

論文題目：

# 準安定原子電子分光による 有機 - 金属界面の局所電子状態の観測

氏名：十河真生

## 1. 序論

近年、金属表面に吸着した有機分子の振る舞いは基礎科学としての興味だけでなく、応用的な観点からも注目されている<sup>1</sup>。一つは有機薄膜太陽電池や有機 EL への応用であり、有機 - 金属界面や有機 - 有機界面での電子構造がデバイスの電気特性を決定付ける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 - 有機分子 - 金属架橋系の研究も盛んに行われている。このような分子架橋系の電気特性も有機 - 金属間相互作用が極めて重要な役割を果たす。しかし、このような有機 - 金属界面や有機 - 有機界面の構造や電子状態については未だ不明な点が数多く残されているのが現状である。

本研究では、準安定原子電子分光 (MAES: metastable atom electron spectroscopy)<sup>2</sup>をいくつかの有機 - 金属系に適用し、その界面での電子状態を明らかにすることを目的とした。MAES とは  $\text{He}^*(2^3\text{S})$  のような長寿命の希ガスの励起した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。準安定原子は一般に並進エネルギーが 0.1 eV 以下と非常に小さいため固体内部に進入せず、表面最外層の原子とのみ相互作用する。このため、MAES では表面最外層の電子状態を選択的に調べることができる。本研究では、3 つの有機 - 金属系を取り上げた。一つは Pt(111)上に吸着した  $\text{C}_{60}$  分子、二つめは K 原子と  $\text{C}_6\text{H}_6$  分子系の相互作用系、そして、Au 多結晶基板上の 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP) 薄膜である。また、これらに加えて Au(111)清浄面における  $\text{He}^*$  脱励起過程の研究も行った。Pt(111)- $\text{C}_{60}$  系においては森川ら (阪大) との共同研究で密度汎関数法による第一原理計算も行い、実験と理論を組み合わせ考察した。

以下では、Pt(111)-C<sub>60</sub> 系の概要を述べる．金属電極に接合した C<sub>60</sub> 分子や金属表面に配列した C<sub>60</sub> 薄膜は，巨大な分子と金属の相互作用の基礎的理解のみならず，分子デバイスへの応用からも大きな注目を集めている．例えば，Au-C<sub>60</sub>-Au 系のような金属電極に架橋された C<sub>60</sub> 分子の電荷輸送特性は広く研究されている<sup>3</sup>．ごく最近，Pt-C<sub>60</sub>-Pt 架橋系は著しく高いコンダクタンス [  $0.8 G_0$  ( $G_0=2e^2/h$ ) ] を示すことが明らかにされた．これは Landauer 極限において透過効率が ~80% に達することを示す．本研究では，電荷輸送現象に直接影響を及ぼすと考えられる Pt(111)-C<sub>60</sub> 界面の局所電子状態（とりわけフェルミ準位近傍の界面電子状態）について調べた．電子分光実験と理論計算を組み合わせた解析により，Pt 5d と C<sub>60</sub> π軌道が強く混成し，フェルミ準位近傍に金属的な電子状態が誘起されることが分かった．この金属的な状態は吸着 C<sub>60</sub> 分子全体にわたって分布し，輸送過程における共鳴トンネリングを引き起こすことも明らかとなった．

## 2. 実験

Figure 1 に実験に用いた超高真空分光装置<sup>4</sup> ( base pressure:  $1 \times 10^{-10}$  Torr ) を示した．Pt(111)清浄面は Ar<sup>+</sup>スパッタリングと電子照射加熱を繰り返すことで作製し，オージェ電子分光 ( AES ) と低速電子回折 ( LEED ) で確認した．C<sub>60</sub>凝集層は真空中で高純度の C<sub>60</sub>粉末 ( 純度 99.9 % ) を 300 K の基板に蒸着させることで作製した．膜厚は水晶振動子を用いて制御し，単分子層 ( ML ) 単位で見積もった．C<sub>60</sub>単分子層は凝集層を 600 K に加熱することで作製し，LEED で  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13.9^\circ$ 構造を取ることを確認した．

計算は第一原理分子動力学プログラム”STATE” ( Simulation Tool for Atom Technology )<sup>5</sup>を用いて行った．密度汎関数法に基づき，交換相関エネルギーには一般化密度勾配近似 ( GGA ) を用いている．Pt(111)表面は 3 原子層のスラブを用いてモデル化し，三次元方向に周期境界条件を課した．C<sub>60</sub>は  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  構造を取ると仮定した．

## 3. 結果と考察

Figure 2 (a)に Pt(111)上の C<sub>60</sub>単分子層と多分子層の紫外光電子分光 ( UPS ) スペクトルを示す．横軸はフェルミ準位を基準とした結合エネルギーを表す．多分子層 ( 70 ML ) のスペクトルでは，2.2 , 3.5 , 5.7 eV に C<sub>60</sub>分子軌道 ( MO ) 由来のバンド A-C が観測されている．これらのバンドは，

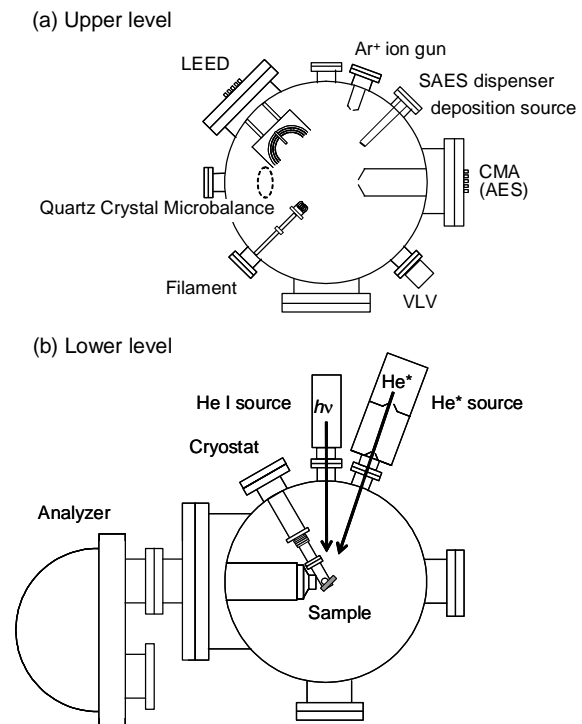


Figure 1. Schematic view of the experimental apparatus. (a) Upper level. (b) Lower level.

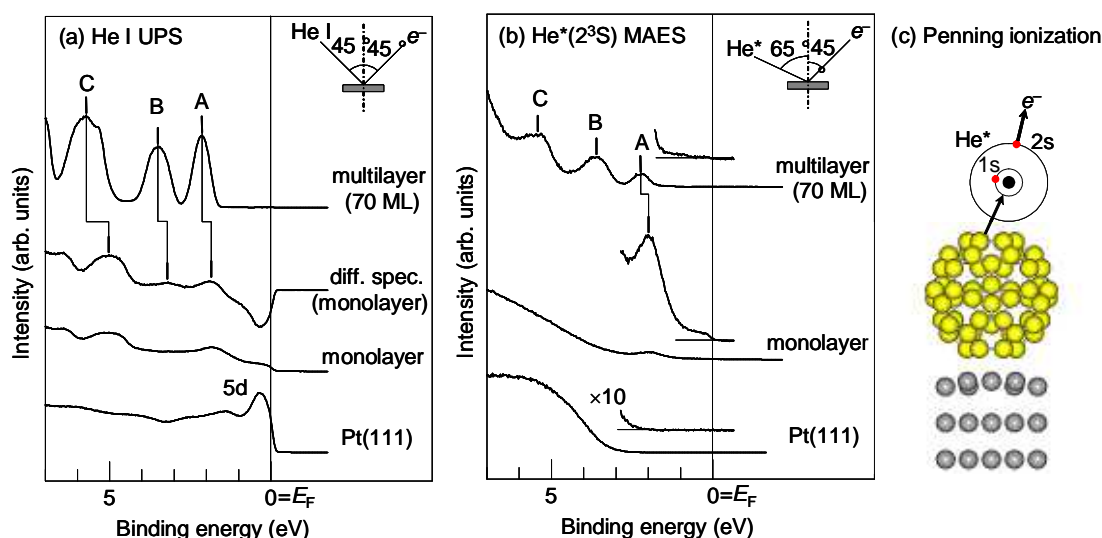


Figure 2. (a) He I UPS spectra of  $C_{60}/Pt(111)$  at room temperature. (b) The corresponding  $He^*(2^3S)$  MAES spectra. (c) Schematic of the Penning ionization on the  $C_{60}$  overlayer.

それぞれ  $h_u$  (HOMO),  $h_g+g_g$ ,  $g_u+t_{2u}$  に帰属することができる<sup>6</sup>. 単分子層の差スペクトルにおいても, 1.9, 3.2, 5.1 eV に  $C_{60}$  MO 由来のバンドが観測され,  $C_{60}$  分子は Pt(111) 上で分解や重合することなく, 分子状で存在することがわかる.

Figure 2 (b) に UPS に対応する MAES スペクトルを示す. MAES スペクトルは UPS スペクトルと大きく異なっており, その特徴は以下のようにまとめられる.

- (1) 多分子層では, ペニングイオン化 (PI) 過程が支配的であり, UPS の A-C に対応するバンドが 2.2, 3.5, 5.7 eV に観測され, フェルミ準位近傍に状態がないことから, 基板と直接結合しない  $C_{60}$  分子は絶縁体的 (もしくは半導体的) 電子構造をもつことがわかる.
- (2) 単分子層では, 共鳴イオン化 (RI) とオージェ中和 (AN) が支配的に起こり, PI は競争的過程として部分的に起こる. Figure 2 (c) の  $C_{60}$  単分子における PI 過程の概略図に示すように,  $C_{60}$  分子最上層の電子状態が脱励起に関与する. PI は HOMO 由来のバンドとフェルミ準位近傍に化学吸着誘起状態による弱い構造を与える. これは, HOMO 由来の状態と化学吸着誘起状態が真空側に大きく張り出し, その結果として  $He^*$  と優先的に相互作用していることを示す. さらに, 後者がフェルミ端構造をとることから基板と直接結合した  $C_{60}$  分子は金属的な電子構造を持つ.

Figure 3 に Pt(111)- $C_{60}$  系の理論計算結果の一例を示す. 右側は Pt 基板上における  $C_{60}$  分子の模式図である. 全エネルギー計算によると,  $C_{60}$  分子は Pt(111) における follow site に六員環を向けて吸着した構造が最安定であった. このとき,  $C_{60}$   $\pi$ -Pt 5d 間の混成により共有結合を形成する. さらに各分子軌道の状態密度の計算から, LUMO 由来の状態が主に結合に寄与していることがわかった. 左側には, 右側の模式図に示すように基板原子下から  $C_{60}$  分子上を 9 層 (L1~L9) に分割し, その各層ごとの状態密度を計算した結果を示す.  $C_{60}$  を含む L2-L7 では, 離散的な  $C_{60}$  MO 由来の状態が Pt 5d バンドと強く混じることでブロードになっている. 分子内で見られる 3 つのピーク (L5 では, -0.9, -2.1, -4 eV に見られる) の UPS スペクトル [ Figure 2 (a) ] で観測された A-C バンドに対応する. 次にフェルミ準位近傍に注目すると, 状態密度が Pt 基板から  $C_{60}$  に向かい減少していくことが,  $C_{60}$  の最外層の C (L7) においてもまだ存在していることがわかる. 言い換えれば,

Pt(111)上で  $C_{60}$  分子は全体として金属的な性質を持っていると言える。この特徴は Alkanethiolate<sup>7</sup>の炭素鎖や Benzenethiolate<sup>8</sup>のフェニル基が Pt(111)上で絶縁的になることと対照的である。このため、金属表面の外部に浸み出した波動関数の漸近的な振る舞いは電荷輸送特性に決定的な役割を果たす。 $C_{60}$ の境界領域(L8, L9)では、 $-1.4$  eV 付近の HOMO 由来の状態密度がその他の占有軌道に比べて高いことがわかる。これは MAES で見られた特徴と非常に似ている。

最後に、金属電極間に架橋された  $C_{60}$  分子の局所電子状態と輸送特性の関係について述べる。Landauer

equation によると、分子架橋系におけるコンダクタンスは金属電極間の波動関数の空間的な重なりにより決定される。本研究では、フェルミ準位における波動関数が、Pt 5d と  $C_{60}$   $\pi$ 軌道の強い混成により、Pt 基板から  $C_{60}$  分子内で(分子外部でも)十分に広がりを持っていることを示した。このような金属の波動関数の広がりには2個の Pt 電極間の挟まれた  $C_{60}$  分子においても期待される。これが Pt- $C_{60}$ -Pt において共鳴トンネリングを介して非常に高いコンダクタンス ( $0.8 G_0$ ) を引き出すと考えられる。

#### 4. 結論

MAES と第一原理計算を用いて Pt(111)上の  $C_{60}$  の局所電子状態の存在を明らかにした。 $C_{60}$ -Pt(111)間での共有結合の形成により Pt 5d- $C_{60}$   $\pi$ 混成状態がフェルミ準位直下に出現し、分子全体に分布していることがわかった。われわれの結果は、Pt(111)に結合した  $C_{60}$  分子が電荷輸送における透過関数を決定付ける金属の波動関数の優れた橋渡し役となることを示している。

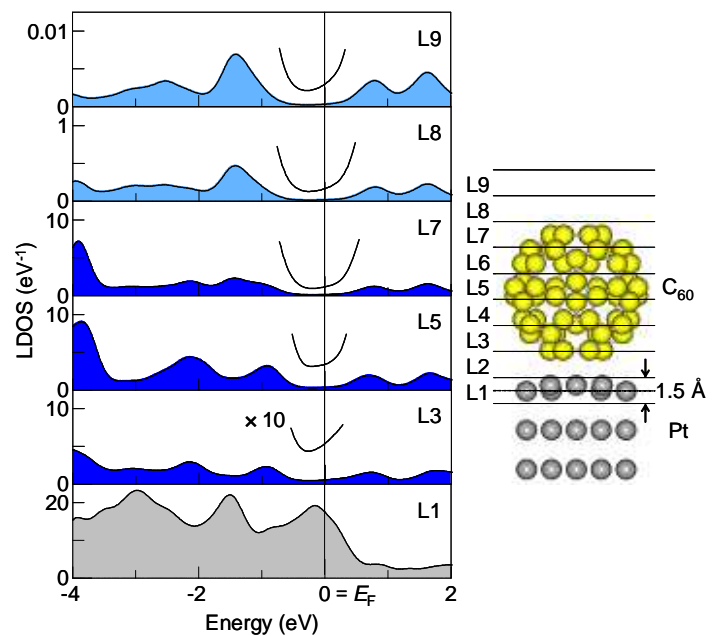


Figure 3. LDOS for the  $C_{60}$  monolayer/Pt(111) DFT calculation

<sup>1</sup> H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, Adv. Mater. 11 (1999) 605.

<sup>2</sup> Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, Chem. Rev. 97 (1997) 1897.

<sup>3</sup> M. Kiguchia and K. Murakoshi, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 8140.

<sup>4</sup> M. Aoki, Y. Koide, and S. Masuda, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 156-158 (2007) 383..

<sup>5</sup> Y. Morikawa, Phys. Rev. B 51 (1995) 14802.

<sup>6</sup> J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler, and R. E. Smalley, Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 1741.

<sup>7</sup> S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, and Y. Morikawa, J. Phys. Chem. C, 111 (2007) 11747.

<sup>8</sup> S. Masuda, T. Kamada, K. Sasaki, M. Aoki, and Y. Morikawa, to be published.