分子の 1,4 位の炭素がダイマーを形成する二つのシリコン原子とそれぞれ σ 結合したモデルで、結果的に 1,4 シクロヘキサジエンに類似した構造をとっている。しかし近年、理論計算や STM による実験により [6-12]、この SB 構造は準安定構造であり、吸着後分単位で、より安定構造である、4 本の σ 結合による TiB 構造 (Fig. 1b) 又は TwB 構造 (Fig. 1c) に変化するという報告もある。以上のように、吸着構造に関して完全に一致した見解が得られているわけではなく、光電子回折等の

実験による検証は意義深い。

また、ピロールは窒素を含む 5 員環による芳香族分子であり、これらが重合してできたポリピロールは導電性ポリ

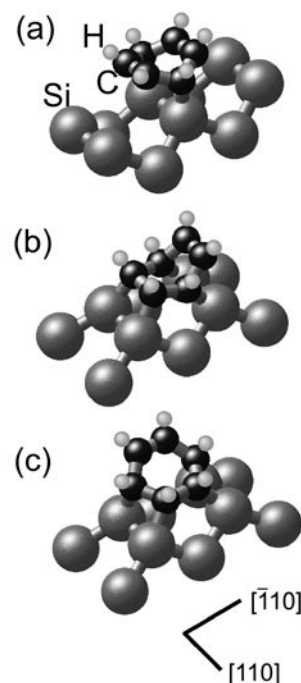


Figure 1
Structural models of benzene adsorbed on Si(001)(2×1) surface. Models (a), (b), and (c) correspond to the SB, TiB, and TwB models, respectively. Large gray spheres, black spheres, and small gray spheres correspond to silicon, carbon, and hydrogen atoms, respectively.

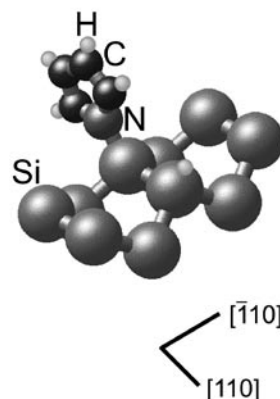


Figure 2
Structural models of pyrrole adsorbed on Si(001)(2×1) surface. Large gray spheres, black spheres, medium gray spheres, and small gray spheres correspond to silicon, carbon, nitrogen, and hydrogen atoms, respectively.

マーとしてよく知られている物質である。このピロールを Si(001)(2×1) 表面に吸着させると、窒素原子に結合していた水素がダイマーの片側のシリコンと結合し、芳香族性を失っていない N-ピロール骨格が完全に残ったままもう一方のシリコンと結合するモデル (Fig. 2) が提案されている [13-16]。しかし、この吸着構造に関しては振動分光、光電子分光と第一原理計算による報告のみであり、回折等による詳細な構造解析はまだ報告されていない。

2. 実験

実験は、アンジュレータビームライン BL-13C に独自のエンドステーションを持ち込んで行った。PED では光のエネルギーを変化させるエネルギーキャンモードと光電子の取り出し角を変化させる角度キャンモードがあるが、ここでは後者によって得られたデータのみを示す。光のエネルギーを一定とし、固定された角度分解電子エネルギー検出器 (VG, CLAM4, 許容角度: $\pm 4^\circ$) に対する試料表面の角度 (極角: θ , 方位角: ϕ) の関数として、光電子 (ベンゼンでは C 1s, ピロールでは C 1s と N 1s) の強度分布を測定した。我々のエンドステーションでは、測定と θ , ϕ モータの制御を全てコンピュータで制御した。この強度分布を数値的に表現するために、異方性を $\{I_\theta(\phi) - I_{\text{avg}\theta}(\phi)\} / I_{\text{avg}\theta}(\phi)$ として定義した。 I_θ と $I_{\text{avg}\theta}$ はそれぞれの θ における光電子強度とその平均値である。ここでは、すべての θ における異方性をステレオ投影によって濃淡表示する。なお、ここで示す図はすべて下地のシリコンダイマーの結合方向が $\phi=0^\circ$ ([110] 方向) に相当する。このようにして求めた実験による PED パターンと構造モデルを想定して得られたシミュレーションによる PED パターンを比較し、構造モデルについての妥当性を議論した。シミュレーションには多重散乱を考慮した MSCD コード [17] を用いた。実験とシミュレーションの比較は、パターンの特徴の再現性に加えて、文献 18 に定義される信頼性因子 (R 因子) によっても評価した。

試料にはミスカット角の極めて小さい Si(001) 単結晶基板を用いた。下地表面として用いた (2×1) 単分域表面は、超高真空中において、1250°C で数秒間、さらに 1000°C で 10 分間の試料加熱により得られた。有機分子は、リークバルブ又はパルスドーズを介してガス状で供給した。基板温度はすべて室温で行った。

3. 結果と考察

3-1. ベンゼンの吸着構造

吸着分子の結合長や結合角などの構造を求めるには、光電子の運動エネルギーが数百 eV 以下のエネルギー領域での測定が有効である。このエネルギー領域では後方散乱や多重散乱等の前方散乱以外の効果も比較的顕著であるため、光電子放出原子 (エミッタ) から見て表面平行方向や下地方向の構造情報も含んでいる。Fig. 3、及び Fig. 4 に運動エネルギーがそれぞれ $\sim 100\text{eV}$ と $\sim 200\text{eV}$ の場合の C 1s PED パターンを示す。これらは C 1s ピークの積分値

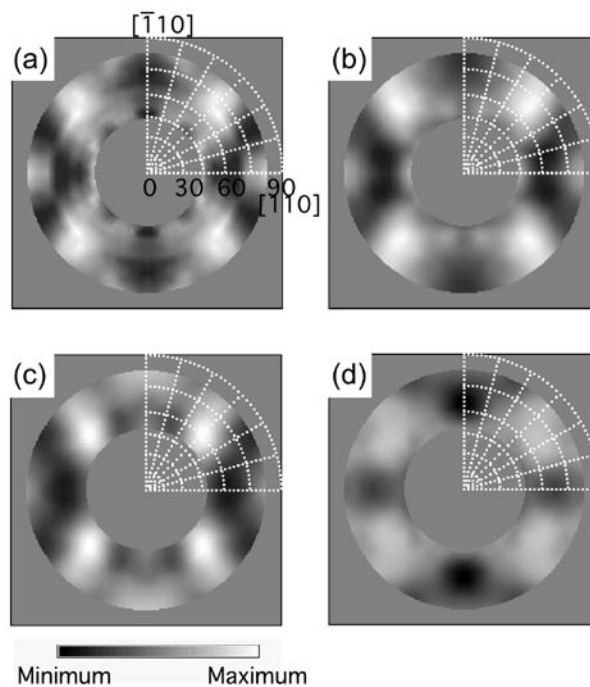


Figure 3 Stereographic plots of experimental (a) and simulated (b-d) PED patterns at $E_{\text{kin}} = \sim 100\text{ eV}$. The patterns (b), (c), and (d) correspond to the SB, TiB, and TwB models of Fig. 1.

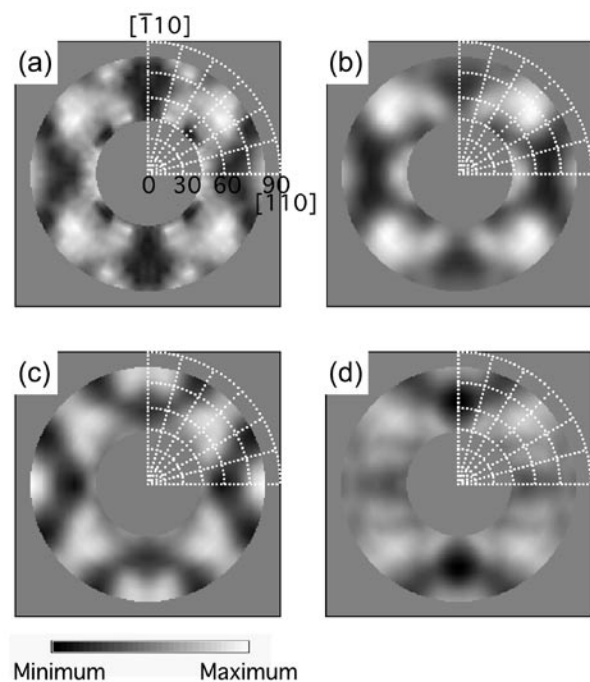


Figure 4 Same as Fig. 3 but $E_{\text{kin}} = \sim 200\text{ eV}$.

Table 1 R-factor values for the models in Fig.1.

Kinetic energy (eV)	SB (100%)	TiB (100%)	TwB (100%)	TiB+TwB (50%+50%)
~ 100	0.16	0.24	0.24	0.20
~ 200	0.16	0.23	0.23	0.21

の強度から異方性を求めた。また、これらのパターンは、モデルの構造パラメータを考えられる結合長及び結合角の範囲で変化させ、R 因子が最も小さくなった場合の結果である。Fig. 3 と Fig. 4 の R 因子の値を Table 1 に示す。シミ

シミュレーションが実験パターンの主要な特徴を再現していること、及び R 因子の値から SB モデルが他のモデルよりも良好な結果を与えていることが分かる。第一原理計算 [11] では TiB と TwB のエネルギー差が小さいため、これらの混合モデルも計算してみたが、Table 1 に示したように SB モデルに比べ R 因子の値はそれでもなお大きいものであった。

以上のように、室温でベンゼンを飽和吸着させた場合、吸着後数時間経過した測定にも関わらず吸着構造は SB モデルが主であることが分かった。これは STM や理論計算で示されていた SB 構造から TiB/TwB 構造への変化は生じていないことを意味する。しかし、構造変化の活性化エネルギーはおおよそ 1.0eV と計算されており [11]、基板温度等の実験条件の微妙な違いが大きく影響すると考えられる。つまり、STM の実験における基板温度が我々のものと若干異なる可能性があること、また STM の電流が構造変化への刺激として働いている可能性があることによって異なる結果が導かれたものと考えられる。また、計算では単一分子の吸着を考慮しており、近接分子の影響は無視されている。今回のように飽和吸着した場合の結果とはその点で異なる可能性がある。

続いて、SB モデルにおける構造パラメータの変化を R 因子を用いて調べた。最表面の炭素を C、ダイマーと結合した炭素を C_d と表記することとし、C-C 結合距離、C-C_d 結合距離、C-C_d-C 結合角をパラメータとして R 因子の変化を求めた。その結果、最も R 因子を小さくできる C-C 結合距離は $1.30 \pm 0.10 \text{ \AA}$ となった。構造モデル上、C-C 結合は二重結合であるはずで、PED の最適値は理論的な二重結合の長さとして良く一致した。また、R 因子は C-C_d 結合距離に関して $1.30\text{-}1.60 \text{ \AA}$ 間、C-C_d-C 結合角に関して $85\text{-}115^\circ$ の間はほとんど変化なかった。よって、これらの構造パラメータについては本条件での PED パターンの感度は小さいと考えられ、ここでは詳細な議論は行わない。

3-2. ピロールの吸着構造

Fig. 5 にピロールを飽和吸着させた場合の C 1s (運動エネルギー ~ 115eV) 及び N 1s (運動エネルギー ~ 131eV) の光電子スペクトルを示す。N 1s は単一成分の Voigt 関数でフィットでき、表面上のピロールが単一種の環境にあることが分かる。一方 C 1s はおおよそ 0.8eV 離れたほぼ等強度の 2 つの Voigt 関数でフィットでき、提案されているモデルから考えて、単純に分子内の 4 つの炭素のうち窒素と直接結合した炭素と、そうでない炭素に帰属できると考えられる。実験による C 1s の各成分及び N 1s の PED パターンを Fig. 6a-c に示す。図のように N 1s PED パターンは、明瞭な C_{2v} 対称のパターンが得られ、その異方性も ~ 25% と高い値であったのに対し、C 1s PED パターンは両成分共に 10% 以下の異方性しか持たないことが分かった。この結果は、Fig. 2 のモデルにおいて、窒素原子が基板に固定されているのに対し、炭素原子は N-Si 結合を軸に回転していることに由来すると考えられる。この回転のため、

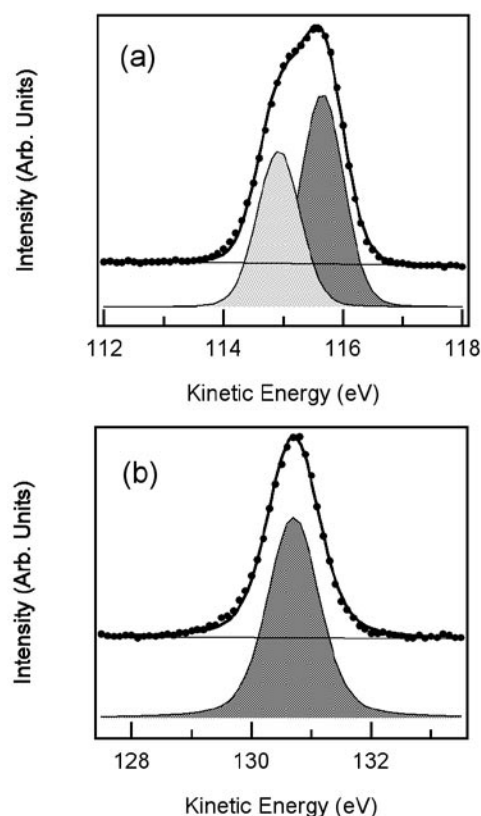


Figure 5
Typical (a) C 1s and (b) N 1s photoelectron spectra of the pyrrole adsorbed Si(001)(2×1) surface taken at detection angle of surface normal with their curve fittings.

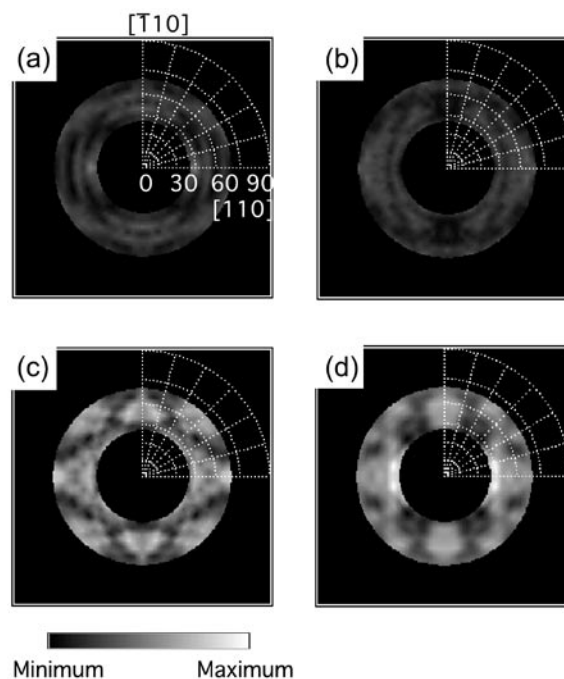


Figure 6
Stereographic plots of experimental (a-c) and simulated (d) PED patterns for the pyrrole adsorbed Si(001)(2×1) surface. The patterns (a) and (b) correspond to high and low kinetic energy components of the C 1s spectrum in Fig. 5(a), respectively. The patterns (c) and (d) correspond to the experimental and simulated one for N 1s, respectively. The C 1s and N 1s patterns were taken at the photon energies of 400 and 515 eV, respectively.

C 1s における 2 種類の成分のいずれも非常に小さい異方性しか持たない。

この分子の回転を考慮した PED パターンの計算は、回転のスナップショットの平均値で求めることができると考えられるが、その計算は膨大と成る。そこで、ここでは炭素による回折効果が分子の回転によってほぼ一様になると近似し、窒素原子のみがダイマーの片側に吸着しているモデルを仮定してシミュレーションを行った。この結果を Fig. 6d に示す。荒い近似のためこの R 因子の値はまだ大きい、それでもパターンの特徴は再現されており、Si ダイマーに対する N 原子の位置はおよそ理論計算のそれと一致している。

以上のように PED の結果はこれまでに提案されている構造モデルを支持する結果となった。この構造は、吸着後もピロール分子の基本骨格、及び芳香族性が保たれており、基板上に吸着したピロールをうまく反応させることが出来れば、強力に基板に固着されたポリピロールの形成が可能となるかもしれない。また、Si-N 結合は Si-C 結合よりも熱的に安定であり、他の有用な分子を基板に固着させるための接着剤としての期待も高い。

4. まとめ

本研究では PED を用いて Si(001)(2×1) 表面上にベンゼン及びピロールが吸着した際の構造について調べた。その結果、ベンゼンでは TiB や TwB またはその混合モデルよりも SB モデルのシミュレーションパターンが実験による PED パターンと最も良く一致した。ピロールでは N 1s に比べて、C 1s の PED パターンの異方性が非常に小さいことが分かった。これは、N-H 結合が解離しシリコンダイマーに吸着したモデルにおいて、Si-N 結合を軸に吸着分子が回転していることに起因すると考えられる。光電子スペクトルの結果や窒素と下地のみを仮定したシミュレーションの結果からもこのモデルが支持される。

5. おわりに

本研究は河野省三教授、虻川匡司助教授、後藤忠彦氏、宗像学氏、高野亨氏、池嶋祐介氏（以上、東北多元研）、S.M. Widstrand 氏、L. Johansson 博士（以上、Karlstad 大、Sweden）、福田安生教授（静岡大電子研）による共同研究である。

引用文献

- [1] M. Shimomura, M. Munakata, A. Iwasaki, M. Ikeda, T. Abukawa, K. Sato, T. Kawawa, H. Shimizu, N. Nagashima, and S. Kono, Surf. Sci. **504**, 19 (2002).
- [2] M. Shimomura, M. Munakata, K. Honma, S. M. Widstrand, L. Johansson, T. Abukawa, and S. Kono, Surf. Rev. Lett. **10**, 499 (2003).
- [3] Y. Taguchi, M. Fujisawa, T. Takaoka, T. Okada, and M. Nishijima, J. Chem. Phys. **95**, 6870 (1991).
- [4] S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, W. Widra, H. Dröge,

H. -P. Steinrück, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch, J. Chem. Phys. **108**, 5554 (1998).

- [5] U. Birkenheuer, and U. Gutdeutsch, and N. Rösch, Surf. Sci. **409**, 213 (1998).
- [6] M. J. Kong, A. V. Teplyakov, J. G. Lyubovitski, and S. F. Bent, Surf. Sci. **411**, 286 (1998).
- [7] B. Borovsky, M. Krueger, and E. Ganz, Phys. Rev. B **57**, R4269 (1998).
- [8] R. A. Wolkow, G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, Surf. Sci. **416**, L1107 (1998).
- [9] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, R. A. Wolkow, Chem. Phys. Lett. **282**, 305 (1998).
- [10] G. P. Lopinski, T. M. Fortier, D. J. Moffatt and R. A. Wolkow, J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 1037 (1998).
- [11] P. L. Silvestrelli, F. Ancilotto, and F. Toigo, Phys. Rev. B **62**, 1596 (2000).
- [12] W. A. Hofer, A. J. Fisher, G. P. Lopinski and R. A. Wolkow, Phys. Rev. B **63**, 085314 (2001).
- [13] K. Seino, W. G. Schmidt, J. Furthmüller and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **66**, 235323 (2002).
- [14] M. H. Qiao, Y. Cao, J. F. Deng, and G. Q. Xu, Chem. Phys. Lett. **325**, 508 (2000).
- [15] X. Cao, S. K. Coulter, M. D. Ellison, H. Liu, J. Liu, and R. J. Hamers, J. Phys. Chem. B **105**, 3759 (2001).
- [16] H. Luo and M. C. Lin, Chem. Phys. Lett. **343**, 219 (2001).
- [17] Y. Chen, F.J. Gracia de Abajo, A. Chassé, R.X. Ynzunza, A.P. Kaduwela, M.A. Van Hove and C.S. Fadley, Phys. Rev. B **58**, 13121 (1998).
- [18] M. Shimomura, T. Abukawa, M. Higa, M. Nakamura, S. M. Shivaprasad, H. W. Yeom, S. Suzuki, S. Sato, J. Tani, and S. Kono, Surf. Rev. Lett. **5**, 953 (1998).

(2003 年 9 月 19 日原稿受付)

著者紹介

下村 勝 Masaru SHIMOMURA



静岡大学電子工学研究所 助手

〒432-8011 浜松市城北 3-5-1

TEL: 053-478-1347

FAX: 053-478-1651

e-mail: romshimo@rie.shizuoka.ac.jp

略歴：1997 年静岡大学電子科学研究科博士課程修了、1997 年東北大学科学計

測研究所（現 多元物質科学研究所）助手、2002 年静岡大学電子工学研究所。工学博士。

最近の研究：原子、分子吸着半導体表面の研究。

趣味：ゴルフ。楽器演奏。茶道。