

窒素下光電子収量分光によるデュレン結晶の電子構造観察

Electronic structure of durene crystal studied by PYS in nitrogen atmosphere

千葉大院融合¹, 千葉大先進² ○金城 拓海¹, R. K. Zoardar¹, 中山 泰生², 石井 久夫^{1,2}AIS, Chiba Univ.¹, CFS Chiba Univ.²,○Hiroumi Kinjo¹, R.K.Zoardar¹, Yasuo Nakayama², Hisao Ishii^{1,2}

E-mail: Kinjo@chiba-u.jp

【背景】近年、注目を集めている有機半導体に対して光電子分光(PES)による電子構造の解明が進められているが、PES は雰囲気測定が困難などの欠点も存在する。実際、有機分子同士は弱いファンデルワールス力で結合しているため少なからず昇華性を示し、真空測定が困難な材料も存在する。これに対し光電子収量分光(PYS)では試料表面近傍に引き出し電極を設けることで任意雰囲気測定が可能となっている⁽¹⁾。デュレン($C_{10}H_{14}$: 1,2,4,5-tetramethylbenzene)は理論計算により 0.8 eV にも及ぶバンド分散幅⁽²⁾が予測されている。この値は他の高移動度材料(ルブレネ: ca. 0.4 eV⁽³⁾, ペンタセン: ca. 0.3⁽⁴⁾ eV) に比べても大きく、広い分散幅のモデル分子として材料設計に重要な指針を与えることが期待されている。しかし、デュレンも昇華性を示し大気中であっても活発に分子が固体表面から脱離するため電子分光による電子構造の観察が困難とされてきた。そこで本研究ではデュレン結晶に窒素下 PYS 法を用いることで電子構造観察を試みた。

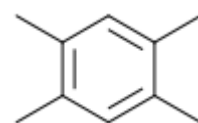


図 1. デュレン分子 (1,2,4,5-tetramethylbenzene)

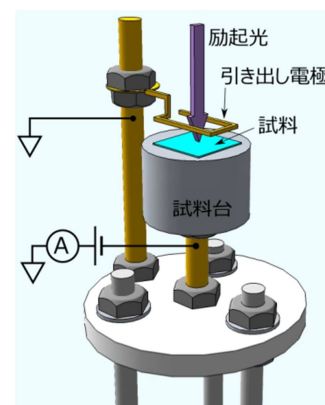
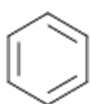


図 2. PYS 測定装置概観

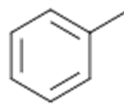
【結果・考察】図 1 に示すように導電性テープ上に散布した結晶性粉末に対して窒素下 PYS を測定した。結果を図 2 に示す。1/3 乗プロットを直線外挿することでイオン化エネルギーを 6.1₉ eV と求めることができた。これまでに報告されている気相のイオン化エネルギー(8.1₃ eV⁽⁵⁾)から 結晶と気相でのイオン化エネルギー差(ΔI)は 2 eV 程度となった。一般に ΔI は、光電子放出により生じた正イオンが隣接分子の分極により静電遮蔽されるために生じ、この遮蔽エネルギーを分極エネルギーと呼ぶ。表 1 に示すようにベンゼン及びそのメチル誘導体においてはメチル基を付加することで分子間距離が広がるので分極エネルギーは小さくなる傾向がある。このため ΔI も減少している。しかし、デュレンはこの傾向に反しベンゼンよりも大きな値となった。この 2 eV という大きな ΔI には分極エネルギーに加えて、バンド分散により HOMO バンドの上端が浅くなる効果を含んでいると考えられ、広いバンド幅を示すとする予測を強く支持している。講演では類似分子との特異性や微分解析による電子構造観察についても議論する。

表 1. デュレンおよび類似分子の気相・固相のイオン化エネルギー(I_g , I_s)とその差($\Delta I \equiv I_g - I_s$)

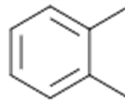
	I_g / eV	I_s / eV	ΔI / eV
Benzene ⁽⁶⁾	9.1	7.3	1.8
Toluen ⁽⁶⁾	8.6	7.2	1.4
O-xylene	8.56	7.7	0.9
durene	8.1 ⁽⁵⁾	6.1	2.0



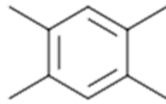
Benzen



Toluen



O-xylene



Durene

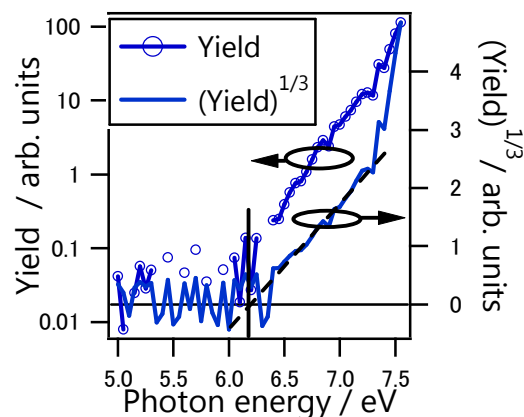


図 3. デュレンの結晶性粉末の PYS スペクトル

本研究は、最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものです。

(1). Y. Nakayama, et al, APL **93**, 173305 (2008) (2). F. Ortman, et al, PRB **75**, 1–14 (2007). (3) D. a. da Silva Filho, et al, Adv. Mater. **17**, 1072 (2005). (4) H. Yoshida, et al, PRB **77**, 235205 (2008). (5). D.E.Cabelli, et al, Inorg. Chim. Acta **57**, 195 (1982). (6). K. Seki, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **171**, 255 (1989).