

貴金属—カルコゲン分子接合の界面電子状態評価

(大阪大学産業科学研究所*、JST・さきがけ**)

○横田一道*、谷口正輝*、川合知二*

【序】

分子エレクトロニクスや一分子素子の実現を目指す単分子デバイスにおいて、その機能制御には、分子を介しての電極間電子輸送現象への理解が必要であり、なかでも、金属—分子接合における界面構造や電子状態が極めて重要である。実用化の段階にある有機薄膜デバイスにおいても、そのデバイス特性を決定するキャリアの蓄積、注入、再結合といった現象が、接合界面において生じていることが既に知られているが、単分子デバイスにおいては、系全体に対して表面・界面の割合の増大により、これら接合界面の状態が、更に伝導や物性発現に大きく影響すると考えられている。従って、単分子デバイスの実現には、電極—分子接合における界面制御技術の確立とその界面電子物性の解明が大きな課題となっている。

この課題を解決する有望な手法の一つが、金属表面における分子の自己組織化の利用である。^[1]Au上でのチオール化合物の自己組織化単分子膜が広く研究されていることから、単分子電気伝導測定での電極—分子接合として、Au-S結合がこれまで用いられてきた。我々は、このAu-S結合にかわる新たな電極—分子接合として、Au-Se結合、及びAu-Te結合を評価し、Au-Se結合の有用性を報告した。^[2]

今回、さらに金属—S及び金属—Se結合について、その界面電子状態における系統的な評価を行うために、電極金属材料としてAuと同族で異なる仕事関数を有するAg及びCuを用い、これらの分子—金属接合を光電子分光によって評価した。

【実験】

Au(111)、Ag(111)、及びCuの(111)基板を熱蒸着によって作製し、これらの金属表面上に、芳香族カルコゲン分子である、ベンゼンチオール(C₆H₅SH)、及びベンゼンセレノール(C₆H₅SeH)を用いた金属—分子接合を形成させた。Au、Ag、Cuでは酸化に対する安定性が大きく異なるため、試料作製においてAu基板では溶媒としてメタノールを、Ag基板についてはトルエンを、更にCuについてはAr雰囲気下でトルエンを用いた。溶液の濃度はそれぞれ10mMとした。試料は洗浄・乾燥後、速やかに測定チャンバーに導入し、X線光電子分光(XPS)及び紫外光電子分光(UPS)による測定を行った。励起光はそれぞれAlK

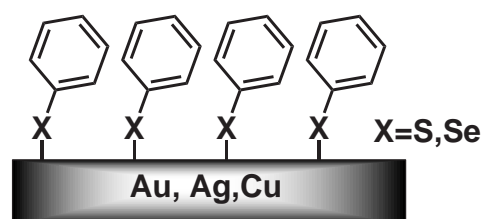


図 1 芳香族カルコゲン分子を用いた金属—分子接合.

励起光はそれぞれAlK

α 線 : 1486.6eV、He I :21.2eVを用いた。

【結果・考察】

Au、Ag、及びCu基板に吸着したベンゼンチオール及びベンゼンセレノールの化学結合状態をXPSによって評価した。測定の結果S $2p_{3/2}$ 軌道電子の束縛エネルギーは161.4eV、162.3eV、163.4eVの位置に、Se $3p_{3/2}$ 軌道電子の束縛エネルギーは160.3eV、161.0eV、161.7eVに観測された。このようにAu、Ag、Cuの順に、より高束縛エネルギー側にシフトしており、更にCu基板でのSe(LMM)オージェスペクトルに時間変化が見られた。これらの事より、Cu基板でのベンゼンセレノールでは安定な金属-分子接合の形成が困難であることが示唆された。

UPSからも、ベンゼンセレノールを吸着させたCu基板では、界面における酸化銅の形成に由来すると考えられるスペクトルが得られ、フェルミ準位の状態密度の減少が見られた。従って、安定な金属-分子接合が形成されていないことが分かった。一方、これを除くAu、Ag、及びCu-カルコゲン接合では、金属-分子結合の形成に由来するスペクトルが得られるとともに、フェルミ準位における状態密度が観測された。フェルミ準位の状態密度は、金属-分子結合による金属と分子の混成軌道により構成されると予測される。^[3]また、状態密度の立ち上がりは、金属-Se結合の方が、金属-S結合よりフェルミ準位により近い位置に観測されており、これら界面電子状態のエネルギー準位はS、Seという接合の化学種に依存している事が分かった。

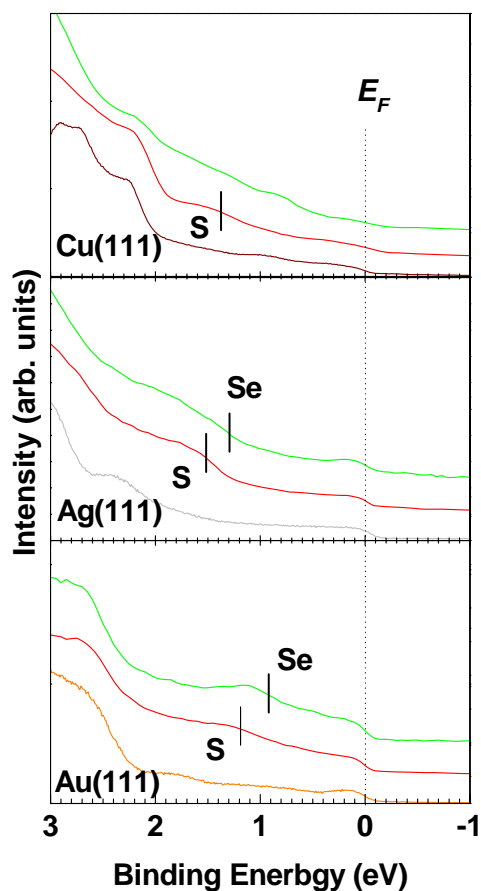


図 2 金属-芳香族カルコゲン分子接合のUPSスペクトル。

- [1] M. Taniguchi, Y. Nojima, K. Yokota, J. Terao, K. Sato, N. Kambe, T. Kawai, J. Am. Chem. Soc. 128(2006) 15062 (Commun.)
- [2] K. Yokota, M. Taniguchi, T. Kawai, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007), 5818 (Commun.)
- [3] K. Yokota, M. Taniguchi, H. Tanaka, and T. Kawai, Phys. Rev. B, 77 (2008), 165416