

## 有機分子結晶試料における光電子分光実験の実情

中山泰生<sup>1</sup><sup>1</sup> 東京理科大学創域理工学部先端化学科

有機半導体分子の単結晶試料を対象として、その電子バンドの分散構造を角度分解光電子分光法によって実測した研究例を示すとともに、こうした材料に対して光電子分光法を適用する際の問題点とノウハウ、さらに顕微光電子分光を適用する意義についても概説する。

ファンデルワールス相互作用で凝集する中性分子の固体において、その電子物性は個々の独立分子のものとあまり変わらないとするのが固体物性論の一般的な取り扱いである。しかし、 $\pi$ 共役を有する中性分子の固体を「有機半導体」として利用する有機エレクトロニクス分野では、弱いながらも存在する分子軌道間の相互作用が電荷輸送を支配する要因である。分子が並進対称性をもって整列した結晶試料に生じるエネルギーバンドは、材料分子間の軌道の重なり、ひいては荷電キャリアの輸送効率を直接的に示す指標として、その実験的計測は重要な課題である。

有機半導体分子のバルク単結晶試料の光電子分光実験を行うにあたって問題となるのが試料のいわゆる「チャージアップ」である。チャージアップとは、光電子放出後に残される正電荷が速やかに補償されずに試料表面の電位が接地電位と一致しなくなることによって起こるものである。試料自体の電気伝導率を高めることで補償電荷の輸送抵抗を低減することが、その解決策となる。光伝導を利用してバルク有機半導体単結晶試料に対して光電子分光計測を行う試みは1980年代から報告例があるが[1]、発表者らは材料のエネルギーギャップ幅を超える波長のCWレーザー光を照射しながら角度分解光電子分光(ARPES)測定を行うことで、p型有機半導体として知られるルブレンのバルク単結晶試料を対象として電子バンド分散構造を明確に計測することに成功した[2]。

同様の方策による光電子分光計測は、原理上はどのような有機半導体物質に対しても適用可能であるはずであり、実際、発表者のグループでもその後いくつかの単結晶有機半導体材料に対して電子バンド分散[3]や高分解能内殻光電子分光による表面科学分析例[4]を報告している。しかし、その裏で不調に終わった測定も多く、原因が明確な失敗例でその後の「ノウハウ」として蓄積されてきたものもある一方、例えば試料(表面)の「品質」のような個体差が疑われるようなケースなど結果論に終始して抜本的な解決策が明確にならない場合も多い。最近のBL13Bにおけるサブ100  $\mu\text{m}$ スケールへの集光化により、数mm角の有機半導体単結晶試料に対しても光電子のマッピング測定が可能となった結果、同一の試料個体上でもチャージアップの有無や度合いにムラがあることが明らかとなっている。こうした点も踏まえ、本講演ではこうした有機半導体分子の結晶試料に対する光電子分光実験の実情と、顕微光電子分光測定の有為性について議論する。

[1] B. M. Schmid, *et al.*, Chem. Lett. **83**, 1897 (1983); N. Sato, *et al.*, J. Phys. Chem. **83**, 5413 (1985).

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

[3] Y. Nakayama, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **8** (2017) 1259; Y. Nakayama, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **10** (2019) 1312; R. Takeuchi, *et al.*, J. Phys. Chem. C **125** (2021) 2938.

[4] M. Yamamoto, *et al.*, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **13** (2015) 59; Y. Nakayama, *et al.*, J. Phys. Cond. Mat. **28** (2016) 094001; Y. Mizuno, *et al.*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **648** (2016) 216.