

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550034

研究課題名(和文)分子デバイス動作環境下における電子状態変化の直接観測

研究課題名(英文)Observation of Electronic States in Molecular Devices under Operative Conditions

研究代表者

加藤 浩之(KATO, Hiroyuki)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80300862

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：動作している分子デバイスの電子状態は、電極基板との相互作用のみならず、注入電荷や印加バイアスの影響を受けていると考えられる。本研究課題では、動作環境にある分子デバイスの電子状態を直接観測し、動作原理の理解を深めることを目的とした。実験では、まず、分子薄膜について、バイアス印加状態にある分子の電子状態を蛍光収量X線吸収分光で観測した。この結果を元に、異なる特性の部位を持つ自己組織化単分子膜を作製し、その電子状態がデザイン通りであることを実験的に確かめた。この研究を通して、新しい単分子デバイスの設計指針を得た。

研究成果の概要(英文)：The electronic states of the molecular devices should be perturbed by not only the interactions with the metal electrode but also the induced charge and/or the applied bias in the operation. In this study, we attempted the direct observation of the electronic states of molecules under the operative conditions, for deep understanding of its electric properties. Using a fluorescence-yield x-ray absorption spectroscopy, the spectral change for molecular thin films depending on the applied bias was successfully detected. Based on the analysis of the results, the functional self-assembled monolayers consisting of the electrically different group were fabricated, and their electronic states were experimentally characterized. Through this study, the design for a new type of single molecular devices was obtained.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎科学・物理化学

キーワード：表面科学 分子デバイス 電子状態 電界効果 表面界面物性 有機薄膜 機能性単分子膜

### 1. 研究開始当初の背景

分子は最も小さな機能性物質であり、これを利用した単分子デバイスの研究が現在も盛んに進められている。この起爆剤となった研究の一つが、M. A. Reedらの分子デバイス研究である (*Science* Vol. 286, 1999, p. 1550)。彼らは、機能性単分子膜を金電極でサンドイッチして電流-電圧特性を測定し、負性微分抵抗が得られることを報告した。論文では、「負性微分抵抗の出現は分子の負イオン状態に起因するものだ」と提案したが、その後、多くの論争が起こり、現在では「分子が持つ静的双極子と電界の相互作用で誘起された吸着構造変化に起因している」という説が支持を得ている。これらの議論は、分子デバイスの電子状態、特に動作環境中にある分子デバイスの電子状態を、直接的に観測することが重要であることを端的に示すものである。

### 2. 研究の目的

本研究では、電極に吸着した機能性分子の電子状態が実際にどのようなになっているか、また、分子デバイスの動作中に電子状態がどのように変化するかを、より直接的に観測できる装置を立ち上げて解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

研究では、試料のタイプから、分子デバイスに近い「分子薄膜」と、電子状態の詳細を見極めることができる「単分子膜」の2つに分けて検討した。

分子薄膜については、軟X線吸収分光(XAS)を蛍光収量(FY)で計測する手法(FY-XAS)を導入した。従来の光電子検出では、試料の表面(1nm程度)の情報しか得られなかったが、蛍光X線検出としたことで、薄い金電極(数十nm)を透過して、かつ、有機薄膜内部の信号を元素選択的に得ることが可能となった。また、有機薄膜トランジスタが動作する条件下の電子状態測定を試みて、印加バイアス強度に応じたX線吸収スペクトルの変化を検出することに成功し、解析結果を基に分子デバイス設計について検討した。

一方、単分子膜に関する研究では、電界放射顕微鏡(FEM)と光電子分光(PES)を組み合わせた手法(PFES)の開発を進めた。くわえて、(申請者の異動に伴う研究環境の変化に対応し)分子薄膜の結果を踏まえた機能性分子の合成および作製した単分子膜のキャラクタリゼーションを進めた。機能性分子の合成では、所定のバイアスを印加したときにだけ機能が発現するように、官能基部分と電場勾配を担う部分を意図して結合した分子を合成した。これを用いた単分子膜のキャラクタリゼーションでは、膜中の分子配向、電子状態、および励起状態のダイナミクスについて、表面振動分光や時間分解レーザー光電子分光等を導入して、分子デバイス設計の有効性について検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 分子薄膜の電子状態

実験では、有機薄膜トランジスタとして研究が進んでいるペンタセン薄膜とアルキル基を配したオリゴチオフェン誘導体(DH6T)薄膜のFY-XAS観測を行った。金電極で覆った有機薄膜でも元素選択的に観測できることを確認し、バイアス依存性の測定にも成功した。特にDH6T薄膜の実験では、明瞭なスペクトル変化を観測し(図1)、バイアス印加中の電子状態について考察した。

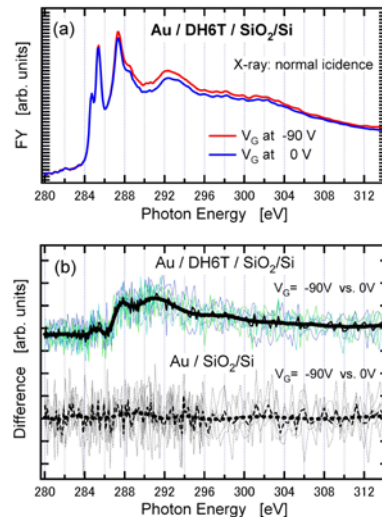


図1. 金電極で覆ったDH6T薄膜のFY-XASスペクトル: スペクトルのバイアス依存性(a)と差スペクトル(b, 実線)。差スペクトルの図には、比較として有機薄膜の無い試料でのスペクトルも示してある(b, 点線)。(発表論文4より抜粋)

図1aにはバイアスを0Vおよび-90Vにしたスペクトルを重ねて示し、図1bにはそれらの差スペクトル(バイアス印加による変化分)を拡大して示した。差スペクトルの特徴として、元のオリゴチオフェンのスペクトルとは大きく異なることが見て取れる。この差スペクトルの形状は、アルキル基のXASスペクトルと酷似しており、有機膜中のアルキル基部分に電界が集中していることが示唆される。すなわち、分子薄膜中における電場分布は一律でなく、特定の部位に集中していると考えられる。このことは、分子デバイスの電子状態をデザインする上でとても重要で、官能基の電子状態を維持したまま、所定のバイアスを印加したときにだけ電子準位間の共鳴を誘起できることを示すものである。

#### (2) 単分子膜の電子状態

当初より開発してきたPFESの装置は、計画に沿って改修を進めた。本課題で大きな進展があったのは、機能性単分子膜の分子設計と電子状態のキャラクタリゼーションであった。上記(1)の分子薄膜の結果を踏まえ、アルカンチオール分子の末端を、クアテルチオフェン(4T)で置換した分子(4TC<sub>n</sub>SH; nはア

ルキル鎖の C 原子の数)を合成し(図 2a)、これを用いた自己組織化単分子膜(4TC<sub>n</sub>S-SAM)を Au 基板上に作製した(図 2b)。この分子は、有機半導体である 4T がアルキル鎖を介して Au 基板に固定された構想を取るために、単分子膜でありながら有機薄膜トランジスタの基本構造である Metal-Insulator-Semiconductor 構造を形成することが期待される。バイアスを印加した場合には、アルキル鎖層に電界が集中し、4T 層への電荷注入と導電特性の制御が期待できる。しかしながら、金属表面に吸着した分子の多くは、基板との強い相互作用によって分子構造や電子状態を変えることが知られており、設計した機能性分子の吸着構造と電子状態を実際に明らかにする必要があった。

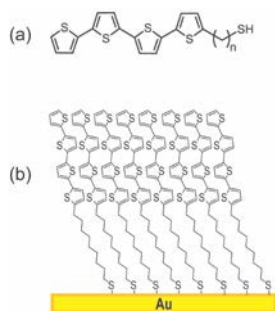


図 2. 合成した 4TC<sub>n</sub>SH 分子(a)とこの分子を用いた自己組織化単分子膜 4TC<sub>n</sub>S-SAM 構造(b)の概略図。

分子の吸着構造の検証は、赤外反射吸収法(IRAS)の装置を立ち上げて行った。単分子膜中において、4T とアルキル鎖が共に長軸を表面に立てた構造となっていることが確認され、およそデザインした分子構造(図 2b)となっていることが確かめられた。

占有/非占有電子状態については、それぞれ紫外光電子分光(UPS)および2光子光電子(2PPE)分光によって測定を行った(図 3a および図 3b)。

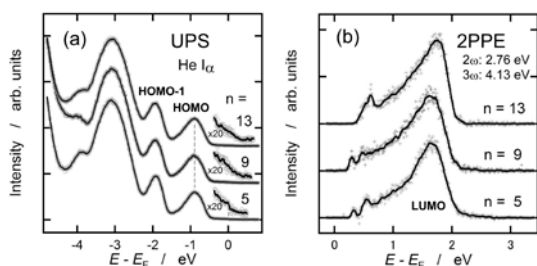


図 3. Au(111)基板上に作製した 4TC<sub>n</sub>S-SAM (n=5, 9, 13)における UPS スペクトル(a)および 2PPE スペクトル(b)。

結果では、アルキル鎖長の異なる SAM のスペクトルを並べたが、アルキル鎖長による違いは殆ど無い事が確認された。特に、UPS スペクトルには 4 つの明瞭なピークがみられるが、過去の 4T 薄膜の UPS スペクトルに見られる特徴と良い一致を示す。4T 分子に関する

理論計算でも、これらのピークは再現されフェルミ準位に近い 2 つのピークは、SAM 中の 4T 部位にある HOMO および HOMO-1 由来のピークと帰属された。また、2PPE スペクトルに見られるピークについても 4T 分子の HOMO-LUMO 遷移に伴う光学吸収と合致することから、SAM 中の 4T 部位にある LUMO 由来のピークと帰属された。

以上の研究によって、アルキル鎖を介した官能基の固定では、官能基本来の電子状態をそのままに金属表面に固定することが可能であることが確認された。その一方で、励起電荷のダイナミクスでは、官能基と金属表面との距離に強く依存することを見出した。今後、分子デバイス特性と絡め、詳しい検討が必要と思われる。

また、今後の発展として、これまで進めてきた電子状態の研究とあわせ、実際の導電性の研究をスタートすれば、単分子膜の導電性に関する更に正確な理解が得られると考えられる。また、複数の官能基を導入した機能性分子の合成の目処が立ったので、官能基間の共鳴導電を用いた分子素子の実証実験が可能で、新たな分子デバイスの指導原理の創出が期待される。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

1. M. Z. Hossain, H. S. Kato, J. Jung, Y. Kim, M. Kawai, Molecular assembly through the chain reaction of substituted acenes on the Si(100)-(2x1)-H surface, *J. Phys. Chem. C*, Vol.117, 2013, pp. 19436-19441 (査読有) DOI: 10.1021/jp405487v
2. S. Kamakura, J. Jung, T. Minato, Y. Kim, M. Z. Hossain, H. S. Kato, T. Munakata, M. Kawai, Dispersive electronic states of the  $\pi$ -orbitals staking in the single molecular lines on the Si(001)-(2x1)-H surface, *J. Phys. Chem. Lett.*, Vol. 4, 2013, pp. 1199-1204 (査読有) DOI: 10.1021/jz400389k
3. M. Z. Hossain, H. S. Kato, M. Kawai, Substituent effect on the intermolecular arrangements of one-dimensional molecular assembly on the Si(100)-(2x1)-H surface, *J. Phys. Chem. C*, Vol.117, 2013, pp. 270-275 (査読有) DOI: 10.1021/jp308770t
4. H. S. Kato, H. Yamane, N. Kosugi, M. Kawai, Characterization of an organic field-effect thin-film transistor in operation using fluorescence-yield x-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, Vol.107, 2011, pp.147401(1-5) (査読有) DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.147401

[学会発表] (計 50 件)

1. 加藤浩之, 電界中にある分子膜の電子状態観測と分子デバイス設計, 第4回分子アーキテクトニクス研究会, 2014年3月11日, 文京区(東京大学), 東京都
  
2. 村上吉成, 桐山貴旭, 斎藤理世, 渡辺悠, 上羽貴大, 山田剛司, 加藤浩之, 宗像利明, 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, 第7回分子科学討論会 2013, 2013年9月25日, 京都市(京都テルサ), 京都府
  
3. H. S. Kato, Y. Kiriyama, Y. Murakami, R. Saito, T. Ueba, T. Yamada, T. Munakata, Charge Transport Regulation between the Au Substrate and LUMO in the Functional Self-Assembled Monolayers, The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics (USD8), 2013年5月30日, Estes Park, Colorado, USA
  
4. 加藤浩之, 初井宇記, 長坂将成, 山根宏之, 小杉信博, 川合真紀, 有機トランジスタ内部の電子状態: 蛍光収量X線吸収法による観測, 関西薄膜・表面物理セミナー2011, 2011年11月26日, 交野市(グリーンビレッジ交野), 大阪府
  
5. H. S. Kato, H. Yamane, N. Kosugi, M. Kawai, Characterization of an organic thin film device under operational condition by fluorescence-yield X-ray absorption spectroscopy The 6th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA6), 2011年11月24日, Kaga, Ishikawa, Japan.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

加藤 浩之 (KATO, Hiroyuki)  
大阪大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号: 80300862