

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 1 日現在

機関番号：63903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685032

研究課題名(和文) 分子間バンド分散の精密観測による有機半導体の電気伝導特性の定量的解明

研究課題名(英文) Quantitative characterization of charge transport properties in organic semiconductors by precise intermolecular band-dispersion measurement

研究代表者

山根 宏之 (Yamane, Hiroyuki)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・助教

研究者番号：50402459

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体の電気伝導は、有機トランジスタや有機太陽電池などの有機エレクトロニクスにおける基本的かつ重要な過程の一つである。このような物質の電気特性を理解する上で、角度分解光電子分光法によって得られるエネルギーと波数の関係(エネルギーバンド分散)は直接的な知見を与える。本研究では、一般的にバンド幅が非常に小さい分子間バンド分散測定における諸問題を解決することで、分子間バンド分散の精密評価法を確立し、有機半導体の弱い分子間バンド分散を系統的に研究した。これにより、有機半導体の電気伝導特性と結晶構造の相関を定量的に解明することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Electric conduction in organic semiconductors is one of the fundamental and important processes in organic electronics such as field-effect transistors and photovoltaic cells. The energy-vs-wavevector relation (i.e., energy band dispersion), obtained by angle-resolved photoemission spectroscopy, is a fundamental basis for understanding charge transport mechanisms of solids. In the case of organic semiconductors, the energy band dispersion, originating from the quite weak intermolecular interaction (so-called intermolecular band dispersion), is difficult to observe precisely. By overcoming such a serious problem, in the present work, we have realized the precise and systematic examination of the intermolecular band dispersion. Based on the chemical substitution of molecules in the precise band-dispersion measurement, we have succeeded in the quantitative characterization of the correlation between the charge transport property and the crystalline structure in organic semiconductors.

研究分野：有機薄膜・界面

キーワード：有機半導体 電子状態 角度分解光電子分光法 シンクロトロン光

### 1. 研究開始当初の背景

最近の深刻なエネルギー・環境問題により、有機半導体を活性層に用いた有機エレクトロニクスへの注目がいっそう高まっている。実用域に達した有機 EL 素子を始め、有機トランジスタや有機太陽電池などの有機デバイスでは、有機薄膜・界面における電子的な相互作用によってデバイスとしての機能が発現する。有機薄膜・界面での相互作用は主に異方性を持った分子間相互作用で支配され、分子個々の性質と分子集合体としての性質の共存・協奏関係によって支配されている。このような有機半導体の電子物性は、エレクトロニクス分野を牽引してきた無機半導体分野での理解で全てが説明できるわけではない。そのため、有機半導体の電子物性の解明は、有機デバイスの動作機構の理解という応用面だけではなく、物性発現の原理探求という基礎学術面でも重要な要素を持つ。

有機半導体の電気伝導は、有機エレクトロニクスにおける重要な素過程の一つである。エネルギーと波数の関係「エネルギーバンド分散  $E(k)$ 」は、物質の電気伝導機構を理解するうえで直接的な知見を与える。有機半導体の  $E(k)$  関係 (分子間  $E(k)$  関係) では、固体内部の分子のスタック構造の周期性によって電子準位がバンドを形成する。しかし、一般的な分子スタック間の相互作用は弱い分子間相互作用によって支配されるため、形成されるバンド幅は非常に狭い。このような狭いバンドは有機薄膜・界面の結晶構造の不均一性や欠陥などに由来する非本質的なエネルギー変動 ( $> 0.1$  eV) によって容易に埋もれてしまうため、分子間  $E(k)$  の測定例の多くは実測が容易な分子間相互作用 (バンド幅) が大きな系に限られていた。

### 2. 研究の目的

エネルギーと波数の関係「エネルギーバンド分散  $E(k)$ 」は物質の電気伝導特性に直結する知見を与えるが、有機半導体の分子間  $E(k)$  が実験的に決定された系はバンド幅が大きな数例しかない。

本研究では、一般的にバンド幅が非常に小さい分子間  $E(k)$  測定における諸問題を解決することで、分子間  $E(k)$  関係の精密評価法を確立し、有機半導体の分子間  $E(k)$  関係を系統的に研究する。これにより、有機半導体の電気伝導特性と結晶構造の相関を定量的に解明することを目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

$E(k)$  関係は光電効果で放出された電子のエネルギーの波数空間分布で求まるため、光電子放出角や励起エネルギーを走査する角度分解光電子分光 (ARPES) で決定することができる。本研究では、分子科学研究所極端紫外光研究施設 (UVSOR) の真空封止アンジュレータービームライン BL6U に設置している ARPES 装置を用いて実験を行った。

ここで、有機半導体の分野では、分子間  $E(k)$  を決定すること自体が極めて困難な主題である。本研究では ARPES 測定と試料作製の両面を高度化することで、従来は困難だった分子間  $E(k)$  の系統的な研究を実現し、有機半導体の電気伝導特性を精密かつ定量的に解明することを目指した。

### 4. 研究成果

#### (1) 金属フタロシアニン結晶膜の元素置換を利用した分子間 $E(k)$ の系統的研究

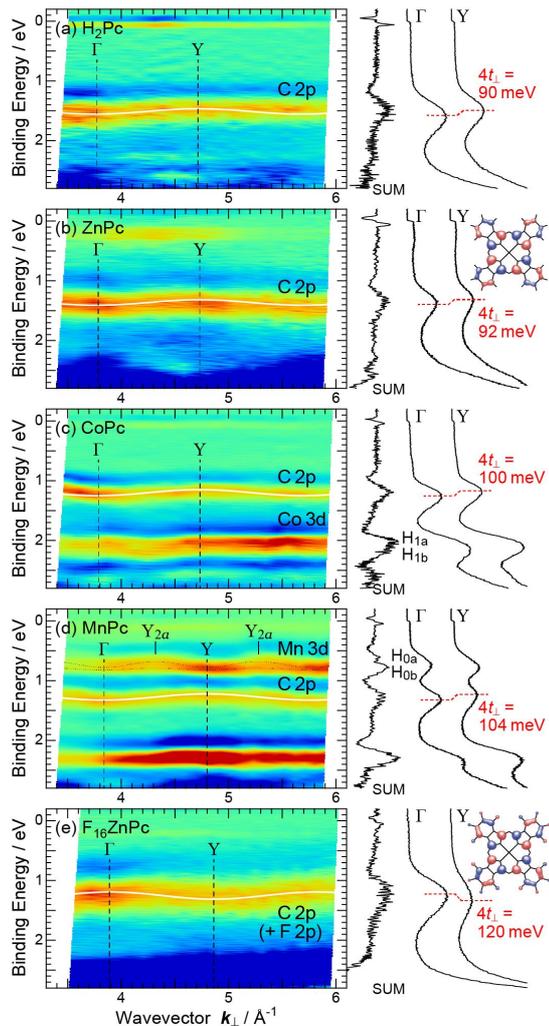


図1 金属フタロシアニン結晶膜 ( $T = 15$  K) の分子間  $E(k)$  関係: (a)  $H_2Pc$ , (b)  $ZnPc$ , (c)  $CoPc$ , (d)  $MnPc$ , (e)  $F_{16}ZnPc$  (論文)

薄膜成長過程において分子間相互作用が効率的に作用するように、吸着分子との界面相互作用が弱い  $Au(111)$  基板を用いることで、中心金属や末端基の異なる種々の金属フタロシアニン結晶膜を作製することに成功した。作製した試料の結晶構造は、低速電子線回折法 (LEED)、軟 X 線吸収分光法 (XAS)、X 線回折法 (XRD) および内殻光電子分光法によって多角的に評価している。その結果から、 $Au(111)$  基板上的平面型フタロシアニン分子はアイランド成長によって集合し、その集合体は基板表面に対してフラットに配向

した結晶膜を形成することが分かった。この場合、分子間相互作用は基板表面に対して垂直方向に存在するため、分子間  $E(k)$  関係を決定するためには、垂直放出条件における ARPES の励起エネルギー依存性を測定する必要がある。

以上の実験から、種々のフタロシアニン結晶膜の分子間  $E(k)$  関係を実測することに成功した(図1)。H<sub>2</sub>Pc, ZnPc, CoPc, MnPc, F<sub>16</sub>ZnPc 全ての結晶膜において C 2p 由来の電子準位が周期的な分散を示している。この分散周期は XRD から求められる波数 ( $2\pi/a_{\perp}$ ) と一致することから、観測した周期的シフトは弱い分子間 van der Waals 相互作用によって発現した分子間バンド分散で説明できる。

ここで、MnPc では C 2p より低エネルギー側に Mn 3d が主成分である半占有軌道が存在する。この Mn 3d ピークは 2 つの成分に分裂しているため、Mn サイトで強い電子相関が生じているものと考えられる。さらに、分裂した Mn 3d ピークは C 2p 分散の 1/2 倍の周期 ( $2\pi/2a_{\perp}$ ) で分散することが分かった。単一成分系の分子集合体で 2 つの異なる周期のバンド分散を観測したことから、局所的に強い分子間相互作用によって中心金属の Mn サイトのみが二量体を形成し、局所二量体構造のスタック周期 ( $2a_{\perp}$ ) とフタロシアニン環のスタック周期 ( $1a_{\perp}$ ) が各々のバンド分散の周期に反映されたものと考えられる。

この他にも、CoPc 結晶膜における Co 3d 軌道の局在化や F<sub>16</sub>ZnPc 結晶膜における C 2p バンドの分散位相反転など、分子の元素置換による分子間相互作用変化を観測することに初めて成功した。

以上の局所分子間相互作用の観測に加え、C 2p バンドでは、分子間距離 ( $a_{\perp}$ ) に依存した分散幅の変化を観測することに成功した。強束縛近似による最小二乗フィッティングから、C 2p バンドの分子間重なり積分 ( $t_{\perp}$ ) と分子間距離の関係を初めて実験的に決定した(図2)。この関係は国内理論グループによって、分子性結晶におけるバンド計算における van der Waals 相互作用の取り扱いについて議論がなされており[ Yanagisawa *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 245141 (2014) ] 他分野への波及効果が直ちに得られた。

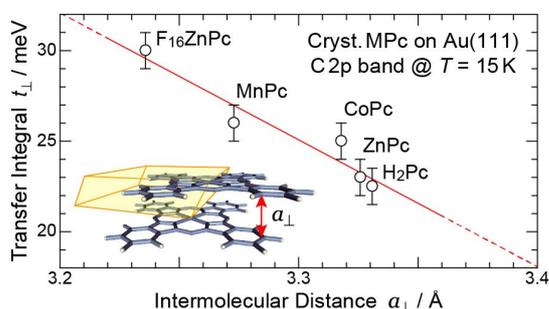


図2 各種金属フタロシアニン結晶膜における C 2p バンドの分子間重なり積分と分子間距離の関係(論文)

## (2) 結晶構造に依存したフタロシアニン薄膜における励起電子ダイナミクス

内殻励起の終状態では、内殻準位に生じた正孔の中和過程を経て Auger 電子が放出される。特に内殻電子の共鳴励起先の空軌道が局在性が非局在性かで終状態は大きく異なり、その違いは共鳴光電子分光法(RPES)の光エネルギー ( $h\nu$ ) 依存性を調べることで判別できる。さらに、内殻正孔の寿命 ( $\sim 10^{-15}$  秒) を指標とした RPES データの解析(内殻正孔時計法:CHC)を行うことにより、励起電子の移動時間の推定も可能であり、種々の表面吸着系に適用されてきた。

本研究では、CHC-RPES 法を分子性固体に適用した研究を行った。具体的には、有機エレクトロニクスにおける典型的な電子輸送性材料として知られる F<sub>16</sub>ZnPc を試料に用い、窒素 K 端近傍の RPES 実験を行った。これにより、分子の結晶構造に依存した RPES ピーク強度の変化を観測した。F<sub>16</sub>ZnPc 非晶質膜では RPES ピークと XAS ピークの相対強度の変化は観測されなかった。一方で、F<sub>16</sub>ZnPc 結晶膜では、RPES ピークが XAS ピークよりも弱く観測されることが分かった。これは、結晶膜では分子間相互作用によって励起先空軌道が非局在化し、励起電子が窒素 K 殻の内殻正孔の寿命 (6 fs) より早い速度で隣接サイト(分子間)を移動していることを示している(論文作成中)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計11件)

H. Yamane, N. Kosugi, Systematic study on intermolecular valence-band dispersion in molecular crystalline films, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., in press, 査読有 DOI: 10.1016/j.elspec.2015.04.014

H. Yamane, N. Kosugi, Site-specific intermolecular valence-band dispersion in  $\alpha$ -phase crystalline films of cobalt phthalocyanine studied by angle-resolved photoemission spectroscopy, J. Chem. Phys., Vol. 141, 2014, 224701-1-5, 査読有 DOI: 10.1063/1.4902912

H. Yamane, N. Kosugi, Substituent-induced intermolecular interaction in organic crystals revealed by precise band-dispersion measurements, Phys. Rev. Lett., Vol. 111, 2013, 086602-1-5, 査読有 DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.086602

H. Yamane, N. Kosugi, and T. Hatsui, Transmission-grating spectrometer for highly efficient and high-resolution soft x-ray emission studies, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., Vol. 188, 2013, 155-160, 査読有 DOI: 10.1016/j.elspec.2012.06.006

T. Yajima, S. Sakakibara, S. Naritsuka, H. Yamane, N. Kosugi, T. Maruyama, Formation of carbon nanotube/n-type 6H-SiC heterojunction by surface decomposition of SiC and its electric properties, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 52, 2013, 06GD01-1-4, 査読有  
DOI: 10.7567/JJAP.52.06GD01

J. Park, S. W. Jung, M.-C. Jung, H. Yamane, N. Kosugi, H. W. Yeom, Self-assembled nanowires with giant Rashba split bands, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 110, 2013, 036801-1-5, 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.036801

山根 宏之, 放射光を用いた有機薄膜・界面の電子状態と構造の相関解明, *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol. 56, 2013, 11-17, 査読有

S. B. Singh, L. T. Yang, Y. F. Wang, Y. C. Shao, C. W. Chiang, J. W. Chiou, K. T. Lin, S. C. Chen, B. Y. Wang, C. H. Chuang, D. C. Ling, W. F. Pong, M.-H. Tsai, H. M. Tsai, C. W. Pao, H. W. Shiu, C. H. Chen, H.-J. Lin, J. F. Lee, H. Yamane, N. Kosugi, Correlation between p-type conductivity and electronic structure of Cr-deficient  $\text{CuCr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0-0.1$ ), *Phys. Rev. B*, Vol. 86, 2012, 241103(R)-1-6, 査読有  
DOI: 10.1103/PhysRevB.86.241103

H. Yamane, N. Kosugi, Hybridized electronic states in potassium-doped picene probed by soft x-ray spectroscopies, *AIP Advances*, Vol. 2, 2012, 042114-1-6, 査読有  
DOI: 10.1063/1.4760232

T. Maruyama, S. Sakakibara, S. Naritsuka, W. Norimatsu, M. Kusunoki, H. Yamane, N. Kosugi, Band alignment of a carbon nanotube/n-type 6H-SiC heterojunction formed by surface decomposition of SiC using photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 101, 2012, 092106-1-4, 査読有  
DOI: 10.1063/1.4748792

J. W. Chiou, S. C. Ray, S. I. Peng, C. H. Chuang, B. Y. Wang, H. M. Tsai, C. W. Pao, H.-J. Ln, Y. C. Shao, Y. F. Wang, S. C. Chen, W. F. Pong, Y. C. Yeh, C. W. Chen, L.-C. Chen, K.-H. Chen, M.-H. Tsai, A. Kumar, A. Ganguly, P. Papakonstantinou, H. Yamane, N. Kosugi, T. Reigier, L. Liu, T. K. Sham, Nitrogen-functionalized graphene nanoflakes (GNFs:N): Tunable photoluminescence and electronic structures, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 116, 2012, 16251-16258, 査読有  
DOI: 10.1021/jp303465u

〔学会発表〕(計15件)

H. Yamane, Quantitative determination of weak electronic interaction in organic thin films and interfaces using high-resolution photoemission spectroscopy, 日本化学会第95春季年会・アジア国際シンポジウム - 物理化学(日本大学船橋キャンパス(千葉県船橋市), 2015/3/26-28)【招待講演】

山根宏之, 小杉信博, 二次元超構造分子薄膜の構造秩序性に由来する電子状態, 第8回分子科学討論会(広島大学(広島県東広島市), 2014/9/21-24)

H. Yamane, Advanced spectroscopic studies on molecular electronic states at UVSOR-III facility, Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research 2014 (Hsinchu (Taiwan), 2014/9/15-18)【招待講演】

H. Yamane, N. Kosugi, Weak intermolecular interaction and its site specificity in 3D and 2D molecular crystalline films, Sweden-Japan-Germany Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (Lund (Sweden), 2014/6/8-11)

山根宏之, 低エネルギー放射光を利用した分子性材料における分子間相互作用の局所解析, 元素戦略プロジェクト・大型研究施設連携シンポジウム 2014 ~ 大型研究施設を利用した物質・材料研究の課題共有と共創~(東京大学物性研究所(千葉県柏市), 2014/3/1)【招待講演】

山根宏之, 小杉信博, 共鳴光電子分光による分子性固体中の励起電子ダイナミクス, 第27回日本放射光学会年会(広島国際会議場(広島県広島市), 2014/1/11-13)

山根宏之, 有機薄膜・界面の構造と電子状態の相関, 第33回表面科学学会学術講演会・放射光表面科学研究部会セッション「放射光で見るソフトな界面」(つくば国際会議場(茨城県つくば市), 2013/11/26-28)【招待講演】

山根宏之, 小杉信博, 分子間バンド分散の精密測定による有機結晶膜中の局所分子間相互作用の観測, 第7回分子科学討論会(京都テルサ(京都府京都市), 2013/9/24-27)

H. Yamane, N. Kosugi, Linearly-dispersive interface state in organic monolayers probed by angle-resolved photoemission spectroscopy using synchrotron radiation, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia (Symposium V:

Interface Phenomena in Organic Interfaces)  
(同志社大学(京都府京都市), 2013/  
9/18-20)

H. Yamane, SOR-ARPES studies on  
 $\pi$ -electronic interaction in organic films and  
interfaces, Workshop on Advanced Spectro-  
scopy of Correlated Materials (岡崎コンフ  
アレンスセンター(愛知県岡崎市), 2013/  
8/3-4)【招待講演】

H. Yamane, Precise ARPES experiments on  
weakly interacting molecular systems: New  
and deeper insights into organic electronic  
properties, International Conference on  
Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics  
(Hefei (China), 2013/7/12-19)【招待講演】

山根宏之, 光を用いた分子ナノ集合体の  
電子機能の解明, 「宇宙・生命・脳・物質・  
エネルギー」若手研究者による Rising  
Sun II (日本科学未来館(東京都江東区),  
2013/6/16)【招待講演】

山根宏之, 有機薄膜・界面における  $\pi$  電  
子系相互作用の精密観測, 分子システム  
研究会(御殿場高原ホテル(静岡県御殿  
場市), 2013/6/7-8)【招待講演】

山根宏之, 小杉信博, 有機半導体のバンド  
分散測定の系統的研究への展開, 第 26  
回日本放射光学会年会(名古屋大学(愛  
知県名古屋市), 2013/1/12-14)

H. Yamane, N. Kosugi, Weak intermolecular  
interaction of organic crystalline films  
revealed by high-precision valence-band  
measurement, International Conference on  
Electronic Spectroscopy and Structure:  
ICES-12 (St.Malo (France), 2012/9/16-21)

〔図書〕(計1件)

S. Kera, H. Yamane, N. Ueno, Springer,  
Ultraviolet photoelectron spectroscopy  
(UPS) II: Electron-phonon coupling and  
hopping mobility, 2015, Chapter 3, in  
Electronic processes in organic electronics:  
Bridging nanostructure, electronic states and  
device properties

〔その他〕

発表論文 のプレスリリース資料  
[www.ims.ac.jp/news/2013/09/02\\_1252.html](http://www.ims.ac.jp/news/2013/09/02_1252.html)

第7回分子科学会奨励賞受賞に関する資料  
[www.ims.ac.jp/news/2014/09/02\\_2988.html](http://www.ims.ac.jp/news/2014/09/02_2988.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山根 宏之 (Yamane, Hiroyuki)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・  
助教

研究者番号: 50402459