

電子分光と第一原理計算による有機-金属界面の 価電子構造の研究

佐藤 博史

1. 序論

近年、金属表面に吸着した機能性有機分子・有機半導体薄膜の電子的振る舞いは基礎科学の観点のみならず、応用研究の観点からも注目されている。有機薄膜太陽電池や有機 EL の開発はその典型であり、有機-金属界面や有機-有機界面での電子構造が電子注入や電荷分離において決定的な役割を果たすことが知られている。また、有機分子を1つの素子に見立てた金属-有機-金属架橋系では、有機-金属間の波動関数の接続が、架橋系全体のコンダクタンスを支配する。しかし、接合界面の構造や局所電子状態については未だ不明な点が多い。

本研究では、2種類の有機-金属系を取り上げた。一つは Pt(111)基板上に吸着したチオフェン誘導体系¹、もう一つは、Au(111)基板上に作製したジベンゾペンタセン薄膜のカリウム原子添加系²である。以下では、Pt(111)-チオフェン誘導体系の概要を述べる。

アルカンジチオールやベンゼンジチオールなど、チオールの S をアンカーとした金属-有機-金属架橋系の単分子電気伝導についての研究が盛んに行われている。しかし、金属電極との接合部、あるいは分子の内部の電子構造にまで踏み込んだ検証は未だ成されていない。また、金属電極の材質の違いによっても伝導度は大きく影響を受ける。例えば Pt 電極による架橋系の場合、Au を用いた場合より約一桁、伝導度が向上するが、その本質的な理由は明らかではない。有機物が金属基板に化学結合すると、分子と基板との間の電荷移動に付随して形成される化学吸着誘起準位 (chemisorption-induced gap state: CIGS) が HOMO-LUMO の間に出現することがある。これは、有機-金属界面での電荷注入障壁に決定的に影響する。更に、CIGS は金属波動関数の分子への延伸を媒介し、金属電極で接続された分子接合系でのトンネル効果(それによる電気伝導)に影響する。しかし、CIGS がπ共役の大きさ、置換基効果、及び吸着構造によってどのように変化するのは明らかではない。そこで本研究では、Pt(111)

基板上的チオフェン(TP), チオフェンチオール(TT), ビチオフェン(BTP), 及びビチオフェンチオール(BTT)の系統立てた吸着系を取り上げた. この系について, 電子分光法による CIGS の直接測定と第一原理計算による理論考察を組み合わせることで, CIGS の起源と空間分布特性を明らかにし, 電気伝導度との関係について考察した. 実験では, 準安定原子電子分光 (metastable atom electron spectroscopy: MAES)³ と紫外光電子分光 (UPS) を相補的に使用することで有機-金属界面の電子状態を観測した. MAES とは $\text{He}^*(2^3\text{S})$ のような準安定原子を固体表面に衝突させ, 脱励起により放出される電子をエネルギー分析する手法である. 準安定原子は並進エネルギーが 0.1 eV 以下と非常に小さく, 固体内部に進入しないので, 表面最外層の電子状態を選択的に観測できる.

2. 実験・計算

実験には超高真空分光装置⁴ (base pressure: 1×10^{-10} Torr) を用いた. Pt(111) 清浄面は, Ar^+ スパッタと電子照射加熱 (900 K) を繰り返し, オージェ電子分光 (AES) と低速電子回折 (LEED) で確認した. 凝縮薄膜は, TP と BTP (純度 99.8% 以上), 及び, 合成して得た TT と BTT を, 55–205 K に冷却した Pt(111) 基板に蒸着して作製した. 薄膜の膜厚は, 金属バンドからの光電子放出シグナルの減衰から, 1 分子層単位 (ML) で見積もった. 化学吸着単分子層は凝縮層を加熱することで得た. 紫外光電子分光 (UPS) スペクトルは He I 共鳴線 ($h\nu = 21.22$ eV), MAES スペクトルは $\text{He}^*(2^3\text{S}, 19.82$ eV) をそれぞれ用いて測定した. 計算は第一原理分子動力学プログラム (Simulation Tool for Atom TEchnology: STATE)⁵ を用いて行った.

3. 結果と考察

Fig. 1 に B3LYP レベルの *ab initio* 計算による, 占有 π MO のエネルギー準位を示す. TP (C_{2v}) と BTP (C_{2h}) は平面構造であり, TT (C_1) と BTT (C_1) は環平面からチオール-H 原子が突き出た非平面構造である.

Fig. 2 に基板温度 55 K で作製した Pt(111) 上の TP 多分子層 (~6 ML) の UPS と MAES スペクトルを示す. 結合エネルギー (E_B) は基板のフェルミ準位 (E_F) を基準とした. 第 1 バンドは $1a_2(\pi_3)$ (HOMO) と $2b_1(\pi_2)$, 第 2 バンドは $6a_1(n_s)$ と $1b_1(\pi_1)$ を含む 5 つの MO に, 第 3 バンドは 3 つの σ MO に帰属される. 対応するバンドが MAES スペクトルでも現れ, $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子がペニングイオン化 (PI) を経て脱励起していることを示している. MAES スペクトルでは 5d バンドは観測されず, Pt 基板に直接結合していない凝縮層は絶縁体的な電子構造である. Fig. 3 に Pt(111) 上 TP 多分子層の温度依存スペクトルを示す. 基板温度を上昇させてゆくと, 150 K で凝縮単分子層 (高被覆) が, 200 K で緩和単分子層 (低被覆) が得られた. これより, 以下の所見が導かれる.

(1) UPS スペクトルでは, TP 由来のバンドが多分子層と単分子層とで E_B にほとんど変化がないことから, TP は Pt(111) 上で弱い化学結合をつくっている.

(2) MAES スペクトルでは, $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子は凝縮単分子層では主に PI を経て脱励起し, TP 由来のバン

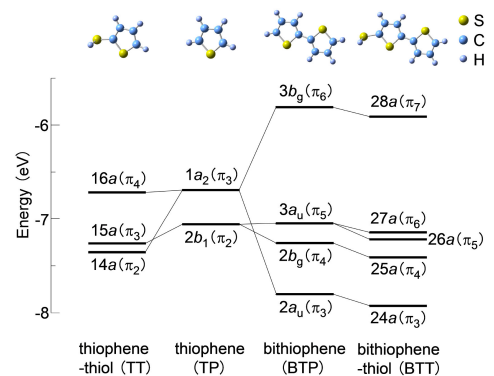


Fig. 1 チオフェン誘導体のエネルギー準位.

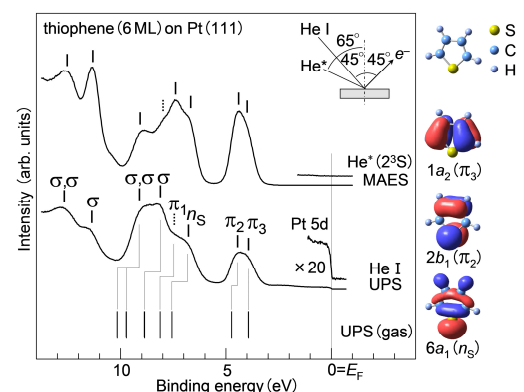


Fig. 2 Pt(111)上チオフェン多分子層 (~6 ML) の UPS 及び MAES スペクトル.

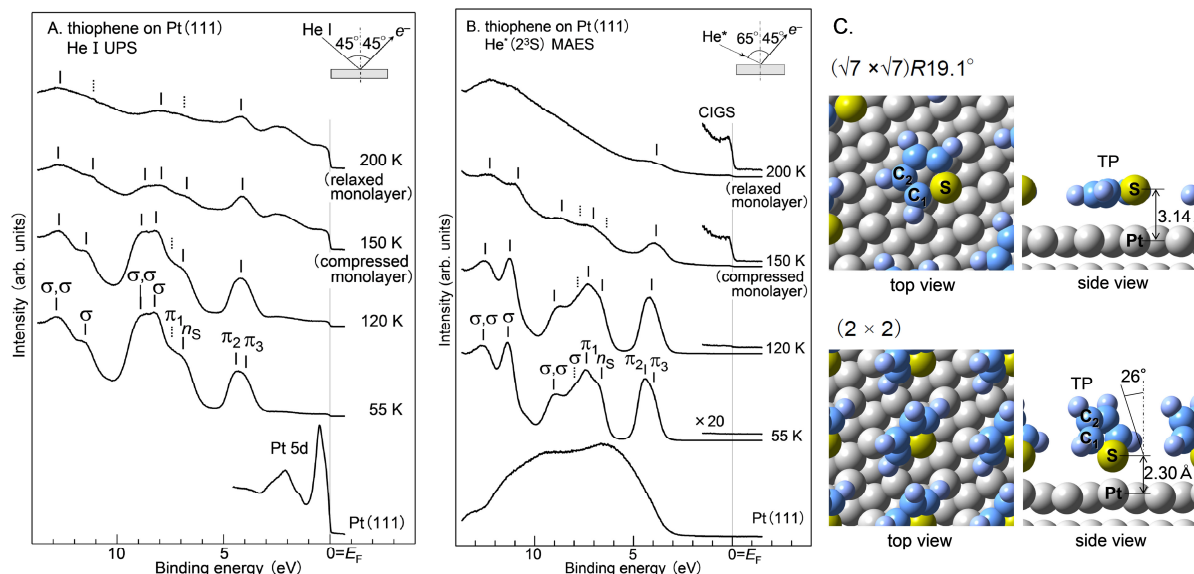


Fig. 3 Pt(111)上チオフェン多分子層と120–200Kに加熱したときの(A)UPS及び(B)MAESスペクトル, (C)第一原理計算による吸着構造.

ドが得られている. 緩和単分子層では, PI過程と共鳴イオン化(RI)+オージェ中和(AN)過程が競争的である. 前者の過程では $E_B \sim 4 \text{ eV}$ に π 由来の弱いバンドが得られ, 後者は基板清浄面のようなブロードな構造である. 分岐比 (I_{PI} / I_{RI}) の違いは分子配向の違いに由来する. つまり, TP は環平面を基板に対してそれぞれ平行, または傾いて結合している.⁶ 平行にした配向では, $\text{He}^*(2^3\text{S})$ 原子は Pt(111) により接近でき, RI + AN を経た脱励起が主体となる.

(3) MAES スペクトルでは, E_F 直下の弱い構造について, 基板清浄面と多分子層で観られないことから, これは TP-Pt(111) 界面に形成された CIGS に対応している. E_F におけるエッジ構造の出現は, 化学吸着種の金属的な性質を示している.

TP-Pt(111) 界面の局所電子構造を議論するため, 緩和, 凝縮単分子層について, それぞれ $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ と (2×2) の被覆層を仮定して DFT 計算を行った. 構造計算より, Fig. 3(C) のように緩和層では基板に対して平行, 凝縮層では傾いた配向となった. 両者とも TP π と Pt 5d とが混成した結果, 同程度の結合性と反結合性の電子構造が形成され, 互いに相殺するため弱い化学吸着を示した. 平行な配向では特に Pt 5d バンドとの混成が大きく, E_F 近傍に CIGS に対応する構造が大きな状態密度(DOS)で出現した.

Fig. 4 に 150 K で作製した Pt(111) 上 TT 層 ($\sim 2 \text{ ML}$) の UPS と MAES スペクトルを示す. 凝縮層を 295 K に加熱して作製した化学吸着層の MAES スペクトルも併せて示す. UPS スペクトルにおいて, 第 1 バンドは $16a(\pi_4)$ (HOMO), $15a(\pi_3)$, 及び $14a(\pi_2)$ の 3 つの π MO に帰属される. 第 2 バンドは $13a(n_{S2})$ や $12a(n_{S1})$ などの 6 つの MO に帰属される. 対応するバンドが MAES でも観測され, PI 過程が支配的である. 化学吸着層のスペクトルの特徴から, 以下に示す所見が導かれる.

(1) TT 由来のバンドが室温以上で明瞭に現れ, また, エネルギーが凝縮層に比べて 0.9–1.0 eV 減少シフトして観測されている. これは, TT が S-H 結合を開裂してチオレートを形成し, S 原子を介して基

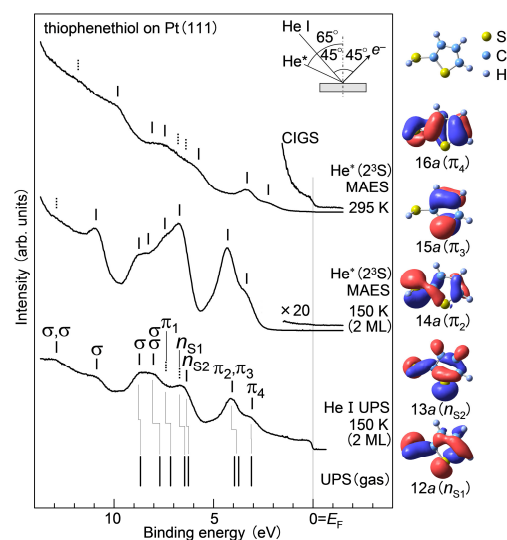


Fig. 4 Pt(111)上チオフェンチオールの上UPS及びMAESスペクトル.

板に結合しているからである。高い分岐比 ($I_{\text{Pt}} / I_{\text{RI}}$) は TT が Pt(111) 上で傾いた配向で並んでいることを示している。

(2) π 由来のバンドのエネルギー分裂 ($\Delta E_{\pi_4-\pi_2}$) は凝縮層と化学吸着層とでほとんど変化がない。つまり、強いチオフェン環 π -S 3p 共役はチオレートの形成後も十分に保存されている。

(3) E_F 直下の弱い構造は、チオフェン-Pt(111) 界面で形成された CIGS に帰属される。エッジ構造の出現はチオレート部分で金属的な性質をもつことを示している。

Fig. 5(A) に Pt(111) 上の飽和状態にある化学吸着種の E_F 近傍についての MAES スペクトルを拡大して示す。各スペクトルの第 1 バンド (斜線部分) はそこに関する π MO の数で強度を規格化した。Fig. 5(B) には Pt(111) 上の TP と TT について、計算による最表面 Pt 層からの距離を横軸にとった E_F における DOS を示す。以下の特徴が推測される。

(1) 横になった TP では、 E_F に観測された CIGS が非常に強調されており、電子密度が分子の外側に大きく染み出している。計算による E_F 近傍の DOS でも、電子密度は TP π と Pt 5d との混成による大きな染み出しがある。従って、横になった状態の TP は、弱い化学吸着にもかかわらず、 E_F における金属波動関数の延伸のよい媒介体である。

(2) 傾いた TP の CIGS はかなり弱い。これは、計算による DOS と一致しており、化学吸着分子での E_F の電子密度は大きく減衰している。つまり、傾いた TP は E_F の金属波動関数の媒介体として劣る。Pt(111) 上の傾いた BTP でも同様に、 E_F で CIGS が大きく抑制されている。

(3) 傾いた配向で Pt(111) 上に強く化学吸着した TT は、チオレートを形成している。 E_F における TT の CIGS は、横になった状態の TP より弱く、傾いた状態の TP より強い。計算による E_F の DOS は Pt 5d-S 3p の強い混成によって幾分大きい。このことから、Pt(111) 上の BTT の場合でも、同様の描像であると思われる。

4. 結論

Pt(111) 上のチオフェン誘導体の凝縮相と化学吸着相における価電子状態について、UPS, MAES 及び第一原理計算を用いて調べた。Pt(111) に対して TP は横の状態 (低被覆) と傾いた状態 (高被覆) で弱い化学吸着をする。TT ではチオレートを形成し、強い化学結合をつくる。 E_F の CIGS の相対強度は TP (横) > TT > TP (傾) の順であり、CIGS の空間的な延伸が有機-金属結合の強さや、吸着構造に依存することを示した。このような金属波動関数の漸近的な特性評価は、機能性有機デバイスへの理解と構築において有益な情報となり得る。

1. H. Sato et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 15412. 2. H. Sato et al., submitted. 3. Y. Harada et al., *Chem. Rev.* 1997, **97**, 1897. 4. M. Aoki et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2007, **156-158**, 383. 5. Y. Morikawa, *Phys. Rev. B*, 1995, **51**, 14802. 6. F. P. Netzer et al., *Surf. Sci.*, 1988, **201**, 257.

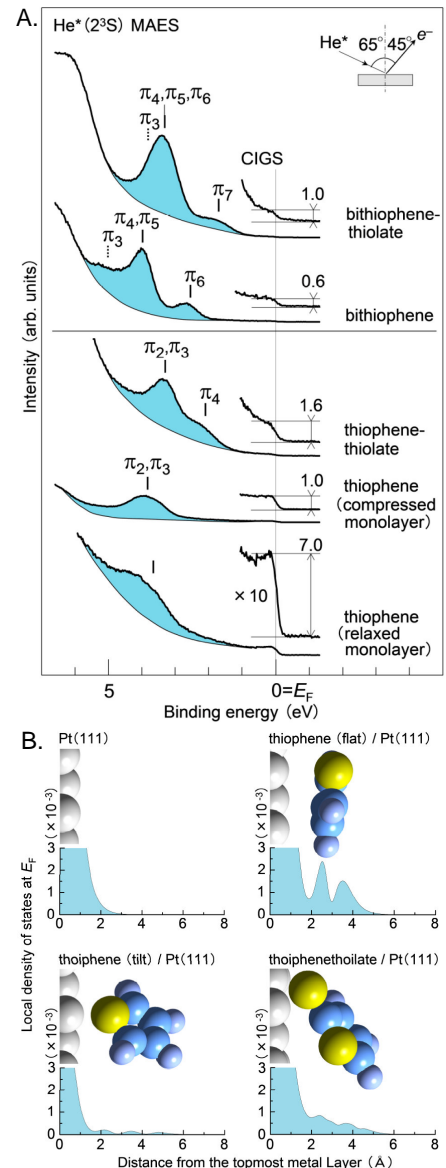


Fig. 5 (A) Pt(111) 上の化学吸着種の MAES スペクトル. (B) 第一原理計算による E_F 上の DOS.