

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（c）

研究期間：2008 ～ 2011

課題番号：20550015

研究課題名（和文） 有機半導体・強磁性金属界面の電子構造とスピン注入効率：有機スピン素子をめざして

研究課題名（英文） The interface electronic structure between organic semiconductor and ferromagnetic metal surfaces: Towards organic spin-devices

研究代表者

吉田 弘幸 (YOHIDA HIROYUKI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00283664

研究成果の概要(和文):有機半導体と金属界面の電子構造を光電子分光法により調べた。特に、X線光電子分光法の測定データと多変量解析(target factor analysis)を組み合わせることで、物質の内殻エネルギー準位を深さの関数として調べる新しい解析法を開発した。この方法により、有機半導体と金属の埋もれた界面の電子構造を調べることに成功した。さらに、有機半導体(固体)の表面とバルクにエネルギー準位が0.3 eV程度あることを証明する実験的証拠を提出し、近年の論争に決着をつけただけでなく、そのエネルギー差の起源についても研究を進めた。

研究成果の概要(英文): Interface electronic structures between organic semiconductor and metal surface have been studied using photoemission spectroscopy. In the course of the study, we have developed a novel analytical method that can examine the core energy levels of material as a function of depth. Using this new method, electronic structures of buried metal-organic interfaces are examined. Further, the method allow for the first time to quantitatively determine the energy level difference between the bulk and surface of organic solids to be about 0.3 eV. The origins of the difference are also discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	1600000	480000	2080000
21年度	900000	270000	1170000
22年度	700000	210000	910000
23年度	700000	210000	910000
年度			
総計	3900000	1170000	5070000

研究分野：物理化学・物性科学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：有機半導体、有機・金属界面、電子構造、角度分解X線光電子分光法、多変量解析、表面電気二重層、分子性固体、分極エネルギー

## 1. 研究開始当初の背景

有機発光素子(OLED)などの有機半導体を用いたデバイスが実用化され、有機半導体の研究が盛んに行われている。この中で、有機半導体と電極金属の間の界面電子構造が電荷注入効率と相関があることから、重要

な課題である。

この有機・金属界面電子構造については、図1に示すように、無機半導体では一般的なフェルミ準位の一致はみられず、界面電気二重層の形成により真空準位のシフトが起こるなどの基礎的な概念が明らかにされていた。しかし、界面電気二重層の起源や真空準

位シフトの大きさについては明らかでなかった。

一方、有機半導体では、スピニコヒーレント長が無機半導体に比べて長く、有機半導体へのスピン注入を効率よく行うことができれば、優れたスピン素子の開発ができるのではないかという機運が高まっていた。

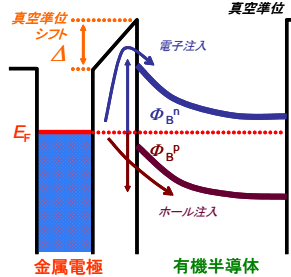


図 1 有機半導体 - 金属の界面電子構造の模式図

## 2. 研究の目的

- (1) 有機半導体と金属の界面電子構造を光電子分光法により明らかにする。
- (2) 有機半導体・金属の界面電子構造での、未解決問題を明らかにするために、新しい実験手法を開発する。
- (3) 電子構造について調べたものと同じ組み合わせの材料でスピンバルブを作製し、磁気抵抗測定をする。これにより、界面電子構造とスピン注入効率の関係性を見出す。

## 3. 研究の方法

(1) 金属-有機界面の電子構造を調べる手法としては、図 2 のように、金属表面に有機半導体を蒸着し、膜厚の関数として、紫外光電子分光法により電子準位を調べるという方法が一般的である。

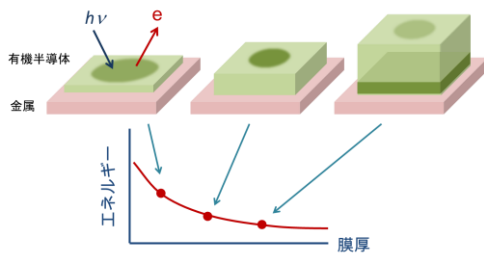


図 2 一般的な有機 - 金属界面電子構造の研究手法。

(2) 上記の方法では、常に試料表面の電子準位を調べていることになる。実際の界面は、試料の内部であり、いわゆる「埋もれた界面」を調べる必要がある。

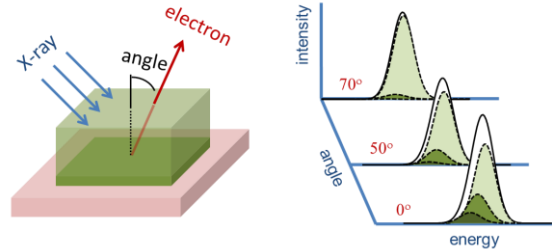


図 3 角度分解X線光電子分光法では、電子の検出角度を変えることで、検出深さが変わる。

本研究では、光電子分光で図 3 のように電子の角度を変えることで検出深さを変えられることに注目した。検出深さを変えながら測定したスペクトルには、表面からの距離の異なる層からの信号が含まれている。これまでこれらの信号を有効に分離する方法がなかった。我々は、多変量解析の手法を適用することで、深さの関数として電子準位を調べる方法ができないかと考えた。このようなことから角度分解光電子分光のデータを多変量解析するという新しい測定方法の開発を試みた。

(3) スピン注入効率を評価するための時期抵抗測定には、図 4 のようなスピン素子を作製した。金属電極には強磁性体パーマロイ、有機半導体にはペンタセンを用いた。電子線を用いて、電極間ギャップ  $L$  を 50 nm 程度にした。

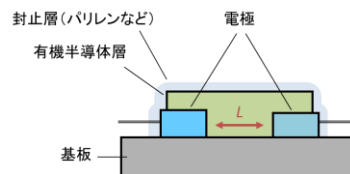


図 4 スピン注入効率を測定するためのスピン素子。

## 4. 研究成果

### (1) 深さ分解X線光電子分光法の開発

図 3 のアイデアに基づき、角度分解X線光電子分光のデータを多変量解析する方法を開発した。角度を変えながら測定すると、深さに応じたエネルギー準位の情報が含まれるが、深さによるスペクトル情報はかさなっており、しかもスペクトルの変化は小さいため、通常の方法では分離することができなかった。そこで、主成分分析法 (PCA) に注

目して、得られた微小変化から、スペクトルの変化量を求める方法を模索した。その結果、スペクトルの微小変化量は、角度平均スペクトルのテーラー展開の形で効率よくあらわされることに気付いた。そして、PCAの結果をもとに、target factor analysis を行い、実験スペクトルからテーラー展開の係数を求めることに成功した。このようにして得られた微小変化量を2層または3層からなるモデルと比較することで、電子準位と深さの関係を求めることができた。

これまでの光電子分光法の発展は、ほとんどが装置自体の改良である。たとえば、電子

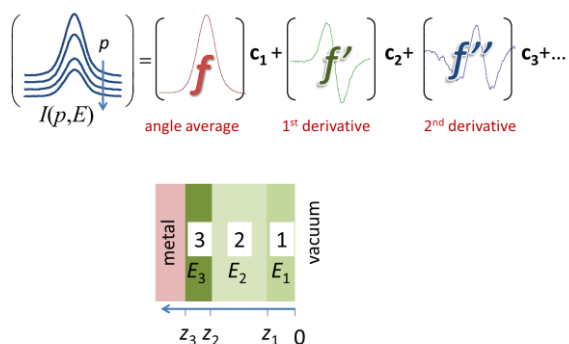


図5 角度分解光電子スペクトルのテーラー展開

(上)と電子準位・深さを求めるための層モデル(下)分析器を大型化し、光源にシンクロトロン放射光を使うことで、高分解能化がすすめられている。また、電子分析器のレンズ設計を工夫することで、角度分解スペクトルを一度に取り込むことなどが行われている。

しかし、本研究の研究対象である有機分子では、分子内に環境の異なる多数の原子があることから、スペクトルの線幅が本誌的に広い。このような試料からのスペクトルを解析する際に、単純に装置の高分解能化を進めることは無意味である。

本研究では、角度分解光電子分光のデータを初めて多変量解析の手法により解析し、これまでの研究では得られなかった新しい情報を得られることを示したという点で画期的である。本手法を適用して得られた研究成果については、以下で別に述べる。

## (2) 有機 - 金属の「埋もれた」界面の電子構造

上記の手法を有機 - 金属の界面に適用した。この方法では、膜厚を変えずに深さの関数としてエネルギー準位を調べるため、いわゆる「埋もれた界面」の電子構造を調べることができる。本研究では、有機半導体として、BCP、Alq<sub>3</sub>、TPDなどを選び、金属には仕事関数の異なるAu、Ag、Al、Ca

を選んだ。

例として、BCPを膜厚5nmで金属上に蒸着した試料についての測定例を図6(左)に示す。角度を変えながら測定したX線光電子スペクトルは、ほとんど変化が見られない。しかし、多変量解析するとはっきりとした変化が現れた。これを3層のモデルに適用することでえられた電子準位図を図6(右)に示す。

金属と有機の界面では、分子一層だけが大きく電子準位が異なっていることがわかる。変化の仕方は、金属により異なる。このような変化は、これまでの膜厚を変えながらの測定(図2)と見かけは同じである。しかし、本研究では、初めて真空準位を一定にしたまま、埋もれた界面を調べることができた。この結果は「真空準位」の定義を再考察する必要があることを示している。

一方、表面付近では、表面第一層のみがバルク領域に比べて0.3eV程度エネルギー準位が低い。これは、近年論争となっている有機固体の表面とバルクでエネルギー準位差があるかどうか、という問題とかわかる。そこで詳しく次に調べることにした。

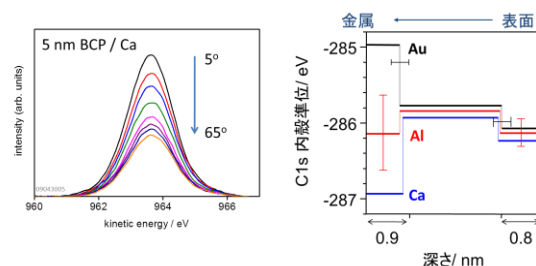


図6 BCP/金属のC 1s準位角度分解X線光電子スペクトル(左)と解析して得られたC 1sエネルギー準位(右)。

## (3) 有機固体の表面とバルクのエネルギー差

40年以上にわたり、光電子分光により調べられる有機固体のエネルギー準位は、表面とバルクでは異なると考えられてきた。これは、光電子放出過程で生じた正電荷が分子に局在化していれば、周りの分子の静電分極により安定化される。表面とバルクでは周囲の分子数が異なるから「分極エネルギー」の効果が異なるためと説明されてきた(図7左)。そのエネルギー差は0.2—0.3eVとされてきた。

一方で、近年の有機固体の研究が進み、電荷は固体中で十分速く移動するため、表面とバルクではエネルギー差はないとする研究結果がドイツ(ヴェルツブルグ)のグループにより2007年頃発表され、議論をよんだ。

このような論争の背景には、エネルギー準

位差についての信頼できる実験データがなかったことがある。しかし、我々の方法を用いれば、正確に有機固体の表面とバルクのエネルギー差を定量的に測定することが可能である。

- ① まず、この手法をAlq3、BCP、フタロシアニンなどの典型的な有機半導体薄膜に適用した。その結果、すべての系について、表面とバルクでは0.3 eV程度のエネルギー差があることが分かった。
- ② さらに踏み込んで、エネルギー差の起源を調べた。その方法としては、いくつかの特徴のある分子を比較するという方法を用いた。例えば、極性分子には自発配向して表面に表面電位を示す分子が知られている。正と負の異なる符号の表面電位を示す分子を比べることで、極性分子の自発配向の影響を議論することが可能である。

このような実験の結果、分極エネルギーの効果に加えて、極性分子の場合には自発配向効果があることが分かってきた。また、近年注目されている表面電気二重層の効果はあまり大きくないことが分かった。

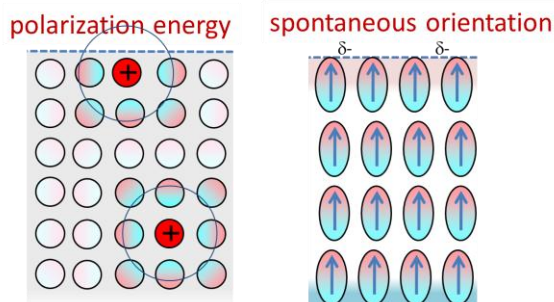


図 7 本研究より明らかになった有機固体の表面とバルクのエネルギー差の起源。

この実験結果は、他の手法では今までわからなかった表面とバルクのエネルギー差を定量的に決定できただけでなく、さらにその起源についても明らかにしたことから、世界的にも高く評価されている。本研究の結果とは逆に「表面とバルクでエネルギー差がない」という発表をしたドイツの研究者とは、議論を重ね、我々の解析手法を用いて彼らの実験結果を検証するという共同研究に発展し、現在進行中である。

本研究の結果は、有機固体のイオン化エネルギーを「光電子スペクトルからどのようにして決定するか」という課題と直結している。すなわち、単に基礎研究として重要であるだけでなく、有機半導体デバイス研究などで重要なパラメータであるイオン化エネルギー

の値を左右することからも、より広い研究分野に対しても大きな意義のある研究成果である。

#### (4) 有機半導体ペンタセンと強磁性合金パーマロイの界面電子構造

スパッターにより作製したパーマロイ薄膜上にペンタセンを蒸着し、膜厚の関数として紫外光電子スペクトルを測定した(図8)。

この結果から、ペンタセンとパーマロイの界面では、電荷注入障壁は0.5 eV以下であることが分かった。また、X線回折からは、ペンタセン分子は基板に垂直に配向しており、スピン素子としては都合の良い配向であることが分かった。一方、この結果とスピン注入効率の関係を明らかにする予定であったが、磁気抵抗測定が良い結果が得られなかった。

その後の国内外の研究が進展し、試料調製にはより清浄度の高い環境が必要であることなどが分かってきた。本研究費では、このような実験環境を整えることはできないため、磁気抵抗測定は断念した。

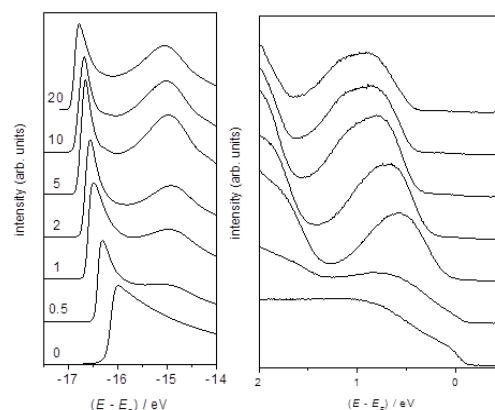


図 8 パーマロイ上に蒸着したペンタセンの紫外光電子スペクトル。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Hiroyuki Yoshida, Naoki Sato, "The depth profile of core energy levels: Electronic structure of buried organic/metal interfaces examined by X-ray photoemission and target factor analysis",

Chem. Phys. Lett., 511 (2011) 146-150. (査読有)

DOI: 10.1016/j.cplett.2012.04.058

② Jun'ya Tsutsumi, Hiroyuki Yoshida, Richard Murdey, Naoki Sato, "Decay mechanism of spontaneously built-up surface potential in a thin film of a zwitterionic molecule having noncentrosymmetric crystal structure", J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 2356. (査読有)

掲載論文の DOI: 10.1021/jp107857n

③ Hiroyuki Yoshida, Eisuke Ito, Masahiko Hara, Naoki Sato, "Core level energy differences between the surface and bulk of organic semiconductor films: The effect of electrostatic polarization energy", Synth. Met. 161 (2012) 2549-2553. (査読有)

掲載論文の DOI: 10.1021/jp107857n

④ Hiroyuki Yoshida, Eisuke Ito, Masahiko Hara, Naoki Sato, "Electronic structure of the buried interface between an organic semiconductor, N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD), and metal surfaces", J. Nanosci. Nanotech. 12 (2012) 494-498.

掲載論文の DOI: 10.1166/jnn.2012.5401

⑤ Hiroyuki Yoshida, Naoki Sato, "A Precise Analysis of the Core Level Energy Difference between the Surface and Bulk Region of Organic Semiconductor Thin Films"

J. Phys. Chem. C, 116, (2012) 10033-10038. (査読有)

掲載論文の DOI: 10.1021/jp3009404

[学会発表] (計 33 件)

76th Annual Meeting of the Deutsche Physikalische Gesellschaft (DPG) and DPG Spring Meeting (ドイツ物理学会)

"Core-energy level energy difference between the surface and bulk regions of organic semiconductor films"

Hiroyuki Yoshida, Eisuke Ito, Masahiko Hara, Naoki Sato, Thomas Ules, Michel G. Ramsey

2012年3月25日 - 3月30日

(Berlin, Germany)

21st international photovoltaic science

an engineering conference (PVSEC-21)

"Depth profiling the energy levels near the surface of organic semiconductor films studied by depth resolved X-ray photoemission spectroscopy"

Hiroyuki Yoshida, Eisuke Ito, Masahiko Hara, Naoki Sato

2011年11月28日 - 12月2日 (Fukuoka, Japan)

The 6th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA6)

"Core-energy level difference in the surface and bulk regions of organic semiconductor films studied by X-ray photoemission spectroscopy with depth resolution", Hiroyuki Yoshida, Eisuke Ito, Masahiko Hara, Naoki Sato

2011年11月23日 - 11月26日 (Ishikawa, Japan)

第60回高分子討論会 (依頼講演)

「X線光電子分光法で調べる有機半導体薄膜の内部の電子構造」

吉田弘幸、伊藤英輔、原正彦、Whee WonChin、Jin WookHan、永野修作、Michel Ramsey、佐藤直樹

2011年9月28日 - 30日 (岡山)

International Conference on Materials for Advanced Technology (ICMAT2011)

"A New Experimental Method for Depth Profiling Core Energy Levels: Application to the Electronic Structure of Buried Organic/Metal Interfaces"

Hiroyuki Yoshida, Eisuke Ito, Masahiko Hara, Naoki Sato

2011年6月26日 - 7月1日

(Singapore)

2011 European Material Research Society (E-MRS) Spring Meeting, "Core-energy level difference in the surface and bulk regions of organic semiconductor films studied by X-ray photoemission spectroscopy with depth resolution", Hiroyuki Yoshida, Eisuke Ito, Masahiko Hara, Naoki Sato

2011年5月9日 - 13日

(Nice, France)

The 27th European Conference of Surface Science (ECOSS 27)

"New Experimental Technique to Examine Electronic Structure at Buried Interfaces"

of Metal/Organic Contacts”,  
Hiroyuki Yoshida, Eisuke Ito, Masahiko  
Hara, Naoki Sato  
2010年8月29日 - 9月3日  
(Groningen, Netherland)

International Conference of Synthetic  
Metals (ICSM) 7  
“New Experimental Technique to Examine  
Electronic Structure at Buried Interfaces  
of Metal/Organic Contacts”,  
Hiroyuki Yoshida, Eisuke Ito, Masahiko  
Hara, Naoki Sato  
2010年7月5-9日  
(Kyoto, Japan)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計◇件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

[http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yoshida/hiroyuki\\_yoshida/main.html](http://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yoshida/hiroyuki_yoshida/main.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 弘幸 (YOSHIDA HIROYUKI)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：00283664

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：