

## オリゴチオフェン誘導体からなる自己組織化単分子膜の 2 光子光電子分光

(阪大院・理<sup>1</sup>、阪大産研<sup>2</sup>) 桐山貴旭<sup>1</sup>、村上吉成<sup>1</sup>、斎藤理世<sup>1</sup>、寺脇理恵<sup>1</sup>、家裕隆<sup>2</sup>、  
安蘇芳雄<sup>2</sup>、上羽貴大<sup>1</sup>、山田剛司<sup>1</sup>、加藤浩之<sup>1</sup>、宗像利明<sup>1</sup>

## Two-photon photoemission spectroscopy for self-assembled monolayer of oligothiophene derivative

(Graduate school of Science, Osaka University<sup>1</sup>, I.S.I.R., Osaka University<sup>2</sup>) Y. Kiriya<sup>1</sup>, Y. Murakami<sup>1</sup>,  
R. Saitoh<sup>1</sup>, R. Terawaki<sup>1</sup>, Y. Ie<sup>2</sup>, Y. Aso<sup>2</sup>, T. Ueba<sup>1</sup>, T. Yamada<sup>1</sup>, H.S.Kato<sup>1</sup>, T. Munakata<sup>1</sup>

【序】近年、有機分子材料を電子デバイスに導入しようという研究が盛んに行われており、究極的には単分子レベルで動作するデバイスも可能であると考えられている。本研究では、性質の異なる部位を持つ自己組織化単分子膜 (Self-Assembled-Monolayer : SAM) を基とした分子デバイスの創成を目指している。良電導性のオリゴチオフェンにアルカンチオールを導入した分子 (化合物 **1**) からなる SAM は、Au 基板と Au-S の共有結合を形成し、アルキル鎖を介して 4T が層状に並ぶ構造をとると考えられる (Fig.1)。この構造は、電界効果トランジスタの基本構造である金属-絶縁体-半導体構造となっており、有機トランジスタとして機能することが期待される。今回は、様々な表面分析の手法、特に 2 光子光電子 (2PPE) 分光を用いて、その電子状態などに関する知見を得たので報告する。

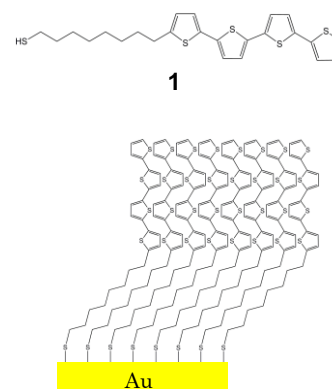


Fig.1 化合物 **1** からなる SAM

【実験】光源には波長可変 Ti:Sa laser の第 3 高調波 (パルス幅 約 100 fs、繰返し周波数 76 MHz、波長 3.96 eV~4.77 eV) を用い、超高真空チャンバー内の試料に集光した。表面垂直方向に放出された光電子は、エネルギー分解能 20 meV のアナライザー (VG:100AX) で検出した。Au(111) 基板は、Ar<sup>+</sup>スパッタ・アニールを繰り返すことで清浄化した。SAM は、Au(111)基板を化合物 **1** の 1 mM ジクロロメタン溶液に 20 h 以上浸し作製した。さらに、超音波洗浄で SAM を形成しなかった余分な分子を除去した。

【結果と考察】膜表面の形状は、走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて測定した。Fig.2 に得られた STM 像を示す。像には、一様に平らなテラスと Au 原子 1 個分のステップ構造が確認される。特にテラスには、チオール単分子膜の形成で現れるピットと呼ばれる Au 原子 1 個分の深さのくぼみが観測され、均一で良好な SAM が形成していることが確認された。

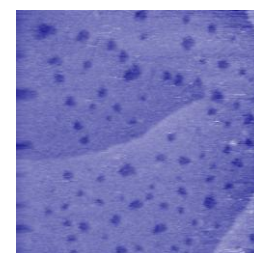


Fig.2 化合物 **1** によって作製した SAM の STM 像 : 75x75 nm<sup>2</sup>, V<sub>S</sub>=-0.4 V, I<sub>T</sub>=1.5 nA

Fig.3 に、紫外光電子分光 (UPS) による占有準位の測定結果を示す。フェルミ準位の直下に 4 つのピークが確認できる。これらのピークは、 $\alpha$ -4T 薄膜の UPS でも同様に観測されており、 $E_F-0.9$  eV および  $E_F-2.0$  eV のピークはそれぞれ  $\pi$  性の HOMO、HOMO-1 であることが理論計算より示されている[1]。従って、SAM 中にある 4T 部分は、Au 基板と強く相互作用していない 4T 本来の電子状態であり、Fig.1 に示す吸着構造を形成していると考えられることに矛盾がない。

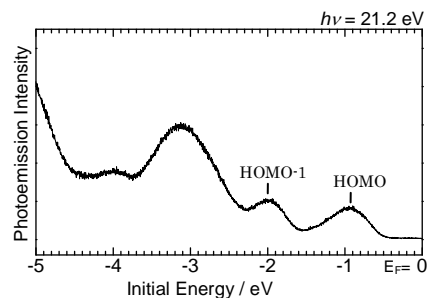


Fig.3 化合物 1 によって作製した SAM の UPS スペクトル

Fig.4 に、2PPE 分光の測定結果を示す。横軸は、フェルミ準位を基準とした中間状態エネルギーである。このプロットでは、非占有準位由来のピークは励起光の光子エネルギーを変化させても一定のエネルギーレベルに現われる。Fig.4 で光子エネルギー 3.96 eV から 4.18 eV の範囲において  $E_F+1.90$  eV でほぼ一定であるピークは、光子エネルギーが高い領域では低エネルギー側にシフトして観測されているものの、非占有準位であると考えられる。Au(111)表面に蒸着した  $\alpha$ 6T の LUMO は、 $E_F+2.10$  eV と報告されている[2]。また、 $\alpha$ 4T の HOMO-LUMO 間の光吸収は約 3 eV に極大を持つ。以上を考え合わせると、このピークは 4T 由来の  $\pi^*$  軌道である LUMO だと帰属できる。また、 $E_F+3.47$  eV で一定となっているピークは、ノルマルアルカンチオール SAM の 2PPE スペクトルでも同様に観測されていることから、Au-S 結合の  $\sigma^*$  軌道由来だと考えられる。この  $\sigma^*$  ピークの強度は、約 4.4 eV 付近で最大となっている。この変化は、HOMO が  $E_F-0.90$  eV であり、 $\sigma^*$  軌道が  $E_F+3.47$  eV であることを考慮すると、その二つの準位間で共鳴的に励起が起こっている事に起因して

いる可能性がある。すなわち、Au-S 結合部位と 4T 部位には空間的な隔たりのあるが、各々の電子軌道はアルキル鎖部分で重なっている可能性が示唆される。これについては今後、アルキル鎖長の異なる分子を用いた実験を通して、共鳴励起の有無や強度の変化に関する精査を行う予定である。

以上のように、今回示した化合物 1 の SAM 吸着構造と電子状態に関する測定結果は、いずれもデザイン通りの SAM が作製されていることを示すものであった。

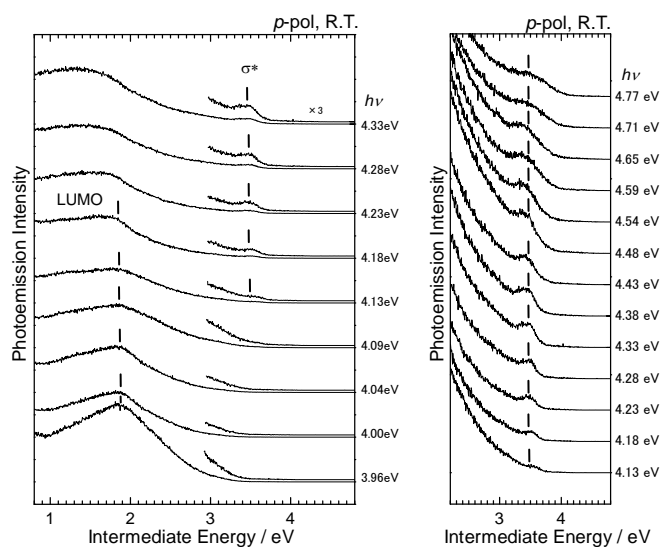


Fig.4 (左) SAM の波長依存 2PPE スペクトルの中間状態エネルギープロット (右)  $\sigma^*$  準位について拡大した 2PPE スペクトル

#### 【文献】

- [1] H. Fujimoto *et al.*, J. Chem. Phys. **92**, 4077 (1990).
- [2] E. Varene *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 252 (2011).