

機関番号：12501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20685014

研究課題名(和文)

分子性固体における電荷輸送とその動的現象の解明

研究課題名(英文)

Study on charge transport mechanism and related dynamics of molecular solids

研究代表者

解良 聡 (SATOSHI KERA)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号：10334202

研究成果の概要(和文)：

有機半導体薄膜の独特な光・電子物性を理解すべく、界面電子構造の研究を進めた。弱い相互作用で結ばれた分子性固体中の電荷の動きを如何にして捉えるか、電子論として如何に物理的に記述できるかが命題である。光電子分光法の高精度測定により、キャリア伝導機構の重要な因子であるギャップ状態密度、再配向エネルギーとトランスファー積分に直接的に踏み込むことができ、分子性固体における電荷輸送機構に関する知見を深めることに成功した。

研究成果の概要(英文)：

We have investigated the peculiar opto/electric properties seen in organic semiconductor molecular solids by observing the interface electronic structure. The main aim is to describe the carrier motion in the molecular aggregate, which will be connected by a weak-intermolecular interaction, with the electronic theory. By measuring the photoelectron spectrum very precisely, we could address directly the important factors of the charge transport mechanism, *ie.*, band-gap state, reorganization energy, and transfer integral, and have had a deeper knowledge on the mechanism successfully.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	13,700,000	4,110,000	17,810,000
21年度	2,600,000	780,000	3,380,000
22年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	18,600,000	5,580,000	24,180,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：表面界面、有機半導体、電子分光、薄膜、分子配向、移動度、相互作用

## 1. 研究開始当初の背景

情報化社会の発展、エネルギー・環境問題の観点から、電子デバイスの大面積化・軽量化・フレキシブル化など、既存の無機材料技術では極めて困難な要求が人類に突きつけられている。これに応答すべく、有機半導体分子群の光・電子機能性を利用した様々なソフトデバイスの模索研究が活発であるが、いずれのデバイスにおいても、その動作機構をはじめとした基礎的な知見があまりにも欠落していると言える。そのため様々な機能性をもつ分子が日夜設計・開発されているが、その特徴を区別し、要望される電子デバイスの中で材料として自在に活用することができていない。これは無機物との界面はもちろんのこと、より構造異方性の高い分子間界面の理解が全く不十分であり、適切な制御が行えていないためである。さらに固体物理学を基盤とする種々の理論に立脚するのみでは、もはや有機材料分野の進展は見込めないのも事実として認知されてきている。そのため世界中で基礎研究が見直され、徐々にではあるが有機半導体と呼ばれる分子群の特徴が明らかになりつつある。

キャリアの通り道として価電子帯最高占有準位(HOMO)が極めて重要な意味を持ち、後述の電子物性は原則的に紫外光電子分光法(UPS)によって電子状態の実測で直接評価することができる。しかし歴史的に、分子固体においては配向の違いにより観測される価電子帯構造に顕著な異方性が現れ、かつ複雑に階層化する界面構造を制御できず、詳細な議論は長らく放置されてきた。我々は分子配向と電子状態の相関に着目して研究を積み重ね、薄膜成長と配向制御と共に有機半導体薄膜(層間および基板界面)の電子構造に関するノウハウを蓄積しつつ、いくつもの先駆的課題を提供してきた。

このように近年の分光装置と試料作製技術の格段の進歩によって、有機薄膜物性の電子論・量子論的な議論が可能となった。つまり分光学的かつ第一原理的に電子物性を直接評価できる段階に来ているといえる。

## 2. 研究の目的

本課題では古来の手法である紫外光電子分光法(UPS)を高度な実験技法とともに斬新に活用し、有機半導体薄膜におけるダイナミックな電荷輸送機構(ホッピング伝導、バンド伝導)に係る物理量について、電子構造の観点から直接的に切り込む。分子本来が持ちうる個性を明瞭に定量化することで、産業界へ斬新なデバイス設計指針を与え、ひいては世界に先駆けて有機半導体の電気伝導の基礎学術基盤を確立することが目的である。

具体的な実施目標は、次のような観点につ

いての実験的根拠を得ることである。

- (1)光電子放出角度分布と価電子帯ホール-振動結合の異方性分布、
  - (2)分子集合体(二量体および結晶膜)における価電子帯構造の温度および波数依存性、
  - (3)吸着状態に依存した界面電荷再分配によるポテンシャル変動と電子構造との関係。
- 上記について、紫外(X線)光電子分光法、準安定励起原子電子分光ならびに各種表面構造解析法(低速電子線回折法、走査プローブ顕微鏡、X線定在波法など)を駆使した実験を行い、有機半導体薄膜の電子構造に関する知見を深めることを目的とする。

## 3. 研究の方法

紫外光電子スペクトルの超高分解能測定を行うための分析装置は、千葉大学所有(上野信雄教授グループと共有)のものを利用する。3台の光電子分光装置で定常的にデータ取得が可能となっている。基本的に有機半導体薄膜における光電子スペクトルデータは、いまだ数が限られており詳細を検討するに十分でないため、本研究ではこれまでの実験を深く掘り下げる研究と共に、より多種多様な試料へ系を展開して実験を平行していく。

特に詳細な光電子放出角度依存データはダイナミックな情報を議論する上で不可欠であるが、既存の装置では処理能力が不十分であるため装置改良を行う。

具体的な方法は次の通りである。

- (1)高分解能角度分解UPS測定装置への改造を行う。有機半導体の吸着配向膜に関して、観測されるスペクトル線幅(分散・寿命)・形状(振動結合)・シフト(分極・遮閉)をより詳細に解析するため、既存の半球型エネルギー分析器をアップグレードする。同時に、他装置もしくは放射光施設の利用により周辺実験データの蓄積を図る。
- (2)高分解能気相UPS装置の開発。固相と比較のために、新規有機半導体の気相データの取得と、既存分子の高分解能データの取得を行うことを目的として製作する。

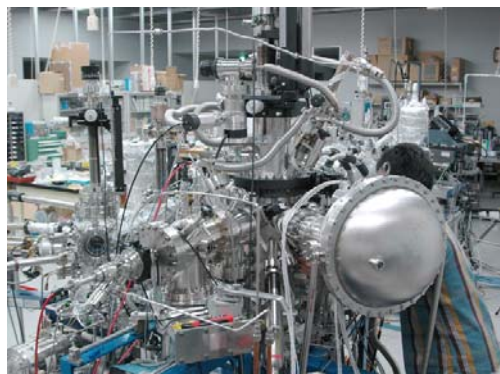


図1. 完成した角度分解UPS装置の写真

#### 4. 研究成果

初年度に装置改造を開始し、二年度目には定常的に角度分解UPSデータの取得が可能となった。完成した装置写真を図1に示す。高分解能気相UPS装置は、装置立ち上げが完了しデータの取得は可能な状態にあるが、有益なデータに関する報告は行っていない。

研究期間中に高精度測定を通じて光電子分光法を有機半導体薄膜の系に斬新に活用することにより、キャリア伝導機構の重要な因子であるギャップ状態密度、再配向エネルギーとトランスファー積分について世界に先駆けて直接的に検証することに成功した。主な成果としては以下の通りである。

- (1) 有機半導体薄膜のバンドギャップ状態密度の分光学的評価。
- (2) 有機単結晶試料の光電子スペクトルの初測定と伝導機構評価。
- (3) 極性分子の吸着構造と分子内電荷分布の変化の定量的決定。
- (4) シヤトルコック型単分子層薄膜における双極子相互作用と誘電率の評価。
- (5) 有機半導体 p/n ヘテロ界面におけるエネルギー準位接合機構の解明

特に(1)について、極めて低バックグラウンドの高感度高分解能紫外光電子分光測定を行い、有機薄膜中に本質的に存在しうるバンドギャップ状態密度を初めて検出することに成功した。ペンタセン分子薄膜において、ギャップ準位の分布は価電子バンド端付近ではガウス型、フェルミ端近傍では指数関数型として観測され、指数関数型状態密度はフェルミ準位に達していた(図2)。またこれらのギャップ準位は膜の不均一性に主に起因すると結論付けた。つまり有機分子性固体に普遍的に存在する構造不完全性が重要な意味を持つことになる。観測された光電子強度は極めて弱いが、価電子バンドの約 1/3000 ~ 1/25000 の微小強度を議論することが可能となったことで、キャリア伝導機構についての新たな議論の道が開かれたといえる。本内

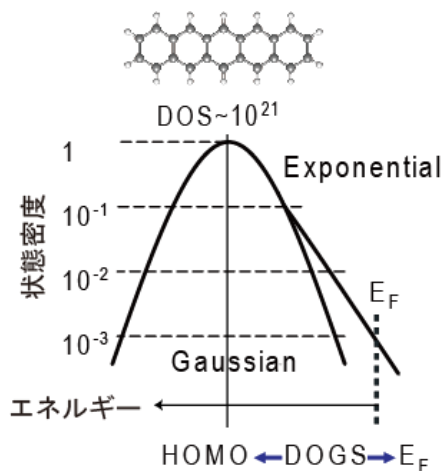


図2. 観測されたギャップ準位の概略図

容の一部について「Applied Physics Letters 誌」にて発表した

また(2)については、ルブレ単結晶についてUPS測定を行うことに成功し、世界で初めてエネルギーバンド分散関係を実測した。ルブレは高移動度を示すことが知られ、応用面のみならず基礎的観点からも有機固体におけるキャリアの挙動を議論する上での好サンプルとして関心を集めてきた。しかし試料帯電問題からこれまで有機単結晶の光電子分光測定例はなく、キャリア伝導機構とその有効質量など基本的な物性値について、様々な議論があり統一的理解が得られていなかった。今回の角度分解UPS測定の結果から、ルブレ単結晶ではバンド伝導が室温においても支配的であること、また極めて小さな有効質量と大きな格子定数が、高移動度発現の源であることを明らかにした。本内容について「Physical Review Letters 誌」にて発表した。

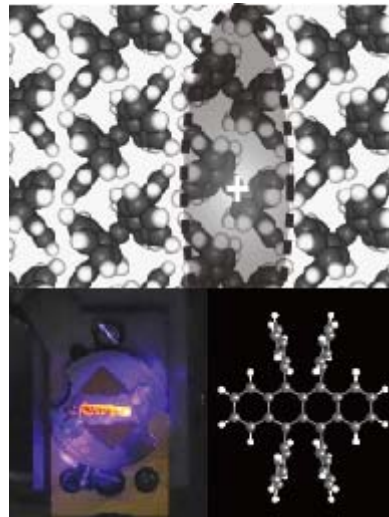


図3. ルブレ分子(右下)、測定の単結晶試料(左上)、ホールは3分子程度に広がっている(上図)

また(3)、(4)については、極性分子系である各種フタロシアニン薄膜の単分子配向薄膜を作製し、構築される表面静電ポテンシャルの定量的解析を行った。単分子膜形成過程に双極子斥力と分子間力が相互に影響し、高被覆率下における膜構造を支配することがわかった。また単分子膜の誘電率・分極率・分子双極子の値を定量決定し、連続体(ヘルムホルツ)マクロモデルとナノ原子(トッピング)モデルの相関を議論することに成功した。またX線定在波法によりCu基板上の吸着構造の定量決定に成功し、フタロシアニン骨格が熱揺らぎにより振動している様子を捉えることに成功した。

その他、本課題の主題である電荷移動度の第一原理測定の方法論が評価され、

「Progress in Surface Science」誌のハイライト研究として取り上げられた。

#### 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 23 件)

- [1] A. Gerlach, T. Hosokai, S. Duhm, S. Kera (他 4 名, 4 番), Orientational ordering of non-planar phthalocyanines on Cu(111): Strength and orientation of the electric dipole moment, **Phys. Rev. Lett.** 106, 156102-1-4 (2011) [査読有].
- [2] H. Fukagawa, S. Hosoumi, H. Yamana, S. Kera, N. Ueno, Dielectric properties of polar-phthalocyanine monolayer systems with repulsive dipole interaction, **Phys. Rev. B** 83, 085304-1-8 (2011) [査読有].
- [3] S. Duhm, Q. Xin, N. Koch, N. Ueno, S. Kera, Impact of alkyl side chains at self-assembly, electronic structure and charge arrangement in sexithiophene thin films, **Org. Electronics**, 12, 903-910 (2011) [査読有].
- [4] H.Y. Mao, F. Bussolotti, D.-C. Qi, R.Wang, S. Kera, N. Ueno, A. T. S. Wee, W. Chen, Mechanism of the Fermi Level Pinning at Organic Donor-Acceptor Heterojunction Interfaces, **Org. Electronics**, 12, 534-540 (2011) [査読有].
- [5] A. Habib, T. Hosokai, N. Mitsuo, R. Nakagawa, S. Nagamatsu, M. Aoki, S. Masuda, S. Kera, N. Ueno, Observation and Analysis of Small Inclination of Thymine Molecules on Graphite, **J. Phys. Chem. C** 115, 511 (2011) [査読有].
- [6] T. Hosokai, H. Machida, A. Gerlach, S. Kera, F. Schreiber, and N. Ueno, Impact of structural imperfection on the energy level alignment in organic films, **Phys. Rev. B** 83, 195310-1-7 (2011) [査読有].
- [7] Y.L. Huang, R. Wang, T.C. Niu, S. Kera, N. Ueno, J. Pflaum, A.T.S. Wee, W. Chen, One dimensional molecular dipole chain arrays on graphite via nanoscale phase separation, **Chem. Commun.** 46, 9040-9042 (2010) [査読有].
- [8] T. Sueyoshi, H. Kakuta, M. Ono, K. Sakamoto, S. Kera, N. Ueno, Band gap states in copper phthalocyanine thin films induced by N<sub>2</sub> exposure, **Appl. Phys. Lett.**, 96, 093303-1-3 (2010). selected as APL: Organic Electronics and Photonics, March (2010) [査読有].
- [9] S. Machida, S. Kera, N. Ueno, H. Ishii (他 5 名, 7 番), Highest-Occupied-Molecular-Orbital Band Dispersion of Rubrene Single Crystals as Observed by Angle-Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, **Phys. Rev. Lett.** 104, 156401-1-4 (2010) [査読有].
- [10] S. Duhm, S. Hosoumi, I. Salzmann, A. Gerlach, M. Oehzelt, B. Wedl, T-L. Lee, F. Schreiber, N. Koch, N. Ueno, S. Kera, Influence of intramolecular polar bonds on interface energetics in perfluoro-pentacene on Ag(111), **Phys. Rev. B** 81, 045418 (2010) [査読有].
- [11] T. Hosokai, N. Mitsuo, S. Noro, T. Nakamura, S. Kera, K. Sakamoto, N. Ueno, Thickness-dependent electronic properties and molecular orientation of diradical metal complex thin films grown on SiO<sub>2</sub>, **Chem. Phys. Lett.** 487, 67-70 (2010) [査読有].
- [12] Y. Nakayama, S. Kera, N. Ueno, H. Kitagawa, H. Ishi (他 4 名, 4 番), Improved Hole-Injection Efficiency by the Deposition of MoO<sub>3</sub> on the Polymeric Semiconductor Poly(dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole), **Adv. Func. Mater.** 19(23), 3746-3752 (2009) [査読有].
- [13] T. Sueyoshi, H. Fukagawa, M. Ono, S. Kera, N. Ueno, Low-density band-gap states in pentacene thin films probed with ultrahigh-sensitivity ultraviolet photoelectron spectroscopy, **Appl. Phys. Lett.**, 95, 183303-1-3 (2009) [査読有].
- [14] H. Fujii, C. Himcinschi, M. Toader, S. Kera, D.R.T. Zahn, N. Ueno, Vibrational Properties of Perfluoropentacene Thin Film, **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, 174, 65-69 (2009) [査読有].
- [15] S. Kera, H. Yamane, N. Ueno, First principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole-vibration coupling in organic ultrathin films, **Prog. Surf. Sci.** (Progress Highlight) 84, 135-154 (2009) [査読有].
- [16] 上野信雄, 解良聡, 有機半導体の電子状態と界面の特徴: 電気伝導の解明へ、表面科学、32(1), 3-8 (2011) [査読有].

[学会発表] (計 84 件)

- [1] S. Kera, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy for Molecular Superstructures, G-COE International Workshop on Organic Interfaces and Related Phenomena, Chiba, JAN. 28, (2011) [依頼口頭].
- [2] S. Kera, Photoelectron spectroscopy for Electronic Properties of Organic Semiconductor Solids, COE Start-up International Workshop "Organic Semiconductors Towards the Next", Chiba, 11-13. November (2010) [口頭].
- [3] S. Kera, Electronic Properties of Organic Semiconductor Single Crystal, Asian conference on organic electronics (A-COE) and Asian Symposium on Organic Materials for Electronics and Photonics (ASOMEPE), November 3-5 (2010),

Seoul, Korea [招待講演].

[4] 解良聡, 有機半導体の電氣的性質: 光電子分光法による直接評価, 日本化学会関東支部講演会「有機-金属界面と電気伝導」、日本化学会7階ホール(1. NOV, 2010, 神田) [依頼口頭].

[5] S. Kera, S. Machida, Y. Nakayama, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Hosoumi, Q. Xin, S. Duhm, H. Ishii, N. Ueno, Photoelectron spectra of thin film and single crystalline phase of rubrene, 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics, Vancouver, Canada, 11-17. JUL (2010) [ポスター].

[6] S. Kera, S. Machida, Y. Nakayama, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Hosoumi, Q. Xin, S. Duhm, H. Ishii, N. Ueno, Energy-band dispersion of rubrene single crystal: ARUPS study, 18th international vacuum congress (IVC-18), Beijing, 23-27. Aug. (2010) [口頭].

[7] S. Kera, R. Tateishi, S. Hosoumi, H. Machida, T. Aoki, S. Nagamatsu, N. Ueno, Interface electronic structure of Co-phthalocyanine/Cu(111), 18th international vacuum congress (IVC-18), Beijing, 23-27. Aug. (2010) [ポスター].

[8] S. Kera, Photoelectron spectroscopy of molecular assembly: Bridging electronic structure and hole transport property, The 6th Singapore International Chemical Conference (SICC6) Symposium: Organic & Graphene Electronics, Singapore, 15-18 DEC (2009) [招待講演].

[9] S. Kera, Ultraviolet photoelectron spectroscopy of organic molecular assembly: Bridging electronic structure and hole transport property, G-COE Workshop on Organic Electronics: Electronic states, charge transport and devices, Chiba, 5-6 NOV (2009) [招待講演].

[10] S. Kera, T. Aoki, S. Hosoumi, S. Nagamatsu, N. Ueno, Impacts of molecule-substrate interaction on electron/spin configuration of transition-metal phthalocyanines, International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS11), 6-9. NOV, Nara, (2009) [口頭].

[11] S. Kera, T. Aoki, S. Hosoumi, S. Nagamatsu, N. Ueno, Spin-Polarized Electronic States of Mn-phthalocyanine Ultrathin Films by Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), The 64th Yamada Conference, Niseko, 12-17, SEP, (2009) [ポスター].

[12] S. Kera, Hole Mobility of Organic Solids: Direct Evaluation by Photoelectron

Spectroscopy, 12th International Conference on the Formation of Semiconductor Interfaces (ICFSI12), Weimer, Germany, 5-10 July (2009) [招待講演].

[その他]

ホームページ:

<http://ulab-www.tf.chiba-u.jp/>

<http://www.gcoe.tf.chiba-u.jp/>

[http://www.gcoe.tf.chiba-u.jp/press\\_release\\_rubrene\\_single\\_crystals.pdf](http://www.gcoe.tf.chiba-u.jp/press_release_rubrene_single_crystals.pdf) (報道情報資料)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

解良聡 (SATOSHI KERA)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号: 10334202

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し