Dph-BTBT の伝導における HOMO-1 の影響

The effect of HOMO-1 in the conduction mechanism of Dph-BTBT

1. 筑波大数理, 2. 分子研, 3. 千葉大院
○岩澤柾人 [1], 長谷川友里 [2], 野崎美沙 [3], 栗原俊平 [3], 大瀧峻也 [3],
二木かおり [3], 石井宏幸 [1], 佐々木正洋 [1], 松井文彦 [2], 解良聡 [2], 山田洋一 [1]
1.Tsukuba Univ., 2.IMS, 3.Chiba Univ. ○M. Iwasawa[1], Y. Hasegawa[2],
M. Nozaki[3], S. Kurihara[3], S. Otaki[3], K. Niki[3], H. Ishii[1], M. Sasaki[1], F. Matsui[2], S. Kera[2], Y.Yamada[1]
E-mail: mstiwsw@gmail.com

[諸言] 強い分子間相互作用と大気中安定性を示す BTBT 誘導体を用いたデバイスは、30cm^2/Vs を超える移動度を達成した[1]一方で、その効率的な伝導の起源は未だ十分に理解されていない。これまで、多くの有機半導体の移動度は HOMO のエネルギー・空間分布により概ね理解されてきたが、最新の研究によれば、BTBT 誘導体では HOMO-1 の寄与が顕著であることが示された[2]。そこで本研究では、BTBT 誘導体の一つである Dph-BTBT に着目し、HOMO および HOMO-1 のエネルギー状態や光電子の放出角度分布(PAD)を解析し、Dph-BTBT の伝導機構の解明を目指した。

[実験] 二種類の異なる Dph-BTBT 薄膜を、それぞれ Ag(111), Ag(110)基板上に、真空蒸着により作製した。試料の分子配列構造は、走査トンネル顕微鏡(STM)、低速電子線回折(LEED)を用いて観察した。光電子分光計測(UPS,XPS)には、KEK の PF-BL13b を用いた。また、UVSOR の BL6U にて、モメンタムマイクロスコープを用いて光電子放出角度分布(PAD)計測を行った。

[結果] Ag(111)基板上に作製した Dph-BTBT 薄膜は、Fig.1 に示す様に、蒸着量の増加に伴い密度の異なる２つの構造を形成することがわかった。分子が基板に平面吸着した(a)低密度相の UPS スペクトルでは、HOMO および HOMO-1 は一つのガウス関数でフィットできる。一方、 バルク様の二量体構造を有する(b)高密度相では、HOMO と HOMO−1 がそれぞれ分裂したスペクトルが得られた。この結果、高密度相では、高束縛エネルギー側の HOMO と低束縛エネルギー側の HOMO-1 がエネルギー的に近接し、重なり合っていることがわかった。

そこで、分子軌道の空間的分布についても考察するため、Ag(110)を利用して単一配向性の Dph-BTBT 薄膜を作製し、PAD 計測を行った。Ag(110)の薄膜では、全分子が平面吸着しており、分子間の相互作用は小さい。この場合の HOMO (2.4 eV)と HOMO-1(3.2 eV)の PAD パターンを Fig.2 に示す。HOMO と HOMO-1 とは、どちらも k_x 方向に強い強度分布を有することが分かった。これは Dph-BTBT では HOMO と HOMO-1 の空間分布が類似している (Fig.2)ためであると考えられる。

以上のことから、Fig.1(b)の様な、バルク様の構造を有する Dph-BTBT 薄膜では、HOMO と HOMO−1 が空間的かつエネルギー的に重なり合うことが予想され、これにより HOMO-1 が寄与した効率的な伝導が起こる可能性が示唆された。

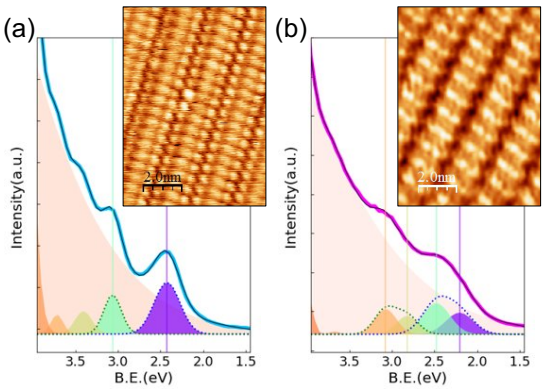

Fig.1 STM image and EDC of (a) loosely packed (b) densely packed Dph-BTBT film / Ag(111)

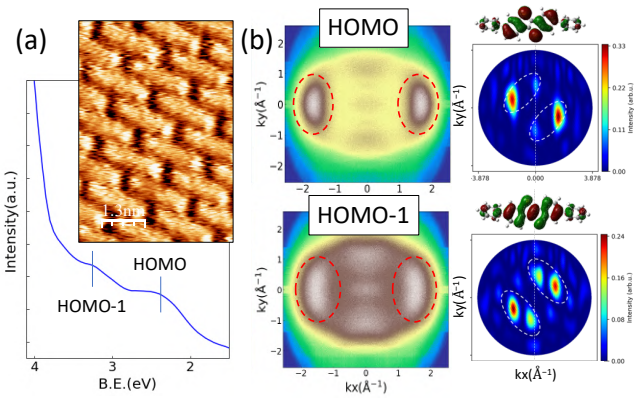

Fig.2 (a) STM image and EDC, and (b) PAD (left:experiment, right:simulation) of Dph-BTBT / Ag(110)

[1] D. He, et. al., Sci. Adv., 2017, 3, 1 [2] Y. Kuroda, et. al., Jpn. J. Appl. Phys. 58 SIIB27 (2019)