

基板吸着による π 共役系有機分子の擬金属化現象の解明(岩手大工¹, 千葉大院融合²)○細貝拓也¹, 米澤恵一朗², 加藤賢悟², 牧野凜太郎², J. Yang²,
K.R. Koswattage², 上野信雄², 解良聡²

【序】 この10数年、金属表面と π 共役系有機分子の界面に現れる特異な電子準位(界面準位)は、吸着分子を『擬金属化』するだけでなく、各種の有機デバイスの電気特性を飛躍的に向上するなど、基礎・応用ともに大きな注目を集めてきた[1, 2]。その界面準位の起源として、金属基板から吸着分子の最低空軌道(LUMO)への電荷移動が提案されている[3]。これは、Fig. 1(a)に示すような吸着分子の電子親和力(EA)が金属基板の仕事関数(W)より大きい場合($EA > W$)、エネルギーレベル差に基づく自発的な電荷移動プロセスとして理解することができる一方、Fig. 1(b)のような $EA < W$ の系においても界面準位は度々発見されることが長年の謎にあった[3]。

近年に我々とドイツの国際グループは、 $EA < W$ の系における界面電荷移動を合理的に説明するために、基板との相互作用による分子の π 共役系の拡張現象を提案した[4]。本発表では、この金属/分子界面の物性を制御する新しい概念を紹介するとともに、その発現条件となる分子の化学構造や分子-基板間相互作用の影響などについても報告する。

【実験】 有機試料はペンタセン誘導体(PEN)と3種類のペンタセン誘導体(PFP, P2O, P4O) (Fig. 2)、基板はAuとAg、Cuの単結晶(111)表面をそれぞれ適宜組み合わせて用いた。全ての有機薄膜の作製は真空蒸着法、単結晶試料の調整はArスパッタリングとアニーリング(ca. 673 K)の繰り返しでそれぞれ行った。基板の清浄面の確認には低速電子線回折およびX線/紫外光電子スペクトル法(XPS/UPS)を用いた。実験は3箇所の放射光施設(ESRF (Grenoble), BESSY (Berlin), UVSOR (岡崎市))で行い、界面電子構造をXPS/UPS、分子の吸着構造を垂直入射X線定在波法(XSW)によって評価した。また分散力を考慮した密度汎関数法を用いて、分子の吸着構造および界面電子構造の理論計算を行った。実験内容および理論の詳細は文献[4]を参照されたい。

【結果と考察】 Table IにPEN, PFP, P2O, P4O単分子膜と各貴金属基板(111)界面における電荷移動の有無と分子の吸着距離(括弧内に記載)の結果を示す。界面準位の有無はUPSを用いて確認

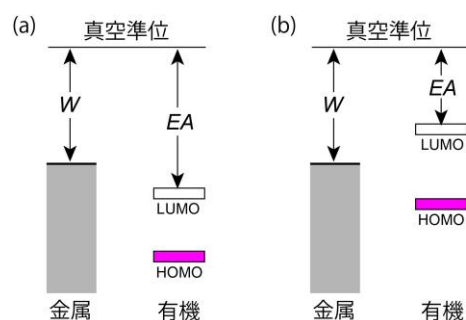


Fig. 1 Schematic comparison of two energy level alignment between organic adsorbate and metal: (a) $EA > W$, (b) $EA < W$. For both cases charges can be transferred to LUMO from the metal, as experimental observations.

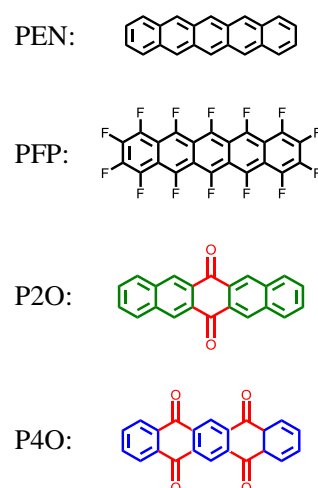


Fig. 2 Chemical structures of the respective molecules.

した。電荷移動由来による界面準位は P2O/Cu(111)、P4O/Ag(111)および P4O/Cu(111)上の系でのみ観測された。それらの界面準位が観測された系では、分子の吸着距離は PEN/Cu(111)を除いていずれも特徴的に小さく(2.69 Å 以下)、基板原子と C 原子の原子半径の和より小さいものであった。さらに界面準位が見られた系では、P2O (または P4O) の置換基である二つ (または四つ) の O 原子が主骨格の C 原子より基板表面に近づいていることが分かり、XPS から O 原子と基板との化学結合を示唆する内殻準位のシフトが観測された。以上の結果は、理論計算において良く再現された[4]。

理論計算で得られた吸着状態における P2O と P4O の立体構造の LUMO の空間分布を調べたところ、本来 C=O 結合によって切れていた主骨格の π 共役系が PEN と PFP のように主骨格全体に渡って分布していることが分かった (Fig. 3)。そこで、分子内の原子間結合距離を調べたところ、P2O と P4O は吸着によって-C=O の二重結合部位の距離が大きくなり、代わりに近傍の C-C 結合部分の距離が小さくなっていることが見出された。すなわち、O 原子が基板との化学結合によって C 原子との結合距離を大きくすることで、O 原子によって分断されていた芳香族連結部分の π 共役系が復元され、PEN や PFP のような主骨格全体に渡るような共役系が実現されていることが理解される。

Table I Observation of charge-transfer state and adsorption distance (unit: Å).

	PEN	P2O	PFP	P4O
Au(111)		No (3.18)		No (3.35)
Ag(111)	No (3.12)	No (3.19)	No (3.16)	Yes (2.69)
Cu(111)	No (2.34)	Yes (2.34)	No (2.98)	Yes (2.25)

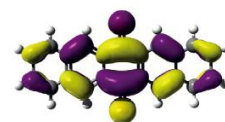


Fig. 3 LUMO of P2O after adsorption

今回の研究によって得られた、 $EA < W$ の系における界面準位の形成メカニズムを以下に説明する[4]。(1) まず通常、有機分子が金属表面に吸着するとプッシュバック効果 (パウリ反発) [5]によって界面電気二重層が発生し、吸着分子の電子準位はエネルギー的に深くシフトするとともに基板との相互作用によって線幅の広がりが起こる。(2) この時、LUMO 準位の裾部分に通常 UPS では検出困難な数の電子が基板から移ることで、フェルミ準位の (準) ピン止めが起こる (PEN と PFP のそれぞれの電子準位接続はこれに対応する)。(3) さらに、P2O と P4O では基板との化学的な相互作用によって、 π 共役系が PEN や PFP と同様な主骨格全体に渡って広がる (共鳴効果)。(4) これによって LUMO が安定化してエネルギー的に再度深くなることで $EA > W$ の関係が実現し、基板から分子の LUMO への更なる電荷移動が起こる (占有状態密度領域の増加 / 界面準位の発現)。PEN および PFP で共鳴効果が起こらないのは、それらの分子の π 共役がすでに主骨格全体に渡っており、基板との相互作用による分子軌道の変化は十分小さいためと考えられる。

発表では以上の π 共役系の拡張現象とともに分子内ヘテロ原子の役割、分子-基板間相互作用の効果、などについて検討した結果も合わせて紹介する。

【参考文献】 [1] H. Ishii, et al., Adv. Mater. 11(1999)605. [2] T. Matsushima, et al., Org. Electronics 12 (2011) 520. [3] S. Duhm, et al., J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 21069. [4] G. Heimel, et al., Nature Chem. 5 (2013) 187. [5] G. Witte, et al., Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 263502.