

平成 30 年 5 月 15 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26248062

研究課題名(和文) 精密電子状態評価による有機半導体界面に特徴的な電子機能の解明

研究課題名(英文) Elucidate the electronic functions at organic semiconductor interfaces by means of a precise electronic state evaluation

研究代表者

解良 聡 (Kera, Satoshi)

分子科学研究所・光分子科学研究領域・教授

研究者番号：10334202

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,000,000円

研究成果の概要(和文)：高感度紫外光電子分光およびシンクロトロン放射光施設を利用した各種表面分析実験、分光実験等により有機半導体界面の電子状態研究を進めた。複雑な大型分子群の集合体において、高度に構造規定した単分子層膜や結晶膜を作製し、電子状態の微細構造を見出すことに成功した。特に1)ギャップ準位の検出により有機半導体特性の起源を実験的に検証することに成功、2)電子格子相互作用の検出成功、により電荷輸送機構について新たな研究展開が開かれた。大型分子群の電子状態について、弱い電子間相互作用と強い振電相互作用による準粒子描像を基準とした分子軌道分布変調について議論する未踏の研究域に入った。

研究成果の概要(英文)：We have studied the electronic structure of organic semiconductor materials and their interfaces related by means of high-sensitive ultraviolet photoelectron spectroscopy and various surface analysis methods and photoelectron spectroscopies using synchrotron facilities. The fine features of the electronic structure are detected by preparing the well-defined molecular monolayer and single crystals of complicated large molecules. A novel research to explore the charge transport mechanism is opened because i) the origin of the organic semiconductor nature is revealed by detecting the gap state and ii) the fine feature of electron-phonon coupling is observed experimentally. We enter an unexplored research area for discussing a modulation of molecular orbital spread based on quasiparticle picture by weak electronic coupling as well as strong electron-phonon coupling of the large molecular groups.

研究分野：有機薄膜物性

キーワード：表面物理学 有機半導体 電子状態 シンクロトロン放射光 光電子分光 電荷輸送 薄膜構造 分子間相互作用

## 1. 研究開始当初の背景

「有機半導体の本質的な特徴」が理解されぬまま爆発的に有機エレクトロニクス開発が進められ、無機半導体との明確な区別を理解した上での設計指針が依然として見えない。例えば、種々の有機デバイスの性能に深く関わる電気伝導の中心である電荷移動度の物理(ホッピング伝導度, バンド伝導移動度等)はブラックボックスとして残され、界面エネルギー準位接続モデルの問題と共に、その固体電子論・量子化学を基盤とした理解の上で大きな課題として残されている。

一方で、最近の界面電子状態研究の急速な進展によってその突破口が切り開かれ、その特徴と原因が明白になってきた。すなわち、界面エネルギー準位接続・電荷移動度問題共に分子集合体に特有の 0.1eV 程度の諸現象(分子振動・分子間相互作用・自己組織化と自発的無秩序化・界面準位)に由来した性質であり、これらが互いに相関・競合する現象に起因する形で特徴が表れていると考えられる。即ち有機半導体には無機半導体とは異なる分子集合体の特徴に根ざした界面機能が存在することが見出されつつあった。特に分子振動効果(電子-格子相互作用の一つ)や分子間相互作用(電子準位分裂・バンド分散)と弱相互作用界面での自発的無秩序化(バンドギャップ準位の出現)の研究は、我々のチームによって発信されてきた経緯がある。我々は基板上の有機薄膜の高度な分子配向制御と精密な電子状態測定に関する実験法・解析法の開拓を進めており、各要素研究の成果を基軸として本研究を提案するに至った。

## 2. 研究の目的

電子物性が興味深い有機半導体材料群は室温の数倍のエネルギーで分子が凝集し、異種物質との接触界面の構造に依存して室温環境で最大の機能を発現し得ることである。本研究では、精密な電子状態測定により有機半導体の電気特性に関して電子論的な解明をめざし、有機半導体が可能にする新機能開拓と多彩な分子固体に共通する普遍的学術基盤の確立へと誘うことを目的とする。

具体的には、「界面エネルギー準位接続のモデル構築」、「電荷移動度の機構解明」を研究する。前者は有機半導体界面における電荷密度問題に帰結し、いかにして微小な状態密度を定量的に評価するか、異物質間の熱平衡問題を如何にして理解するかが課題である。後者は電荷の運動速度と有効質量評価に関係し、電荷の局在性とその運動に伴う遮蔽効果(分極効果/準粒子ポーラロン)が重要な研究課題である。理論体系としてのホッピング移動度とバンド移動度に大別される現象を整理する作業ともいえる。本研究は物性を支配する分子固体特有の各物理量を精密な光電子分光測定で第一原理的に決定し、複雑な

準位接続機構と電荷輸送機構を解明することを目指す。ひいては「室温環境で最高の機能を発揮しうる根拠の電子論的な理解」を実現する。

## 3. 研究の方法

本研究で主眼とする光電子は一個のホール状態の情報を与えるので、価電子帯最上部(HOMO)からの光電子スペクトルの高精度測定から、伝導ホールによる電気伝導素過程を支配する電子論・量子化学的物理量が得られる。このため装置の改良・高性能化、高度に規定された薄膜・界面の作製、界面構造と電子状態の精密電子分光測定とその解析を主軸とする。さらに極めて限られた知見しかない空準位情報を得るために、低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)を適用する。有機分子系に最適化したLEIPSと低損傷・超高感度紫外光電子分光(UPS)と高エネルギー分解能UPSによって、(i)高配向有機薄膜と(自発的)乱れを含む薄膜について、従来検出できなかったHOMO-LUMOギャップ中の電子状態の定量的評価とフェルミ準位の関係を研究する。(ii)高品質有機単結晶の角度分解UPS温度依存測定によって、バンド分散関係を実測に挑戦し、ポーラロン効果の分散への影響を研究する。(iii)分子配向・配列薄膜を利用し伝導ホール-分子振動結合を高分解能UPSによって測定し、スモールポーラロン結合エネルギー・再配向エネルギーを実験的に求め、これらに対する分子間相互作用の寄与を研究する。(iv)その他関連する表面分析実験によって、分子配向、集合構造と界面分子の構造変形・分子-基板間距離の構造情報等を得て研究目的を果たす。

## 4. 研究成果

課題採択後、千葉大学から分子科学研究所へ研究機関を異動となった。初年度は高感度紫外光電子分光装置を移設し、調整作業に時間を費やした。また低漏洩磁場真空槽などの更新、4軸駆動低温サンプルステージを新規に導入し、真空システムの改修を行った。2年度以降、各装置の融合により高感度UPS装置の再構築を行い、当初目的の界面電子状態の精密実験データの取得に努めた。

複雑な大型分子群の集合体において、高度に構造規定した単分子層や結晶膜を作製することで、高精度角度分解UPS実験によって新たに電子格子相互作用についての展開が開かれた。今後は本課題で得られた独創的な成果を元にして、シンクロトロン放射光を利用した先端光電子分光実験を推進し、弱い電子間相互作用と強い振電相互作用による準粒子描像としての分子軌道分布変調について未踏の研究域に入った。他者の追従を許すことなく更に加速度的に研究を進めることが必要であろう。

以下に成果の一例を紹介する。

< 1 : 有機半導体 p/n 界面における電子準位接合の実験及び理論検証 >

大型分子のファンデルワールス力を基本とした弱い相互作用による電子状態の変化は、極めて微細であるため光電子分光法による実験検証は困難である。高感度正・逆光電子分光法と巨大クラスターモデルを用いた大規模第一原理計算を組み合わせることにより、ドーパント濃度に依存した準位接合現象の定量的な説明に成功した。n 型ドナー分子（ベンゾイミダゾール化合物）をアクセプター分子（フラレーンとフタロシアン）膜へドープした混合膜を真空蒸着法により作製し、電気伝導度へのドープ効率の影響について実験と理論により解明した。特にドナー・アクセプター2 分子間の電荷移動により形成される分極エネルギーの大きさと異方性について検討し、空準位バンドのエネルギー差 が良い物性評価パラメータとなることを見出した。 [Nature Materials 2018]

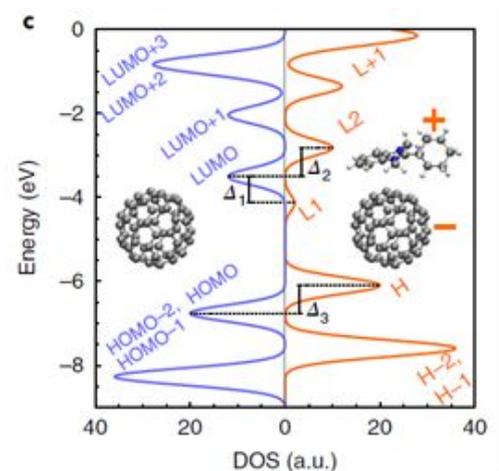


図1 中性分子(左)とアニオン分子(右)の状態密度計算結果

< 2 : 有機半導体単結晶における電子格子相互作用の初観測 >

有機半導体単結晶の電子構造つまりエネルギー分散関係の測定は、その低い電気伝導度から実測例は極めて限定される。高ホール移動度を示すことで知られるルブレ分子について単結晶を作製し、ホールのエネルギー分散関係と有効質量の二次元異方性評価に成功した。さらに UVSOR 施設における低エネルギー放射光励起角度分解 UPS (BL7U) により、世界で初めて有機単結晶における電子格子相互作用の実測に成功した。分子結晶の自由度として、格子点の変位に基づく集団振動であるエネルギーの小さいフォノンと分子内振動であるエネルギーの大きな局在フォノンがホールの運動と結合し、バンド分散関係の変調と有効質量の増大をもたらしていることがわかった。

[Nature Communications 2017]

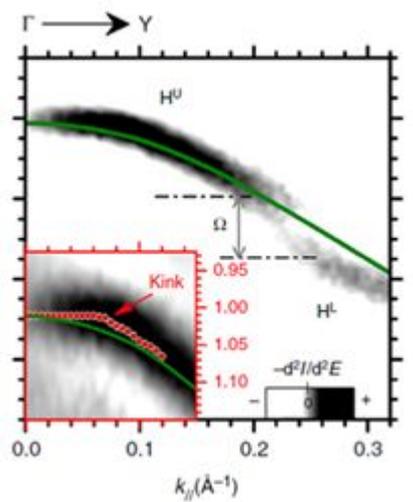


図2 ルブレ単結晶のHOMOバンドのエネルギーと波数の分散関係、2種類のキंक構造が観測された

< 3 : 金属基板上有機半導体単分子層界面における電荷移動準位 >

有機半導体分子は特定の金属基板上では空準位へ電荷移動をおこし、フェルミ準位近傍に界面準位を形成する。Cu(111)表面上に成膜したペリレン誘導体(DIP)について、UPS および DFT 計算によってその界面準位の同定を行い、界面エネルギー準位接合機構について検証した。電子状態の変化を議論するために、基準となる相互作用の無い気相分子のUPS 測定、および物理吸着で相互作用の弱いグラファイト上の単分子膜のUPS 測定結果と比較を行った。HOMO と HOMO-1 軌道のエネルギー差が変化している様子が観測され、分子軌道のエネルギー再分配によって分子構造の変形を伴う界面構造の再構築が生じていることが示唆された。ヘテロ原子を含まない単純分子系においても、骨格変化によるパイ電子分布の再構築が可能であれば、表面誘起芳香性安定化(SIAS)現象によって電荷移動が生じていることが初めて明らかとなった。 [Applied Physics Express 2016]

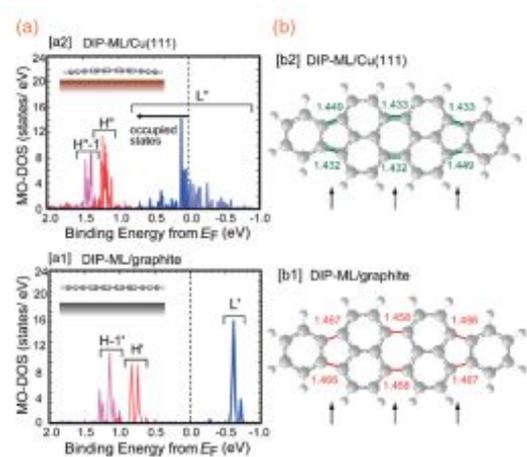


図3 Cu 上およびグラファイト上のDIP 単層膜の状態密度と分子骨格変化

< 4 : 基板上的過渡的分子構造と電子格子相互作用への影響 >

電子格子相互作用は再配向エネルギーを支配し、ホッピング伝導機構を司る重要な現象である。グラファイト基板上的分子薄膜は弱い電子間相互作用により、気相と比較可能な高分解能 UPS 構造を与える。ルブレ分子は分子間相互作用により主骨格が変形することが知られており、角度分解 UPS によって吸着構造の異なるルブレ分子の HOMO バンド形状の詳細を検討した。疎・密なパッキングの超薄膜を作製し、それぞれにおける吸着分子の配向角の違いを光電子放出角度分布から評価した。再配向エネルギーは 10% 程度密な配向膜で増加した。 [Journal of Physical Chemistry C 2016]

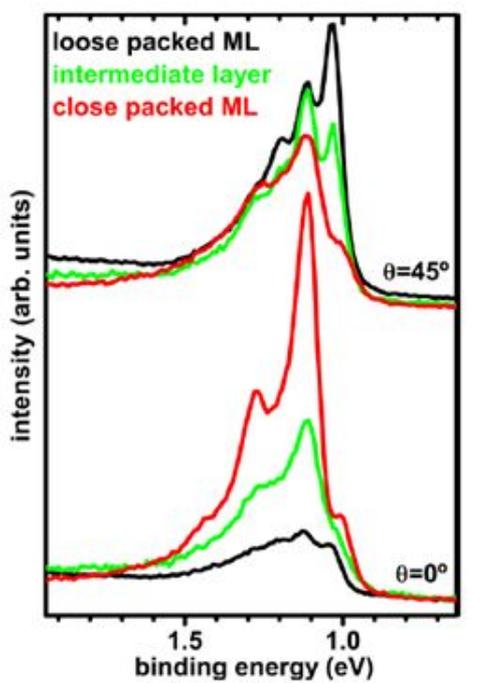


図4 各ルブレ疎密吸着膜の HOMO バンド形状の角度依存

< 5 : 貴金属基板上的吸着分子構造の 3 次元完全決定 >

複雑な界面電子状態の評価には、第一原理計算による理論的サポートが不可欠である。しかし高計算コスト界面における弱い相互作用を定量的に組み込むことは難しく、実験的な構造パラメータの提供が求められている。貴金属基板上的有機半導体の単分子層膜構造はモデルケースにあたり、Au, Ag, Cu の各 (111) 面上に成膜したペリレン誘導体 (DIP, PTCDA, PTCDI 等) について放射光利用 X 線定在波法により吸着距離の同定を行った。基板との相互作用の違いによる各組成元素の吸着距離の差を評価し、界面電荷移動の要因を検討した。官能基であるヘテロ原子が示す電子受容性と基板との短い吸着距離に相関は無いことが示された。

[Physical Review Materials (Rapid) 2017]

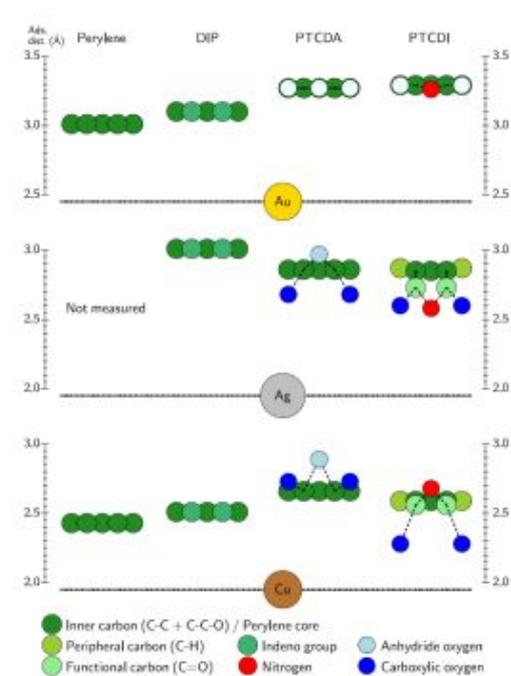


図5 Au, Ag, Cu 上に作製した各ペリレン誘導体膜の吸着距離の元素依存性

## 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 26 件 ) 全て査読有

Characteristics of Organic-Metal Interaction: A Perspective from Bonding Distance to Orbital Delocalization, S. Kera, T. Hosokai, S. Duhm, J. Phys. Soc. Jpn. 87(6) 061008-1-7 (2018).

DOI: 10.7566/JPSJ.87.061008

Efficient organic semiconductor doping: Guidance from n-doped C60 C. Gaul, M. Schwarze, S. Schellhammer, F. Bussolotti, S. Kera, Z. Bao, G. Cuniberti, K. Leo, F. Ortman, Nat. Mater 17, 439~444 (2018).

DOI:10.1038/s41563-018-0030-8

Electronic structure of dipeptides in the gas-phase and as an adsorbed monolayer, C. Guo, S. Sarkar, S. R.-Abramson, D. A. Egger, T. Bendikov, K. Yonezawa, Y. Suda, T. Yamaguchi, I. Pecht, S. Kera, N. Ueno, M. Sheves, L. Kronik, and D. Cahen, Phys. Chem. Chem. Phys. 20(10), 6860-6867 (2018).

DOI: 10.1039/c7cp08043c

Analyzing the n-Doping Mechanism of an Air-Stable Small-Molecule Precursor, M. Schwarze, B. D. Naab, M. L. Tietze, R. Scholz, P. Panner, F. Bussolotti, S. Kera, D. Kasemann, Z. Bao, and K.

Leo, ACS. Appl. Mater. Interfaces, 10(1), 1340-1346 (2017).  
DOI: 10.1021/acsami.7b14034  
Origin and role of gap states in organic semiconductor: as the nature of organic molecular crystals, J-P. Yang, F. Bussolotti, S. Kera, and N. Ueno, J. Phys. D: Appl. Phys., 50, 423002 (45pp), (2017).  
DOI: 10.1088/1361-6463/aa840f  
Metal-organic interface functionalization via acceptor end groups: PTCDI on coinage metals, A. F.-Canellas, Q. Wang, K. Broch, D. A. Duncan, P. Kumar Thakur, L. Liu, S. Kera, A. Gerlach, S. Duhm, and F. Schreiber, Phys. Rev. Mater. (Rapid) 1, 013001-1-6 (2017).  
DOI:10.1103/PhysRevMaterials.1.013001  
Hole-phonon coupling effect on the electronic band dispersion of organic molecular semiconductor, F. Bussolotti, J. Yang, T. Yamaguchi, K. Yonezawa, K. Sato, M. Matsunami, K. Tanaka, Y. Nakayama, H. Ishii, N. Ueno, and S. Kera, Nat. Commun. 8(1) 173-179 (2017).  
DOI:10.1038/s41467-017-00241-z  
Significant reduction in the hole-injection barrier by the charge-transfer state formation: Diindenoperylene contacted with silver and copper electrodes, T. Hosokai, K. Yonezawa, J.P. Yang, K. R. Koswattage, S. Kera, Org Electronics 49, 39-44 (2017).  
DOI: 10.1016/j.orgel.2017.06.033  
Fermi-level pinning appears upon weak electrode-organic contact without gap states: A universal phenomenon, J-P. Yang, L-T. Shang, F. Bussolotti, L-W. Cheng, W-Q. Wang, X-H. Zeng, S. Kera, Y-Q. Li, J-X. Tang and N. Ueno, Org Electronics 48, 172-178 (2017).  
DOI: 10.1016/j.orgel.2017.06.005  
Structural, Optical, and Electronic Characterization of Perfluorinated Sexithiophene Films and Mixed Films with Sexithiophene, B. Reisz, S. Weimer, R. Banerjee, C. Zeiser, C. Lorch, G. Duva, J. Dieterle, K. Yonezawa, J.P. Yang, S. Kera, N. Ueno, A. Hinderhofer, A. Gerlach, F. Schreiber, J. Materials Research, 32(10), 1908-1920 (2017).  
DOI: 10.1557/jmr.2017.99  
Picene thin films on metal surfaces: Impact of molecular shape on interfacial coupling, Q. Wang, Q. Xin,

R-B. Wang, M.Oehzelt, N. Ueno, S. Kera, S. Duhm, physica status solidi (RRL) (rapid research letters), 11(5), 1700012-1-5 (2017).  
DOI 10.1002/pssr.201700012  
Nitrogen Substitution Impacts Organic-Metal Interface Energetics, A. Yang, A. Canellas, M. Sato, B. Wang, R.-B. Wang, H. Koike, I. Salzmann, P. K.Thakur, T.-L. Lee, L.-J. Liu, S. Kera, A. Gerlach, K. Kanai, J. Fan, F. Schreiber, and S. Duhm, Phys. Rev. B 94, 155426-1-9 (2016).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.94.155426  
Quantitative Fermi level tuning in amorphous organic semiconductor by molecular doping: Toward full understanding of the doping mechanism, J.P. Yang, W.Q. Wang, F. Bussolotti, L.W. Cheng, Y.Q. Li, S. Kera, J.X. Tang, X.H. Zeng, and N. Ueno, Appl. Phys. Lett. 109, 093302-1-4 (2016).  
DOI: 10.1063/1.4962052  
Halide-substituted electronic properties of organometal halide perovskite films: direct and inverse photoemission studies, C. Li, J. Wei, M. Sato, H. Koike, Z.-Z. Xie, Y.-Q. Li, K. Kanai, S. Kera, N. Ueno, J.X. Tang, ACS Applied Materials & Interfaces 8(18), 11526-11531 (2016).  
DOI: 10.1021/acsami.6b02692  
Transient Monolayer Structure of Rubrene on Graphite: Impact on Hole-Phonon Coupling, Y. He, F. Bussolotti, Q. Xin, J.P. Yang, S. Kera, N. Ueno, and S. Duhm, J. Phys. Chem. C 120(27), 14568-14574 (2016).  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04848  
Charge transfer states appear in the -conjugated pure hydrocarbon molecule on Cu(111), K. Yonezawa, Y. Suda, S. Yanagisawa, T. Hosokai, K. Kato, T. Yamaguchi, H. Yoshida, N. Ueno, S. Kera, Appl. Phys. Exp. 9, 045201-1-4 (2016).  
doi.org/10.7567/APEX.9.045201  
Self-Assembly of Tetraphenyl-dibenzoperiflanthene (DBP) Films on Ag(111) in the Monolayer Regime, T. Kirchhuebel, M. Gruenewald, F. Sojka, S. Kera, F. Bussolotti, T. Ueba, N. Ueno, G. Rouille, R. Forker, T. Fritz, Langmuir, 32(8), 1981-1987 (2016).  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b04069  
High-resolution core-level photoemission measurements on the pentacene single crystal surface assisted by photoconduction, Y. Nakayama, Y. Uragami, M. Yamamoto, K.

Yonezawa, K. Mase, S. Kera, H. Ishii, N. Ueno, J. Phys: Cond. Mat. 28, 094001-1-8(2016).  
DOI:10.1088/0953-8984/28/9/094001  
Thickness and Substrate Dependent Thin Films Growth of Picene and Impact to the Electronic Structure, T. Hosokai, A. Hinderhofer, F. Bussolotti, K. Yonezawa, C. Lorch, T. Watanabe, A. Vorobiev, Y. Hasegawa, Y. Yamada, Y. Kubozoro, A. Gerlach, S. Kera, F. Schreiber, and N.Ueno, J. Phys. Chem. C 119, 29027-29037 (2015).  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10453  
Direct detection of density of gap states in C60 single crystal by photoemission spectroscopy, F. Bussolotti, J.P. Yang, M. Hiramoto, T. Kaji, S. Kera, and N. Ueno, Phys. Rev. B92, 115012-1-7 (2015)  
DOI: 10.1103/PhysRevB.92.115102

〔学会発表〕(計 118件)

S. Kera, Tracking a transport charge in organic semiconductor material, 9th International Conference of Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces, 10 NOV, 2017, NUS, Singapore [invited].  
S. Kera, Tracking charge transport of organic semiconductor material by electronic structure measurement, International Conference of Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy, 20 SEP, 2017, Tomsk, Russia [invited]  
S. Kera, Spectroscopic evidence on quasiparticle state of organic semiconductor materials, 2017 Korea-Japan Molecular Science Symposium, JUL 10-12, 2017, Busan, Korea [invited]  
S. Kera, Tracking charge transport in rubrene single crystal, Workshop on Organic Semiconductors: Charge transport, Doping and Electronic states, 31 JAN, 2017, Chiba [invited]  
S. Kera, Mass, momentum and energy of an electron in rubrene single crystal, 4th Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Soochow Univ, 10 Dec. 2016, China [invited]  
S. Kera, A perspective of quasiparticle state in organic crystals, The 18th International conference on solid states and surfaces, 30 AUG 2016, Chemnitz, Germany [invited]  
S. Kera, Deep insight into electronic

states of functional molecular materials, The International Conference on Electronic Materials, 4 JUL 2016, Singapore [keynote].  
S. Kera, Electronic states of functional molecular materials probed by low-energy excitation, The 62nd AVS International Symposium and Exhibition, 20 OCT 2015, SanJose, USA [invited]  
S. Kera, Impacts of Local/Nonlocal Electron-Phonon Coupling on HOMO Band, The 8th edition of the international workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces, 15 OCT 2015, Tuston, USA [invited]

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)  
取得状況(計 0件)

〔その他〕ホームページ:  
[https://groups.ims.ac.jp/organization/kera\\_g/](https://groups.ims.ac.jp/organization/kera_g/)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

解良 聡 (Kera, Satoshi)  
分子科学研究所・光分子科学研究領域・教授  
研究者番号: 10334202

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

奥平 幸司 (Okudaira, Koji)  
千葉大学・融合科学研究科・准教授  
研究者番号: 50202023

中山 泰生 (Nakayama, Yasuo)  
千葉大学・融合科学研究科・助教  
研究者番号: 30451751