

# 有機分子ナノ集合体の電子構造：軌道間相互作用の直接検出

○解良聡、細海俊介、根橋弘二郎、上野信雄

千葉大学大学院融合科学研究科

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。例えば有機固体のホッピング伝導を記述する電子・格子相互作用[1]や、バンド伝導を記述するエネルギーバンド分散関係[2]が物性に密接な物理量として知られている。しかし有機半導体分子の集合体において、一般的に観測される紫外光電子スペクトル(UPS)のバンド形状や幅の起源は自明ではない。こうした伝導機構に密接な物理量となるトランスファー積分( $t$ )は孤立分子の離散的電子準位から、集合体のバンド分散に至る一連の電子構造変化を注意深く眺めることで議論できる。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り、そのエネルギーバンド幅は極めて狭く、未だ実験的に $t$ を議論した結果は数例に限られる[2]。最近我々は、鉛フタロシアニン分子薄膜において、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[3]。分子の積層過程において双極子相互作用により選択的に二量体が形成され、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により始めて捕らえたものである。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研究を進めている。

今回、試料はn型特性を示す半導体デバイスとして期待されるフッ素化ペンタセン(PFP)分子の積層膜をグラファイト基板上に作製し、高分解能UPSにより精密な温度・膜厚依存性測定を行った。

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(a)ではホール・振動結合に基づくサテライト構造を伴った非対称な最高占有準位(HOMO)バンド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B<sub>1</sub>,B<sub>2</sub>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[4]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。スペクトル(d)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の結果、二量体形成によってホール・振動カップリング強度に大きな変化が生じており、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。このように双極子相互作用を排除した、より一般的な有機半導体分子におけるHOMOの $2t$ 分裂を直接観測することに成功したことで、UPSバンド形状起源の正しい理解へまた一歩近づいたと言える。

[1] S. Kera et al, CPL 364, 93 (2002). [2] 例えば H. Yamane et al, PRB 68, 33102 (2003).

[3] S. Kera et al, PRB 75, 121305R (2007). [4] Y. Sakamoto et al, JACS 126, 8138 (2004).

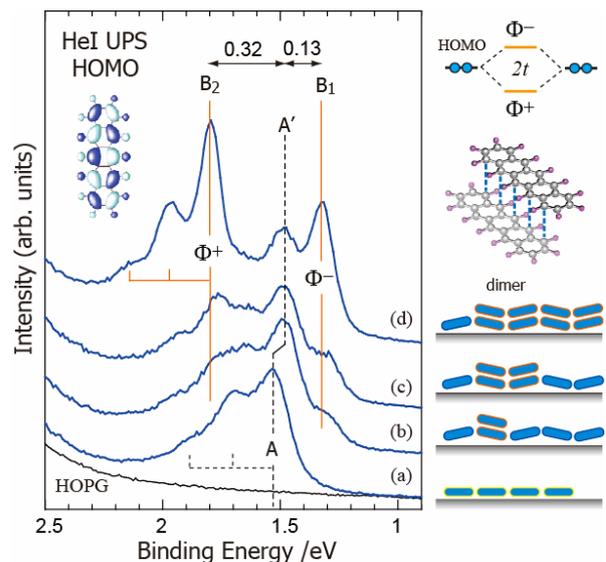


Fig.1. HOPG 基板上的 perfluoropentacene(PFP)蒸着量依存性((a)0.5nm, (b,c)0.8nm, (d)1.5nm)のUPS結果。スペクトルから予想される分子配向変化と膜成長の模式図。測定温度はすべて50K。