

DPh-BTBT 単層膜における HOMO と HOMO-1 の軌道混成 Orbital-mixing of HOMO and HOMO-1 in DPh-BTBT monolayer

1. 筑波大数理 ○小野裕太郎¹, 岩澤征人¹, 鶴田諒平¹, 河野優輝¹,
佐々木正洋¹, 石井宏幸¹, 山田洋一¹

1.Tsukuba Univ. ○Yutaro Ono¹, Masato Iwasawa¹, Ryohei Tsuruta¹, Yuki Kono¹,
Masahiro Sasaki¹, Hiroyuki Ishii¹, Yoichi Yamada¹
E-mail: onou8130@gmail.com

【緒言】 有機半導体である BTBT 系分子はトランジスタ材料として注目を集めているが、高い正孔移動度の起源には不明な点が多く残されている。最近の理論研究 [1]において、BTBT 系の分子が他の有機半導体とは異なり、最高占有分子軌道 HOMO だけでなくその一つ下の占有軌道 HOMO-1 が関わる、特異的な伝導機構を有する可能性が示唆された。そこで本研究では BTBT 誘導体の一つである DPh-BTBT(Fig. 1)に着目し、金属基板上に作製した単分子層をモデル系として解析することで、BTBT 薄膜の基礎的理解を目指した。

【実験】 試料は Ag(111)基板上に作製した DPh-BTBT 単層膜を用いた。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。電子状態はフォトンファクトリーBL13B を利用し、放射光光電子分光により解析した。

【結果】 Fig.2 に Ag(111)上に作製した DPh-BTBT 単層膜の STM 像を示す。蒸着量によって構造が低密度相(Loose phase)から高密度相(Dense phase)に変化することが分かった。高密度相ではユニットセル中に分子配向の異なる 2 つの DPh-BTBT 分子(A, B)が存在している。単結晶構造と比較することにより、高密度相の構造は DPh-BTBT 単結晶の(110)面に近いと考えられる。

Fig. 3 に Ag(111)に低密度相および高密度相の価電子帯の光電子スペクトルを示す。低密度相に対して高密度相では分子軌道のブロードニングが見られた。ガウス分布をフィッティング解析を行うことにより、高密度相では HOMO、HOMO-1 がそれぞれ 0.21 eV、0.31 eV 程度分裂していることが分かった。また分子軌道の分裂に伴い、HOMO および HOMO-1 がエネルギー的に近接することが示された。

Fig. 4 に、高密度相構造を模した DPh-BTBT 一次元鎖に対し、密度汎関数法により求めたバンド構造および波動関数を示す。高密度相では、HOMO および HOMO-1 がそれぞれ V1 と V2 および V3 と V4 に分裂することが示された。各バンドの Γ 点での波動関数を取得すると、V2 および V3 において B 分子の HOMO と A 分子の HOMO-1 が混成することが分かった。このような隣接分子間での HOMO と HOMO-1 の混成が、良好な正孔伝導と関連している可能性が示唆された。

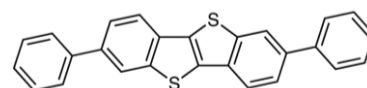


Fig.1 Structure of DPh-BTBT

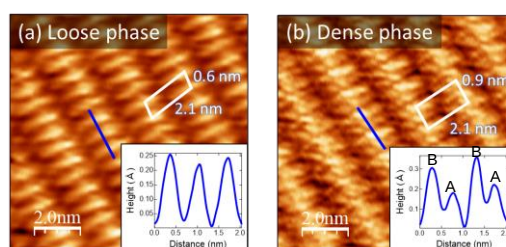


Fig.2 STM Image of DPh-BTBT monolayer on Ag(111)

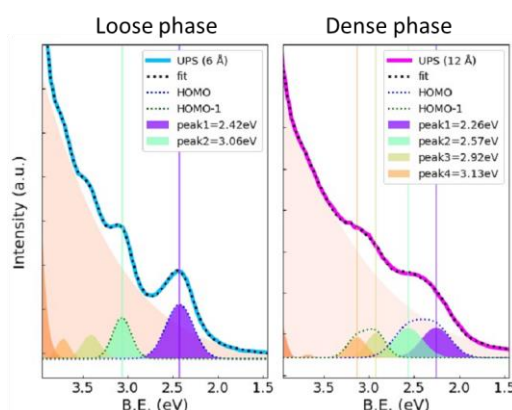


Fig.3 UPS spectra of loose phase and dense phase of DPh-BTBT monolayer.

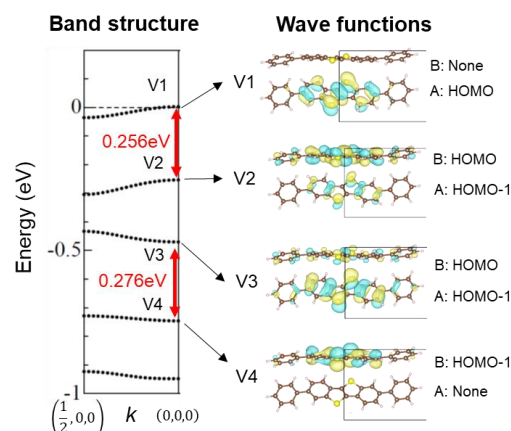


Fig.4 Band calculation and wave functions of 1-D chain of DPh-BTBT.

[1] Y. Kuroda, H. Ishii¹, S. Yoshino and N. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys., **58** SIIB27 (2019).