

ペンタセン薄膜の構造多形と電子構造

(京大化研) ○吉田 弘幸, 佐藤 直樹

【序】有機固体の電子構造は、分子間の弱い相互作用による摂動を受けた単分子の電子構造に基づいて理解できる。しかし、この分子間相互作用は、電荷輸送特性を決定づけるなど有機固体の電子物性に直結する。特に有機半導体中の分子間相互作用の問題は、最近ではそのデバイス特性に絡んで関心を集めている。本研究では、有機薄膜トランジスタ材料として多くの研究が行われているペンタセンに注目し、構造と電子構造の関係を精査することにより、この問題の究明を目指した。

ペンタセン薄膜には、いくつかの構造多形がある。これらの多形は基板平面に平行な面間距離 d_{001} により識別される。シリコン酸化膜などの基板上に厚さ 50 nm 以下の真空蒸着膜をつくると、薄膜相と呼ばれる $d_{001}=1.54$ nm の薄膜固有の構造をとる。最近、われわれは X 線回折逆格子マップ法によりその構造を高い精度で決定した[1]。一方、膜厚 50 nm 以上の膜は、バルク相と呼ばれる $d_{001}=1.44$ nm の構造を示す。このバルク相の構造は、既報の単結晶の構造[2]と同じであることが確かめられている[3]。

本研究では、これら二つの多形の真空蒸着膜を調製して紫外光電子スペクトル (UPS) を測定し、スペクトル形状の違いを考え、同じく検出したイオン化エネルギーなどの相違についても考察した。また、これらの電子構造の違いを解釈するため、二つの多形構造について密度汎関数法による電子状態の計算を行った。

【実験】ペンタセン薄膜は、p 型シリコンウェハの酸化膜上に真空蒸着法により $0.2\text{--}1.0$ nm min^{-1} の速度で調製した。薄膜相は、基板温度が室温で蒸着した厚さ 9 nm の膜として得た。一方、バルク相は二つの方法で作製した。ひとつは $50\text{--}70^\circ\text{C}$ の加熱基板上に膜厚 15 nm、もうひとつは室温基板上の 230 nm の蒸着膜である。これらの試料を調製後、UPS の *in situ* 測定を行った。HeI 共鳴線 ($h\nu = 21.22$ eV) を光源とし、静電半球型アナライザー (SPECS Phoibos150) により光電子のエネルギー分析をおこなってスペクトルを得た。測定後、試料を大気中に取り出し、それぞれの構造をリガク ATX-G を用いた X 線回折法 ($\theta\text{--}2\theta$ 測定、斜入射 X 線回折) により調べた。また、ロックングカーブにより分子配向を調べ、 c 軸が基板に対して垂直配向していることを確認した。

【計算方法】電子状態の計算は、CASTEP コードにより、平面波基底関数を用いて密度汎関数法に基づく一般化勾配近似 (Perdew-Burke-Ernzerhof) により行った。ウルトラソフト擬ポテンシャルを用い、 k 空間のサンプル点数は $4\times 3\times 2$ 、エネルギーカットオフは 310 eV とした。得られた状態密度は、実測の光電子スペクトルと比較するため、0.05 eV と 0.1 eV の半値幅をもつガウス関数のたたみ込みにより幅を付けた。

【結果・考察】図 1 に紫外光電子スペクトルの HOMO 由来のバンドを示す。薄膜相では線形が非対称であるのに対し、バルク相では対称的なガウス関数型である。HOMO 由来バンドの立ち上がりは 2 次電子のカットオフ位置からイオン化閾値を薄膜相では 4.8(1) eV、バルク相では 4.9(4) eV と求めた。薄膜相のイオン化閾値は、これまでに報告されているペンタセン薄膜の値[4]とよく一致する。一方、バルク相のイオン化閾値はこれよりも 0.1 eV 程度大きいことがわかった。

ペンタセンなどの特異な分子間相互作用をもたない有機分子固体の UPS は、気相分子のスペクトルで

近似できる。この際、固体のスペクトルは気相のスペクトルより電子束縛エネルギーが 1.1 eV 程度低くなる。これは、基本的には光イオン化によって生成した正イオンが周囲の分子の静電分極によって安定化されるためである[5]。この安定化エネルギーである分極エネルギーは、

$$P_+ = \alpha p^{4/3}$$

で近似される。ここで、 α は平均分子分極率、 p は分子充填密度である。ペンタセン薄膜相とバルク相の分子充填密度はほぼ等しい[1][3]ので、上述のイオン化閾値の違いはこのモデルでは説明できない。

図 2 に薄膜相とバルク相について計算で求めた HOMO 起源の電子状態エネルギーの状態密度を示す。薄膜相では等方的で大きなバンド分散により[6]、非対称的な線形を示している。一方、バルク相のエネルギー分散はあまり大きくなく、幅が狭い。これらの状態密度は、両相の UPS スペクトルとよく対応している。すなわち、図 1 の非対称的で幅の広いバンドはエネルギー分散によると解釈でき、イオン化閾値の違いもエネルギー分散の大きさの違いによると考えられる。これまで有機固体の分極エネルギー P_+ の実験値は、気相と固体のイオン化閾値の差から求められてきた。しかし、最近の有機半導体固体の研究では 0.2–0.5 eV 程度のエネルギーバンド分散が多数報告されている。このような系に対して本研究の結果は、 P_+ の見積りにはエネルギーバンド分散を考慮する必要があることを示唆している。

【謝辞】 計算は、京都大学化学研究所スーパーコンピューターラボラトリーで行った。薄膜 X 線回折は京都大学化学研究所高野幹夫名誉教授、京都大学低温物質科学センター寺嶋孝仁教授のご厚意により測定させていただいた。

- [1] H. Yoshida, K. Inaba, N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181930 (2007).
- [2] R. B. Campbell, J. Trotter, J. Monteath, *Acta Crystallogr.*, **15**, 289 (1962).
- [3] H. Yoshida, N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 101919 (2006).
- [4] N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, Y. Harada, *Chem. Phys.* **109**, 157 (1986).
- [5] N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 1621 (1981).
- [6] 吉田、佐藤、第 87 春季年会 3G3-11、2007 年。

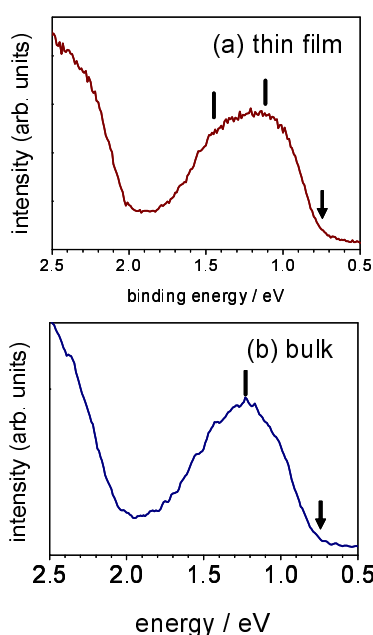


図1. ペンタセンの紫外光電子スペクトル

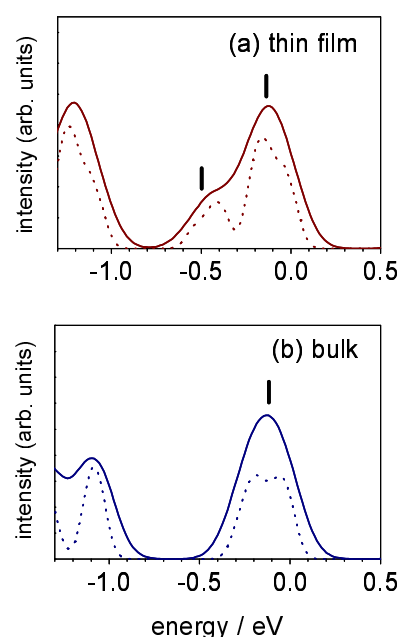


図 2. 密度汎関数法計算による状態密度