

19a-E16-4

# 亜鉛フタロシアニン結晶の電子状態の理論的研究： 結晶構造・バンド構造に対する分散力の影響

Theoretical investigation of the Zinc-Pthalocyanine in the  $\alpha$ -Polymorph:  
Effect of the dispersion forces on lattice constants and electronic properties

琉球大理<sup>1</sup>, 阪大産研<sup>2</sup>, 物材機構 MANA<sup>3</sup>

○柳澤 将<sup>1</sup>, 稲岡 毅<sup>1</sup>, 山内邦彦<sup>2</sup>, 小口多美夫<sup>2</sup>, 濱田幾太郎<sup>3</sup>

Univ. of the Ryukyus<sup>1</sup>, ISIR, Osaka Univ.<sup>2</sup>, MANA, NIMS<sup>3</sup>

○Susumu Yanagisawa<sup>1</sup>, Takeshi Inaoka<sup>1</sup>, Kunihiko Yamauchi<sup>2</sup>, Tamio Oguchi<sup>2</sup>, Ikutaro Hamada<sup>3</sup>

E-mail: shou@sci.u-ryukyu.ac.jp

<緒言> 有機半導体を用いた電子デバイスの研究・開発が近年さかんであり、基礎的な電子物性の更なる理解が求められている。近年、0.1 eV 超のバンド幅を持ち、無機半導体に劣らない正孔移動度を持つ有機半導体がいくつか報告された。有機半導体の電子物性の基礎理解を深めるには、バンド幅がより小さい一般的な有機半導体の電子構造の支配要因を明らかにする必要がある。

本研究では、角度分解紫外光電子分光によって電子状態が測定されている[1]、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の $\alpha$ 結晶の構造を第一原理的に決定し、結晶構造とバンド構造の相関を明らかにすることを目的とした。分子間のファンデルワールス(vdW)力の記述を精査するため、複数の第一原理 vdW 密度汎関数(vdW-DF)と半経験的分散力補正密度汎関数(DFT-D2)を用いた。

<結果> 複数の vdW 密度汎関数のうち、3 つの汎関数で最適化された単位格子体積・格子定数と、その構造下での最高占有(HOMO)バンド幅を表に示す。一部の汎関数によって実験値に近いバンド幅が得られた。

注目されるのは、格子定数値とバンド幅が線型の関係を示す点である。実験でも中心金属あるいは水素原子の置換により分子間相互作用の変化で分子間距離( $b_{\text{perp}}$ )が変化し、バンド幅や飛び移り積分  $t$  は、分子間距離に対して線型に変化した。 $b_{\text{perp}}-t$  関係での直線の傾きは  $75 \pm 5 \text{ meV/\AA}$  であった[1]。本研究では  $55 \text{ meV/\AA}$  と見積もられ、実験と比較的良好一致を示す。各格子定数・分子間距離のもとでの電子状態・波動関数の詳細は当日報告する。

表 様々な vdW-DF による、 $\alpha$ -ZnPc の格子定数  $b$  と最高占有(HOMO)バンドの幅。分子平面間の距離  $b_{\text{perp}}$  は、分子平面の垂線と  $b$  軸が  $30^\circ$  ずれることを考慮し見積もった。

| 計算法                    | 格子体積 [ $\text{\AA}^3$ ] | 格子定数 $b$ ( $b_{\text{perp}}$ ) [ $\text{\AA}$ ] | バンド幅 ( $\Gamma$ -Y) [meV] |
|------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------|
| vdW-DF2                | 608.7                   | 3.862 (3.345)                                   | 32                        |
| vdW-DF2 <sup>C09</sup> | 579.8                   | 3.712 (3.215)                                   | 60                        |
| DFT-D2                 | 550.2                   | 3.603 (3.120)                                   | 82                        |
| 実験値                    | ----                    | ---- (3.326) <sup>a</sup>                       | 92 <sup>b</sup>           |

a: 文献[1]。X 線回折のデータ。b: 文献[1]。角度分解紫外光電子分光のデータ。

引用文献 [1] H. Yamane and N. Kosugi, Phys. Rev. Lett. **111**, 086602 (2013).