

テトラセン薄膜の電子スペクトルの圧力及びせん断応力効果

(室蘭工大・工¹, 兵庫県立大・理², 山口東京理科大・基礎工³,
分子研⁴, 宇宙航空研究開発機構⁵)

城谷一民¹, 林純一¹, 武田圭生¹, 川村春樹², 井口真³, 薬師久弥⁴, 井口洋夫⁵

1. 序論

テトラセンやペンタセンなどの芳香族炭化水素は有機半導体として再び注目され、活発な研究が行なわれている。これらの化合物は高真空下で容易に薄膜化し、基板温度を制御することにより分子の集合状態を変えられる。基板を液体窒素温度に冷却すれば非晶質膜に、室温以上ならば配向性薄膜になる。テトラセンやペンタセンは三斜晶系に属し、単位胞中に2個の分子が存在する。それ故、有機結晶に特有の Davydov 分裂が観測されることが期待される。我々はすでにこれらの薄膜の電子スペクトルを研究し、配向膜では Davydov 分裂を観測している。しかし、非晶質膜では Davydov 分裂が消失する[1]。最近、ペンタセン配向膜の電子スペクトルの圧力及びせん断応力効果を研究して、Davydov 分裂の増大やペンタセン分子の配向が応力により顕著に変化し、非晶質化することも発見した[2]。我々はテトラセンの配向膜を作成して電子スペクトルの圧力およびせん断応力効果を調べ、興味深い結果を見出したので報告する。

2. 実験

圧力及びせん断応力下のテトラセン配向膜の研究に用いた高圧装置は、サファイヤ及びダイヤモンドアンビルセルである。低圧領域ではサファイヤアンビルを用い、高圧領域ではダイヤモンドアンビルを使用した。顕微鏡、分光器、高圧セルを組み合わせて電子スペクトルを測定した。図1に高圧下でせん断応力を発生させる模式図を示す。2つのアンビルを加圧させた後、1つのアンビルを回転させてせん断応力を発生させる。サンプルは直接アンビルの上に真空蒸着して作成した。せん断応力下における電子スペクトルは動径方向に沿って場所を変えて、位置分解スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

大気圧下におけるテトラセンの配向膜の電子スペクトルには 430nm, 470nm, 503nm, 521nm の4つの吸収ピークが観測される。このうち 503nm と 521nm のバンドは Davydov 分裂によるものと考えられている。非晶質膜では分裂は消え1本のバンドになる。図2に 0-3 GPa 領域のテトラセン配向膜の電子スペクトルを示す。4つのバンドは加圧とともに長波長側に顕著に移動する。503nm と 521nm バンドの2つのバンドは加圧とともに間隔を広げ、Davydov 分裂は圧力とともに増大した。3GPa 付近ではスペクトルは非常にブロードになるが、550nm 付近にはまだ肩が残っており分裂は消失していない。Davydov 分裂は molecular exciton の理論で説明されている。分裂の大きさは 0.25 GPa で 980 cm^{-1} で、1.1 GPa では 1500 cm^{-1} と極めて大きい。高圧下では分子間相互作用が大きくなり通常用いられる weak

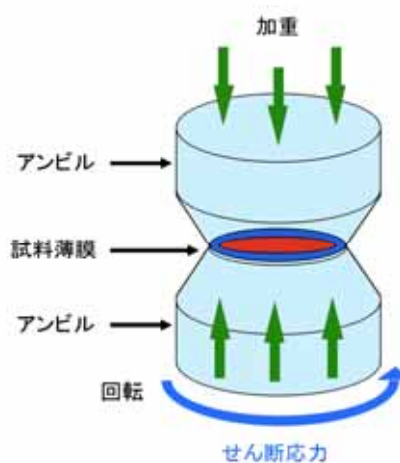


図1 高圧下でせん断応力を発生させる模式図

couplingの理論では説明できない。図3に 4-10 GPa領域のテトラセン薄膜の電子スペクトルを示す。4.3 GPaではバンドはブロードになり、3GPaで見出されていた肩も消え、非晶質化したものと思われる。さらに加圧しても 9.7 GPaまではスペクトルの形は基本的に変化しない。我々はすでにペンタセン薄膜のDavydov分裂が 1.5 GPa付近で消え、非晶質化する現象を見出している。ペンタセン薄膜で見られた圧力誘起の固相反応は、テトラセン薄膜では少なくとも 9.7 GPaまでは起きていない。

図4に 0.8 GPa下でアンビルを7度回転させてせん断応力を加えた状態で測定したテトラセン薄膜の電子スペクトルを示す。動径方向に場所を変えて、位置の関数としてスペクトルを測定した。 r_0 はアンビルの半径である。せん断応力はアンビルの外周部で大きくなる。中心に近いところではスペクトルに大きな変化はないが、 $0.85r_0$ のところでは顕著に変化している。このスペクトルは 4.3GPaで観測された形と類似するので、非晶質化したものと考えられる。わずか0.8 GPaで非晶質化しているので、せん断応力効果は極めて大きいことが示された。類似の結果はペンタセンでも発見されている。ジフェニルグリオキシム錯体の電子及びラマンスペクトルでも顕著なせん断応力効果が観測される[3, 4]。有機薄膜の電子及び振動状態はせん断応力にきわめて敏感である。

参考文献

- [1] I. Shirovani, Y. Kamura, H. Inokuchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 28, 345 (1974).
- [2] I. Shirovani, J. Hayashi, K. Takeda, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 461, 111 (2007).
- [3] I. Shirovani, J. Hayashi, K. Takeda, H. Kawamura, M. Inokuchi, K. Yakushi, H. Inokuchi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 455, 75 (2006).
- [4] M. Inokuchi, A. Nagaoka, M. Yamamoto, I. Shirovani, J. Hayashi, K. Yakushi, H. Kawamura, H. Inokuchi, Synthetic Metals, 152, 421 (2005).

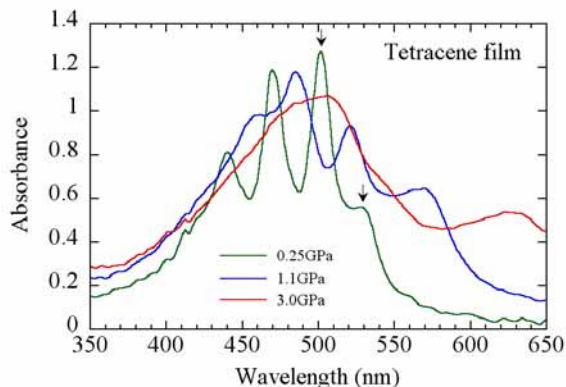


図2 0-3 GPa 領域のテトラセン配向膜の電子スペクトル

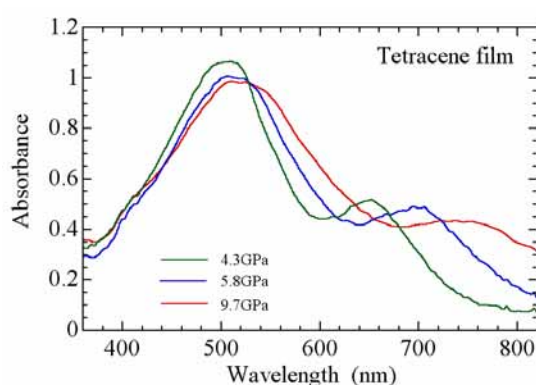


図3 4-10 GPa 領域のテトラセン薄膜の電子スペクトル

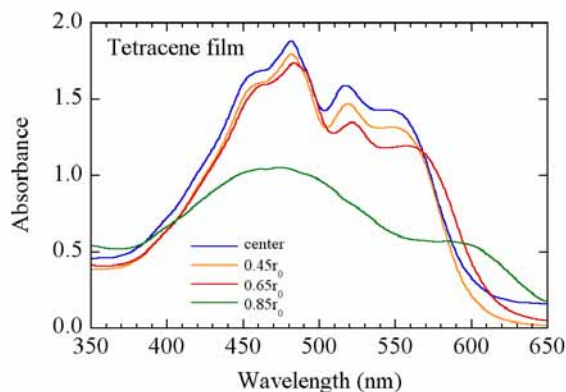


図4 0.8 GPa 下でせん断応力を加えた後のテトラセン薄膜の電子スペクトル