

千葉大工

藤井 邦治, 大岩 みか, 解良 聡, 奥平 幸司, 上野 信雄

【序論】近年、有機太陽電池、有機電界効果トランジスタなどの有機デバイスの開発、応用に注目が注がれている。これらのデバイスに存在する有機/金属界面での電荷移動はデバイスの性能に大きく影響する。最近、M.EremchenkoらはAg(111)上に作成したPTCDA薄膜の高分解能電子エネルギー損失分光法(HREELS)測定において、孤立分子での計算結果ではラマン活性モードの振動モードがスペクトル中ではIR活性モードとして観測されことから、有機/金属界面で分子振動によって電荷の移動が引き起こされていると報告している[1]。本研究では高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上のオリゴアセン薄膜に対し、無機/有機界面での電荷移動をHREELSスペクトルのエネルギー損失の変化から検出することに成功した。

【実験】HOPG上にpentacene (fig.1) 薄膜を作製し、HREELSによる測定を行った。試料薄膜は真空蒸着法により、蒸着速度 $\sim 0.06\text{nm}/\text{min}$ (蒸着時圧力 10^{-10}Torr)で作製した。また、HREELS測定条件は入射電子エネルギー 5eV 、入射角、散乱角ともに 60° の鏡面反射条件で測定を行った。

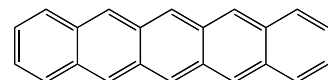
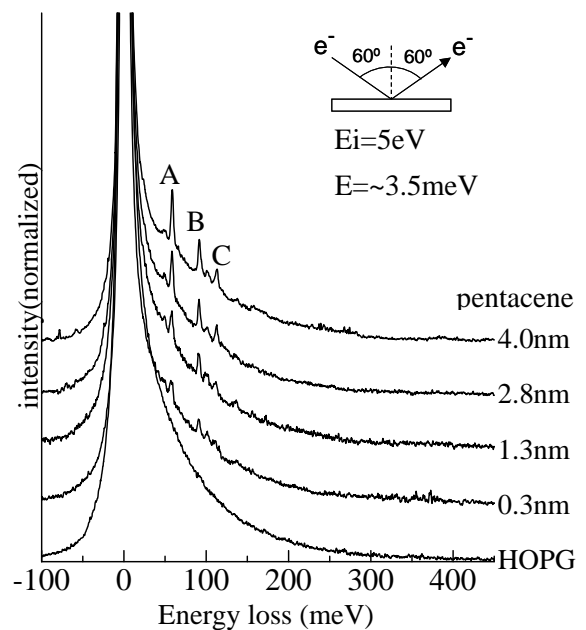


fig.1 pentacene の分子構造

【結果と考察】fig.2に 450meV 以下のエネルギー損失領域におけるpentacene薄膜のHREELSスペクトルの蒸着量依存性の結果を示す。スペクトルの横軸は弾性散乱ピークを基準とした入射電子のエネルギー損失、縦軸は散乱電子の検出強度である。スペクトルは下からHOPG基板、pentaceneを段階的に $0.3\sim 4.0\text{nm}$ 蒸着した時のスペクトルである。これらのスペクトルは弾性散乱強度で規格化している。今回得られたスペクトルの分解能は $\sim 3.5\text{meV}$ である。まずHOPG基板のスペクトルにおいて、フォノン励起による構造以外確認されないことや、 380meV 付近にC-H伸縮振動のピークが確認されないことからHOPG基板の清浄性を確認した。さらに、pentacene蒸着後のスペクトルにおいてA~Cの3つの大きなピークが観測された。Aは面外骨格振動、B、CはともにC-H面外偏角振動に帰属される[2]。これらのスペクトルにおいて強く観測されているピークが全て面外振動であることから、表面垂直双極子選択側を考慮すると、pentacene分子は基

fig.2 pentacene 薄膜の HREELS
 スペクトルの蒸着量依存性

板表面に対してフラットに配向していることがわかる。次に、fig.2 のスペクトル中の 50 ~ 150meV のエネルギー損失領域を拡大したものを fig.3 に示す。fig.3 において各ピークは蒸着量の減少に伴い、低エネルギー損失側にシフトしていることがわかる。蒸着量 0.3 ~ 4.0nm の間でのピーク A、B、C の各シフト量は 1.4、0.8、2.6meV である。次に、fig.4(a) に fig.3 で見られた各ピークのシフトを、横軸を蒸着量、縦軸を損失エネルギーでプロットしたものを示す。fig.4(b) には pentacene 分子の持つ電荷数を $-2e \sim 2e$ まで変化させ、密度汎関数法(B3LYP/6-31G**)により算出した振動エネルギーの変化を示す。スペクトルの横軸は pentacene 分子のもつ電荷、縦軸は振動エネルギーである。さらにここで、fig.4(b)のまるで囲んだ部分に注目すると、fig.4(a)での蒸着量の増加に伴う損失エネルギーのシフトと同様の傾向を示している。fig.4(b)において、分子の持つ電荷が中性から負に変化すると振動エネルギーが低エネルギー側にシフトしており、fig.4(a)において蒸着量の減少に伴いエネルギー損失が低エネルギー損失側にシフトしていることから、pentacene 分子は膜が薄い状態では負に帯電していると考えられる。したがって、これらの結果は pentacene/HOPG 界面における基板から分子への電荷移動を捕らえたものであると考えられる。各ピークのシフト量から算出した基板から pentacene 分子への電荷の移動量は -0.27 である。

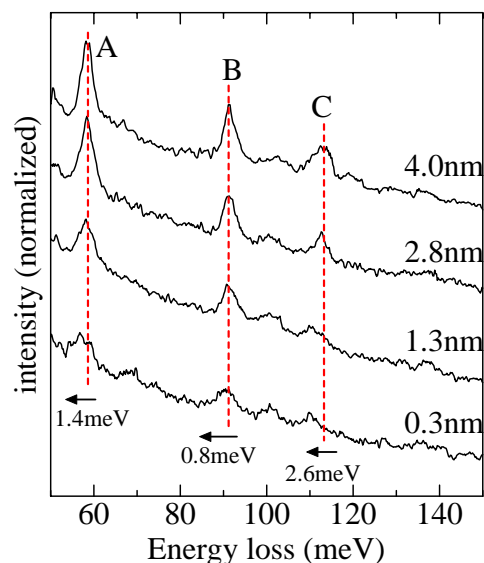


fig.3 50 ~ 150meV のエネルギー損失領域の HREELS 蒸着量依存性

講演当日は、tetracene の HREELS 蒸着量依存性の結果と、今回観測された電荷移動に対する分子振動の影響を調べるための、pentacene 及び tetracene の HREELS スペクトルの温度依存性の結果とあわせて議論する。

[1] M.Eremchenko et al., New Journal of Physics.6 (2004) 4

[2] Q.Chen et al., Langmuir. 19 (2003) 10164

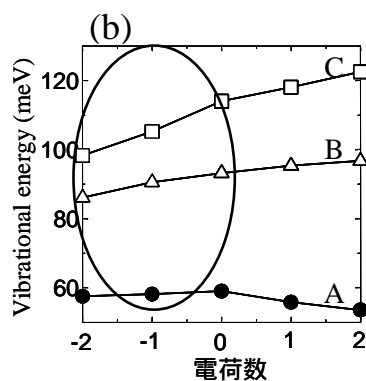
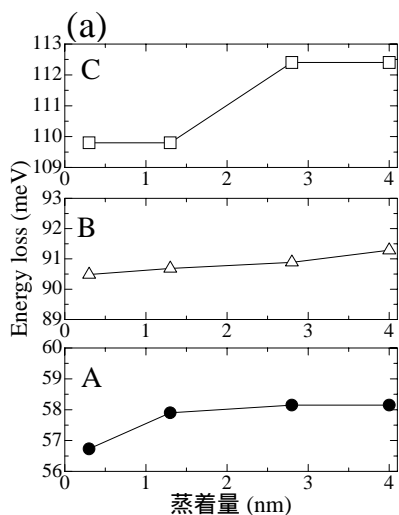


fig.4 (a)実験から得られたエネルギー損失のシフト
(b)計算から求めた振動エネルギーのシフト

(b)のまるで囲んだ部分と(a)を比較すると同様の傾向を示しており、pentacene は膜が薄い状態で負に帯電していることがわかる