

平成30年6月18日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17975

研究課題名(和文) 光電子収量分光法を応用した、励起準位エネルギーの大気下計測手法の開発

研究課題名(英文) Development of two-photon photoelectron yield spectroscopy towards determination of energy of transient species

研究代表者

細貝 拓也 (Hosokai, Takuya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・分析計測標準研究部門・研究員

研究者番号：90613513

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、励起準位を簡易に計測する手法として、時間分解二光子光電子収量分光法(2P-PYS)を提案した。2P-PYSは高額な分析機器を使わずに、単純な電流計測で材料の励起一重項状態や三重項状態のエネルギー絶対値を決定を可能とする。

2P-PYS用の超低ノイズ電流計測装置と時間遅延光学システムを構築して、2P-PYSの原理検証実験を行った。フェムトアンペアオーダーのノイズ性能によって、有機半導体ペンタセン薄膜の三重項励起状態からの二光子吸収に由来する光電子放出を確認した。さらに2P-PYSに必要な光電効果の閾値エネルギー分光によるエネルギー絶対値の決定への課題を抽出した。

研究成果の概要(英文)：In this study, I have proposed new idea that enables determination of ionization energy of transient species, i.e., excited singlet state and triplet state, of organic semiconducting thin films, so-called time-resolved two photon photoelectron yield spectroscopy (2P-PYS). By constructing a prototype of the experimental set-up of 2P-PYS, I tested the idea by using pentacene thin films grown on ITO substrates. Using Nd:YAG sub-ns pulse laser, I confirmed that the detection of photoelectron emission is possible from an excited triplet state of the thin films. Further, I revealed that the very intense pulse laser is problematic to determine the energy of the excited state. An appropriate intense pulse laser and experimental condition are needed to be found for the next and final step.

研究分野：有機半導体物性

キーワード：励起状態 励起準位 光電子収量法 パルスレーザ

1. 研究開始当初の背景

情報化社会の発展およびエネルギー・環境問題の克服のため、既存の無機材料技術では困難な「大面積化・軽量化・フレキシブル化」が可能である有機デバイスに期待が高まっている。これに回答するように、この25年でも有機デバイス関連の研究者人口は加速的に増え続け、有機デバイスの基礎・応用両面の研究が大きな賑わいを見せてきた。しかし、各種有機デバイスの構造や材料の開発といった応用研究に比べて、有機デバイスの機能化および効率化に不可欠といえる、有機半導体材料の電子論の理解は未だ乏しい。

例えば、励起一重項(S_1)および三重項(T_1)などの励起準位は、発光や光電変換(キャリア再結合・分離)といった各種の有機デバイスの基幹機構に決定的な影響を及ぼすだけでなく、熱活性型の逆項間交差や多重励起子生成といった、デバイス研究のブレイクスルーとして期待されている複雑な励起状態の遷移過程を担っている。通常、電子準位の評価には紫外光電子分光法や逆光電子分光法が用いられるが、これらの手法では原理的に始状態の異なる励起準位には適用できない。また励起準位の予測は先端量子計算科学の分野でも挑戦的なテーマでもある。

励起準位の実験的な評価法として、時間分解光電子分光法(TR-PES)が知られている。TR-PESは、光源に超短パルスレーザーを用いることで、過渡的に作り出した励起準位のエネルギーを時間軸の関数としてスペクトル分析する手法である。米国コロラド大学のZhu教授らは独自開発した有機固体専用のTR-PESを用いて S_1 、 T_1 準位のエネルギーを直接評価しただけでなく、電荷移動準位や多重励起子生成過程の直接観測に成功した[Zhu, et al.,

Science 334, 1541(2011), Nature Mater. 12, 66 (2013)]。しかし、TR-PESは極めて有用な実験手法であるにも関わらず世界中で台数が限られており、このため励起準位の実験的情報も未だ少ない。この最大の問題点は、TR-PESの構築には超短パルスレーザーを含め計測機器を揃えるための巨額な費用が掛かること、さらにそれらを操った上で、TR-PESを開発するための高度な知識と経験の両方を必要とすることにある。

2. 研究の目的

本研究では、励起準位を簡易に計測する手法として、時間分解二光子光電子収量分光法(2P-PYS)を提案した。PYSは高額な分析機器を使わずに、単純な電流計測で材料の仕事関数やイオン化ポテンシャル(IP)を決定することができる手法である(図1(a))。大気下で試料交換ができ、迅速に計測できることから材料開発のための汎用的な分析ツールとして用いられている。そこで、励起準位の計測にもPYSの技術を応用することができれば、PYSと同様に大気下で励起準位が計測できるようになり、材料物性研究の幅が広がることで高性能有機材料の設計指針の貢献に繋がることが期待できる。測定原理の模式図を図1(c)に示す。

3. 研究の方法

本研究を進めるにあたり、まずは2P-PYSの原理を検証するためのプロトタイプ計測システムを構築した(図2)。

PYSの計測システムは光電効果によってアースから試料に流れる電流を計測する手法を採用した。試料測定室はICF70キューブをベースとしており、測定室は雰囲気制御のために大気下だけでなく超高真空対応にもなっている(図2中の写真)。試料ホルダーはSUS304板を用いて、その上に試料を導電性両面テープで固定した。光電子の捕集電極は内径10mm、厚さ2mmの輪状の銅板として、試料面から目視で1mm程度手前においた。この捕集電極はチャンバーを通してアースに接しており、試料側とは同軸の三又コネクタで回路を接続している。光電子を捕集す

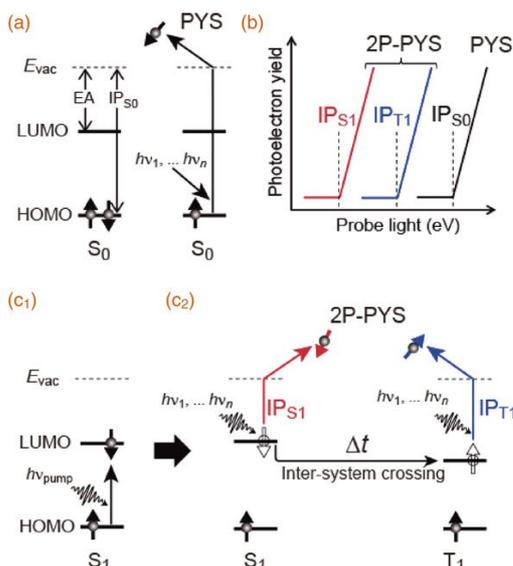


図1 (a)各種エネルギー準位の定義(電子親和力EAおよび基底状態の IP_{S_0})。 (b)PYSと2P-PYSで得られるスペクトルの違いと S_1 および T_1 準位からの光電子放出のエネルギー関係。 IP_{S_1} および IP_{T_1} は S_1 および T_1 のエネルギー閾値。 (c)2P-PYSの測定原理の模式図。

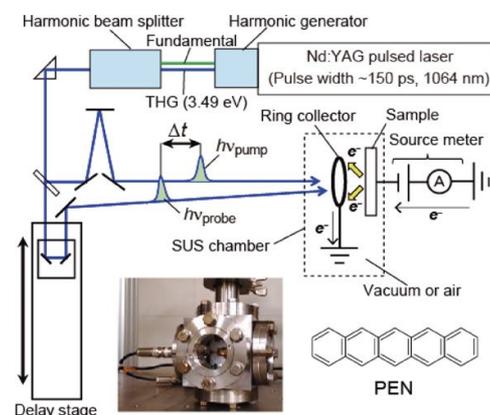


図2 2P-PYS計測用の計測模式図。右下はペントセンの化学構造式。

るための加速用および測定用の電源および電流計にはKeithley社のフェムト6430型サブフェムトアンペアリモートソースメータ(ノイズ性能: 0.4 fA)を用いた。測定プログラムはLabviewを用いて作成した。

測定試料には未洗浄のITOコートガラス基板上に真空蒸着法(真空度 10^{-6} Pa)で作製した平均膜厚 15 nm の有機半導体ペンタセン($C_{22}H_{14}$)(図2)を用いた。膜厚と蒸着速度の計測には水晶振動子膜厚計を用いた。光源にはNd:YAGパルスレーザ(繰り返し周期 10 Hz、パルス幅 < 150 ps)の第三高調波(355 nm (=3.49 eV))を用いた。パルスレーザ光はそのままの照射、またはハーフミラーによってポンプ光とプローブ光に分け、遅延ステージを用いて遅延時間 Δt を変えて試料に照射した。時間原点は二つの光照射によって光電子量が最大となる光路長から決定した。ポンプ(pump)光強度の調整には回転式反射型可変NDフィルターを用いた。測定は全て室温、1 Pa 程度の真空下で行い、光電子の捕集効率を上げるために加速電圧 -200 V を試料に印加した。照射光強度の測定は OPHIR 社のパワーメータ Nova を用いた。

4. 研究成果

図3にペンタセン薄膜とAu基板を用いて、Nd:YAGパルスレーザの第三高調波と未分光のキセノン(Xe)ランプの照射光強度を変えながら大気下で光電子の放出量を測定した結果を示す。両試料においてパルスレーザ光を照射することで二光子吸収過程に起因する照射光強度の二乗に比例した電流の増強が確認された。本計測室システムを用いることで、大気中でも二光子吸収による光電子放出を有機半導体で検出することができることが分かった。

次に同様なペンタセン薄膜試料を用いて、pump光とプローブ(probe)光の強度を 1.25 mW/cm^2 , 0.79 mW/cm^2 に固定して、 Δt を走査

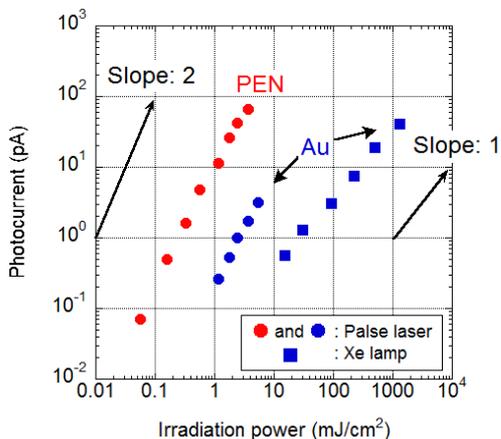


図3 ペンタセン薄膜(膜厚: 20 nm)およびAu基板からの光電子放出量のパルスレーザまたはXeランプ光(未分光)の照射光強度依存性。測定は大気下、室温で行った。

しながら pump 光によって生成した励起種からの光電子放出 ΔI を計測した。実験結果および計測手順、 ΔI の算出を図4に示す。 $\Delta t = 0 \text{ ns}$ 辺りの条件下では FWHM = 305 ps のガウス関数上の電流分布が見られた。これは用いたパルスレーザの時間的な重ね合わせの時間 (= $150 \text{ ps} \times 2$) におおよそ対応しており、二光子の同時吸収による光電子放出によるものと考えられる。一方、このガウス分布から十分離れた Δt 領域、つまりに二つのパルスは時間的な重なりから十分離れた状態においても 30 fA 程度の電流値が見られた。このことは、観測された電流値は pump ポンプ光によって発生したペンタセン薄膜中の過渡種からの光電子放出に起因していることを示唆している。

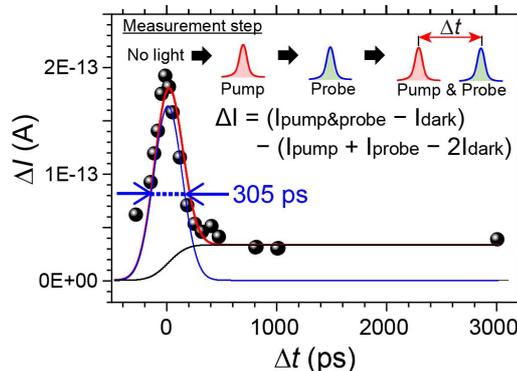


図4 Pump-probe 照射条件下における励起種からの光電子放出。横軸は遅延時間 Δt 、縦軸は図中に示す4種類の電流値 I の差分によって得られた電流値 ΔI 。

この可能性を検証するため、probe 光の光強度を一定 (= 2.46 mW/cm^2) にして、ポンプ光の強度を変化させながら同時照射の電流増加成分(すなわち励起種からの光電子放出量)を見積もった(図5)。その結果、電流増加成分は pump 光の強度の一乗に比例した。これはすなわち、 $\Delta t = 0.5 \text{ ns}$ の条件で放出された光電子は一光子吸収過程によるものであることを示している。

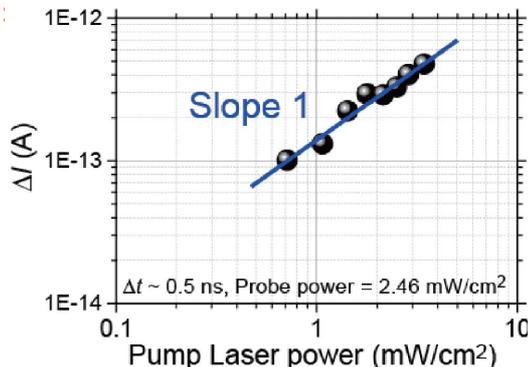


図5 $\Delta t = 0.5 \text{ ns}$ の条件下において計測した ΔI の pump 光強度依存性

Hanらの文献[W. Han, et al., Appl. Phys. Lett., 103, 123303(2013)]によると、ITO基板上のペンタセンのIPは4.90 eV、電子親和力は2.70

eV である。今回用いた光源のエネルギーは 3.49 eV であり、ペンタセンの最高占有準位からの光電子放出は二光子吸収過程でしか起こらず、図 5 のように一光子吸収過程で光電子放出が起こるのは何らかの励起準位に由来していると考えられる。しかしながら、上記の Han らが観測した電子親和力は終状態に電子が一つ存在するイオン化状態のものであり、今回観測する対象の中性励起種の電子準位はクーロン相互作用によって束縛エネルギーがより大きくなっていることが考えられる。実際、2PPE で計測したペンタセン薄膜の S_1 および T_1 準位のピークエネルギーは 3.31 eV、4.27 eV と見積られている[W.-L. Chan, et al., *Science*, **334**, 1541 (2011).]. 今回用いた光のエネルギーからすると、 S_1 からの光電子放出は可能であるが、 T_1 からでは 0.78 eV ほど光エネルギーが不足していることになる。実際には熱エネルギーおよび薄膜中の分子間相互作用や分子配列の不均一性によって T_1 の 4.27 eV の値より小さいエネルギーが取り得ることも考えられるが、いずれにしろ今回観測した過渡種からの光電子放出が起こった原因の更なる実験的な検証が必要と思われた。ここまでの成果を用いて査読付き英学術雑誌で発表した[T. Hosokai, et al., *Appl. Phys. Exp.*, **10**, 022401 (2017).].

そこで、励起準位からの光電効果閾値エネルギーの決定を行うべく、短レーザーパルスの白色光による二光子光電子閾分光の検討を行った。白色光の生成はパルスレーザーの非線形効果を用いて作製することにした。始めに Nd:YAG パルスレーザーの第 2 高調波をガラス基板に集光して白色光の生成を試みた。しかし、ガラス基板が焼け付くほど集光しても白色光の生成は明確に確認できず、本パルスレーザーの使用を断念した。そこで、100 フェムト秒のパルス幅を持つ Ti:Sapphire フェムト秒レーザーを用いた実験にシフトした。フェムト秒のレーザー光をサファイア基板上に集光することで白色光の作製に成功した。これにバンドパスフィルターを用いて試料であるペンタセン薄膜の吸収波長にあわせ、低真空下での二光子-光電子放出の Δt 依存性の実験を行った。時間原点がゼロの二つのパルスを合わせることで、瞬間的な電流値の増加を確認した。しかし、それ以上の Δt に走査した場合や、再度、時間原点に戻した場合の計測において、始めの時間原点付近で見られた電流値増加は再現されなかった。未照射のスポットでも試行しところ、同様な結果が得られた。その後、試料をチャンバーから取りだして確認したところ、基板に用いた試料に変色の後が見られた。この箇所はフェムト秒のレーザー照射によって試料または基板自体に変性(焼き付け)が起こったことが原因と考えられる。フェムト秒のパルスレーザーは短パルスのエネルギーが強すぎるため、多重光電子放出が起こりペンタセン薄膜試料が分解したことが予想できる。このため、提案した原理を最

終的に実証するには、フェムト秒パルスを強力に減光するか、またピコ秒レーザーによる白色光を用いるなど、光強度を考慮した再検討が必要であることが判明した。

最後に本研究をまとめる。今回は本課題代表者が提案した 2P-PYS の原理検証を装置開発から進め、その原理の一端を確認することができた。励起準位のエネルギーを決定するには、励起準位から光電効果の閾値分光を行う必要があり、これにはパルスレーザーの白色光(連続光)を必要とする。白色光の生成は透明媒体にレーザー光を集光することによって起こる非線形光学効果を用いて実現できることが知られている。実際に本研究ではフェムト秒パルスレーザーを用いて成功したものの、ペンタセン薄膜への照射は試料ダメージを引き起こしてしまうことが分かった。今後は試料ダメージを排除または低減しつつ、光電子の観測に十分な白色光の用意と計測条件の探索が課題である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Photoelectron detection from transient species in organic semiconducting thin films by dual laser pulse irradiation, Takuya Hosokai, Hiroyuki Matsuzaki, Akihiro Furube, Ken Nakamura, *Appl. Phys. Express*, 査読あり、vol. 10, page 022401(1-4)(2017).

<http://iopscience.iop.org/article/10.7567/APEX.10.022401>

〔学会発表〕(計 4 件)

Development of two photon photoelectron yield spectroscopy, T. Hosokai, H. Matsuzaki, A. Furube, K. Nakamura, 20th International Vacuum Congress (IVC-20), BEXCO, Busan, (Korea), 25th August (2016). (Poster)

ポンプ-プローブ法による有機半導体の励起種からの光電子放出の検出, 細貝拓也, 松崎弘幸, 中村健, 2016 真空・表面科学合同講演会, 名古屋国際会議場 名古屋, 2016 年 11 月 30 日 (ポスター)

低真空下の分子エキシトンからの時間分解二光子光電子放出, 細貝拓也, 松崎弘幸, 中村健, 2017 真空・表面科学合同講演会, 横浜市立大学(横浜市、神奈川県), 2017 年 8 月 18 日 (ポスター)

Photoelectron detection from transient species in organic semiconducting thin films by dual laser pulse irradiation, T. Hosokai, H.

Matsuzaki, K. Nakamura, The 8th
International Symposium on Surface
Science (ISSS-8), Tsukuba
International Congress Center,
Tsukuba (Japan), 2017/10/26. (Poster)

〔図書〕(計 1件)

Penning ionization electron
spectroscopy, Takuya Hosokai,
Compendium of Surface and Interface
Analysis (Springer Singapore),
Chapter 71, 435-440 (2018).

〔その他〕

ホームページ等

<https://takuyahosokai-1980.jimdo.com/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

細貝 拓也 (HOSOKAI, Takuya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・分析

計測標準研究部門・研究員

研究者番号： 90613513