

## オリゴチオフェン誘導体単分子膜の電子励起状態ダイナミクス

(阪大院・理) 村上吉成、桐山貴旭、斎藤理世、上羽貴大、  
山田剛司、加藤浩之、宗像利明

## Excited electronic state dynamics of oligothiophene self-assembled monolayer

(Osaka Univ.) MURAKAMI Yoshinari, KIRIYAMA Yoshiaki, SAITOH Riyo, UEBA Takahilo,  
YAMADA Takashi, KATO Hiroyuki S. and MUNAKATA Toshiaki

【序】微小分子デバイスの基礎研究として、本研究では、性質の異なる部位を持つ分子からなる自己組織化単分子膜(SAM)を作製し、その電子状態を調べた。良電導性のクアテルチオフェン(4T)にアルカンチオールを導入した分子(化合物 1)の SAM は、Au(111)基板と Au-S の共有結合を形成し、アルキル鎖を介して Fig.1 のような 4T 部位が層状に並ぶ構造をとる。4T 部位は電荷伝達を担う半導体層、アルキル鎖は絶縁層としての役割を果たすことで、電界効果トランジスタの基本構造をなすと期待される。今回は、紫外光電子分光(UPS)と 2 光子光電子(2PPE)分光を用いて、SAM の電子状態と励起電子のダイナミクスの解明を試みた。

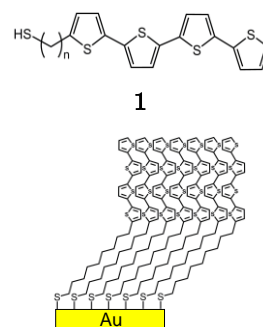


Fig.1 化合物 1 (n = 9)からなる SAM

【実験】2PPE 測定的光源には、波長可変 Ti:Sa レーザー(パルス幅 約 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz)の第 2 高調波(2 $\omega$ ; 2.67~2.82 eV)と第 3 高調波(3 $\omega$ ; 3.96~4.77 eV)を用いた。この励起光を、超高真空チャンバー内の試料に集光し、表面垂直方向に放出された光電子を、エネルギー分解能 20 meV の半球型電子エネルギー分析器(VG:100AX)で検出した。UPS 測定には、別の真空チャンバーを用い、光源には He I 共鳴線( $h\nu = 21.22$  eV)、電子エネルギー分析器は静電球形アナライザー(VG:CLAM4)で行った。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。化合物 1(アルキル鎖の長さ n = 5, 9, 13)は大阪大学産業科学研究所安蘇研究室にて合成を行った。SAM は、清浄化した Au(111)基板を化合物 1 の 1 mM ジクロロメタン溶液に 20 時間以上浸漬し作成した。溶液から引き揚げたのち、超音波洗浄を行って Au-S の共有結合を形成しなかった分子を取り除き、速やかに超高真空チャンバーに導入した。

【結果と考察】各アルキル鎖長の SAM の UPS スペクトルを Fig.2 に示す。横軸は、フェルミ準位を基準とした始状態のエネルギーを示している。スペクトルにみられるように、アルキル鎖長が変化しても占有準位のエネルギー位置は変化していない。以前の報告[1]と比較すると、フェルミ準位に近い H0, H1 ピークは 4T 分子の  $\pi$  軌道

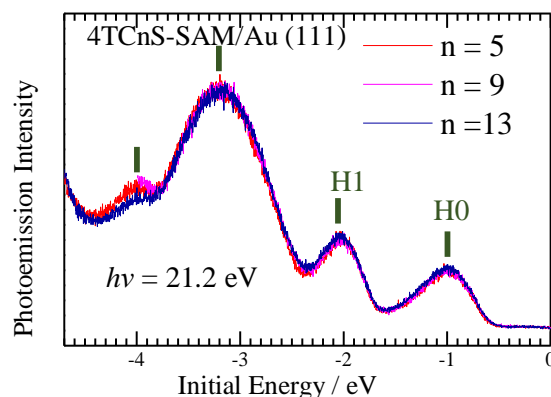


Fig.2 化合物 1 (n=5, 9,13)からなる SAM の UPS スペクトル

由来の HOMO, HOMO-1 に対応すると帰属される。また、測定結果から、SAM の占有準位はアルキル鎖長が変わってもほとんど変化しないことがわかる。

次に、 $2\omega$  を励起光に、 $3\omega$  を検出光とした、アルキル鎖長が9の化合物での2PPE分光のスペクトルをFig.3に示す。 $2\omega$ 、 $3\omega$ それぞれ一方のみでの2PPE成分は差し引いてある。横軸は、 $2\omega$  で励起した非占有準位由来のピークが一定の値をとるようにプロットしてある。よって、スペクトル中で $E_F+1.7$  eVに観測されたピーク(L0)は、SAMの非占有準位である。このピークは、 $n=5, 13$ のSAMでも同様に観測されている。4T分子の光学吸収(HOMO-LUMO遷移)のピークが約3 eVであることを考えると、この非占有準位は4T部位のLUMOへの遷移に起因した準位だと帰属することができる。2PPE分光およびUPSから、4T部位の電子レベルはアルキル鎖に依存しないことが確認され、SAMのエネルギー準位はFig.4のようにまとめられる。

励起光( $2\omega$ )、検出光( $3\omega$ )の2パルスの時間差に対するL0ピーク( $E_F+1.7$  eV)強度の時間変化をFig.5に示す。delay timeが負( $3\omega$ 励起  $2\omega$ 検出)の部分では光電子は検出されず、delay timeが0の部分で強度が著しく増大し、delay timeが正( $2\omega$ 励起  $3\omega$ 検出)の部分では指数関数的に減少している。このことから、L0準位への電子励起は $2\omega$ によって起こっていることが確認できる。また、この測定から、 $n=5, 9, 13$ それぞれのSAMではL0へ励起した電子の寿命が大きく異なり、アルキル鎖長が長く、基板と4T部位の距離が離れるほど寿命が長くなっていることが分かる(Fig.5)。すなわち、4T部位と基板間の相互作用における距離依存性が確認された。くわえて、今回測定した2PPEスペクトルの時間変化は、報告[2]にあるAu基板に直接蒸着したセキシチオフェンの励起電子の時間変化(寿命; 40~200 fs)と違いが顕著であった。これらの結果は、金属-有機薄膜界面の脱励起過程を考えるうえで興味ある結果を示している。

【参考文献】

- [1] H. Fujimoto *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 4077
- [2] E. Varene *et al.*, *PRL*, **109**, 207601, (2012)

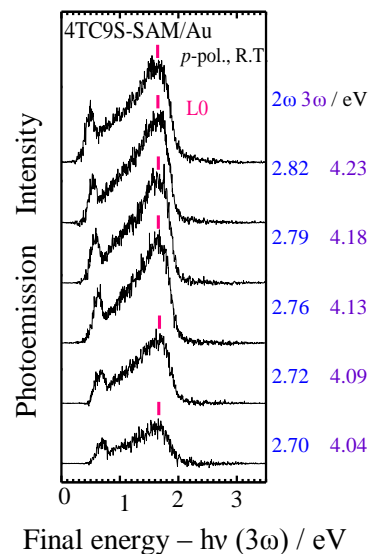


Fig.3 化合物 1 (n=9)からなる SAM の 2PPE スペクトル

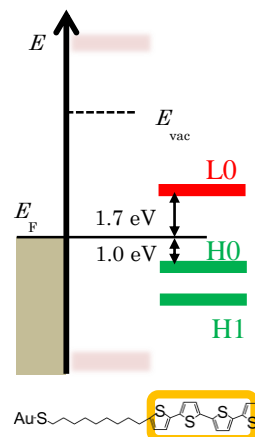


Fig.4 化合物 1 のエネルギー準位ダイアグラム

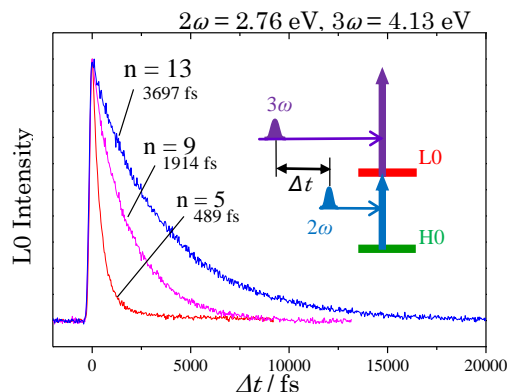


Fig.5 L0 ピーク強度の時間変化におけるアルキル鎖長依存性