

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：34315

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15176

研究課題名（和文）光電子イメージングによる高配向有機半導体分子薄膜の構造と電子状態の理解と制御

研究課題名（英文）Understanding and control of structure and electronic state of thin film of highly ordered organic semiconductor molecule via photoelectron-imaging

研究代表者

長谷川 友里（Hasegawa, Yuri）

立命館大学・理工学部・助教

研究者番号：60829464

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）：本研究課題では有機半導体薄膜を対象とし、角度分解光電子分光法により分子軌道のエネルギー・空間双方の情報を取得することができる実験系において、電子状態計測を試みた。このため、放射光を利用した角度分解光電子分光実験ステーションにおける高配向有機分子薄膜の新規な電子状態の検出、および基板のテンプレート効果を利用した高配向分子薄膜の成膜に取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題では、次世代デバイスとして注目されている有機半導体薄膜を対象とした構造と電子状態の制御研究を行った。新規な光電子分光計測法を開拓し、従来の手法では得難い、分子薄膜のエネルギー-波数空間の情報を効率的に取得することができた。また、本手法の計測に適した実験系の探索も進めた。今後、エネルギー-波数空間における電子状態を明らかにすることで、有機半導体薄膜の構造-電子状態制御手法の発展に貢献することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this research project, we attempted to measure the electronic structure of organic semiconductor thin films by means of angle-resolved photoemission spectroscopy, using an experimental system capable of obtaining both energy and spatial information of molecular orbital. For this purpose, we have worked on the detection of novel electronic states of highly oriented organic molecular thin films at an angle-resolved photoemission spectroscopy experimental station using synchrotron radiation, and on the deposition of highly oriented molecular thin films using the template effect of the substrate.

研究分野：表面科学

キーワード：自己組織化分子膜 有機半導体低分子 角度分解光電子分光法 走査トンネル顕微鏡

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機半導体分子薄膜は、軽量・柔軟・大面積化が容易であるといった無機半導体にはない特徴から、省エネルギー化や IoT 化を目指した産業の持続的な発展に貢献し得る材料として、国内外で研究開発がなされている。薄膜は分子の集合体であり、その電子状態は単に 1 分子の電子状態によっては規定されず、分子間の弱い相互作用や基板との界面の相互作用に敏感である。今後の高性能な有機半導体分子薄膜の設計には、分子とその周辺との弱い相互作用によって形成される電子状態の理解が重要となる。

有機配向薄膜において、電荷輸送特性などのマクロな物性の制御では、分子配列構造に起因するバンド構造や再配列エネルギー等が重要となる。それらのような電子状態を解明する強力な手法の一つとして光電子分光法が挙げられる。中でも、波数空間における電子状態の計測には角度分解光電子分光法 (angle resolved photoemission spectroscopy; ARPES) が用いられる。近年の高配向分子薄膜の角度分解光電子分光計測では、波数空間における光電子強度分布から分子軌道の空間分布にアクセスすることができるようになり、光電子 (軌道) トモグラフィー (photoemission (orbital) tomography; POT) としてヨーロッパを中心に分子薄膜の電子状態研究が進められている。この手法に限らず、エネルギー-波数 (E-k) 空間における新規な電子状態計測手法を開拓することで、分子薄膜における分子軌道のエネルギー・空間分布双方が明らかになり、電子状態の理解が進むことが期待される。しかし、分子系は一般に広範囲な E-k マップを必要とする一方で、光照射に敏感なために長時間の測定が困難であり、データの取得が難しい。広範囲の運動量マップを効率的に検出するために光電子運動量顕微鏡 (photoelectron momentum microscope; PMM) が開発され、POT による電子状態研究を後押ししている。日本では、2020 年に極端紫外光研究施設 UVSOR にアジア初号機となる運動量顕微鏡が導入された。

2. 研究の目的

本研究課題では、高配向有機半導体分子膜を作製し、その E-k マップを取得する。通常の光電子分光では価電子帯の始状態の情報が得られるが、放射光を用いることで、従来の手法では得難い波数空間や伝導帯の電子状態の情報を得ることが期待される。新規な計測手法により得られた E-k マップから、基板と分子、および分子間の相互作用が分子膜の電子状態に及ぼす影響を明らかにすることで、新規分子材料の設計指針を得ることを目指す。

3. 研究の方法

本研究課題では、ARPES によりエネルギーと空間分布双方の電子状態を計測することで、有機半導体分子薄膜の電子状態を明らかにする。本研究は、[A]放射光 ARPES を用いた電子状態計測、および[B]分子薄膜の ARPES 計測に適した分子薄膜の探索の 2 つを軸とした。

課題[A]では計測に注力し、新規に導入された放射光 PMM において立ち上げに参加し (①)、より良好に配向性分子膜を作製・計測するための整備を進めた。ここで得られた基板の清浄化や成膜方法、計測手法は、他の配向性分子薄膜の電子状態計測においても有用であった (②)。計測環境の構築に注力するため、研究対象には分子骨格と基板の対称性のシンプルな系であり、分子配列や電子状態のよく知られている Au(111) 基板表面の coronene 単分子膜を選択した。価電子帯の k_x - k_y マップおよび共鳴光電子分光スペクトルを取得した。一方で、分子-基板間の弱い相互作用に着目し、graphite 表面上の pentacene 単層膜の低エネルギー ARPES 計測を進めた。

課題[B]においては ARPES 計測に適した高配向分子膜の製膜条件を探索した。有機半導体分子薄膜は弱い相互作用によって安定化されるため、膜構造の面内不均一性が生じやすく、複数の構造の混在は結果の解釈を困難とする。本課題では、高配向有機薄膜を実現するため、基板表面の原子レベルで規定された種々の構造をテンプレートに用い、有機分子薄膜の成長機構を調べた。分子レベルの構造は走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscope; STM) を用いて計測した。研究の一部は海外特別研究員制度による支援を受けて行った。ステップ構造のよく規定された微斜面 Au 基板上の DNTT 分子、並びに、異方性の高く、より実用的な基板として酸化物 TiO_2 (110) 基板に着目し、pentacene 分子薄膜の成長初期過程を調べた。

4. 研究成果

(1) 課題[A]では主に、UVSOR に新規導入された軟 X 線 PMM の実験ステーションにおいて、有機分子薄膜の成膜や計測条件の整備を UVSOR と連携して進めた。本顕微鏡を用いることで、Au(111) 表面に作製した coronene 分子膜の価電子帯の E-k データを得た (③)。有機機低分子は光照射に敏感であるため照射時間を短くする必要があり測定時間が限られた。このためより高いフラックスで計測した Au(111) の場合より S/N が弱くなってしまったが、既存の ARPES に比べて非常に

高効率での計測ができることを確認した (Fig. 1). Coronene 分子に特異なホール-振動結合に由来する運動量分布の変化も観察された. 今後, 測定条件をさらに最適化しデータを蓄積することで全体的な質が大幅に向上することが期待される. さらに共鳴光電子分光スペクトルが得られた. この手法を PMM 測定に応用することで, 光子吸収に伴う正孔発生における分子軌道の空間変化を, 波数空間で可視化することが期待できる.

(2) 低エネルギー角度分解光電子分光を用いた graphite 表面上の pentacene 単層膜の電子状態計測では, Vdw 界面の波数分解計測から新たなバンドが伝導帯に形成されていることを見出した. ここでは Fano 共鳴が観測され, その非対称パラメータの運動量依存を解析することで, 弱い分子間相互作用からなる界面の波動関数の評価手法を提案した.

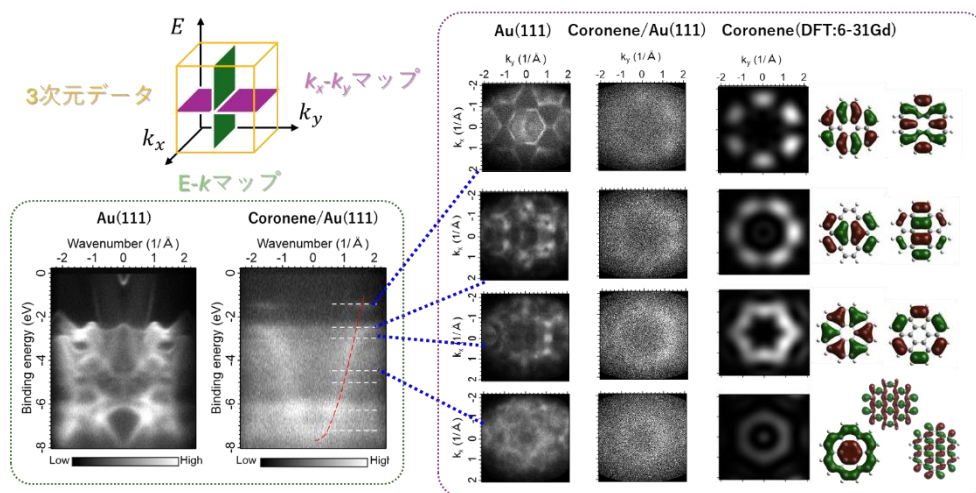


Fig. 1 Au(111)と coronene 単分子膜の 3 次元データから得られた E-k (左) および k_x - k_y マップと理論計算との比較 (右).

(3) STM を用いた薄膜成長過程の分子レベルの構造計測から, 異方的な原子配列表面では分子膜の多ドメイン化が抑制されることが分かった. DNTT 分子はこれまでに, 平坦な金属単結晶基板表面では二量体を形成し, 分子軌道の重なるの増大によって分裂することが明らかになっている. ただし, マルチドメインのためにバンド構造の計測に不向きであり, 分子膜における分子軌道の完全な理解には至っていない. ドメイン構造を制御するため, 基板に微斜面を用いたところ, ステップの影響により等方的な Au(111) 表面とは異なる成長が見られ, 分子軸を単一方向に制御すると同時に膜厚に依存して分子配列構造がより密に変化することがわかった. TiO₂(110) 面では, pentacene 分子が基板の原子列に沿って配列することがわかった. 双方の基板において, 分子配向が光電子強度の角度分布に反映されていることを示唆する結果を得た. これらの詳細な E-k マップの取得およびそれらの解析が今後の課題となった.

<引用文献>

- ① S. Makita, H. Matsuda, Y. Okano, T. Yano, E. Nakamura, Y. Hasegawa, S. Kera, S. Suga, and F. Matsui, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 19, 42-47 (2021)
- ② M. Iwasawa, S. Kobayashi, M. Sasaki, Y. Hasegawa, H. Ishii, F. Matsui, S. Kera, Y. Yamada, J. Phys. Chem. Lett. 13, 1512-1518 (2022)
- ③ Y. Hasegawa, F. Matsui, S. Kera, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 20(3), 174-179 (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takeuchi Riku, Izawa Seiichiro, Hasegawa Yuri, Tsuruta Ryohei, Yamaguchi Takuma, Meissner Matthias, Ideta Shin-ichiro, Tanaka Kiyohisa, Kera Satoshi, Hiramoto Masahiro, Nakayama Yasuo	4. 巻 125
2. 論文標題 Experimental Observation of Anisotropic Valence Band Dispersion in Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNFT) Single Crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 2938-2943
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c09239	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Makita, H. Matsuda, Y. Okano, T. Yano, E. Nakamura, Y. Hasegawa, S. Kera, S. Suga, and F. Matsui	4. 巻 19
2. 論文標題 Contrast inversion of photoelectron spectro-microscopy image	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.	6. 最初と最後の頁 42-47
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2021.42	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Y. Hasegawa, F. Matsui, S. Kera	4. 巻 20
2. 論文標題 Resonant Photoemission Spectroscopy of Highly-Oriented-Coronene Monolayer using Photoelectron Momentum Microscope	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.	6. 最初と最後の頁 174-179
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/ejssnt.2022-031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Iwasawa, S. Kobayashi, M. Sasaki, Y. Hasegawa, H. Ishii, F. Matsui, S. Kera, Y. Yamada	4. 巻 13
2. 論文標題 Photoemission Tomography of One-Dimensional Row Structure of Flat-Lying Picene Multilayer on Ag(110)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1512-1518
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.1c03821	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 長谷川友里, 山口拓真, Matthias Meissner, 出田真一郎, 田中清尚, 柳澤将, 解良聡
2. 発表標題 Pentacene/graphiteの低エネルギー二次電子角度分解光電子分光
3. 学会等名 第82回 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuri Hasegawa, Fumihiko Matsui, and Satoshi Kera
2. 発表標題 Resonant photoemission spectroscopy of highly oriented coronene monolayer using photoelectron momentum microscope
3. 学会等名 13th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '21 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Hasegawa, T. Yamaguchi, M. Meissner, S. Ideta, K. Tanaka, S. Yanagisawa, and S. Kera
2. 発表標題 Impact of weak electronic coupling on the electronic structure at the molecule/graphite interface
3. 学会等名 The 10th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川友里、松井文彦、解良聡
2. 発表標題 光電子運動量顕微鏡を用いた高配向coronene単層膜の共鳴光電子分光
3. 学会等名 UVSORシンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川友里, 山口拓真, M. Meisner, 出田真一郎, 田中清尚, 柳澤将, 解良聡
2. 発表標題 Pentacene/graphite界面における弱い相互作用が電子状態に及ぼす影響
3. 学会等名 UVSORシンポジウム2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川友里, 松井文彦, 解良聡
2. 発表標題 光電子運動量顕微鏡を用いた配向分子薄膜の光電子分光
3. 学会等名 UVSOR Symposium2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩澤 証人, 長谷川 友里, 野崎 美沙, 栗原 俊平, 大瀧 峻也, 二木 かおり, 石井 宏幸, 佐々木 正洋, 松井 文彦, 解良 聡, 山田 洋一
2. 発表標題 Dph-BTBTの伝導におけるHOMO-1の影響
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Hasegawa, T. Yamaguchi, M. Meissner, T. Ueba, S. Ideta, K. Tanaka, S. Yanagisawa, S. Kera
2. 発表標題 Insight into van der Waals interaction at the interface of pentacene/graphite
3. 学会等名 15th European conference on surface crystallography and dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Hasegawa, T. Yamaguchi, M. Meissner, T. Ueba, F. Bussolotti, S. Ideta, K. Tanaka, S. Yanagisawa, S. Kera
2. 発表標題 Proving weak electronic interaction between organic and inorganic materials: a study of pentacene monolayer on graphite
3. 学会等名 Annual Meeting of the Japan Society of Vacuum and Surface Science 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Y. Hasegawa, T. Yamaguchi, M. Meissner, T. Ueba, F. Bussolotti, S. Ideta, K. Tanaka, S. Yanagisawa, S. Kera
2. 発表標題 Impact of weak interaction on electronic state of pentacene/graphite interface
3. 学会等名 UVSOR symposium2023
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
スペイン	バスク大学	CFM	