

# 論文内容の要旨

## 論文題目

Bonding and tunneling properties of single organic molecules on Si(100)  
(Si(100)における単一有機分子の結合とトンネル物性)

## 氏名

小口 和博

### I. 序論

近年、基礎科学的、さらに将来の実用化を見据えた観点から基板上に吸着した有機分子の電気伝導特性の測定、有機分子膜の物性評価などの研究が精力的に行われている。この様な有機分子吸着系は、有機分子の持つ多彩な化学的物性、構造を利用することで、コーティング、バイオセンサー、分子エレクトロニクスへの応用が期待されている。基板に吸着した有機分子の物性を評価する場合、分子は基板と“接合”していることが必要だが、分子と基板の結合状態は完全に解明されているとはいえない。分子-基板間の結合状態は、電気伝導特性に大きく影響を及ぼすことが理論的に指摘されている。そのため物性を評価するうえで、有機分子はよく規定された結合により固定されていることが重要となる。

走査型トンネル顕微鏡 (STM) に代表される局所プローブ顕微鏡技術を用いることにより、基板に吸着した単一吸着分子の物性を測定することが可能となった。トンネル伝導特性の測定は、STM を用いて基板上の有機分子を観察し、探針を有機分子上に固定して I-V スペクトルを測定する手法が行われている。このようなトンネル伝導物性の測定において、有機分子が示す I-V スペクトルの中に負性微分抵抗 (NDR) が現れる現象は様々な系で報告され、またいくつかのモデルが提唱されてきた。最近、Datta らによって Si(100) 基板上に吸着した単一有機分子のトンネル伝導特性に NDR が現れる可能性が理論的に提案された[1]。そして Hersam らは Si(100) 基板上に吸着した単一の styrene、2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy、cyclopentene のトンネル伝導特性を室温で測定し、実際に NDR が観測されることを報告した[2]。一方、Wolkow らは同一の系について、トンネル伝導特性の研究を詳細に行った[3]。分子上で測定したトンネル電流は時間と共

に変化し、また、トンネル伝導特性は再現性良く得られないことから、有機分子の配向変化等により NDR が現れていると主張している。

本研究では、シリコン基板に吸着した単一有機分子が示すトンネル伝導特性を調べることを目的として実験を行った。基板には Si(100)を用い、吸着分子には 1,4-cyclohexadiene を選択した。Si(100)は、工業的に最も良く利用されている基板であり、将来的には成熟したシリコン加工技術を利用して吸着分子系を構築することが可能である。また、Si(100) (2 × 1) 表面のダイマー列構造をテンプレートとして利用することにより、この構造を反映させて吸着分子の配向を制御できる。1,4-cyclohexadiene は、Si(100)表面の Si ダイマーと環化付加反応し、化学吸着することが過去の研究により知られている[4-7]。吸着分子は、室温においても脱離、表面拡散せず、また広いバイアス範囲でのトンネル伝導特性の測定が可能である。最近、理化学研究所の加藤らによって行われた電子エネルギー損失分光 (EELS)、昇温脱離法 (TPD) の研究から、Si(100)上に吸着した 1,4-cyclohexadiene の吸着構造は、吸着温度の違いにより 3 種類あることが確認された[8]。本研究では、STM を用いて良く規定された系でのトンネル伝導物性を測定することを目的とするため、STM により 1,4-cyclohexadiene の吸着構造を確認し、区別した上でトンネル伝導特性の測定を行った。

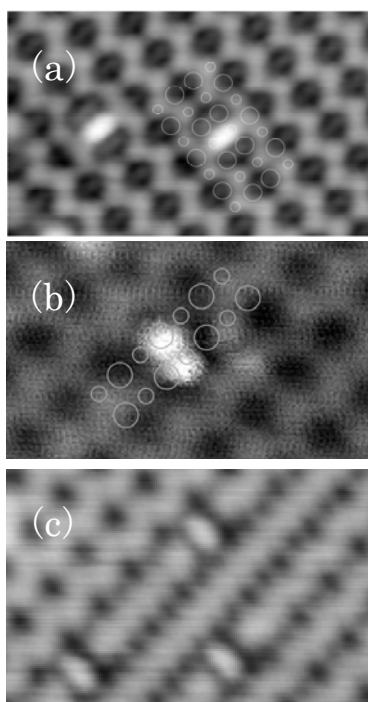


図.1 Si(100)表面に吸着した 1,4-cyclohexadiene の STM 像。(a) 80K で基板を加熱し 80K で冷却し観察。大小の丸は分子の位置を示す。(b) :  $V_s = 2.0V$  (c) :  $V_s = -2.0V, I_t = 0.05nA$

## II. 実験

実験は、超高真空 STM (JSPM - 4500A) を用いて行った。基板には、n 型、p 型の Si(100)を用いた。基板は超高真空チャンバー内で約 600 °C に通電加熱し、12 時間 degas を行った。清浄表面は、超高真空中 ( $<2.0 \times 10^{-8}Pa$ ) で通電加熱によりフラッシングを繰り返し調製した。基板は液体窒素により冷却することが出来る。探針には W ワイヤを用いた。探針は超高真空内に入れた後、先端を電子刺激加熱し清浄化した。吸着分子は、購入した 1,4-cyclohexadiene を用い、パルスバルブから気体分子としてチャンバー内に導入し、基板に再現性よく吸着させた。

## III. 結果と考察

### (1) 1,4-cyclohexadiene の吸着構造

過去の研究から、1,4-cyclohexadiene は Si(100) (2 × 1) 表面の Si ダイマーと環化付加反応し di- $\sigma$  結合することが報告されてきた[4-7]。最近、加藤らによって行われた研究は、Si(100)に吸着した 1,4-cyclohexadiene の吸着構造が吸着温度により三種類あることを報告している[8]。それぞれの吸着温度の条件と吸着状態は以下のようなものである。(1) 基板温度が 140K 以下では弱く吸着した前駆状態である。

(2) この前駆状態を 140K 以上に加熱すると di- $\sigma$  吸着状態になる。(3) 基板温度が 300K では、少量吸着において

tetra- $\sigma$  吸着状態をとり、吸着量が増えてくると di- $\sigma$  吸着状態が共存する。

我々は始めに、80K に冷却した n-Si(100) 基板に 1,4-cyclohexadiene を少量吸着させ STM により吸着構造観察を行った。測定の結果、分子は下部ダイマー原子 (Sd) に挟まれた Si ダイマー列間に吸着していることが分かった (図、1 (a))。これは分光の実験を踏まえると前駆状態である可能性が高い。また、その中にごくわずかではあるが Si ダイマー上に非対称な輝点が二つ現れる吸着構造 (非対称ダンベル型) も観察された。

基板を加熱すると図 1 (a) の吸着構造の量が減り、非対称ダンベル型構造が増えた (図、1 (b))。非対称ダンベル型構造は di- $\sigma$  吸着である可能性が高い。

室温で基板に吸着させると、1,4-cyclohexadiene は Si ダイマー間に楕円状の輝点として現れる (図、1 (c))。これは、tetra- $\sigma$  構造で吸着していると考えられる。tetra- $\sigma$  構造で吸着した 1,4-cyclohexadiene は、基板を 80 K まで冷却しても構造に変化が現れなかった。

## (2) Si(100) 表面に tetra- $\sigma$ 吸着した 1,4-cyclohexadiene のトンネル伝導物性

Si(100) 表面に吸着した 1,4-cyclohexadiene が示す 3 種類の吸着構造の中で、吸着温度が 300K のときに現れる tetra- $\sigma$  型吸着構造に着目し、トンネル伝導特性の測定を行った。tetra- $\sigma$  型構造は基板のシリコン原子と 4 本の Si-C 結合で安定に吸着し、最も配向変化が起こりにくい吸着構造と考えられるからである。

基板には n-Si(100) を用いた。STM 像から識別した吸着分子の上に探針を固定しトンネル伝導特性を測定した。サンプルバイアスを -10V ~ +10V までスイープさせたときの I-V スペクトルを図 2 に示す。サンプルバイアスが負の領域において、ショルダーが -2.2V に、少なくとも 3 つの NDR が -4.1V、-6.2V、-8.2V に観測された。一般的に、STS スペクトルにおける負のサンプルバイアス領域は、試料表面の占有状態を反映していると考えられている。そこで I-V スペクトルと

電子状態の対応を調べるため、1,4-cyclohexadiene が吸着した Si(100) の紫外光電子分光 (UPS) 測定を行った。UPS により、吸着分子の占有電子状態を測定することが出来る。得られた UPS スペクトルと、負のサンプルバイアス領域の I-V スペクトルを比較したところ、ピーク位置が相対的に一致する結果を示した。よって、I-V スペクトルに現れる NDR は、吸着分子の占有状態に由来すると考えられる。

次に、n 型、p 型の Si(100) 基板において、tetra- $\sigma$  構造で吸着した 1,4-cyclohexadiene のトンネル伝導特性を測定した (図、3)。測定したスペクトルには、n 型ではサンプルバイアスが約 -2.2V、p 型では -1.6V に NDR 的特性を観測し、正の領域にはルダゲは現れなかった。また、同一の n 型、p 型基清浄表面の STS を測定し、フェルミエネルギーは体底からそれぞれ約 0V、0.5V にあると見積もった。これらの STS スペクトルにおいて、吸着分子に由来

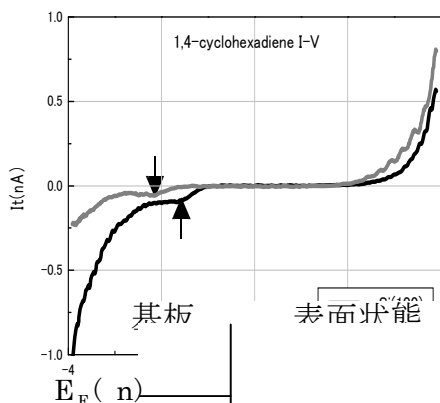


図 3 n 型、p 型 Si(100) に tetra- $\sigma$  1,4-cyclohexadiene の I-V スペクトル。

シヨ  
板の  
伝導  
こ

図 4 I-V スペクトル測定時のエネルギーダイアグラム。電流は、探針の離散化したエネルギー準位を通じて大きく流れる。

する構造は、フェルミエネルギーを基準とするとエネルギー的に良く一致する。これは、吸着分子の分子軌道に由来する電子状態が、基板のバンドのエネルギーに対して固定されているためであると考えられる。

一般的には、走査トンネル分光 (STS) 測定において金属である探針のエネルギー準位は連続的であると仮定され、STS スペクトルは試料表面のフェルミエネルギーから印加されたバイアス電圧までの電子状態密度の積分値であると解釈される。しかし、試料表面の電子状態密度は負の値をとらないため、この解釈では NDR を説明することは出来ない。そこで過去に提唱されている、探針先端の電子状態が離散化しているというモデルで解釈を行った。探針先端にはフェルミレベル近傍に高い状態密度をもつ準位が存在しており、探針側ではトンネル電流はこの準位を通じて大きく流れるとする。この場合のエネルギーダイアグラムを図4に示す。この図において、STS スペクトルはバイアス電圧が変化するに従い、サンプル表面の状態密度に応じて変化すると考えることができる。この場合、サンプル表面に分子に由来する離散化したエネルギー準位が存在していれば NDR が現れることになり、UPS より得られた分子吸着表面の電子状態に対応した NDR の出現を説明することが出来る。

#### 参考文献

- [1] T.Rakshit, G.C.Liang, A.W.Ghosh, and S.Datta, *Nano. Lett.* 4, 1803 (2004) .
- [2] N.P.Guisinger, M.E.Greene, R.Basu, A.S.Baluch, and M.C.Hersam, *Nano. Lett.* 4, 55 (2004).
- [3] Jason.L.Pitters, and Robert.A.Wolkow, *Nano. Lett.* 6,390 (2006).
- [4] K.Hamaguchi, S.Machida, K.Mukai, Y.Yamashita, J.Yoshinobu, *Phys. Rev. B* 62,7576 (2000).
- [5] Y.Yamashita, K.Hamaguchi, S.Machida, K.Mukai, J.Yoshinobu, S.Tanaka, M.Kamada, *Appl. Surf. Sci.* 169/170, 172 (2001).
- [6] K.Hamaguchi, S.Machida, M.Nagao, F.Komori, K.Mukai, Y.Yamashita, J.Yoshinobu, H.Kato, H.Okuyama, M.Kawai, T.Sato, and M.Iwatsuki, *J.Phys.Chem. B* 105, 3718 (2001).
- [7] Kanae Hamaguchi, Kozo Mukai, Yoshiyuki Yamashita, Jun Yoshinobu, Tomoshige Sato, and Masashi Iwatsuki, *Surf. Sci.* 531, 199 (2003).
- [8] Hirouyuki S. Kato, et al. *J. Phys. Chem. C* 111, 2557 (2007)