

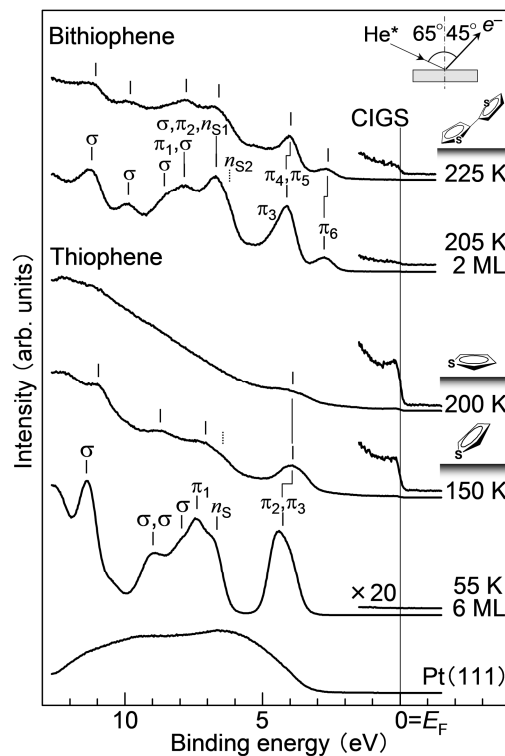
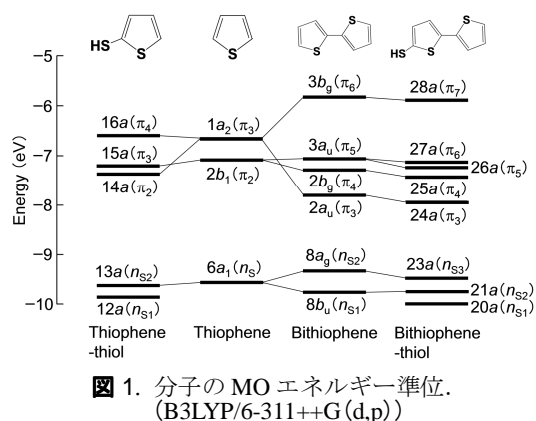
チオフェン誘導体-Pt(111)接合系における化学吸着誘起準位

(東大院・総合文化^a, 横浜国大・工^b, 阪大・工^c) ○佐藤博史^a, 青木優^a, 牛山翔太^b,
菅原正^a, 増田茂^a, 首藤健一^b, 柳澤将^c, 森川良忠^c

【序】分子デバイスの実現に向けて機能性有機分子-金属界面の電子構造や電荷輸送に関する研究が盛んに行われている。特に、金属-薄膜系の電荷注入障壁や、金属-分子-金属接合系の電気伝導特性などでは、界面の電子構造が本質的な役割を果たす。本研究では、Thiophene とこれを基本骨格にもつ Bithiophene, SH 基をもつ Thiophenethiol, Bithiophenethiol を取り上げ、準安定原子電子分光(MAES)^{*1}, 紫外光電子分光(UPS), 第一原理計算による電子状態の解析を行った。Pt(111) 基板上的多分子層及び単分子層について、結合状態や分子配向を明らかにすると共に、フェルミ準位(E_F) 付近に誘起される化学吸着誘起準位(CIGS)について直接的な観測を行い、系統立てた考察を行った。

【実験・計算】UPS と MAES の測定は超高真空($\sim 10^{-8}$ Pa) 電子分光装置^{*2} を用いて行った。Pt(111) 基板は Ar^+ スパッタと加熱(~ 900 K) を繰り返すことで清浄化した。また、密度汎関数法による第一原理計算シミュレーションは STATE^{*3} プログラムを用いて行った。

【結果と考察】**図 1** に各孤立分子でのエネルギー準位を示す。Thiophene, Bithiophene / Pt(111) 系の MAES 測定結果を**図 2** に示す。Thiophene について、基板温度 55 K で作製した多分子層(6ML) では孤立分子の分子軌道(MO)に良く対応する価電子バンドが観測された。第一バンドは $1a_2(\pi_3)$ 軌道(HOMO)であり、S 上に節面をもつ。 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状態をとる。多分子層を昇温すると、物理吸着分子が脱離し、高被覆率(150 K), 低被覆率(200K)の単分子層を形成する^{*4}。これらの特徴は以下の通りである。i) Thiophene 由来のバンドは多分子層から単分子層へ変化しても束縛エネルギー(E_B)は大きく変化しないので、Pt(111) 上の Thiophene は弱く化学吸着する。ii) 高被覆率単分子層では $He^*(2^3S)$ 原子はペニングイオン化(PI)を経て脱励起している。一方、低被覆率単分子層では PI 過程が強く抑制されオージェ中和(AN) + 共鳴イオン化(RI)が支配的である。この分岐比(Γ_{PI}/Γ_{RI})の違いは単分子層での分子配向の違いに依存している。つまり、高被覆率では S を基板側へ向けて傾いた配向に由来する PI 過程が、低被覆率では分子面が基板に対して平行となり、 $He^*(2^3S)$ 原子の基板への接近に起因する



RI 過程が有利である. iii) 両単分子層とも E_F 直下に CIGS に基づく構造が新たに観測されるため, 化学吸着した分子は金属的な電子構造をとる.

一方, Bithiophene について, 基板温度 205 K で作製した多分子層 (2 ML) でも Bithiophene 孤立分子 MO に良く対応する. また E_F 直下に構造が無いことから物理吸着分子は絶縁体的な電子状態である. 多分子層を 225 K へ昇温すると, 単分子層を形成する. 多分子層と比べて E_B は殆ど変化せず, Thiophene 同様に弱く化学吸着している. また, PI 過程が支配的であり, n_S 由来のバンド構造も保存されていることから, 分子は片方の環を真空側へ向け傾いた吸着構造をとることが解る. この様な $He^*(2^3S)$ 原子の基板への接近を困難にする嵩高い分子配向においても, E_F 直下には CIGS が観測されるが, その強度は Thiophene の場合より弱い.

次に Thiophenethiol, Bithiophenethiol / Pt(111) 系の MAES 測定結果を図 3 に示す. Thiophenethiol は 150 K で多分子層 (2 ML) が形成された. エネルギー分裂 ($\Delta E_{\pi_4-\pi_3}=1.0$ eV) は Thiophene ($\Delta E_{\pi_3-\pi_2}\sim 0.4$ eV) と比較して大きいことから, Thiophene π_3 -thiol S 3p は強く混成している. 295 K で物理吸着分子の脱離により化学吸着分子による単分子層となる. 特徴を以下に示す. i) Thiophene の場合とは異なり, 多分子層から低 E_B へのシフト (0.9–1.0 eV) が観測される. これは基板と強い thiolate 結合をしていることに対応する. また, PI 過程が支配的であり, Thiophene 環を真空側へ向けた吸着構造である. ii) HOMO と HOMO-1 のエネルギー間隔 ($\Delta E_{\pi_4-\pi_3}$) が多分子層と比べて殆ど変わらないことから, 強い Thiophene 環 π -S 3p 共役系は thiolate-Pt(111) 結合形成後も保存されている. iii) E_F 直下に構造が観測されており, thiolate-Pt(111) 界面における CIGS の存在を示している. 明確な Fermi edge 構造からも分子が金属的な電子状態をもっているといえる.

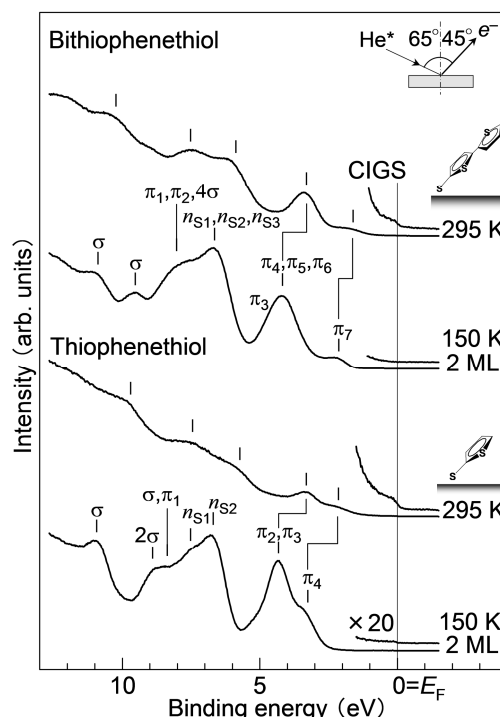


図 3. Thiophenethiol, Bithiophenethiol / Pt(111) の MAES スペクトル.

Bithiophenethiol でも 150 K で多分子層, 295 K で単分子層が観測された. Thiophenethiol と同様の描像が示された. 加えて, Thiophene 構造を 2 つもつ Bithiophene 構造の真空方向への大きな張り出しに由来する強い PI バンドが観測された.

上記の 4 種の系についてのまとめは以下の通りである.

- ① thiolate 結合の有無に関わらず, 有機-金属界面で CIGS が形成される.
- ② 強い化学吸着系では分子由来のバンドが低 E_B 側へシフトする. thiolate 結合を形成する場合はいずれも顕著であり, これは正孔の電荷注入障壁を大きく低下させることを示す.
- ③ 孤立系分子の MO が保存される傾向にある. Benzenethiol / Pt(111) 接合系では, 孤立分子の MO に由来する π 電子構造に著しい変化が観測され^{*5}, π 共役系内に S をもつ本系は, これとは対照的な描像である.

発表では第一原理計算の結果も踏まえてより詳細を報告する.

*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 Y. Morikawa, *Phys. Rev. B* **51**, 14802 (1995).

*4 J. Stohr et al. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2161 (1984).

*5 S. Masuda et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 10914 (2010).