

ペンタセン薄膜の構造と電子構造

京都大学化学研究所 ○吉田弘幸、佐藤直樹

【序】

ペンタセン薄膜は、有機 FET に関連して多くの研究が行われている。このペンタセンにはいくつかの構造多形がある。シリコン酸化膜などを基板とする真空蒸着膜では、厚さ約 50 nm 以下では「薄膜相」、これよりも厚くなると「バルク相」と呼ばれる構造をとる。しかし、既知の単結晶とは異なる構造であるため、その詳細は明らかでなかった。そこで、X線回折逆格子マップ法、斜入射 X線回折法を用いて、これらの構造を明らかにした。また、電子構造や電荷輸送特性を論じるため、これらの構造を元にバンド計算を行った。

【薄膜構造】

1. X線回折逆格子マップ法による薄膜相の構造

薄膜相は、厚さ 50 nm 以下の薄膜としてしか得られないため、単結晶 X線構造解析などの手法が適用できない。我々は、X線回折逆格子マップ法を適用することにより薄膜構造の解析が行えることを示し、信頼できる構造を得た[1]。この結果、三斜晶系で図 1 に示す格子定数であることが分かった。この格子定数を用い、回折強度と格子エネルギー計算をもとに図 1 の構造を得た。

2. 斜入射 X線回折法によるバルク相の構造

バルク相は、膜厚 50 nm 以上の蒸着膜や、薄膜相を有機溶媒にさらすことにより得られ、Campbell らの単結晶 X線構造解析の構造[2]と同じであるとされてきた。しかし、その根拠は面間隔 $d_{001}=1.44$ nm が等しいことだけであり、この結晶構造が再現されない[3]などの問題点があった。我々は、これら二つの方法で作製した薄膜の斜入射 X線回折パターンと、この単結晶構造をもとにしたシミュレーションを比較し、3つの構造がすべて同じものであることを示した[4]。

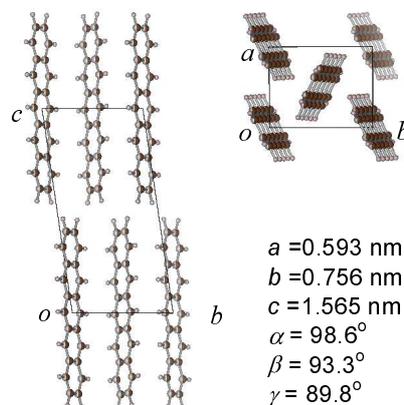


図 1. ペンタセン薄膜相の結晶構造と格子定数[1].

【電子構造】

このようにして得られた薄膜相[1]、バルク相[2]と単結晶[3]の構造を用いて、平面波基底での密度汎関数法(GGA-PBE)によるバンド計算を行った。

得られたバンドは、分子長軸方向 $00l$ にはほとんど分散がなく、分子面間方向の $hk0$ には大きな分散を示した。最も大きな分散が得られた 110 方向の LUMO、HOMO、HOMO-1 のバンドを図 2 に示す。強束縛近似によるバンドと比較したところ、 ab 面内の 4 つの最近接分子軌道間相互作用でこれらのバンド分散を再現できることが分かった。トランスファー積分は、バルク相、単結晶相、薄膜相の順に大きくなり、特に薄膜相では異方性が他の多形に比べて小さいことがわかった。

実験と比較するため、状態密度を計算した。これと薄膜相、バルク相を作り分けて、紫外光電子分光法の測定を行ったところ、よく一致した。

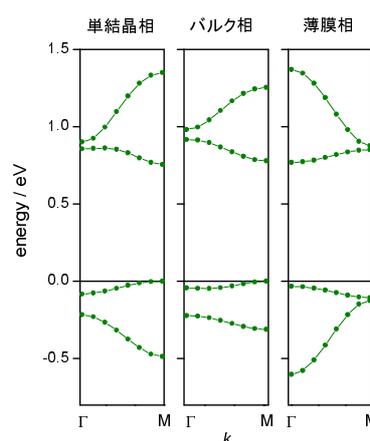


図 2. 110 方向のバンド構造

[1] H. Yoshida, K. Inaba, N. Sato, Appl. Phys. Lett., **90** (2007).

[2] R. B. Campbell, et al., Acta Crystallogr., **15**, 289 (1962).

[3] D. Holmes, et al., Chem. Eur. J., **5**, 3399(1999); C. C. Matheus, et al., Acta Crystallogr. C, **57**, 939(2001).

[4] H. Yoshida, N. Sato, Appl. Phys. Lett., **89**, 101919 (2006).

謝辞 X線回折逆格子マップは(株)リガク X線研究所稲葉克彦博士との共同研究である。