

### 3P045

## 環状チアジルバイラジカル BDTDA 薄膜の電子構造

(千葉大院融合\*, 名大物国研\*\*)

○水津 理恵\*, 森岡 健太\*, 阿波賀 邦夫\*\*, 坂本 一之\*

## Electronic structures of cyclic thiazyl biradical BDTDA thin films

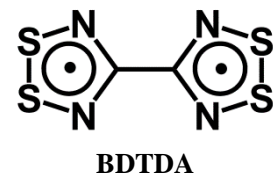
(Chiba Univ.\*, Nagoya Univ.\*\*)

○Rie Suizu\*, Kenta Morioka\*, Kunio Awaga\*\*, and Kazuyuki Sakamoto\*

### 【序】

近年、有機 EL やトランジスタ、太陽電池などのデバイスに代表される有機エレクトロニクスの研究は急速な発展を遂げ[1]、幅広い分野において関心を集めている。小型化・高性能化など有機デバイスの今後のさらなる進展を目指し、電極基板上に作製した有機超薄膜の伝導性、磁性、光学特性あるいは電流や光などの外場によって制御されるこれらの複合物性の機構解明が求められている。有機薄膜の物性は、有機分子固有の性質だけでなく、薄膜の結晶性および配向性に大きく影響を受けるため、高結晶性かつ高配向性の薄膜の作製を得ることが重要な課題である。現在のところ、有機エレクトロニクスの研究対象は、ペンタセンや C<sub>60</sub>、フタロシアニンのような閉殻電子化合物に限られ、有機ラジカルのような開殻分子種を用いた例は皆無と云ってよい。そこで我々は環状チアジル化合物に着目した。環状チアジル化合物は、硫黄および窒素原子間に大きな分極を持つため、S...N および S...S 間に強い分子間相互作用を持つ。

その結果、多次元的な結晶構造を取ることが知られており、そこから誘起される物性は大変興味深い。現在までに我々は、環状チアジルバイラジカル化合物 4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl) (BDTDA) [2]をサンドイッチしたデバイス ITO/BDTDA/Al が巨大な光過渡電流を示すことを明らかにしている[3]。この結果をふまえて、BDTDA/GeS(001)薄膜の入射光エネルギー依存光電子分光を行ったところ、基板と垂直方向に約 0.3 eV に及ぶ大きなバンド分散を持っていることがわかった[4]。しかし原子レベルで平坦な GeS(001)上の BDTDA の電子構造は、実際にデバイスで用いられている ITO や SiO<sub>2</sub> のように「でこぼこ」な基板の上のそれとは違う可能性がある。そこで今回我々は ITO および SiO<sub>2</sub> 上の BDTDA 薄膜の電子構造および配向について調べたのでその結果報告する。



### 【実験】

BDTDA は文献に従って合成をおこなった。ITO および SiO<sub>2</sub> 基板の上の BDTDA 薄膜の作製は真空蒸着法を用いて行い、その膜厚はレーザー顕微鏡により見積もった。作製した薄膜の物性は光電子分光および吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)により評価した。

### 【結果と考察】

図 1 に入射光のエネルギーに依存した ITO および SiO<sub>2</sub> 上に作製した BDTDA 薄膜(膜厚 120 nm)の光電子分光スペクトルを示す。GeS(001)上の場合と異なり、どちらの基板上においても分子軌道に起因する電子状態がほとんど分散を持たないことがわかった。図 2 に光の入射角度を変えた

時の ITO 基板上的の BDTDA 薄膜の NEXAFS スペクトルを示す。入射角度に依存したピーク強度の変化を解析したところ、BDTDA の分子面と基板がなす角度が約 30 度であることがわかった。この結果と X 線回折の先行研究の結果とあわせて考えると、ITO と SiO<sub>2</sub> 上では BDTDA 間の分子軌道の重なりが小さく、これが電子の局在化を示唆する小さなバンド分散の要因であることがわかった。

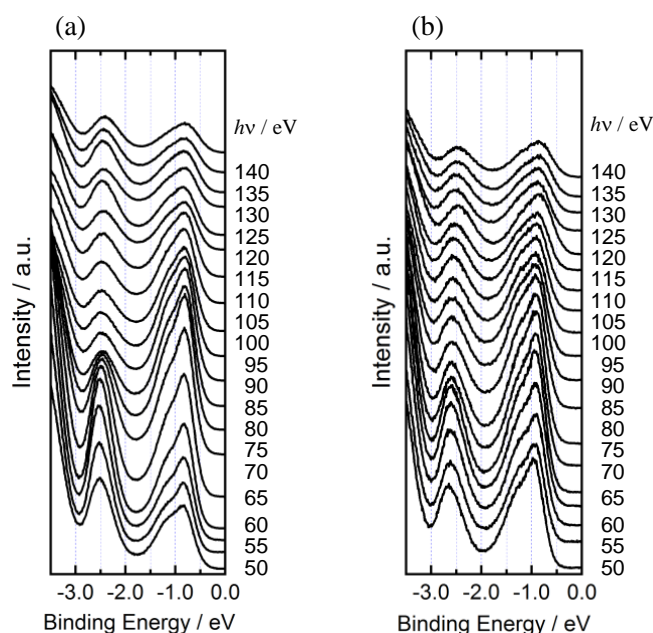


図1 BDTDA 薄膜の入射光エネルギー依存光電子分光スペクトル。(a) ITO, (b) SiO<sub>2</sub>

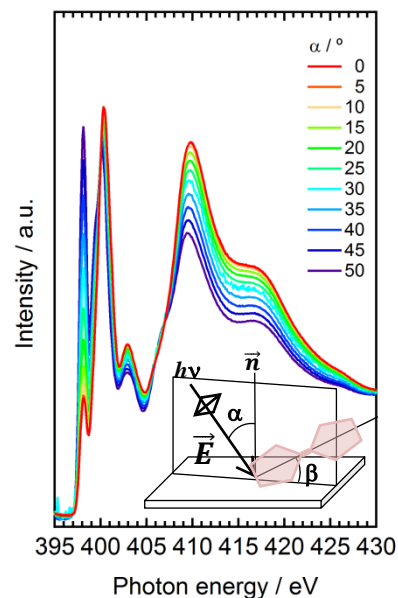


図2 ITO 上の BDTDA 薄膜の NEXAFS スペクトル。

#### 【参考文献】

- [1] S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 923.
- [2] a) C. D. Bryan, A. W. Cordes, R. C. Haddon, R. G. Hicks, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. J. Perel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1447; b) C. D. Bryan, A. W. Cordes, J. D. Goddard, R. C. Haddon, R. G. Hicks, C. D. MacKinnon, R. C. Mawhinney, R. T. Oakley, T. T. M. Palstra, A. S. Perel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 330.
- [3] a) A. Iwasaki, L. Hu, R. Suizu, K. Nomura, H. Yoshikawa, K. Awaga, Y. Noda, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki and H. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, 48, 4022; b) L. Hu, A. Iwasaki, R. Suizu, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Ito, *Chem. Phys. Lett.*, **484**, 177 (2010); c) L. Hu, A. Iwasaki, R. Suizu, Y. Noda, B. Li, H. Yoshikawa, M. M. Matsushita, K. Awaga, and H. Ito, *Phys. Rev. B*, **84**, 205329 (2011).
- [4] K. Kanai, H. Yoshida, Y. Noda, A. Iwasaki, R. Suizu, J. Tsutumi, H. Imabayashi, Y. Ouchi, N. Sato, K. Seki and K. Awaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 11432 (2009).