

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550037

研究課題名(和文)有機導体の非占有軌道の電子状態と非局在性の観測手法の開発

研究課題名(英文) Probing method for the unoccupied electronic states with delocalization of organic conductor

研究代表者

池浦 広美 (Ikeura-Sekiguchi, Hiromi)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・上級主任研究員

研究者番号：90357319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：内殻正孔寿命を利用した伝導電子の動的計測手法を有機導体に応用した。内殻正孔の寿命はフェムト秒からアト秒の領域にあり、電子の動きが観測できる内部時計(超高速ストップウォッチ)として用いることができる。有機電荷移動錯体やチオフェン系高分子、有機薄膜太陽電池材料について、共鳴オージェ電子スペクトルのX線励起エネルギー依存性の測定および解析を実行して検証した。その結果、いくつかの有機導体において、伝導電子が非局在化し、金属のような速い電子移動が観測できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Probing method for electron-transfer dynamics of conduction electron using core-hole lifetime has been applied to organic conductor. The core hole acts as one of the fastest internal clock ranging from femtoseconds down to even attoseconds (ultrafast stopwatch). X-ray photon energy dependence of resonant Auger electron spectra was measured and analyzed for organic charge-transfer complexes, polymers related to polythiophene and organic photovoltaic materials. It was found that several organic conductors reveal metal-like ultrafast electron transfer through conduction band.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学

キーワード：電子状態 放射光 X線吸収分光 オージェ電子 有機導体 有機薄膜 太陽電池 電子移動

### 1. 研究開始当初の背景

非占有準位の伝導帯 (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital など) の情報を得ることは占有準位の価電子帯 (HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital) に比べて実験的に難しい。理論計算でも同様である。非占有準位の計測法として逆光電子分光があるが、電子線を用いるため有機固体では照射損傷を受けやすいという問題がある。レーザー二光子光電子分光等も利用できるが、価電子帯にホールが空く影響やレーザーによる照射損傷などから、表面や界面以外への適用は少ない。逆光電子分光が全電子状態密度を観測するのに対し、X線吸収端微細構造分光 (NEXAFS: Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy) では励起した元素に関する部分電子状態密度を観測することができる。NEXAFS は金属などの無機化合物に対して広く利用され、超伝導物質などの電子構造の解明に貢献してきた。しかし、15 年程前に有機固体に対して、内殻正孔の生成による内殻励起子効果が空準位の種類と非等価なサイトとの組み合わせによって大きく異なることが報告され、例外的な系を除いては状態密度を計測するのは難しいとされてきた。また、有機固体は均一な試料作製が難しく、計測手法もそれぞれ問題を抱えているため、非占有準位の電子状態を評価する手法のブレークスルーが必要となっている。

### 2. 研究の目的

有機分子が電気伝導性を示すためには、隣接する分子間を電子が自由に動く必要がある。そのため、分子設計においては分子間での軌道の重なりや電子の動きやすさに関する情報が不可欠である。本研究では、研究代表者らが開発した伝導帯の電子移動を計測する手法を応用することで、電荷移動により電子が不足した軌道 (HOMO) や非占有軌道 (LUMO) などの、他の計測法では観測することが困難な空軌道 (伝導帯) の非局在性 (電子の動きやすさ) に関する情報を得るとともに、新たな計測手法として確立することを目指す。

具体的には、高導電性をもつ有機固体の共鳴オージェ電子分光 (RAS) 測定を行うことで、LUMO や HOMO の非局在性と電子物性との相関を探る解析手法を構築する。

### 3. 研究の方法

研究代表者らは RAS に対して独自の解釈を行っている。オージェ過程とは内殻励起後の緩和過程の一つで軽元素において支配的な過程である。内殻から伝導帯へ励起された電子 (図 1 (a)) が内殻正孔寿命 (硫黄原子に生じた内殻正孔が外殻からの電子によって埋められるまでの時間で 1.1 フェムト秒) よりも長く励起サイトの周りに局在化する場合 (スペクテーターオージェ電子放出) (図 1 (b)) と伝導帯を速く移動する

り非局在化する場合 (ノーマルオージェ電子放出) (図 1 (c)) でオージェ緩和過程の終状態が異なる。X線照射により生じた内殻正孔は外殻からの電子によって埋められ、外殻電子が放出される。通常のオージェ過程では外殻に2つの正孔が空いた終状態 (2h) をとり、ノーマルオージェ過程と呼んでいる。一方、内殻電子が非占有軌道へ励起 (共鳴励起) された場合に起こるオージェ過程を共鳴オージェと呼び、共鳴電子がオージェ過程に参加しない場合をスペクテーターオージェ (2h1e)、参与する場合をパーティシパントオージェと呼んで区別している。ここではスペクテーターオージェを利用している。これまで、有機化合物ではスペクテーターオージェ電子が観測された場合は遷移軌道が局在化している (電子移動が起こらない) と解釈され、ノーマルオージェ電子が観測された場合はイオン化連続準位への遷移によって生じているとされてきた。しかし、研究代表者らは DNA の測定からイオン化連続準位よりも低いエネルギーでノーマルオージェが起こる (伝導帯中を電子が速く移動する) ことを見出した (H. Ikeura-Sekiguchi et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 228102 (2007))。

この現象を説明するために、伝導帯中の電子の移動時間を二種類のオージェ電子の取

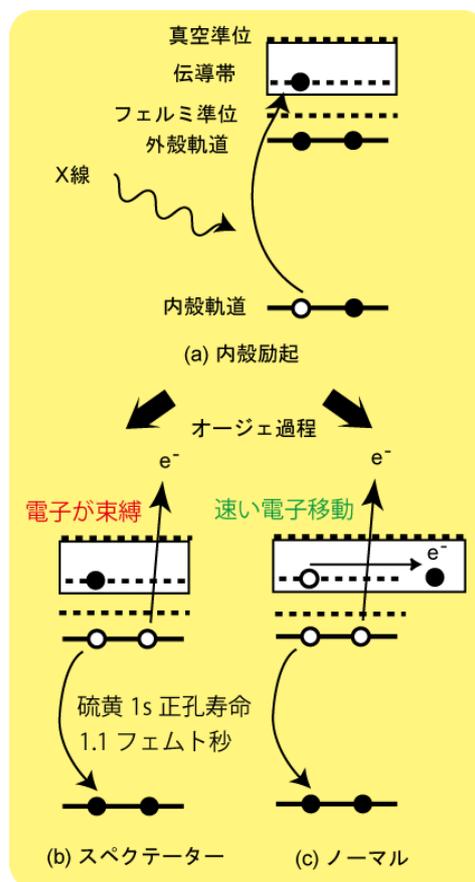


図 1 内殻電子の選択励起とオージェ緩和過程

量分布が反映すると仮定すると、吸着分子から基板への電子移動の場合と同様の解釈ができるようになり、表面の電子移動計測に用いられてきた内殻正孔寿命法を適用して伝導帯中の電子の移動時間を求めることが可能となる。寿命の0.1~10倍程度の時間領域の測定に用いることができる。

本研究では高分子錯体、電荷移動錯体やその電子供与体である TTF 誘導体、金属ジチオレンなどの RAS 計測を行う。得られた HOMO や LUMO のエネルギー準位や状態密度、その非局在性の結果と電気物性との相関を探る。

試料は、スピコート法またはドロップキャスト法によって作製された薄膜、または、粉体をカーボンテープ上に塗布したものを使用する。これらの試料は自作の使い捨て試料ホルダーを用いて、2 試料を同時に真空装置内に投入することができる。

#### 4. 研究成果

レジオレギュラーポリ(3-ヘキシルチオフェン) (RR-P3HT) などの導電性高分子やテトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン (TTF-TCNQ) などの電荷移動錯体の多結晶粉末の RAS 測定を行った。また、有機分子は異方的な電子輸送特性を持つため分子配向制御が課題の一つであり、RR-P3HT の配向膜の作製を行った。キャリアの分子間移動は分子間の  $\pi$  電子軌道の重なりに依存するため、多結晶試料と  $\pi$  スタッキングした配向膜の電子状態について比較することで、 $\pi$  スタッキングによる軌道の重なりについて調べた。さらに、有機薄膜太陽電池について測定を行い、変換効率について評価を行った。以下に、得られた結果のいくつかの例を示す。

##### (1) ポリチオフェン誘導体

図2にRR-P3HTドロップキャスト膜の硫黄のK吸収端でのNEXAFSスペクトルの偏光依存性の結果を示す。硫黄のKLLオーজে電子を用いたRAS法によるピーク分離の結果(図3)、ピーク1はS 1s  $\rightarrow$   $\pi^*$  (C=C) と  $\sigma^*$  (S-C) への遷移で、S 1s  $\rightarrow$   $\sigma^*$  (S-C) への遷移が主であることがわかる。また、ピーク2は  $\pi^*$  (C=C) とは反対の偏光依存性を示すことが明らかで、分子軌道計算の結果から  $\sigma^*$  (S-C) のうちピーク1は主鎖に平行な双極子遷移、ピーク2は主鎖に垂直な双極子遷移であることが確認できた。RAS スペクトルにはイオン化によるノーマルオージェ電子しか観測されず、分子内および分子間の速い電子移動は見いだせなかった。

ピーク分離したスペクトルを解析すると、キャスト膜中でRR-P3HTはチオフェン環が基板面に対して  $\alpha = 65$  度で起立 (edge on)、主鎖が  $\theta = 20$  度で傾いていることが明らかとなった(図4)。このことから、二次元積層ラメラ構造が20度回転していることが示唆された。

多結晶と配向膜とを比較したところ、配向

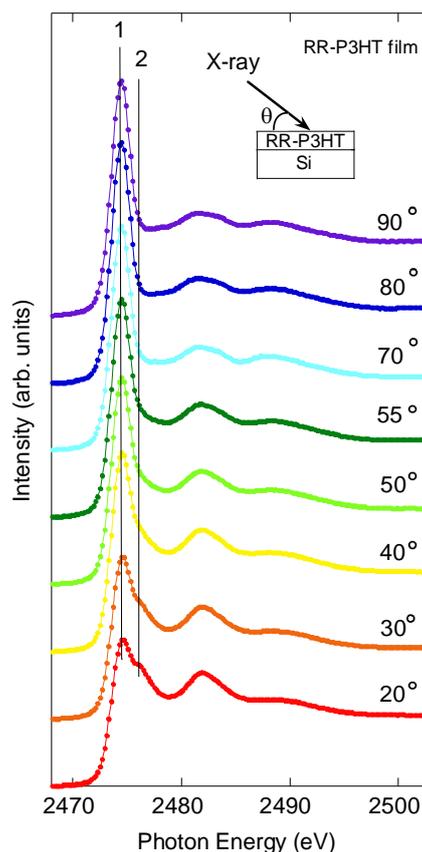


図2 RR-P3HT膜のXAFSの偏光依存性

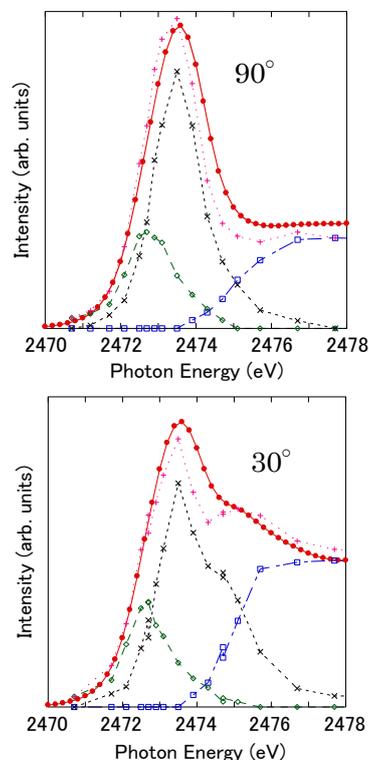


図3 RR-P3HT膜のRASによるピーク分離  
 X,  $\diamond$ : スペクテーターオージェ  
 $\square$ : ノーマルオージェ  
 +: オージェの総和,  $\bullet$ : NEXAFS

によって LUMO のエネルギーが 0.3eV 下がることを見出した (図 5)。このことは、有機化合物であっても内殻励起子効果によって空準位が必ずしも影響を受けないことを示している。 $\pi$ スタッキングによってエネルギーが安定化するという一般的な解釈と一致する結果を得た。P3HT の多結晶粉末および配向膜共に速い電子移動は観測されなかった。多くのチオフェン誘導体では同様の結果であった。しかしながら、ドーピングしたポリチオフェン誘導体においては金属に匹敵する速い電子移動が観測できる系を見出した。有機導体であっても速い電子移動が観測できることが実証できた。

### (2) 有機薄膜太陽電池

本研究で得られた LUMO のエネルギーを用いて、バルクヘテロ接合 (BHJ) 型と呼ばれる有機薄膜太陽電池の変換効率に与える影響について試算してみた。ここで、HOMO のエネルギーを一定と仮定すると、アクセプターが [6,6]-フェニル C61 酪酸メチルエステル (PCBM) の場合、変換効率の計算から、多結晶で 3.2%、配向膜で 5% の変換効率が見られ、配向によって 1.6 倍変換効率が上昇することを示唆する結果を得た (図 6)。

### (3) 有機電荷移動錯体

有機金属として知られる電荷移動錯体などの計測を行った。電荷移動錯体では LUMO に加えて部分的に電子が不足した HOMO への遷移が可能となる。HOMO への遷移によって分子間の速い電子移動が観測され、金属に匹敵する電子移動速度を持つことが明らかとなった。

### (4) 今後の課題

内殻正孔寿命 (フェムト秒からアト秒) を利用した伝導電子の動的計測手法を利用して、速い電子移動が観測できる有機分子とできない有機分子が徐々に明らかになってきた。高導電性の試料でも速い電子移動が観測されなかったことから、移動度に関する物性を観測していることが本研究を通じて明らかになった。今後は移動度に関する物性を定量的に取り扱いができるように構築していきたい。

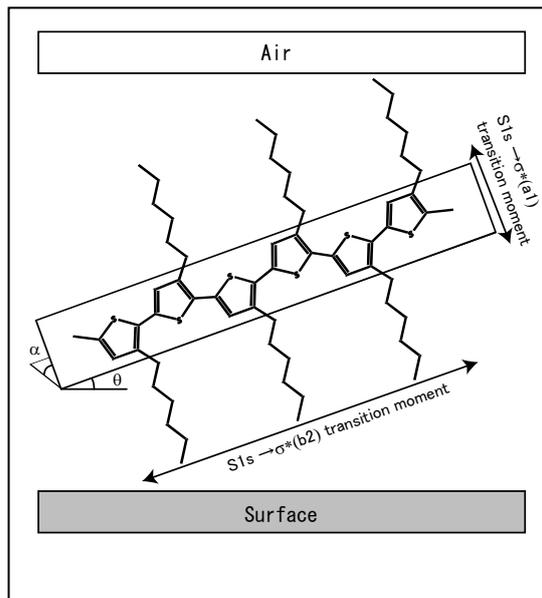


図 4 RR-P3HT キャスト膜の分子配向

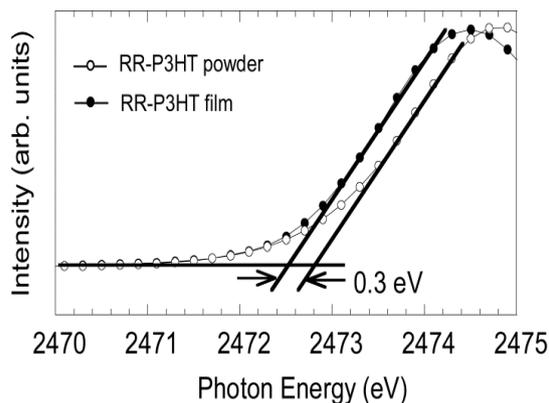


図 5 RR-P3HT の伝導帯端のシフト

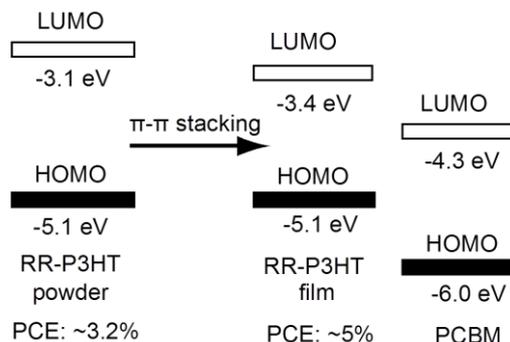


図 6 電子状態と変換効率

## 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4件)

- ① 池浦広美、関口哲弘、有機薄膜太陽電池のドナー材料の電子状態と変換効率に関する研究、計測フロンティア研究部門第9回シンポジウム「グリーンテクノロジーとフロンティア計測分析技術」JASIS2012 併催報告集、査読無、9巻、2013、141-145.
- ② Hiromi Ikeura-Sekiguchi, Tetsuhiro Sekiguchi, Molecular orientation of regioregular poly(3-hexylthiophene) film, PF Activity Report 2011 PartB, 査読無, Vol. 29, 2012, 96.
- ③ Hiromi Ikeura-Sekiguchi, Tetsuhiro Sekiguchi 「Molecular orientation of regioregular poly(3-hexylthiophene) film」 PF Activity Report 2012 PartB, 査読無, Vol. 30, 2013, 118.
- ④ Hiromi Ikeura-Sekiguchi, Tetsuhiro Sekiguchi, Molecular ordering effect of regioregular poly(3-hexylthiophene) using sulfur K-edge X-ray absorption spectroscopy, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 53, 2014, 02BB07-1~4.  
DOI: 10.7567/JJAP. 53. 02BB07

[学会発表] (計6件)

- ① 池浦広美、関口哲弘、内殻正孔寿命を利用した伝導電子の電子移動速度の研究、第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月15日、早稲田大学(東京都)
- ② 池浦広美、関口哲弘、有機薄膜太陽電池のドナー材料の電子状態と変換効率に関する研究、計測フロンティア研究部門第9回シンポジウム、2012年9月6日、幕張メッセ国際展示場(千葉市)
- ③ 池浦広美、軟X線励起で見るナノメートルとアト秒領域の世界、第106回産総研ランチョン・セミナー、2012年12月18日、産総研(つくば市)
- ④ 池浦広美、関口哲弘、RR-P3HTキャスト膜の電子状態と配向の研究、第26回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2013年01月14日、名古屋大学(名古屋市)
- ⑤ Hiromi Ikeura-Sekiguchi, Tetsuhiro Sekiguchi, Sulfur K-edge XANES study on local structure of RR-P3HT in P3HT:PCBM blend films, The 4th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2013), 2013年6月19日, Ishikawa Ongakudo, Kanazawa, Japan
- ⑥ Hiromi Ikeura-Sekiguchi, Tetsuhiro Sekiguchi, Attosecond Electron

Dynamics in the Conduction Band of Organic Electronic Materials, 12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-12) & 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM21), 2013年11月5日, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池浦 広美 (IKEURA-SEKIGUCHI HIROMI)  
独立行政法人産業技術総合研究所・計測フロンティア研究部門・上級主任研究員  
研究者番号：90357319

### (2) 連携研究者

関口 哲弘 (SEKIGUCHI TETSUHIRO)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究センター・研究主幹  
研究者番号：20373235