1Pp108

[・] カルコゲン元素置換自己組織化単分子膜の分子構造と電子状態

(産総研ナノテク・名大物国研) 〇宮前 孝行・中村 徹・吉村 大介・小林 伸彦・野副 尚一

【序】金基板上に形成されたチオレート自己組織化単分子膜は、機能性有機デバイスの 構築のための有力な材料として活発に研究が行われている。有機分子と基板である金とは 安定な化学結合を形成するが、その結合に関わる電子構造は分子エレクトロニクスの本質 に関わる問題であるにもかかわらず明確には決定されていない。本研究では、金基板上に ジアルキルジスルフィド(R-S-S-R)、ジセレニド(R-Se-Se-R)、ジテルニド(R-Te-Te-R)分子 を用いて金基板上に単分子膜を作製し、X線光電子分光(XPS)、紫外光電子分光(UPS)、 和周波分光法(SFG)により、それぞれの単分子膜について分子構造と電子状態を調べた。

【実験】試料は mica 上に蒸着した金基板を 1mmol の炭素数 8 のジスルフィド(Oc₂S₂)、 ジセレニド(Oc₂Se₂)、及びジテルニド(Oc₂Te₂)溶液に 24 時間浸漬した後、リンスしたものを 用いた。XPS は Perkin-Elmer5600 を使用し、X 線源は monochromatized Al K α を用いた。 UPS は分子科学研究所 UVSOR の BL8B2 で測定を行った。SFG の測定はピコ秒モード ロック Nd:YAG レーザーを光源とし、AgGaS₂ 上で LBO 結晶からの光パラメトリック発振/ 増幅と YAG の基本波の差周波により 1000~4300cm⁻¹ までの赤外光を取り出し、これと 532nm の可視光を真空中で試料にそれぞれ 50°と 70°で入射し、発生した和周波を PMT で検出した。尚、試料の酸化反応を防ぐため、測定の際には試料を大気中に出さないよう に窒素雰囲気下で搬送した。

【結果と考察】図1にC8のジカルコゲニド単分子膜のXPSを示す。それぞれのピーク位置から、ジカルコ ゲニド分子は金基板上で開裂して金と安定な化学結 合を形成していることがわかる。Au4fを基準にした場 合の表面におけるそれぞれの元素の存在比は S:Se:Te=1:0.9:0.7 と重カルコゲン元素ほど表面の被 覆率が低くなる傾向がある。光電子取出し角を変えて 測定すると、分子がtrans構造をとっていると仮定した とき Oc₂S₂分子では分子の傾き角は約30°となるの に対し、Oc₂Se₂分子では約30から50°、Oc₂Te₂分 子では約70°と、表面の分子配向が異なっているこ とが示唆される。

カルコゲン元素を置換した際の分子の配向変化を 調べるために SFG でアルキル部分の配向について検 討した。図2に Oc₂S₂、Oc₂Se₂、Oc₂Te₂ 分子の SFG を示す。Oc₂S₂ では 2875、2935、2965cm⁻¹ にピーク が見られ、それぞれ、CH₃ symmetric stretch、CH₃ symmetric stretch と bending mode のフェルミ共鳴、 CH₃ asymmetric stretch に帰属される。CH₂ に由来

するピークが見られないことから、分子は all-trans 構



図 1 C8 カルコゲニド単分子膜の XPS

造をとっていることがわかる。これに対して、Oc₂Se₂分子とOc₂Te₂分子では、これらのピー クの他に CH₂ 由来のピーク(2845、2915cm⁻¹)が顕著に現れている。SFG で CH₂ 由来のピ ークが見られていることから、Oc₂Se₂ 及び Oc₂Te₂ 単分子膜は *gauche* 構造を膜内に多く 持った乱れた分子構造をとっていることがわかる。 また、CH₃の symmetric/asymmetric のピーク強 度比はOc₂S₂では1~1.3となっているが、Oc₂Se₂ では2、Oc₂Te₂では3.5でありいずれもOc₂S₂より 大きな値をとっている。このことは両者とも末端の CH₃の向きが Oc₂S₂とは異なり大きく傾いた構造 をとっていることを示しており、XPS の光電子取出 し角による結果ともよく対応している。

これらの末端カルコゲン元素置換による分子構 造の違いと吸着分子の電子構造との相関を調べ るためにARUPSの測定を行った。図3に、入射励 起光 40eV で測定した C8 ジカルコゲニド単分子膜 の normal emission の UPS スペクトルを示す。そ れぞれの UPS において、Fermi 準位から 9.8eV に pseudo-πによる準位、13eVにC2sに由来する準 位が観測される。Oc₂S2 分子では、この 2 つの準 位が明瞭な角度依存性を示しており、分子の配向 がそろっていることがわかる。これに対して、 Oc₂Se₂では Oc₂S₂分子に比べてこのピークの角 度依存性が小さくなっている。また Oc,Te,では角度 依存性は全く観測されなかった。この入射角度依存 性の違いはそれぞれの膜内の分子配向の違いに よるものと考えられる。XPS と SFG で見たように、 Oc₂Se₂とOc₂Te₂では、飽和吸着量がジスルフィド 分子に比べて少なくなっており、それぞれの分子の アルキル部分は gauche 構造を含んでいる。この吸 着構造の違いがARUPSの入射角度依存性で反映 されたものであると考えることができる。

それぞれのスペクトルの Fermi 準位付近を拡大 してみると、いずれの場合も Fermi 準位と Au5d の バンドの間に弱い状態があることがわかる。このバ ンドの位置は、Oc₂S₂ で約 1.3eV、Oc₂Se₂ で約 0.9eV、Oc₂Te₂ で約 1.6eV でそれぞれ観測され、 Au とカルコゲン元素が化学結合したことにより形成 された π *-antibonding state であると考えられる。 Oc₂Se₂ で最も Fermi 準位に近くなっているが、これ は Au との結合の強さが Se で最も強くなっているこ とを示していると考えられる。また吸着による仕事 関数の変化量は Oc₂S₂ で-0.74eV であるのに対し、 Oc₂Se₂ では-0.64eV と約 0.1eV 小さな値をとってお り、吸着状態の違いと化学結合の違いを反映してい ると考えられる。



 \boxtimes 2 Oc₂S₂, Oc₂Se₂, Oc₂Te₂ \mathcal{O} SFG



図 3 Oc₂S₂、Oc₂Se₂、Oc₂Te₂の normal emissionのARUPS。*α*は光 の入射角度。入射励起光 40eV。