

NEXAFS 分光法を用いたペンタセンキノン薄膜の配向解析 Molecular Orientation Analysis of Pentacenequinone in Films by Using NEXAFS

山田一斗¹, 佐藤直樹¹, 間瀬一彦², 吉田弘幸^{3,*}

¹京都大学化学研究所, 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所および

総合研究大学院大学 高エネルギー加速器科学研究所, 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

⁴千葉大学大学院工学研究院および千葉大学分子キラリティー研究センター,
〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Kazuto YAMADA¹, Naoki SATO¹, Kazuhiko MASE² and Hiroyuki YOSHIDA^{3,*}

¹Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization (KEK) and School of High Energy Accelerator Science, SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³Graduate School of Engineering and Molecular Chirality Research Center, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263-8522, Japan

1 はじめに

有機半導体は、太陽電池、発光素子、トランジスタなどの電子材料として注目されている。これらのデバイスでは電子のエネルギー準位がその特性を大きく左右するため、その準位制御がデバイス設計には欠かせない。最近、電子準位が薄膜中の分子配向によって変わることが報告された[1]。その配向依存性には、分子の四重極モーメントが関わっており、その起源についても提案されている[2]。しかし、その起源について実験的な証拠はこれまでなかった。これまでの配向依存性に関する研究は、異なる基板を用いて分子の向きが基板に対して平行、または、垂直に近いかという定性的な取扱いであった。我々は、この配向依存性の起源を明らかにするため、配向角を系統的に制御し、かつ配向角を定量的に決定し、電子準位の配向依存性の起源解明に取り組んだ。

2 実験

試料には、ペンタセンキノン PNQ 分子を用いた(図 1)。この分子は、酸素原子置換によりペンタセンより 2 倍大きな四重極モーメントを持つため、大きな電子構造の配向依存性が期待できる。薄膜は真空蒸着法により室温で基板に調製した。基板には、シリコン酸化膜を用いて、未処理、グラフェン、ペンタセンの単層膜を挿入した基板を用いることで、配向制御を試みた。

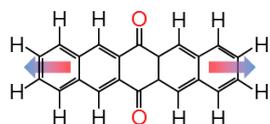


図 1 : ペンタセンキノン(PNQ)の化学構造式。
矢印は四重極モーメントの向きを表す。

配向角は、NEXAFS(軟 X 線吸収微細構造)分光法の X 線照射角度依存性から決定した。測定は、超高真空中でマイクロチャンネルプレートを用いて、全電子収量法により検出した。照射光強度はエネルギーに依存する。試料前に金を蒸着したメッシュを設置し、メッシュに流れる光電流から入射高強度を見積もり、スペクトルを規格化した。

3 結果および考察

図 2 に PNQ 薄膜の酸素 K 殻吸収端スペクトルを示す。横軸は入射する X 線のエネルギー、縦軸は X 線の吸収強度を示している。図中の点線が SiO₂、実線が SiO₂ 上の PNQ 薄膜のスペクトルである。530.8 eV に PNQ 薄膜でのみピークが観測された。この低エネルギー側のピーク A を PNQ の O1s→π*遷移と帰属した。540 eV よりも高エネルギー側のスペクトルは、SiO₂ 基板のものと同形状が重なることから、基板由来の信号が支配的であると考えられる。

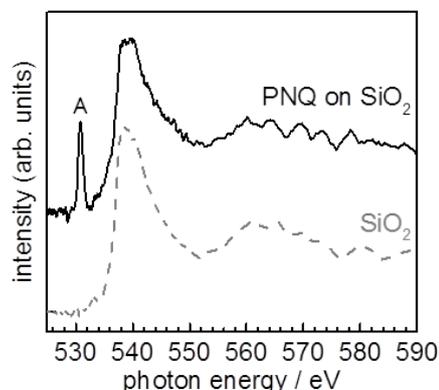


図 2 : NEXAFS 測定による酸素 K 殻吸収端スペクトル。X 線は基板に対して垂直に照射している。
(実線 : SiO₂ 基板上の PNQ 薄膜、点線 : 基板)

配向角を調べるため、各基板上に調製した PNQ 薄膜に対して、X 線との入射角度を変えて測定した PNQ の O1s→π*遷移の吸収強度の変化を調べた(図 3)。基板に対して X 線のなす角を θ とした。そのピーク強度は、pentacene/SiO₂ 上と graphene/SiO₂ 上では大きく角度依存性を示した。一方、SiO₂ 上では、X 線の入射角を変えても、ピーク強度に大きな変化は見られなかった。遷移モーメントと偏光 X 線の入射角との吸収強度の関係は、次式のように表される [3]。

$$I(\alpha) \propto 1 + \frac{1}{2}(3\cos^2\alpha - 1)(3\cos^2\theta - 1) \quad (1)$$

ここでは、分子の遷移モーメント(PNQ の分子長軸方向)が基板となす角を α とし、1 軸配向していることから方位角について平均している。軟 X 線の吸収強度とその X 線の角度依存性に対して、式(1)でフィッティングした結果を図 3b に示す。その結果、PNQ 分子の配向角 α を 19°(on graphene/SiO₂)、57°(on SiO₂)、69°(on pentacene/SiO₂)と求めることができた。この結果は、斜入射 X 線回折の結果ともよく対応することを確認した[4]。以上の結果から、シリコン基板に対して挿入層をいれることで PNQ 分子の配向角を系統的に制御することに成功した。

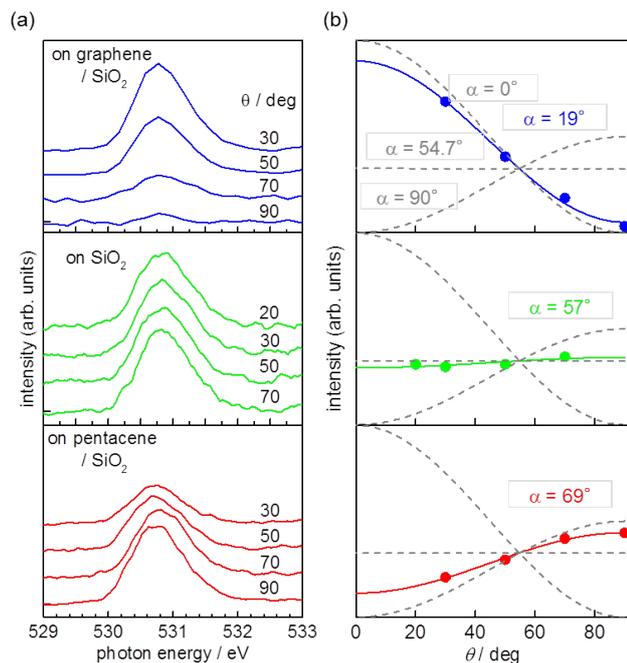


図 3 : (a)各基板上(右上に表記)の PNQ 薄膜の酸素 K 殻吸収端スペクトルの X 線入射角度依存性、(b)角度に対する吸収面積強度プロット。式(1)によるフィッティング結果から分子配向角 α を決定した。

各配向膜に対して、電子の占有、非占有準位をそれぞれ光電子分光法と低エネルギー逆光電子分光法で測定し、NEXAFS やその他分光法で決定した各配向角と比較した。その結果、分子がもつ四重極のポテンシャルの異方性と電子準位の変化がよく対応しており、配向依存性の起源が、終状態の余剰電荷(電子または正孔)と周囲分子の永久四重極との静電相互作用であることを実験的に明らかにすることに成功した[4]。

4 まとめ

- ・同一基板上にペンタセン、グラフェンを挿入層とすることで系統的に分子配向角を制御できた。
- ・その配向膜の電子構造を電子分光を用いて調べた結果、電子準位の配向依存性の起源を明らかにした。

謝辞

NEXAFS 測定では、千葉大学奥平幸司准教授にお世話になった。

参考文献

- [1] S. Duhm, *et al.*, *Nat. Mater.* **7**, 326 (2008).
- [2] H. Yoshida, *et al.*, *Phys. Rev. B* **92**, 075145 (2015).
- [3] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, 1992).
- [4] K. Yamada, *et al.*, *Phys. Rev. B* **97**, 245206 (2018).

成果

本成果は、Physical Review B 誌に掲載された。Kazuto Yamada, Susumu Yanagisawa, Tomoyuki Koganezawa, Kazuhiko Mase, Naoki Sato, Hiroyuki Yoshida*, "Impact of the molecular quadrupole moment on ionization energy and electron affinity of organic thin films: Experimental determination of electrostatic potential and electronic polarization energies", *Phys. Rev. B*, **97**, 245206 (2018).

* hyoshida@chiba-u.jp