

4P054

2光子光電子分光法による金-チオール自己組織化単分子膜の電子状態

(慶大理工¹、JST-ERATO²) 平田直之^{1,2}、○渋谷昌弘^{1,2}、関野祐司¹、長岡修平¹、中嶋敦^{1,2}

【序】近年、気相や液相で生成したナノクラスターの大きさや組成を制御し、新奇な光物性、磁性を有するナノデバイスをデザインする試みが盛んに行われている。これまでに本研究室では、自己組織化単分子膜(SAM)を基板として、ナノクラスターを非破壊的に表面に担持させるソフトランディング法の開発を行い、SAM中のナノクラスターの配向性、熱力学的安定性などを評価してきた[1]。しかし、このような環境に置かれたナノクラスターの機能性を電子状態の観点から評価するにはSAMそのものの電子状態を明確にしておくことが重要である。特にSAMと金属原子最表面との界面に形成される非占有準位は、基板からの電子注入障壁を支配する重要なパラメータであるが、未だ十分な情報が得られていないのが現状である。近年広く用いられつつある2光子光電子(2PPE)分光法では、1つ目の光で占有準位の電子を非占有準位に励起し、もう1つの光により光電子放出させることで、フェルミ準位(E_F)近傍の占有・非占有準位を同時に高分解能で測定することができる。本研究では2PPE分光法によってAu(111)表面上に液相中で作製したアルカンチオールSAMの電子状態を明らかにした。

【実験】光源にはTi:Saレーザーの第3高調波(繰り返し周波数76 MHz、パルス幅100 fs、波長3.97~4.89 eV)を用い、超高真空中($<2 \times 10^{-10}$ Torr)の試料にレンズで集光した。レーザーによるSAMの破壊を防ぐために、入射光のパワーは70 pJ/pulse以下に抑えた。試料から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。装置全体のエネルギー分解能は30 meV以下である。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。Au(111)単結晶基板は超高真空中でAr⁺スパッタリング(0.7 keV, 2 μ A)とアニール(450 °C, 30 min)処理を繰り返すことで清浄化し、2PPEスペクトルによってその清浄度を確認した。SAMは、Au(111)単結晶基板をピランハ溶液(conc. H₂SO₄ : 30% H₂O₂ = 3 : 1)に浸漬し表面の不純物を取り除いた後、アルカンチオール(C12(C₁₂H₂₅SH), C18(C₁₈H₃₇SH)及びC22(C₂₂H₄₅SH))のエタノール溶液(~2 mM)に20時間浸すことで作製し、直ちに超高真空中に導入した。2PPE測定時のサンプル温度は室温及び90 Kで行った。

【結果と考察】Fig. 1に試料温度90 Kで測定したAu(111)清浄表面(下)及びドデカンチオール(C12)-SAM/Au(111)表面(上)の2PPEスペクトル($h\nu=4.43$ eV)を示す。両者とも試料を冷やすことで2次電子の影響が小さくなったが、試料温度によるスペクトル構造の変化は観測されなかった。清浄表面ではAu(111)表面特有の占有Shockley準位と価電子帯の縁(UBE)が E_F のすぐ下に観測された。ま

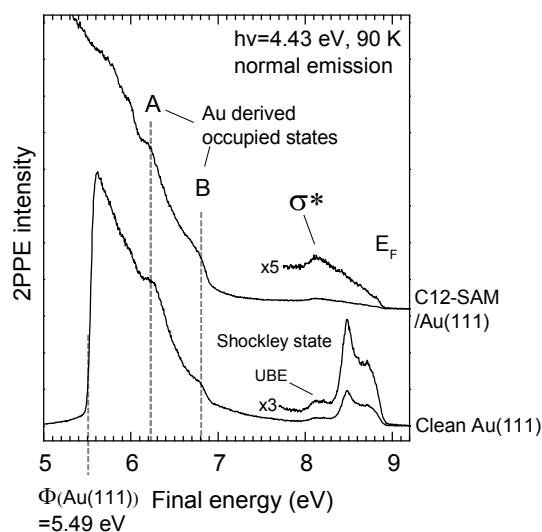


Fig. 1. 2PPE スペクトル、(下)Au(111)清浄表面、(上)C12-SAM/Au(111)

た、低エネルギー側の 2 つの肩 A 及び B も Au に由来する占有準位である。

SAM 膜では Shockley 準位、UBE は消失し、新たなピーク σ^* が出現した。また、SAM が形成されることによって、仕事関数が清浄面の 5.49 eV から 4.36 eV に低下した。得られたスペクトル構造の帰属を行うために、この SAM について光子エネルギー ($h\nu$) を変化させて測定した 2PPE スペクトルを Fig. 2 に示す。 σ^* は、光のエネルギーの変化と同じ量 ($\Delta 1h\nu$) だけピーク位置がシフトしていることから、 $E_F + 3.69$ eV に位置する非占有準位に由来することがわかった。 σ^* の形成や仕事関数の低下は、Zhu らが報告した真空蒸着での同系の測定結果を再現している [2]。液相中で作製した SAM が、電子状態の視点から真空蒸着での結果を再現したことは、機能性デバイスを大量合成することを考える上で重要である。

σ^* は、Au 基板の最表面原子と吸着したチオールの硫黄原子との化学的相互作用によって生じた反結合性軌道に由来するものである [2]。試料ホルダーを回転させて角度分解 2PPE スペクトルを測定したところ、 σ^* 付近のスペクトルは Fig. 3 のようになった。そのピーク位置は光電子放出角に依存せず、対応する波動関数は個々の Au-S 結合に局在しており、表面平行方向の重なりはないことを示している。

また、2PPE スペクトルの光エネルギー依存性において、ピーク位置が光のエネルギー変化の 2 倍 ($\Delta 2h\nu$) シフトするピークは、占有準位由来である。従って Fig. 2 中の構造 A, B は清浄表面で見られた Au 由来の占有準位に相当すると考えられる。清浄表面では見られない構造 A よりも低エネルギー側の構造 X については Au 上の SAM

に未帰属の占有・非占有準位が形成されている可能性があり、慎重な解析が必要である。発表ではポンプ-プローブ法による時間分解 2PPE の結果と合わせて考察する。さらに、アルカン鎖長の違いに伴う電子状態の変化、SAM の安定性及び表面の平坦度の違いについても議論する。

[1] S. Nagaoka, T. Matsumoto, K. Ikemoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1528 (2007)

[2] M. Muntwiler, C. D. Lindstrom, and X. -Y. Zhu, *J. Chem. Phys.* **124**, 081104 (2006)

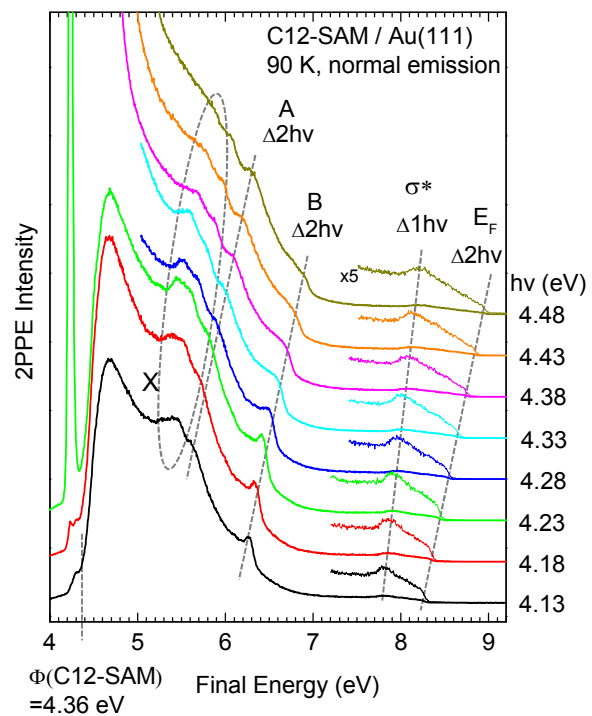


Fig. 2. C12-SAM/Au(111)表面の 2PPE スペクトル、光子エネルギー依存性

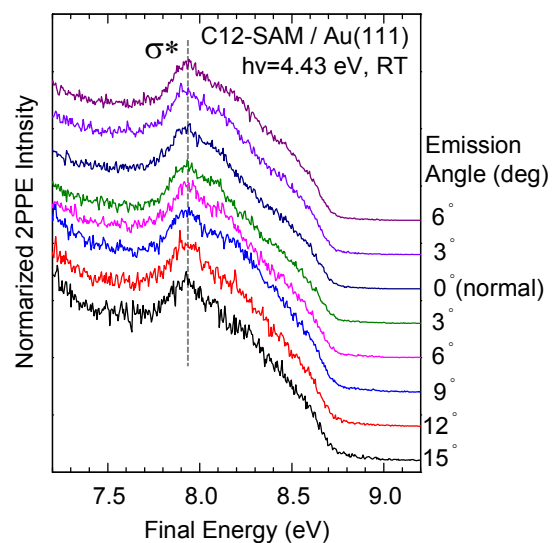


Fig. 3. C12-SAM/Au(111)表面の 2PPE スペクトル、光電子放出角依存性