

ルブレン薄膜の電荷移動に及ぼす分子振動の影響

(千葉大院融合科学)

○佐藤 一至、Steffen Duhm、Qian Xin、細海 俊介、西村 孝宏、解良 聡、上野 信雄

【序論】

有機デバイスの特性向上のためには基礎となる電子状態の詳細な理解が不可欠となる。またデバイス電極と有機分子界面での電荷注入や有機半導体薄膜中での電荷輸送はデバイスの性能を大きく左右する現象の一つである。しかしながら現在これらの機構については未解明な部分が多く残されており、デバイスの特性向上のために基礎学術的な理解が求められている。

有機分子の最高占有準位(HOMO)はキャリア注入・輸送について重要な役割を果たす電子準位である。また、再配向エネルギー(λ)は電荷移動度を決定する大きな要因の1つで、高分解能紫外光電子スペクトルにおいて観測される HOMO バンドのホール振動結合を解析することで求められる[1]。

ルブレン分子は現在有機半導体の中で最も高い正孔移動度を示し($\sim 40\text{cm}^2/\text{Vs}$)^[2]、有機トランジスタ材料として注目されている。またルブレン分子の骨格構造は自由度が高く、単結晶状態では主骨格が平面的な構造 (Fig.1[a])、ガス状態では主骨格がねじれた構造(Fig.1[b])のように異なった形状をとることが知られている。本研究ではルブレン分子の界面電子状態について高分解能紫外光電子分光法(UPS)で測定し、HOMO バンドのホール振動結合を観測した。さらに多重振動モードのカップリング解析により、ポーラロン結合エネルギーならびに再配向エネルギー λ を求めた。

【実験】

基板には高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いた。HOPG は大気中で劈開し、超高真空中で 420°C 、11 時間の加熱クリーニングを行った後 UPS で清浄性を確認している。この HOPG 基板にルブレン分子を真空蒸着($\sim 0.3\text{\AA}/\text{min}$)し、単分子層膜を形成、35K に冷却した状態で UPS 測定を行っている。UPS は光電子放出角 $\theta = 0^\circ \sim 50^\circ$ まで 10° 毎に変化させてそれぞれ測定を行った。また、密度汎関数法による分子軌道計算(Gaussian09W)を行い Huang-Rhys 因子を求め、比較的強度の強い、任意の 15 種の振動モードに対してガウス関数で展開することで、実験スペクトルの強度分布の再現を行った。

【結果と考察】

ルブレン単分子層膜の UPS スペクトルにおいてバックグラウンドの寄与を取り除き、光電子放出角 $\theta = 0^\circ \sim 50^\circ$ まで積算したスペクトルについて理論計算との比較を行った。まず初めに 15 種の振動モードのカップリングを想定し、各振動準位についてガウス関数(半値幅 $W_G = 150\text{meV}$)

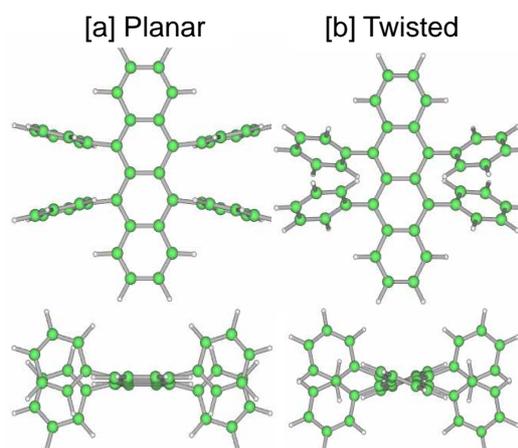


Fig.1: ルブレン分子の骨格構造

で展開することでスペクトルのフィッティングを行った (Fig.2)。図に見て取れるように、単一吸着種を想定した場合は実験結果と十分に一致させることができない。そこでルブレン単分子層膜において 2 種類の吸着状態分子の存在を想定して、スペクトルフィッティングを試みた(Fig.3)。ここでは吸着状態毎の振動結合エネルギーの違いは無視し、両方で HOMO の結合エネルギーのみ異なると仮定した。先ほどと同様の多重振動モードのカップリングを考慮し、スペクトル A と B のエネルギー差は 90meV、強度比は A:B=5:4、ガウス関数の半値幅 $W_G=85\text{meV}$ とした。2 種類の吸着状態の分子を想定することで実験結果をよく再現していることがわかる。またこの解析結果からポーラロンの結合エネルギーとして 104meV、再配向エネルギーとして 208meV が得られた。

このように、UPS スペクトルには少なくとも 2 つの HOMO バンドが畳み込まれており、グラファイト基板上のルブレン単分子膜には、少なくとも 2 種類の吸着状態が存在することが考えられる。Wang らによると [3]、Au(111)基板上では Fig.4 のように二量体で配向しているという結果もあり、HOPG 基板上でも類似の配向をしている可能性が考えられる。

今回は吸着種毎の振動状態の違いは無視したが、実際には僅かな変化があるはずである。さらには Fig.1 で示した骨格構造の違いによる要因も検討する必要がある。今後は吸着状態の違いによる再配向エネルギーの差を詳細に評価し、分子薄膜における電荷輸送機構における影響を理解していく必要がある。

【参考文献】

- [1] S. Kera et al, Prog. Surf. Sci. 84, 135 (2010).
- [2] J.Takeya et al.,Appl. Phys. Lett. 90,10210 (2007).
- [3] H.Wang Appl.Phys.Lett.95, 093102 (2009).

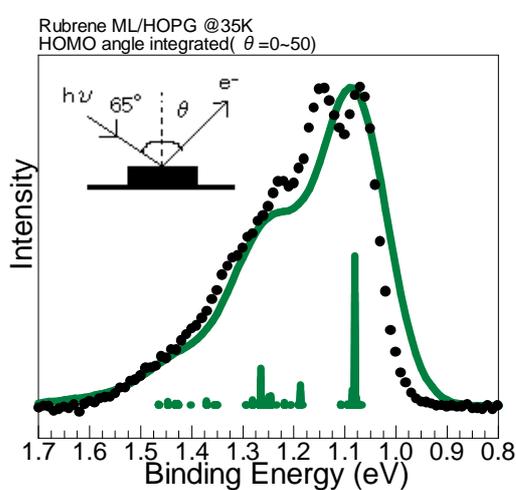


Fig.2: 単一吸着種を想定しての解析結果 (黒丸: 角度積分実験結果, 緑縦棒: 振動準位, 緑線: フィット曲線)

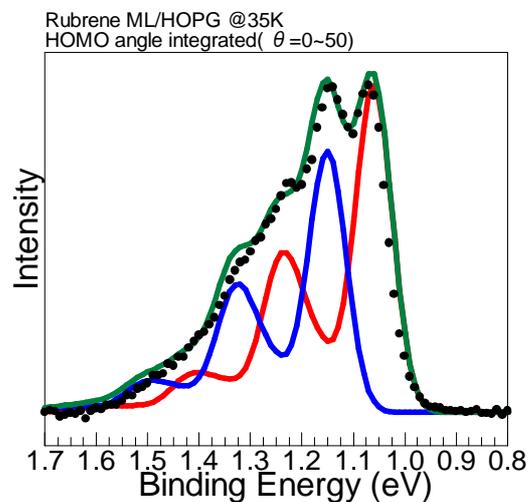


Fig.3: 2 つの吸着種を想定してのフィッティング結果 (黒丸: 実験結果, 赤線: 吸着種 A の HOMO、青線: 吸着種 B の HOMO)

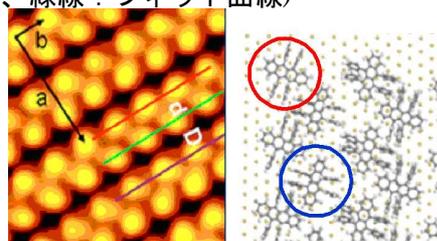


Fig.4:Au(111)基板上のルブレン分子の STM 像と配向モデル^[3]