

解説

金クラスター／分子膜／Au(111)のミクロな構造と 光電子分光との関係

*大木 泰造^a, 迫坪 行広^a, 大塚 洋一^a, 藤田 大介^b

^a筑波大学 数理工学科学研究科物理学専攻
〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

^b物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

*ohgi@lt.px.tsukuba.ac.jp

(2005年2月16日受理; 2005年3月22日掲載決定)

金クラスター／ジチオール分子膜／Au(111)／マイカという系はクラスターの走査トンネル顕微鏡 (STM) によるトンネル分光 (STS) とX線光電子分光 (XPS) の両分光が同一試料で可能という特徴を持つ。基板の金は(111)面を有し、クラスターと基板との間の分子膜はトンネルバリアを形成する。膜厚はナノレベル以下で均一でクラスター基板間の抵抗値もほぼ均一である。金クラスターのサイズは蒸着量により容易にコントロール可能である。このようなクラスター周辺のナノレベルの構造や電気的な性質がSTM/STSで詳細にわかる系に対し、光電子分光がどのような結果を見せるかを紹介する。

X-Ray photoelectron spectroscopy of structurally well-defined Au clusters/molecular layer/Au(111)system

*Taizo Ohgi^a, Yukihiro Sakotsubo^a, Youiti Ootuka^a and Daisuke Fujita^b

^aInstitute of Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki. 305-8571

^bNanomaterials Laboratory (NML), National Institute for Materials Science (NIMS)
1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan

*ohgi@lt.px.tsukuba.ac.jp

(Received: February 16, 2005; Accepted: March 22, 2005)

We have developed Au clusters/molecular layer/Au(111) system on which scanning tunneling spectroscopy (STS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of Au clusters can be performed. The clusters, 1-3 nm in diameter, are formed simply by Au deposition on dithiol molecular layer and the size can be controlled by the amount of deposition. The Au substrate has atomically flat (111) surface and the thickness of molecular layer is homogeneous. We introduce how this system, structurally and electrically well-defined by STM in nanometer scale, affects XPS spectra which include the information on an ensemble of clusters.

1. はじめに

これまで金属クラスターの電子状態に関する研究は主にフリーなもの(クラスタービーム等)に対して行われてきた[1]. しかしながら実際にクラスターが応用される場合, 何らかの方法で基板等に固定される必要があるため, その状態での電子状態を知ることが重要となってくる. 光電子分光はクラスターの電子状態を探るための非常に有効な手段であり, フリーな系については数多くの報告がなされている. 一方, 基板に固定されたクラスターについての光電子分光はこれまでいくつか報告があるものの[2], その結果がミクロのどのような構造のどのような電子状態を反映したものであるかを明確に示した例は少ない. それは主に以下にあげる点が困難であったためと考えられる.

①十分なスペクトル強度を得るためのクラスターの高密度化.

スペクトルが多数のクラスターから出る光電子の総和であることから,

②サイズのばらつきの抑制.

③基板とクラスターの構造的, 電気的結合の均一化.

④酸化膜, 絶縁膜等の良導体でないものに接触させた時の帯電の影響(基板自体の帯電やクラスター自体の高次イオン化によるスペクトルのシフトの可能性)の除去.

⑤測定対象のナノレベルでの構造の確認.

最近我々はジチオール分子膜で覆われた金の(111)基板に金を蒸着して得られる, 金クラスター/ジチオール膜/Au(111)という系を用い, 金クラスターの基板上におけるミクロな構造や電子状態が光電子分光にどのような影響を与えるのか研究を行っている[3, 4]. この系は上の①～④の条件をほぼ満たすことに加え, ミクロな構造はその深さ方向も含めて走査トンネル顕微鏡(STM)で観測が可能である. また個々のクラスターの電子状態はトンネル分光(STS)により詳細に調べる事ができる. つまりミクロな構造の電子状態と多くのクラスターからの情報の積算である光電子分光の結果を比較する事が同一試料で可能である.

この解説ではこの系(金クラスター/ジチオール膜/Au(111))の示す光電子分光のスペクトルが, どのようなミクロな構造や電子状態を反映したもののなのかを紹介する. あわせてチオール分子

からなる自己組織化単分子膜(Self-assembled monolayer, SAM)とそれに金を蒸着した場合の系についてもその比較として紹介する.

2. 実験

2.1 試料の作製

基板となる金(111)面は約300 °Cに温めたマイカ基板に金を1 Å/secのレートで1000 Å蒸着することによって得られる. これに膜を構成するメルカプト基(-SH)をもつ分子を含んだエタノール溶液(1 mmol/l, 約50°C)に一晩程度以上つけることにより, メルカプト基が金表面に結合し(111)面は分子膜に覆われる. これをエタノールでリンスした後, 膜上に金を約0.03 Å/secのレートで蒸着する. 炭素鎖の両端にメルカプト基を持つジチオール分子膜の場合, 3章で述べるように膜上に金クラスターを生ずる. クラスターのサイズは蒸着量によって容易にコントロールできる[5].

2.2 測定方法

走査トンネル顕微鏡(オミクロン社製, VT-STM)により構造の確認とトンネル分光を行った. STM像の観察は真空度 1×10^{-10} torr 程度, バイアス電圧1 V, トンネル電流50 pA程度で行った. トンネル分光は温度約25 Kで行った. X線光電子分光はMgK α ($h\nu = 1253.6$ eV, 200 W)のX線を用い, pass energy = 35.75 eVで行った(Perkin Elmer, PHI 5400). STM, XPS, 蒸着装置は個別の装置であるため試料の搬送は大気中でおこなった. 測定は試料作成後ほぼ数時間以内に完了している.

3. STMによる構造観察

分子膜が炭素鎖の片方の終端にメルカプト基を持つアルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$; C_{n+1}S_1)の場合, 分子は自己組織的に単分子膜(SAM)を形成する事が知られている. このSTM像をFig. 1(a)に示す. チオール分子は金(111)の基板上に($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°の構造をとり, ドメイン内(平均サイズ約10 nm × 10 nm)で約30°傾いた状態で規則的に配列する. ドメイン境界付近に黒く見えるのはSAM生成過程にできる金単原子の深さを持つ穴である. SAMは非常に均一性が高く, 膜厚も炭素鎖の長さを変えることで容易にコントロールできるためトンネルバリアとしての利用が期待される. しかしながら, この膜上に金属を蒸着して金属/分

子膜／金属という構造を作ろうとすると 蒸着した金属は分子膜を透過してしまうためトンネルバリアとして使えない [6]. Fig.1(b)に金を0.25 monolayer蒸着後のSTM像を示す. 蒸着をした表面は金単一原子分の厚さをもつ島が約 10^{12} 個/ cm^2 の密度で点在する. この島の上には分子が規則的に配置しているのを見る事が可能であることから [6], これらの島がFig.1(c)にあるように金の(111)面と分子膜の界面に成長していると結論されている.

一方, 炭素鎖の両端にメルカプト基を持つデチオール($\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$; C_nS_2)の場合, 金基板との間で結合をもたないメルカプト基(次ぎのXPSの章参考)との相互作用により蒸着した金原子の透過は抑えられ, Fig.2のSTM像にあるように分子膜上にクラスターが形成される. 密度は像より約 10^{13} 個/ cm^2 と見積もられる. これら膜上に生成されたクラスターはSTMの探針の高さを適当に変えてやることによって(つまり探針と基板との間の抵抗値(つまりバイアス電圧／トンネル電流)を適当に選ぶことによって)容易に取り除く事ができる (Fig.2(a), (b)内の左上のラインや中央の正方形). Fig.2(b)のようにクラスターが取り除かれた場所には, 基板である金の(111)面とFig.1(b)と同様にわずかに透過した金原子からなる単原子厚の島があるのがわかる. このような探針による操作が容易であるのは, クラスターの下にソフトな分子膜が均一に存在し, 基板とクラスターの間の結合(抵抗値 $10^8 \sim 10^9 \Omega$)がほぼ均一であるためと考えられる [7].

STMでのクラスターの見かけ上の高さは, 蒸着量, 生成されたクラスターの密度, 膜を透過した量の3つから期待される直径よりも常に $10 \sim 15 \text{ \AA}$ 程度大きい. これはSTMのバイアス電圧／トンネル電流の値がクラスター・基板間の抵抗値(STSによると $0.1 \sim 1 \text{ G}\Omega$)よりも $1 \sim 2$ 桁ほど大きいいため, クラスターの見かけ上の高さがクラスターの下に存在する分子膜の厚さも含んでいるためであると考えられる. これは下に示すXPSでの膜厚の評価とほぼ一致している.

4. X線光電子分光による構造評価

4.1 膜厚について

膜厚は金基板から来る光電子($\text{Au}4f$)と分子膜から来る光電子($\text{C}1s$, $\text{S}2p$)の強度比($(I_{\text{Au}})_n / ((I_{\text{C}})_n + (I_{\text{S}})_n)$: $(I_i)_n = I_i / S_i$, S_i は相対感度係数)の角度依存性を調べ

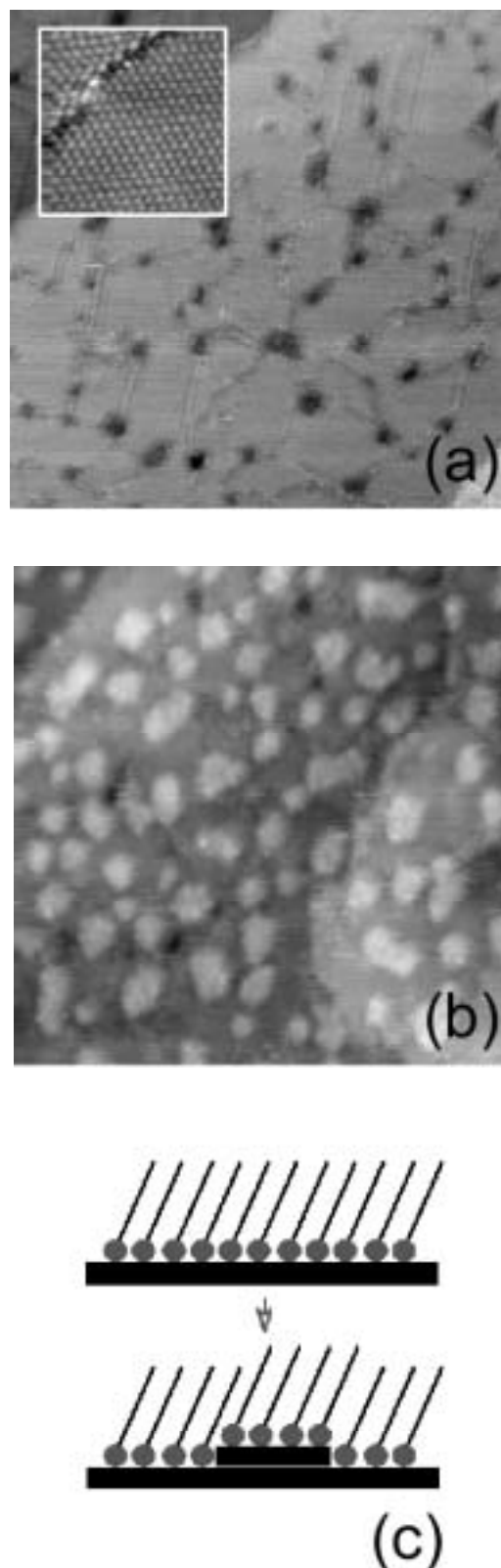


Fig. 1. (a) STM image of self-assembled monolayers (SAM) of octanethiol molecules on Au(111). The area size is $70 \text{ nm} \times 70 \text{ nm}$. The area size of inset image is $9 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$. (b) STM image of octanethiol SAM after 0.25 monolayer Au deposition. The area size is $70 \text{ nm} \times 70 \text{ nm}$. (c) Schematic of monatomic height island growth by the penetration of deposited Au atoms.

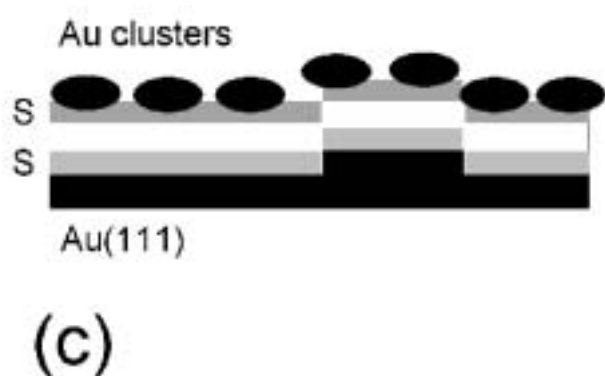
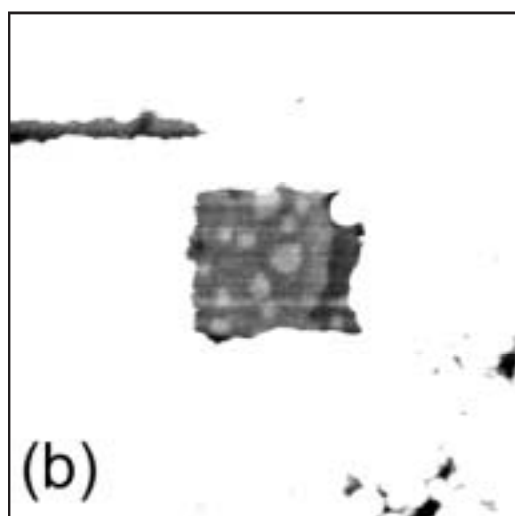
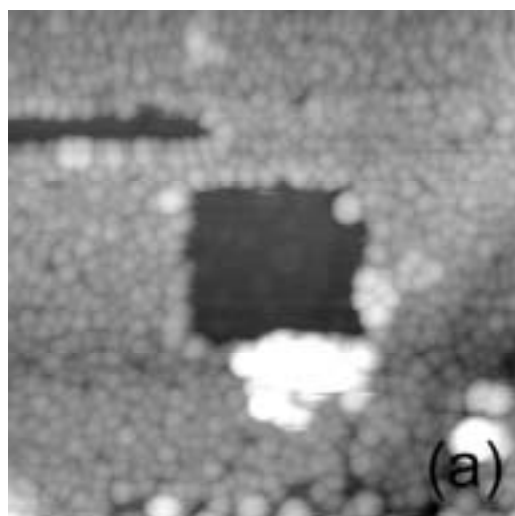


Fig. 2. (a) STM image of Au nanoparticles grown on top of decanedithiol/Au(111) substrate after 1 monolayer Au deposition. (113 nm $\times$ 113 nm). (b) Same image in the gray-scale contrast changed to see underlayer structure clearly. (c) Schematic of the substrate with Au clusters growth on alkanedithiol layer.

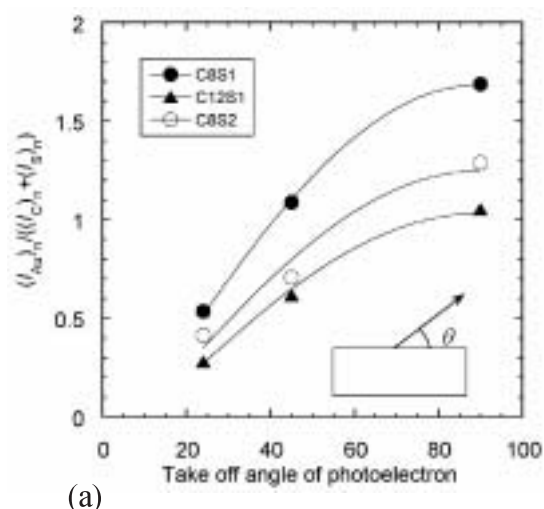
ることによっておおまかに知る事ができる (Fig.3 (a)). 分子膜をglassy carbonとし各光電子の膜中での非弾性平均自由行程(λ)を等しく28 Åと仮定する[8]. この時 $(I_{Au})_n / ((I_C)_n + (I_S)_n)$ の角度変化は膜厚を d とした時 $\exp(-d/\lambda \sin \theta) / (1 - \exp(-d/\lambda \sin \theta))$ に定数をかけた形をとる[9]. ここで求められる膜厚 d は $(I_{Au})_n / ((I_C)_n + (I_S)_n)$ の絶対値からではなく角度依存性の“形”から得られる. これによると C_8S_1 分子, $C_{12}S_1$ 分子からなるSAMの膜厚はそれぞれ ~ 10 Å, ~ 14.5 Åとなり実際の膜厚に近い値をとる. C_8S_2 分子からなる分子膜の場合, 試料により多少変化するが, その強度比の絶対値はほぼ C_8S_1 , $C_{12}S_1$ のSAMの間に分布し, 角度依存から求められる膜厚もほぼそれらの間の値をもつ. 図に示した C_8S_2 分子膜の場合 ~ 12.5 Åである.

4. 2 膜質(膜構造)について

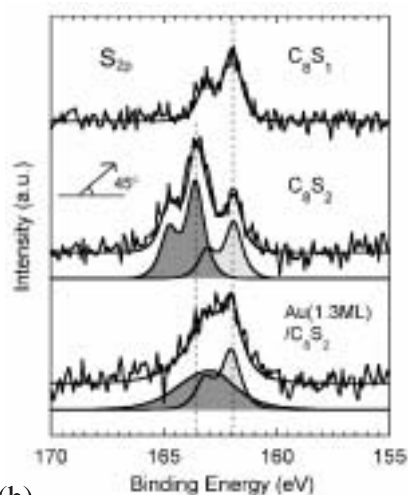
チオール分子のSAMではS2pのスペクトルには金基板と結合している成分しか見られないが(S_{low} とおく), ギチオール分子膜場合にはこれに加えて高エネルギー側に新たに未結合のメルカプト基に由来する成分(S_{high} とおく)が加わる (Fig. 3(b)). 基板のAu4fの強度を基準とした S_{low} の強度は C_8S_1 のSAM, C_8S_2 分子膜とも同程度であるため, 金基板に結合するメルカプト基の密度に大きな違いはないと考えられる. S_{high} と S_{low} の強度比の角度依存性をみると (Fig.3(c)) 未結合のメルカプト基は膜の上側にある事がわかる. ギチオール膜が C_8S_1 からなるSAMと同様な構造を持つと仮定した(ただし, 分子の末端を $-SH$ に変えた)場合, 図の実線のような角度依存性が期待される. 実際にはやや少ないが, これは C_8S_1 のSAMに比べてギチ奥ールの膜の秩序性が低いことによると思われる.

4. 3 金蒸着による変化

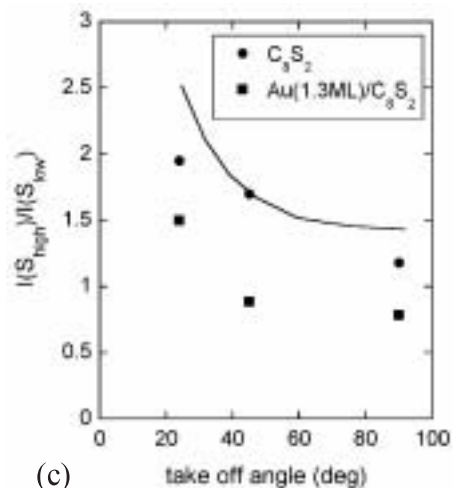
チオール分子のSAMに金を蒸着した場合S2pのスペクトルには変化は見られない. 一方, ギチオール分子膜に金を蒸着すると S_{high} はやや低エネルギー側にシフトし線幅が大きく広がる. またこの S_{high} と S_{low} の強度比の角度依存性は上と同じく S_{high} が膜上部にあることを示している. これらの変化は未結合のメルカプト基が(次に示すように)同じく膜上部に生じた金クラスターと結合したためによると考えられる. 強度比は全体的に減少しているがこれはクラスターに直接結合したメルカプト基の成分 S_{high} は直上のクラスターによる非弾



(a)



(b)

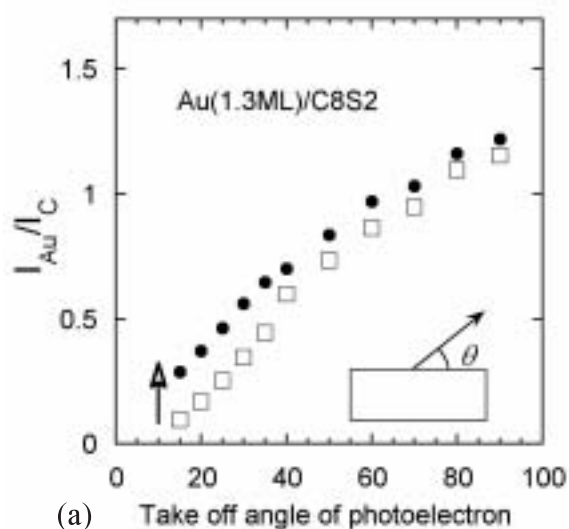


(c)

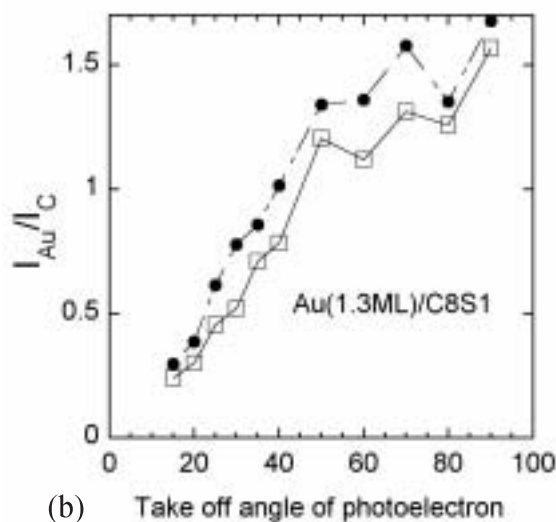
Fig.3. (a) Take-off angle dependence of $(I_{Au_n})/(I_{C_n} + I_{S_n})$ where (I_{x_n}) is the spectrum intensity normalized by atomic sensitivity factor (S_i). Solid curves are results of curve fittings to evaluate film thickness (see text). (b) XPS spectra of S 2p levels in octanethiol (C_8S_1) SAM, octanedithiol (C_8S_2) layer, and Au deposited (1.3 ML) octanedithiol layer. (c) Take-off angle dependence of $I(S_{high})/I(S_{low})$ of octanedithiol layer (closed circles), and Au deposited (1.3 ML) one (closed rectangles). Curve is a calculated result assuming the layer structure close to octanethiol SAM.

性散乱を受けやすく, 一方基板の金に結合するメルカプト基の成分はその一部がクラスターの間を抜けて来ることが可能であるためと考えられる.

金蒸着 (1.3 ML) 前後の Au4f と C1s の強度比 ($(I_{Au_n})/(I_{C_n})$) の角度依存性を Fig. 4 に示す. C_8S_1 からなる SAM の場合, 低出射角度での強度比の増加はわずかである. これは Fig. 1 (b) にあるようにほとんどの金が膜を透過してしまうことによると考えられる. 一方 C_8S_2 の場合には STM の結果 (Fig. 2) から期待されるように, 低角度域でクラスターの膜上部での生成に起因するスペクトルの増強が見られる.



(a)



(b)

Fig. 4 Take-off angle dependence of $(I_{Au_n})/(I_{C_n})$ where (I_{x_n}) is the spectrum intensity normalized by atomic sensitivity factor (S_i). (a) C_8S_2 , (b) C_8S_1 . Open rectangles and closed circles denote $(I_{Au_n})/(I_{C_n})$ before and after Au (1.3 ML) deposition, respectively.

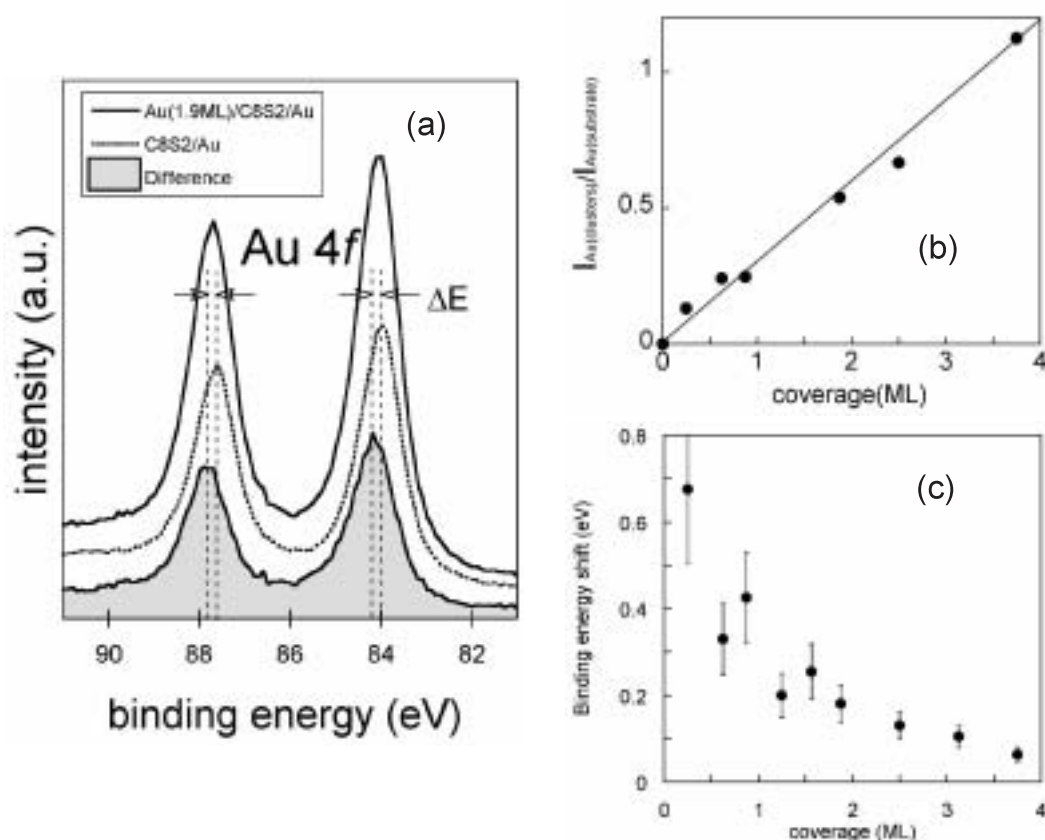


Fig. 5 (a) Au 4f spectra from $C_8S_2/Au(111)$ substrate and Au (1.9ML) deposited one. The gray area is the subtraction of the former from the latter. (b) Dependence of the ratio $I_{Au(clusters)}/I_{Au(substrate)}$ on the amount of Au deposition (coverage). (c) Coverage dependence of Au 4f binding energy shift.

5. Au 4f 束縛エネルギーシフトのクラスターサイズ依存性とトンネル分光

上に示したようにAu 4fの増加分は膜上部に生成したクラスターから生じたものであると考えられる. より詳しく見るためにAu 4fのスペクトルから基板成分を差し引いてみると, Fig.5(a)のように灰色に示すスペクトルが残る. この強度の蒸着量依存性(Fig.5(b))をみると蒸着量に応じて単調に増加しており, この増加分が新たに生成されたクラスターによるものであることを裏付ける. ここでこの増加分のスペクトルをよく見ると, 膜上のクラスター金原子からの寄与が下地基板の金原子と異なる束縛エネルギーをもつことがわかる. この束縛エネルギーは蒸着量を減らしていくに従い, つまりクラスターのサイズを小さくするに従い高エネルギー側へとシフトしていく (Fig.5(c)).

フリーなクラスターのイオン化エネルギーあるいは電子親和力のサイズ依存性の主な原因は古典的なクーロン相互作用である. 電荷 q に帯電した半径 R の導体球は無限遠に対し $q^2/2/4\pi\epsilon R$ のポテンシャル(帯電エネルギー)を持つ. つまり真空中で

この導体球から電子ひとつを取り出し無限遠にもっていくために必要な仕事量は $e^2/2/4\pi\epsilon_0 R$ に仕事関数を加えた量になる. 我々がここで得られたAu 4f 束縛エネルギーシフトのサイズ依存性も主因はそれであると思われるが, 実際には基板に固定されているためそれらの影響を考慮に入れる必要がある.

Fig.5(c)では蒸着量依存性であったが, STMの結果(蒸着量とクラスター密度)と組みあわせることでクラスターのサイズとエネルギーシフトの関係を得ることができる. Fig.6に示すようにクラスターが小さくなるに従いシフトは大きくなるがこれは真空中に置かれた半径 R の導体球を仮定したシフト $e^2/2/4\pi\epsilon_0 R$ に比べるとだいぶ小さい. この原因として考えられるのは, ①クラスターの化学ポテンシャル(フェルミレベル)がグラウンドに落ちている基板より高いため, ②基板や分子膜の影響を受けて帯電エネルギーが小さくなる, の2つである. しかしながらXPSの実験だけではこのようなクラスターに対する基板の影響(つまり固定された事の影響)を知る事はできない.

個々のクラスターの電子状態を探る手立てとしてトンネル分光(STS)がある. 走査トンネル顕微鏡の探針をクラスター上に固定させ電流のバイアス依存性を測る手法である. これによればクラスターが帯電した時のエネルギーの大きさやクラスターの化学ポテンシャルの基板との相対位置等を決定する事ができる. ここでは詳しく述べないで結果のみを示すと[3, 10],

- ①クラスターのサイズが小さくなるほど帯電エネルギーが大きくなる. 同一試料上のクラスターの帯電エネルギーは狭い範囲に分布する.
- ②基板と分子膜の影響(つまり鏡像電荷や膜の高い誘電率)により孤立した場合よりも帯電エネルギーが1/6ほど小さくなる.
- ③各クラスターの化学ポテンシャルの基板に対する位置は一定ではなく, 統計をとると基板の化学ポテンシャルの位置を中心にある幅を持って分布する.
- ④(基板, クラスター間の抵抗値, 静電容量から)帯電した状態の寿命は約50 psecである.

クラスターから電子を奪い無限遠にもっていくためには, 基板が接地されている場合, STSで求まる帯電エネルギーに基板の仕事関数と基板—クラスター間の化学ポテンシャルの差が加わる. 基板—クラスター間の化学ポテンシャルの差は上のSTSの結果③より平均して0であるので, 線幅の原因にはなるがシフトの原因にはならないと考えられる. つまりXPSのシフトは単純に帯電エネルギー(STSの結果②)になる事が期待されるが, Fig. 6に示す通りこれらはほぼ一致する結果が得られている. サイズにある程度の幅を持つことから帯電エネルギーにもある幅を持つ(①)事に加え, 基板とクラスターとの化学ポテンシャルの差にも分布を持つ(③)ことから, 非常に多くのクラスターの情報を含んだXPSのスペクトルにはそれに起因する幅をもつはずである. しかしその幅はXPSの分解能以下であるため観測できていない.

STSからはクラスターと基板との間の抵抗(R)と静電容量(C)の大きさがわかるのでクラスターが帯電した時の寿命($= RC$)を知る事ができる. 我々の試料の場合 $R \sim 100 \text{ M}\Omega$, $C \sim 0.5 \text{ aF}$ 程度であるので約50 psecとなる. もしクラスターが電気伝導性の悪い試料上に置かれた場合, X線を照射された光電子が飛び去った後にできるホール

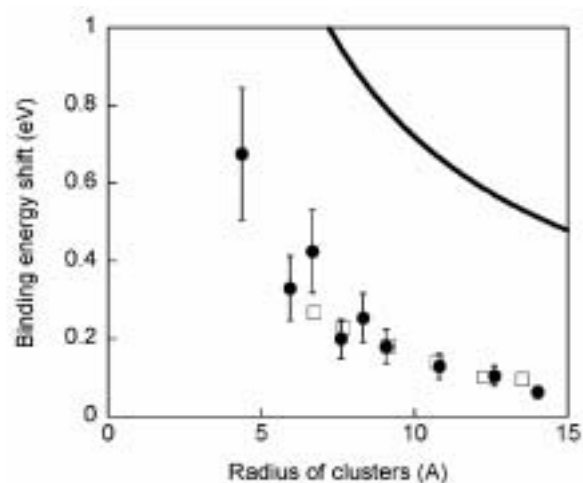


Fig. 6 Cluster size dependence of Au 4f binding energy shift (closed circles). Open squares denote charging energy derived from STS. Solid line is calculated charging energy ($e^2/4\pi\epsilon_0 R$) of spherical conductors with radius R .

命が長くなりホールが基板から供給される電子で埋まる前に新たな光電子が同じクラスターから生じる可能性がある. (つまり第2, 第3イオン化が起こる可能性がある) 一方寿命が極端に短い, つまり良導体の試料上に直接クラスターがのった場合にはひとつの電子はクラスターのみでなく基板も含めた広い範囲で存在することになりクラスターのイオン化という概念が当てはまらなくなる[11]. 約50 psecというのはX線を照射時もほとんどのクラスターが中性であり, 我々の系におけるクラスターからの光電子の生成が第一イオン化過程のみでおきていると考えてよいことを示す.

これまでの議論は帯電効果, すなわち終状態のみを考えたが, 実際には始状態も考慮に入れる必要がある. 我々のようなサイズが数ナノ以下のクラスターの場合には構成する原子のほとんどが表面に存在する上に, メルカプト基との結合によって電荷が大きく移動している可能性がある. STSの結果は純粋に帯電効果の影響を拾い出しているが, これらがXPSの束縛エネルギーのシフトとクラスターサイズの広い範囲で一致するからといって, 始状態の影響が全くないと言う結論にはならない(いろんな要素の間で打ち消しあっている可能性もある)ことに注意する必要がある.

6. まとめ

金クラスター／デチオール膜／Au (111) の示す光電子分光のスペクトルが, どのようなミクロな

構造や電子状態を反映したものなのかを紹介した．XPSとSTM／STSはこの系に対し，その構造や束縛エネルギーシフトについてお互いに矛盾のない結果を示し，また一部は補完しあう．この系のように両分光法が可能な試料であれば，XPSとSTM／STSの組み合わせはナノ構造やその電子状態を知る上で大きな助けとなると考えられる．

我々の結果は1 nm程度の厚さの分子膜であっても4 ML程度の蒸着では束縛エネルギーにシフトを生ずる可能性を示している．XPSにおいて蒸着金属をエネルギーの基準として用いるには十分な注意が必要である．

この研究の一部は文部科学省科学研究費補助金，筑波大学数理物質科学研究科プロジェクト研究の補助によるものです．

参考文献

- [1] W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993) とその中の引用文献.
- [2] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and S. E. Youngquist, Phys. Rev. Lett. **51**, 2310 (1983).
- [3] T. Ohgi and D. Fujita, Phys. Rev. B **66**, 115410 (2002).
- [4] 大木泰造, まてりあ, **43**, 122 (2004).
- [5] T. Ohgi, H. -Y. Sheng, and H. Nejoh, Appl. Surf. Sci. **130**, 919 (1998), や T. Ohgi, H. -Y. Sheng, Z. -C. Dong, H. Nejoh and D. Fujita, Appl. Phys. Lett. **79**, 2453 (2001).
- [6] T. Ohgi, H. -Y. Sheng, Z. -C. Dong and H. Nejoh, Surf. Sci., **442**, 277 (1999).
- [7] T. Ohgi and D. Fujita, Physica E, **18**, 249 (2003)
- [8] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, Surf. Interface Anal., **11**, 57 (1988)
- [9] D. Briggs and M.P. Seah, "Practical Surface Analysis" 2nd ed., vol.1, John Wiley (1990) (邦訳あり)
- [10] T. Ohgi, Y. Sakotsubo, Y. Ootuka and D. Fujita, Appl. Phys. Lett. **84**, 604 (2004).
- [11] H. Hovel, B. Grimm, M. Pollmann and B. Reihl, Phys. Rev. Lett. **81**, 4608 (1998).