有機半導体単結晶における価電子バンド分散の実測

Demonstration of Valence Band Dispersion on Organic Semiconductor Single Crystals

東理大理工　○中山 泰生

Tokyo Univ. Sci., °Yasuo Nakayama

E-mail: nkym@rs.tus.ac.jp

有機半導体固体において，個々の分子内に局在する傾向の強い荷電キャリアを「量子解放」するためには，微視的には隣接分子間での軌道間相互作用（移動積分）の最適化，巨視的には分子配列の高秩序化（結晶化）と広くエネルギー分散した電子バンドの形成が要請される。正孔輸送を担う価電子バンドの分散構造をあたえる有力な実験手法である角度分解光電子分光法(ARPES)は，有機分子単結晶試料への適用が技術的に困難であったが，近年の測定手法の進歩により問題は克服されつつある[1]。本研究では，高移動度を示す代表的な p 型有機半導体として知られるペンタセン($C_{22}H_{14}$)の単結晶をとりあげ，その価電子バンド分散構造を ARPES により実測した。

ペンタセン単結晶の表面ブリュアン帯の対角方向である Γ-M'方位に対して計測された ARPES スペクトル(hν = 10 eV, RT)を Fig. 1 に示す[2]。結合エネルギー1 eV 近傍に位置する最高占有準位(HOMO)が光電子の放出角 θ の変化に伴ってエネルギーシフトしており，エネルギー分散した価電子バンドの形成が確認できる。ARPES スペクトルの価電子バンド領域をピーク分離し，各成分のエネルギー(*E*)を波数(*k*)の表面平行成分に対してプロットすると，価電子バンドの *E-k* 分散関係が得られる。Fig. 2 に示すように，室温(Fig. 2 上)から 110 K(Fig. 2 下)まで冷却すると，ペンタセン単結晶の価電子バンドのエネルギー分散幅は 20%程度拡張する。逆に，このことは昇温に伴ってペンタセン分子間の移動積分が減殺されることを示唆している。本講演では，有機半導体単結晶試料に対する ARPES 測定の要点についても概説する。

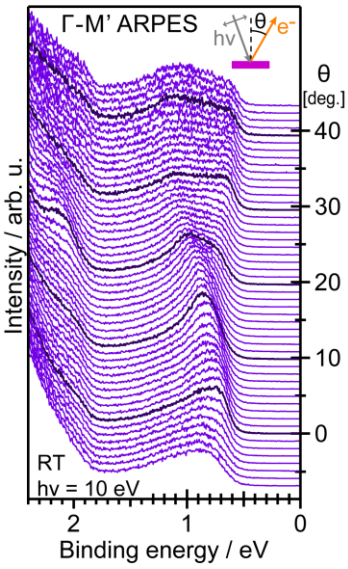

Fig. 1: ARPES spectra of single crystal pentacene taken at RT.

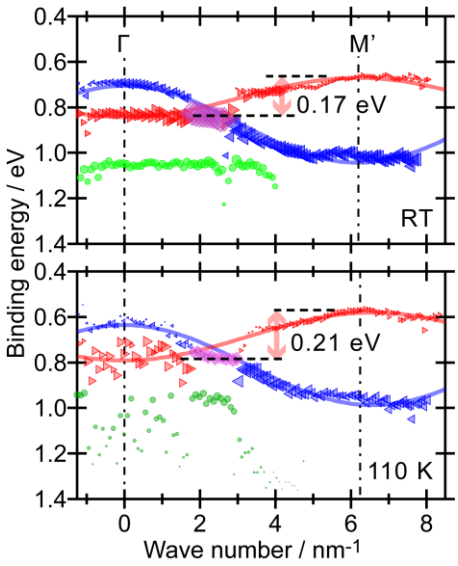

Fig. 2: *E-k* dispersion plots of the valence bands of single crystal pentacene at RT (top panel) and 110 K (bottom).

[1] S. Machida, Y. Nakayama, et al., *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 156401.

[2] Y. Nakayama, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 1259.