

Ph₂-IDPL 薄膜の電子構造

(名大院理¹, 名大物質国際研², 阪大院理³, 京大化研⁴, 福井工大⁵) 金井要¹,
山根宏之², 池滝何以¹, 久保孝史³, 清水章弘³, 隅井良平², 吉田弘幸⁴, 堤潤也⁴,
佐藤直樹⁴, 森田靖³, 中筋一弘⁵, 関一彦¹

【序】非局在型一重項ピラジカル分子 Ph₂-IDPL (diphenyl-s-indaceno diphenalene) (図 1)は強い分子間相互作用を有することから結晶中では分子のスタックによって次元鎖を形成し、鎖に沿った方向(b 軸)には $5.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ という高い伝導度が実現していることが報告されている。[1] 酸化還元電位測定から見積もられた孤立分子の HOMO-LUMO ギャップは 1.1 eV 程度と小さく、さらに拡張ヒュッケル法によるエネルギーバンド計算からは b 軸方向に 0.5 eV に及ぶ分散が形成されることが予想されている。[1] このような特性から Ph₂-IDPL の結晶性の良い薄膜を作製することが出来れば、電子、正孔の両方に対して注入障壁が小さく、移動度の高い薄膜を得ることができ、両極性電界効果トランジスタなど、有機エレクトロニクス of 有力な材料となることが期待される。

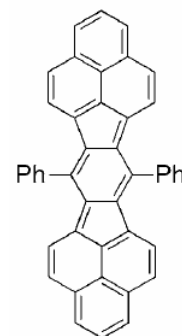


図 1. Ph₂-IDPL の分子構造

本研究では、Ph₂-IDPL 薄膜の分子の配向性などの構造、およびフェルミ準位近傍の電子構造と言った基本的な特性を解明することを目的とした。

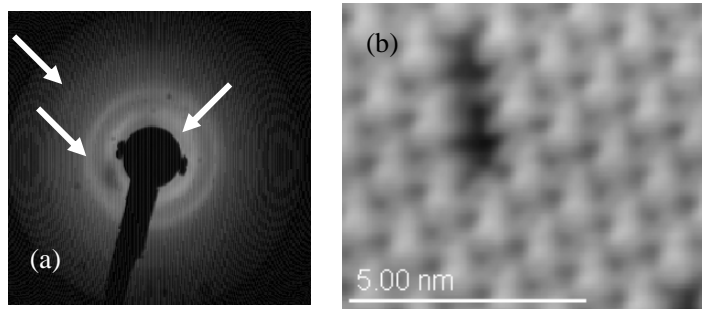
【実験】Ph₂-IDPL の薄膜は、配向性熱分解黒鉛(HOPG)、および GeS(001)面上に室温において真空蒸着により作製した。基板の清浄表面は真空壁開により得た。膜厚は水晶振動子膜厚計を用いて測定した。実験は、低速電子線回折(LEED)、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて膜構造の評価を行い、気相光電子分光(UPS)、角度分解光電子分光(ARUPS)、逆光電子分光(IPES)、および軟 X 線吸収分光(NEXAFS)を用いて電子構造の評価を行った。LEED は通常より電子線強度を抑えて測定可能な MCP-LEED を用いることにより、測定に伴う照射損傷を出来るだけ抑えた。また、気相 UPS は京大化研佐藤研究室に設置してある PS18 (PerkinElmer 社製)を用いて行った。ARUPS、および NEXAFS の測定はそれぞれ分子科学研究所極端紫外光研究施設 BL-8B2、高エネルギー加速器研究機構 PF-BL7A にて行った。

【結果 考察】

まず、LEED と STM を用いた Ph₂-IDPL 薄膜の構造の研究結果について述べる。図 2 に HOPG 上に作製した Ph₂-IDPL 薄膜 (膜厚 0.4 nm) の (a) LEED 像と (b) STM 像を示す。HOPG 基板表面はランダムな面内配向をとるドメインから成るため、得られた LEED 像はリングパターンとなっている。図中矢印で示した Ph₂-IDPL 薄膜の形成によって現れた回折リングは、全て基板からの回折リングより回折角の小さな領域に現れており Ph₂-IDPL が基板より大きな格子を有する結晶性の薄膜を形成していることを示している。実際に、HOPG 基板上に作製した Ph₂-IDPL の薄膜 (膜厚 0.4 nm) の STM 像(b)からは Ph₂-IDPL 分子が一方向に配列し、配向性の高い薄膜を形成していることが分かる。

次に、UPS と IPES を用いた Ph₂-IDPL 薄膜の電子構造の研究結果について述べる。図 3 に HOPG 上に作製した Ph₂-IDPL の薄膜(膜厚 10 nm)の UPS と IPES スペクトルを示す。図中には密度汎関数

図 2 (a) HOPG 上に作製した Ph₂-IDPL 薄膜 (膜厚 0.4 nm) の LEED 像 (E_p = 24.2 eV)。 (b) HOPG 上に作製した Ph₂-IDPL 薄膜 (膜厚 0.4 nm) の STM 像 (V_b = -1.2 V, I_s = 0.1 nA)。 図中の黒い部分は Ph₂-IDPL 分子の抜けた欠陥。



計算(Gaussian98: RB3LYP/6-31G**)によるPh₂-IDPL 単量体の分子軌道計算の結果を用いたUPS、IPES スペクトルのシミュレーションも示す。得られたスペクトルは単量体に対するシミュレーションによって良く説明されることが分かる。また、観測された HOMO-LUMO ギャップは 1.2 eV 程度であり酸化還元電位による測定値に良く対応する値となっている。図 4 に気相、HOPG 上に作製した Ph₂-IDPL 薄膜(膜厚 10 nm)、および Ph₂-IDPL 結晶の UPS スペクトルを示す。(気相スペクトルは HOMO のエネルギー位置を薄膜の HOMO の位置に合わせて示してある。) 図中には単量体と2量体に対する UPS スペクトルのシミュレーションも示す。HOPG 上の薄膜と同様に気相のスペクトルは単量体のシミュレーションで良く説明されることが分かる。一方で、結晶のスペクトルでは、HOMO の構造が薄膜、気相のスペクトルと比べると 0.2 eV 程度低エネルギー側に現れている。この変化は、強い分子間力によりPh₂-IDPL 分子がスタックした結晶中では、隣接分子の HOMO が相互作用して分裂し、押し上げられた軌道が、より低束縛エネルギーに現れたと解釈できる。実際、計算による単量体と2量体のスペクトルと比較すると、2量化によって対応する分裂が明瞭に見て取れる。結晶中のスタックした分子を2量体として扱うことは出来ないが、定性的な傾向は理解することが出来る。

以上の結果から、HOPG 基板上の Ph₂-IDPL 薄膜は膜厚 0.4 nm 程度では結晶性の良い膜構造が得られること、単量体の HOMO-LUMO ギャップは 1.2 eV 程度と小さく、結晶状態では、それより小さなギャップを持つことが分かった。

講演では HOPG、GeS(001)面上に形成した Ph₂-IDPL 薄膜の NEXAFS、ARUPS の結果も示し、電子構造について、より詳細な議論を行う [1] T. Kubo, K. Nakasuji et al., Angew. Chem. Int. Ed., 44, 6564 (2005).

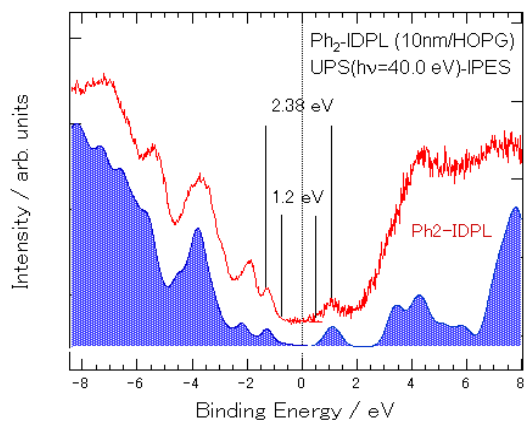


図 3 Ph₂-IDPL の UPS スペクトル。単量体に対する UPS、IPES スペクトルのシミュレーションも一緒に示した。

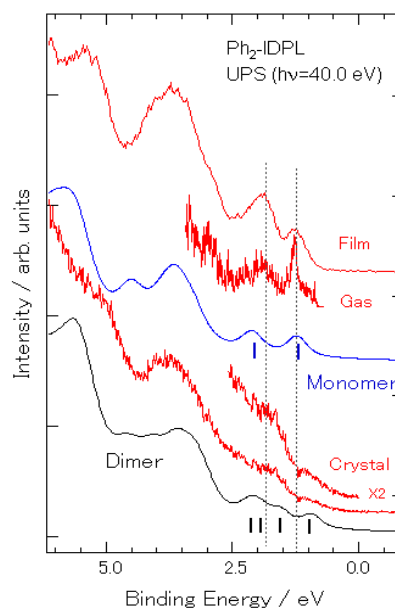


図 4 Ph₂-IDPL の UPS スペクトル。Film は HOPG 上の薄膜、Gas は気相、Crystal は結晶の結果。また、Monomer、Dimer はそれぞれ単量体と2量体に対してシミュレートした UPS スペクトル。気相スペクトルは HOMO のエネルギー位置を薄膜の HOMO の位置に合わせて示してある。