トンネル分光によるギ酸イオンの表面配向

伊理 武男・石田 智章†

電気通信大学材料科学科 調布市調布ヶ丘 1-5-1 (〒182)

(1988年3月24日 受理)

Studies of Surface Orientation of Adsorbed Formate Ions by Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy

Takeo IRI and Tomoaki ISHIDA†

Department of Materials Science, The University of Electro Communications, 1-5-1
Chofugaoka, Chofu-shi, Tokyo 182

(Received March 24, 1988)

Inelastic electron tunneling spectroscopy (IETS) has been applied to investigate the orientational behaviour of formate ions adsorbed on the alumina surface of $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pb}$ tunnel junction. The formate ions were introduced by external doping technique. The directions of the molecules relative to alumina surface are determined by the relative intensities of spectral lines taking advantage of the selection rule that IETS excites predominantly the vibrational mode parallel to the tunneling direction.

As the coverage increased, the formate ions rotated by about 20 degrees and declined by about 10 degrees. It is also observed that the bias voltage has sensitive effect upon these surface conformation.

1. 緒 言

固体表面や界面への分子の吸着とその静的あるいは動的挙動は化学反応における固体の触媒作用の素過程や吸着脱離そのものの機構と関係して多くの興味を持たれている。しかし、表面現象の実験的研究には宿命的な制約がある。バルクの現象では信号が弱いときには試料の長さや厚みを変える実験上の工夫が残されているが、表面現象では試料上の工夫は少く必然的に測定系固有の高感

度性が必要となる。

非弾性電子トンネル分光法 (Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy)¹⁻³⁾ は Lambe と Jaklevic^{4,5)} によって発見されて以来、吸着した多くの化学種の研究に応用されてきた⁶⁻¹⁰⁾。この方法は分光法としては多くの未解決の問題を含んでおり^{1,11,12)}、また、使用する試料形状が金属・絶縁体・金属 (MIM) 接合のいわゆるトンネル接合を必要とするが、1) 吸着する分子の表面被覆が単分子層の1パーセント以下の微量でもその存在を検出できる高感度性と¹³⁻¹⁶⁾、2) 分子振動励起に対して吸着した接合表面に垂直方向の振動を選択的に励起する方向選択性¹⁷⁻²¹⁾があるなどの特徴を持っている。これらの性質を利用して、固体表面上における分子間反応の研究や^{21,22)}接合内の分子の表面吸着状態における分子配向の

† 現在は三菱電気株式会社 LSI 研究所、伊丹市瑞原 4-1 (〒664)

† Present Address: LSI Research and Development Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation, 4-1 Mizuhara, Itami-shi, Osaka 664

研究^{12, 18, 23)}などトンネル分光法を使って行われてきた。ここでは、キ酸分子の吸着面上での挙動について報告する。この分子はアルミナ表面上にキ酸イオンとして立って吸着していることが知られている^{13, 24)}、このとき分子は電気双極子モーメントを持っているために界面に垂直方向に加わる電場によって分子面のなす角度が変わる。また、電場の極性によっても影響を受ける。さらには、表面上の吸着密度など変わると、それにつれて分子の向きが変わると推測される。この報告ではトンネル分光法を使って調べたこれらの分子配向の挙動について述べる。

2. 実験 法

2.1 試料の作成

この実験に使用したトンネル接合は Al/Al₂O₃/Pb の構造を持つ。これをガラス基板上に真空蒸着法で作成した。試料の製作過程では不要な有機分子の混入を避ける必要がある。我々は真空度 1×10^{-4} Pa の真空排気系に液体窒素トラップとモレキュラーノーフ フィルターを併用して油蒸気の流入を極力抑えた。

超音波洗浄器を用いて洗剤と蒸留水による繰り返し洗浄をしたガラス基板に Al 金属を 70~100 nm 蒸着し、これを 6.6 Pa の O₂ カス雰囲気中で放電電流 10 mA 電圧約 1.8 kV のクロー放電を 1~2 分行うことにより表面に安定な酸化膜の絶縁層を形成した。つぎに、Pb 金属を同しく 70~100 nm 交叉型に蒸着し 3 つの接合部を持つ Fig. 1 のような構造を得た。接合部の実効面積は $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ を使っている。

キ酸分子を界面に吸着した試料を作るために注入法 (Infusion または External Doping)²⁵⁻²⁷⁾を用いた。密閉したガラス容器中にキ酸カスを満たし、この中に予め作成してあるいわゆるクリーンなトンネル接合試料を置く。これにより Pb 金属を通して分子が接合の界面へとゆっくりと導入される。試料ごとに放置する時間を数秒から 2 時間の間に変えて、接合内へ入る分子の量を調節した。これより長い放置時間ではスペクトルの強度変化

は観測されずに飽和し、化学吸着した分子がアルミナ界面上をほぼ完全に被覆していると考えられる。

2.2 スペクトル測定

Fig. 2 に測定系のブロックタイアグラムを示した。トンネル分光法そのものについては多くの総論があるので²⁸⁻³¹⁾、ここでは立ち入らないが、我々が使っている測定系は試料を図のような二重フリノ回路中に組み込み 500 Hz の正弦波で定電流的に変調を加える。この場合、ロクタインアンプによる基本波と 2 次高調波の検波出力 V_{ω} と $V_{2\omega}$ は、試料の電流-電圧特性 $V(I)$ の微分値と次の関係がある。

$$V_{\omega} = a_1 \frac{dV}{dI} + b_1, \quad (1)$$

$$V_{2\omega} = a_2 \frac{d^2V}{dI^2} + b_2 \quad (2)$$

ここに、係数 a と b はフリノ回路の平衡条件、正弦波変調の振幅および増幅検波回路の設定条件から定まる値であるが、この実験では一回の計測が終了することに試料と可変標準抵抗器とを入れ替えて出力電圧を読み取りこれらの係数の値を決定した。これによって得られた $\frac{dV}{dI}$ と $\frac{d^2V}{dI^2}$ の値と次の関係式から $\frac{dI}{dV^2}$ を求め、そのハイアス電圧依存性すなわちトンネルスペクトルを得た。

$$\frac{d^2I}{dV^2} = -\frac{1}{\left(\frac{dV}{dI}\right)^3} \cdot \frac{d^2V}{dI^2} \quad (3)$$

これらの処理はすべてコンピュータを利用した。

この分光法の分解能は主に測定温度で定まる³²⁾。我々はすべての測定を液体ヘリウム温度で行った。このとき分解能は約 2.0 mV になっている。そのため変調電圧の振幅を約 1.0 mV に抑えて測定した。

未トープの試料についてこのような方法で得られたスペクトルを Fig. 3 に示した。Pb 電極を正にハイアスしてある。右上りの傾斜と Al フォノン (36 mV), OH 変角 (75 mV), アルミナ フォノン (115 mV), Al-H 伸縮 (230 mV) および OH 伸縮 (444 mV) のピークが見られる^{1, 33, 34)}。これらの構造はクリーンな接合試料での典型である。OH 伸縮のピークは大気中の水蒸気か試料中に注入されたもので、真空系と測定系を別けている装置では避けられない。このことは分子の注入を防ぐ目的で Pb の上をさらに Al で被覆すると OH のピークが見られなくなることで確かめている。アルミナ・フォノンのピークは接合の構造体由来しており、ハイアス

Fig. 1 Three tunnel junctions fabricated on glass slide.

Fig. 2 Schematic diagram of IETS data acquisition system.

Fig. 3 Tunneling spectrum of an undoped Al/Al₂O₃/Pb junction. The peaks at 36, 115, 230 and 444 mV are due to Al phonon, alumina phonon, AlH_x stretching and OH stretching mode respectively.

電圧の極性や抵抗値などに関わりなく常に存在し他のスペクトル強度の基準となる。 $\frac{d^2I}{dV^2}$ の値そのものは試料の作成に敏感であるので、我々は以後のデータ処理ではスペクトル線のピーク強度としてアルミナ・フォノンのピーク強度との相対強度を選んだ。このようにすることによって試料作成過程における接合抵抗の違いなどの影響を除くことができる。

3. ギ酸分子の配向

3.1 吸着密度効果

注入法でギ酸をドーピングした試料のトンネル・スペクトルを Fig. 4 に示す。クリーン接合の場合と比較すると 130 mV, 171 mV, 200 mV および 355 mV の 4 つのスペクトル位置に顕著なピークが見られる これらの構造

Fig. 4 Tunneling spectrum of the junction doped with formic acid by infusion technique, where the clean junction was exposed to the gas for about 13 min.

はギ酸分子のスペクトルとしてこれまでに報告されている結果^{11,13,32})と一致しており、それぞれ CH 面外変角, COO⁻ 対称, COO⁻ 反対称および CH 伸縮の各赤外活性振動モードに対応していることが IR スペクトルとの比較などから知られている^{11,13,35})。さらに、これらのスペクトル位置は、ギ酸分子よりもギ酸塩の IR スペクトルとの対応が良いことから注入されたギ酸分子はアルミナ表面において、ギ酸基として Al と結合配位を作っていると考えられる^{11,36})。

我々は、分子の注入量を違えた多くの試料についてこれらのスペクトル線の強度変化を測定した。スペクトル線の強度は界面における分子の密度と関係しているが、これはドーピング時間と共に単調に増大する。吸着分子密度の目安として 130 mV にピークを持つ CH 面外変角モードの強度 I_{DEF} を選んで、これに対する他の 3 つのピーク強度 I_{SYM} , I_{ANTI} および I_{STR} の変化をプロットした結果を Fig. 5 に示した。COO⁻ 対称 (I_{SYM}) および CH 伸縮 (I_{STR}) モードは共に強度がほぼ比例して増大しているが、COO⁻ 反対称 (I_{ANTI}) モードは強度がドーピング量に対して飽和傾向にある。COO⁻ の近接した 2 つのピーク強度は微少ドーピングでは $I_{SYM} < I_{ANTI}$ であるが、ドーピングと共に $I_{SYM} > I_{ANTI}$ になっていく。したがって、ドーピングとともに強度増大だけでなく全体のスペクトル・パターンの変化としてもこの傾向を観測できる。Fig. 5 と同じ横軸に対して I_{SYM}/I_{ANTI} の値をプロットしたものを Fig. 6 に示した。測定範囲でこの値が約 1/2 から 2 以上まではほぼ直線的に変化しているのがわかる。

このような吸着分子密度に対するスペクトル強度の特

Fig. 5 Intensity of the vibrational modes of formate molecules adsorbed on alumina as a function of coverage. The intensity I_{DEF} of 130 meV line, which is due to CH out of plane bending mode, is used as a measure of the coverage. All the intensity was determined relative to alumina phonon peak. $I_{DEF} \approx 2.2$ is attained when the alumina surface is fully covered with the molecules.

Fig. 6 Intensity ratio of symmetric and anti-symmetric modes of COO^- group as a function of coverage. The intensity I_{DEF} of 130 meV line is used as a measure of the coverage. The intensity was determined relative to alumina phonon peak.

微的な変化は、吸着分子の配向方向が分子密度とともに変わるとして理解できる。実際 COO^- 基の対称と反対称の振動ダイポールの方向は互に直角方向を向いており、分子が界面に立つと反対称の振動ダイポールの方向

は面と平行に近くなる。このためトンネル電子による振動励起が界面に垂直方向の振動ダイポールに対して選択的であるから $I_{SYM} \gg I_{ANTI}$ になって来る。いま、アルミナ表面上に配向している吸着分子の方位角を Fig. 7 のように定義すれば、各振動モードの強度は方向選択性を考慮して、次のように表わすことができる。

$$I_{DEF} = A_{DEF} \cdot \cos^2 \theta, \quad (4)$$

$$I_{SYM} = A_{SYM} \cdot \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta, \quad (5)$$

$$I_{ANTI} = A_{ANTI} \cdot \sin^2 \phi \cdot \sin^2 \theta, \quad (6)$$

$$I_{STR} = A_{STR} \cdot \cos^2 \phi \cdot \sin^2 \theta. \quad (7)$$

ここで、添字を付けた A は電子トンネルリングの方向と振動ダイポールの方向が一致したときの強度値を表わしており、分子が界面上に全く不規則に配向している場合にはそのモードの強度は方向性の平均によって $A/3$ になる。したがって、この値は分子の方向性にはよらない固有の値であるから、それらの値の各モード間の相対値がわかっていれば、測定されるスペクトル線の強度比によって界面に対する分子の方位角 ϕ と θ を知ることができる。残念ながら我々の分光法ではスペクトル線のエネルギー位置とともにトンネル電子に対するバリアの幅や高さなどの条件が変化していくために、広いエネルギー範囲にわたって一般にスペクトル強度を定めることはむづかしい。しかし、 COO^- の対称と反対称振動の場合にはエネルギー位置が接近しておりトンネル条件の違いは少いと考えられ、また、ギ酸塩の赤外吸収スペクトルでも両モードは同程度の強度で観測されている³⁷⁾から $A_{SYM} \approx A_{ANTI}$ と置くことができる。(5)と(6)式を使って I_{SYM}/I_{ANTI} の値から定めた角度 ϕ の依存性を Fig. 8 に示した。分子密度の増大とともに約20度にわたって配向分子が回転する様子がうかがえる。

一方、傾き角 θ を知るためには A_{STR}/A_{DEF} の値が必要であるが、エネルギー位置が 130 mV と 355 mV と離れているためにその値を定めることは前述したようにむづかしい。しかし、トンネルスペクトルと IR スペクトルの何れも2つのスペクトル線の強度は同程度であるから A_{STR} と A_{DEF} の値も大きくは違わないと考えられる。そこで、 A_{STR}/A_{DEF} の値として1を中心に3つの値を仮定し、それぞれの場合について傾き角 θ を求めた (Fig. 9)。角度の絶対値は A_{STR}/A_{DEF} の値によって異なっているが、いずれも測定した吸着密度範囲で約10度にわたって傾き角が変化することを表わしている。

ギ酸分子の配向の吸着密度依存性を調べるにあたり、 I_{DEF} の値は約2.2が最大であり注入時間を増してもそれ以上に強度増大がない。このことはアルミナ表面が吸着

Fig. 7 Polar angle θ and azimuthal angle ϕ defined for the formate molecule on alumina surface.

Fig. 8 Coverage dependence of azimuthal angle ϕ . The intensity I_{DEF} of 130 meV line is used as a measure of the coverage.

Fig. 9 Coverage dependence of polar angle θ . The intensity I_{DEF} of 130 meV line is used as a measure of the coverage.

分子で完全に覆われた被覆度 1.0 の状態に対応しているとして説明できる。さらに I_{DEF} が最大値に向うにつれて配向の方位角 ϕ と θ の変化も飽和傾向を示しており、吸着分子間のパッキング効果で配向角の変化が起ることを支持している。

3.2 電圧効果

吸着している分子が配向角を変える柔軟性を持っていることは、スペクトルを測定する際に印加する電圧の極性を変えた場合にも観測された。Fig. 10 に同じ試料での正負のバイアス電圧を印加したときのスペクトルを示した。COO⁻ の反対称モードは著しい違いがあり、Pb 側を負にしたときの強度 I_{ANTI} が正にしたときの強度 I_{ANTI} より弱くなっている。アルミナ表面に吸着したギ酸分子は Fig. 7 から想像できるように永久双極子モーメントを持っている。この分子はアルミナと Pb 電極の間に置かれているから、Pb を負にバイアスするとこの双極子を表面に垂直方向に向ける力、云いかえれば、分子を界面に垂直方向へ立てようとする力が働く。このとき、COO⁻ の反対称モードの振動ダイポールの方向は界面に平行方向に近づきスペクトル強度はその分だけ弱くなると解釈できる。

バイアス電圧の極性の違いは、配向角に変化がなくても現われる^{35,38)}。いま、一つの振動モードの励振を考えるとバイアスの正負にかかわらず印加する電圧値は等しい。このとき Pb を正にバイアスしたときには電子は Al から Pb へトンネルし、負のときにはその逆方向へ向かう。吸着分子はアルミナと Pb の界面に位置しているから、印加電圧がゼロの時のバリアの高さをフェルミ準位から計ってその平均値を V_B とすれば、正負に電圧を加えたときの非弾性電子のトンネリングに対する実効

Fig. 10 Tunneling spectra of formate molecules for different bias polarity. Most of lines are seen to be stronger when Pb electrode is biased positively.

Fig. 11 The effect of bias polarity upon the vibrational lines is plotted in the form of the intensity ratio of the respective lines for plus and minus polarity as a function of the vibrational energy of the lines.

バリアの高さはそれぞれ $V_B - eV/2$ と $V_B + eV/2$ である。すなわち、バイアス電圧の極性が変わると非弾性電子のトンネリングに対する実効バリアの高さが励振エネルギーだけ違っている。したがって、ピーク位置での電子のトンネル確率 D は、バリアの厚さを t として次式のように書ける。

$$D^+ = \exp \{-2t(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_B - eV/2)^{1/2}\}, \quad (8)$$

$$D^- = \exp \{-2t(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_B + eV/2)^{1/2}\}. \quad (9)$$

ここでは WKB 近似を使った。 I^-/I^+ は D^-/D^+ に等しいから、上式で $V_B \gg eV$ とすれば正負バイアスの強度比として次のような指数関数的電圧依存性が期待される。

$$\frac{I^-}{I^+} = \exp(-\alpha V). \quad (10)$$

ここで α はバリアの高さや幅などの構造パラメータと電子の有効質量などを含む定数で上の近似では $\alpha = t(2me^2/V_B\hbar^2)^{1/2}$ である。

Fig. 11 には OH 伸縮モードを含めて、各スペクトル線の正負バイアス電圧に対する強度比をバイアス電圧の関数として示した。すべてのモードに対して I^-/I^+ が 1 より小さく、バイアス電圧が小さくなるにつれて 1.0 へ収束する傾向を持っている。アルミナ・フォノンの強度はバイアス電圧の極性に依らないとして実験上のスペクトル強度の基準として使ってきたことが妥当であることを示している。図中に描いた曲線は (7) 式が OH 伸縮モードの値になるように α^{-1} の値を 0.87 ボルトに選んだ計算値である。この図で、 COO^- の反対称モードの値が異常に低く、 COO^- の対称および CH 伸縮などの値

は高くなっているが、これは先に述べたバイアス電圧による吸着分子の配向角変化によるものとして説明できる。さらに、ここでは定性的結果を述べるに止めておくが、バイアス電圧による配向角変化の傾向は I_{DEF} の値が小さいほど、すなわち、吸着分子密度が小さいほど顕著に観測できた。

4. 結 言

この実験では $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pb}$ のトンネル接合中のアルミナ表面に吸着したギ酸分子についてトンネル分光法でその配向性の挙動を調べた。これらの吸着分子は表面に対する傾き角および方位角が吸着分子数密度とともにそれぞれ約 20 度および約 10 度の範囲で変わる。また、印加する電場によってもそれらの角度が変わる。このように吸着分子の表面結合性は比較的に柔軟であることがわかった。

トンネル分光法は分光法として多くの未解決の問題を含んでいるが、この研究でギ酸分子の場合を示したように、吸着分子の振動モードに伴うスペクトル線相互の相対強度に注目することによって表面に吸着した少量の分子の配向性などを調べるのに有効であることがわかった。

最後に、実験装置および計測システムの完成に協力を頂いた安達隆郎氏と佐々木浩幸氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) P. K. Hansma: Phys. Rept. (Phys. Lett. C) **30**, 145 (1977).
- 2) E. L. Wolf: *Nonsuperconducting Electron Tunneling Spectroscopy*, in Solid State Physics (Academic Press, New York, 1975) Vol. 30, p. 1-91.
- 3) E. L. Wolf: *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1985).
- 4) R. C. Jaklevic and J. Lambe: Phys. Rev. Lett. **17**, 1139 (1966).
- 5) J. Lambe and R. C. Jaklevic: Phys. Rev. **165**, 821 (1968).
- 6) M. G. Simonsen and R. V. Coleman: Phys. Rev. **B8**, 5875 (1973).
- 7) M. G. Simonsen, R. V. Coleman and P. K. Hansma: J. Chem. Phys. **61**, 3789 (1974).
- 8) A. L. Geiger, B. S. Chandrasekhar and J. G. Adler: Phys. Rev. **188**, 1130 (1969).
- 9) M. G. Simonsen and R. V. Coleman: Nature **244**, 218 (1973).
- 10) D. G. Walmsley and J. L. Tomlin: Progr. Surf. Sci. **18**, 247 (1985).
- 11) R. Magno and J. R. Adler: J. Appl. Phys. **49**,

- 4465 (1978).
- 12) W. H. Weinberg: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **29**, 115 (1978).
- 13) B. F. Lewis, M. Mosesman and W. H. Weinberg: *Surf. Sci.* **41**, 142 (1974).
- 14) J. D. Langan and P. K. Hansma: *Surf. Sci.* **52**, 211 (1975).
- 15) Y. Skarlatos, R. C. Barker and G. L. Haller: *Surf. Sci.* **43**, 353 (1974).
- 16) R. M. Kroeker and P. K. Hansma: *Surf. Sci.* **67**, 362 (1977).
- 17) D. J. Scalapino and S. M. Marcus: *Phys. Rev. Lett.* **18**, 459 (1967).
- 18) J. T. Hall and P. K. Hansma: *Surf. Sci.* **71**, 1 (1978).
- 19) J. Kirtley and P. K. Hansma: *Surf. Sci.* **66**, 125 (1977).
- 20) J. Kirtley, D. J. Scalapino and P. K. Hansma: *Phys. Rev.* **B14**, 3177 (1976).
- 21) R. M. Kroeker and P. K. Hansma: *Catal. Rev.* **23**, 553 (1981).
- 22) R. M. Kroeker, W. C. Kaska and P. K. Hansma: *J. Catal.* **61**, 87 (1980).
- 23) C. S. Korman and R. V. Coleman: *Phys. Rev.* **B15**, 1877 (1977).
- 24) P. Mars, J. J. F. Scholten and P. Zwietering: *Advan. Catal.* **14**, 35 (1963).
- 25) J. C. Jaklevic and M. R. Gaerttner: *Appl. Phys. Lett.* **30**, 646 (1977).
- 26) J. C. Jaklevic and M. R. Gaerttner: *Appl. Surf. Sci.* **1**, 479 (1978).
- 27) 伊理武男: *表面* **21**, 509 (1983).
- 28) 池田重良, 文殊四郎秀昭: *分光研究* **32**, 2 (1983).
- 29) 小松原 毅一, 片山 良史, 猿 渡 雄二: *Tunneling Spectroscopy*, 新しいスペクトロスコピー, 第一章 (槇書店, 昭和46年).
- 30) C. B. Duke: *Tunneling in Solids* (Academic Press, New York, 1969).
- 31) G. Keil, T. P. Graham and K. P. Roenker: *Appl. Spectrosc.* **30**, 1 (1976).
- 32) J. Klein, A. Leger, M. Belin, D. Defourneau and M. J. L. Sangster: *Phys. Rev.* **B7**, 2336 (1973).
- 33) S. Gauthier, S. de Cheveigne, J. Klein and M. Belin: *Phys. Rev.* **B29**, 1748 (1984).
- 34) J. Igalson and J. G. Adler: *Phys. Rev.* **B28**, 4970 (1983).
- 35) N. M. D. Brown, R. B. Floyd and D. G. Walmsley: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **75**, 17 (1979).
- 36) L. M. Godwin, H. W. White and R. Ellialtıoglu: *Phys. Rev.* **B23**, 5688 (1981).
- 37) R. G. Greenler: *J. Chem. Phys.* **37**, 2094 (1962).
- 38) M. F. Muldoon, R. A. Dragoset and R. V. Coleman: *Phys. Rev.* **B20**, 416 (1979).