

Pt(111)基板に吸着したチオフェン誘導体の局所電子状態

(横浜国大・工*, 東大院・総合文化**) ○牛山 翔太*, 青木 優**, 佐藤 博史**, 十河 真生**,
首藤 健一*, 増田 茂**

【背景】

オリゴチオフェンは安定した導電性高分子フィルムや有機デバイスの材料として高い関心が寄せられている。有機デバイスの電気伝導特性を理解するためには、電極や分子の個々のエネルギーレベルや状態密度などの電子状態のみならず、有機分子と金属の接合部分における局所的な電子状態に関する情報が不可欠である。そこで本研究では、オリゴチオフェンの骨格分子であるチオフェンとその誘導体を取り上げ、それらと Pt(111)基板との界面の価電子状態を準安定原子電子分光(MAES)と紫外光電子分光(UPS)により調べた。MAES では、表面最外層の価電子状態を選択的に得ることができる[1]。

【実験】

実験は超高真空($\sim 10^{-8}$ Pa)電子分光装置[2]を用いて行った。Pt(111)基板は加熱(~ 900 K)と Ar⁺スパッタリングを繰り返すことで清浄化し、オージェ電子分光と低速電子回折で評価した。バリアブルリークバルブで試料分子を導入し、クライオスタットで冷却した基板上に分子を吸着させて多分子層や単分子層を作製した。

MAES の励起源には He*(2³S)準安定励起原子を用いた。

【結果と考察】

チオフェン/ Pt(111)系の MAES スペクトルを図1に示す。55 Kに冷却した Pt(111)基板上にチオフェンを曝露して多分子層(約6層)を作製した。観測されたバンドは気相のものとよく対応し、低結合エネルギー側から π 、Sの非結合性(n_s)、 σ 軌道に帰属される。フェルミ準位(E_F)直下に構造がないので、基板と直接結合していない分子は絶縁体的な電子構造をとることがわかる。多分子層を昇温すると、個々のバンドが低結合エネルギー側にシフトする(対応するUPSでは Pt 5d バンドの強度が減少する)。これは、物理吸着分子が基板から脱離し、膜厚が薄くなることに対応す

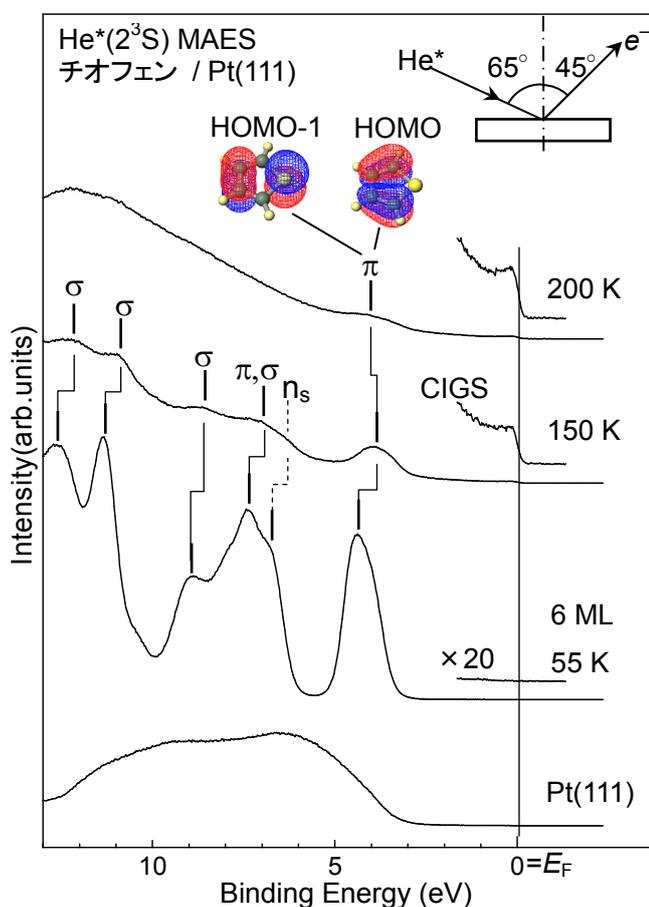


図1. チオフェン/Pt(111)の MAES

る。従来の研究によると[3]、多分子層を 150 K、200 K まで昇温すると、それぞれ高被覆率、低被覆率の単分子層が形成する。いずれの場合もスペクトルにおいて E_F 直下に弱い構造が観測される。これは多分子層や Pt(111) 基板では観測されない構造であるため、有機-金属の結合によってできた化学吸着誘起準位(Chemisorption-induced gap state : CIGS)に帰属される。化学吸着したチオフェンは基板との結合により金属的な電子構造をとることがわかる。しかし、両単分子層におけるスペクトル形状は大きく異なり、分子配向が違うことが明らかになった。すなわち、高被覆単分子層では、チオフェン分子は傾いた配向をとるため、 He^* はペニングイオン化で脱励起する。また、 n_s バンドが弱いことから、分子は S 原子を基板に向けた配向をとることがわかる。低被覆単分子層では分子面が基板に平行な配向をとるため共鳴イオン化+オージェ中和過程が支配的となる。その中で、HOMO(π)バンドのみペニングイオン化過程による構造が観測され、高被覆単分子層からわずかに高結合エネルギー側にシフトしている。これは基板に平行な配向をとることで Pt 5d-チオフェン π 軌道の相互作用が強まり、電子分布が大きく変化することを示す。

175 K に冷却した基板上にビチオフェンを曝露して製作した多分子層(約 4 層)とそれを 225 K まで昇温して得られた単分子層の MAES スペクトルを図 2 に示す。0-6 eV に観測されるバンドは、チオフェン HOMO の結合性(π_3)、反結合性(π_6)と、チオフェン HOMO-1 の結合性(π_4)、反結合性(π_5) π 軌道由来のものに帰属される。チオフェン/Pt(111)系と比較すると、特徴は以下の通りである。

- ①チオフェン/Pt(111)吸着系と同様に、多分子層の物理吸着分子は絶縁体的な電子構造をとり、単分子層の化学吸着分子は E_F 直下に CIGS を形成し、金属的な電子構造をとる。
- ②多分子層で観測された π_3 バンドが単分子層ではほとんど観測されない。これは、Pt(111)と分子の化学結合により π_3 軌道が大きく変化したことによるものと考えられる。
- ③チオフェン(高被覆)とビチオフェンの単分子層スペクトルを規格化すると、それぞれの CIGS からの放出電子強度は約 3 : 1 である。C_nH_{2n+1}SH/Pt(111)[4]系において CIGS は Pt-S 間の結合部位に局在することが明らかにされており、本研究においても有機-金属界面に局在すると考えられる。

発表では、DFT 計算による第一原理計算結果からの考察も述べる。

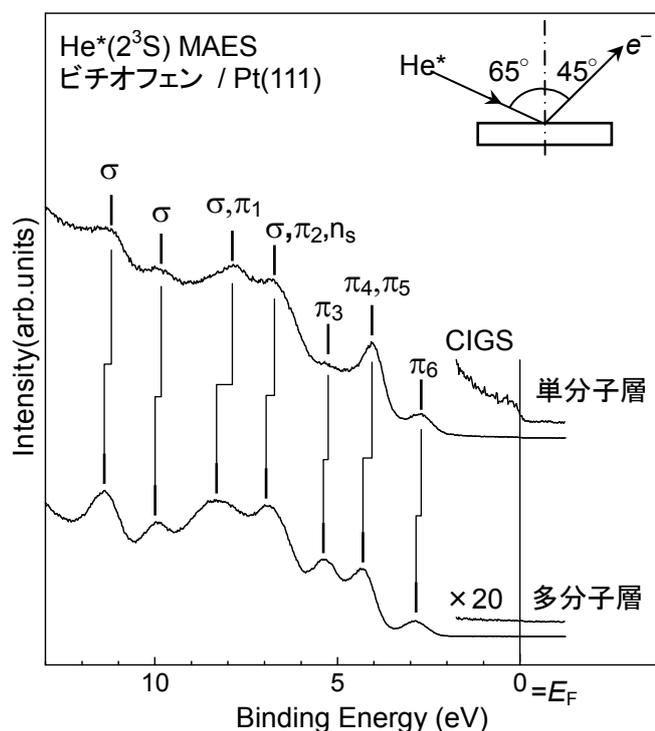


図 2. ビチオフェン/Pt(111)の MAES

References

- [1] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [2] M. Aoki, Y. Koide, S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).
- [3] J. Stohr, J.L. Gland, E.B. Kollin, R.J. Koestner, A.L. Johnson, E.L. Muettterties, F. Sette, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2161 (1984).
- [4] S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki and Y. Morikawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 32 (2007).