

4P074

π 共役長に依存したフェナセン系配向制御膜のイオン化エネルギー

(¹ 千葉大学院 融合科学研究科、² 産総研、³ 分子科学研究所) ○牧野凜太郎¹, 米澤恵一朗¹, 細貝拓也², 加藤賢悟¹, 山口拓真¹, 松下智昭¹, 奥平幸司¹, 上野信雄¹, 解良聡³

Large impact of molecular orientation on ionization energy depending on π conjugation length: phenacene systems

(¹Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University. ²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST). ³Institute for Molecular Science.)

○Rintaro Makino¹, Keiichirou Yonezawa¹, Takuya Hosokai², Kengo Kato¹, Takuma Yamaguchi¹, Tomoaki Matsushita¹, Koji Okudaira¹, Nobuo Ueno¹, Satoshi Kera³

[序] 膜構造と電子構造の相関の解明は、諸有機薄膜を用いたデバイスの電荷輸送の特徴を理解するための主要な議題である。特に界面での電荷移動は、有機分子膜のフロンティア軌道を介して行なわれているため、それらの軌道エネルギーと膜構造の相関を明らかにすることは非常に重要である。最高占有準位(HOMO)のイオン化エネルギー閾値(IE)は、膜構造に大きく影響されることが最近になりわかってきた^{1,2}。分子膜の IE がいかに決定されるかを明らかにすることで、諸有機デバイスの性能をより詳細に見積もることができるようになる。

フェナセン系化合物は、炭化水素で初の超伝導を示すことが報告されただけでなく、有機トランジスタの高移動度材料としても近年大きな注目を

集めている³。本研究では π 共役長の長さが異なるフェナセン分子群である(図1参照)ピセン([5]フェナセン)、[6]フェナセン、[7]フェナセン薄膜の分子配向に依存した IE を紫外光電子分光法(UPS)、準安定励起原子電子分光法(MAES)を用いて評価した。

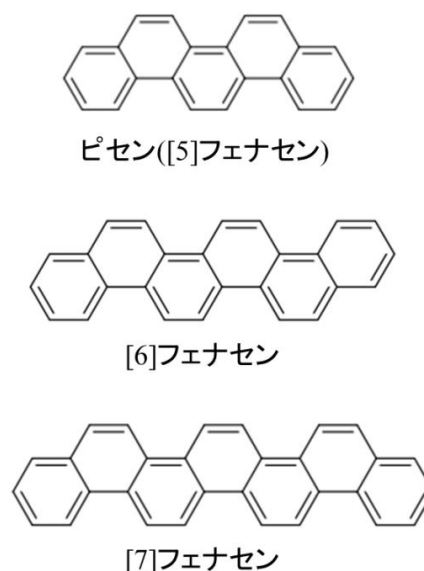


図1、フェナセン系分子の分子構造

[実験条件] フェナセン薄膜の成膜および He I UPS と He*MAES 測定は超高真空中 in-situ で行った。成膜の基板として SiO₂ および高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いた。SiO₂ はアセトン、イソプロパノール、超純水中でそれぞれ超音波洗浄した後に超高真空中で 673K で加熱することにより清浄表面を得た。HOPG は大気中で劈開し、超高真空中で 673K で加熱することにより清浄表面を得た。清浄性は UPS と MAES によって確かめた。全てのフェナセン系分子は 1.1×10^{-7} Pa 以下の超高真空中で、蒸着速度=0.1~0.2nm/min で蒸着した。UPS

スペクトルは PHOIBOS-HSA100 アナライザー(エネルギー分解能: 60meV、光電子取り込み受容角: $\pm 9^\circ$)を用いて測定した。He I UPS は、光入射角=45°、光電子放出角=0°で行った。He*(2³S) MAES は、He*ビーム入射角=0°、電子放出角=60°で行った。真空準位はサンプルに-5.0V の電圧を印加することによって、UPS の二次電子の立ち上がりから得た。実験は全て室温(297K)で行った。

[結果・考察] MAES 測定結果より、いずれの分子も、SiO₂ 上では概略分子長軸が膜表面に垂直になるように配向し、HOPG 上では分子平面を平行にして配向していることが示唆された。

図 2 に UPS スペクトルの結果を示す。SiO₂ と HOPG は物理吸着基板として知られており、分子基板間相互作用は十分弱いと考えられる。垂直膜と平行膜で UPS スペクトルの構造が顕著に異なるのは、状態密度分布の結晶性、構造依存性と光電子角度分布の分子配向依存性に由来するものである。

UPS スペクトルの HOMO ピークのオンセットおよび真空準位の立ち上がり位置からそれぞれ IE を見積もった結果、ピセン、[6]フェナセン、[7]フェナセンの垂直膜について、それぞれ 5.67eV、5.49eV、5.44eV、また平行膜について 6.43eV、6.42eV、6.41eV となった。垂直膜と平行膜の IE の差(Δ IE)はピセンが 0.76eV、[6]フェナセンが 0.93eV、[7]フェナセンが 0.97eV となった。分子配向に依存して IE が異なる主な理由は分子内分極による表面静電ポテンシャル効果が知られている²。これに加え、本研究ではベンゼン環数が増えるにつれて Δ IE が増加する様子が観測された。平行膜では各分子の IE は 20meV 以内での変化しか観測されなかったが、垂直膜では IE は 230meV 程度の変化が観測された。つまり主として垂直配向膜の IE 変化に伴い、 Δ IE が増加していることが分かる。異なる Δ IE の起源について本講演では、エネルギーバンド分散のバンド幅に対する分子間相互作用の寄与について、理論計算との比較結果についても議論する。

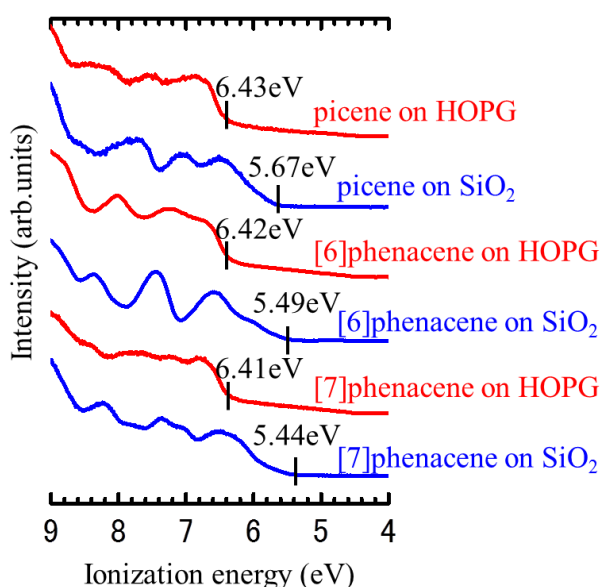


図 2、フェナセン系薄膜の UPS スペクトル (赤色が HOPG 上、青色が SiO₂ 上)

[参考文献]

- [1] H. Fukagawa, *et al*, Phys. Rev. B **73**, 245310 (2006).
- [2] S. Duhm, *et al*, Nature Mater. **7**, 326 (2008).
- [3] X. He *et al*, Org Elec. **14** 1673 (2013).