

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656036

研究課題名(和文)有機半導体薄膜の電子状態マッピングと時空間キャリアダイナミクス

研究課題名(英文) Mapping of electronic states and time- and space-resolved carrier dynamics of inorganic semiconductor films

研究代表者

山田 剛司 (YAMADA, Takashi)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90432468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：サイズ・膜厚を規定した有機半導体薄膜において、時間分解2光子光電子分光で励起キャリアのダイナミクスを実時間で追跡した。このような動的な情報は、電荷伝達機構の理解に重要であり、有機デバイス用新規材料を開発する際に、分子設計の段階から利用できる有効な指針となることが期待される。本研究では電子状態のみならず構造情報も同時に取得することを試み、光電子放射顕微鏡(PEEM)を2光子励起仕様として表面観察を行った。グラファイト上のルブレン薄膜においては、多層膜では特定の波長で明るくなる分子アイランドが観測され、最低非占有準位(LUMO)を介した共鳴励起を空間的にとらえているものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：On the organic semiconductor films where the size and thickness are well-defined, we tried to measure carrier dynamics in real time with femto second time resolution. As compared to static information (ex. superstructures), dynamic information is important for understanding the mechanism of carrier transport, this leads to the guiding principle for manufacturing the materials for organic electronic devices.

In this study, we tried to measure electronic states as well as superstructures of organic molecules. PEEM (Photo electron emission microscope) was used to observe surface structures in the micrometer scale. Light source of PEEM is pulsed laser, different from discharge lamp used for normal studies. Two-photon excited PEEM enable us to observe 2ML island of rubrene/HOPG, in which photoemission intensity was strongly enhanced due to the intra molecular resonant transition occurred at specific photon energy.

研究分野：表面化学

キーワード：2光子光電子分光 有機半導体 非占有準位 走査トンネル顕微鏡 ルブレン フタロシアニン

1. 研究開始当初の背景

固体表面に分子が吸着すると、気相・液相とは異なった電子状態が形成される。分子/基板界面における電子励起状態(電子が非占有準位に励起された状態)を高精度で計測することは、基礎的な表面科学の一課題にとどまらず、有機分子をデバイスとして用いる試みが盛んな産業・工学分野からも要請されている課題である。たとえば、有機薄膜太陽電池では、有機分子がデバイス材料として用いられている。特に非占有準位はデバイス中で電子の通り道としての役割を果たし、光励起直後のエキシトン形成から電荷分離に至る過程への理解が不可欠となる。しかしながら、有機分子層と電極接続部界面において、議論に耐えうる精度で非占有準位を測定できる分光法が少ないのが現状であった。また、電極接続部界面において、電子励起状態にある分子の電子・正孔の時間変化(キャリアダイナミクス)はフェムト秒~ピコ秒の非常に速い時間スケールで起こるとされるが、汎用の計測装置を用いた吸収分光法では時間分解能が不足している点が問題である。

2 光子光電子分光法(2PPE)は占有・非占有準位を同時に計測することが可能であり、顕微化によりマイクロメートルスケールで電子状態を可視化できる。一方、高い空間分解能を有する走査トンネル顕微鏡(STM)で局所分光を行うと、原子・分子レベルで電子状態を計測できる。本研究ではこれらの二つの分光手法を組み合わせ、ナノメートルから巨視的領域(μm)に至るまでの広範な空間スケールで有機半導体薄膜の電子状態マッピングを行う。両手法では吸着構造に関する情報が同時に取得できるため、電子状態と吸着構造の相関が理解できる。

2PPE は時間分解分光への展開が可能であり、フェムト秒オーダーの時間スケールで励起キャリアの寿命を計測できる。機能性の向上を目指して有機デバイスを作成する際には、物質開発において目指すべき「理想的な電子状態」への指針が得られることが期待されている。

2. 研究の目的

本研究では巨視的(μm)スケールで非占有準位を計測するために表面 2PPE を採用する。2PPE では光源にフェムト秒超短パルスレーザーを用いる。この手法はポンプ光で占有準位の電子を非占有準位に励起し、プローブ光で真空準位上に励起された光電子の運動エネルギーを計測することで固体表面の電子準位を測定する分光手法である。ポンプ プローブ光の間で遅延光路を組めば時間分解分光への展開も可能である。固体表面における非占有準位を非破壊・高エネルギー分解能・高時間分解能で計測できる手段としては

2PPE に限られる

有機半導体薄膜における電子状態は、個々の分子の電子状態と、相互作用によって凝集した分子同士の電子状態の寄与が混在する。このため原子・分子レベル(nm^2)から巨視的(μm^2)空間スケールにおいて吸着状態や凝集構造を把握しつつ、電子状態を計測することがとくに重要である。

さらに、時間分解 2PPE は励起キャリアのダイナミクスを実時間で追跡できる。基板と材料を系統的に変化させつつ、電子状態の時間変化計測と空間マッピングが可能となれば、有機デバイスの新規材料開発の際に役立つ設計指針が得られることが期待できる。

3. 研究の方法

分子・原子レベルでの構造の規定には 2PPE と STM 局所分光との組み合わせが有効である。良く規定された単結晶固体表面上では、単一の超構造を伴って膜成長することが多いため、低速電子線回折(LEED)に代表される表面回折法を併用することで STM と 2PPE の情報を統合して議論できた。しかしながら μm オーダーの結晶粒を有する有機半導体・多結晶薄膜を実験対象とした場合、表面回折法では可干渉領域が狭くなったり、結晶軸がランダム配向となるために役に立たない。このため、有機半導体薄膜では STM を用いた局所分光と顕微的手法を利用した 2PPE を直接比較することが特に重要になってくる。また、本研究では、光電子放射顕微鏡(PEEM)を 2 光子励起仕様とし、サブミクロン空間スケールで電子励起過程を追跡した。

さらに、原子・分子レベルで微視的電子状態を計測するために STM 局所分光の一種である zV 分光を行い、顕微 2PPE で得られた情報との統合をはかった。これにより単一分子レベルから吸着構造に依存する電子状態の空間マッピングを得ることが出来る。また STM 局所分光の結果は角度分解 2PPE と直接比較して議論が可能である。

以上、電子状態に関する原子・分子レベルからの微視的な情報と、マクロ領域での平均的な情報の間の相関が明らかとなれば、サイズ依存した各構造の電子状態の空間的描像が得られる。特に分子軌道的な描像と、分子集合体のつくるバンド構造とが交錯するような空間スケールで電子状態が理解できる。

サイズを規定した有機半導体薄膜において、時間分解 2PPE で励起キャリアのダイナミクスを実時間で追跡できれば、電荷伝達機構の理解が深まる。これらの情報は、有機デバイス用新規材料を開発する際に、分子設計の段階から利用できる有効な指針となることが期待される。

4. 研究成果

本研究では、時間分解 2PPE 分光に重点を置いて実験を行ってきた。計測試料としては有機半導体として単結晶で高いキャリア移動度が報告されているルブレン分子を用い、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 基板上に蒸着したものを使用した。

時間分解 2PPE においては、使用するチタンサファイヤレーザーのパルス幅を 60 フェムト秒程度に圧縮して評価を行った。プリズム対を用いたパルス圧縮により、第 3 高調波に波長変換した時でも 100 フェムト秒程度のパルス幅を保持している。これは、界面でおこるキャリアのダイナミクスを追跡するのに十分に短いパルス幅であると考えている。この試料の超構造については、走査トンネル顕微鏡 (STM) や、低速電子線回折 (LEED) を用いて評価しており、1 層目と 2 層目で構造が異なることが示された。(図 1)

この試料を用いて、時間分解 2PPE を行ったところ、基板/分子界面(吸着分子層第 1 層目)ではパルス幅以内の寿命であったものの、膜厚数 nm 程度の薄膜においては、LUMO に励起されたキャリアの寿命が数ピコ秒まで、大幅に増加することが判明した。正孔の散乱は速い時間スケールで起こるが、引き続いておこるエキシトンの生成～失活に時間を要するため、比較的長い寿命が観測されたものと理解される。HOPG は不活性基板と考えられているが、第一分子層では基板-分子間相互作用が強いため、分子由来の電子状態と基板の電子状態が混成し、失活が速いものと推測される。分子層では数層(1nm 以下)の違いしかないものの、基板がキャリア消滅までに果たす役割の大きさが実験的に示された。

一方で、偏光依存 2PPE の結果によると、膜厚増加に伴って、ルブレンのペンタセン骨格の配向が直立していく傾向が示唆された。STM を用いた構造解析でも単層膜と厚膜で顕著な構造の差が見られているため、今後両者の相関を子細に検討する必要がある。特に、多層膜においては 2 量体形成を示唆する一次元分子鎖が観測されており、ダイマー形成がキャリア寿命の長短にどれだけ影響するのかについては興味深い。

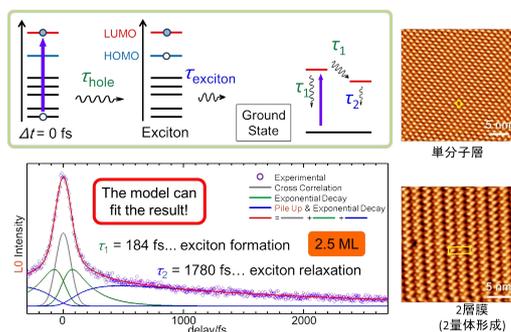


図 1 ルブレン/HOPG 界面における STM 像と時間分解 2PPE の結果。

本研究では電子状態のみならず構造情報も同時に取得することを試み、光電子放射顕微鏡 (PEEM) を 2 光子励起仕様として表面観察を行った (図 2)。2PPE-PEEM では、多層膜では特定の波長で明るくなる分子アイランドが観測され、これは 2 層目部分に相当すると考えられる。この部分においては、最低非占有準位 (LUMO) を介した共鳴励起を見ているものと考えられ、図 1 で 2 層膜上で長寿命かつ 2PPE の強度増強が見られた点と一致する。

2PPE-PEEM における時間分解計測を試みたものの、議論に耐えうるデータ取得を行う段階には至らなかった。光学遅延ステージの劣化による周期ノイズの影響が避けられなかったためであり、今後は更新したステージで再計測・議論を行う予定である。

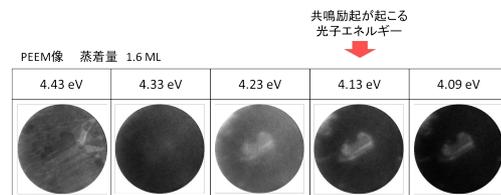


図 2 ルブレン/HOPG 界面における PEEM 像 (1.6 ML)

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 8 件)
すべて査読有

Microspot two-photon photoemission spectroscopy for CuPc film on HOPG
T. Yamada, R. Yamamoto, T. Munakata
Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena (印刷中)
DOI:10.1016/j.elspec.2015.04.020

Decay of the Exciton in Quaterthiophene-Terminated Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111)
Hiroyuki S. Kato, Yoshinari Murakami, Yoshiaki Kiriya, Riyo Saitoh, Takahiro Ueba, Takashi Yamada, Yutaka Ie, Yoshio Aso, and Toshiaki Munakata
J. Phys. Chem. C, 119, 7400 (2015).
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02105

The Complex Polymorphism and Thermodynamic Behavior of a Seemingly Simple System: Naphthalene on Cu(111)
R. Forker, J. Peuker, M. Meissner, F. Sojka, T. Ueba, T. Yamada, H. S. Kato, T. Munakata, and T. Fritz,

Langmuir, 30, 14163 (2014).

DOI: 10.1021/la503146w

Spectroscopic Investigation of Unoccupied States in Nano- and Macroscopic Scale: Naphthalene Overlayers on Highly Oriented Pyrolytic Graphite Studied by Combination of Scanning Tunneling Microscopy and Two-Photon Photoemission

T. Yamada, M. Isobe, M. Shibuta, H. S. Kato and T. Munakata

J. Phys. Chem. C 118, 1035 (2014).

DOI: 10.1021/jp4097875

Diffuse Unoccupied Molecular Orbital of Rubrene Causing Image-Potential State Mediated Excitation

T. Ueba, R. Terawaki, T. Morikawa, Y. Kitagawa, M. Okumura, T. Yamada, H. S. Kato and T. Munakata

J. Phys. Chem. C 117, 20098 (2013).

DOI: 10.1021/jp407933m

Growth and Adsorption Geometry of Naphthalene Overlayers on HOPG Studied by Low-Temperature Scanning Tunneling Microscopy

T. Yamada, Y. Takano, M. Isobe, K. Miyakubo and T. Munakata

Chem. Phys. Lett. 546, 136 (2012).

DOI: 10.1016/j.cpllett.2012.08.011

Dispersions of image potential states on surfaces of clean graphite and lead phthalocyanine film

Ryota Yamamoto, Takashi Yamada, Masataka Taguchi, Keisuke Miyakubo, Hiroyuki Kato and Toshiaki Munakata

Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 9601 (2012).

DOI: 10.1039/C2CP40922D

Image Potential State Mediated Excitation at Rubrene/Graphite Interface

J. Park, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata

J. Phys. Chem. C 116, 5821 (2012).

DOI: 10.1021/jp211938h

〔学会発表〕(計 37 件)

「ルブレン/グラファイト界面における共鳴励起と局所電子状態」

山田剛司, 渡辺悠, 木下真梨子, 上羽貴大, 加藤浩之, 宗像利明

日本物理学会第 70 回年次大会、早稲田大学、2015 年 3 月 22 日 (22aAB-3、口頭)

「2 光子光電子分光による Rubrene/Au(111) の非占有準位の測定」

西村史也、上羽貴大、國枝省吾、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

日本化学会第 95 春季年会、日本大学船橋キャンパス、2015 年 3 月 26 日 1H3-42 (口頭)

Spectroscopic Investigation of Unoccupied States in Nano- and Macroscopic Scale:

A Combined STM and 2PPE study

Takashi Yamada, Mio Isobe, Masahiro Shibuta, Hiroyuki S. Kato, and Toshiaki Munakata

The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), 06 November 2014

Matsue, Shimane(Oral)

Electron Dynamics at Rubrene/Graphite Interface

Studied by Two-Photon Photoemission Spectroscopy

Taka UEBA, Rie TERAWAKI, Takashi YAMADA, Hiroyuki S. KATO and Toshiaki MUNAKATA

2. Sep. 2014, ECOS30, Antalya, Turkey (Oral)

「2 光子光電子分光によるグラファイト基板上ルブレン薄膜の電子励起・緩和ダイナミクス」

上羽貴大, 寺脇理恵, 山田剛司, 加藤浩之, 宗像利明

表面界面スペクトロスコピー 2014 年 12 月 5 日-6 日 (関西セミナーハウス、京都市、口頭)

「2 光子光電子分光による Rubrene/Au(111) の非占有準位の測定」

西村史也, 上羽貴大, 國枝省吾, 山田剛司, 加藤浩之, 宗像利明

(関西セミナーハウス、京都市、ポスター)

「フタロシアニン薄膜のナノスケール構造と非占有電子状態」

山田剛司、河北徳明、奥井千亜紀、渡辺悠、加藤浩之、宗像利明

第 34 回 表面科学学術講演会 2014 年 11 月 8 日 島根県松江市 くにびきメッセ(口頭)

「フタロシアニン薄膜のナノスケール構造と非占有電子状態」

山田剛司、河北徳明、渡辺悠、加藤浩之、宗像利明

第 8 回分子科学討論会、2014 年 9 月 22 日 広島大学 (口頭)

「PbPc/HOPG における相変化と非占有準位の相関」

河北徳明、渡辺悠、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

有機デバイス院生研究会第 9 回セミナー、九州大学、2014 年 6 月 18 日~6 月 20 日(口頭)

「顕微 2 光子光電子分光による PbPc/HOPG の非占有準位の分散」
河北徳明、渡辺悠、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014 年 3 月 29 日 3D2-32 (口頭)

「ルブレン/グラファイトの 2 光子光電子放射電子顕微鏡測定」
若山恭平、Udhardt Christian、上羽貴大、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014 年 3 月 29 日 3D2-33 (口頭)

「2 光子光電子分光によるルブレン/グラファイト界面の電子励起過程・緩和ダイナミクス」
上羽貴大、寺脇理恵、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学、2014 年 3 月 29 日 3D2-35 (口頭)

「グラファイト上ルブレン膜の STM、2PPE 観測による分子配向の考察」
渡辺悠、阪上このみ、上羽貴大、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
日本物理学会第 69 回年次大会、東海大学、2014 年 3 月 28 日 28pPSA-44 (ポスター)

RESONANT 2PPE-PEEM FOR ORGANIC FILMS
C. Uderhardt, T. Ueba, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato, T. Munakata
19th International Vacuum Congress (IVC-19)
12 September, Paris, France (Oral)

Electronic Structure and Relaxation Dynamics at the Interface between Rubrene and Graphite
T. Ueba, T. Morikawa, R. Terawaki, T. Yamada, H. S. Kato and T. Munakata
The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics,
28-31, May 2013, Estes Park, Colorado, USA. (Poster)

Spectroscopic Investigation of Unoccupied States Studied by the Combination of 2PPE and STM
T. Yamada, M. Isobe, M. Shibuta, H. S. Kato and T. Munakata
The 8th Conference on Ultrafast Surface Dynamics,
28-31, May 2013, Estes Park, Colorado, USA. (Poster)

「Lead-phthalocyanine on graphite(0001) - structural analysis via low-energy electron diffraction (LEED)」
M. Meissner, R. Forker, T. Fritz, Y.

Watanabe, N. Kawakita, T. Yamada, H.S. Kato, T. Munakata
表面界面スペクトロスコープ2013(第7回)
東レ総合研修センター(三島市)2013年12月6日(口頭)

「グラファイト表面に吸着した分子の配置と基板上に作られる鏡像準位との相関」
渡辺悠、河北徳明、上羽貴大、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
関西薄膜表面物理セミナー、2013年11月29日(口頭)グリーンプレッジ交野(交野市)(口頭)

「PbPc/HOPG における鏡像準位の分散と電子散乱」
河北徳明、山本亮太、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
第 33 回表面科学学術講演会、2013 年 11 月 26 日、つくば国際会議場、26Gp06S (口頭)

「ルブレン/グラファイト界面における共鳴励起の 2PPE-PEEM 観測」
若山 恭平, Udhardt Christian, 上羽 貴大, 山田 剛司, 加藤 浩之, 宗像 利明
第 7 回分子科学討論会、京都、2013 年 9 月 26 日(ポスター)3P063

⑳「STM によるルブレン/HOPG 膜の構造観察」
渡辺 悠, 上羽 貴大, 山田 剛司, 加藤 浩之, 宗像 利明
第 7 回分子科学討論会、京都、2013 年 9 月 25 日(ポスター)2P064

㉑「時間分解 2 光子光電子分光で観る有機薄膜の電子励起過程」
山田剛司
放射光学会第五回若手研究会-パルス特性を用いた次世代材料研究の最前線-
東京大学物性研究所、2013 年 9 月 10 日 (依頼)

㉒「固体表面における分子科学」
山田剛司
分子科学夏の学校(講師)および第 2 回分子科学若手シンポジウム
分子科学研究所(愛知県岡崎市)2013 年 8 月 21 日(依頼)

㉓「グラファイト基板上ルブレン蒸着膜における電子励起/緩和のダイナミクス」
上羽貴大、寺脇理恵、森川高典、Park Juyeon、北河康隆、奥村光隆、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
有機デバイス院生研究会第 8 回セミナー、千葉大学西千葉キャンパス(千葉県)2013 年 6 月 19 - 21 日(口頭)

㉔「PbPc/HOPG における鏡像準位の分子空間配置への影響」

河北徳明、渡辺悠、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
有機デバイス院生研究会第8回セミナー、千葉大学西千葉キャンパス(千葉県)2013年6月19-21日(ポスター)

②⑥「PbPc / HOPG における鏡像準位への分子空間配置の影響」
河北徳明、山本亮太、田口雅崇、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
日本化学会第93春季年会、立命館大学、2013年3月22日 1G6-31(口頭)

②⑦「ルブレン単結晶の2光子光電子分光」
寺脇理恵、上羽貴大、PARK Juyeon、森川高典、北河康隆、奥村光隆、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
日本化学会第93春季年会、立命館大学、2013年3月22日 1G6-32(口頭)

②⑧「鉛フタロシアニン/HOPG 膜構造の温度変化」
渡辺悠、田口雅崇、河北徳明、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
日本物理学会 第68回年次大会 広島大学、2013年3月26日 26pPSA-36(ポスター)

②⑨「2光子光電子分光によるルブレン/グラファイト界面の電子励起と緩和のダイナミクス」
上羽貴大、寺脇理恵、森川高典、北河康隆、奥村光隆、山田剛司、加藤浩之、宗像利明
日本物理学会 第68回年次大会 広島大学、2013年3月26日 27pXZA-1(口頭)

③⑩Vibrationally resolved 2PPE for organic ultrathin films
T. Yamada, T. Ueba, R. Terawaki, J. Park, M. Shibuta, H. S. Kato, T. Munakata
14th International Conference on Vibrations at Surfaces (VAS14)
24-28, September, Kobe, Japan (Poster)

他7件

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ch.wani.osaka-u.ac.jp/lab/munakata/index-jp.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 剛司 (YAMADA, Takashi)

研究者番号: 90432468

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: