

3B06

フッ素置換によるアルカンチオール

自己組織化単分子膜の電子ダイナミクス制御

(慶大理工¹, JST-ERATO²) ○小倉宗久¹, 渋田昌弘^{1,2}, 江口豊明^{1,2}, 中嶋敦^{1,2}

Controlling Electronic Dynamics of Fluorine-Substituted Alkanethiol Self-Assembled Monolayers Probed by Two-Photon Photoemission

(Keio Univ.¹, JST-ERATO²) ○M. Ogura¹, M. Shibuta^{1,2}, T. Eguchi^{1,2}, A. Nakajima^{1,2}

【序】アルカンチオール自己組織化単分子膜(Alkyl-SAM)は、化学プロセスにより比較的簡便に作製できる上に、分子末端を化学修飾あるいは置換することで、分子レベルでの均一性を保ったまま表面の反応性や機能性を精密制御できると期待されることから、様々な分野で盛んに研究が行われている。これまで本研究室では、Au(111)表面に作製した Alkyl-SAM が良好な単分子絶縁膜として機能することを時間分解・角度分解 2 光子光電子(2PPE)分光により明らかにしてきた[1]。2PPE では 1 つ目の光によって励起した電子を 2 つ目の光で光電子として検出することで、励起状態にある電子の振る舞いを観測することができる。本研究では、SAM 上に作製した機能性材料への電荷注入障壁を制御することを目的として、フッ素置換した Alkyl-SAM(F-SAM)の 2PPE 測定を行い、Alkyl-SAM の化学修飾に伴う表面の仕事関数や電荷注入特性の変化を調べた。

【実験】F-SAM は、Ar⁺スパッタ、アニールにより清浄化した Au(111)基板を 1 mM の 1H,1H,2H, 2H-パーフルオロデカンチオール(CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂SH)のエタノール溶液に 20 h 浸漬することで作製し、すみやかに試料導入チャンバーを通じて超高真空チャンバーへ搬送した。同様の手順で作製された F-SAM は、秩序だった配向を有していることが原子間力顕微鏡観察により確かめられている[2]。比較のために、デカンチオール(CH₃CH₉SH)を用いた Alkyl-SAM も同様の手順で作製し、測定に用いた。2PPE 測定では Ti:Sapphire レーザーの第 3 高調波($h\nu = 4.04\text{-}4.77\text{ eV}$)を試料に集光し、2 光子過程により放出された光電子の運動エネルギーを電子エネルギー分析器により測定した。また、第 4 高調波($h\nu = 5.63\text{ eV}$)で励起した電子を第 2 高調波($h\nu = 2.82\text{ eV}$)で検出する、Two-color 2PPE も行った。観測された構造の占有・非占有状態への帰属は、2PPE スペクトルの光子エネルギー依存性に基づいて行った。

【結果と考察】図 1 に、Alkyl-SAM と F-SAM の 2PPE スペクトルを示す。横軸はフェルミ準位(E_F)を基準とした中間状態エネルギーである。Alkyl-SAM において観測される $E_F + 3.6\text{ eV}$ 付近の構造 C は、金-チオール結合により新たに生成した非占有準位であり、アルキル鎖長に関わらず、ほぼ同じエネルギー位置に現れることが知られている[3]。F-SAM においても、同じエネルギー位置に非占有状態が観測されており、Alkyl-SAM と同様、金-チオール結合を有する分子膜が形成されていることを示している。また、F-SAM の仕事関数(Φ)は 5.8 eV と、Alkyl-SAM($\Phi =$

4.3 eV)に比べ著しく増加しており、金属清浄表面の中でも大きな仕事関数をもつとされる Au(111) 表面($\Phi = 5.5$ eV)よりも大きな値を示した。F-SAM では、フッ素置換したアルキル鎖を表面真空側に向けて表面を密に覆った、いわゆる standing-up 構造をとり、双極子モーメントを基板側に向けた強い電気二重層が形成されると考えられている。このことは、先に示した仕事関数の増加と良く対応しており、本研究においても分子レベルで均一かつ密に詰まった F-SAM が形成されていると考えられる。分子レベルで平坦な表面では、表面近傍の真空中に放出された電子が基板内部に誘起された鏡像電荷に束縛されることによって生じる鏡像準位(Image potential state: IPS)が、しばしば形成される。Alkyl-SAM の場合、真空準位よりも 0.6 eV 低い $E_F + 3.7$ eV 付近にバンド下端をもつ IPS が形成され、ポンプ光とプローブ光に遅延時間を与えた Two-color 2PPE で明瞭に観測できることが報告されている[1]。さらに、時間分解 2PPE による IPS に励起された電子の寿命の計測から分子膜の絶縁性を直接的に評価することができ、Alkyl-SAM が優れた電気絶縁性を有することが明らかとなっている。IPS は、真空準位 $E_{vac}(= E_F + \Phi)$ を基準として、その下 0.85 eV までにエネルギー位置に形成されることから、 Φ の大きい F-SAM において IPS を観測するためには、高エネルギーの光(> 4.95 eV)が必要となる。そこで、5.63 eV のポンプ光と -2.82 eV のプローブ光をもちいて遅延時間を変化させつつ Two-color 2PPE を行ったが、F-SAM 上の IPS は観測されなかった。その理由として、F-SAM では、分子膜内に生じる鏡像電荷が、膜内に形成される強い電気二重層により遮蔽されるため、IPS 中の励起電子の束縛エネルギーが小さくなり、IPS の波動関数が真空側に大きく広がった結果、観測が困難になったのではないかと考えている。また、Alkyl-SAM のフッ素置換を行っても、 E_F の近傍($E_F \pm 3.5$ eV)に新たな構造は現れなかった。このことは、化学修飾により、Alkyl-SAM のもつ高い電気絶縁性を保ちつつ、分子膜を介した電荷注入特性を制御できることを示唆している。発表では、これらの SAM 上に有機分子層を蒸着した試料を用いて、基板からの電荷注入の挙動がどのように変化するかについても議論する。

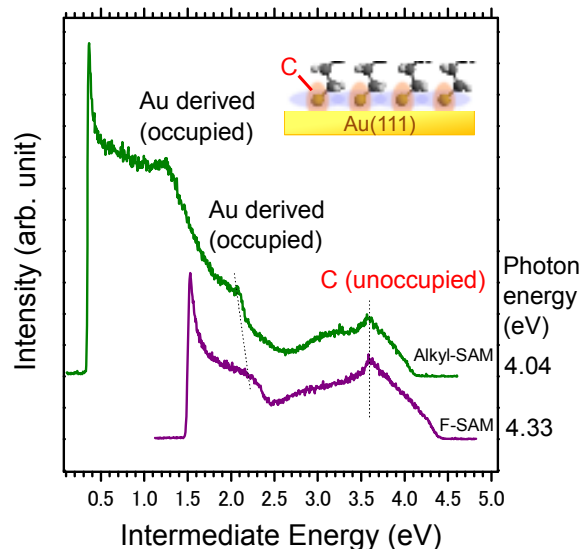


図 1. F-SAM($h\nu = 4.33$ eV)と Alkyl-SAM ($h\nu = 4.04$ eV)の 2PPE スペクトル

Alkyl-SAM の場合、真空準位よりも 0.6 eV 低い $E_F + 3.7$ eV 付近にバンド下端をもつ IPS が形成され、ポンプ光とプローブ光に遅延時間を与えた Two-color 2PPE で明瞭に観測できることが報告されている[1]。さらに、時間分解 2PPE による IPS に励起された電子の寿命の計測から分子膜の絶縁性を直接的に評価することができ、Alkyl-SAM が優れた電気絶縁性を有することが明らかとなっている。IPS は、真空準位 $E_{vac}(= E_F + \Phi)$ を基準として、その下 0.85 eV までにエネルギー位置に形成されることから、 Φ の大きい F-SAM において IPS を観測するためには、高エネルギーの光(> 4.95 eV)が必要となる。そこで、5.63 eV のポンプ光と -2.82 eV のプローブ光をもちいて遅延時間を変化させつつ Two-color 2PPE を行ったが、F-SAM 上の IPS は観測されなかった。その理由として、F-SAM では、分子膜内に生じる鏡像電荷が、膜内に形成される強い電気二重層により遮蔽されるため、IPS 中の励起電子の束縛エネルギーが小さくなり、IPS の波動関数が真空側に大きく広がった結果、観測が困難になったのではないかと考えている。また、Alkyl-SAM のフッ素置換を行っても、 E_F の近傍($E_F \pm 3.5$ eV)に新たな構造は現れなかった。このことは、化学修飾により、Alkyl-SAM のもつ高い電気絶縁性を保ちつつ、分子膜を介した電荷注入特性を制御できることを示唆している。発表では、これらの SAM 上に有機分子層を蒸着した試料を用いて、基板からの電荷注入の挙動がどのように変化するかについても議論する。

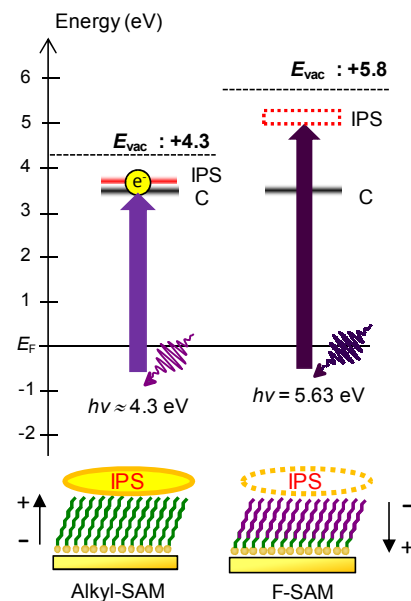


図 2. Alkyl-SAM と F-SAM のエネルギーダイアグラム

- [1] M. Shibuta, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 981.
- [2] K. Tamada, et al. *Langmuir*, **2001**, *17*, 1913.
- [3] N. Hirata, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 13623.