光電子回折によるシリコン表面に吸着した ベンゼンおよびピラジンの構造解析

下村 勝・河野 省三*, **

静岡大学電子工学研究所 ☎ 432-8011 静岡県浜松市城北 3-5-1

* 東北大学多元物質科学研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

**CREST, JST

(2006 年 1 月 20 日受理)

Structural Analysis of Chemisorbed Benzene and Pyrazine on Silicon Surfaces by using Photoelectron Diffraction

Masaru SHIMOMURA and Shozo KONO*, **

Research Institute of Electronics, Shizuoka University, 3-5-1 Johoku, Hamamatsu, Shizuoka 432-8011

* Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University,
2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

**CREST, JST

(Received January 20, 2006)

We have studied the chemisorption of benzene and pyrazine on Si(001)-2×1 at room temperature using photoelectron diffraction (PED). For benzene, comparison between the experimental and simulated PED patterns with R-factor analysis leads to the conclusion that a di-σ-bonded configuration is mainly formed at the saturation coverage. For pyrazine, the PED results show that the double dimer bridging configuration is formed, in which pyrazine molecule forms a bridging between the dimer rows with the two Si-N bonds.

1. は じ め に

近年、有機超薄膜デバイスや有機-無機ハイブリッドデバイスに関する研究が急速に発展している。固体表面上に良く制御された分子薄膜を形成させる手段はいくつかあるが、究極の制御方法の1つは清浄化された半導体表面に有機分子を直接結合させる方法である。これまでに超高真空中で清浄化したシリコンやゲルマニウム単結晶表面上に、特定の官能基を持つ単純な分子がどのように吸着するのかについて、赤外分光や高分解能電子エネルギー損失分光 (HREELS) 等の振動分光をはじめ、走査トンネル顕微鏡 (STM)、光電子分光 (PES)、吸収端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS)、第一原理計算等により系統的に調べられてきた^{1, 2)}。しかしながら、半導体表面への吸着種に関して回折法により構造解析を行った例は極めて少ない。これには次に述べるような理由が

考えられる。

1. 有機分子は半導体原子と共有結合するため、吸着分子間の相互作用よりも下地との結合が支配的である。その結果、長距離秩序を保って均一に配列することが難しい。

2. 炭素の散乱因子は、下地のシリコンやゲルマニウム原子の散乱因子に比べて小さい。このため、下地原子の影響が分子内の微細な変化よりも色濃く現れる。

したがって、比較的広範囲の単一周期ドメインを必要とする低速電子回折 (LEED) や表面 X 線回折 (SXRD) では、有機分子吸着系において精密な構造解析は容易ではないと考えられる。一方、光電子回折 (PED) は光電子放出源 (エミッタ) のごく近傍で散乱される電子波の干渉効果を利用する構造解析法である。このため、PED では個々の吸着種が基板に配向しているだけで十分であり、長距離秩序を必要としないという重要な特徴がある。また、PED では光電子の放出源を選択できるために、分子内の特定原子をエミッタとして設定することで分子

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

の吸着構造に敏感な計測を行うことができる。特に分子内にヘテロ原子を含む場合には、その原子のみに着目できるため非常に効果的である。このように PED は基板と共有結合を持つ分子吸着系には特に有効な解析法であると言える。

2. PED の原理と特徴^{3, 4)}

PES は組成分析や電子状態分析等に広く用いられているが、放出された光電子は波動性を有している。このため、励起された光電子は波として周囲に広がり周辺原子によって弾性散乱され、干渉による強度変動を生じる。この強度変化を検出することでエミッタ周辺の原子位置に関する情報が得られる。この現象およびこれを用いた構造解析法を PED と呼ぶ。PED では、光のエネルギーを一定とし検出角度を変化させる角度スキャンと、検出角度を一定とし光のエネルギーを走査するエネルギースキャンがある。

PED の測定に放射光を用いる利点は、高エネルギー分解能、高強度、入射光のエネルギーが選択できる点である。計測系が十分なエネルギー分解能を有するなら内殻準位シフトを分解した PED が測定できる。また、通常 PED では数多くの PES スペクトルを取得しなければならないため、経時変化のある試料などでは、高強度の光による計測時間の短縮が本質的に解析結果の信頼性に影響する。また、入射光のエネルギーによって光電子の運動エネルギー (E_k) が決定するが、 E_k によって散乱部分波の空間的な広がりに違いがある点に注意する必要がある。およそ 100 eV 程度までの低運動エネルギー領域では散乱部分波は比較的等方的に広がっており、エミッタよりもバルク側に位置する近接原子からの後方散乱や、複数回の散乱を受けた多重散乱の影響を強く受ける。一方、 E_k が大きくなると、原子散乱因子は散乱体の前方方向に局所的に大きくなるという特徴があるため、隣接原子の前方方向にピークを持つ強度分布が得られる。このピークは前方収束 (FF; forward focusing) ピークと呼ばれる。具体例としてエチレンが Si(001) 表面上に環化付加反応して吸着した系の PED について考える⁵⁾。エチレンの吸着モデル [Fig. 1 (a)] における C 1s PED パターンのシミュレーション結果を Fig. 1 (b), (c) に示す。光電子の運動エネルギーが 100 eV の場合、下地のシリコンによる後方散乱によって、極角が小さい場合にも強度変化による濃淡が観察されている (矢印 A)。一方、運動エネルギーが 1,000 eV になると、下地の影響はほとんどなく、エチレン分子内のもう 1 方の炭素を散乱体とする強い 0 次の干渉ピーク (FF ピーク, 矢印 B) とその外側に弱い 1 次の干渉ピークによるリング (矢

Fig. 1. (a) The chemisorption model for ethylene on Si(001)-2 $\times$ 1. The simulated PED patterns (C 1s) taken at the kinetic energies of photoelectron of (b) $\sim$ 100 eV and (c) $\sim$ 1,000 eV.

印 C) が観察されている。このように E_k の値によって得られる情報の質が異なるため、異なる運動エネルギーのパターンを取得することがデータの信頼性向上のためには必要である。

3. 実験とシミュレーション

PED 測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設フォトンファクトリー (KEK-PF) におけるアンジュレータビームライン BL-13C に独自の装置を搬入して行った。我々の装置は、角度制限アパーチャ付き角度分解電子エネルギー検出器 (VG, CLAM 4, 許容角度: $\pm 4^\circ$) と極角 (θ) および方位角 (ϕ) を自動制御可能なマニピュレータを有しており、光電子スペクトルの測定と検出角度の設定をすべて自動化している。光電子の強度分布を数値的に表現するために、 $\{I(\theta, \phi) - I_{\text{avg}}(\theta)\} / I_{\text{avg}}(\theta)$ として定義される異方性が用いられる。I は検出角 θ , ϕ における光電子強度であり、 I_{avg} は各 θ における I の平均値である。なお、ここで示す PED パターンではすべて下地のシリコンダイマーの結合方向 ([110] 方向) が $\phi = 0^\circ$ に対応している。

試料には (001) 面に対するミスカット角の小さい Si (001) 単結晶基板を用いた。試料を超高真空中において 1,250 $^\circ\text{C}$ で数秒、さらに 1,000 $^\circ\text{C}$ で 10 分程度加熱することで、分域比 80 $\sim$ 90% の (2 $\times$ 1) 単分域表面が得られた。ベンゼンは冷却による凝固-真空排気-解凍を繰り返すことで純度を向上させた。ピラジンは室温で固体であるため、冷却によって蒸気圧を抑えた上、十分な時間真空排気することで純度を向上させた。これらは室温にお

Table 1. R-factor values for the benzene chemisorption.

Kinetic energy [eV]	SB (100%)	TiB (100%)	TwB (100%)	TiB (50%)+TwB (50%)
100 (C 1s)	0.16	0.24	0.24	0.20
200 (C 1s)	0.16	0.23	0.23	0.21
968 (C 1s)	0.18	0.18	0.20	0.18

ける蒸気圧が十分大きいので、気体成分をリークバルブ又はパルスドーズを介して直接真空槽に供給した。分子供給時の基板温度はすべて室温である。

得られた実験による 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 パターンとを比較することで、構造モデルについての妥当性を議論した。構造モデルには文献値または DFT によるクラスター計算⁶⁾によって最適化した構造パラメータを用いた。PED シミュレーションには多重散乱を考慮した MSCD コード⁷⁾を用いた。構造モデルにおける水素原子は散乱体としてきわめて小さいためシミュレーション中では無視した。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、信頼性因子(R 因子)^{5, 8)}によっても評価した。実験パターンに関しては、Si(001)-2×1 への吸着の場合、PED パターンの対称性は C_{2v} となるため、 $[110]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 軸に関して対象であることを確認した後に対称操作によってパターンの拡張を行った。

4. ベンゼン吸着表面の構造解析⁹⁾

Si(001)-2×1 表面へのベンゼンの吸着構造に関してこれまでに多くの研究結果が報告されており、吸着初期は Fig. 2 (a) に示す standard butterfly (SB) モデルのような構造であることが一致した見解となっている^{10~17)}。これはベンゼン分子の 1, 4 位の炭素がダイマーを形成する 2 つのシリコン原子とそれぞれ σ 結合したモデルで、1,4 シクロヘキサジエンに類似した構造である。しかし、SB 構造は準安定構造であり、0.4~1.0 eV の活性化エネルギーを越えて^{13, 14, 16)}、4 本の σ 結合でシリコンと結合した tight bridge (TiB) 構造 [Fig. 2 (b)] や twisted bridge (TwB) 構造 [Fig. 2 (c)] に変化するという結果が第一原理計算と STM によって報告された^{12~17)}。このような構造変化が試料の一部ではなく表面全体で実際に生じているのかを調べるため、PED 等による実験的な構造解析が必要である。

本研究では光電子の運動エネルギーが 100, 200, 968 eV の条件で PED パターンを測定した。なお、ベンゼンの場合、C 1s の内殻準位シフトが小さく、本装置の分解能ではピーク分離が困難であったため、C 1s ピーク

Fig. 2. Scheme of chemisorption models for benzene on Si(001)-2×1. Models (a), (b), and (c) correspond to the SB, TiB, and TwB models, respectively.

の積分値から異方性を求めた。また $E_k=968$ eV のパターンのみ励起光に $MgK\alpha$ 線を使用した。

Fig. 3 に実験とシミュレーションによる C 1s PED パターンを示す。またこれらの R 因子の値を Table 1 に示した。シミュレーションにおける構造パラメータは DFT クラスター計算によって最適化した後、さらに R 因子の値ができるだけ小さくなるように調整したものである。実験とシミュレーションを比較すると、いずれの光電子のエネルギーにおいても、SB モデルの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。また、Table 1 にあるように、SB モデルの R 因子の値が他に比べて小さいことがわかった。一方、TiB モデルと TwB モデルのパターンは実験結果との一致はあまり良くない。第一原理計算¹⁶⁾の結果では 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の可能性もある。それぞれを 50% と仮定し R 因子も計算してみたが、Table 1 に示したように SB モデルに比べて、それでもなお大きな値であった。

以上のように、室温でベンゼンを飽和吸着させた場合、PED では SB モデルが主であるという結論が得られた。つまり、飽和吸着の場合、SB 構造から TiB/TwB 構造への変化が支配的に生じているという見解^{12~17)}は否定される。ごく最近、高分解能 PES によってベンゼンの吸着量と C 1s の内殻準位シフトの関係を調べた結果が

Fig. 3. The C 1s PED patterns of the benzene-saturated Si (001)-2×1 surface. Photoelectrons were collected at kinetic energies of 100, 200, and 968 eV.

報告された¹⁸⁾。これによると吸着量が少ないときには σ 結合の比率が π 結合に比べて高く、飽和吸着では σ 結合よりも π 結合のほうが多くなるという結果が報告されている。つまり、吸着量が少なければTiBやTwBが多く、飽和吸着ではSBが主である可能性を示唆している。これまでに報告のあったSTMや理論計算は、吸着種間の影響がほとんどない条件での議論であったため、異なる結果が得られたと考えられる。

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はなかった。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。

Fig. 4. Scheme of chemisorption models for pyrazine on Si (001)-2×1. Models (a), (b), and (c) correspond to the NEO, SB-like, and DDB models, respectively.

5. ピラジン吸着表面の構造解析⁸⁾

Si(001)-2×1表面上へのピラジンの吸着に関しては密度汎関数理論 (DFT) 計算¹⁹⁾およびHREELSとXPS²⁰⁾による研究結果が報告されている。DFT計算¹⁹⁾は片方の窒素の非共有電子対がダウダイマー原子²¹⁾に供与結合するN-end-on (NEO) モデル [Fig. 4 (a)] を支持した。一方、HREELSとXPSによる研究ではSi-N結合が存在し、かつ芳香族性が失われているということから、ベンゼンのSBモデルに良く似た2つのSi-N結合を有するモデル [Fig. 4 (b)] の可能性が示唆された²⁰⁾。ごく最近、我々はSTMによってピラジン吸着種による輝点がダイマー結合方向の2つのダイマーを結ぶ線上の中央に存在することを見出し、新たにDouble-dimer-bridging (DDB) モデル [Fig. 4 (c)] を提案した⁸⁾。しかし、NEOモデルであっても、STMにおいてダイマー列間中央に輝点がくる可能性を否定することはできない。したがって吸着構造を決定するためにはPED等による精密な構造解析が必要である。

ピラジン吸着後の表面におけるN 1sおよびC 1sのPESはそれぞれ1成分でフィッティングすることができた。つまり化学的環境は1種類に限定される。これは文献12の結果と一致する。Fig. 5にピラジン吸着後のN 1s ($E_k = 117 \text{ eV}$, 302 eV) とC 1s ($E_k = 110 \text{ eV}$, 418 eV) のPEDパターンを示す。NEOモデルは吸着ピラジンがN-Si軸を中心に回転可能であるため、シミュレーションでは 30° おきにN-Si軸を回転させ、それぞれの分子配向でPEDパターンを計算し、それらを平均化した。シミュレーションと実験との比較によって、DDBモデルが細部にわたって実験結果をよく再現していることがわかる。Table 2にDDBモデルとNEOモデルのR因子の

Fig. 5. The N 1s and C 1s PED patterns of the pyrazine-saturated Si(001)-2×1 surface. Photoelectrons were collected at kinetic energies of 117 and 302 (110 and 418) eV for N 1s (C 1s).

値を示した。これらを比較しても明らかに DDB モデルの R 因子が小さい。このように異なる光電子の運動エネルギーで C 1s と N 1s の両方の PED パターンが再現できたことにより、ピラジンの吸着構造は DDB モデルで確定的であると言える。

この DDB モデルには構造上注意すべき点がある。それはダイマーを構成する 2 つのシリコン原子のうちピラジンと結合していない原子には不対電子が残されていることである。このため、ピラジン吸着種が単独で存在すると系が不安定となってしまう。これを解消するためダイマー結合方向に吸着物が並ぶことが予想される。**Fig. 6** に 0.3 L (1 L = 1×10^{-6} Torr·s) のピラジンが吸着した場合の STM 像を示す。ピラジン吸着種は白い輝点となって粒状に観察されているが、よく見るとダイマー結合方向 ([110] 方向) にこの輝点が並んでいる場所が多いことがわかる。**Fig. 6** の右下の挿入図はこの並びが顕著となり 1 次元構造が形成されている部分の拡大図であ

Table 2. R-factor values for the pyrazine chemisorption.

Kinetic energy [eV]	DDB (100%)	NEO (100%)
117 (N 1s)	0.14	0.36
302 (N 1s)	0.10	0.31
110 (C 1s)	0.06	0.47
418 (C 1s)	0.14	0.35

Fig. 6. An STM image of the pyrazine-adsorbed Si(001)-2×1 surface at an exposure of 0.3 L. $V_{\text{sample}} = -1.4$ V, $I = 0.3$ nA. Image size is 30 nm × 30 nm. The inset shows a 5 nm × 5 nm area showing the 1 D molecular chain.

る。このように表面のシリコンの不対電子を介し分子の吸着が連鎖反応的に進む現象についてはこれまでに報告がなく、非常に興味深い。

6. ま と め

Si(001)-2×1 表面上へのベンゼンおよびピラジンの吸着構造を PED により解析した。ベンゼンでは、実際の PED パターンの比較と R 因子による解析によって SB 構造が飽和吸着では最も安定であることがわかった。ピラジンでは、2 つの Si-N 結合によってダイマー列を架橋する構造である DDB 構造が形成されていることが PED によって示された。

謝 辞

本研究は静岡大学電子工学研究所の福田安生教授、市川大介氏、東北大学多元物質科学研究所の虻川匡司助教授、青山朋弘博士、宗像学氏、本間一人氏、Karlstad 大学 (Sweden) の L. Johansson 教授、S.M. Widstrand 氏による共同研究の成果である。また、本研究の一部は文部科学省 (科学研究費 No.14750020) 及び KEK (2004 G 024, 2002 G 192) の助成のもとに行われた。

文 献

- 1) 例えば, M.A. Filler and S.F. Bent: Prog. Surf. Sci. **73**, 1

- (2003).
- 2) 例えば, J. Yoshinobu: Prog. Surf. Sci. **77**, 37 (2004).
 - 3) 下村 勝, 河野省三: 日本表面科学会編“表面科学の基礎と応用”(共著)(エヌ・ティー・エス, 2004) p.672.
 - 4) 河野省三: 応用物理 **69**, 1157 (2000).
 - 5) 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).
 - 6) M.J. Frisch et al.: Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
 - 7) Y. Chen and M.A. Van Hove: <http://www.sitp.lbl.gov/index.php?content=/mscdpack/>
 - 8) M. Shimomura, D. Ichikawa, Y. Fukuda, T. Abukawa, T. Aoyama and S. Kono: Phys. Rev. B **72**, 033303 (2005).
 - 9) M. Shimomura, M. Munakata, K. Honma, S.M. Widstrand, L. Johansson, T. Abukawa and S. Kono: Surf. Rev. Lett. **10**, 499 (2003).
 - 10) Y. Taguchi, M. Fujisawa, T. Takaoka, T. Okada and M. Nishijima: J. Chem. Phys. **95**, 6870 (1991).
 - 11) 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).
 - 12) M.J. Kong, A.V. Teplyakov, J.G. Lyubovitski and S.F. Bent: Surf. Sci. **411**, 286 (1998).
 - 13) B. Borovsky, M. Krueger and E. Ganz: Phys. Rev. B **57**, R 4269 (1998).
 - 14) R.A. Wolkow, G.P. Lopinski and D.J. Moffatt: Surf. Sci. **416**, L 1107 (1998).
 - 15) G.P. Lopinski, D.J. Moffatt and R.A. Wolkow: Chem. Phys. Lett. **282**, 305 (1998).
 - 16) P.L. Silvestrelli, F. Ancilotto and F. Toigo: Phys. Rev. B **62**, 1596 (2000).
 - 17) W. A. Hofer, A.J. Fisher, G.P. Lopinski and R.A. Wolkow: Phys. Rev. B **63**, 085314 (2001).
 - 18) Y.K. Kim, H.M. Lee and H.W. Yeom: Phys. Rev. B **71**, 115311 (2005).
 - 19) X. Lu, J. Wu, N. Wang and Q. Zhang: New J. Chem. **26**, 160 (2002).
 - 20) H.G. Huang, J.Y. Huang, Y.S. Ning and G.Q. Xu: J. Chem. Phys. **121**, 4820 (2004).
 - 21) D. J. Chadi: Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).