

分子間相互作用による有機半導体の 占有・空準位の分裂と一次元バンド形成

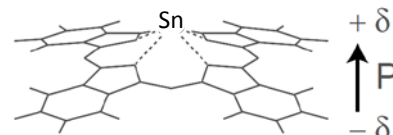
(1. 千葉大院融合、2. 分子研、3. Jena 大、4. 千葉大分子キラリティ)
 樫本祐生¹、米澤恵一朗²、Forker Roman³、Fritz Torsten³、解良 聡²、○吉田弘幸^{1,4}

Direct observation of evolution of 1-dimensionanl band structure in organic semiconductor due to the intermolecular interactions of occupied and unoccupied molecular orbitals

(1. Chiba Univ., 2. Institute for Molecular Science, 3. Jena Univ.) Yuki Kashimoto¹,
 Keiichiro Yonezawa², Roman Forker³, Torsten Fritz³, Satoshi Kera², ○Hiroyuki Yoshida¹

【序】有機半導体の電荷伝導機構は、分子間の軌道相互作用と密接に関わっている。ホール伝導に関わる最高占有軌道(HOMO)については、この分子間軌道相互作用は二量体形成による軌道の分裂[1]や結晶試料におけるバンド分散[2]として実測されてきた。しかし、多量体での分子数の増加に伴うバンド形成過程を実測した例はなく、電子伝導に関わる最低空軌道(LUMO)については、バンド分散も軌道の分裂も全く観測されていない。

本研究では、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)表面にシャトルコック型フタロシアニンであるスズフタロシアニン(SnPc)を蒸着すると、分子が一次元的なスタック構造をとることを見出した。これについて紫外光電子分光法(UPS)と低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)[3]を適用し、分子スタック数に依存した HOMO、LUMO の分子間 π 軌道相互作用による軌道の分裂とバンド形成過程の初めての観測を試みた。



【実験】HOPG 表面に SnPc を蒸着し 100°C で 1 時間加熱して試料薄膜とした。UPS の励起光エネルギーは 21.218 eV、LEIPS は検出波長を 280 nm、電子の運動エネルギーを 0~5 eV の範囲で、どちらも室温で測定した。試料の仕事関数は、UPS では二次電子のカットオフ、LEIPS では試料電流の立ち上がりから求めた。

【結果・考察】図 1 に膜厚の増加に伴う仕事関数の変化を示す。SnPc は分子面垂直方向に永久双極子をもつ。SnPc とよく似た分子構造の鉛フタロシアニン(PbPc)の薄膜では、1 層目(1ML)まででは仕事関数が約 0.3 eV 増加し、2ML では分子の双極子が打ち消され

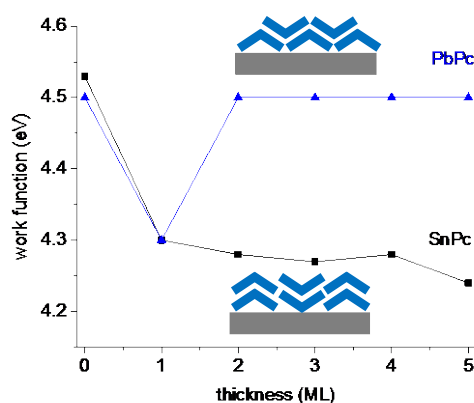


Fig.1 Work function of SnPc and PbPc.

るため、仕事関数が再び減少して元の値に戻る [1]。これに対して、図 1 の SnPc では仕事関数は単調減少しており、異なるスタック構造をとることを示唆している。

そこで、SnPc 薄膜の紫外可視吸収スペクトルを観測した。1 ML の時に 1.7 eV に観測される Q 帯のピークは、2 ML では 1.6 eV に 0.1 eV シフトした。このスペクトルは、PbPc 薄膜（三斜晶系と考えられる）で 1.45 eV に大きく赤方シフトするのとは対照的で、単斜晶系に似ている[4]。さらに、低速電子線回折により薄膜構造を調べたところ、2 次元格子定数は $a=b=1.37$ nm, $\gamma=90.3^\circ$ であり、PbPc の単斜晶系[5]と類似の結晶構造であることを支持する。すなわち、HOPG 上で SnPc 分子は図 1 のように一次元的なスタック構造をとると考えられる。

図 2 に UPS、LEIPS スペクトルの膜厚依存性を黒の実線で示す。SnPc の膜厚の増加に伴って HOMO、LUMO 由来のピーク幅が増加した。2 分子層(ML)のスペクトルは、HOMO で 200 meV、LUMO で 180 meV のピーク分裂を仮定すると、1 ML のスペクトル(緑)の重ね合わせで再現できた。一方、中心金属 Sn に局在化した HOMO-1 軌道では膜厚の増加に伴うピーク幅の増加は見られなかった。

ヒュッケル法を適用すれば、多量体形成による軌道の分裂は図 3 のように計算される。ここで t はトランスファー積分で、分子間軌道相互作用の指標である。まず、2 ML の分裂 $2t$ から $t_{\text{HOMO}} = 100$ meV、 $t_{\text{LUMO}} = 90$ meV と見積もった。この t を用いて 3 から 5 ML での軌道の分裂を求めて 1 ML のスペクトル(緑)を重ね合わせる(赤)と、実験のスペクトル (黒) が良く再現された。

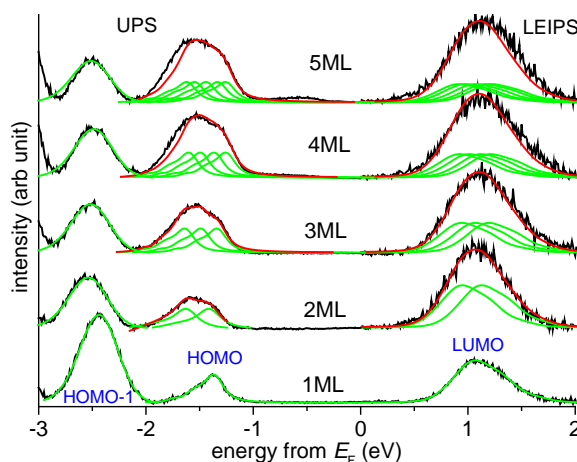


Fig. 2 UPS and LEIPS spectra of SnPc/HOPG.

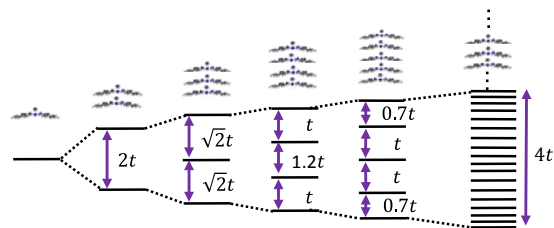


Fig. 3 Energy-level split upon intermolecular orbital interaction based on Hückel approximation.

【結論】 UPS、LEIPS により本研究で観測した膜厚に依存した HOMO、LUMO 由来のピーク幅の増大は、分子間 π 軌道相互作用による分裂と解釈できる。すなわち、本研究では、有機半導体の一次元バンド形成過程を、HOMO、LUMO の両方について初めて観測した。

[1] Kera et al, *Phys. Rev. B.* **75**, 121305 (2007).

[2] Ueno, Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).

[3] Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012); *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 116 (2015).

[4] Miyamoto et al., *Thin Solid Films* **256**, 64 (1995).

[5] K. Ukei, *Acta Cryst. B*, **29**, 2290 (1973).