

超高速時間分解光電子分光法による 有機半導体単分子膜の電子状態・発光特性の相関評価

大阪大学大学院理学研究科 助教 山田 剛司

1. 研究の背景

有機半導体は光検出器、発光ダイオード、太陽電池などさまざまな光電子デバイスに幅広く応用されている。応用を志向した研究開発の現場では、固体試料の電気伝導度計測や発光測定に代表されるように、巨視的電気特性の計測を中心とした報告例が多くを占めており、微視的視点からのメカニズム解明が望まれている。本研究では有機半導体単分子膜をモデルとし、分子/電極接合界面における発光機構の解明-電子と正孔の動的挙動(キャリアダイナミクス)の解明-に焦点を当てた。励起状態から光子放出を伴う脱励起に至るまでの過程を、時間・空間次元において追跡し、構造・電子状態・光物性の三者の相関解明を目指した。

分子からの発光に関しては、液体・固体(結晶)や多層膜(膜厚数 10 nm 以上)を対象にした研究は多数の報告がある。しかしながら、電極表面との相互作用がもっとも顕著となる分子/電極接合界面からの発光については、観測例そのものが少なく、発光のメカニズムが十分に理解されていない。このため、微視的視点からの発光機構の理解が不可欠となっている。

具体的な課題として、下記二点を挙げた。

課題(1) 分子/電極接合界面において、両者の占有・非占有エネルギー準位はどのように接続され、発光にどのように関与するのか？

課題(2) 分子/電極接合界面に注入されたキャリア(電子・正孔)は時間・空間・エネルギーの各次元において、どのようなふるまいを経て発光(脱励起)に至るのか？

課題(1)に関し、有機 EL(Fig. 1 参照)では、有機半導体を輸送された電子・正孔が pn 接合界面で

結合することによって発光がおこる。有機半導体中の最低非占有準位(LUMO)は電子の通り道としての役割を果たす。したがって、分子ごとに異なる電子注入障壁(Fig. 1における右電極のフェルミ準位(E_F)と有機層 LUMO 準位とのエネルギー差)は、有機光デバイスの効率を決める鍵となる。

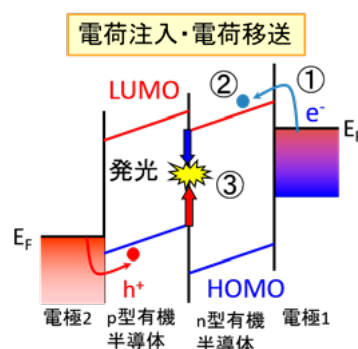


Fig. 1 有機 EL デバイスの原理 ①電極からの電荷注入と②電荷輸送を経て③有機薄膜界面で発光が起こる。この逆の過程が有機太陽電池に相当する。

しかしながら、各種有機分子において一般的に LUMO と記載されている数値の多くは実測値ではなく、紫外光電子分光(UPS、Fig. 2 参照)で求められた HOMO(最高占有準位)の値と、溶液や固体で測定された光吸収ギャップから推定された値が記載されていることも多い。この値は、実際に有機薄膜中を動く電子のエネルギーとは最大で 1 eV 近くも異なる。このため、分子/電極界面において、発光に関与する非占有準位について、精度の高い情報が求められているが、評価可能な手法が限られているため、得られている情報は少ない。

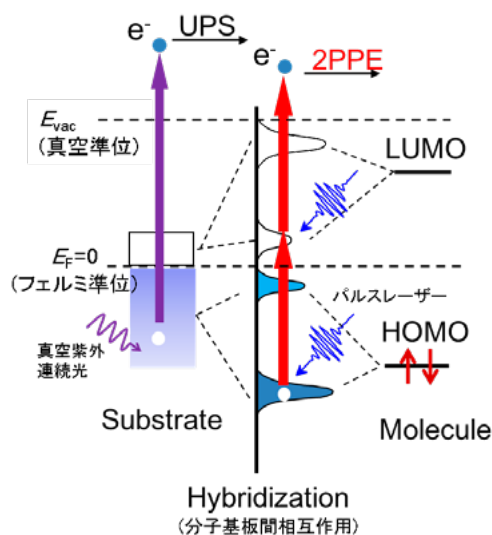


Fig. 2 (左)UPS (連続光源) による占有準位観測。
(右)表面 2PPE (パルス光源) における光励起過程と非占有準位の計測。

問(2)に関して、対象とする分子結晶そのものや、厚膜(膜厚数 10 nm 程度以上)からの発光に関しては比較的多くの情報が得られている。一方で、本研究で取り上げる、単分子膜(分子/電極界面)からの発光に関する研究はほとんど存在しない。一般的に、分子固体や厚膜で見られる発光はナノ秒～マイクロ秒程度の時間スケールで起こる。単分子膜は基板と接する界面に存在するため、基板の役割が大きく、失活(無放射過程)も含めた脱励起過程はフェムト秒時間スケールから始まる。このため、汎用の計測機器を用いた手法では、界面からの発光の全貌を捉えきれなかった。

本研究では有機半導体単分子膜をモデルとし、分子/電極接合界面における発光機構の解明～電子と正孔の動的挙動(キャリアダイナミクス)の解明～に焦点を当てた。励起状態から光子放出を伴う脱励起に至るまでの過程を、時間・空間次元において追跡し、構造・電子状態・光物性の三者の相関解明を目指した。

2. 実験と考察

本研究では、応募者が立ち上げたレーザー励起 2 光子光電子分光(2PPE)装置を改良して超薄膜からの発光分光と電子状態の同時計測を行った。2PPE(Fig. 2 右)では、光源に波長可変・フェムト秒超短パルスレーザーを用いる。これは、一つ目の光子で電子を非占有準位に励起し、二つ目の光子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。2PPE により、発光に参与する占有準位と非占有準位を同時に、フェルミ準位に対する絶対値として求めることができる。研究期間中には試料電圧印加用電源を高精度化し、レーザー光学系に良を加えることで、高分解能測定を実現した。

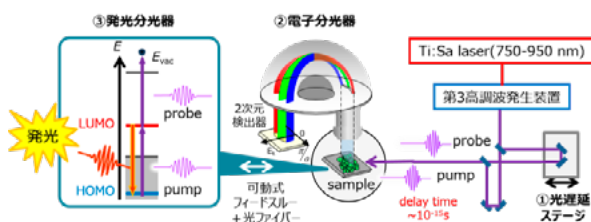


Fig. 3 ポンプ・プローブ法による時間分解発光・電子状態(2PPE)同時評価装置の構築。本研究では可動式フィードスルーを導入し、発光を効率よく捉えることに成功した。

具体的には、現有の 2PPE 装置を改良し、フェムト秒時間分解・発光/電子状態(2PPE)同時評価装置(Fig. 3)を構築した。既存の 2PPE 装置に可動式フィードスルーを導入し、微弱発光であっても効率よく検出できるよう装置改造を行った。特に、分子吸着構造に依存する脱励起過程を捉えることを目指し、薄膜の構造や、分子配向の違いによる発光機構の解明に着目して計測を行った。

Fig. 4 にはグラファイト基板上にペリレン単分子膜を作製し、蛍光発光の温度変化を測定した結果を示した。ペリレンの膜厚は単分子層であり、

構造を低速電子線回折で規定している。この結果、低温(Fig. 4 (b))でのみ規則構造が見られ、室温(Fig. 4 (c))では規則構造が無いことが分かった。なお、走査トンネル顕微鏡(STM)の結果からは、低温では分子が2量体を形成していることをすでに報告した。(Takashi Yamada, et al., The Journal of Physical Chemistry C 124, 12485 (2020).)

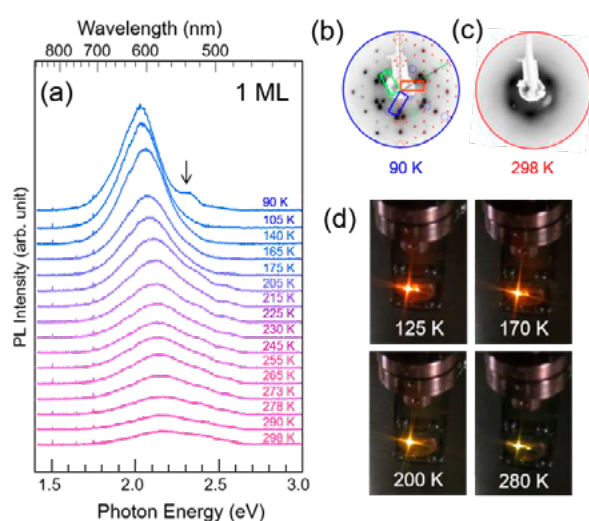


Fig. 4 (a)ペリレン薄膜からの発光の温度依存性と (b)(c)低速電子線回折で見た構造、(d)発光時の写真

低温では橙色の蛍光発光が見られ、室温では黄緑色の蛍光発光が観測されている。これらの薄膜発光色の差の原因は薄膜構造に起因するものと考えられる。室温付近では規則構造が見られず、単量体からの発光の寄与が大きい。一方で、低温では分子が2量体を形成し、励起2量体からの発光が観測されたと考えられる。同様の蛍光変化は結晶でも観測されている

この系における発光機構を明らかにするために、2光子光電子分光(2PPE)によって占有・非占有準位における電子状態を計測した。Fig. 5 は室温・低温で取得した、ペリレン単分子膜の 2PPE

スペクトルの波長依存性である。横軸は中間状態エネルギーに設定し、波長に依存せず一定のエネルギー位置に観測されるものが非占有準位(L0、L1、Ly、Lz、IPS等)、波長に依存して高エネルギー側に見かけ上シフトするピーク(H0)が占有準位由来となる。HOMO(最高占有準位)やLUMO(最低非占有準位)など、分子に由来するピークは室温・低温いずれでも出現している。

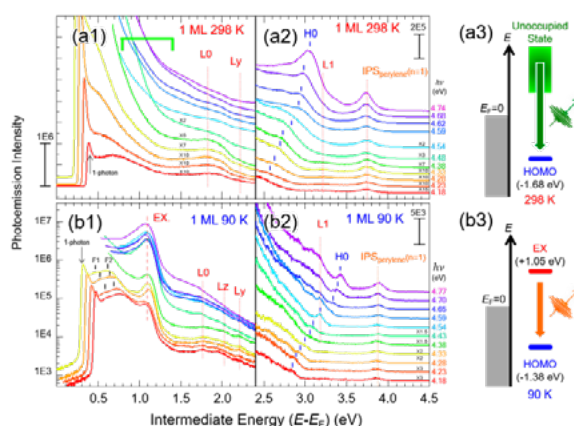


Fig. 5 光子光電子分光によるペリレン薄膜の電子状態計測の結果。L0、L1、H0 はそれぞれ LUMO、HOMO、HOMO + 1 準位を示し、IPS は鏡像準位を示す。低温でのみ観測された EX は励起子由来の非占有準位である。

IPS は鏡像準位を示している。固体表面近傍に電子が励起されると、基板側に鏡像電荷(正電荷)が生じた際と同等の静電引力を感じる。基板側にバンドギャップがある場合、励起準位は静電ポテンシャルに支えられた非占有準位として出現することがあり、これが鏡像準位の起源である。鏡像準位は2次元方向に自由電子的にふるまうが、表面平行方向には緩く束縛された準位として現れる。このような自由電子的振る舞いは、角度分解 2PPE の手法で計測されており、本研究もあらかじめ行った角度分解測定によって帰属を決めた。これら、分子由来・表面由来の準位以外に、低温でのみ、EX と表記したピークが表れていることが分かる(Fig. 5 (b1))。このピークが

出現しているときに橙色の蛍光発光が起こることから、EX が励起 2 量体(エキシマー)由来のピークであることが判明した。この準位に入った電子が HOMO に脱励起する過程で発光が起こっていると考えられる。(Fig. 5 (a3), Fig. 5(b3)) なお、室温基板では EX に相当するピークは見られておらず、代わりに Fig. 5 (a1) の 1.0 eV 付近になだらかに広がったピークが観測されて、これが発光に由来する非占有準位と考えられる。

続いて、観測された各準位についてポンプ・プローブ時間分解分光を行った結果を示す。2 PPE はパルス光源を使用しているが、Fig. 3 のように、光学遅延光路を設け、遅延ステージを掃引することで時間分解分光への展開が可能である。具体的には、Fig. 6 のように掃引時間ごとにスペクトルを取得して各ピークの強度トレースを取り (Fig. 6 (b-e))、ピークフィッティングにより寿命を算出した。

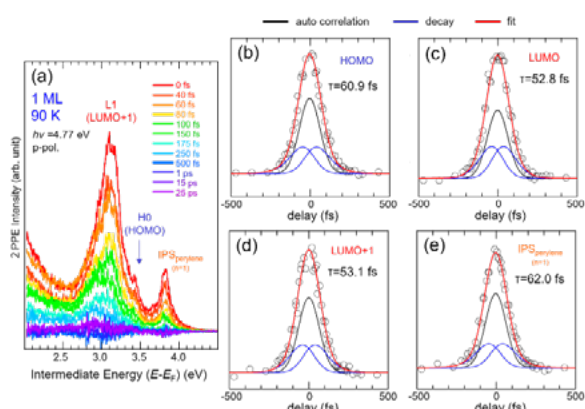


Fig. 6 ポンプ・プローブ法による時間分解発光・電子状態(2PPE)同時評価装置の構築本研究では可動式フィードスルーを購入し、発光を効率よく捉えることに成功した。

得られたパルス幅を用いて LUMO、LUMO + 1、鏡像準位に励起された電子の寿命を求めたところ、いずれも 50-60 fs 程度と決定された。これらは励起された電荷が超高速過程を経てすぐに失活することを意味している。具体的には、基板

由来と分子の波動関数が互いに混成し、正孔や電子が即座に散乱されることが考えられる。これら、分子由来の準位や、鏡像準位の寿命は金属表面上に吸着した分子でも数多く報告されてきた。

一方、EX 準位に由来するピーク強度の時間トレースを Fig. 7 (a) に示した。HOMO、LUMO などの分子由来の準位と明らかに異なり、ステージ掃引時間に対するスペクトルの時間変化が見られない。Fig. 7 (b) においても同様で、ある程度の強度のふらつきはあるが Fig. 6 (b-e) における挙動とは全く異なることが分かる。これは EX 準位に励起された電子が非常に長寿命であることを意味している。レーザーのパルス幅はフェムト秒オーダーであるが、繰り返し周波数は 78 MHz に設定され、時間に換算すると 12.8 ns に相当する。Fig. 7 (a) では、250 ps までに減衰がほとんど見られていないことが分かったが、次のパルス対が到達するまでの時間内での減衰は考えにくい。したがって、ナノ秒程度の寿命が予想される。寿命が長くなり、発光が目視で確認されたものと考えられる。ここで、表面における分子の配置が発光の有無に非常に重要な意味を持つと考えられる。低温では、分子が表面上に直立し、基板の電子状態と混成していないことが分かっている。分子は基板の電子状態から孤立した状態にあり、励起状態の寿命が延びたため、失活過程として発光に至るチャンネルが開かれたものと考えられる。

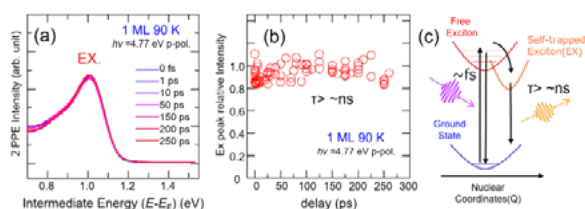


Fig. 7 (a) EX ピークの時間分解 2 PPE スペクトルと (b) 強度トレース, (c) 光にかかわるエネルギー準位の時間描像。

ここまでは、すべてペリレン薄膜の例を挙げた。ペリレン以外にも、芳香族炭化水素は発光特性に優れたものが多く、発光デバイス材料としての期待が高い物質も多い。一方で、分子量が比較的小さい芳香族分子に関する研究例は表面科学分野では極端に少ない。これは、超高真空条件で扱うには蒸気圧が高く($10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa)、扱いにくいいためである。

そこで、走査トンネル顕微鏡(STM)/低速電子線回折(LEED)を用いて吸着構造を明らかにし、特に基板-分子間相互作用/分子間相互作用に焦点を当て、Fig. 8 に示した分子群に対して構造を調べた。ここでは、Fig. 8①方向に沿ったアセン同士の比較を行うと同時に、②アセン系とフェナセン系、ならびに2次元系分子を検討対象とした。ベンゼンとナフタレンは蒸気圧が高いため、試験管に入れ、凍結脱気をしたのちパルスドーズを用いて蒸着した。その他の多環芳香族炭化水素は、蒸気圧に応じて試験管または蒸着源に入れ、ロードロックチャンバーから分子を導入することによって、超高真空の汚染を防いで蒸着を行った。

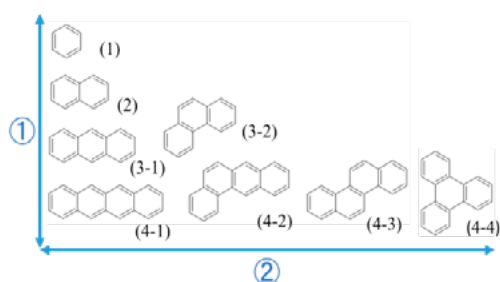


Fig. 8 分子間相互作用ならびに分子-基板間相互作用の大きさを検討した分子群。①方向に沿ったアセン同士の比較 ②アセン系とフェナセン系における比較を行っている。物質名は下記の通り。(1) Benzene, (2) Naphthalene [2], (3-1) Anthracene, (3-2) Phenanthrene, (4-1) Tetracene, (4-2) Benz[a]anthracene (4-3) Chrysene, (4-4) Triphenylene

Fig. 8 の対象分子のうち、代表例としてトリフェニレンの STM 像/LEED 像を Fig. 9 に示す。STM 像中の輝点 1 つ(楕円)が 1 分子に相当する。LEED 像には単位格子を示した。解析の結果、STM、LEED それぞれで求められた格子定数が一致しており、基板に対して一定の周期構造(point-on-line 構造)を持つことが判明した。その他の芳香族炭化水素についても同様に STM 像/LEED 像を取得し、1 分子あたりが占める面積を求めた。それぞれを比較した結果、占有面積には 2 つの傾向があった。Fig. 8①方向に沿ったアセン同士で比較したとき、ベンゼン環の増加に伴って実験値を計算によって求められるファンデルワールス面積との差が大きくなる。Fig. 8②方向に沿った構造異性体を比較したとき、アセン系分子の方がフェナセン系分子よりも占有面積が大きくなる。それぞれ、C-H 結合の反発と芳香族性の強さに起因していると考えられる。

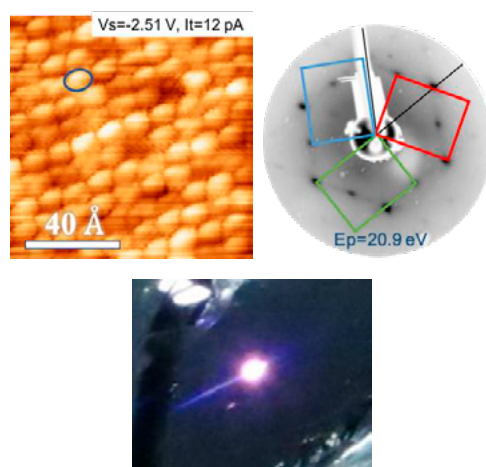


Fig. 9 Triphenylene 分子の STM 像、LEED 像、分子薄膜からの発光をとらえたもの。

STM、LEED の結果より、多くの芳香族炭化水素は基板に対して寝た構造を取ることが分かった。一方で、トリフェニレン(Fig. 8 (4-4))のみ基板に対して立ちあがった構造をしていた。この系について 2PPE を用いて非占有準位の電子状態を観測した。測定中の超薄膜からは基板への無輻射

失活が抑えられたことに起因する蛍光が観測された。単分子膜レベルで発光が起こった理由として、基板との π 電子相互作用が弱く励起後の失活が遅いこと、加えて分子間相互作用が強く、分子が基板に対して分子面を立てた配向を取るためであることが分かった。超薄膜から発光がおこる条件は、分子-基板間相互作用が弱いこと、吸着分子間相互作用が強いことが重要であることが明らかにになり、基板に接する分子の配向が発光特性に重要な役割を果たしていることが判明した。

3. 結論

本研究では-有機単分子膜発光における構造・電子状態・光物性の三者相関の解明-を志向した研究を行った。具体的には、芳香族炭化水素分子をターゲット分子として用い、構造の規定をナノスケールで行った。分子膜の中には光励起により、強い蛍光発光を示す薄膜が存在することも判明した。この系について時間分解光電子分光を行い、発光のメカニズムについて構造情報と合わせた議論を行った。

4. その他成果発表等

Natsumi Murase, Hiroyuki S. Kato, Megumi Akai-Kasaya, Takashi Yamada Real-space structural characterization of benzene monolayer on graphite (0001) surface

investigated by low-temperature scanning tunneling microscopy, Chemical Physics Letters 830, 140815 (2023).

- Takashi Yamada, Takenori Tawa, Natsumi Murase, Hiroyuki S. Kato, Formation and structural characterization of two-dimensional wetting water layer on graphite (0001), The Journal of Chemical Physics 157, 074702 (2022).
- Takashi Yamada, Photoluminescence properties and excited state dynamics of monolayer perylene on graphite (0001), Physical Review B 108, 205422 (2023).
- Shuto Nojima, Natsumi Murase, DaeGwi Kim, Hiroyuki S. Kato, Megumi Akai-Kasaya, Takashi Yamada, Masahiro Shibuta, Probing of Photocarrier Electrons and Excitons at an Organic Monolayer Film Studied by Two-Photon Photoemission Spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry C, 128, 2043–2051 (2024).

5. 謝辞

本研究の一部は島津科学技術振興財団の助成金により行われました。ここに深く感謝申し上げます。