

有機半導体の HOMO/LUMO 準位バンド幅の温度依存測定による スモールポーラロン形成の実証

Evidence of Small-Polaron Formation in Organic Semiconductor Proved by Temperature Dependence of HOMO/LUMO Bandwidths

千葉大院融合¹, 筑波大数理物質系², 千葉大院工³, 千葉大分子キ⁴

○(M1)山田陽太¹, (D)Syed A. Abd Rahaman¹, (D)佐藤晴輝¹, 石井宏幸², 吉田弘幸^{3,4}

Chiba Univ.^{1,3,4}, Univ. of Tsukuba², ○(M1)Yota Yamada¹, (D)Syed A. Abd Rahaman¹,

(D)Haruki Sato¹, Hiroyuki Ishii², Hiroyuki Yoshida^{3,4}

E-mail: y.yamada@chiba-u.jp

有機半導体では、電荷とフォノン（分子内・分子間振動）は強く結合し、伝導機構に大きく影響する。これまで理論研究では、分子内振動の振動周期は分子上の電荷の滞在時間に比べて短いため、電荷と分子内振動が結合したスモールポーラロンは形成されないと考えられてきた[1]。実験では、紫外光電子分光（UPS）により最高占有分子軌道（HOMO）バンド幅の温度依存からポーラロン形成を証明しようとの試みがあつたが[2]、熱膨張に伴うバンド幅の変化が大きいため確認できなかった。

本研究では、HOMO と最低空軌道（LUMO）のバンド幅の温度依存を比較することで、スモールポーラロン形成を実証する。電子と正孔では、室温程度のエネルギーをもつ低波数振動モードと電荷のポーラロン結合定数が異なるため、室温と低温では HOMO と LUMO のバンド幅に違いが現れる。従来は LUMO バンド幅の観測は困難であつたが、低エネルギー逆光電子分光法（LEIPS）により精密測定が可能になった[3]。試料には、代表的な高移動度有機半導体であるペンタセンを選び、Cu(110)表面上に真空蒸着法により室温で成膜した。ペンタセン薄膜相では、単位格子に 2 個の非等価な分子があり、 Γ 点でのバンド分裂がバンド幅に対応する[4]。このことを利用し、UPS と LEIPS で電子を垂直検出・入射することで、バンド幅を観測した。

室温（295 K）と低温（UPS は 120 K、LEIPS は 77 K）で測定した UPS/LEIPS スペクトルを Fig. 1 に示す。観測されたスペクトルを二次微分することで、分裂したサブバンドのピーク（図の▼）を検出し、バンド幅を決定した。この結果、室温から低温に冷却すると LUMO のバンド幅は 60 meV、HOMO のバンド幅は 30 meV 広がった。LUMO のバンド幅の方が温度による変化が大きい。ペンタセンでは、250 cm⁻¹の低波数振動モードが LUMO とのみ強く結合する。このバンド幅の変化は、スモールポーラロンに基づくモデルで定量的に説明できた。

[1] S. Fratini, D. Mayou, and S. Ciuchi, Adv. Funct. Mater. 26, 2292 (2016).

[2] R. C. Hatch, D. L. Huber, and H. Höchst, Phys. Rev. Lett. 104, 2 (2010).

[3] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. 539–540, 180 (2012).

[4] H. Yoshida and N. Sato, Phys. Rev. B 77, (2008).

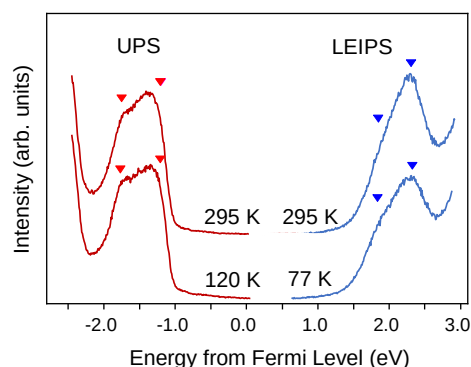


Fig. 1 Temperature dependent UPS/LEIPS spectra of pentacene film at Γ point