

1P061

金属ナノ粒子、有機半導体分子で修飾した固体表面の2光子光電子分光 (慶大理工¹、JST-ERATO²)

関野祐司¹、平田直之^{1,2}、中村 恒幸¹、○渋谷昌弘^{1,2}、長岡修平¹、中嶋敦^{1,2}

【序】有機分子やナノ粒子で修飾した固体表面の電子状態の解明は、表面反応の基礎的理解やデバイス応用の点で重要である。また、その修飾表面の電子状態を機能性制御の点から表面デザインへと展開する上では、その修飾表面の構造を精密に制御することが求められている。しかし、有機分子やナノ粒子の表面担持によって機能性を精密制御する上では、有機分子では試料中の不純物の除去が、ナノ粒子では粒径や組成の分布の単一化がそれぞれ重要である。本研究室では、パルス分子線技術に質量分析法を組み合わせ、化学組成、膜厚を制御した精密有機薄膜を形成させる蒸着装置を製作するとともに、微分型電気移動度粒径選別器(Low Pressure Differential Mobility Analyzer; LP-DMA)[1]によって粒径選別した金属ナノ粒子を基板上に担持させるシステムを構築した。今回はこれらを用いて作製した銀ナノ粒子(Ag NPs)蒸着水素終端シリコン(H-Si(111))表面及び、ペンタセン蒸着 Au(111)表面について2光子光電子(2PPE)分光及び紫外光電子分光(UPS)による観測を行い、電子状態及び光電子放出過程の考察を行った。

【試料・実験】レーザー蒸発法により生成させた Ag NPs は、その正イオン種を LP-DMA によって粒径選別し H-Si(111)基板に蒸着した。蒸着量は試料に流れるイオン電流値の積算から既定した。今回用いた Ag NPs の平均粒径は 6.15 ± 1.17 nm である。

ペンタセンは市販(Aldrich)の試料をパルスバルブに導入し、飛行時間型質量分析法(TOF-MS)により、不純物がなく、ペンタセンのみが検出される条件を確立した後、背圧 40 atm の He キャリアーガスによって Au(111)基板にパルスの蒸着した。

上記で作製した試料を超高真空チャンバー($<2 \times 10^{-10}$ Torr)に導入し、UPS では He I 共鳴線($h\nu=21.22$ eV)を、2PPE では Ti:Sa フェムト秒レーザーの高次高調波(パルス幅 100 fs)を、それぞれ光源として用いて光電子分光測定を行った。試料より放出された光電子は半球型電子エネルギーアナライザー(VG:Alpha110)で検出した。また、光電子の放出角は試料ホルダーを外部から回転させることで制御した。

【結果と考察】本予稿では主に Ag NPs/H-Si(111)についての結果を示す。Fig. 1(a)は、Ti:Sa レーザーの第2高調波($h\nu=3.10$ eV)を照射したときの Ag NPs/ H-Si(111) 蒸着基板の2PPE収量(表面法線方向 0° に放出された光電子)と蒸着量の関係である。 p 偏光による照射において、 $0-0.05$ MLE では光電子数は蒸着量とともに著しく増大し、 $0.05-0.12$ MLE の範囲ではわずかに減少するものの、 0.12 MLE 以降において再び光電子数は増大した。一方、 s 偏光では 0.12 MLE に至るまで光電子数はほとんど増大しなかった。また、光電子の放出角度分布を検証するため、表面法線方向から 30° 方向における2PPE収量を測定したところ(Fig. 1(b))、 0.10 MLE 以下では p 偏光においても光電子収量はほとんど増大せず、 0.12 MLE 以上において p, s 偏光ともに急激に増大した。また、Fig. 1(c)には、2PPE スペクトルの低エネルギー側のカットオフから得られる仕事関数の蒸着量に伴う変化を示した。 0.01 MLE までは H-Si(111)清浄表面の仕事関数(4.22 eV)からは

とんど変化がなく、そこから 0.03 MLE 付近まで徐々に増加し、それ以降は 4.3 eV から大きな変化はなかった。0.12 MLE 以降ではさらにわずかな上昇がみられた。

Ag 多結晶の仕事関数が~4.3 eV であることから、>0.01 MLE 以降での仕事関数の上昇は、光電子の由来が H-Si(111)から Ag NPs に変化したことを示している。また、蒸着量による仕事関数の変化量は~+0.1 eV であり、Fig. 1(a)及び(b)で述べた光電子収量の変化は単に Ag NPs による散乱電子の増強によるものではないことがわかる。

Fig. 2 に低蒸着量及び高蒸着量における光電子強度増強のメカニズムのイメージを示した。測定に使用した光のエネルギーでは、表面上に担持された Ag NPs の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)が誘起され、近接場光が生じていると考えられる。低蒸着量(<0.05 MLE)において増強された光電子放出は、入射光の偏光に強く依存し表面法線方向への指向性が極めて強いことから近接場光で励起された H-Si(111)表面に由来すると理解できる(Fig. 2 左)。一方、高蒸着量になると光電子が指向性をもたずに放出されることから、Ag NPs に由来した光電子が観測されたと考えると、実験結果を矛盾なく説明できる(Fig. 2 右)。さらに Fig. 1(b)において>0.12 MLE 以降で光電子が急激に増強されることは、LSPR に誘起された近接場光が、周囲の Ag NPs に及ぼし合えるほどにナノ粒子間の平均距離が小さくなったと考えることができる。

この結果から、LSPR により生成する近接場光が光電子強度の増強に本質的な役割を果たしているとは結論した[2]。これまで金属蒸気を表面に凝集させる手法によって生成した金属ナノ構造に対して、LSPR の点から研究が行われていたものの[3]、粒径や蒸着量の規定の困難さから十分な知見が得られていなかった。今回、粒径の制御されたナノ粒子の蒸着量を精密に規定しつつ表面に担持させることによって、金属ナノ粒子固有の光電子放出過程を解明した。発表ではペンタセン/Au(111)表面の結果についても紹介する。

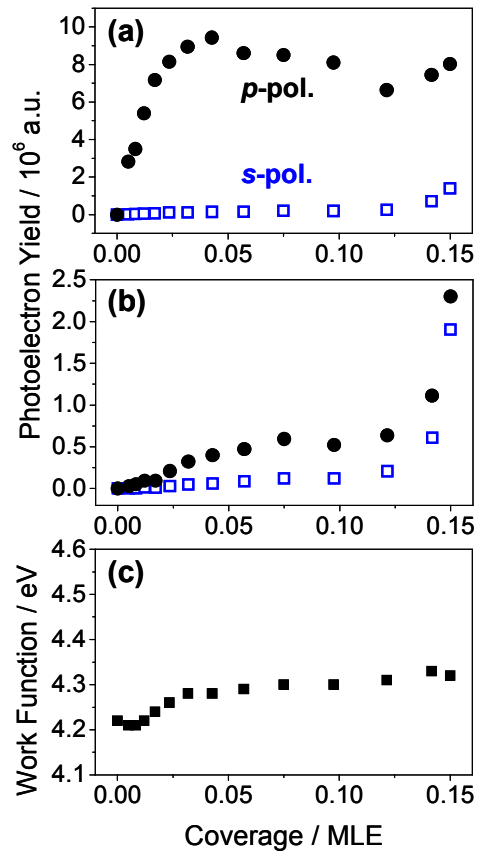


Fig. 1. Ag NPs/H-Si(111)の 2PPE 収量((a)表面法線方向、(b)法線方向から 30°)と (c)仕事関数の蒸着量依存性

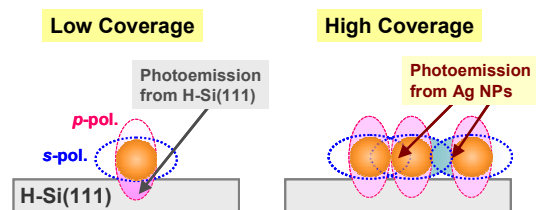


Fig. 2 Ag NPs の局在表面プラズモン共鳴による近接場光のイメージ

- [1] Y. Naono, S. Kawabata, S. H. Huh, and A. Nakajima, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **7** (2), 209 (2006).
- [2] T. Nakamura, N. Hirata, S. Nagaoka, and A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.* **489**, 69 (2010).
- [3] M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, and G. Gerber, *Appl. Phys. A* **71**, 547 (2000).