

令和元年6月6日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26288007

研究課題名(和文) 低エネルギー逆光電子分光法による有機半導体の空準位バンド分散測定

研究課題名(英文) Development of angle-resolved low-energy inverse photoelectron spectroscopy and measurement of energy band structure of organic semiconductors

研究代表者

吉田 弘幸 (Yoshida, Hiroyuki)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00283664

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機半導体の電子伝導の解明を目指し、空準位のエネルギーバンド構造(バンド分散)を観測することが目標である。このために、2012年に代表者が開発した低エネルギー逆光電子分光法を発展させた角度分解低エネルギー逆光電子分光装置を開発した。具体的には、2 eVまでの低速でも指向性の高い低速電子線を発生させることのできる電子源を新たに開発し、試料調製室などを新たに設計・製作した。この装置を用いてグラファイト表面を標準試料として装置性能評価を行い、エネルギーと波数の分解能、信号強度を検討して、十分な性能をもつことを実証した。現在、この手法を有機半導体薄膜に適用し、初のバンド構造測定を進めている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体の電子物性や電気伝導性を研究する上で、エネルギーバンド構造は最も基本的な情報である。本研究は、電子伝導に直接かかわることから、これまで必要とされながらも実現していなかった有機半導体の空準位のバンド構造を初めて観測するものであり、有機半導体中の電子伝導の本質的理解に向けての第一歩である。この成果は、有機半導体の大きな課題である、ホール輸送(p型)に比べて電子輸送(n型)の特性が極めて低いという課題の解決につながる。有機EL素子など発光素子ではキャリアバランスの問題、トランジスタではn型とp型でコンプリメンタリ回路の高性能化が実現できる。

研究成果の概要(英文)：The energy band structure is fundamental of electronic properties and charge transport of solid materials. We have developed a new experimental apparatus aiming at measuring the energy band structure of unoccupied states of organic semiconductors. The method is an expansion of the low-energy inverse photoelectron spectroscopy which we created in 2012. We designed a new low-energy electron source to generate an electron beam with the kinetic energy as low as 2 eV. Using a vacuum chamber with magnetic and electric shields equipped with this electron source, we have successfully performed an angle-resolved measurement of the image potential states of graphite surface. We also constructed a vacuum chamber for preparing organic semiconductor films with the uniform molecular orientation. Combining this with the angle-resolved low-energy inverse photoelectron spectrometer mentioned above, we are trying to measure energy band structure of unoccupied states of organic semiconductors.

研究分野：物性科学、物理化学

キーワード：角度分解低エネルギー逆光電子分光 有機半導体 エネルギーバンド構造 伝導帯 電子伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、有機 EL 素子、有機薄膜太陽電池などの有機半導体を使った電子デバイスが、盛んに研究されている。有機 EL 素子や太陽電池などの両極性デバイス中では、ホールと電子の両方が働くことで機能が発現する。このことから、価電子準位（ホールが通る準位）と空準位（電子が通る準位）の両方を等しく調べることが不可欠である。

有機半導体のホール輸送を担う価電子準位が光電子分光法により詳しく調べられてきた。1960 年ごろからイオン化エネルギーの測定が行われてきた。さらに 1990 年代からはエネルギーと波数の関係であるエネルギーバンド構造が測定されるようになり、ホール伝導機構との関係が詳細に議論されている。これに対し、電子輸送を担う空準位については、有機半導体に対する適切な実験手法がなく、ほとんど解明されていない。2012 年に代表者が開発した新しい実験手法、「低エネルギー逆光電子分光法」により、初めて有機半導体の空準位の信頼できる測定が可能になり、電子親和力が決定できるようになった。次の段階は、空準位のエネルギーバンド構造(バンド分散)を調べることである。これにより電子伝導機構を議論することができるようになる。

2. 研究の目的

本研究は、初めて有機半導体の空準位エネルギーバンド構造を測定することを目標とする。空準位エネルギーバンドを測定するには、低エネルギー逆光電子分光法を発展させて、角度分解測定が行なう。角度分解測定とは、入射電子の運動量が固体中でも保存されることを利用し、電子の入射角を変えながら逆光電子分光を測定することで、運動量とエネルギーの関係を測定するというものである。これまでに、従来型の逆光電子分光法による角度分解測定は報告例がある。しかし、低エネルギー逆光電子分光法で角度分解測定を行うのは、従来の逆光電子分光に比べて照射電子のエネルギーを 5 eV 以下と低いため、技術的にはるかに難しい。これを克服して、角度分解測定のできる低エネルギー逆光電子分光装置を開発することが本研究の中心部分となる。

3. 研究の方法

有機半導体の角度分解低エネルギー逆光電子分光測定を行うには、以下のように、測定部分と試料作製部分の二つの課題を解決する必要がある。これらを組み合わせることで、最終的に測定が可能になる。

(1) 角度分解低エネルギー逆光電子分光装置の開発

低エネルギー逆光電子分光では、エネルギーが 0~5 eV の電子線を試料に照射し、電子線のエネルギーを掃引する。このような低速電子線は、磁場や電場によって容易に曲げられたり、また電子線自身のクーロン反発(空間電荷)により広がりやすいため、扱いが困難である。このため、これまでの低エネルギー逆光電子分光装置では、20 eV 程度の電子線を発生させ、試料に負の電場を印加して試料直前で電子線を減速することで測定を可能にしていた。しかし、角度分解測定をするには、最初から指向性の高い低エネルギー電子線を試料に照射する必要がある。このような低エネルギー電子線を発生させられる電子源を開発する必要がある。また、電子線が試料に周囲の電場・磁場に影響されないように、徹底した遮蔽を行う必要がある。このようなことを考慮した装置を開発する。

(2) 角度分解測定に適した有機半導体薄膜の作製

逆光電子分光測定では、電子線を試料に照射して測定する。その際、有機半導体の電気伝導度が低いことから、試料帯電により電子線のエネルギーが変化することが問題となる。これを防ぐには、十分に薄い薄膜試料を用いることが有効である。一方で、バンド測定を行うには、試料の結晶性が高く、さらに測定範囲内で結晶子の配向が揃っていることが必要である。これらの条件を満たす試料としては、金属単結晶表面にエピタキシャル成長した有機薄膜が最適である。ただし、エピタキシャル成長するだけでは不十分で、単一ドメインであるか、もしくはドメイン方向が揃っていることが必要である。

このような条件を満たし、かつ十分に大きな (0.2 eV 以上の) 空準位バンド分散が予測される系として、Cu(110)表面上にエピタキシャル成長したペンタセン薄膜を選んだ。このような薄膜を調製するため、アルゴンイオン銃、低速電子線回折装置、試料加熱装置を備えた試料調製装置を設計・作製した。また、Cu 単結晶は残留ガスの影響を受けやすい。そこで、 10^{-8} Pa の超高真空中に保てるように排気装置を設計した。

4. 研究成果

(1) 真空装置の開発

測定槽、試料調製槽、試料導入槽の 3 つの真空槽からなる真空装置を設計・製作した。測定槽と試料調製槽は、 10^{-8} Pa の超高真空中に保てるようにした。また、測定槽は、ミューメタルを用いて内部磁場を 1 μ T 以下になるようにした。

実際に制作した測定槽は、残留磁場が 5 μ T と遮蔽が不十分であったため、さらにミューメタルによる遮蔽を追加して、目標を達成した。一方、真空については、ターボ分子ポンプを基

本とした排気系だけでは圧力が下がりがきらなかったため、測定槽には NEG ポンプ、試料調製槽にはチタンサブレーションポンプを加え、さらに徹底した焼きだしを行うことで、目標とする真空度を達成した。

(2) 低エネルギー電子源の開発

これまで低エネルギー逆光電子分光に用いていた Erdman-Zipf 型電子銃では、10 eV 以下のエネルギーの電子線を生成することができなかった。そこで、カソード アノード間に約 10 eV の一定電圧を印加し、取り出した電子を 5 枚のレンズで減速するという新たな電子銃を設計・製作した。設計に際しては、電場・軌道追跡シミュレーションを行い、レンズの形状と印加電圧を決定した。シミュレーションの様子を図 1 に示す。

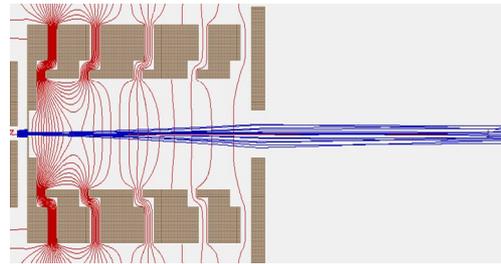


図 1: 本研究で開発した電子源の軌道追跡シミュレーション。赤線は等電位面、青線は電子の軌道。

この電子源を(1)で開発した真空槽に取り付けて動作確認をしたところ、当初は、7 eV 以下の電子線は試料に到達することさえできなかった。これは、低速電子が残留磁気や電場により曲げられてしまうためと考え、徹底した磁場と電場の遮蔽を行った。この結果、2 eV 以上の電子線については、1 μ A 程度の十分な電流を試料に照射することが可能になった。

(3) 角度分解低エネルギー逆光電子分光装置の開発

このようにして開発した電子源を組み込んだ低エネルギー逆光電子分光装置の概略を図 2 に示す。電子銃で発生させた電子線を試料に照射する。ここで発生した光を凹面鏡で集光し、真空外にあるバンドパスフィルターと電子増倍管からなる光検出器に導く。試料は回転できるようにしてある。なお、凹面鏡や真空用窓などは、グラファイトを塗布したメッシュで覆い、電場の乱れを極力抑えた。従来は、石英レンズによって集光していたが、凹面鏡を使ったのは、光捕集効率を高めること、そして低速電子線に対する影響を極力抑えるためである。

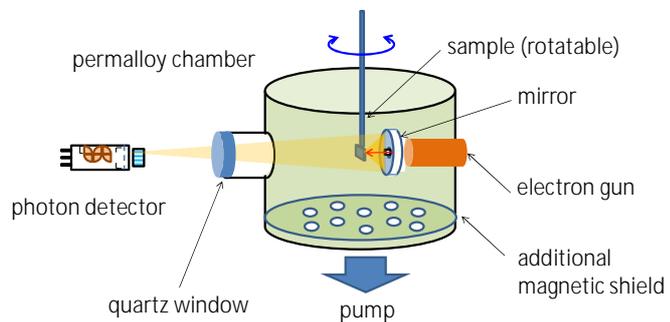


図 2: 角度分解低エネルギー逆光電子分光装置の概略

(4) グラファイトの鏡像準位の測定

製作した装置を用いて、グラファイト表面の角度分解測定を行った。結果を図 3 に示す。電子エネルギー 4 eV 付近にピークが観測され、鏡像準位に帰属した。電子の入射角度を変えると、ピークはシフトした。波数とエネルギーに変換したところ、自由電子的なエネルギー分散をしており、有効質量は 1.0 と従来の二光子光電子分光による測定値とよく一致した。このことから、本装置によって定量的に信頼できる空準位のバンド構造が観測できることが分かった。

このような結果を解析して、この装置では電子エネルギーが 2 eV 以上、波数で 5 nm^{-1} までの空準位バンド構造が測定できることが分かった。この性能は、有機半導体のバンド構造を測定するのに必要な条件を満たしている。

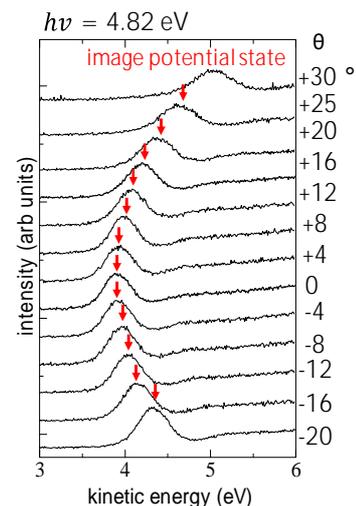


図 3: グラファイトの角度分解低エネルギー逆光電子分光スペクトル

(5) Cu(110)表面上のペントセン薄膜の調製

試料調製槽には、アルゴンイオン銃、電子衝撃による基板加熱装置を取り付け、Cu(110)の清浄化を行ない、LEED 像から確認した。一方で、ペントセンのエピタキシャル成長は、基板の温度や蒸着速度などの製膜条件に大きく依存する。本装置では、ペントセンの薄膜構造は観測できないことから、ペントセンの構造が直接観測できるように MCP-LEED を取り付けた別な装置で、ペントセンの薄膜作製条件の詳細な検討を行った。現在、この条件に従って試料を作製し、角度分解低エネルギー逆光電子分光測定を試みている。

(6) 角度分解しない低エネルギー逆光電子による空軌道相互作用の直接観測

有機半導体のバンド分散は、有機半導体分子の分子間軌道相互作用によってエネルギー分裂した結果である。図 4 に示すように、 n 個の分子が相互作用すれば軌道は n 重に分裂する。 n が無限個になれば固体のバンド構造となる。このように考えると、有限個の分子集合体について軌道分裂を測定すれば、バンド構造同様に、分子間の軌道相互作用についての情報が得られる。

このような考えに基づき、適切な分子集合体を探索した。その結果、錫フタロシアニンが一次元的な強い相互作用をもち、グラファイト上に成長した薄膜では、1 層から 5 層までは層状成長することを見出した。これについて、低エネルギー逆光電子分光と紫外光電子分光を測定し、最低空軌道(LUMO)と最高占有軌道(HOMO)の分裂を初めて観測した。軌道間相互作用を表す移動積分の値は、LUMO では 128 meV、HOMO では 100 meV と決定した。

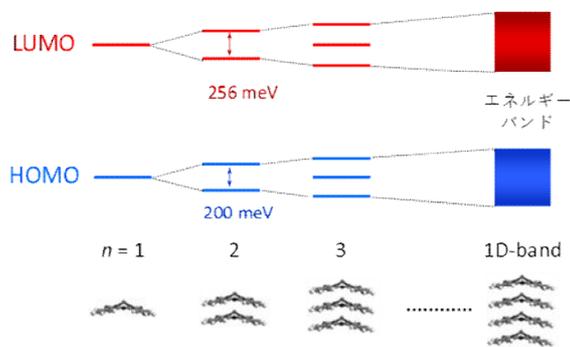


図 4: 分子間で軌道が重なると、エネルギー準位は 2 分子($n=2$)では 2 つ、3 分子($n=3$)では 3 つに分裂し、十分に大きくなるとバンド構造を形成する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 14 件)

Toshiaki Yanase, Ryuzo Nakanishi, Satoru Muramatsu, Kiichiro Koyasu, Hiroyuki Yoshida, Takashi Nagata, Tatsuya Tsukuda, Photoelectron Spectroscopy of Molecular Anion of Alq₃: An Estimation of Reorganization Energy for Electron Transport in the Bulk, ACS Omega, 査読有、3、15200-15204 (2018). DOI:10.1021/acsomega.8b02206

Kazuto Yamada, Susumu Yanagisawa, Tomoyuki Koganezawa, Kazuhiko Mase, Naoki Sato, Hiroyuki Yoshida, Impact of the molecular quadrupole moment on ionization energy and electron affinity of organic thin films: Experimental determination of electrostatic potential and electronic polarization energies, Phys. Rev. B, 査読有、97、45206 (2018). DOI:10.1103/PhysRevB.97.245206

Seonwoo Kim, Kuniko Suzuki, Ai Sugie, Hiroyuki Yoshida, Masafumi Yoshida, Yuji Suzuki, "Effect of End Group of Amorphous Perfluoro-Polymer Electrets on Electron Trapping", Science and Technology of Advanced Materials (STAM)、査読有、19、486-494 (2018). DOI:10.1080/14686996.2018.1477395

Yuki Kashimoto, Keiichiro Yonezawa, Matthias Meissner, Marco Gruenewald, Takahiro Ueba, Satoshi Kera, Roman Forker, Torsten Fritz, Hiroyuki Yoshida, The evolution of intermolecular energy bands of occupied and unoccupied molecular states in organic thin films, J. Chem. Phys. C, 査読有、122、2090-12097 (2018).

DOI:10.1021/acs.jpcc.8b02581 (ACS editors' choice に選ばれた)

Yuta Mizuno, Masayuki Yamamoto, Hiroumi Kinjo, Kazuhiko Mase, Hisao Ishii, Koji K. Okudaira, Hiroyuki Yoshida, Yasuo Nakayama, Effects of the Ambient Exposure on the Electronic States of the Clean Surface of the Pentacene Single Crystal, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 査読有、648、216-222 (2017). DOI:10.1080/15421406.2017.1302001

Seihou Jinnai, Yutaka Ie, Yuki Kashimoto, Hiroyuki Yoshida, Makoto Kawakawa and Yoshio Aso, Three-dimensional p-conjugated compounds as non-fullerene acceptors in organic photovoltaics: the influence of acceptor unit orientation at phase interfaces on photocurrent generation efficiency, J. Mater. Chem. A, 査読有、5、3932-3938 (2017). DOI:10.1039/c6ta10608k

Kazuaki Kawashima, Tomohiro Fukuhara, Yousuke Suda, Yasuhito Suzuki, Tomoyuki Koganezawa, Hiroyuki Yoshida, Hideo Ohkita, Itaru Osaka, Kazuo Takimiya, Implication of Fluorine Atom on Electronic Properties, Ordering Structures, and Photovoltaic Performance in Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymers, J. Am. Chem. Soc., 査読有、138、10265-10275 (2016). DOI:10.1021/jacs.6b05418

Masahiko Saito, Itaru Osaka, Yousuke Suda, Hiroyuki Yoshida, Kazuo Takimiya, Dithienylthienothiophenebisimide, a Versatile Electron-Deficient Unit for Semiconducting Polymers, Adv. Mater., 査読有、28、6921-6925 (2016). DOI:10.1002/adma.201601373

Keiichiro Yonezawa, Yousuke Suda, Susumu Yanagisawa, Takuya Hosokai, Kengo Kato, Takuma Yamaguchi, Hiroyuki Yoshida, Nobuo Ueno, Satoshi Kera, Charge transfer states appear in the π -conjugated pure hydrocarbon molecule on Cu(111), Appl. Phys. Express, 査読有、9、045201 (2016). DOI:10.7567/APEX.9.045201

吉田弘幸、『有機半導体の電子準位と固体効果』、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌：M&BE、査読無、27、120-125 (2016)。

Hiroyuki Yoshida, Electron Transport in Bathocuproine Interlayer in Organic Semiconductor Devices, J. Phys. Chem. C., 査読有、119、24459-24464 (2015)。

DOI:10.1021/acs.jpcc.5b07548

Hiroyuki Yoshida, Kazuto Yamada, Jun'ya Tsutsumi, Naoki Sato, "Complete description of ionization energy and electron affinity in organic solids: Determining contributions from electronic polarization, energy band dispersion, and molecular orientation", Phys. Rev. B., 査読有、92、075145 (2015)。

DOI:10.1103/PhysRevB.92.075145

Hiroyuki Yoshida, "Principle and application of low energy inverse photoemission spectroscopy: A new method for measuring unoccupied states of organic semiconductors", J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 査読有、204、116-124 (2015)。

DOI:10.1016/j.elspec.2015.07.003

Nanjia Zhou, Myung-Gil Kim, Stephen Loser, Jeremy Smith, Hiroyuki Yoshida, Xugang Guo, Charles K. Song, Hosub Jin, Zihua Chen, Seok Min Yoon, Arthur J. Freeman, Robert P. H. Chang, Antonio Facchetti, Tobin J. Marks, Amorphous oxide alloys as interfacial layers with broadly tunable electronic structures for organic photovoltaic cells, PNAS, 査読有、112、7897-7902 (2015)。DOI:10.1073/pnas.1508578112

[学会発表](計48件)

Haruki Sato, Yuki Kashimoto, Satoshi Ideta, Hibiki Orio, Hiroyuki Yoshida, Developing angle resolved low energy inverse photoelectron spectroscopy apparatus, The first international Workshop on Momentum Microscopy & Spectroscopy for Materials Science, 2019

Yuki Kashimoto, Keiichirou Yonezawa, Matthias Meissner, Marco Gruenewald, Takahiro Ueba, Satoshi Kera, Roman Forker, Torsten Fritz, Hiroyuki Yoshida,

The evolution of intermolecular energy bands of occupied and unoccupied molecular states in organic thin film, 9th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-IX), 2018

Haruki Sato, Yuki Kashimoto, Satoshi Ideta, Hiroyuki Yoshida, Development of angle-resolved low energy inverse photoelectron spectroscopy apparatus, 9th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-IX), 2018

Hiroyuki Yoshida, Low-energy inverse photoelectron spectroscopy: Determining electron transport levels of organic semiconductors, The Great Scientific Exchange (SCIX2018), 2018

Hiroyuki Yoshida, High resolution and radiation-damage free inverse photoelectron spectroscopy, International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (TASPEC), 2018

Hiroyuki Yoshida, High resolution and radiation-damage free inverse photoelectron spectroscopy, The 9th Vacuum and Surface Science Conference of Asia and Australia (VASSCAA-9), 2018 (Keynote)

吉田弘幸、低エネルギー逆光電子分光の開発と有機半導体の電子物性、日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会 第172回研究会、2018

佐藤晴輝、櫻本祐生、出田智士、吉田弘幸、角度分解低エネルギー逆光電子分光装置の開発と伝導帯バンド分散の精密測定、日本表面科学会 第3回関東支部講演大会、2018

出田智士、櫻本祐生、佐藤晴輝、吉田弘幸、角度分解低エネルギー逆光電子分光装置の開発、第65回応用物理学学会春季学術講演会、2018

Hiroyuki Yoshida, Occupied and unoccupied energy levels of organic semiconductors, SPIE Nano Photonics Australasia 2017, 2017

Hiroyuki Yoshida, LUMO levels of organic semiconductors, The 10th International Conference on Advanced Materials and Devices (ICAMD2017), 2017

Y. Kashimoto, K. Yonezawa, T. Ueba, S. Kera, M. Meissner, T. Fritz, H. Yoshida, The evolution of intermolecular energy bands of occupied and unoccupied molecular orbitals in organic thin films, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics(M&BE), 2017

Hiroyuki Yoshida, Kazuto Yamada, Naoki Sato, Origin of the orientation dependence of ionization energy and electron affinity in molecular thin films: Impact of molecular quadrupole moment, Singapore International Chemistry Conference (SICC-9), 2016

Yuki Kashimoto, Keiichirou Yonezawa, Torsten Fritz, Satoshi Kera, Hiroyuki Yoshida, Evolution of energy band of occupied and unoccupied molecular orbitals due to

intermolecular -orbital interaction、The 4th Workshop on Physics in Organic Optoelectronics、2016

Hiroyuki Yoshida、Precisely Measuring the LUMO Levels of Organic Semiconductors 第33回国際フォトポリマーコンファレンス(ICPST-33)A-108、2016

Hiroyuki Yoshida、High resolution and damage-free inverse photoemission spectroscopy: A new method to examine the unoccupied states of organic materials、International Workshop on Luminescent Materials、2015

Electronic Structure and Processes of Molecular-Based Interfaces (ESPMI-VIII) 2015 Hiroyuki Yoshida、Kazuto Yamada、Jun 'ya Tsutsumi、Naoki Sato、Origin of the Orientation Dependence of the Ionization Energy and Electron Affinity in Organic Molecular Films、Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8)、2015

吉田弘幸、有機EL 討論会第8回業績賞 受賞記念講演「低エネルギー逆光電子分光法の開発と有機半導体の空準位評価」、有機EL 討論会 第20回例会、2015

Hiroyuki Yoshida、Kazuto Yamada、Jun 'ya Tsutsumi、Naoki Sato、Origin of the orientation dependence of ionization energy and electron affinity in organic crystalline films、E-MRS 2015 Spring Meeting、2015

Hiroyuki Yoshida、Low energy inverse photoemission spectroscopy: A new tool to examine the unoccupied states of organic semiconductor、Korean Physical Society 2015 meeting、Korea-Japan Joint Symposium of Leading Scientists on Organic Electronics、2015 (他28件)

〔図書〕(計1件)

吉田弘幸、『太陽光と光電変換機能 - 異分野融合から生まれる次世代太陽電池 -』第5章「新しいLUMO準位測定法の開発と有機太陽電池研究への展開」、早瀬修二監修 シーエムシー出版、2016、307

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: エネルギー分散測定装置

発明者: 吉田弘幸、樫本祐生、出田智士、佐藤晴輝

権利者: 国立大学法人千葉大学

種類: 特許

番号: 特願 2018-037617

出願年: 2018

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

http://adv.chiba-u.jp/nano/yoshida_lab/

千葉大学工学院研究院(融合理工学府)物質科学コース 吉田・奥平研究室

Graduate School of Engineering Chiba University Yoshida and Okudaira Group

報道(計2件)

化学工業日報(2018年7月5日朝刊1面)

「有機半導体の伝導機構解明へ知見」

国立環境研究所環境情報メディア「環境展望台」(2018年7月3日国内ニュース)

「千葉大など、n型有機半導体の改良などに役立つ測定技術を確立」

受賞

有機EL 討論会 第8回業績賞(2015年2月26日)

業績題目: 低エネルギー逆光電子分光法の開発と有機半導体の空準位評価

6. 研究組織

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 樫本 祐生 ローマ字氏名: KASHIMOTO, Yuki

研究協力者氏名: 出田 智士 ローマ字氏名: IDETA, Satoshi

研究協力者氏名: 佐藤 晴輝 ローマ字氏名: SATO, Haruki

研究協力者氏名: 折尾 響 ローマ字氏名: ORIO, Hibiki

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、研究者個人に帰属されます。