

Au/Si(111)超構造上に吸着したフラレンの電子状態

Adsorption mechanism of C₆₀ on Au/Si(111) surfaces

土橋 剛士^a, 滝沢 優^b, 吉村 真史^b, 松井 文彦^a, 大門 寛^a, 難波 秀利^b
 Takeshi Dobashi^a, Masaru Takizawa^b, Masashi Yoshimura^b, Fumihiko Matsui^a, Hiroshi Daimon^a,
 Hidetoshi Namba^b

^a奈良先端科学技術大学院大学, ^b立命館大学
^aNAIST, ^bRitsumeikan Univ.

Si(111)5×2-Au 表面と Si(111)√3×√3-Au 表面への C₆₀ 分子の吸着について、その場 RHEED、STM、光電子分光によって研究した。C₆₀ 分子は√3×√3-Au 表面へは物理吸着するが、5×2-Au 表面へは化学吸着し Au 列に沿って並ぶことを見出した。Si 表面上の Au 原子 1 層は、Si ダングリングボンドを不活性化し、Si 基板と C₆₀ 分子との間の化学結合形成を阻害していることが分かった。

Adsorption of C₆₀ molecules on the 5×2-Au and √3×√3-Au surfaces was compared using *in situ* RHEED, STM and photoelectron spectroscopy. C₆₀ molecules were found to be physisorbed on the √3×√3-Au surface while they were chemisorbed and aligned along Au row on the 5×2-Au surface. Monolayer Au atoms on the Si surface passivate Si dangling bonds and prevent formation of chemical bond between substrate and C₆₀ molecules.

Keywords: C₆₀ adsorption, RHEED, STM, photoelectron spectroscopy

背景と研究目的: 有機無機ヘテロ結合デバイスの発展のために、有機分子と無機基板との間の吸着機構やその電子状態を理解することが重要である。シリコン基板の表面構造は、金属原子の吸着と加熱処理により様々な制御可能である。Si(111)表面への金の吸着の場合、Si(111)5×2-Au や Si(111)√3×√3-Au や Si(111)6×6-Au など様々な表面超構造がこれまでに報告されている。これまでに我々は、このような様々な Si(111)-Au 超構造表面に有機分子を吸着させた研究を行ってきた。例えば、L-チロシン分子は Si(111)5×2-Au 表面に吸着し、分子と Si ダングリングボンドとの間の化学結合によって、Au の 1 次元列に沿って並ぶ傾向があることを発見した[1]。一方、メルカプト置換基 (-SH) を持つチオール分子と Au 表面との間のよく知られた共有結合形成の予想に反して、ベンゼンチオールは Si(111)√3×√3-Au 表面に存在しないことを見出した。Si 表面上の Au 単原子薄膜の化学的性質は Au バルクとはとても異なっている。実際、そのような表面への分子吸着機構は、単純ではない。本研究では、電子受容体として働く C₆₀ 分子に着目した。

実験: 試料作製と全ての測定は超高真空 (ultra-high vacuum: UHV) 下で行った。Au/Si(111)表面超構造は、熱反応堆積法 (reacted deposition epitaxy: RDE) で作製した。Si(111) 7×7 清浄表面を 850 K に保持し、Au の蒸着を行った。Au の蒸着量は、RHEED と LEED によって制御した。Si(111)5×2-Au 表面、Si(111)√3×√3-Au 表面、またこれらが共に存在する表面を作製した。STM とその場 RHEED 観察で、C₆₀ 吸着サイトとダイナミクスを研究した。立命館大学 SR センター BL-7 に設置された表示型分析器 (Display-type analyzer: DIANA) を用いた光電子分光法で、C₆₀ 吸着分子の電子状態を研究した。

結果、および、考察: Figure 1 に C₆₀ 蒸着中の RHEED スポット強度の変化を示す。C₆₀ を蒸着すると、2 つの超構造からの回折斑点の強度が減少し、同じ時刻に消失した。この結果は、C₆₀ は両方の超構造表面に吸着し、吸着係数もほぼ同じ値を持つことを示している。また、吸着係数について、√3×√3-Au 表面の方がとても小さいチオールやアミノ酸分子の場合と比べると、この結果は異なっている。

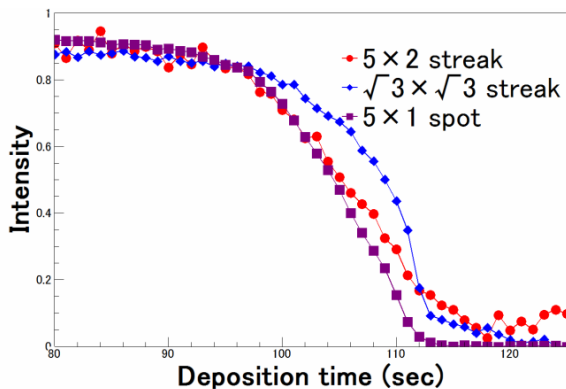


Fig.1 RHEED spot intensity change during C_{60} deposition on the Si(111) $5 \times 2 + \sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au surface.

Figure 2 に 5×2 -Au 表面の C_{60} 蒸着前後の STM 像を示す。 5×2 -Au 表面の第 1 層で、Si ダングリングボンドが 1 次元列を形成している。 C_{60} 吸着に対応する明るい隆起の密度は、 5×2 -Au 表面の Si ダングリングボンドの密度とほぼ同じである。このことは、 C_{60} と Si ダングリングボンドとの間の強い相互作用を示

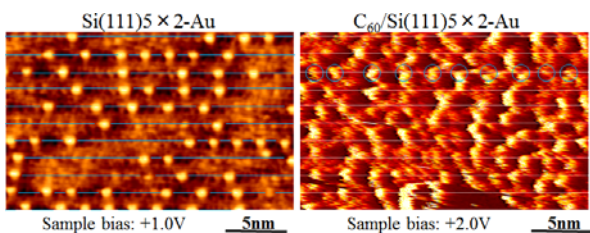


Fig.2 STM image of the clean and C_{60} adsorbed Si(111) 5×2 -Au surface.

唆している。

Figure 3 に光電子分光スペクトルを示す。 5×2 -Au 表面における C_{60} 分子軌道ピークは、 C_{60} 多層膜に比べて低結合エネルギー側にシフトしている。このことは、吸着によって、 5×2 -Au 基板から C_{60} へ電荷移動が起こっていることを示している。一方、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面上の C_{60} のピークは、 C_{60} 多層膜と一致している。したがって、化学結合による電荷再配分が起こらずに、 C_{60} は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au に物理吸着している。

さらに、 5×2 -Au 表面と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面が共存している表面に C_{60} を蒸着させ、 550°C に加熱した。RHEED と STM 観察による表面構造解析によると、加熱後に $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 領域が再出現した。この結果は、 C_{60} 分子が 5×2 -Au 表面に化学吸着し、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Au 表面には物理吸着することを保証するもう一つの証拠である。

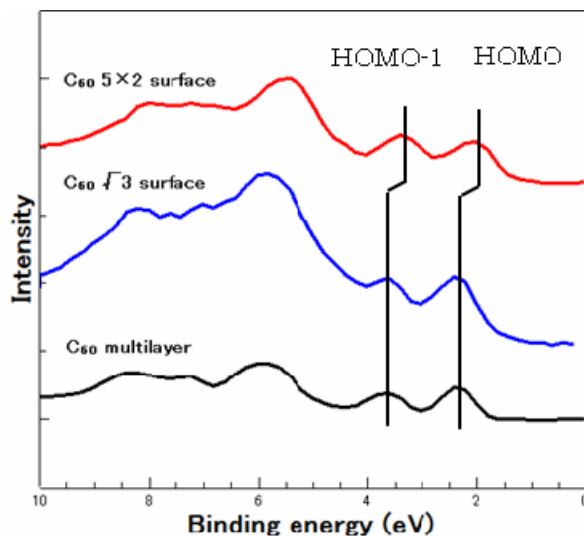


Fig.3 Photoelectron spectra from C_{60} adsorbed Au/Si(111) surfaces.

文 献

[1] M. Yoshimura et al., e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol.8, 303 (2010).

論文・学会等発表

[1] 土橋剛士, 松井文彦, 吉村真史, 滝沢優, 難波秀利, 大門寛, 第 30 回表面科学学術講演会 (ポスター発表), (2010)

[2] T. Dobashi, F. Matsui, M. Yoshimura, M. Takizawa, H. Namba, H. Daimon, International Symposium of Molecular Nanotechnology (ポスター発表), (2010)