

## フッ化ペンタセン薄膜の電子状態と軌道間相互作用

(千葉大院融合) ○細海俊介、根橋弘二郎、永松伸一、解良 聡、上野信雄

## [序]

有機半導体の電子・光機能性を利用した様々なソフトデバイスの開発が活発であるが、いずれの有機デバイスにおいても特性の飛躍的向上を狙うには、その動作機構をはじめとした基礎的な知見があまりにも欠落している。つまり有機分子デバイスにおける電荷輸送機構を理解する上で、ナノスケール分子集合体とその電子構造の関係についての知見を深めることが不可欠である。

デバイス物性を決定づける物理量のひとつに“移動度“があり、キャリアの通り道として最高占有準位(HOMO)が極めて重要な意味を持つ。例えばホッピング伝導を記述する電子・格子相互作用<sup>1)</sup>や、バンド伝導を記述するエネルギーバンド分散関係<sup>2)</sup>が物性に密接な物理量として知られている。電荷・格子相互作用の物理量は再配向エネルギー( $\lambda$ )、エネルギーバンド分散関係はトランスファー積分( $t$ )で定量的に表され、高移動度には大きな $t$ と小さな $\lambda$ が重要である。原則的に、こうした電子状態に関する諸物理量はUPSによって直接評価することができる。近年の分光装置・試料作製技術の格段の進歩によって、分子性固体には”役に立たないと考えられてきた“UPSを用いることで、有機薄膜物性に対する議論の電子論的な切り込みが可能となったわけである。しかし有機半導体薄膜は一般的に弱い相互作用で構築される分子性固体であるためエネルギーバンド幅は極めて狭い。そのために未だ実験的に $t$ を議論した結果は数例に限られる<sup>2)</sup>。

今回我々は、フッ化ペンタセン(PFP)分子薄膜においてナノ集合体としての膜成長初期段階における二分子間相互作用による軌道分裂( $2t$ )を捉えることに成功した。PFPは有機半導体材料の最も重要な分子の一つであるペンタセン(PEN)と電界効果トランジスタ(OFET)を作れば”ambipolar”動作することが報告されており、近年新たに合成され応用が期待される有機分子である<sup>3)</sup>。PFP分子の積層過程において一層目と二層目の分子によって二量体が形成され、強い $\pi$ 軌道間相互作用が働くことにより顕著に各価電子軌道の $2t$ 分裂が生じている様子をUPSにより捕らえた。このスペクトルからトランスファー積分 $t$ を実測することに成功した。本研究では、このような有機分子集合体の弱い相互作用で支配される系において、見え始めた物理について報告する。

## [実験]

大気中でへき開し超高真空中で加熱クリーニングした高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板(297K)上に、フッ化ペンタセン(PFP)を二分子層まで段階的に蒸着し、高分解能紫外光電子分光法(UPS)により精密な温度・膜厚依存測定を行った。

[結果・考察]

図 1 に 50K で測定した UPS 膜厚依存性の結果を示す。PFP 単分子膜(0.5nm)ではホール・分子振動結合による微細構造を伴った非対称な最高占有準位(HOMO)Aが観測された。二分子層目の形成により、バンドAは低エネルギー側へシフトし (A')、両側に新たなバンドB1,B2 が観測された。配向模式図に示すように、(i)蒸着量の増加により一層目の配向が変化し、面内の分子間相互作用が変化する。(ii)二層目以降はバルク結晶に類似の構造<sup>3)</sup>をとっており結晶b軸を基板法線に向けて成長が進んでいくことが予想される。PFP二分子膜(1.5nm)のスペクトルからわかるように、強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用により、二分子膜(二量体)におけるHOMOバンドは0.45eVエネルギー分裂して観測されている。このPFPの $t=0.225\text{eV}$ という大きな分裂幅は良好なホール移動度を期待させるものである。

またピーク分離解析によってホール・振動カップリング強度( $\lambda$ )を求めることに成功し、PFP単分子膜の $\lambda$ はPEN<sup>4)</sup>と比べ約2.4倍であった。これは、フッ素化によってHOMOがフッ素原子にも分布しており(図1左下)イオン化した時の核間距離の変化が大きくなったためである。次に、PFP単分子膜と二分子膜を比較すると二量体形成によってホール・振動カップリング強度が大きく減少しており、分子間相互作用の増大によるホッピング移動度の向上も示唆される。このように高分解能UPSとピーク分離解析により一般的な有機半導体分子におけるHOMOの(i)軌道間相互作用による $2t$ 分裂と(ii)ホール・振動カップリングによる微細構造を直接観測することに成功した。

[参考文献]

- 1) S. Kera et al, Chem. Phys. Lett. 364, 93 (2002)
- 2) H. Yamane et al., PRB 68, 33102 (2003).
- 3) Y. Sakamoto et al., JACS 126, 8138 (2004).
- 4) H. Yamane et al, Phys. Rev. B 72, 153412 (2005)

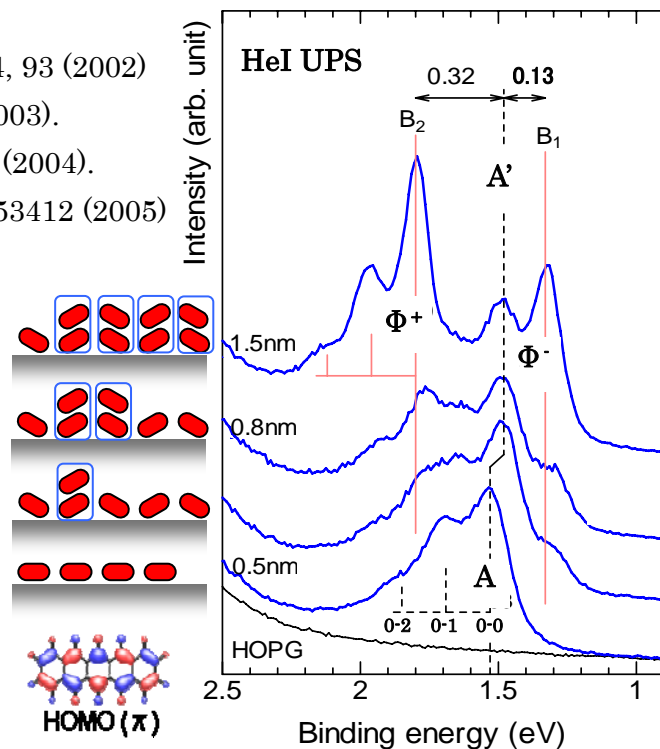


図 1. グラファイト基板上的フッ化ペンタセン(PFP)蒸着量依存性の UPS 測定結果と、分子配向の模式図。測定温度は 50K。