

有機分子間 σ 軌道方向の相互作用が誘起する非対称分散

(千葉大学院 融合科学研究科¹ 分子科学研究所²)

○山口拓真¹, 米澤恵一朗¹, 加藤賢悟¹, 牧野凜太郎¹, 松下智昭¹, 奥平幸司¹, 上野信雄¹, 解良聡²

Asymmetric distribution of density of states induced by organic intermolecular interaction in σ -orbital direction

(Chiba University¹, Institute for Molecular Science²)

○T. Yamaguchi¹, K. Yonezawa¹, K. Kato¹, R. Makino¹, T. Matsushita¹, K. K. Okudaira¹, N. Ueno¹,
S. Kera²

【序】

有機デバイスにおける電極-分子膜間の注入効率は、電極のフェルミ準位(E_F)とそれぞれ分子膜の最高占有準位(HOMO)または最低非占有準位(LUMO)のエネルギー差によって決定されるため、電極-分子膜界面エネルギー準位接合(ELA)を理解することは、デバイス性能向上において必須である。ELAは分子欠陥などに起因する HOMO-LUMO 間のギャップ状態密度(DOGS: density of gap states)によって大きく影響されていることが報告されている[1]。近年、弱いと考えられ無視されてきた σ 軌道方向の相互作用が、膜構造や ELA に大きな影響を与える事が分かってきた[2, 3]。しかしこれらの先行研究は、2 種分子混合膜に見られる超格子構造の異分子間相互作用を取り扱っており、単一分子膜における分子間 σ 軌道方向の相互作用(特に H-H、F-F など同一原子間におけるファンデルワールス(vdW)相互作用)が ELA に与える影響は、これまで十分に議論されてこなかった。高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板上では、分子-基板間相互作用が十分に小さいため界面モデルを単純化することができ、分子間の弱い相互作用を議論できる。我々は HOPG 基板上で分子平面を基板に並行に配向することが知られている、ペンタセン(PEN)、ジインデノペリレン(DIP)、フッ化ペンタセン(PFP)、フッ化銅フタロシアニン($F_{16}CuPc$)の 4 種類の分子を用いて、分子間相互作用が ELA に与える影響を紫外光電子分光法(UPS)、準安定励起原子電子分光法(MAES)、および密度汎関数法(DFT)による分子軌道計算により研究した。

【実験】

清浄化した HOPG 基板上に PEN 分子を室温蒸着($\sim 0.5 \text{ \AA}/\text{min}$)し、アニール(400K、 $\sim 2\text{h}$)により徐々に吸着分子を脱離させ UPS、MAES の被覆率依存測定を繰り返し行った。また DIP、PFP、 $F_{16}CuPc$ ではそれぞれ室温にて蒸着($\sim 0.5 \text{ \AA}/\text{min}$)した後、アニール(各分子 430K、350K、420K、 $\sim 2\text{h}$)によって均質な配向膜に調整し、室温にて UPS、MAES の被覆率依存測定を繰り返し行った。分子軌道計算では単分子層膜構造をもとにクラスタモデルを構築し、PEN と PFP について状態密度分布を計算し、実験結果と比較した。被覆率(δ)は MAES における基板由来のバンド強度から算出した。

【結果および考察】

Fig.1 に各試料の UPS 測定による HOMO 領域のスペクトルを示す。C-H 系分子である(a)PEN、(b)DIP では被覆率が増加するにしたがって HOMO の束縛エネルギー(E_b)が増加した。しかし C-F 系分子である(c)PFP、(d) $F_{16}CuPc$ では減少した。

単層膜以下では測定領域中に複数のアイランドが成長し、その端やグレイン境界の秩序欠陥領域に局在する分子と、それ以外の高配向した分子(テラス分子)が混在する。この様な場合、分子によって周囲の環境が異なることから、各分子の電子状態は異なっていると考えられる。そこで9分子クラスタモデル(3×3 構造)による第一原理計算を行った。孤立分子の HOMO 対称性をもつ軌道エネルギーに注目したところ、9つの分子のうち、クラスタの中心にある分子(テラス分子のモデル)に局在化する軌道エネルギーはそれ以外の8分子(アイランド端の分子のモデル)に比べ、PEN では安定化し PFP では不安定化した。つまり PEN と PFP では σ 軌道方向の分子間相互作用による電子状態への影響が異なり、PEN ではテラス分子(主バンド)が欠陥分子よりも軌道エネルギー安定であり、PFP では不安定であることが示唆された。これら周囲の環境の違いが誘起する準位の変化は PEN 薄膜の HOMO および LUMO バンドの状態密度分布を、いずれも低 E_F 側に裾を引いた非対称な形にする。つまり LUMO 側の DOGS は HOMO 側に比べて小さく、HOMO 側の裾状態が DOGS として ELA に寄与する。逆に PFP では HOMO (LUMO)バンドは高 E_F 側に裾を引いた形になり、LUMO 側の裾状態が DOGS として準位接合に寄与すると考えられる (Fig.1(e))。講演では、サイズを拡張したクラスタモデルの計算結果をふまえ、アイランドのサイズ分布に依存した状態密度分布から、薄膜の電子状態と ELA の関係を議論する。

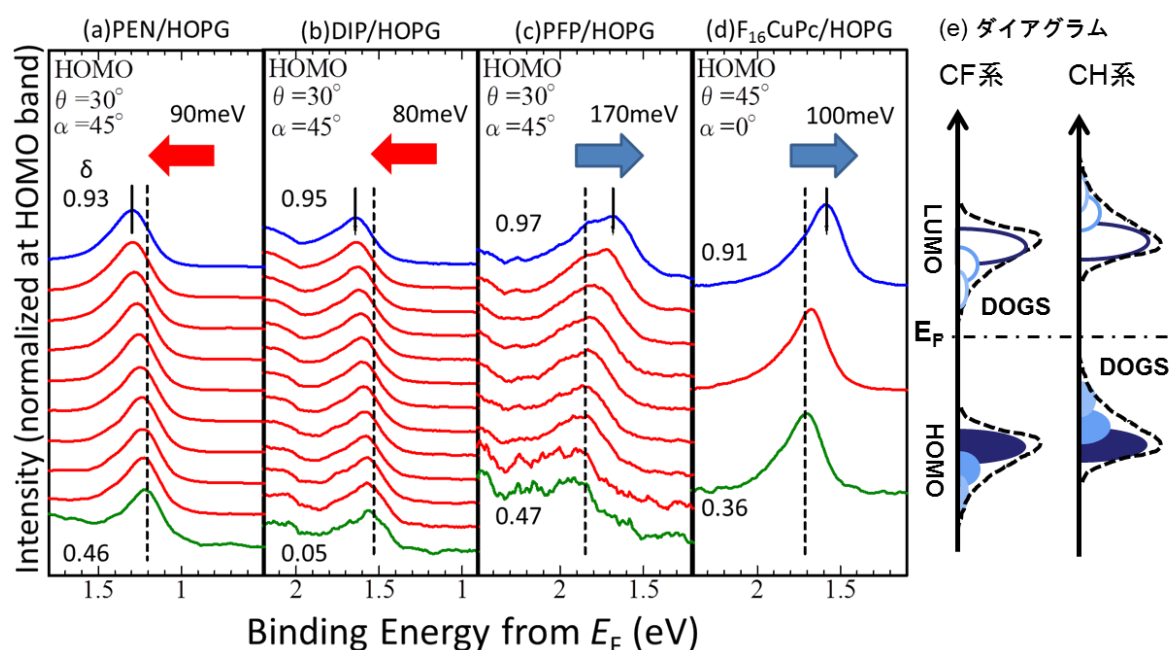


Fig.1 UPS スペクトル(HOMO の領域)の被覆率依存 (a)PEN/HOPG (b)DIP/HOPG (c) PFP/HOPG (d) F16CuPc/HOPG (e)ELA ダイアグラム模式図 それぞれのスペクトルは緑線から青線に向かうごとに被覆率が高くなっている。またスペクトルは基板の寄与を減算し強度を HOMO ピークのトップで規格化している。 α : 入射角 θ : 光電子放出角

- [1] F. Bussolotti, S. Kera, K. Kudo, A. Kahn, N. Ueno, *Phy. Rev. Lett.* **110**, 267602 (2013).
- [2] Y. Wakayama, D. G. de Oteyza, J. M. G. Lastra, D. J. Mowbray, *ACS Nano*, **5**, 581 (2011).
- [3] J.-Q. Zhong, X. Qin, J.-L. Zhang, S. Kera, N. Ueno, A. T. S. Wee, J. Yang, W. Chen, *ACS Nano*, **8** 1699 (2014).