

4B12

飛行時間型高分解能光電子分光法による有機単結晶のバンド分散測定

(千葉大院融合科学^[1], FUNSOM, Soochow Univ.^[2], 分子研^[3],

Department of physics and Astronomy, Uppsala Univ.^[4])

○佐藤 一至^[1], Steffen Duhm^[2], 嘉治寿彦^[3], 平本昌宏^[3], Nils Mårtensson^[4], Svante Svensson^[4],
上野 信雄^[1], 解良 聡^[1]

Band dispersion measurement of organic single crystal by angle-resolved time of flight spectroscopy

(Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ.^[1], FUNSOM, Soochow Univ.^[2],

IMS^[3], Department of physics and Astronomy, Uppsala Univ.^[4])

○Kazushi Sato^[1], Steffen Duhm^[2], Toshihiko Kajii^[3], Masahiro Hiramoto^[3], Nils Mårtensson^[4],
Svante Svensson^[4], Nobuo Ueno^[1], Satoshi Kera^[1]

【序論】

有機デバイスの性能を決定する重要な要素のひとつに電気伝導度がある。デバイスの電気伝導度は電極から有機半導体層への電荷注入と有機半導体層で電荷輸送という 2 つの過程によって決定される。しかし有機デバイスにおけるこれらの過程についての理解は無機デバイスと比べて大きく遅れており、有機デバイスを有効に活用する上で大きな課題となっている。

有機半導体における電荷輸送はバンド伝導とホッピング伝導という 2 つの対極的な伝導機構で記述されている。ホッピング伝導は高分解能光電子分光により得られるホール振動結合を解析して求まる再配向エネルギーを元に議論され [1]、バンド伝導は角度分解紫外光電子分光法 (ARPES) によってバンド分散を観測することでその機構の是非を議論できる。測定試料として有機単結晶が理想的であるが、有機半導体材料の高い絶縁性によって帯電現象が起こるため、光電子分光測定が困難であったが、最近、ルブレン単結晶においてバンド分散測定が達成された [2]。

本研究では、光伝導を利用した試料帯電の克服に加え、パルス光源を用いた試料損傷低減、さらに飛行時間型分析器を用いて従来の ARPES と比べて超高効率測定を行い、鉛フタロシアニン (PbPc) 単結晶についてバンド分散の検出に成功し、最高占有分子軌道の結合性・反結合性に起因した位相反転分散関係を捉えた。

【実験】

本研究は HZB ベルリン放射光施設 (BESSYII) ビームライン U125-2SGM にて行った。測定に飛行時間型高分解能光電子分光装置 (Angular-resolved Time of Flight: ArTOF-2) を用いた。ArTOF は試料表面に単色パルス光を照射し、放出される光電子の飛行時間を測定する。高速ディレイライン位置検出器を用いることで、二次元波数空間方向における運動エネルギー分布を同時決定することのできる装置である。エネルギースリットが無いと、取り込んだ電子を高効率に捕獲でき、短時間に分散関係測定を行うことができる。高効率検出器とパルス光の利用により、有機分子試料の損傷および試料帯電の低減にもつながる。

PbPc 単結晶を超高真空中に導入し、入射光 35eV で ArTOF 測定を行った。測定中は試料に光伝導のためのレーザー(480nm)を照射し続けた。

【結果】

測定結果を Fig.1 に示す。Fig.2 に示すように PbPc 分子は薄膜相で二量体化し、結合性、反結合性軌道に起因した HOMO 分裂を示す[3]。結晶相においても HOMO バンドの分裂が観測されることから、同様に二量体を基本格子点として考えることが必要であることがわかる。さらにそれぞれの準位について、分散関係が確認できる。強束縛近似を仮定したフィッティングにより、それぞれの準位で位相が反転していることが見て取れる。これによりバンド幅 $W=0.05\text{eV}$ 、二量体の軌道分裂幅 $2t=0.31\text{eV}$ 、二量体間の移動積分 $t=0.01\text{eV}$ が得られた。

また PbPc 単結晶の X 線構造解析の結果得られた結晶構造を Fig.3 に示す。a 軸方向の分子間重なりは小さく、bc 面方向に結晶成長しており擬 2 次元結晶であることがわかる。この構造から考えると図中に示したような例えば 2 種類の異なる移動積分をもつ二量体を考えることができる。今後理論計算との比較を進める必要がある。

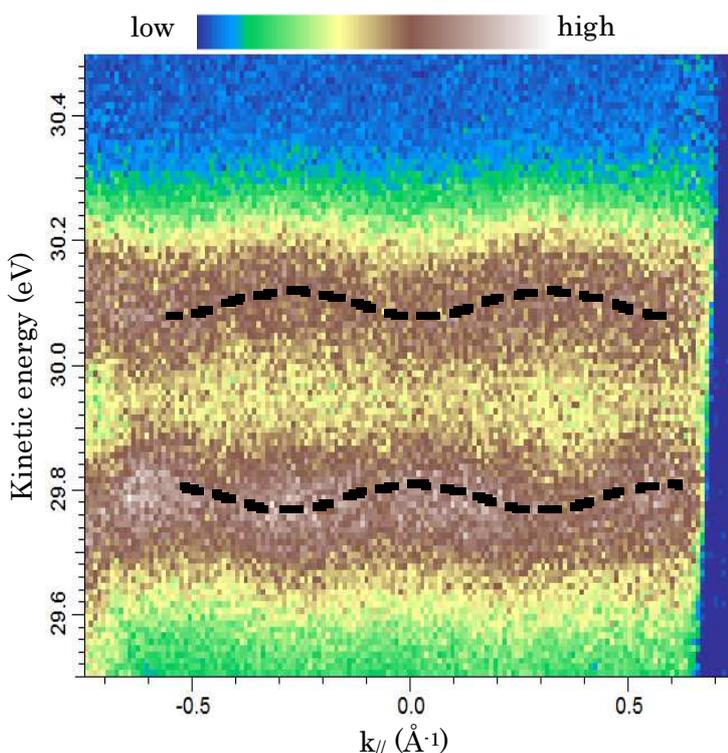


Fig.1 PbPc 単結晶 HOMO 領域の測定結果

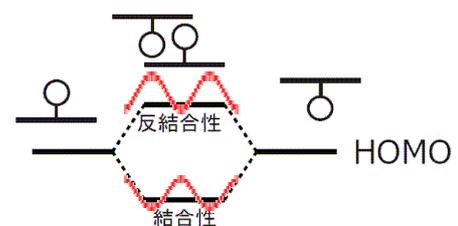


Fig.2 PbPc の HOMO の分裂

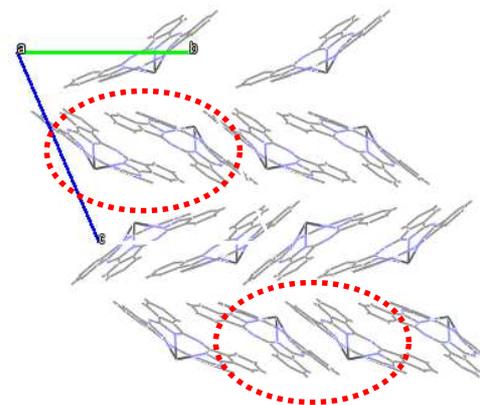


Fig.3 PbPc 単結晶の結晶構造

【参考文献】

- [1] S.Duhm et al. Adv. Mater., 24, 901-905 (2012)
- [2] S.Machida et al. Phys. Rev. Lett., 104 156401 (2010)
- [3] S.Kera et al. Phys. Rev B., 75 121305 (2007)