

角度分解低エネルギー逆光電子分光法
の開発と有機半導体の伝導帯
エネルギーバンド構造測定による
電子-フォノン相互作用の研究

2023 年 2 月

千葉大学大学院 融合理工学府
先進理化学専攻 物質科学コース
佐藤 晴輝

(千葉大学審査学位論文)

角度分解低エネルギー逆光電子分光法
の開発と有機半導体の伝導帯
エネルギーバンド構造測定による
電子-フォノン相互作用の研究

2023年2月

千葉大学大学院 融合理工学府
先進理化学専攻 物質科学コース
佐藤 晴輝

目次

目次	1
第 1 章 序論	4
1.1 有機半導体材料	4
1.2 有機半導体の伝導の課題	4
1.3 有機半導体の伝導機構	5
1.4 有機半導体のエネルギーバンド構造と電子-フォノン相互作用	5
1.5 有機半導体のエネルギーバンド構造実測の歴史	6
1.6 ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のエネルギーバンド構造	7
1.7 本研究の目的	7
1.8 本論文の構成	8
1.9 参考文献	8
第 2 章 角度分解低エネルギー逆光電子分光装置	11
2.1 背景	11
2.2 装置の概要	13
2.3 電子源	15
2.4 AR-LEIPS 装置の性能	18
2.5 結論	21
2.6 参考文献	22
第 3 章 ペンタセン多結晶薄膜の伝導帯バンド構造測定と新たなポーラロンモデル の提案 25	
3.1 背景	25
3.2 実験方法	27
3.3 伝導帯(LUMO)バンド構造の実測	27
3.4 部分ポーラロンモデル	32
3.5 HOMO、LUMO バンド幅の温度依存性	36
3.6 電荷輸送と移動度	37
3.7 まとめ	39
3.8 参考文献	41

第4章	単結晶性ペントセン薄膜の伝導帯バンド構造測定と電子-分子振動結合効果の観測	44
4.1	背景	44
4.1.1	測定試料	45
4.1.2	ARLEIPS 測定条件	45
4.2	実験結果	45
4.2.1	作製試料の作製条件最適化	45
4.2.2	ARLEIPS 測定結果	48
4.3	まとめ	53
4.4	参考文献	54
第5章	ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯バンド構造測定	55
5.1	序論	55
5.2	実験方法	56
5.2.1	試料作製	56
5.2.2	測定	56
5.3	実験結果および議論	56
5.3.1	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の LEIPS 測定	56
5.3.2	試料損傷と試料帯電の影響確認	57
5.3.3	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の ARLEIPS スペクトル測定	58
5.3.4	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の伝導帯エネルギーバンド構造	59
5.4	まとめ	61
5.5	参考文献	61
第6章	総括	63
Appendix		66
A1	強束縛近似によるエネルギーバンドの導出	66
A1.1	単位格子内に1つの分子のみがある場合	66

A1.2	単位格子内に二分子ある場合	67
A1.3	単位格子内に二分子ある場合(2次元)	70
A2	ARLEIPS スペクトルの解析法.....	71
A2.1	ガウス関数フィッティング	71
A2.2	二次微分解析	74
A3	ARLEIPS 装置概要.....	90
A3.1	電場シールドの開発.....	92
A3.2	電子銃電極のカーボン塗布の効果.....	96
A4	スパッタリング時の大気混入.....	99
A5	参考文献	103
謝辞	104
本研究に関する発表	105
学位論文	105
国際学会	105
国内学会	106

第1章 序論

1.1 有機半導体材料

有機半導体は軽量、柔軟、印刷可能などの利点を備えた次世代の電子材料とみなされ、有機 EL、有機薄膜太陽電池、有機電界効果トランジスタなどの有機デバイスに応用されている。近年、フレキシブルディスプレイ、電子ペーパー、無線通信タグ、各種センサなどの商用化を目指し、これらのデバイスの研究が盛んに行われている。これらの有機半導体デバイスの性能は、デバイスを構成する有機半導体の電気伝導に依る。それに伴い、有機半導体中の電荷の伝導に関する研究の重要性も増してきている。

1.2 有機半導体の伝導の課題

有機半導体では、電子移動度が正孔移動度よりも低いことが大きな課題である。移動度は、固体の物質中での電荷の移動のしやすさを示す物理量である。これまでに報告されてきた高移動度有機半導体の各キャリアの移動度 [1-10] をまとめた図を図 1-1 に示す。正孔移動度の平均値が $34 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であるのに対し、電子移動度の平均値は $13 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり、電子移動度の方が劣っていることが分かる。電子移動度を正孔移動度と同程度まで向上させることができれば、正孔と電子のキャリアバランスが改善され、有機 EL 素子や有機レーザー、有機薄膜太陽電池のエネルギー効率が改善される。さらに、フレキシブル論理回路や発光有機電界効果トランジスタ(発光 OFET)への応用が期待されている両極性 OFET(正孔と電子の輸送を両立する OFET)の性能向上につながる。

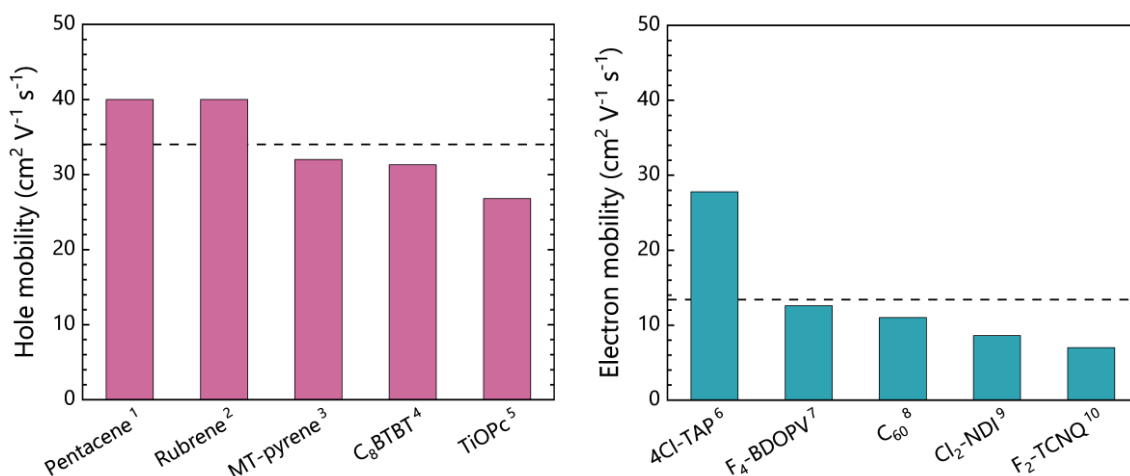


図 1-1 高移動度有機半導体の正孔移動度と電子移動度の比較

左の図には正孔移動度を、右の図には電子移動度をまとめている。点線は、図に示した移動度の平均値である。

1.3 有機半導体の伝導機構

上述のような低電子移動度の問題を改善するためには、有機半導体中を流れる電荷の伝導機構を明らかにする必要がある。伝導機構はこれまで2つの極限モデルに大別され議論がなされてきた。一つは、局在した電荷が分子間をインコヒーレントに飛び移るホッピング伝導モデルであり、もう一方が、電荷が固体中に非局在化し、波としてコヒーレントに伝導するバンド伝導モデルである。移動度の低い多くの有機半導体は、ホッピング伝導をしており、移動度が $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-2} \text{ s}^{-1}$ を超える一部の高移動度有機半導体はバンド伝導モデルで記述されると考えられてきた。しかし、ホッピング伝導モデルは局在の極限、バンド伝導モデルは非局在の極限であり、有機半導体の伝導を正しく記述できていない。これらの極限モデルを超えた伝導機構の解明が求められている。

近年、電子-フォノン相互作用が伝導機構において中心的な役割を担うことが理論的に提唱されてきた [11-19]。電子-フォノン相互作用は、2つの側面から議論されている。1つ目が”ダイナミックディスオーダーモデル” [14-17]、2つ目が”ポーラロンモデル”である [11-13]。ダイナミックディスオーダーモデルは、分子間振動により移動積分(分子間の電子の結合)が変動され、それにより局在長や散乱時間が短くなるというモデルである。ポーラロンモデルは、分子の変形により電荷が安定化され、電荷が分子の変形を纏いポーラロンという準粒子を形成するというモデルである。ポーラロンが形成されることで、バンド幅が狭小化され、移動積分が小さく、有効質量が増大する。

1.4 有機半導体のエネルギーバンド構造と電子-フォノン相互作用

電子-フォノン相互作用は、エネルギーバンド構造(以下、バンド構造)に最も直接的に反映される。そのため、有機半導体の伝導機構解明に向けて、その実測が不可欠となる。エネルギーバンド構造は、無数の分子が周期的に並ぶことで形成される連続的なエネルギー準位であり、結晶中の電子や正孔の伝導の最も基本となる情報である。強束縛近似によるエネルギーバンド構造の導出を Appendix に補足として記載している。エネルギーバンドには、電子によって占有されている価電子帯(HOMO)バンド構造と占有されて

いない伝導帯(LUMO)バンド構造がある。価電子帯は正孔輸送を担い、伝導帯は電子輸送を担う。

電子-フォノン相互作用によるエネルギーバンド構造の変調を図 1-2 に示している。ポーラロン形成によるバンド幅狭小化 [11]、ダイナミックディスオーダーによる線幅広がり [14,17]、分子内振動との結合によるギャップオープニング [14]などが理論的に予測される。密度汎関数法(DFT)によるバンド計算には、電子-フォノン相互作用の効果が含まれないため、その効果を含むエネルギーバンド構造の実測が重要となる。

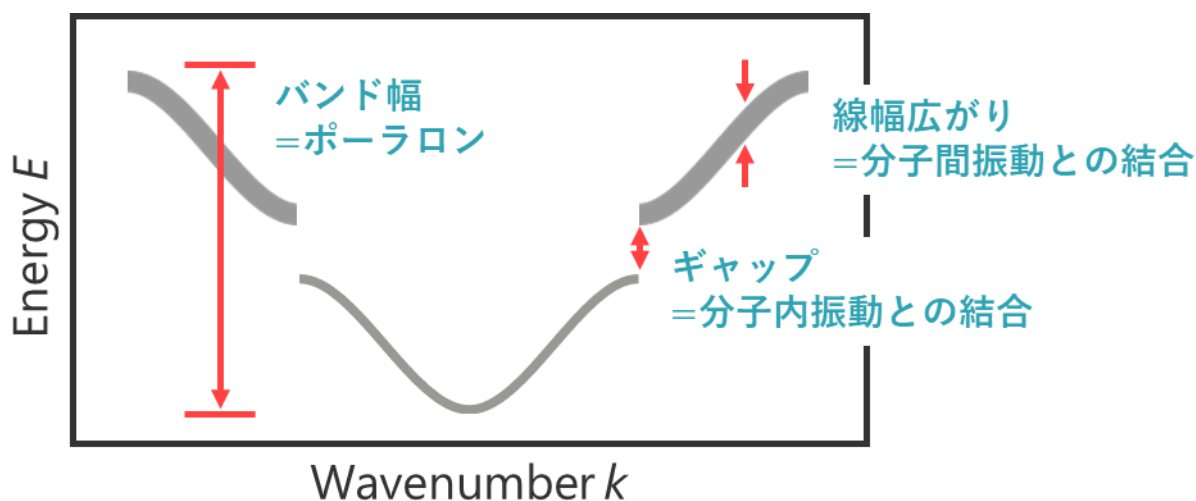


図 1-2 電子-フォノン相互作用によるエネルギーバンド構造の変調

1.5 有機半導体のエネルギーバンド構造実測の歴史

価電子帯バンド構造は、1990 年代に初めて実測されて以降、今日まで精力的に研究がなされ、正孔輸送機構の解明に貢献してきた [20,21]。その歴史を振り返ると、有機半導体の価電子帯バンド構造の初めての観測例は、1994 年の長谷川らによる報告である [22]。この研究では、放射光施設を利用したエネルギー依存光電子分光法により有機半導体 BTQBT 薄膜の試料垂直方向のバンド構造が実測された。その後 2007 年に、角度分解紫外光電子分光法 (ARUPS) を用いて、ペンタセン薄膜の試料面内方向のバンド構造が初めて観測された [23]。このようにして、価電子帯では、試料面内外の 3 次元のバンド構造が決定可能となった。さらに 2010 年には、光伝導を利用することで試料帯電を克服することで、ARUPS によるルブレン単結晶のバンド構造測定も実現された [24]。そして近年では、ポーラロン形成によるバンド幅狭小化 [25] や、電荷と分子振動の結合によるギャップオープニング、分子間振動による移動積分のゆらぎ [26] から生じるスペ

クトルの線幅増加 [26]などが観測されてきている。

一方、伝導帯バンド構造は、適切な実験手法がないために、これまで実測することができなかった。そのため、電子輸送機構の解明は手付かずの状況である。有機 EL 素子や有機薄膜太陽電池などの両極性デバイスでは、正孔と電子の両方が伝導するが、低電子移動度によりその性能が制限されている。そのため、伝導帯バンド構造実測による電子輸送機構の解明は重要な意義を持っている。

そのような状況で、2012 年に吉田により”低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)”という新たな実験手法 [27–29]が開発され、有機半導体の非占有(LUMO)準位が測定可能となった。この LEIPS により、伝導帯バンド構造の形成過程である LUMO 準位のエネルギー分裂が初めて観測された [30]。上述してきた歴史を踏まえた、研究の次の段階は、LEIPS を角度分解測定へと発展させた新たな実験手法を開発し、伝導帯バンド構造を実測することである。

1.6 ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のエネルギーバンド構造

近年、高い吸収係数、低い励起子束縛エネルギー、製造の容易さから、ヨウ化鉛メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)ベースの有機・無機ハイブリッドハロゲン化物ペロブスカイトが太陽電池における有望な吸収層材料として注目されているようになった [31–35]。デバイス開発が進展する一方、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の根本的な物性については依然として議論が続いており [36–39]、特にデバイス性能を左右する占有・非占有準位は実験的に全体像が明らかにされていない。議論をさらに進展させるためには、伝導帯のバンド構造が実測されることが望ましい。しかしながら、典型的な単結晶試料はレーザー照射や電子衝撃によって帯電してしまうため、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯構造の先行研究は存在しなかった。

1.7 本研究の目的

本研究では、新たな実験手法を開発し、これまで実現していなかった有機半導体の伝導帯エネルギーバンド構造の実測を行い、電子-フォノン相互作用によるバンド構造の変調を観測することで、電子輸送特性が低下する機構を解明することを目的とした。また、有機-無機ハイブリッドペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶にも、この手法を適用し、これまで実測がなされてこなかった伝導帯バンド構造の測定を試みた。具体的には、本

研究は以下の4つの研究項目に分けられる。

1. 有機半導体の伝導帯バンド構造の実測を可能にする新たな実験手法
“角度分解低エネルギー逆光電子分光法(ARLEIPS)”の開発
2. ペンタセン多結晶薄膜の伝導帯バンド構造測定と新たなポーラロンモデルの提案
3. 単結晶性ペンタセン薄膜の伝導帯バンド構造測定と電子-分子振動結合効果の観測
4. ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯バンド構造測定

1.8 本論文の構成

本論文は全6章から構成されている。第1章では本研究の背景と目的を述べた。続く第2章では、伝導帯バンド構造を実測可能な新たな実験手法である ARLEIPS の装置開発について述べる。第3章では、初めての伝導帯バンド構造実測として、ペンタセン多結晶薄膜の ARLEIPS 測定結果を示し、その結果を基に、電子とフォノン(分子内振動)が結合した分子ポーラロン形成について議論する。第4章では、単結晶性ペンタセン薄膜の作製と表面ブリルアンゾーンの各方位に沿った、より高精度な伝導帯バンド構造の実測結果とその温度依存性について述べる。この結果を基にブリルアンゾーン端に現れるエネルギーギャップについて考察する。第5章では、ARLEIPS 装置の利点を生かし、試料損傷や帯電を抑制することで、ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯のバンド構造を正確に決定した。最後に、第6章で本研究の総括を行う。

1.9 参考文献

- [1] O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- [2] J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, and S. Ogawa, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102120 (2007).
- [3] K. Takimiya, K. Bulgarevich, M. Abbas, S. Horiuchi, T. Ogaki, K. Kawabata, and A. Ablat, *Adv. Mater.* **33**, (2021).
- [4] H. Minemawari, T. Yamada, H. Matsui, J. Y. Tsutsumi, S. Haas, R. Chiba, R. Kumai, and T. Hasegawa, *Nature* **475**, 364 (2011).
- [5] Z. Zhang, L. Jiang, C. Cheng, Y. Zhen, G. Zhao, H. Geng, Y. Yi, L. Li, H. Dong, Z. Shuai, and W. Hu, *Angew. Chemie* **128**, 5292 (2016).
- [6] M. Chu, J. X. Fan, S. Yang, D. Liu, C. F. Ng, H. Dong, A. M. Ren, and Q. Miao, *Adv.*

- Mater. **30**, 1803467 (2018).
- [7] J. H. Dou, Y. Q. Zheng, Z. F. Yao, T. Lei, X. Shen, X. Y. Luo, Z. A. Yu, S. D. Zhang, G. Han, Z. Wang, Y. Yi, J. Y. Wang, and J. Pei, *Adv. Mater.* **27**, 8051 (2015).
- [8] H. Li, B. C. K. Tee, J. J. Cha, Y. Cui, J. W. Chung, S. Y. Lee, and Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2760 (2012).
- [9] T. He, M. Stolte, and F. Würthner, *Adv. Mater.* **25**, 6951 (2013).
- [10] Y. Krupskaya, M. Gibertini, N. Marzari, and A. F. Morpurgo, *Adv. Mater.* **27**, 2453 (2015).
- [11] K. Hannewald, V. M. Stojanović, J. M. T. Schellekens, P. A. Bobbert, G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **69**, 075211 (2004).
- [12] V. Coropceanu, M. Malagoli, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, T. G. Bill, and J. L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 275503 (2002).
- [13] F. Ortmann, F. Bechstedt, and K. Hannewald, *Phys. Rev. B* **79**, 235206 (2009).
- [14] S. Ciuchi and S. Fratini, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 166403 (2011).
- [15] S. Fratini, D. Mayou, and S. Ciuchi, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2292 (2016).
- [16] S. Fratini and S. Ciuchi, *Phys. Rev. Res.* **2**, 13001 (2020).
- [17] A. Troisi and G. Orlandi, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086601 (2006).
- [18] H. Ishii, J. I. Inoue, N. Kobayashi, and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **98**, 235422 (2018).
- [19] J. H. Fetherolf, D. Golež, and T. C. Berkelbach, *Phys. Rev. X* **10**, 021062 (2020).
- [20] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).
- [21] Y. Nakayama, S. Kera, and N. Ueno, *J. Mater. Chem. C* **8**, 9090 (2020).
- [22] S. Hasegawa, T. Mori, K. Imaeda, S. Tanaka, Y. Yamashita, H. Inokuchi, H. Fujimoto, K. Seki, and N. Ueno, *J. Chem. Phys.* **100**, 6969 (1994).
- [23] H. Kakuta, T. Hirahara, I. Matsuda, T. Nagao, S. Hasegawa, N. Ueno, and K. Sakamoto, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 247601 (2007).
- [24] S. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, and H. Ishii, *Phys. Rev. Lett.* **104**, (2010).
- [25] R. C. Hatch, D. L. Huber, and H. Höchst, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 047601 (2010).
- [26] F. Bussolotti, J. Yang, T. Yamaguchi, K. Yonezawa, K. Sato, M. Matsunami, K. Tanaka, Y. Nakayama, H. Ishii, N. Ueno, and S. Kera, *Nat. Commun.* **8**, 173 (2017).

- [27] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539–540**, 180 (2012).
- [28] H. Yoshida, *Anal. Bioanal. Chem.* **406**, 2231 (2014).
- [29] H. Yoshida, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **204**, 116 (2015).
- [30] Y. Kashimoto, K. Yonezawa, M. Meissner, M. Gruenewald, T. Ueba, S. Kera, R. Forker, T. Fritz, and H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C* **122**, 12090 (2018).
- [31] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [32] R. Yang, L. Zhang, Y. Cao, Y. Miao, Y. Ke, Y. Wei, Q. Guo, Y. Wang, Z. Rong, N. Wang, R. Li, J. Wang, W. Huang, and F. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **111**, (2017).
- [33] S. De Wolf, J. Holovsky, S. J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Yum, and C. Ballif, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1035 (2014).
- [34] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature* **501**, 395 (2013).
- [35] Z. Chen, B. Turedi, A. Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. Alsaggaf, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, *ACS Energy Lett.* **4**, 1258 (2019).
- [36] T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, and D. Cahen, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 1 (2016).
- [37] P. Schulz, D. Cahen, and A. Kahn, *Chem. Rev.* **119**, 3349 (2019).
- [38] K. Miyata and X. Y. Zhu, *Nat. Mater.* **17**, 379 (2018).
- [39] S. D. Stranks and P. Plochocka, *Nat. Mater.* **17**, 381 (2018).

第2章 角度分解低エネルギー逆光電子分光装置

2.1 背景

エネルギーと運動量の関係(エネルギーバンド構造)は、結晶性材料の電子のおよび光学的特性を理解する上で、決定的な役割を果たす。価電子帯(占有エネルギー準位、HOMO 準位)は、角度分解光電子分光法(AR-PES)によって調査されている [1]。伝導帯(非占有準位、LUMO 準位)は、角度分解逆光電子分光法(AR-IPES)によって調べることができる [2-4]。AR-IPES は、AR-PES の逆過程とみなすことができる。逆光電子分光法では、運動エネルギーを持つ自由電子を試料に照射し、非占有状態への放射遷移によって放出される $h\nu$ の光を検出する。下記のエネルギー保存則から、

$$E_b = h\nu - E_k \quad (2-1)$$

束縛エネルギー E_b が決定される。 E_k または $h\nu$ のいずれかを走査することにより、 E_b の関数として光強度が得られる。運動量 k とエネルギー E_b の関係を実測するために、入射電子角度 θ を変化させて IPES スペクトルを測定する。試料表面に平行な電子運動量の保存則から、

$$k_{\parallel} = \frac{\sqrt{2m_0 E_k}}{\hbar} \sin \theta \quad (2-2)$$

表面に平行な運動量 k_{\parallel} が得られる。ここで、 m_0 は電子質量、 \hbar は換算プランク定数である。AR-PES は価電子帯のエネルギーを放出光電子角度の関数として調べるのに対し、AR-IPES は伝導帯エネルギーを入射電子角度の関数として実測する。AR-IPES では終状態が電子を過剰に持った状態(アニオン)であり、AR-PES での終状態は正孔が過剰な状態(カチオン)であることには注意すべきである。

従来の AR-IPES は、金属や無機半導体に適用され、エネルギーと運動量の関係を明らかにしてきた。しかし、有機半導体のような分子系や金属表面上の吸着分子のエネルギーバンド構造を調べることは困難である。これは、(1)電子線照射による試料損傷と(2)エネルギー分解能の低さがその原因である。IPES の難しさは基本的に、信号強度の低さからきている。IPES の断面積は、紫外領域の PES よりも 5 桁小さい [5]。十分な信号強度を得るには、1 μA 以上の非常に強い電子線を数十分から数時間、試料表面に照射する必要があり、その微弱信号は、IPES 用に設計された高感度光検出器を用いて検

出される。このような強い電子線照射は、分子性試料に深刻な損傷をもたらす [6,7]。AR-IPES では、異なる入射角で測定した 10 本以上の IPES スペクトルが必要であり、10 時間を超える測定時間を要する。光検出に関しては、バンドパス検出器(ガス充填ガイガーミュラー管 [8–18]、もしくはアルカリ土類金属板のハロゲン化物を用いたアルカリハロゲン化増感電子増倍管 [19–23])、または真空紫外凹面回折格子 [24–32]、レンズの色収差 [33]、プリズムを用いた分光計 [34]が用いられている。これらの光検出器の分解能は、いくつかの例外を除いて [17,18]、十分な信号強度を得るために 0.5 eV に制限されている。有機半導体の伝導帯を明らかにするには、エネルギー分解能を有機半導体のバンド幅よりも小さくする必要がある。価電子帯のバンド幅は数 100 meV であるため [35]、伝導帯のバンド幅も同程度であると予想される。その場合、有機半導体の伝導帯を実測するには、少なくとも 0.3 eV のエネルギー分解能が必要となる。

2012 年、吉田が低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)を開発した [36–38]。 E_k の範囲を有機材料の損傷閾値である約 5 eV [39,40]よりも低くすることで、有機試料の損傷がほとんど抑制された。 E_k が減少すると、放出される光のエネルギーも減少する。有機半導体の電子親和力は、ほとんど 2~5 eV の範囲である [38,41]。放出される光は、紫外もしくは可視域となる(式(2-1))。このエネルギー範囲では、高感度光電子増倍管 [36]や高分解能分光計 [42]と組み合わせて、多層膜バンドパスフィルタを光検出に使うことができ、0.25 eV のエネルギー分解能が得られる。このエネルギー分解能は、従来の IPES のエネルギー分解能よりも 2 倍よい値である。これまでの IPES の 2 つの課題を解決することで、有機半導体の伝導帯を PES による価電子帯測定と同等の精度で実測することができる。

LEIPS はさまざまな有機材料に適用され、電子親和力を測定することに成功しているが、LEIPS を用いた角度分解測定は容易ではない。低エネルギー電子(E_k が 5 eV 未満)は、空間電荷により、空間的およびエネルギー的に容易に広がる。さらに、低エネルギー電子は、真空槽内の電場や磁場に特に敏感である。これまでの LEIPS では、図 2-1a に示すように、10 eV または 20 eV の初期 E_k を持つ電子は、バイアス電圧によって試料の直前で減速されていた [36,38,43]。しかし、電子入射角が表面法線から傾いている場合、試料バイアスから生じた電場によって、電子線は曲げられる。角度分解測定では、バイアス電圧を試料に印加することができない。そのため、バイアス電圧を用いずに電子を制御するための新たな電子源を開発する必要がある。

本研究では、角度分解 LEIPS(AR-LEIPS)装置について述べる。初めに、装置の概要を示す。その次に、低エネルギー電子源の設計指針と構造について述べる。最後に、高配向熱分解グラファイト(HOPG)の鏡像準位の測定により、AR-LEIPS の性能を評価する。特に、低エネルギー領域での性能に焦点を当てる。

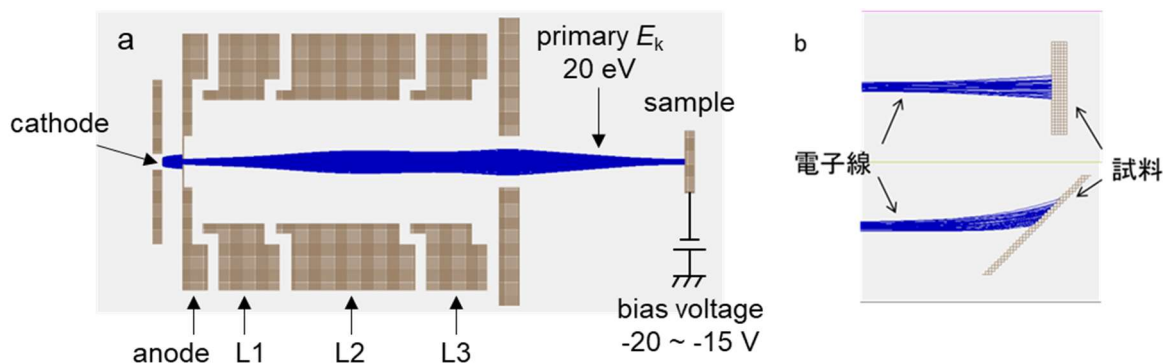


図 2-1 従来の LEIPS 装置で用いられてきた電子源

a は、20 eV の運動エネルギー E_k の電子ビームを生成する Erdman-zipf 型電子源である。 E_k が 5 eV 未満になるように試料にバイアス電圧を印加して電子を減速させる。**b** は、最終的な E_k が 3 eV(電子の初期運動エネルギー 20 eV、バイアス電圧-17 V)で $\theta=0^\circ$ および $\theta=45^\circ$ の場合の電子軌道である。軌道は、SIMION8.1 でシミュレーションを行った。

2.2 装置の概要

図 2-2 に AR-LEIPS 装置の概略を示す。電子源からの電子線は、試料表面に試料表面に照射される。試料を回転させることで、電子の入射角 θ を変えることができる。放出された光は、焦点距離 f_1 (50 mm) と f_2 (800 mm) を持つ回転楕円鏡により、光検出器に集光される。試料は f_1 に配置され、光検出器は f_2 に配置される。回転楕円鏡の直径は 138 mm であり、集光における立体角は、2.60 sr となる。光検出器は、バンドパスフィルタ (Semrock 社製) と光電子増倍管(浜松ホトニクス、R585s) で構成される。本研究で用いたバンドパスフィルタの中心波長(中心エネルギー)は、257 nm(4.83 eV)、335 nm(3.71 eV)、434 nm(2.86 eV) だった。真空槽内は、ターボ分子ポンプと NEG ポンプを用いて 10^{-8} Pa 台まで排気した。

低エネルギーの電子線は、電場と磁場の影響を敏感に受ける。真空槽をパーマロイで

作製し、さらに厚さ 1 mm のパーマロイプレートで覆うことで、外部磁場(主に $50 \mu\text{T}$ 程度の地磁気)を遮蔽した。真空槽の中心での磁場を、 $0.34 \mu\text{T}$ 未満まで低減させた。サンプルホルダ、電子源、ミラーホルダは、無酸素銅やモリブデンなどの非磁性材料を用いて作製した。真空槽内の電場は、ベリリウム銅メッシュを試料の前後に配置することで遮蔽した。ビューポートのガラス表面も、同様に金属メッシュで覆った。また、電場を均一化するために、電子源、メッシュ、サンプルホルダ、マニピュレータなどの表面にコロイダルカーボンを塗布した。帯電により電場を生じる可能性がある絶縁体と電気配線は、電子ビームから隠すように設計した。さらに、電子線を乱さないように、電子線を中心に軸対称な装置を設計した。そのため、これまでの LEIPS 装置で用いてきた光学レンズ [44]の代わりに、回転楕円鏡を集光に用いた。(より詳細な装置概要を Appendix に示す)

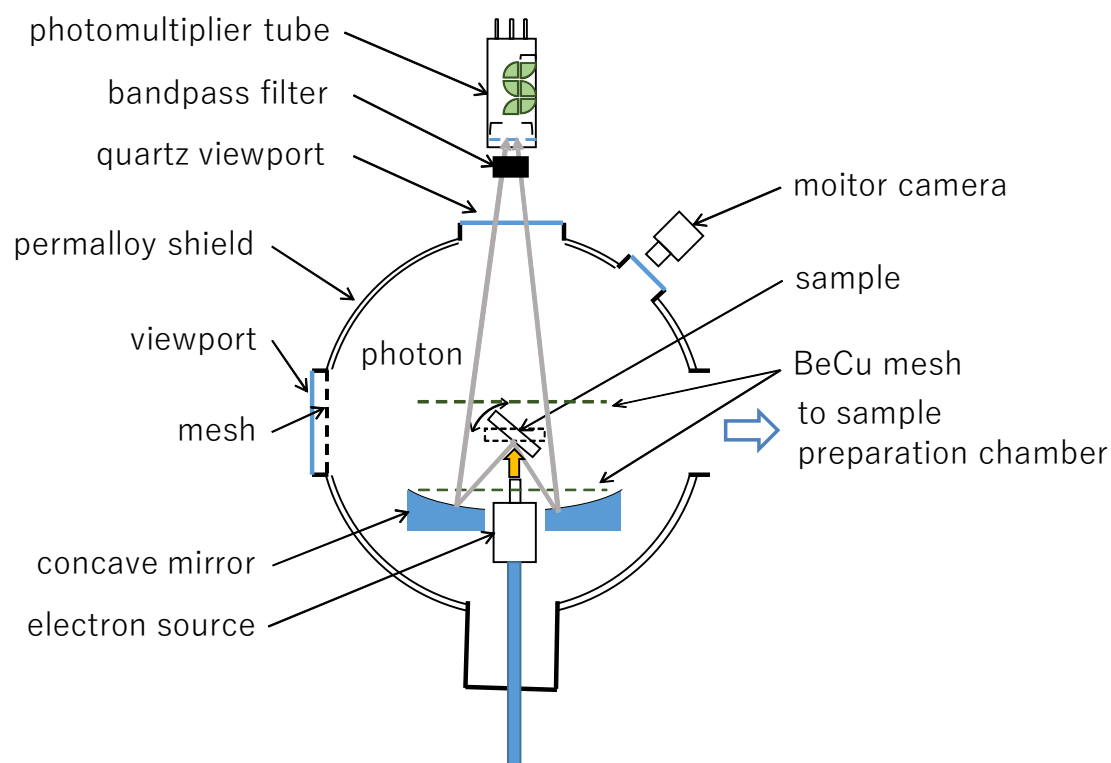


図 2-2 角度分解 LEIPS 装置の概略図

2.3 電子源

バイアス電圧の印可なしで LEIPS スペクトルを測定するために、十分な電流を維持したまま $E_k = 2 \text{ eV}$ までの電子線を生成できる電子源を開発した。IPES や LEIPS では、パービアンスの高さから、BaO カソードを備えた Erdman-Zipf 型 [45] と Stoffel-Johnson 型 [46] の電子銃が広く用いられてきた。陰極と第一電極間のエネルギー差 $e(V_1 - V_0)$ によって、電子はカソードから引き出され、その後、静電レンズによって収束される。Erdman-Zipf 型電子銃では、平面カソードの場合 $0.6 E_k$ に相当する $e(V_1 - V_0)$ が、Stoffel-Johnson 型では、 $6 E_k$ に相当する $e(V_1 - V_0)$ が推奨される。より低いエネルギー E_k では、 $e(V_1 - V_0)$ が大きいために、Stoffel-Johnson 型電子銃の方がより効率的にカソードから電子を引き出すことができる [4]。例えば、 $E_k = 5 \text{ eV}$ が必要な場合、Erdman-Zipf 型では $e(V_1 - V_0) = 3 \text{ eV}$ 、Stoffel-Johnson 型では $e(V_1 - V_0) = 30 \text{ eV}$ である。BaO カソードと直径 0.5 mm の開口部を用いてテストを行ったところ、LEIPS に必要な電流を引き出すには 10 eV の $e(V_1 - V_0)$ で十分であることが分かった。これは、Stoffel-Johnson 型電子銃では $E_k = 1.7 \text{ eV}$ で足りることを示している。しかし、電流は空間電荷制限により、 $(V_1 - V_0)^{3/2}$ に比例するため [47]、 $0 \sim 5 \text{ eV}$ の LEIPS 測定のエネルギー範囲では、 E_k に大きく依存する。そのため、LEIPS 測定では、 $e(V_1 - V_0)$ を一定に保つ必要があることが分かった。

上記の考察から、定数 $e(V_1 - V_0)$ を 10 eV 以下にし、電子線を収束させるための静電レンズを設計した。Erdman-Zipf 型(アインツェルレンズ、単電位レンズ)と Stoffel-Johnson 型(減速レンズ)で用いられてきた 3 枚構成の静電レンズに代えて、4 枚構成の減速レンズを採用することで自由度を高めた。電極に印加する電圧は、荷電粒子の軌道計算ソフト(SIMION 8.1)を用いた電子線追跡シミュレーションに基づいて決定した。その結果を図 2-3 に示す。

このシミュレーションに基づいて、電子銃を構築した。我々は、BaO カソード(Kimball Physics 社製、ES-015)を使用し、 0.5 mm の開口部を持つアノード電極を、BaO カソードから 1.8 mm 下流に配置した。穴の直径 12 mm 、長さ 4 mm (L1, L4)、 6 mm (L2, L3)の 4 つのレンズ電極は、無酸素銅で作製し、ルビーボールを用いて 1 mm 間隔で配置した。真空中で徹底的にベーク処理を行った後、電子銃の出口から 10 mm 下流に高配向性熱分解グラファイト(HOPG)試料を配置し、電流計(Keithley 社製、Model 6487 Picoammeter/Voltage Source)を用いて、試料電流 I_{target} を測定することにより、電子銃の性

能評価を行った。電源(菊水電子工業社製、PMX-A Series, PMC series)は、電圧出力モジュール(NI-9263)と LabView プログラムにより開発したソフトウェアを備えた PC によって制御した。印加電圧は、試料の仕事関数を考慮して、図 2-3b に示す関係に基づいて決定した。

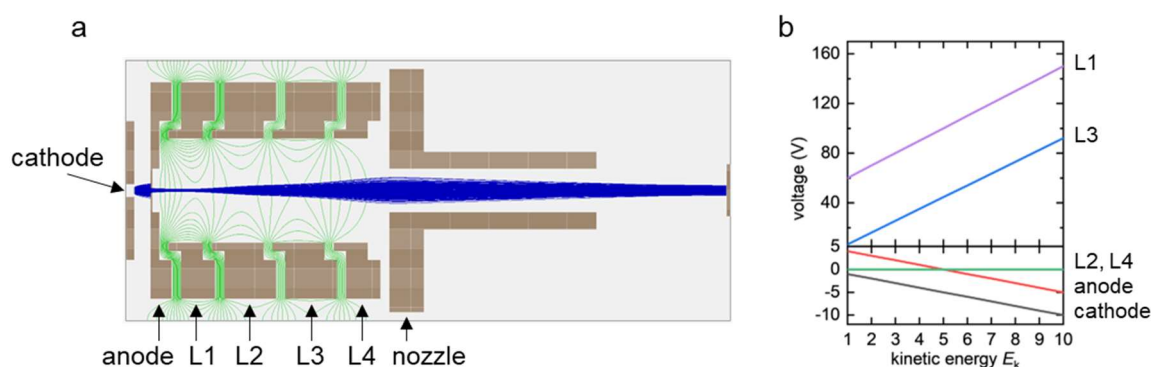


図 2-3 本研究で開発された電子源

a は、SIMION 8.1 による電子線追跡の結果である。電極、等電位線(緑線)、および電子軌道(青線)を示す。**b** は、 $e(V_i - V_c)$ を 5 eV に固定したときの、電子の運動エネルギー E_k に対する電極への印可電圧である。

図 2-4a は、カソード電圧 V_c の関数として測定された I_{target} を示し、他の電極(anode、L1-L4 まで)に印加される電圧は図 2-3b に示すように掃引される。 $(V_i - V_c)$ が 4.8 V の場合、測定した V_c 範囲全体で $0.2 \mu\text{A}$ の I_{target} が得られた(図 2-4c)。 V_c に対する I_{target} の一次微分から電子線のエネルギー分布を評価できる(図 2-4b)。 V_{bias} の増加に伴い、一次微分のピークが徐々に高エネルギー側にシフトした。半値幅(FWHM)は、約 0.2 eV だった。試料電流 I_{target} とピークエネルギーは、図 2-4c, d にそれぞれまとめている。 I_{target} は、 V_c (または E_k) の範囲全体で一定であり、 E_k を 0~10 eV の範囲でスキャンする AR-LEIPS 測定において、安定した動作を保証する。ピークエネルギーは、2 eV 以下まで V_c に対して傾き 1 で線形に変化する。BaO カソード(約 2.5 eV)と HOPG 試料(約 4.5 eV)間で、仕事関数が異なるため、ピークエネルギーは V_c よりも約 2 eV 高いことには注意すべきである。

I_{target} は、引き出し電圧($V_i - V_c$)を変えることで調整できる。例えば、図 2-4c に示すように、 I_{target} は 9.5 V で $0.9 \mu\text{A}$ 、4.8 V で $0.03 \mu\text{A}$ である。図 2-4d に示すように、 I_{target} が $0.9 \mu\text{A}$ の場合、ピークエネルギーは $V_{\text{bias}} = -3 \text{ eV}$ 以下では線形から外れる。これは、空

間電荷効果を示している可能性がある。逆に、 $0.03 \mu\text{A}$ と $0.9 \mu\text{A}$ の曲線の類似性は、この I_{target} 範囲では空間電荷効果が無視できることを示している。エネルギー E_k が 2 eV から 10 eV の範囲で、電流 I_{target} が $0.2 \mu\text{A}$ 以下では、よく特徴付けられた電子線が得られていると結論付けた。

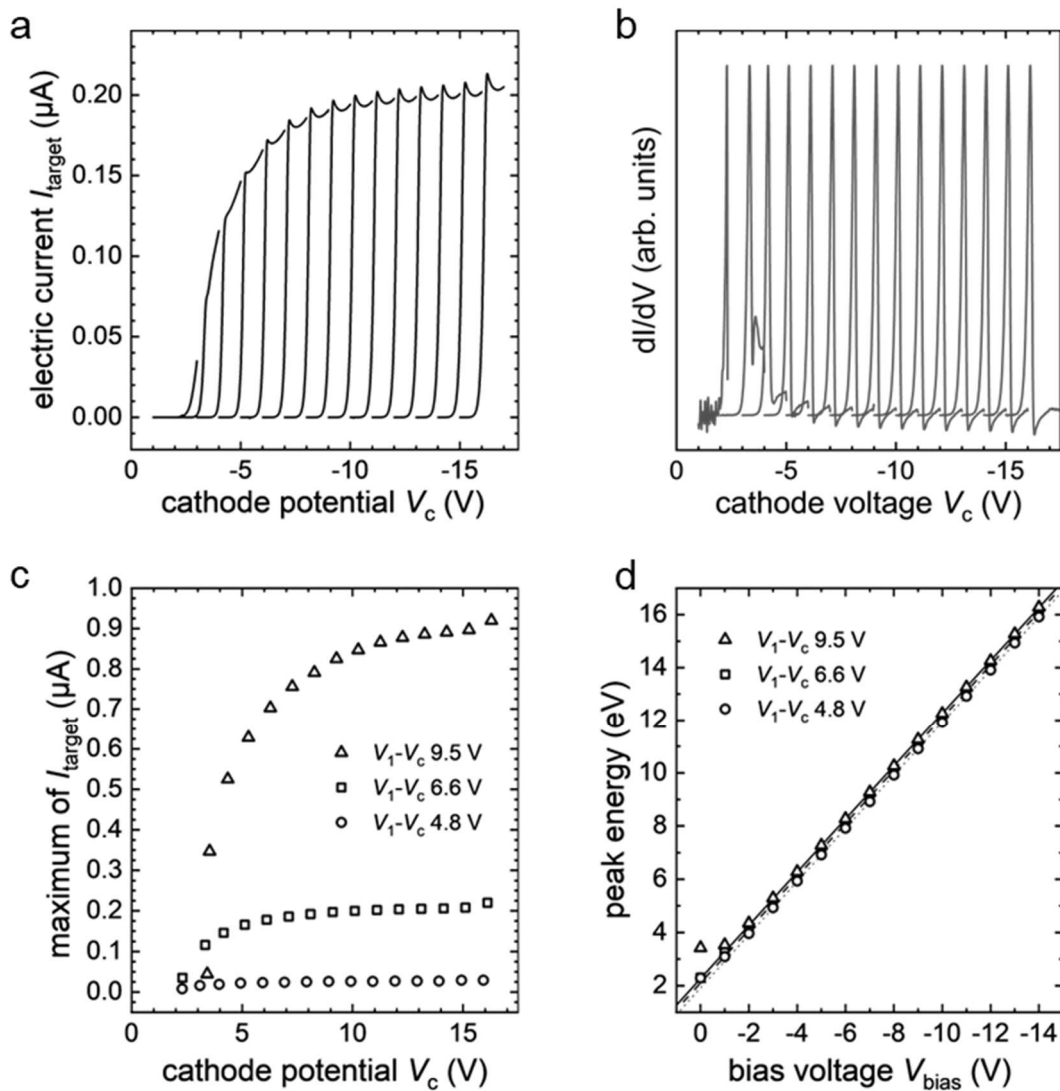


図 2-4 電子源の性能評価

a は一定のバイアス電圧 V_{bias} を $0 \sim 14 \text{ V}$ まで変化させたときの、カソード電圧 V_c の関数として測定された試料電流 I_{target} である。**b** は、**a** の 1 次微分スペクトルである。

c は、各バイアス電圧 V_{bias} を印加した際の、 V_c に対する I_{target} の最大値である。四角の点が 6.6 V のとき、丸の点が 4.8 V のとき、三角の点が 9.5 V のときを示す。**d** は、各 V_{bias} に対する基板電流 I_{target} の一次微分のピークエネルギーである。

2.4 AR-LEIPS 装置の性能

上記で開発した電子源を備えた図2-2に示す装置を用いて、AR-LEIPS測定を試みた。測定対象としては、HOPGの鏡像準位を選んだ。その理由は、この準位が真空準位から約1 eV下に位置するエネルギー幅の狭い準位であり、表面に沿って自由電子的な分散を示すためである。 E - $k_{||}$ 分散関係は下記のように表される。

$$E_b = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m^*} + (\text{constant}) \quad (2-3)$$

ここで、 m^* は有効質量であり、AR-IPESでは $1.2m_0$ - $1.3m_0$ [48-50]、二光子光電子分光法では 0.99 ± 0.01 [51]という値が報告されている。AR-LEIPS測定時の E_k の下限を評価するために、異なる光検出エネルギー $h\nu$ での E - $k_{||}$ 分散関係を系統的に調査した。

HOPGは大気中で劈開し、測定前に真空中で 600°C 、30分間アニール処理をした。図2-5aは、 4.83 eV の $h\nu$ で測定されたAR-LEIPSスペクトルを示す。 $\theta = 0^\circ$ で、 $E_k = 3.88\text{ eV}$ で観測されたピークは、 θ の増加に伴い、より高い E_k に向かってシフトした。 θ を減少させると、 $\theta = 0^\circ$ に対して対称的にピークエネルギーが増加した。図2-5bでは、式(2-2)に従って変換した $k_{||}$ に対するピークエネルギーのプロットを示している。 E - $k_{||}$ 分散は、 m^* が $1.20m_0$ の放物線によく表され、 $E_k = 3.88\text{ eV}$ 以上では、 $\theta = -32.5^\circ$ から 27.5° の範囲でAR-LEIPS測定可能であることを確認した。AR-LEIPSもLEIPSと同様、バンドパスフィルタを変えることで、鏡像準位のピークでの E_k を変化させることができる。図2-5bに示すように、 3.71 および 2.86 eV の $h\nu$ でもAR-LEIPSスペクトルを測定した。 E - $k_{||}$ 分散は、 $h\nu$ に依存しない。AR-LEIPSは、少なくとも $-6.2 - 5.1\text{ nm}^{-1}$ の $k_{||}$ 範囲で、 $E_k = 2.0\text{ eV}$ 以上で測定できると結論付けた。

最後に、装置のエネルギー分解能 ΔE_{total} と、電子線のエネルギー広がり ΔE_k と角度広がり $\Delta\theta$ を評価した。一般に、LEIPS(およびIPES)の ΔE_{total} は、光検出器のエネルギー分解能 ΔE_{photon} と ΔE_k の畳み込みとなる。 ΔE_k は主に、約 $2k_B T$ の熱広がりによって決定される。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T はカソードの絶対温度である。BaOカソードの場合、 T は通常 1150 K であり、 ΔE_k は 0.2 eV である。観測されたピーク幅が鏡像準位固有のエネルギー幅よりも十分に大きい場合、 $k_{||} = 0$ での鏡像準位のピーク幅は、 ΔE_k と ΔE_{photon} によって決定されると仮定することができる。つまり、 $(\Delta E_k^2 + \Delta E_{\text{photon}}^2)^{1/2}$ で観測されたピーク幅が表される。 $k_{||}$ が大きいときは、式(2-3)の関係を通じて波数の広がり Δ

k_{\parallel} によって、さらにそのピーク幅が広がる。ここで、 Δk_{\parallel} と $\Delta\theta$ は、式(2-2)によって関係づけられる。従って、ピーク幅の k_{\parallel} 依存性を解析することで、角度広がり $\Delta\theta$ を評価することができる。

ΔE_{total} は、 ΔE_k と ΔE_{photon} 、および Δk_{\parallel} の畳み込みとなり、下記のように表される。

$$\Delta E_{\text{total}}^2 = \Delta E_k^2 + \Delta E_{\text{photon}}^2 + \left(\frac{\hbar^2 \Delta k_{\parallel}}{m^*} k_{\parallel} \right)^2 \quad (2-4)$$

図 2-5c に示すように、 k_{\parallel}^2 に対して $\Delta E_{\text{total}}^2$ をプロットすれば、傾きから Δk_{\parallel} が、切片から $\Delta E_k^2 + \Delta E_{\text{photon}}^2$ がそれぞれ得られる。各バンドパスフィルタの ΔE_{photon} は、UV-vis 測定から個別に決定しているため、 ΔE_k が計算できる。一方、 $\Delta\theta$ は式(2-2)を用いて計算することができる。得られたエネルギー分解能と角度分解能を表 2-1 にまとめた。得られた約 0.2 eV の電子線のエネルギー広がり ΔE_k は、 $T = 1150$ K での $2k_B T$ から見積もった値と良い一致を示した。装置のエネルギー分解能 ΔE_{total} は、バンドパスフィルタの ΔE_{photon} に応じて、0.2-0.3 eV だった。これは、先行研究と同様の値である。角度広がり $\Delta\theta$ は、 E_k に依存し、 $E_k = 2\sim 3$ eV で約 7° 、より高いエネルギー $E_k = 4$ eV では約 5° であった。Donath らは、Cu(111) のショックレー表面準位を解析することで、電子銃の角度広がりを調査し、5 eV 程度の E_k では $3.9 \pm 0.5^\circ$ と報告している [52]。電子線がより低い E_k で広がっていることを考えると、本電子源の電子銃の性能は妥当である。

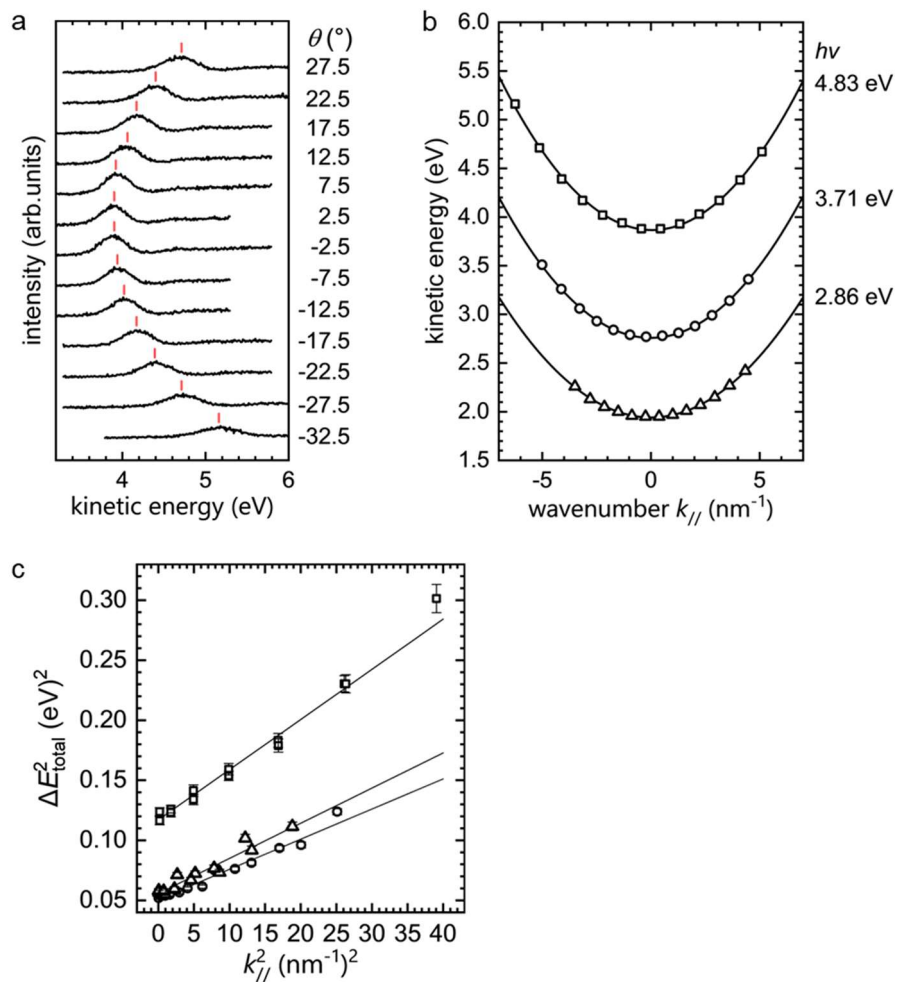


図 2-5 HOPG の鏡像準位の AR-LEIPS 測定結果

a は、光検出エネルギー $h\nu = 4.83$ eV で測定した AR-LEIPS スペクトルである。**b** は、異なる光検出エネルギーで測定した E - $k_{||}$ 分散関係である。**c** は、式(2-4)の関係から、エネルギー広がり ΔE_k と角度広がり $\Delta\theta$ を評価するためにプロットした、ピーク幅と波数の関係である。

表 2-1 異なる光検出エネルギーで測定された HOPG の鏡像準位から得た各パラメータ

photon detection (eV)		energy spread (eV)		angular spread	
$h\nu$	ΔE_{photon}	$(\Delta E_k^2 + \Delta E_{\text{photon}}^2)^{1/2}$	ΔE_k	$\Delta k \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\theta \text{ (deg)}$
2.86	0.104	0.236 ± 0.003	0.212 ± 0.003	1.07 ± 0.05	8.6 ± 0.4
3.71	0.087	0.225 ± 0.002	0.207 ± 0.002	0.85 ± 0.02	5.7 ± 0.1
4.83	0.282	0.342 ± 0.003	0.193 ± 0.005	1.02 ± 0.02	5.8 ± 0.1

2.5 結論

有機半導体の伝導帯実測を目指して、角度分解低エネルギー逆光電子分光装置を開発した。主な課題は、試料バイアス電圧なしでの LEIPS 測定を可能にする低エネルギー電子線の生成であった。この目的のために、4つの減速レンズを備えた電子銃を開発した。低エネルギー電子は、真空槽内の電場や磁場に敏感であるため、さらに、それらの遮蔽を注意深く行った。その後、HOPG の鏡像準位の測定から性能を評価した。光検出エネルギーを変えることで、AR-LEIPS 測定が少なくとも、2 eV から 5 eV までの E_k 範囲、約 30° (約 6 nm^{-1}) までの角度(波数)範囲で可能であることを確認した。 E_k が低いため、 k_{\parallel} の測定範囲は限られているが、ほとんどの有機半導体の第一ブリルアンゾーンをカバーするには十分である。装置のエネルギー分解能は、0.2-0.3 eV(バンドパスフィルタに依存)で、電子線の角度広がりには 8.6° 以下であった。

2.6 参考文献

- [1] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*, 3rd ed. (Springer, Berlin, 2013).
- [2] V. Dose, *Surf. Sci. Rep.* **5**, 337 (1985).
- [3] N. V. Smith, *Rep. Prog. Phys.* **51**, 1227 (1988).
- [4] P. D. Johnson and S. L. Hulbert, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 2277 (1990).
- [5] J. B. Pendry, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1356 (1980).
- [6] K. Tsutsumi, H. Yoshida, and N. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 367 (2002).
- [7] Z. Li, S. Sun, X. Li, and R. Schlaf, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 021606 (2014).
- [8] V. Dose, *Appl. Phys.* **14**, 117 (1977).
- [9] G. Denninger, V. Dose, and H. Scheidt, *Appl. Phys.* **18**, 375 (1979).
- [10] M. Maniraj, B. N. R. Sekhar, and S. R. Barman, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 046107 (2012).
- [11] V. Dose, *Prog. Surf. Sci.* **13**, 225 (1983).
- [12] D. Funnemann and H. Merz, *J. Phys. E.* **19**, 554 (1986).
- [13] J. A. Lipton-Duffin, A. G. Mark, and A. B. McLean, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3149 (2002).
- [14] J. A. Lipton-Duffin, A. G. Mark, G. K. Mullins, G. E. Contant, and A. B. McLean, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 445 (2004).
- [15] S. Banik, A. K. Shukla, and S. R. Barman, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 066102 (2005).
- [16] R. Stiepel, R. Ostendorf, C. Benesch, and H. Zacharias, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 063109 (2005).
- [17] M. Budke, V. Renken, H. Liebl, G. Rangelov, and M. Donath, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 83903 (2007).
- [18] M. Maniraj, S. W. D'Souza, J. Nayak, A. Rai, S. Singh, B. N. R. Sekhar, and S. R. Barman, *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 93901 (2011).
- [19] N. Babbe, W. Drube, I. Schafer, and M. Skibowski, *J. Phys. E.* **18**, 158 (1985).
- [20] W. Sheils, R. C. G. Leckey, and J. D. Riley, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 1194 (1993).
- [21] K. Yokoyama, K. Nishihara, K. Mimura, Y. Hari, M. Taniguchi, Y. Ueda, and M. Fujisawa, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 87 (1993).
- [22] H. Namatame, M. Tamura, M. Nakatake, H. Sato, Y. Ueda, M. Taniguchi, and M.

- Fujisawa, J. *Electron Spectros. Relat. Phenom.* **80**, 393 (1996).
- [23] F. Schedin, G. Thornton, and R. I. G. Uhrberg, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 41 (1997).
- [24] G. Chauvet and R. Baptist, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **24**, 255 (1981).
- [25] T. Fauster, F. J. Himpsel, J. J. Donelon, and A. Marx, *Rev. Sci. Instrum.* **54**, 68 (1983).
- [26] T. Fauster, D. Straub, J. J. Donelon, D. Grimm, A. Marx, and F. J. Himpsel, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1212 (1985).
- [27] P. T. Andrews, *Vacuum* **38**, 257 (1988).
- [28] M. Sancrotti, L. Braicovich, C. Chemelli, F. Ciccacci, E. Puppini, G. Trezzi, and E. Vescovo, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 639 (1991).
- [29] P. D. Johnson, S. L. Hulbert, R. F. Garrett, and M. R. Howells, *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 1324 (1986).
- [30] Y. Gao, M. Grioni, B. Smandek, and J. H. Weaver, *J. Phys. E.* **21**, 489 (1988).
- [31] T. E. Ollonqvist and I. J. Väyrynen, *Vacuum* **46**, 1177 (1995).
- [32] L. Kipp, M. Boehme, H. Carstensen, R. Claessen, and M. Skibowski, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 2144 (1997).
- [33] W. A. Royer and N. V. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 737 (1988).
- [34] M. Nakatake, Y. Okamura, S. Akiyama, H. Namatame, and M. Taniguchi, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **88–91**, 1027 (1998).
- [35] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).
- [36] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539–540**, 180 (2012).
- [37] H. Yoshida, *Anal. Bioanal. Chem.* **406**, 2231 (2014).
- [38] H. Yoshida, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **204**, 116 (2015).
- [39] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, *Science* **287**, 1658 (2000).
- [40] M. V. Muftakhov, R. V. Khatymov, and R. F. Tuktarov, *Tech. Phys.* **63**, 1854 (2018).
- [41] A. Kahn, N. Koch, and W. Gao, *J. Polym. Sci., B Polym. Phys.* **41**, 2529 (2003).
- [42] H. Yoshida, *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 103901 (2013).
- [43] S. Raj and D. D. Sarma, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 1020 (2004).
- [44] H. Yoshida, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 016101 (2014).
- [45] P. W. Erdman and E. C. Zipf, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 225 (1982).

- [46] N. G. Stoffel and P. D. Johnson, Nucl. Instrum. Methods A **234**, 230 (1985).
- [47] C. D. Child, Phys. Rev. (Series I) **32**, 492 (1911).
- [48] I. Schäfer, M. Schölter, and M. Skibowski, Phys. Rev. B **35**, 7663 (1987).
- [49] R. Claessen, H. Carstensen, and M. Skibowski, Phys. Rev. B **38**, 12582 (1988).
- [50] F. Maeda, T. Takahashi, H. Ohsawa, S. Suzuki, and H. Suematsu, Phys. Rev. B **37**, 4482 (1988).
- [51] K. Takahashi, J. Azuma, and M. Kamada, Phys. Rev. B **85**, (2012).
- [52] A. Zumbülte, A. B. Schmidt, and M. Donath, Rev. Sci. Instrum. **86**, 013908 (2015).

第3章 ペンタセン多結晶薄膜の伝導帯バンド構造測定と新たなポーラロンモデルの提案

3.1 背景

有機材料を用いた半導体デバイスは、軽量、印刷可能、フレキシブルなどのユニークな物性を示す。これらの特性は、有機半導体がファンデルワールス力などの弱い分子間相互作用で結合した分子で構成されていることに起因する。このような弱い分子間相互作用は、ユニークな電荷輸送機構をもたらす。一般に有機半導体では、局在キャリアが分子間をホッピングしてインコヒーレントに移動する。一方で、キャリア移動度が $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を超える有機半導体では、バンドライクな輸送を示すことが、移動度の温度依存 [1]、ホール効果 [2-4]、電子スピン共鳴 [3,5]、紫外光電子分光法(UPS) [6] などから分かっている。しかしながら、有機半導体の電荷輸送機構では、電子-フォノン相互作用(この用語は、正孔-フォノン相互作用と電子-フォノン相互作用の両方の意味を含む)が中心的な役割を果たしているため、Si、Ge、GaAs などの従来の半導体で発展してきた標準的なバンドモデルでは有機半導体の電荷輸送を十分に説明できない [7-14]。

有機半導体における電子-フォノン相互作用の電荷輸送への影響は、2つの観点から議論されている。一つは、ダイナミックディスオーダーと呼ばれる分子間振動による分子間の電子的な結合(移動積分)の変調である [15]。もう一つは、電荷が存在するオンサイトの分子や格子の変形による電荷キャリアの安定化である [16,17]。電荷がこのような分子や格子の変形を纏った準粒子をポーラロンと呼ぶ。有機半導体では、移動積分のエネルギー、分子内振動のエネルギー、電子-振動(フォノン)相互作用のエネルギーは、いずれも $\sim 100 \text{ meV}$ と互いに競合している。これらの重要なパラメータに微妙な変化があると、物性の外観が劇的に変化する。さらに、これらのエネルギーパラメータの大きさが似通っているため、理論的な解析が困難となる。それゆえに、高移動度有機半導体におけるポーラロンについては、これまで活発な議論がなされてきた [12,18]。ポーラロン形成の実験的実証が切望されている。

実験的には、ポーラロン形成はバンド幅狭小化として測定される [17]。角度分解紫外光電子分光法(ARUPS)で実測される最高占有分子軌道(HOMO)由来の占有バンド

(HOMO バンド)のバンド幅の温度依存性 [19–21]は、ポーラロン形成の証拠となるはずである。しかし、HOMO バンド幅は結晶の熱膨張からも影響を受けるため [22]、HOMO バンド幅の温度依存性に基づいてポーラロン形成を実証する試み [20]は、失敗に終わった。このように、ポーラロン形成は実験的に証明されたことはない。

正孔(HOMO)と電子(非占有分子軌道(LUMO))では、電子-フォノン結合定数が異なるため [23]、HOMO と LUMO のバンド幅の異なる挙動がポーラロン形成の証拠になると予想される。HOMO バンド構造は、1990 年代からエネルギー依存 UPS や ARUPS を用いて調べられているが [6]、LUMO 由来の非占有バンド(LUMO バンド)構造はこれまで実測されたことがない。非占有状態は逆光電子分光法(IPES)で実測することができる。運動量分解をしない、有機物質の LUMO エネルギーは、30 年以上前からいくつかのグループによって IPES で測定されてきた [24–29]。LUMO(伝導帯)バンド構造を実測するためには、一連の IPES スペクトルを電子の入射角の関数として測定する。この実験方法は、角度分解逆光電子分光法(ARIPES)と呼ばれている [30]。しかし、有機半導体では、電子線照射による試料の損傷が深刻なため、角度分解を行わない IPES 測定でさえも非常に困難であった。有機半導体の ARIPES 測定は、電子入射角を変えて数~数十個の IPES スペクトルを測定する必要があるため、事実上不可能である。そのような状況で、2012 年に我々は試料にダメージを与えることなく有機材料の非占有準位を調べる低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)が開発された [31,32]。それ以来、我々は、LEIPS による角度分解測定を実現するための努力を続け、角度分解 LEIPS(AR-LEIPS)の開発に成功した。

本稿では、AR-LEIPS を用いた有機半導体の LUMO バンド構造について報告する。本研究では、ペンタセンの薄膜相 [33]を試料として選択した。ペンタセンは、典型的な高移動度有機半導体である。ペンタセンの薄膜相は、有機薄膜トランジスタの活性層として広く研究されている。さらに、ペンタセンの HOMO と LUMO はともに π 軌道で構成されており、空間的な広がりも似ているため、HOMO と LUMO のバンド構造も似ている [34]。このように、ペンタセンはポーラロン形成を HOMO と LUMO の違い/類似性という観点から議論するのに最適な系である。我々は、実測された LUMO バンド幅が HOMO バンド幅に比べて著しく狭くなっていることを見出した。観測された HOMO と LUMO のバンド幅を再現するために、我々は、部分ポーラロンモデルを提案する。このモデルは、電子と低周波分子内振動モードとの間の結合の説明となる。

3.2 実験方法

ペンタセンは、Sigma-Aldrich から購入し、昇華精製を 4 回繰り返して精製した。基板には、自然酸化したシリコンウェハー(SiO_2)と Cu(110)単結晶を用いた。 SiO_2 はアセトンとイソプロパノールで超音波洗浄後、30 分間の紫外線照射-オゾン処理を行った。Cu(110)の清浄面は、アルゴンイオンスパッタリングとアニールのサイクルを繰り返すことで得た。その後、ペンタセンを室温の基板上に真空蒸着した。蒸着速度と膜厚は、水晶振動子によって確認した。蒸着中の真空度は、 4.3×10^{-8} Pa 未満だった。AR-LEIPS、LEIPS および UPS 測定は、試料を大気にさらすことなく(in-situ 測定)、室温、 4×10^{-8} Pa 未満の真空度で行った。温度依存実験では、試料を液体窒素で冷却した。

AR-LEIPS 測定では、試料から放出された光を、凹面鏡により反射させ、光検出器に集光した。光検出器は、バンドパスフィルター(Semrock)と光電子増倍管(浜松ホトニクス、R821)で構成されている。光検出の中心エネルギーは 4.825 eV であり、バンド幅は 0.282 eV だった。多結晶銀表面のフェルミエッジの幅から全体のエネルギー分解能は 0.37 eV だった。角度分解測定では、試料を回転させることにより、電子の入射角度を 0° から 25° まで変化させた。各 AR-LEIPS スペクトルで、積算に約 4 時間かかったため、AR-LEIPS スペクトル全体の測定には 24 時間かかった。一方、試料損傷によるスペクトルの変化は、識別可能な範囲では見られなかった。試料電流は、350 nA だった。試料電流は、試料に -5 V のバイアス電圧を印加下で、電子の運動エネルギーの関数として測定し、低エネルギー電子透過スペクトルとして示した。Savitzky-Golay 法を用いて、生スペクトルを平滑化し、2 次微分を計算した。Savitzky-Golay 法では、15-50 ポイントのデータ点を 2 次多項式により最小二乗近似することで平滑化を行った。

3.3 伝導帯(LUMO)バンド構造の実測

図 3-1a は、 SiO_2/Si 上の膜厚 20 nm のペンタセン薄膜の電子入射角 $\theta=0^\circ$ から 25° で測定した ARLEIPS スペクトルである。 $\theta=0^\circ$ (I 点に対応)でのスペクトルは、3.10 eV にピークを持ち、2.66 eV に肩構造を持つ。これは、図 3-1b のスペクトルの負の二次微分で明瞭に示されている。本研究で調べた実空間と逆格子空間の ab 平面に沿った結晶構造をそれぞれ図 3-1c, d に示す。これらの 2 つの構造を、単位格子内の 2 つの非等価分子による LUMO バンドの分裂に起因する 2 つのサブバンド [34]と割り当てた。次に、

この二次微分解析を他の角度のスペクトルにも適用し、図 3-1 に赤のバーで示すように構造のエネルギー位置を決定した。(ARLEIPS スペクトルの解析法は、Appendix に詳細で詳細に述べる。)

得られたピークエネルギーから、図 3-2a に示すように、LUMO バンド構造($E - k_{\parallel}$ 分散関係)を得た。電子の入射角 θ は、 $\hbar k_{\parallel} = \sqrt{2mE_k} \sin \theta$ を用いて、試料表面に並行な波数 k_{\parallel} に変換された。ここで、 E_k 、 \hbar 、 m はそれぞれ、入射電子の運動エネルギー、換算プランク定数、電子の質量である。

アモルファス SiO_2 表面上に成膜したペンタセン薄膜相は、 c^* 軸に沿って一軸配向した多結晶である [33]。したがって、実測される LUMO バンド構造は、 ab 平面の様々な方位角方向で実測されるバンドの重ね合わせとなるはずである。しかし、実測されたバンド構造は、計算されたバンド構造(図 3-2b) [34]、特に Γ - Y 方向に沿ったバンドと良い一致を示した。これは、方位角方向で無秩序な層状物質の ARUPS スペクトル [35,36] と類似している。

我々は、実験結果と比較するために、方位角方向に積分されたペンタセン薄膜相の AR-LEIPS スペクトルのシミュレーションを行った。ペンタセン薄膜相は、単位格子内に、2 つの非等価な分子を含むため、バンド構造 $E(\mathbf{k})$ は、等価な分子間の移動積分 t_i と非等価な分子間の移動積分 t_j で表される強束縛近似モデルにより下記のように記述される [34]。(式の導出は、Appendix に記載した。)

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + 2 \sum_i t_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \pm \left[\left(2 \sum_j t_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right)^2 + \left(\frac{\Delta}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-1)$$

ここで、 \mathbf{r}_i 、 \mathbf{r}_j はそれぞれ、等価サイトと非等価サイトの位置を表す。また、 E_0 はオフセットエネルギー、 Δ は二つの非等価なサイト間のエネルギー差を表す。ペンタセン薄膜相のバンド構造は、図 3-1c の 3 つの移動積分 t_1 、 t_2 、 t_3 のみを用いた式(3-1)で、良く再現されることが実証されている。本研究では、まず vdW-DF2 汎関数 [37] を用いた密度汎関数理論(DFT) [38] に基づいて、結晶構造を最適化した。その次に、その結晶構造での最大局在化ワニエ関数(Maximally localized Wannier functions, MLWFs) [39] によって電子-フォノン相互作用を含まない移動積分(Bare な移動積分) t_i^0 を計算した。表 3-1 に示されているように、参考文献 [34] で報告されている移動積分と最先端の手法で計算された本研究の値の一致は、DFT 計算によって得られる移動積分が、計算方法に依らないこ

とを意味している。計算された移動積分 t_1 、 t_2 、 t_3 を用いて、図 3-2b に示すような方位角方向に積分された AR-LEIPS スペクトルのシミュレーションを行った。対称性の高い Γ -X、 Γ -Y に沿ったバンド構造が実際に強調されている。

全体として、実測されたバンド構造の特徴は、このシミュレーションによってよく再現されている。しかし、実測されたバンド幅は、DFT によって計算されたバンド幅よりも明らかに小さい。したがって、実測されたバンド構造を式(3-1)によって計算されたバンド構造でフィッティングすることを試みた。図 3-2a に示すように、移動積分を最適化し、方位角方向に積分されたバンド構造 $E(k_{\parallel})$ のシミュレーションを行った。このシミュレーションは、実測されたバンド構造をよく再現した。フィッティング結果から、実験から求めた移動積分 $t_1^{\text{exp}} = 25 \pm 5 \text{ meV}$ 、 $(t_2^{\text{exp}} + t_3^{\text{exp}}) = 110 \pm 10 \text{ meV}$ を得た。 t_2^{exp} と t_3^{exp} は、相互に依存しているため、それらの値を決定することは困難であった。得られた移動積分は、DFT によって計算された移動積分よりも 0.6-0.7 倍小さくなっている(表 3-1)。式(3-1)と得た移動積分から、 k_y 方向に沿った電子の有効質量 m^* を $(2.4 \pm 0.1)m_0$ 、方向平均値を $4.6m_0$ と見積もった。ここで、 m_0 は電子の静止質量である。

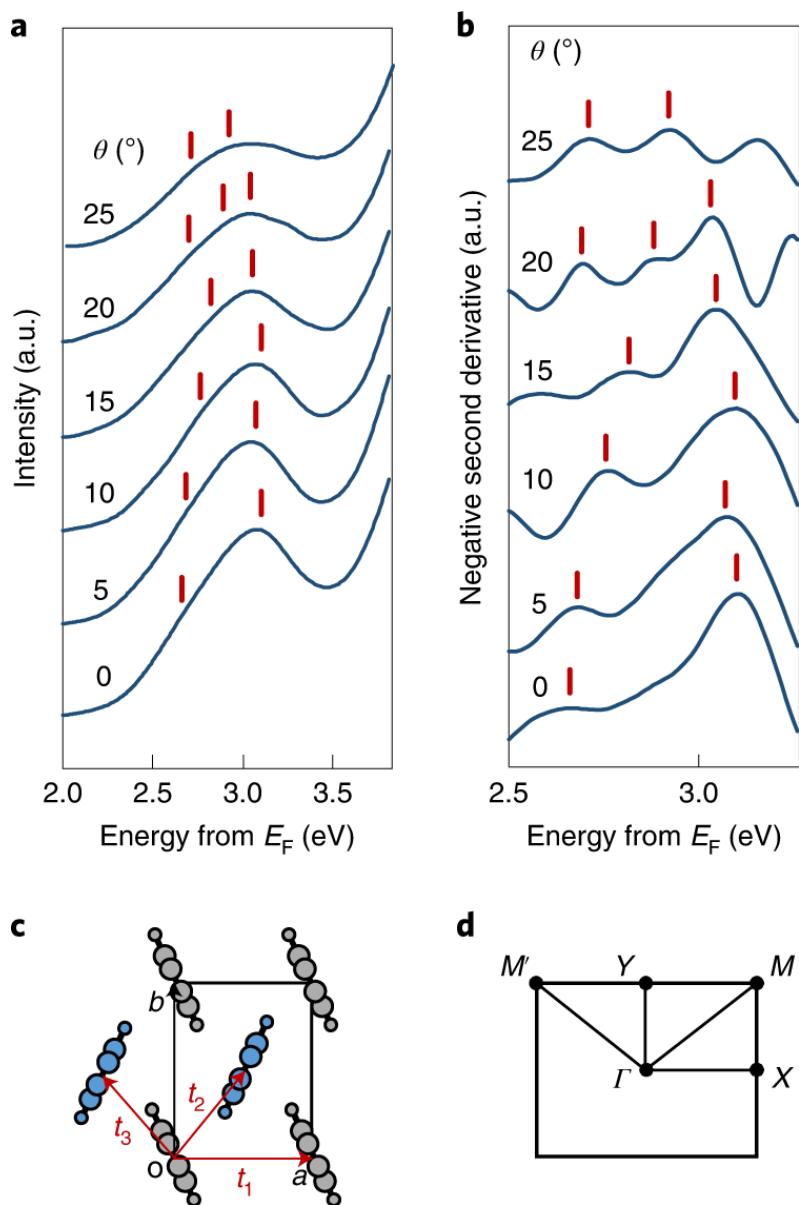


図 3-1 SiO_2 上のペンタセン薄膜相の AR-LEIPS スペクトル

a, b はそれぞれ、実測した AR-LEIPS スペクトル(**a**)、スペクトルの成分を最大値として区別するための負の二次微分スペクトル(**b**)である。赤のバーは、負の二次微分のピークを示す。**c** は、 ab 平面に沿った単位格子と分子配置である。3つの主要な分子間相互作用を移動積分 t_i と共に赤線で示す。等価と非等価な分子は、灰色と青で区別している。**d** は、本研究で調査する ab 平面に沿ったブリルアンゾーンである。

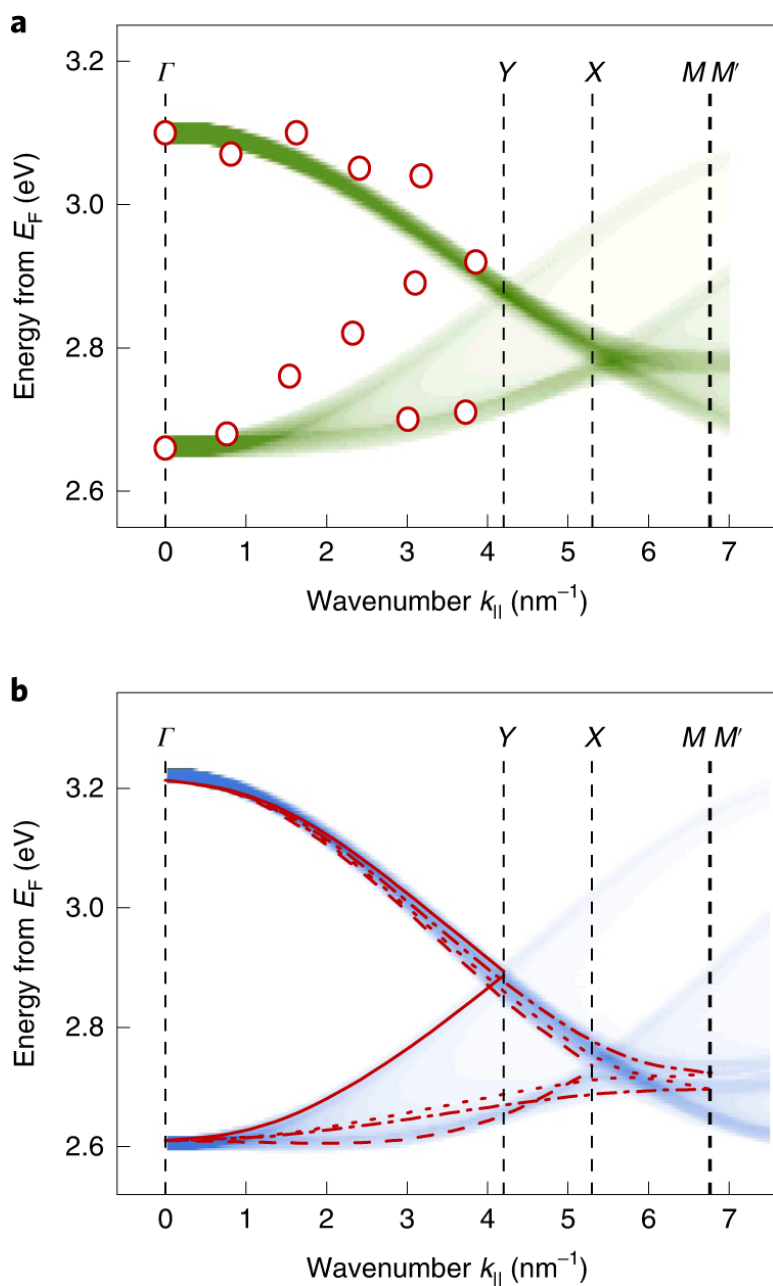


図 3-2 ペンタセンの LUMO バンド構造

a は、ARLEIPS で実験的に観測した LUMO バンド構造(白抜き赤丸)である。緑色のヒートマップは、式(3-1)に基づいて、実験結果を最も良く再現するようにシミュレーションされた方位角方向に積分されたバンド構造を示している。**b** は、DFT(一般化勾配近似-PBE)により計算されたバンド構造 [34]である。赤い線は、 Γ -X(破線)、 Γ -Y(実線)、 Γ -M(点線)、 Γ -M'(一点鎖線)方向に沿ったバンドを示し、青いヒートマップは、方位角方向に積分されたバンド構造である。

表 3-1 LUMO バンドでの移動積分(meV)のまとめ

	Experiment		Calculation		
	Present work	DFT-PBE (ref. 34) bare t_i^0	Bare t_i^0 (present work)	Conventional polaron t_i^{pol} at 300 K (equation (2))	Partially dressed polaron t_i^{pol} at 300 K (equation (3))
t_1	25 ± 5	44	46.8	13.1	26.1
t_2	-	73	73.7	20.7	49.7
t_3	-	80	81.3	22.8	56.6
$t_2 + t_3$	110 ± 10	153	155.0	43.5	106.3
Total bandwidth	440	613	620	174	425

3.4 部分ポーラロンモデル

LUMO バンド構造は、単位格子内の 2 つの非等価な分子により、2 つのサブバンドに分割される。具体的には、ペンタセン薄膜相では、 Γ 点で最大のエネルギー分裂が現れる(図 3-2b)。これは、全体のバンド幅が Γ 点でのエネルギー分裂として得ることができることを意味している(図 3-2a)。この場合、バンド幅は 440 meV と求めた。これは、DFT によって得られた 620 meV のバンド幅よりも 0.7 倍小さい(表 3-1)。GW 補正を含めてもバンド幅はわずかに広がるだけである [40,41]。このことは、DFT 計算が分子間相互作用の電子的な部分を正確に説明していることを示す。実測された HOMO バンド幅は、DFT の結果よりも 0.8 倍小さいことには注意すべきである。DFT 計算には、電子-フォノン相互作用が含まれていないため、バンド幅狭小化は、電子-フォノン相互作用によるものであると予想される。電子-フォノン相互作用は、分子/格子変形による電荷キャリアの安定化(ポーラロンモデル [17,42])および分子間振動による移動積分の変調(ダイナミックディスオーダーモデル [9,12,15,18,43])の観点から議論されてきた。後者は、バンド幅の狭小化ではなく、線幅が広がること予測する [18]。したがって、まず初めに、従来のポーラロンモデル [17]を用いてバンド幅の狭小化を計算した。後述するように、分子間振動は遅すぎてポーラロンを形成できないため、ここでは、分子内振動モードのみを考慮する。その結果として、分子内歪みを纏った電荷キャリアは、Bare な移動積分 t_0 の Renormalization につながる [17]。Renormalization された移動積分は、次式で与えられる。

$$t_i^{pol} = t_i^0 \exp \left\{ - \sum_l (1 + 2N_l)(g_l)^2 \right\} \quad (3-2)$$

ここで、 N_l と g_l はそれぞれ、周波数 ω_l の l 番目の分子内振動モードのフォノン数、 $g_l = \sqrt{\lambda_l/2\hbar\omega_l}$ で与えられる結合定数である。もし強束縛近似が適切であるならば、

Renormalization ファクター t_i^{pol}/t_i^0 は、Bare なバンド幅に対するポーラロンバンド幅の狭小化比率に比例する。これは、有機半導体では一般に成り立つ。

先行研究では、高周波分子内振動モード(たとえば、1360 cm^{-1})のみが考慮され [18,44]、多くの場合、これらの高周波モードの内の 1 つのみが計算に用いられた。このような単純化は、HOMO バンドの正孔に関していえば有効である。しかし、電子(LUMO バンド)は、図 3-3a に示すように、254 cm^{-1} の低周波分子内振動モードと結合する。この低周波振動モードを含めた場合にのみ、HOMO/LUMO の異なる Renormalization ファクターを再現した。Renormalization ファクターは、300 K において LUMO バンドでは 0.29、HOMO バンドでは 0.70 と計算された。HOMO/LUMO のそれぞれの実験値と比較して、HOMO バンド幅はもっともな値であるが、予測される LUMO の移動積分(表 3-1)とバンド幅 (174 meV、図 3-3c)は小さすぎる結果となった。

従来のポーラロンモデル(式(3-2))では、振動周期(ω_l) $^{-1}$ が電荷キャリアの移動(ブロッホ波の形成時間 h/t^0)よりも十分に短いことを仮定していた。実際、1360 cm^{-1} 付近の高周波分子振動モードの周期は、約 20 fs であり、50-100 fs であるブロッホ波の形成時間よりも短くなっている。それとは対照的に、254 cm^{-1} の低周波モードにおける 130 fs の振動周期は、ブロッホ波の形成時間と同等である。このことは、電荷キャリアが完全に分子内歪みを纏うには、低周波モードの分子運動が遅すぎるためにポーラロン形成に部分的にしか影響しないことを意味する。安定したイオン構造への電計の途中で、電荷キャリアが分子と相互作用している、このポーラロンを”部分ポーラロン”と呼ぶ。部分ポーラロン形成を説明するために、周波数依存の誘電応答を記述するのに一般的に使われる式を用いた。式(3-2)は、次のように変更される。

$$t_i^{\text{pol}} = t_i^0 \exp \left\{ - \sum_l (1 + 2N_l) F(t_i^0, \hbar\omega_l) (g_l)^2 \right\} \quad (3-3a)$$

$$F(t_i^0, \hbar\omega_l) = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{\hbar\omega_l}{t_i^0} \right)^2} \quad (3-3b)$$

関数 F は、部分ポーラロン形成による Renormalization ファクターの減少を表している。図 3-3b に示すように、 F は分子内振動の周期(ω_l) $^{-1}$ とブロッホ波の形成時間 h/t^0 に依存し、これらのパラメータは第一原理計算によって得ることができる。つまり、このモデルには調整可能なパラメータは含まれていない。1370 cm^{-1} の高周波振動モー

ドは $F=0.9$ であり、ほぼ完全に Renormalization に寄与するが、 $t_i^0 = 50$ meV と仮定すると、 254 cm^{-1} の低周波振動モード ω_l は $F=0.3$ でしか寄与しない。ここでは、電子-分子内振動のみを考えているが、この概念は分子間振動にまで簡単に拡張することができる [17]。分子間振動の周波数は通常 100 cm^{-1} 未満であるため、これらの振動モードのポーラロン形成への寄与は無視できる。例えば、 $t_i^0 = 50$ meV の場合、 100 cm^{-1} の分子間振動は $F=0.06$ でしか寄与しない。

式(3-3)で表される部分ポーラロンモデルを用いて、 300 K における Renormalization された移動積分 t_i^{pol} を計算した。表 3-1 に示す計算結果は、本実験から求めた移動積分と非常によい一致を示した。次に、強束縛近似(式(3-1))を仮定して、ポーラロンバンド構造を計算した(図 3-3c)。Bare なバンド幅は、LUMO バンドでは 0.68 倍、HOMO バンドでは、 0.78 倍に狭められた。これらの値は、実験値とよく一致した。

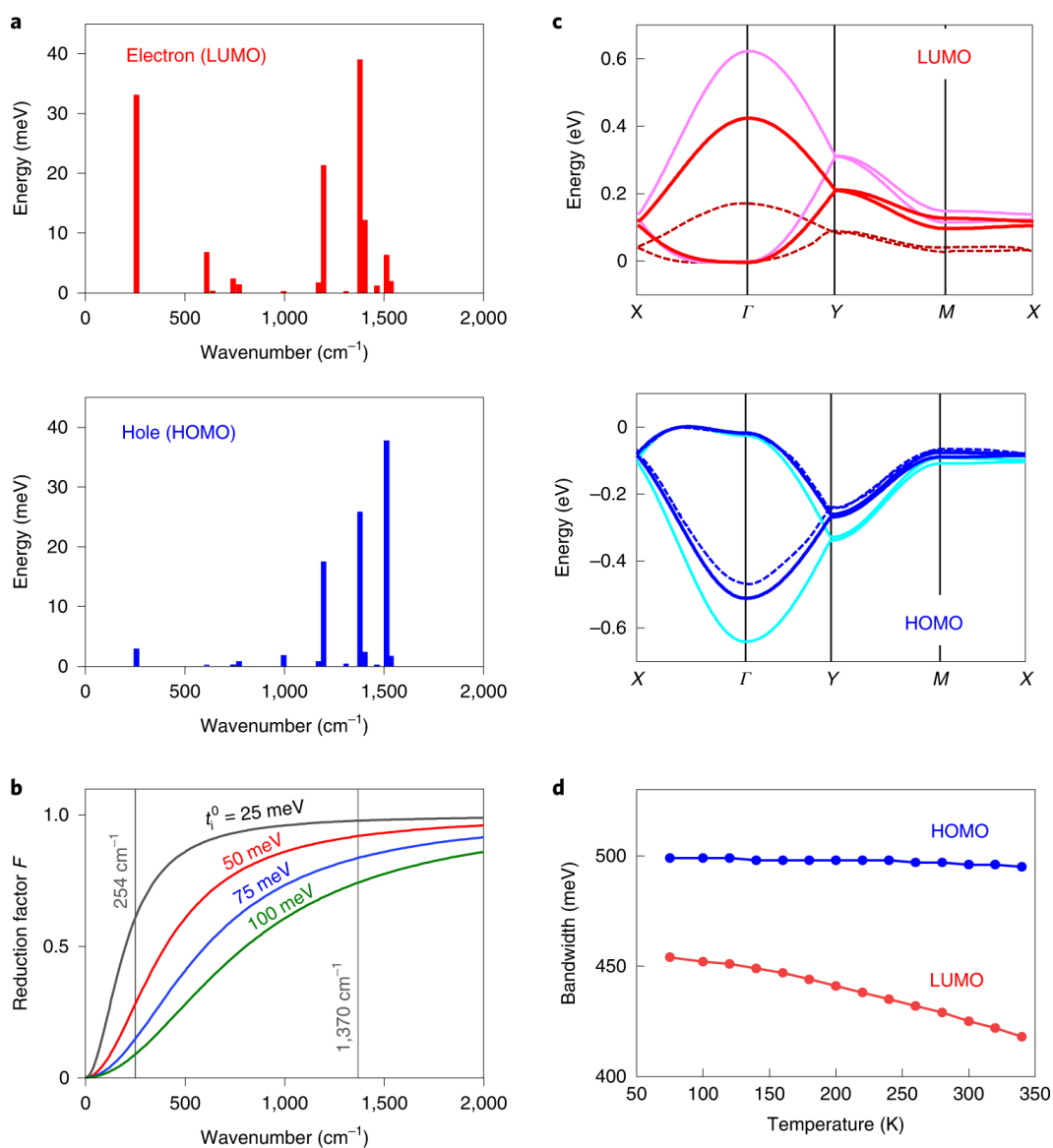


図 3-3 理論計算の結果

a は、電子(LUMO、上段)と正孔(HOMO、下段)での、分子内振動周波数 ω_l に対する再配向エネルギー λ_l である。**b** は、様々な移動積分 t_i^0 での、式(3-2)から計算された減少因子 F の周波数依存性である。**c** は、式(3-1)(3-2)で表される従来のポーロンモデル(破線)と式(3-3)で表される部分ポーロンモデル(濃い赤と青の線)に基づいて計算された 300 K での LUMO(上段)と HOMO(下段)バンドのポーロンバンド構造である。Bare なバンド構造(薄いピンクと明るい青)も示している。エネルギー軸の原点は、それぞれ LUMO バンドの下端と HOMO バンドの上端に合わせている。**d** は、HOMO と LUMO の部分ポーロンモデルに基づくバンド幅の温度依存性である。

3.5 HOMO、LUMO バンド幅の温度依存性

部分ポーラロンモデルの妥当性を確認するため、試料を室温から約 100 K まで冷却することにより、HOMO と LUMO のバンド幅の温度依存性を調べた。図 3-3a から分かるように、電子(アニオン)は 254 cm^{-1} ($\sim 30 \text{ meV}$) の低周波振動モードと結合する。このエネルギーは、室温での熱エネルギー (26 meV) と同等であり、LUMO バンド幅の温度依存性につながる。一方で、正孔(カチオン)は高周波振動モード(主に、熱エネルギーよりもはるかに高い 1200 cm^{-1} ($\sim 150 \text{ meV}$) を超える振動モード)とのみ結合するため、HOMO バンド幅は室温からの冷却による影響を受けないと予想される。

図 3-4a は、 Γ 点での HOMO、LUMO 領域の UPS、LEIPS スペクトルを示す。上述したように、ペンタセン薄膜相の場合、2 つの分裂したサブバンド間のエネルギー差が、(全体の)バンド幅と一致する。温度の関数としての HOMO、LUMO バンド幅を図 3-4b に示す。LUMO バンド幅は、冷却で $-0.14 \pm 0.12 \text{ meV K}^{-1}$ の傾きで増加するが、HOMO バンド幅は温度に依存しない ($0.053 + 0.054 \text{ meV K}^{-1}$)。実測値は、75 – 340 K の温度範囲で、部分ポーラロンモデル(式(3-3))に基づく計算結果(LUMO では、 $-0.139 \text{ meV K}^{-1}$ 、HOMO では、 $-0.014 \text{ meV K}^{-1}$ 、図 3-3d)と定量的に一致した。

実測されたバンド幅は、結晶性薄膜の熱膨張によっても影響を受ける可能性がある。熱膨張は、分子間距離を変化させ、この分子間距離の変化が、分子間の電子的な結合(つまり、移動積分)の大きさに影響する。厚さ 200 nm の薄膜の熱膨張係数 [45] に基づいて計算された Bare なバンド幅(ポーラロン効果を含まない)は、約 -0.2 meV K^{-1} の大きな温度依存性を予測する。これは、厚さ 10 nm のペンタセン薄膜の熱膨張が、 SiO_2/Si 基板の小さい熱膨張 ($\sim 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [45] によって制限されているためと考えられる。この仮説を検証するため、熱膨張係数が SiO_2/Si の熱膨張係数よりも 1 桁大きく、ペンタセンの厚膜の熱膨張係数(a 軸では $31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 b 軸では $55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [45] より小さい、Cu(110)基板 ($16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 上に作製されたペンタセン薄膜 [46] に対して、一連の温度依存性実験を行った。ペンタセン/Cu(110)の UPS と LEIPS スペクトル(図 3-4c)から、HOMO と LUMO のバンド幅の温度依存性(図 3-4d)を LUMO では $-0.24 \pm 0.11 \text{ meV}$ 、HOMO では $-0.07 \pm 0.04 \text{ meV K}^{-1}$ と決定した。 SiO_2/Si 基板の場合よりもわずかに大きな HOMO と LUMO バンド幅の広がり、 SiO_2/Si よりも Cu(110)の熱係数が大きいことを反映している。これらの結果から、本実験から得たバンド幅は熱膨張の影響をほとんど受けていな

いと結論付けた。

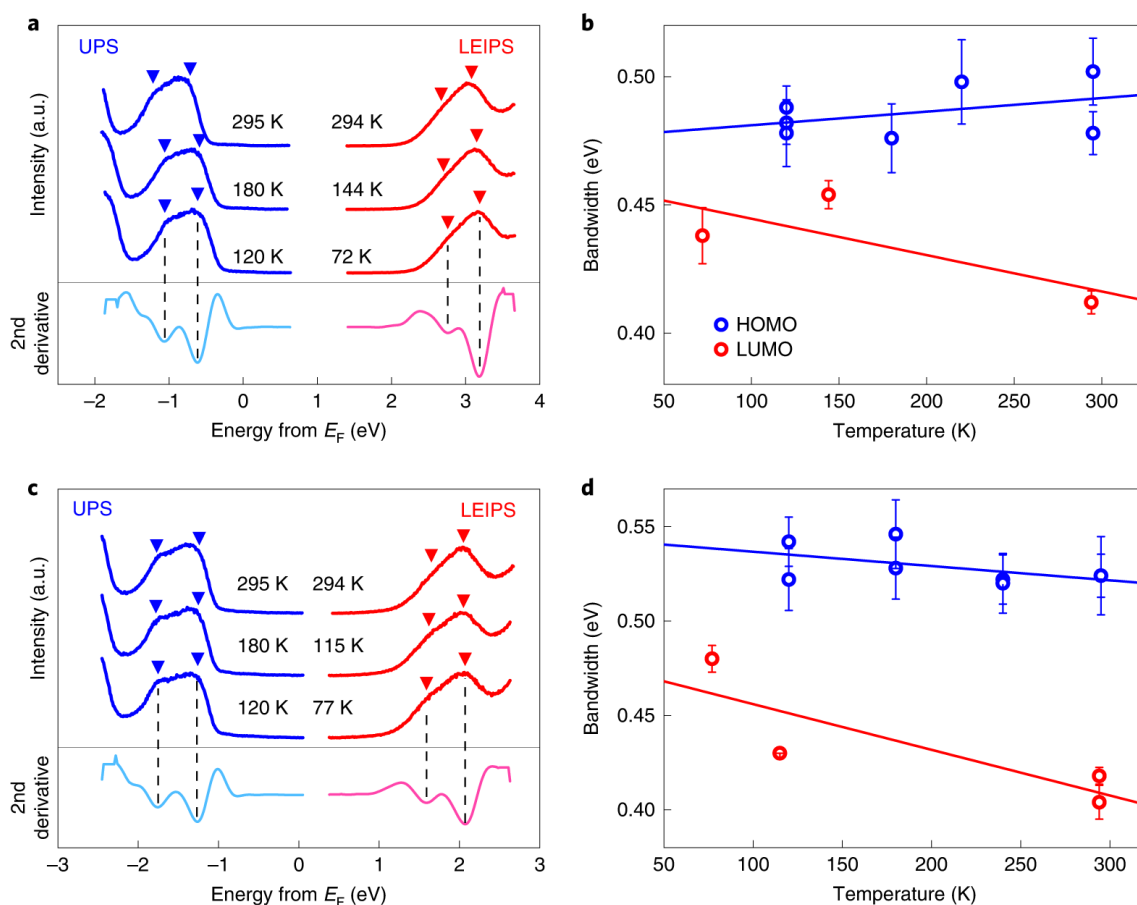


図 3-4 UPS、LEIPS の温度依存スペクトル

a は、72 K から 295 K までの温度領域で測定したペンタセン/SiO₂ の UPS、LEIPS スペクトルである。**b** は、ペンタセン/SiO₂ の HOMO と LUMO バンド幅の温度依存性の実験結果である。この温度依存性は、図 3-3d に示す計算結果と良い一致を示した。**c,d** は、それぞれ、ペンタセン/Cu(110) の場合の実験結果である。**a** と **c** にある三角は、負の二次微分のピークから決定したサブバンドのエネルギー位置を示す。誤差は、二次関数の計算に用いられるデータ点の依存性から導出した。

3.6 電荷輸送と移動度

ポーラロン形成は、電荷輸送に直接関与している。実測された電子移動度は、ペンタセン薄膜相の正孔移動度よりも 1 桁小さいことが報告されている [47–49](例えば、室温において、電子移動度は $0.01 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、正孔移動度は $0.11 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [50])。しかし、バンドモデルは、正孔($-3.31 m_0$)と電子($3.16 m_0$)の有効質量から、同様の正孔、電子移動度を

予測する。これは、電子-フォノン相互作用が、正孔と電子の移動度の違いにおいて、中心的な役割を果たしていることを意味する。

電荷輸送に関する先行研究は、熱的に励起された分子間振動(ダイナミックディスオーダー)による移動積分の変調に集中する傾向があった [12,15,51]。一方、電荷輸送におけるポーラロンの影響は無視されてきた。ここでは、部分ポーラロンとオンサイトエネルギーにおけるダイナミックディスオーダーの両方に対する分子内振動の影響を考慮に入れて、ペンタセン薄膜相の電子移動度と正孔移動度を計算した。この目的のために、波束ダイナミクスを使用する久保公式での時間依存表現という観点から、時間依存波束拡散法 [51,52]を用い、移動度を評価した。

図 3-5 は、a 軸(図 3-1c)に沿った電子、正孔移動度の計算値を温度の関数として示している。正孔と電子、両方の移動度は、温度が上昇するにつれて減少する。この傾向は一般的に、バンドライクな輸送の兆候とみなされる。先行研究 [12,15,51,53]のように、移動積分にダイナミックディスオーダーの効果のみを含めた場合、300 K での移動度は、電子では $7.83 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、正孔では $22.1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ となる。この正孔、電子移動度の比はわずか 2.8 であり、実験値と比較すると小さすぎる。式(3-3)に基づいて、部分ポーラロン形成とオンサイトエネルギーにおけるダイナミックディスオーダーを含む、分子内振動の効果を検討すると、300 K で電子移動度は、 $1.4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に減少するが、正孔移動度は $15.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ までわずかに減少する。部分ポーラロン形成を含む計算結果は、ペンタセン薄膜電界効果トランジスタで測定された正孔、電子移動度の 1 桁の違いをよく再現している。

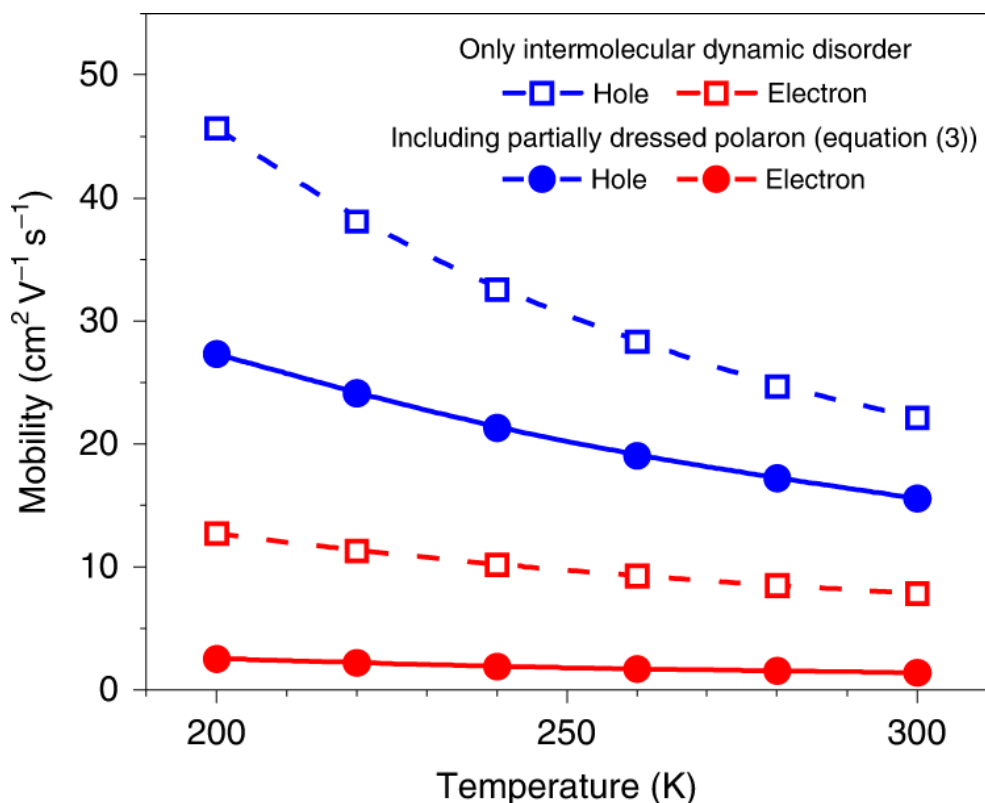


図 3-5 電子移動度と正孔移動度の温度依存性の理論値

ペンタセン薄膜相での、電子移動度と正孔移動度の温度依存性の計算結果である。

3.7 まとめ

本研究では、AR-LEIPS を用いて、有機半導体の LUMO 由来の伝導帯を直接観測した。大きなバンド分散、計算された HOMO、LUMO バンド構造間の類似性、電界効果トランジスタ応用への関連性のため、試料としてペンタセンの一軸配向薄膜を選択した。方位角方向が無秩序な結晶の実測されたバンド構造とシミュレーションを行ったバンド構造の比較から、強束縛近似モデルの枠組みで、移動積分を $t_1^{\text{exp}} = 25 \text{ meV}$ 、 $(t_2^{\text{exp}} + t_3^{\text{exp}}) = 110 \pm 10 \text{ meV}$ と決定した。また、電子の有効質量 m^*/m_0 も 2.4 ± 0.1 と決定した。

HOMO バンド幅と比較して、LUMO バンド幅ではより大きな狭小化が観測された。これを、ポーラロン形成による移動積分の Renormalization により解析した。電子(LUMO)と 254 cm^{-1} の低周波振動モードとの結合が、LUMO バンド幅狭小化を理解するために重要であることが分かった。電荷の動きに比べて分子の動きが遅いため、電荷と低周波

振動モードの”部分結合”を考慮するため、デバイ緩和に基づく周波数依存の減少係数を表す”部分”ポーラロンモデルを提案した。このモデルは、HOMO、LUMO のバンド幅狭小化だけでなく、HOMO、LUMO バンド幅の温度依存性も定量的に説明することができる。さらに、このモデルを考慮して計算された正孔と電子の移動度は、実測された正孔と電子の移動度の 1 桁の差をよく再現した。部分ポーラロンモデルには調整可能なパラメータがないことを強調する。全てのパラメータは、第一原理計算から得られる。

今回の結果は、高移動度有機半導体でのポーラロン形成を確立した。電子だけが低周波振動モードと結合するという事実は、ポリアセン分子の共通の特徴のようである [23]。電子の移動度が正孔移動度に劣る原因を、部分ポーラロンモデルに基づいて解明するためのさらなる研究が進行中である。

3.8 参考文献

- [1] N. Karl, *Synth. Met.* **133–134**, 649 (2003).
- [2] V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226601 (2005).
- [3] T. Hasegawa and J. Takeya, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 024314 (2009).
- [4] Y. J. Lin, H. Y. Tsao, and D. S. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 013302 (2012).
- [5] K. Marumoto, S. I. Kuroda, T. Takenobu, and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 256603 (2006).
- [6] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).
- [7] N. G. Martinelli, Y. Olivier, S. Athanasopoulos, M. R. Delgado, K. R. Pigg, D. A. Da Silva Filho, R. S. Sánchezcarrera, E. Venuti, R. G. Delia Valle, J. L. Brédas, D. Beljonne, and J. Cornil, *ChemPhysChem* **10**, 2265 (2009).
- [8] M. E. Gershenson, V. Podzorov, and A. F. Morpurgo, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 973 (2006).
- [9] T. Nematiram and A. Troisi, *J. Chem. Phys.* **152**, 190902 (2020).
- [10] G. Schweicher, G. Garbay, R. Jouclas, F. Vibert, F. Devaux, and Y. H. Geerts, *Adv. Mater.* **32**, 1905909 (2020).
- [11] G. Schweicher, Y. Olivier, V. Lemaury, and Y. H. Geerts, *Isr. J. Chem.* **54**, 595 (2014).
- [12] S. Fratini, D. Mayou, and S. Ciuchi, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2292 (2016).
- [13] C. Liu, K. Huang, W. T. Park, M. Li, T. Yang, X. Liu, L. Liang, T. Minari, and Y. Y. Noh, *Mater. Horiz.* **4**, 608 (2017).
- [14] H. Oberhofer, K. Reuter, and J. Blumberger, *Chem. Rev.* **117**, 10319 (2017).
- [15] A. Troisi and G. Orlandi, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 086601 (2006).
- [16] T. Holstein, *Ann. Phys. (N. Y.)* **8**, 343 (1959).
- [17] K. Hannewald, V. M. Stojanović, J. M. T. Schellekens, P. A. Bobbert, G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **69**, 075211 (2004).
- [18] S. Ciuchi and S. Fratini, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 166403 (2011).
- [19] N. Koch, A. Vollmer, I. Salzmänn, B. Nickel, H. Weiss, and J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 156803 (2006).
- [20] R. C. Hatch, D. L. Huber, and H. Höchst, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 047601 (2010).

- [21] Y. Nakayama, Y. Mizuno, M. Hikasa, M. Yamamoto, M. Matsunami, S. Ideta, K. Tanaka, H. Ishii, and N. Ueno, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 1259 (2017).
- [22] Y. Li, V. Coropceanu, and J. L. Brédas, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3325 (2012).
- [23] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J. L. Brédas, *Chem. Rev.* **107**, 926 (2007).
- [24] K. H. Frank, P. Yannoulis, R. Dudde, and E. E. Koch, *J. Chem. Phys.* **89**, 7569 (1988).
- [25] I. G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D. A. Dos Santos, and J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 444 (2000).
- [26] H. Yoshida, K. Tsutsumi, and N. Sato, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **121**, 83 (2001).
- [27] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrila, and M. Gorgoi, *Chem. Phys.* **325**, 99 (2006).
- [28] S. Krause, M. B. Casu, A. Schöll, and E. Umbach, *New J. Phys.* **10**, 085001 (2008).
- [29] K. Kanai, K. Akaike, K. Koyasu, K. Sakai, T. Nishi, Y. Kamizuru, T. Nishi, Y. Ouchi, and K. Seki, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **95**, 309 (2009).
- [30] V. Dose, *Surf. Sci. Rep.* **5**, 337 (1985).
- [31] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539–540**, 180 (2012).
- [32] H. Yoshida, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **204**, 116 (2015).
- [33] H. Yoshida, K. Inaba, and N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181930 (2007).
- [34] H. Yoshida and N. Sato, *Phys. Rev. B* **77**, 235205 (2008).
- [35] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, C. D. Spataru, J. Graf, D. H. Lee, S. G. Louie, and A. Lanzara, *Phys. Rev. B* **71**, 161403 (2005).
- [36] S. Park, T. Schultz, A. Han, A. Aljarb, X. Xu, P. Beyer, A. Opitz, R. Ovsyannikov, L. J. Li, M. Meissner, T. Yamaguchi, S. Kera, P. Amsalem, and N. Koch, *Commun. Phys.* **2**, 68 (2019).
- [37] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard, and B. I. Lundqvist, *Rep. Prog. Phys.* **78**, 066501 (2015).
- [38] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C.

- Sbraccia, S. Scandolo, G. Sciauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [39] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y. S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, *Comput. Phys. Commun.* **178**, 685 (2008).
- [40] M. L. Tiago, S. G. Louie, M. L. Tiago, S. G. Louie, and J. E. Northrup, *Phys. Rev. B* **67**, 115212 (2003).
- [41] S. Yanagisawa and I. Hamada, *J. Appl. Phys.* **121**, 45501 (2017).
- [42] F. Ortmann, F. Bechstedt, and K. Hannewald, *Phys. Rev. B* **79**, 235206 (2009).
- [43] S. Fratini and S. Ciuchi, *Phys. Rev. Res.* **2**, 13001 (2020).
- [44] H. Houili, J. D. Picon, L. Zuppiroli, and M. N. Bussac, *J. Appl. Phys.* **100**, 23702 (2006).
- [45] L. Von Helden, T. Breuer, and G. Witte, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 141904 (2017).
- [46] S. Lukas, S. Söhnchen, G. Witte, and C. Wöll, *ChemPhysChem* **5**, 266 (2004).
- [47] T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita, and T. Tsutsui, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2098 (2004).
- [48] L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Siringhaus, and R. H. Friend, *Nature* **434**, 194 (2005).
- [49] L. Y. Chiu, H. L. Cheng, H. Y. Wang, W. Y. Chou, and F. C. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2**, 1823 (2014).
- [50] S. R. Saudari and C. R. Kagan, *J. Appl. Phys.* **117**, 035501 (2015).
- [51] H. Ishii, J. I. Inoue, N. Kobayashi, and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **98**, 235422 (2018).
- [52] H. Ishii, N. Kobayashi, and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **82**, 085435 (2010).
- [53] S. Fratini, S. Ciuchi, D. Mayou, G. T. De Laissardière, and A. Troisi, *Nat. Mater.* **16**, 998 (2017).

第4章 単結晶性ペンタセン薄膜の伝導帯バンド構造

測定と電子-分子振動結合効果の観測

4.1 背景

有機半導体の伝導では、正孔移動度に比べて電子移動度が低いことが大きな課題になっている。近年、この原因は電荷と分子振動の結合による電子-フォノン相互作用が中心的な役割を果たしていると考えられている。有機半導体の電荷輸送機構を明らかにするためには、電子-フォノン相互作用を最も直接的に反映する、エネルギーバンド構造の実測が不可欠である。これまで HOMO バンド構造は、1990 年代から角度分解光電子分光法 (ARUPS) により実測され、正孔輸送機構の解明に貢献してきた [1,2]。その一方で LUMO バンド構造は、2022 年によく初観測がなされた状況であり [3]、電子輸送機構については未解明な部分が多い。ペンタセン薄膜の LUMO バンド構造実測した先行研究 [3] から、実測された Γ 点でのバンド幅が、密度汎関数法 (DFT) 計算のバンド幅を基準として HOMO バンド構造よりも有意に狭くなっていることを見出され、電子とフォノン (分子内振動) が結合した分子ポーラロンが形成されていることが初めて実証された。しかし、測定試料が多結晶であったために、方位が異なるバンドの重ね合わせが観測されてしまい、得られる情報が限られていた。特に、電荷と分子振動が結合することによりブリルアンゾーン端に生じると予測されているエネルギーギャップ [4] は、LUMO バンド構造ではいまだ観測されていない。電子-フォノン相互作用によるバンド構造変調、ひいては電子輸送機構解明に向けて、このギャップ形成の実証実験が求められている。

そこで本研究では、Cu(110)上にペンタセン分子をエピタキシャル成長させることで、単結晶性薄膜を作製し、対称性の良い方位に沿った LUMO バンド構造の測定を行った。まず初めに、エピタキシャル成長を用いた試料作製法について述べ、その後、ARLEIPS による LUMO バンド構造の実測結果について述べる。最後に、実測したバンド構造からエネルギーギャップやバンド幅などの各種パラメータを導出し、ギャップオープニングに関する理論計算と実測された HOMO バンド構造のパラメータとの比較を行った。

4.1.1 測定試料

ペンタセンは、使用前に少なくとも2回昇華精製を行った。Cu(110)単結晶基板(純度6N, MaTeck社製)は、アルゴンイオンスパッタリング(約 4×10^{-4} PaのAr圧力下、試料電流密度約 $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電子エネルギー0.5 keV)と500~600°Cでのアニールのサイクルを繰り返すことで清浄化した。清浄化では、スパッタリング時のアルゴンガス配管内に、大気が混入することが問題となった。この問題と対処法についてAppendixで述べた。基板表面の清浄度は、低速電子線回折(LEED、OCI Vacuum Microengineering社製BDL450)とCu(110)のLEIPSスペクトルの鏡像準位の強度から判断した。AR-LEIPS測定で用いた試料の作製手順は次の通りである。まずCu(110)基板の上に、ペンタセンを0.067~0.116 nm/minで0.5~1 nm真空蒸着し、その後180~219°Cで数分間アニールを行うことで、ペンタセン単層膜を作製した。試料を室温まで自然に冷却した後、さらにペンタセンを0.069~0.151 nm/minで10 nm真空蒸着し、その後120°Cで数分間アニールを行うことで、ペンタセン薄膜を作製した。作製した薄膜の結晶性は、マイクロチャネルプレート付きLEED(MCP-LEED、OCI Vacuum Microengineering社製BDL600IR-MCP)を用いて評価した。LEED像は、CMOSカメラ(The Imaging Source社製DMK33UX178)とレンズ(VS Technology社製VS-2518VM)を用いて撮影した。なお、蒸着速度と膜厚は水晶振動子によって確認した。蒸着中の真空度は、 5.3×10^{-8} Pa以下だった。蒸着中の基板温度は室温だった。

4.1.2 ARLEIPS 測定条件

光検出エネルギーは4.83 eVであり、バンド幅は0.282 eVだった。多結晶銀表面のフェルミエッジの幅から決定した全体のエネルギー分解能は0.37 eVだった。角度(波数)分解能は、 5.8° (1.02 nm^{-1})以下だった。AR-LEIPS測定中の試料電流は、165 nA~250 nAの範囲だった。測定中の真空度は 4×10^{-8} Pa以下だった。

4.2 実験結果

4.2.1 作製試料の作製条件最適化

図4-1に、試料作製過程で測定したMCP-LEED像を示す。試料作製条件はDjuricらの文献[5]を参考にした。図4-1a,bは、ペンタセン0.5 nm蒸着後のアニール前後のLEED像である。これらを比較すると、アニール処理によって回折スポットがより鮮明になっていることが分かる。これは、2層目以降のペンタセン分子が脱離し、なおかつ、残っ

た1層目のペンタセン分子がCu(110)単結晶基板上にエピタキシャル成長していることを示す。このLEEDパターンは、Djuricらが報告しているペンタセン単層膜のLEEDパターンと良く一致している[5]。図4-1cは、単層膜上にさらにペンタセン10nmを0.394nm/minで蒸着した試料のLEED像である。ペンタセンの薄膜に由来するスポットが得られた。回折スポットから導出した Γ -Xと Γ -Y方向の比率は、1:1.26であり、これは、薄膜相の比率1:1.27と良い一致を示した[6]。さらに、バルク相や単結晶相などの他の結晶多形は、 a 軸と b 軸間の角度 γ が 90° ではない(バルク相では、 94.40° [7]、単結晶相では、 84.684° [8])のに対し、今回の結果では、 γ がほぼ 90° であったことから薄膜相が得られたと考えられる。しかし、リング状のパターンも同様に観測された。これは、方位角方向が無秩序な結晶子が含まれていることを意味する。

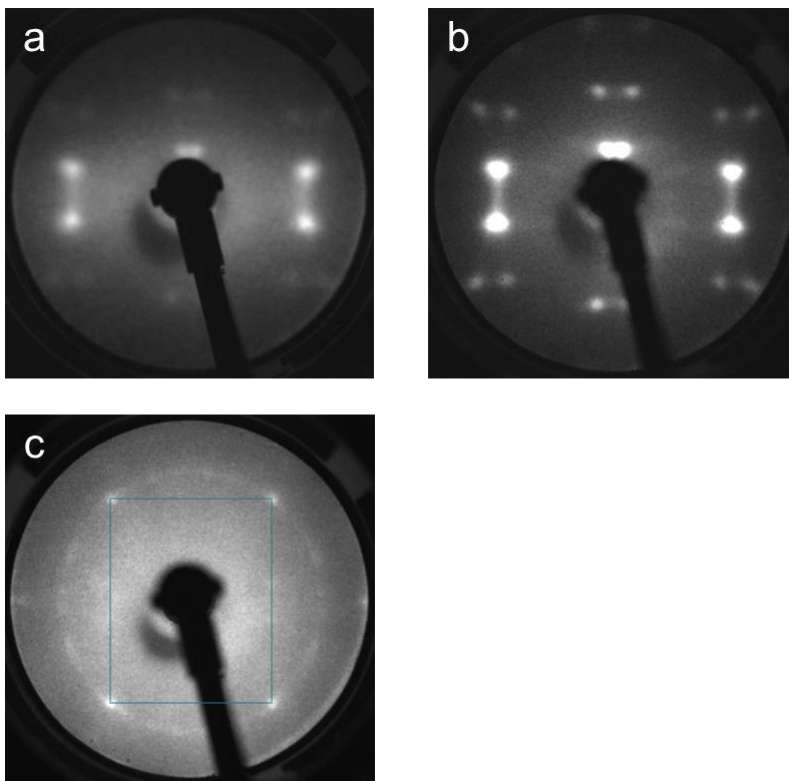


図4-1 試料作製過程で測定したペンタセン薄膜のMCP-LEED像

aは、Cu(110)清浄面上にペンタセン0.5nmを真空蒸着した試料のLEED像である(入射電子のエネルギー $E = 19.9$ eV、試料電流 $I_{\text{sample}} = 10$ pA)。**b**は、**a**の試料を 180°C でアニールした後のLEED像である($E = 20.0$ eV、 $I_{\text{sample}} = 13$ pA)。**c**は、**b**の試料にさらに0.394 nm/minで、ペンタセン10 nmを真空蒸着した試料のLEED像である($E = 40.1$

eV、 $I_{\text{sample}} = 24 \text{ pA}$)。

次に、薄膜の単結晶性を向上させるため、薄膜作製時の蒸着レートを変えて、MCP-LEED 像を測定した。その結果を図 4-2 に示す。蒸着レートを下げるほど、リング状の形状がなくなり、単結晶性の高い薄膜が得られていることが分かった。ARUPS により同試料の HOMO バンド構造が実測された先行研究においても、試料作製時の蒸着レートは 0.1 nm/min 以下であり [9,10]、今回の結果(最低で 0.151 nm/min)と整合する。今回の結果を基に、ARLEIPS 測定で用いた試料は、 $0.069\sim 0.151 \text{ nm/min}$ 程度の蒸着レートで作製した。

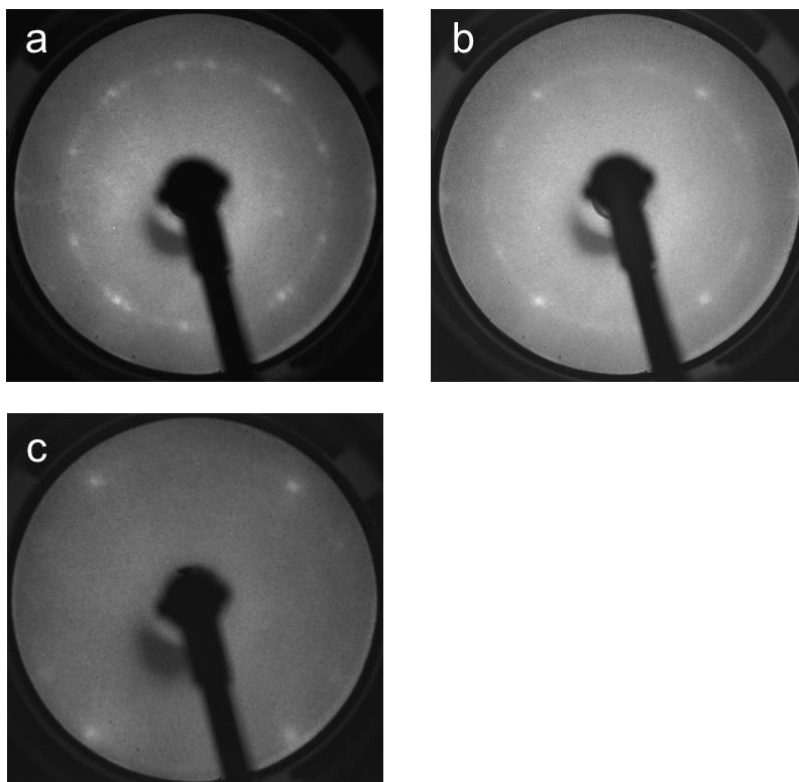


図 4-2 蒸着レート依存のペンタセン薄膜の MCP-LEED 像

蒸着レートはそれぞれ、**a** は 0.448 nm/min ($E = 40.0 \text{ eV}$, $I_{\text{sample}} = 17 \text{ pA}$)、**b** は 0.349 nm/min ($E = 40.1 \text{ eV}$, $I_{\text{sample}} = 17 \text{ pA}$)、**c** は 0.151 nm/min ($E = 45.1 \text{ eV}$, $I_{\text{sample}} = 3.3 \text{ pA}$) である。蒸着レートが低いほど、単結晶性の高い薄膜が得られた。

さらに単結晶性向上を目指して、薄膜のアニール処理を検討した。図 4-3 にアニール処理前後の MCP-LEED 像を示す。図 4-3a, b は、 0.448 nm/min で蒸着したペンタセン薄膜のアニール処理前後の LEED 像である。アニール処理により、スポットがより鮮明に

なっていることが分かる。図 4-3c, d は、0.151 nm/min で蒸着したペンタセン薄膜のアニール前後の LEED 像である。単結晶性が高い薄膜では、LEED 像に大きな違いはなかったが、アニールによるリング成分の減少している傾向が見られた。この結果に基づき、ARLEIPS 測定で用いた試料は、薄膜作製後に 120°Cでのアニール処理を行った。

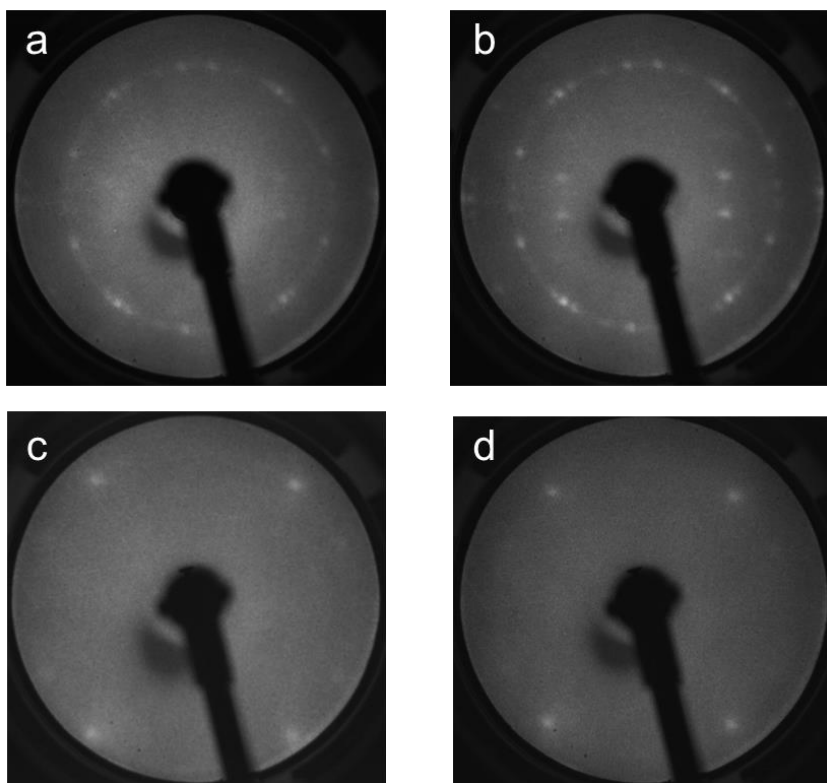


図 4-3 アニール処理前後の MCP-LEED 像

a と b は、0.448 nm/min で蒸着したペンタセン薄膜のアニール前後の LEED 像である。c と d は、0.151 nm/min で蒸着したペンタセン薄膜のアニール前後の LEED 像である。アニールは、120°Cで行った。

4.2.2 ARLEIPS 測定結果

図 4-4a に、ペンタセン薄膜相の単位構造と表面ブリルアンゾーンを示す。図 4-4b,c,d は、図 4-4a の表面ブリルアンゾーンの各方位(Γ -Y、 Γ -X、 Γ -M)に沿って測定した ARLEIPS スペクトルである。示しているスペクトルは、測定した生スペクトルを Savitzky-Golay 法を用いて平滑化している。スペクトルは 5° 刻みで測定し、 Γ -Y 方向では 45° まで、 Γ -X 方向も 45° まで、 Γ -M 方向では 50° まで測定を行った。図 4-4b の 0° に注目すると 1.7 eV 付近に肩構造と 2.1 eV 付近にピーク構造が見て取れる。これらの構造を、図

4-4a に示す単位格子内の 2 つの非等価分子による LUMO バンドの分裂に起因する 2 つのサブバンドと割り当てた。これらの定量的なエネルギー位置はスペクトルの 2 次微分の極小値から決定した。これを各スペクトルに赤線で示している。電子線の入射角を変えていくことで、バンド構造に由来する鮮明なエネルギーシフトが観測された。(ARLEIPS スペクトルの解析法は、Appendix に詳細で詳細に述べる。)

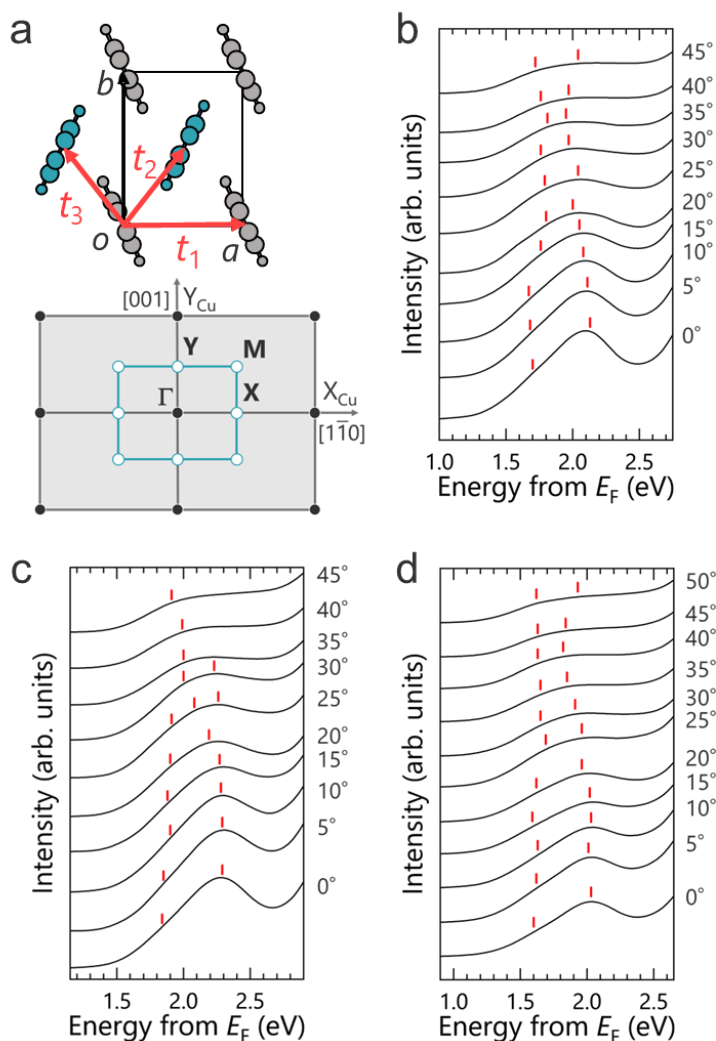


図 4-4 表面ブリルアンゾーンの各方位に沿って測定された ARLEIPS スペクトル

a は、ペンタセン薄膜相の面内結晶構造と表面ブリルアンゾーンである。**b**、**c**、**d** はそれぞれ、**a** に示す表面ブリルアンゾーンの Γ -Y、 Γ -X、 Γ -M 方向に沿って測定した ARLEIPS スペクトルである。ここに示しているスペクトルは、Savitzky-Golay 法を用いて、生スペクトルを平滑化したスペクトルである。**b**、**c**、**d** に示す赤線は、平滑化したスペクトルの二次微分の極小値から決定したスペクトル成分のエネルギー位置である。

電子線の入射角を波数に変換し、それに対して決定したピーク位置をプロットすることで、図 4-5 に示す LUMO バンド構造を得た。これらのバンド構造から移動積分を決定するため、2次元強束縛近似によるフィッティングを行った。ペンタセン薄膜相は、3章でも述べた通り、単位格子内に二つの非等価な分子を含むため、バンド構造 $E(\mathbf{k})$ は、等価な分子間の移動積分 t_i と非等価な分子間の移動積分 t_j で表される二次元強束縛近似モデルにより下記のように記述される。(式の導出は、Appendix に記載した。)

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + 2 \sum_i t_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \pm \left[\left(2 \sum_j t_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right)^2 + \left(\frac{\Delta}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4-1)$$

ここで、 \mathbf{r}_i 、 \mathbf{r}_j はそれぞれ、等価サイトと非等価サイトの位置を表す。また、 E_0 はオフセットエネルギー、 Δ は二つの非等価なサイト間のエネルギー差を表す。ペンタセン薄膜相のバンド構造は、図 4-4a の 3 つの移動積分 t_1 、 t_2 、 t_3 のみを用いた式(4-1)で、良く再現されることが実証されている。各方位のフィッティング結果を、図 4-5 に赤線で示す。このフィッティングから求めた移動積分の値を、表 4-1 に示す。表 4-1 には、2章で述べた部分ポーラロンモデルと DFT によるバンド計算から求めた移動積分の理論値も示している。本研究から得られた t_1 は、我々が提唱したポーラロンモデルと良い一致を示した。その一方で、 t_2 と t_3 については、理論計算では t_2 と t_3 の値が同程度であるのに対し、本研究から求めた値は、 t_2 と t_3 で 2 倍以上異なる値となった。

2次元強束縛近似の式では、M 点での 2 つのサブバンド間のギャップは、 $4(t_3 - t_2)$ という形で表され、このギャップが t_2 と t_3 の差を決める。図 4-5 の Γ -M 方向のバンド構造を見ると、実験結果をフィッティングした赤線は、M 点で 160 meV のギャップが開いているのに対し、青い点線で示した DFT によるバンド計算結果は、28 meV のギャップしか開いていない。図 4-4a の面内結晶構造から分かるように、 t_2 と t_3 の移動積分はほとんど対称であり、バンド計算結果のようにギャップはほぼ開かないはずである。このように今回の結果は、バンド計算や、バンド幅の狭小化のみが起こる部分ポーラロンモデルでは説明することができない。

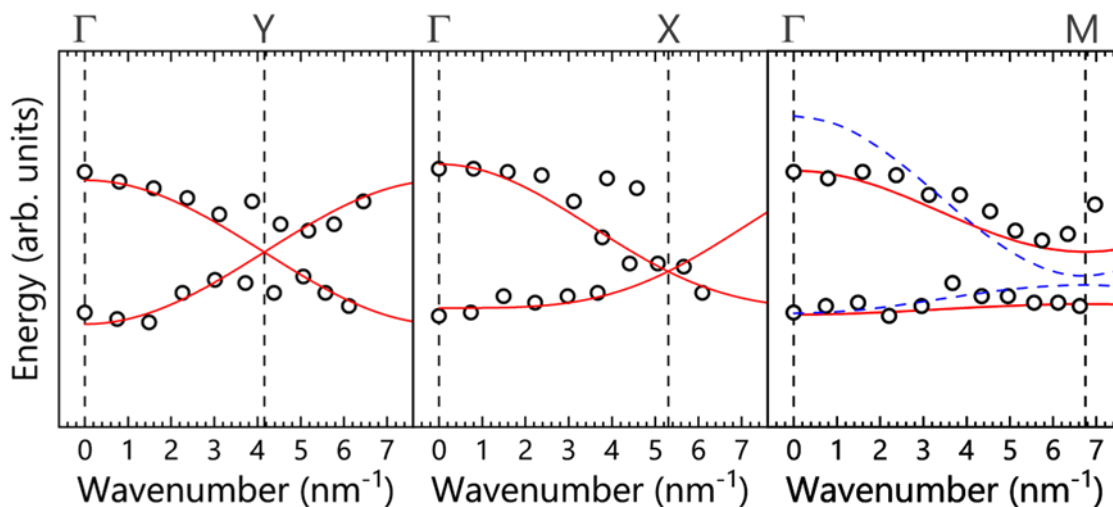


図 4-5 ARLEIPS 測定から得られたペンタセン薄膜相の LUMO バンド構造

左から、 Γ -Y、 Γ -X、 Γ -M 方向のバンド構造である。白抜き黒丸は、ARLEIPS 測定から得られたバンド構造であり、点線は、各ブリルアンゾーン端の位置を示す。赤線は、2次元強束縛近似によるフィッティング結果である。 Γ -M 方向の青い点線は、DFT によるバンド計算結果である。

表 4-1 二次元強束縛近似のフィッティングから求めた移動積分と理論計算から求めた移動積分

	移動積分 (meV)		
	t_1	t_2	t_3
本研究	27	35	75
部分ポーラロン(室温)	26.1	49.7	56.6
DFT	46.8	73.7	81.3

今回観測したギャップオープニングは、電子-フォノン相互作用によるものだと考えられる。有機半導体をモデルにした電子-フォノン相互作用の理論研究から、電荷と分子振動が結合することにより、ブリルアンゾーン端にエネルギーギャップが開くことが予測されている [4]。そのため、電子-フォノン相互作用を含まない二次元強束縛近似でのフィッティングは適切ではないと予想される。例えば、二次元強束縛近似では、 Γ -Y 方向のブリルアンゾーン端にギャップは開かないが、図 4-5 に示す Γ -Y 方向の実験データではギャップが開いているように見える。2つのサブバンド間のエネルギーギャップ

を評価するために、下記のような一次元強束縛近似を用いて2つのサブバンドを独立にフィッティングした。

$$E(\mathbf{k}) = E_0 + 2 \sum_i t \cos(\mathbf{ak}) \quad (4-2)$$

ここで a は格子定数である。

フィッティング結果を図4-5に示し、このフィッティングから得られた各種パラメータを表4-2に示す。また比較のため、ARUPSにより測定されたHOMOバンド構造[9]から得られた各種パラメータを表4-3に示す。HOMOバンド構造もLUMOバンド構造と同様に、一次元強束縛近似によるフィッティングされている[9]。表に記載されている。エネルギーが高い方を `upper_band`、エネルギーが低い方を `lower_band` としている。表4-2を見ると、X点ではエネルギーギャップが狭く、Y点とM点ではエネルギーギャップが広がっていることが分かる。これは、表4-3から分かる通り、HOMO側でも同じ傾向であり、X点の方がY点よりもエネルギーギャップが広い。また、バンド計算の傾向[11]を反映して、LUMOでは `upper_band` の方がバンド幅が広く、HOMOでは `lower_band` の方がバンド幅が広がっている。

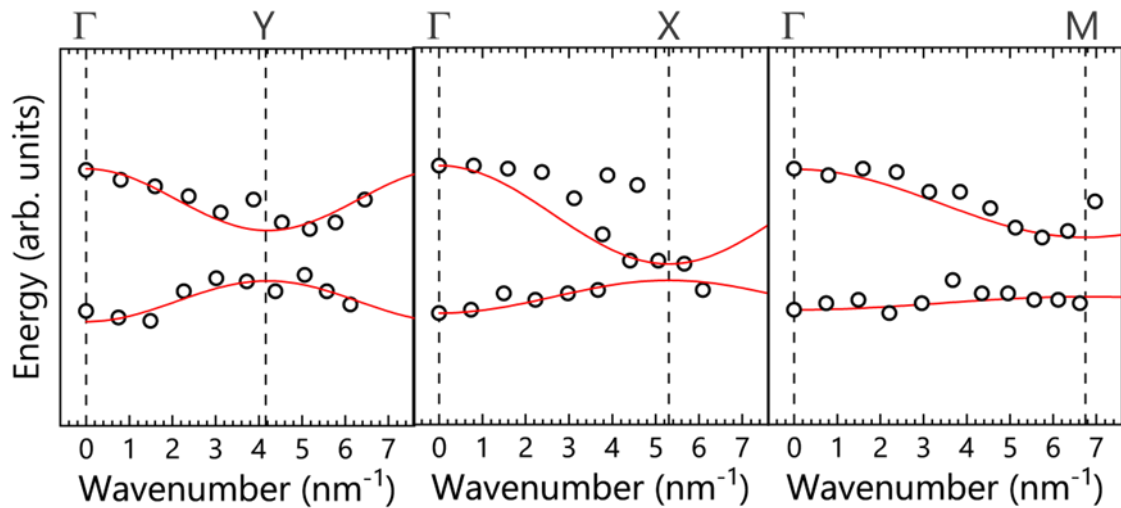


図4-6 一次元強束縛近似でのフィッティング結果

左から、 Γ -Y、 Γ -X、 Γ -M方向のバンド構造である。赤線が一次元強束縛近似を用いたフィッティング結果である。

表 4-2 一次元強束縛近似によるフィッティングから得られた各種パラメータ

		エネルギーギャップ (meV)	upper_band の バンド幅 (meV)	lower_band の バンド幅 (meV)
方位	Γ -Y	154	188	124
	Γ -X	50	300	100
	Γ -M	181	208	40

表 4-3 ARUPS による HOMO バンド構造測定から得られた各種パラメータ

		エネルギーギャップ (meV)	upper_band の バンド幅 (meV)	lower_band の バンド幅 (meV)
方位	Γ -Y	153	132	199
	Γ -X	86	116	259
	Γ -M	-	-	-

4.3 まとめ

本研究では、エピタキシャル成長技術を用いて、金属単結晶基板上に単結晶性ペンタセン薄膜を作製し、ブリルアンゾーンの対称性の良い3つの方位 Γ -X、 Γ -Y、 Γ -M方向に沿ったLUMOバンド構造を実測した。その結果、各方位で異なる大きさのエネルギーギャップの観測に成功した。このようなギャップオープニングは、DFTによるバンド計算では見られない。これまで、電子-フォノン相互作用の理論研究で、ブリルアンゾーン端にエネルギーギャップが開くことが予測されている。本研究は、このギャップオープニングを実験的に観測したと考えられる。現在、ミュンヘン工科大学のFrank ortmann教授と共同研究を行い、この結果の解釈を進めている。

4.4 参考文献

- [1] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).
- [2] Y. Nakayama, S. Kera, and N. Ueno, *J. Mater. Chem. C* **8**, 9090 (2020).
- [3] H. Sato, S. A. Syed, Y. Yamada, H. Ishii, and H. Yoshida, *Nat. Mater.* **21**, 910 (2022).
- [4] S. Ciuchi and S. Fratini, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 166403 (2011).
- [5] T. Djuric, T. Ules, H. G. Flesch, H. Plank, Q. Shen, C. Teichert, R. Resel, and M. G. Ramsey, *Cryst. Growth Des.* **11**, 1015 (2011).
- [6] H. Yoshida, K. Inaba, and N. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 181930 (2007).
- [7] R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **15**, 289 (1962).
- [8] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J. L. De Boer, and T. T. M. Palstra, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **57**, 939 (2001).
- [9] H. Yamane, E. Kawabe, D. Yoshimura, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno, and K. Seki, *Phys. Status Solidi B* **245**, 793 (2008).
- [10] F. Bussolotti, S. Kera, and N. Ueno, *Phys. Rev. B* **86**, 155120 (2012).
- [11] H. Yoshida and N. Sato, *Phys. Rev. B* **77**, 235205 (2008).

第5章 ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯

バンド構造測定

5.1 序論

高い吸収係数、低い励起子束縛エネルギー、製造の容易さから、ヨウ化鉛メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)ベースの有機・無機ハイブリッドハロゲン化物ペロブスカイトが太陽電池における有望な吸収層材料として注目されているようになった [1–5]。デバイス開発が進展する一方、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の根本的な物性については依然として議論が続いており [6–9]、特にデバイス性能を左右する占有・非占有準位は実験的に全体像が明らかにされていない。最近、Yang ら [10]や Zu [11]らが価電子帯のバンド構造を角度分解光電子分光(AR-UPS)によって報告した例があるが、ブリルアンゾーンの走査方向の解釈について決着をみていない状態である。

議論をさらに進展させるためには、伝導帯のバンド構造が実測されることが望ましい。すでに理論計算により、波数空間内のさまざまな位置において価電子帯と異なる分散が示唆されている。しかしながら、典型的な単結晶試料はレーザー照射や電子衝撃によって帯電してしまうため [12–15]、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯構造の先行研究は存在しなかった。

伝導帯の構造を調査する手法として、角度分解逆光電子分光(AR-IPES)があげられる。AR-IPES は電子を照射して生成した負イオンを検出することで伝導帯を観測する手法である [16,17]。しかしながら、従来の AR-IPES では試料損傷が大きくエネルギー分解能も低いために $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯の観測は困難であった。

近年、吉田らが開発した照射電子のエネルギーを低減する低エネルギー逆光電子分光 (LEIPS) [18,19]により、逆光電子分光における試料損傷や大幅に抑制した電子構造観測がなされつつある。さらに最近では、新たに角度分解低エネルギー逆光電子分光(AR-LEIPS)が開発されたことにより、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯についてもより正確な観測ができるようになったと考えられる。

本研究では、劈開した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯のバンド構造を AR-LEIPS を用いて測定した。試料損傷や帯電を抑制した測定によって分散関係を正確に評価できるよ

うになり、有効質量を定量的に得ることが可能となった。

5.2 実験方法

5.2.1 試料作製

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶は、大きさが $\sim 2 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$ であり、Poglitich と Weber によって提案された方法で作製した [20]。その後、結晶構造を結晶 X 線回折によって確かめた。測定試料は、大気下のクリーンルームで単結晶を劈開することによって得た。その後、モリブデンサンプルホルダー上に導電性銀ペーストを接着し、その上に単結晶を固定した。測定には、劈開直後の清浄な表面を用いた。

5.2.2 測定

ARLEIPS 測定では、0~5 eV の運動エネルギーを持つ電子線を試料表面に照射した。検出光のエネルギーは 4.82 eV だった。装置のエネルギー分解能は、350 meV だった。ARLEIPS での電子線照射による試料損傷は、電流量を減らし、さらに測定試料の位置をわずかに変えることで回避した。低電流密度($1\text{-}5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)の低エネルギー電子線を試料に照射し、試料電流をおよそ 50 nA とした。

5.3 実験結果および議論

5.3.1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の LEIPS 測定

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の LEIPS スペクトルを図 5-1 に示す。このスペクトルは、溶液プロセスで作製された $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜の LEIPS スペクトルと一致した [21]。LEIPS スペクトルのピーク位置は、ガウス関数によるフィッティングから求め、1.70 eV(CB_0)、2.34 eV(CB_1)、2.89 eV(CB_2)と決定した。

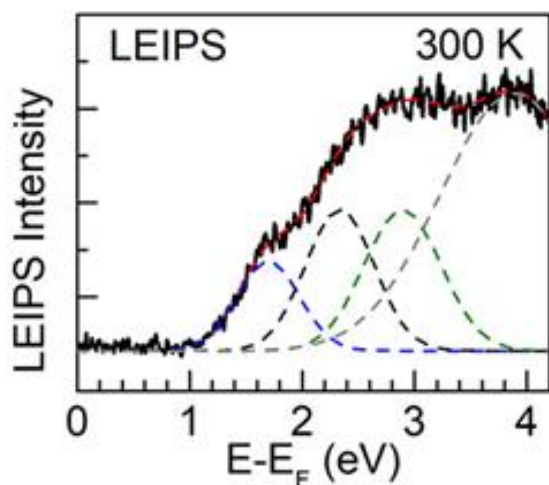


図 5-1 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の LEIPS スペクトル

検出光のエネルギーは 4.83 eV、試料に-5 V のバイアス電圧を印加して測定を行った。

5.3.2 試料損傷と試料帯電の影響確認

ARLEIPS 測定では、電子線の入射角を変え、複数の LEIPS スペクトルを測定する。そのため、測定中にスペクトル形状を変化させる、試料損傷と試料帯電が問題となる。そこで、それらのスペクトル形状への影響を確認した。図 5-2 は、LEIPS スペクトルをスキャン回数ごとに示しており、スキャン回数に依存せずスペクトル形状が一致していることが分かる。また、図 5-2 に点線で示すガウス関数フィッティングから求めたピーク位置もよく一致した(表 5-1)。このことから、試料損傷と試料帯電が無視できる程度の影響しか及ぼさないことを確認した。

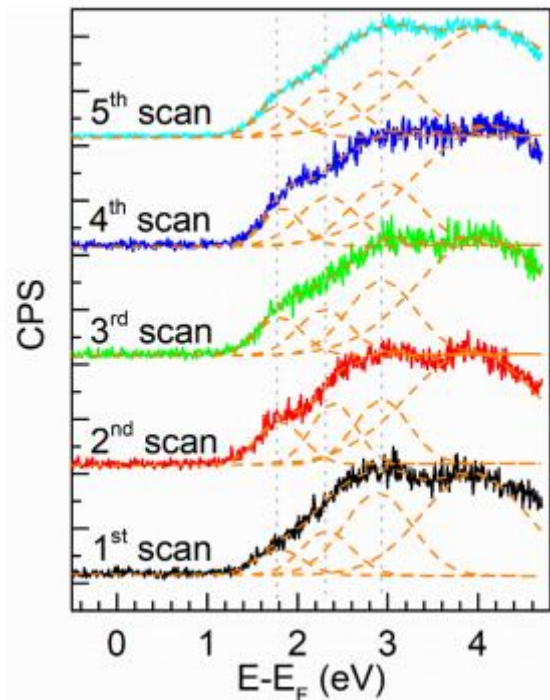


図 5-2 CH₃NH₃PbI₃ の LEIPS スペクトルのスキャン回数依存

表 5-1 スキャン回数ごとの LEIPS スペクトル(図 5-2)のガウス関数フィッティングの際のパラメータ

	1 st scan			2 nd scan			3 rd scan			4 th scan			5 th scan		
	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 1	Peak 2	Peak 3
Position (eV)	1.8	2.3	2.9	1.8	2.4	2.9	1.8	2.3	2.9	1.8	2.4	2.9	1.8	2.3	2.9
Width (eV)	0.60	0.66	0.89	0.60	0.61	0.73	0.60	0.69	0.89	0.59	0.72	0.91	0.58	0.75	0.93

5.3.3 CH₃NH₃PbI₃ の ARLEIPS スペクトル測定

Γ-M 方向に沿って測定した ARLEIPS スペクトルを図 5-3 に示す。図 5-3a, b はそれぞれ、300 K、170 K での測定結果を示している。図 5-3a に示すように、300 K で、伝導帯(CB₀)の明瞭なエネルギー分散が見られた。CB₀ のピークは、 $\theta=0^\circ$ で 1.66 eV であり、伝導帯の底に位置する。そこから θ の増加に伴い、より高いエネルギー位置へとシフトしていき、 $\theta=24^\circ$ で 2.19 eV に達する。測定温度を 170 K まで低下させると、エネルギー分散はより明確になる(図 5-3b)。冷却下では、CB₀ のピークは $\theta=0^\circ$ でより顕著にな

り、1.25 eV となった。そこから θ の増加に伴い、高エネルギー側へとピークがシフトし、 $\theta = -8^\circ$ で 2.19 eV、 $\theta = 32^\circ$ で 1.65 eV に達した。図 5-3a, b の下部では、2つの異なる角度で測定されたスペクトルを直接比較し、 CB_0 のエネルギー分散を確認している。

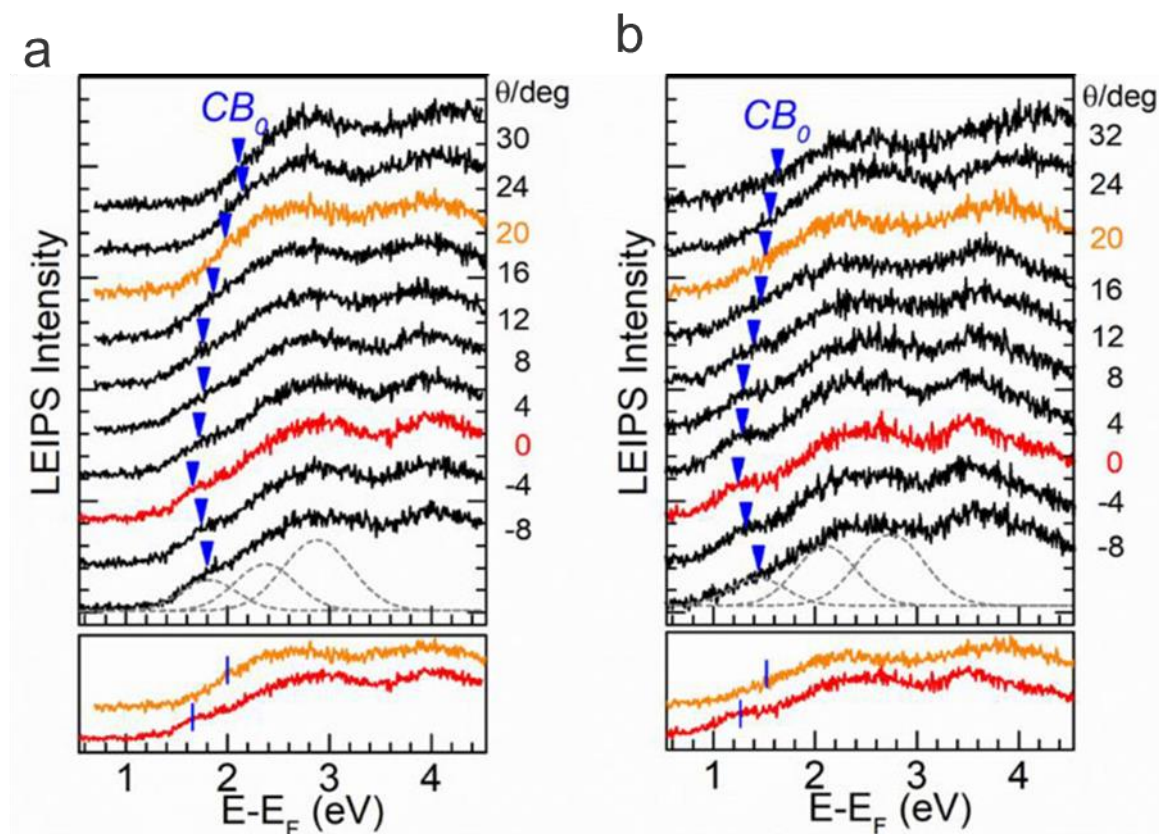


図 5-3 $CH_3NH_3PbI_3$ の Γ -M 方向に沿って測定した ARLEIPS スペクトル

a は 300 K、**b** は 170 K で測定した結果である。グレーの破線は、ガウス関数フィッティングの結果であり、各電子線の入射角 θ でのピーク位置 (CB_0) は下向きの矢印で示している。図の下部では、上部で色付けした 2つのスペクトルを抜き出し、エネルギー分散によるエネルギー変化を明確に示している。

5.3.4 $CH_3NH_3PbI_3$ の伝導帯エネルギーバンド構造

図 5-4a は、170 K で観測された Γ -M 方向に沿った ARLEIPS スペクトルの 2次微分マップを示している。立方晶相で計算された Γ -M 方向の伝導帯バンド構造を重ねて示している。バンド計算から求めた CB_0 と CB_1 の領域と、実験から求めた伝導帯の 2次微分マップは、よい一致を示した。図 5-4b は、170 K での ARLEIPS 測定から得られた伝導帯 (CB_0) バンド構造を示している。図 5-4b には、AR-2PPE から求めた伝導帯バンド構造と

バンド計算されたバンド構造 (CB_0 、灰色の破線) も重ねて表示している。ARLEIPS の結果と 2PPE の結果はどちらも、バンド計算結果と良好な一致が見られた。さらに、図 5-4c では、 Γ 点近傍の実験データを二次関数によりフィッティングすることで、その曲率から以下の式を用いて電子の有効質量を見積もった。

$$m^*(\mathbf{k}) = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k^2} \right)^{-1}, \quad (5-1)$$

ここで、 $m^*(\mathbf{k})$ 、 \hbar 、 $E(\mathbf{k})$ 、 \mathbf{k} はそれぞれ、有効質量、換算プランク定数、エネルギー、波数である。ARLEIPS では、170 K で m^* は $0.38(\pm 0.10)m_0$ 、AR-2PPE では、90 K で m^* は $0.20(\pm 0.05)m_0$ と求まった。ここで、 m_0 は電子の静止質量である。

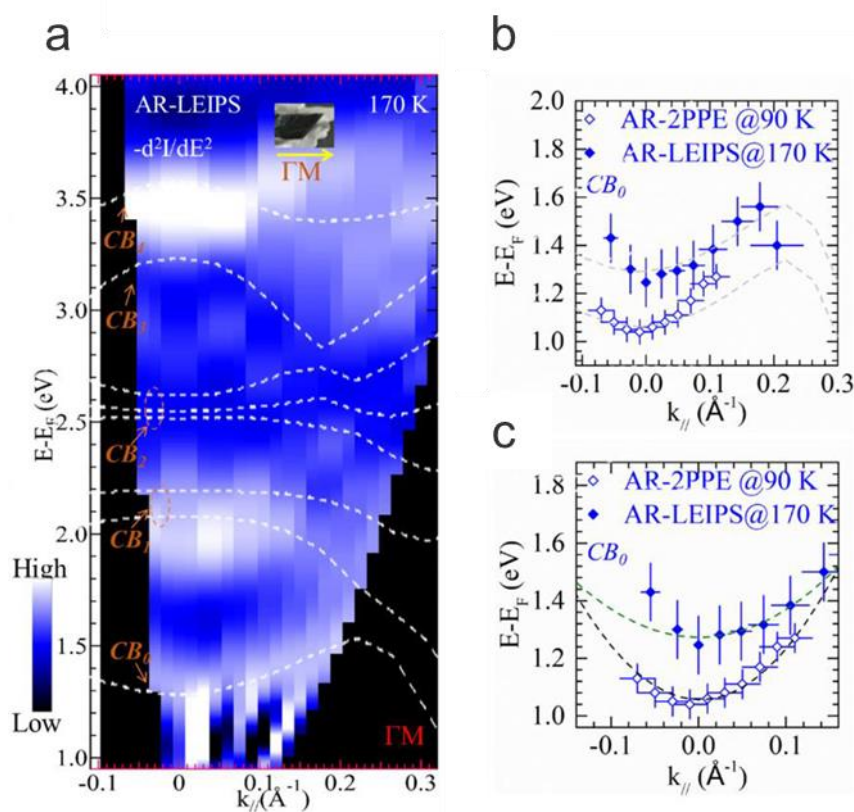


図 5-4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の伝導帯エネルギーバンド構造

a は、ARLEIPS スペクトルの 2 次微分マップである。バンド計算から求めた立方晶相の伝導帯バンド構造を点線で重ねて示している。**b** は、170 K での ARLEIPS 測定結果から導出した伝導帯(CB_0)のバンド構造である。AR-2PPE から求めた伝導帯バンド構造とバンド計算されたバンド構造 (CB_0 、灰色の破線) も重ねて表示している。**c** は、 Γ 点近傍のバンド構造と二次関数によるフィッティング結果である。

5.4 まとめ

ARLEIPS を用いて、ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯(CB_0)のバンド構造の初観測に成功した。明瞭な伝導帯のバンド分散が得られ、その分散は立方晶相のバンド計算結果とよく一致した。

5.5 参考文献

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [2] R. Yang, L. Zhang, Y. Cao, Y. Miao, Y. Ke, Y. Wei, Q. Guo, Y. Wang, Z. Rong, N. Wang, R. Li, J. Wang, W. Huang, and F. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **111**, (2017).
- [3] S. De Wolf, J. Holovsky, S. J. Moon, P. Löper, B. Niesen, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Yum, and C. Ballif, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1035 (2014).
- [4] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature* **501**, 395 (2013).
- [5] Z. Chen, B. Turedi, A. Y. Alsalloum, C. Yang, X. Zheng, I. Gereige, A. Alsaggaf, O. F. Mohammed, and O. M. Bakr, *ACS Energy Lett.* **4**, 1258 (2019).
- [6] T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, and D. Cahen, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 1 (2016).
- [7] P. Schulz, D. Cahen, and A. Kahn, *Chem. Rev.* **119**, 3349 (2019).
- [8] K. Miyata and X. Y. Zhu, *Nat. Mater.* **17**, 379 (2018).
- [9] S. D. Stranks and P. Plochocka, *Nat. Mater.* **17**, 381 (2018).
- [10] J. P. Yang, M. Meissner, T. Yamaguchi, X. Y. Zhang, T. Ueba, L. W. Cheng, S. Ideta, K. Tanaka, X. H. Zeng, N. Ueno, and S. Kera, *Sol. RRL* **2**, (2018).
- [11] F. Zu, P. Amsalem, D. A. Egger, R. Wang, C. M. Wolff, H. Fang, M. A. Loi, D. Neher, L. Kronik, S. Duhm, and N. Koch, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 601 (2019).
- [12] M. I. Lee, A. Barragán, M. N. Nair, V. L. R. Jacques, D. Le Bolloc'H, P. Fertey, K. Jemli, F. Lédée, G. Trippé-Allard, E. Deleporte, A. Taleb-Ibrahimi, and A. Tejada, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 26LT02 (2017).

- [13] F. S. Zu, P. Amsalem, I. Salzmann, R. Bin Wang, M. Ralaiarisoa, S. Kowarik, S. Duhm, and N. Koch, *Adv. Opt. Mater.* **5**, (2017).
- [14] S. Machida, Y. Nakayama, S. Duhm, Q. Xin, A. Funakoshi, N. Ogawa, S. Kera, N. Ueno, and H. Ishii, *Phys. Rev. Lett.* **104**, (2010).
- [15] K. Tsutsumi, H. Yoshida, and N. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **361**, 367 (2002).
- [16] C. I. Wu, Y. Hirose, H. Sirringhaus, and A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 43 (1997).
- [17] T. Kirchhübel, O. L. A. Monti, T. Munakata, S. Kera, R. Forker, and T. Fritz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 12730 (2019).
- [18] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539–540**, 180 (2012).
- [19] H. Yoshida, *J. Electron Spectros. Relat. Phenom.* **204**, 116 (2015).
- [20] A. Poglitsch and D. Weber, *J. Chem. Phys.* **87**, 6373 (1987).
- [21] A. Mirzehmet, T. Ohtsuka, S. A. Syed, T. Yuyama, P. Krüger, and H. Yoshida, *Adv. Mater.* **33**, (2021).

第6章 総括

本研究では、有機半導体の伝導帯バンド構造の実測が可能な新たな手法”角度分解低エネルギー逆光電子分光法(ARLEIPS)”を開発し、その初実測を行った。さらに、実測結果を基に電子-フォノン相互作用によるバンド構造の変調を観測し、電子輸送機構の解明を試みた。また、有機-無機ハイブリッドペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶にも、この手法を適用し、これまで実測がなされてこなかった伝導帯バンド構造の測定も試みた。

第1章では、電子輸送機構解明の重要性と、機構解明に向けて有機半導体の伝導帯バンド構造の実測が必要であることを述べた。有機エレクトロニクス分野では、電子移動度が正孔移動度よりも極端に劣っていることが大きな課題であり、この課題解決のためには有機半導体中を流れる電子輸送機構を明らかにする必要がある。有機半導体の電荷輸送では、電子-フォノン相互作用が中心的な役割を果たしており、その相互作用は実測したエネルギーバンド構造から最も直接的に解明できる。これまで、価電子帯バンド構造は角度分解紫外光電子分光法により実測され、正孔輸送機構の解明に貢献してきた。一方、伝導帯バンド構造は、未だに実測されておらず、電子輸送機構は未解明であった。近年開発された”低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)”を角度分解測定へと発展させることで伝導帯バンド構造が実測可能であり、その装置開発が必要であった。

第2章では、本研究で開発した”角度分解低エネルギー逆光電子分光法(ARLEIPS)”の装置開発について述べた。ARLEIPS は、LEIPS を角度分解測定へと発展させた手法であり、これまでの伝導帯実測の課題であった有機試料の損傷と低エネルギー分解能の問題を克服した。本装置開発の中心は、試料へのバイアス電圧を用いない低速電子源の実現であった。低速電子源は、従来の LEIPS の電子源よりも自由度を高めた、静電レンズ4枚構成の減速レンズを採用した。電極に印可する電圧は、電子線の軌道シミュレーションから決定し、その後、電子源の性能評価として、カソード電圧の関数として試料電圧を測定した。その結果、作製した電子源は試料電流 $0.2 \mu\text{A}$ 以下、電子の運動エネルギー(E_k) 2 eV から 10 eV の範囲で、よく特徴付けられた電子線が得られていることが分かった。さらに、ARLEIPS 装置の性能評価として、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)の鏡像準位のエネルギー分散を、様々な検出波長を用いて測定した。その結果を基に、少なくとも $-6.2 - 5.1 \text{ nm}^{-1}$ の k_{\parallel} 範囲で、 $E_k = 2.0 \text{ eV}$ 以上で測定できると結論付けた。また、ARLEIPS 装置のエネルギー分解能は、使用するバンドパスフィルタに応じて、 0.2

-0.3 eV 程度であり、電子線の角度(波数)広がり、 8.6° (1.07 nm^{-1})以下であった。

第 3 章では、ARLEIPS 装置を用いてペンタセン多結晶薄膜の測定を行い、その結果を基に新たなポーラロンモデルの提案について述べた。ペンタセン薄膜は、基板垂直方向に一軸配向した多結晶試料である。そのため、ARLEIPS 測定では、“試料面内の方位角方向の状態密度”を反映して、対称性の良い方位のバンドが強調された伝導帯バンド構造を得た。得られたバンド構造は、密度汎関数法(DFT)によるバンド計算の結果と形状が良く一致した。しかし、 Γ 点で最も開いた 2 つのサブバンド間のエネルギー分裂(バンド幅)が、実験では 440 meV だったのに対し、DFT 計算では 620 meV であり、それらの比率(実験/DFT、Renormalization ファクター)が 0.7 倍であることが分かった。価電子帯では、Renormalization ファクターの比率が 0.8 倍であり、伝導帯が価電子帯よりも有意に狭くなっていることが分かった。このバンド幅狭小化を電子-フォノン相互作用によるものと考え、ポーラロンモデルによる解釈を試みた。しかし、従来のポーラロンモデルでの計算結果から求めた LUMO の Renormalization ファクターは、300 K において 0.29 であり、小さすぎる結果となった。これは、従来のポーラロンモデルでは、ブロッホ波が形成される時間と各分子振動周期の時間スケールを考慮していなかったためと考え、分子振動の周波数に依存した応答関数を導入した“部分ポーラロンモデル”を提唱した。部分ポーラロンモデルでは、LUMO と HOMO の Renormalization ファクターは 300 K において、それぞれ 0.68 と 0.78 と求まり、実験値と良い一致を示した。さらに、この HOMO と LUMO での Renormalization ファクターの違いは、電子(LUMO)のみが低波数の振動モードと結合していることに起因していることが明らかとなった。この部分ポーラロンモデルの妥当性は、HOMO と LUMO バンド幅の温度依存性実験からも裏づけられた。そして、部分ポーラロンモデルを考慮した移動度計算から、これまで説明できていなかった、正孔移動度と電子移動度の 1 桁の違いが再現された。

第 4 章では、単結晶性ペンタセン薄膜を作製し、各方位に沿って測定した、より高精度に決定したバンド構造とブリルアンゾーン端に開いたエネルギーギャップについて述べた。単結晶性ペンタセン薄膜を作製するため、Cu(110)上にエピタキシャル成長させたペンタセン薄膜を選択し、その作製条件の最適化を行った。MCP-LEED による結晶性評価の結果、最適な条件では方位角が無秩序な結晶子に由来するリング成分が劇的に低減された単結晶性試料が作製できていることが確認された。同試料の ARLEIPS 測定の結果、 Γ -Y 方向と Γ -M 方向のブリルアンゾーン端において、DFT によるバンド計算とは

異なる大きなエネルギーギャップ(分裂した2つのサブバンド間のエネルギー差)が観測された。エネルギーギャップの大きさは、 Γ -Y 方向では 154 meV、 Γ -M 方向では 181 meV であった。有機半導体モデルを扱った理論研究によれば、電子-フォノン相互作用による影響で、このようなエネルギーギャップが開くことが予測されている。本研究で観測したエネルギーギャップも同じ現象であると考えられる。本結果は、有機半導体中の電荷が分子変形と結合する描像を裏付けた。

第 5 章では、ARLEIPS 装置の特徴である、照射電子線の低エネルギー化と高い光検出効率を活かし、試料損傷や帯電を抑制することで、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯のバンド構造を初めて実測した。その結果、明瞭なバンド構造が得られ、さらに立方晶相のバンド計算結果とよく一致した。そして得られたバンド構造から、電子の有効質量を $m^* = 0.38(\pm 0.10)m_0$ と定量的に決定した。

以上のように、本研究は新たな測定手法を開発することで、有機半導体の伝導帯バンド構造を初めて実測した。そして、それらの結果を基に電子-フォノン相互作用によるバンド構造の変調を議論し、電子輸送特性が低下する機構解明の先鞭をつけた。さらに、これまで試料損傷と帯電という問題によって測定がなされていなかった、ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 単結晶の伝導帯バンド構造の実測にも成功し、本手法が有機半導体以外の様々な機能性材料にも適用可能な汎用的手法であることを実証した。

Appendix

A1 強束縛近似によるエネルギーバンドの導出

A1.1 単位格子内に1つの分子のみがある場合

この場合の一次元鎖を図 A-1 に示す。

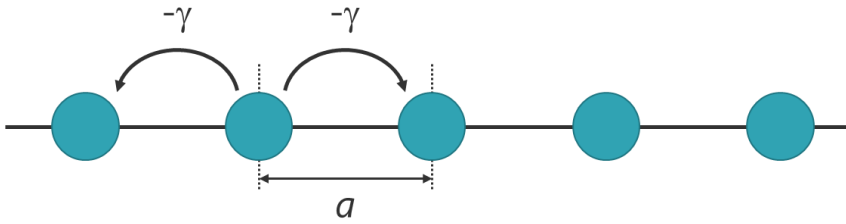


図 A-1 単一分子鎖の構造

このときの結晶全体の波動関数 $|\psi\rangle$ は、下記に示すように、各サイトの分子軌道の線形結合で記述される。(強束縛近似)

$$|\psi\rangle = \sum_{R_i} e^{ik \cdot R_i} |\varphi_i\rangle \quad (\text{A1})$$

ここで、 R_i は任意のサイトを表す位置ベクトルであり、 $|\varphi_i\rangle$ は任意のサイトの原子軌道である。式(A1)は、結晶中での波動関数に課せられるブロッホの定理を満たす。

結晶全体の波動関数 $|\psi\rangle$ が満たすシュレディンガー方程式は、

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{A2})$$

である。式(A2)の左辺に、 $\langle\varphi_j|$ をかけると、

$$\begin{aligned} \langle\varphi_j|\hat{H}|\psi\rangle &= \sum_{R_i} e^{ik \cdot R_i} \langle\varphi_j|\hat{H}|\varphi_i\rangle \\ &= e^{ik \cdot R_j} \langle\varphi_j|\hat{H}|\varphi_j\rangle + \sum_{R_i (\neq R_j)} e^{ik \cdot R_i} \langle\varphi_j|\hat{H}|\varphi_i\rangle \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

となる。同様に、式(A2)の右辺に $\langle\varphi_j|$ をかけると、

$$\begin{aligned} E\langle\varphi_j|\psi\rangle &= E\langle\varphi_j|\sum_{R_i} e^{ik \cdot R_i} \varphi_i\rangle \\ &= E \sum_{R_i} e^{ik \cdot R_i} \langle\varphi_j|\varphi_i\rangle \\ &= E e^{ik \cdot R_j} \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

となる。重なり積分 $\langle\varphi_j|\varphi_i\rangle$ は、自分自身 $\langle\varphi_j|\varphi_j\rangle$ は1、それ以外は0と近似している(ヒュッケル近似)。式(A3)、式(A4)は等号で結ばれるので、

$$E e^{ik \cdot R_j} = e^{ik \cdot R_j} \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_j \rangle + \sum_{R_i (\neq R_j)} e^{ik \cdot R_i} \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle$$

$$E = \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_j \rangle + \sum_{R_i (\neq R_j)} e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle \quad (A5)$$

と書ける。ここで、 $\langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle$ は、

$$\langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle = \begin{cases} -\alpha & (\mathbf{i} = \mathbf{j}) \\ -\gamma & ((\mathbf{i} - \mathbf{j}) = \pm \mathbf{1}) \\ 0 & \end{cases} \quad (A6)$$

と置く。 $-\alpha$ はクーロン積分、 $-\gamma$ は移動積分(共鳴積分)と呼ばれる。なお、式(A6)は隣接サイト間の相互作用のみを考えている。式(A6)を式(A5)に代入することで、エネルギーバンドは次のように書ける。

$$E = \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_j \rangle + \sum_{R_i (\neq R_j)} e^{ik \cdot (R_i - R_j)} \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_i \rangle$$

$$= -\alpha - \gamma(e^{ika} + e^{-ka})$$

$$= -\alpha - 2\gamma \cos(ka) \quad (A7)$$

A1.2 単位格子内に二分子ある場合

この場合の一次元鎖を図 A-2 に示す。有機半導体の多くはヘリングボーン構造を取るため、このような単位格子内に二分子を含む場合のエネルギーバンドも導出しておく。

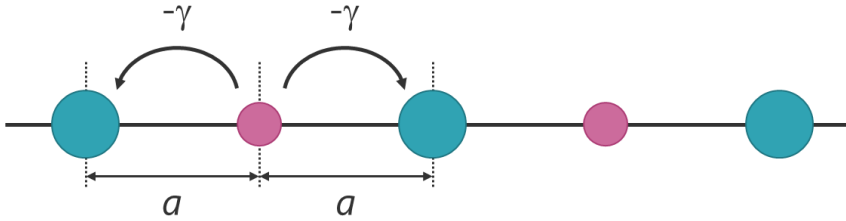


図 A-2 二分子鎖の構造

このときの結晶全体の波動関数 $|\psi\rangle$ は、

$$|\psi\rangle = C_A |\chi_A\rangle + C_B |\chi_B\rangle \quad (A8)$$

$$|\chi_A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_A} e^{ik \cdot R_A} \varphi_A \quad (A9)$$

$$|\chi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_B} e^{ik \cdot R_B} \varphi_B \quad (A10)$$

のように表せる。ここで、 \mathbf{R}_A と \mathbf{R}_B はそれぞれ、任意の A サイト(図 A-2 の青分子)、B サイト(図 A-2 の赤分子)を表す位置ベクトルであり、 φ_A 、 φ_B は A、B サイト上の分子軌道である。また、 N は結晶に含まれる単位格子の数である。そして、 $|\chi_A\rangle$ 、 $|\chi_B\rangle$ はそれぞれ、A、B サイト全体の波動関数を表し、各サイトの分子軌道の線形結合によって

記述される(強束縛近似)。

結晶全体の波動関数 $|\psi\rangle$ が満たすべきシュレディンガー方程式は、

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{A11})$$

である。式(A11)に、それぞれ $\langle\chi_A|$ 、 $\langle\chi_B|$ を左側からかけると、

$$\langle\chi_A|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle\chi_A|\psi\rangle \quad (\text{A12})$$

$$\langle\chi_B|\hat{H}|\psi\rangle = E\langle\chi_B|\psi\rangle \quad (\text{A13})$$

となる。式(A12)の左辺に式(A8)を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle\chi_A|\hat{H}|\psi\rangle &= \langle\chi_A|\hat{H}(C_A|\chi_A\rangle + C_B|\chi_B\rangle)\rangle \\ &= C_A\langle\chi_B|\hat{H}|\chi_A\rangle + C_B\langle\chi_B|\hat{H}|\chi_B\rangle \\ &= C_A h_{BA} + C_B h_{BB} \end{aligned} \quad (\text{A14})$$

となる。同様に、式(A13)の左辺に式(A8)を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle\chi_B|\hat{H}|\psi\rangle &= \langle\chi_B|\hat{H}(C_A|\chi_A\rangle + C_B|\chi_B\rangle)\rangle \\ &= C_A\langle\chi_B|\hat{H}|\chi_A\rangle + C_B\langle\chi_B|\hat{H}|\chi_B\rangle \\ &= C_A h_{BA} + C_B h_{BB} \end{aligned} \quad (\text{A15})$$

となる。また、式(A12)の右辺に式(A8)を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle\chi_A|\psi\rangle &= \langle\chi_A|(C_A|\chi_A\rangle + C_B|\chi_B\rangle)\rangle \\ &= C_A\langle\chi_A|\chi_A\rangle + C_B\langle\chi_A|\chi_B\rangle \\ &= C_A \end{aligned} \quad (\text{A16})$$

となる。ただし、重なり積分 $\langle\chi_A|\chi_B\rangle$ を0と近似している。同様に、式(A13)の右辺に式(A8)を代入すると、

$$\begin{aligned} \langle\chi_B|\psi\rangle &= \langle\chi_B|(C_A|\chi_A\rangle + C_B|\chi_B\rangle)\rangle \\ &= C_A\langle\chi_B|\chi_A\rangle + C_B\langle\chi_B|\chi_B\rangle \\ &= C_B \end{aligned} \quad (\text{A17})$$

となる。式(A14)、(A15)、(A16)、(A17)を用いると、式(A12)、(A13)はそれぞれ

$$C_A h_{AA} + C_B h_{AB} = E C_A \quad (\text{A18})$$

$$C_A h_{BA} + C_B h_{BB} = E C_B \quad (\text{A19})$$

と書ける。上式は行列表示で、

$$\begin{pmatrix} h_{AA} & h_{AB} \\ h_{BA} & h_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} \quad (\text{A20})$$

と表せ、 2×2 の固有値問題となる。この固有値問題を解くと、

$$E = \frac{h_{AA} + h_{BB}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_{AA} - h_{BB}}{2}\right)^2 + |h_{BA}|^2} \quad (\text{A21})$$

を得る。

具体的に h_{ij} の計算を行っていく。まずは $i = j$ の場合を考える。

$$\begin{aligned}
h_{AA} &= \langle \chi_A | \hat{H} | \chi_A \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{R_A} \sum_{R_{A'}} e^{ik(R_A - R_{A'})} \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_{A'} \rangle \\
&= \frac{1}{N} \left(\sum_{R_A} \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_A \rangle + \sum_{R_A} \sum_{R_{A'} (\neq R_A)} \langle \varphi_A | \hat{H} | \varphi_{A'} \rangle \right) \\
&= \frac{1}{N} (NE_A + 0) \\
&= E_A \tag{A22}
\end{aligned}$$

3式目の第二項が0なのは、隣接サイトの飛び移りしか考慮しないと近似したためである。同様の手順で、 $h_{BB} = E_B$ となる。

次に、 $i \neq j$ の場合を考える。

$$\begin{aligned}
h_{BA} &= \langle \chi_B | \hat{H} | \chi_A \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{R_B} \sum_{R_A} e^{ik(R_B - R_A)} \langle \varphi_B | \hat{H} | \varphi_A \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{R_B} \{ e^{ika}(-\gamma) + e^{-ika}(-\gamma) \} \\
&= -2\gamma \cos(ka) \tag{A23}
\end{aligned}$$

これらから、式(A21)は次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
E &= \frac{E_A + E_B}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_A - E_B}{2}\right)^2 + \{-2\gamma \cos(ka)\}^2} \\
&= E_0 \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2 + \{2\gamma \cos(ka)\}^2} \tag{A24}
\end{aligned}$$

上式は、単位格子に二分子ある場合のエネルギーバンド構造である。このように、ヘリソングボーン構造型の結晶構造を取る有機半導体のエネルギーバンドは、2つのサブバンドに分裂する。

A1.3 単位格子内に二分子ある場合(2次元)

この場合の結晶構造を図 A-3 に示す。このときのエネルギーバンド構造は上記で導出した、単位格子に 1 つの分子のみがある場合のバンド(等価なバンド)と、単位格子に 2 つの分子のみがある場合のバンド(非等価なバンド)の重ね合わせとなる。さらに、2次元であるため、等価、非等価なバンド構造はそれぞれ複数の相互作用を含むバンドとなる。例えば、図 A-3 に示すように、再隣接の相互作用だけを考えても、等価なバンドでは、 $-\gamma_{i1}$ 、 $-\gamma_{i1}$ の 2 つの相互作用、非等価なバンドでは、 $-\gamma_{j1}$ 、 $-\gamma_{j2}$ の 2 つの相互作用を含む。この時のバンド構造は、

$$E = E_0 + \{-2\gamma_{i1} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{i1}) - 2\gamma_{i2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{i2})\} \pm \sqrt{\{2\gamma_{j1} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{j1}) + 2\gamma_{j2} \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_{j2})\}^2 + \left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2} \quad (A25)$$

となる。これを一般化すると、

$$E = E_0 + \sum_i -2\gamma_i \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_i) \pm \left[\left(2 \sum_j \gamma_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_j) \right)^2 + \left(\frac{\Delta}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (A26)$$

となる。

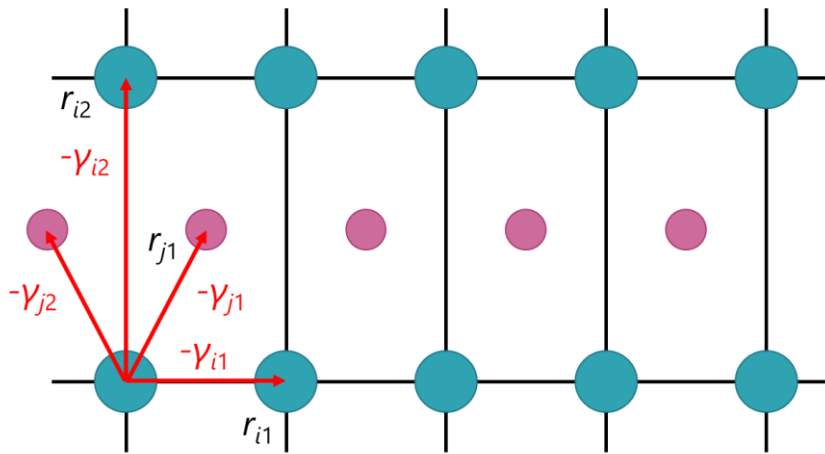


図 A-3 単位格子内に 2 分子ある場合の 2 次元結晶構造

A2 ARLEIPS スペクトルの解析法

A2.1 ガウス関数フィッティング

研究の初期段階では、ガウス関数による ARLEIPS スペクトルのフィッティングを試みた。ここでは、実例として Cu(110) 上のペンタセン薄膜の Γ -Y 方向の ARLEIPS スペクトルを用いて、その解析手順について述べる。各フィッティング過程のスペクトルを図 A-4 に示している。まず、図 A-4a に赤線で示すようにバックグラウンドを直線法で除去した。LEIPS では、バックグラウンドを除去する方法が確立されていないため、最も簡単な直線法を用いた。このようにしてバックグラウンド処理を施したスペクトルを図 A-4b に示す。ARLEIPS では、凹面鏡を用いることに起因して、高角になるにつれスペクトル強度が減少する。この各角度でのスペクトル強度の違いを補正したスペクトルを図 A-4c に示す。最後に、図 A-4c のスペクトルを 2 つのガウス関数でフィッティングした結果を図 A-4d に示す。灰色はフィッティングした 2 つのガウス関数、赤色はそれらによるフィッティング結果である。フィッティングは、2 つのガウス関数の半値幅が等しいという条件のみを課して行った。フィッティング結果は黒線で示すスペクトルと良い一致を示した。

フィッティングから得られた各種データを図 A-5 に示す。図 A-5a には、得られたバンド構造を示している。しかし、得られたバンドは最大でも 60 meV 程度しか分散せず、バンド計算から求めた LUMO のバンド幅(300 meV) [1]や ARPES により実測された HOMO のバンド幅(200~300 meV) [2]と比較すると明らかに小さい。これは、解析の過程に 2 つの問題があるためと考えられる。1 つ目は、バックグラウンドを直線で処理していることである。LEIPS のバックグラウンドを直線で近似するのは物理的な根拠がなく、実際のバックグラウンドを正しく表せているとは考えにくい。2 つ目は、パラメータに自由度があるために、いかようにもフィッティングできてしまうという問題である。ガウス関数フィッティングでは、ピークエネルギー、強度、半値幅がパラメータとなる。今回の解析では、2 つの半値幅が等しいという条件のみを課した。一意に決めるためには、この他にもピーク強度比率やピーク間のエネルギー差、半値幅の絶対値などにも条件を課す必要があるが、容易ではない。

最後に、今回の解析から得られた、各スペクトル角度に対する半値幅と強度を図 A-5b、図 A-5c にそれぞれ示しておく。特に、図 A-5c から分かるように、upper バンドと lower バンドの強度が対象的となっていることは興味深い。2 つのバンドは、同じ LUMO 由来のバンドではあるが、upper バンドと lower バンドの波動関数の違いにより、遷移確率の波数依存性にも違いが生じている可能性がある。

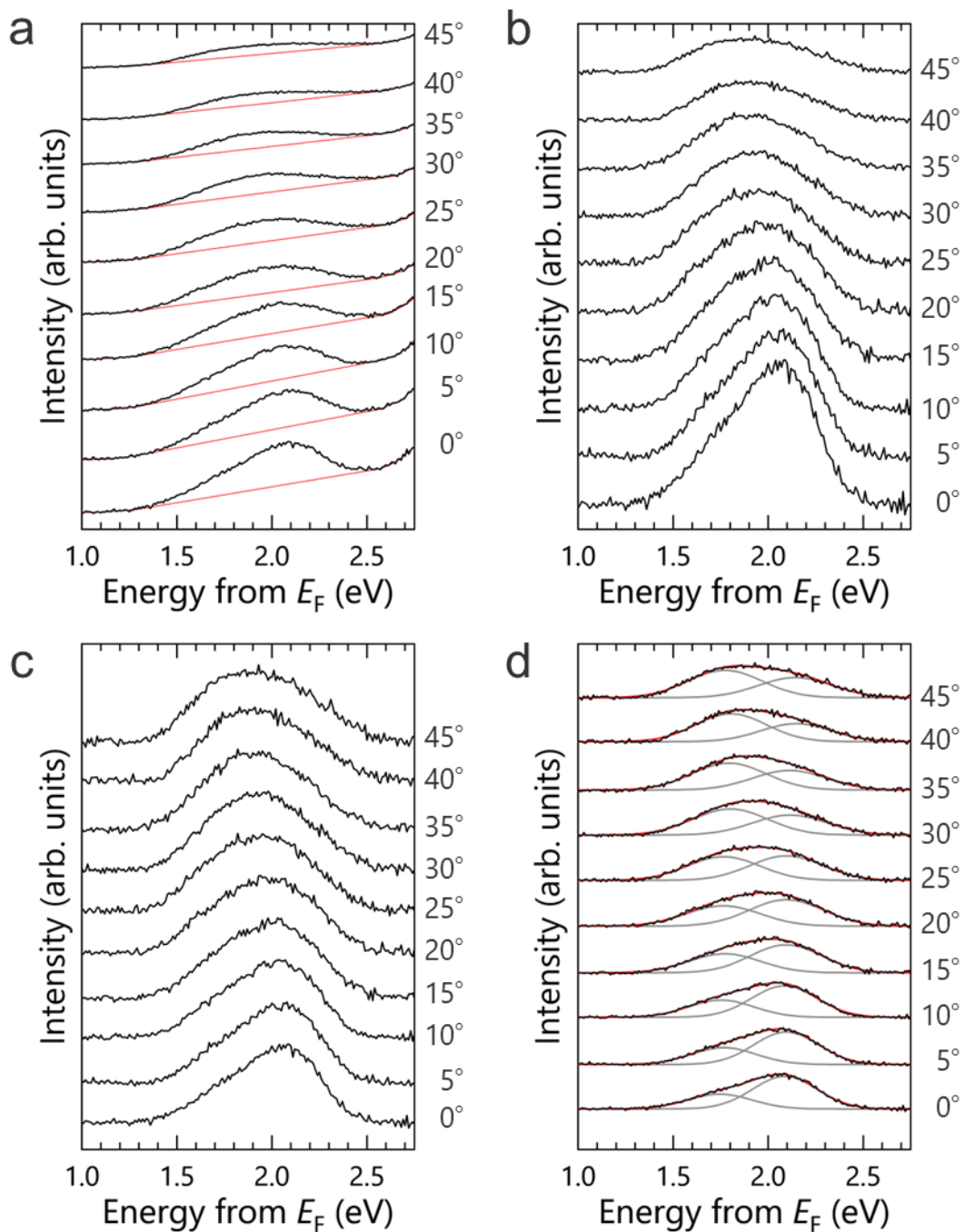


図 A-4 ガウス関数フィッティングの過程

a は、Cu(110)上のペンタセン薄膜の Γ -Y方向の ARLEIPS スペクトルである。バックグラウンドは赤線のように直線で引いた。**b** は、バックグラウンドを差し引いた後の ARLEIPS スペクトルであり、**c** は、さらにスペクトルの強度を規格化したスペクトルである。**d** は、**c** のスペクトルを 2 つのガウス関数でフィッティングした結果である。フィッティングは、2 つのガウス関数の半値幅が等しいという条件を課して行った。灰色の線が 2 つのガウス関数、赤がそのフィッティング結果である。

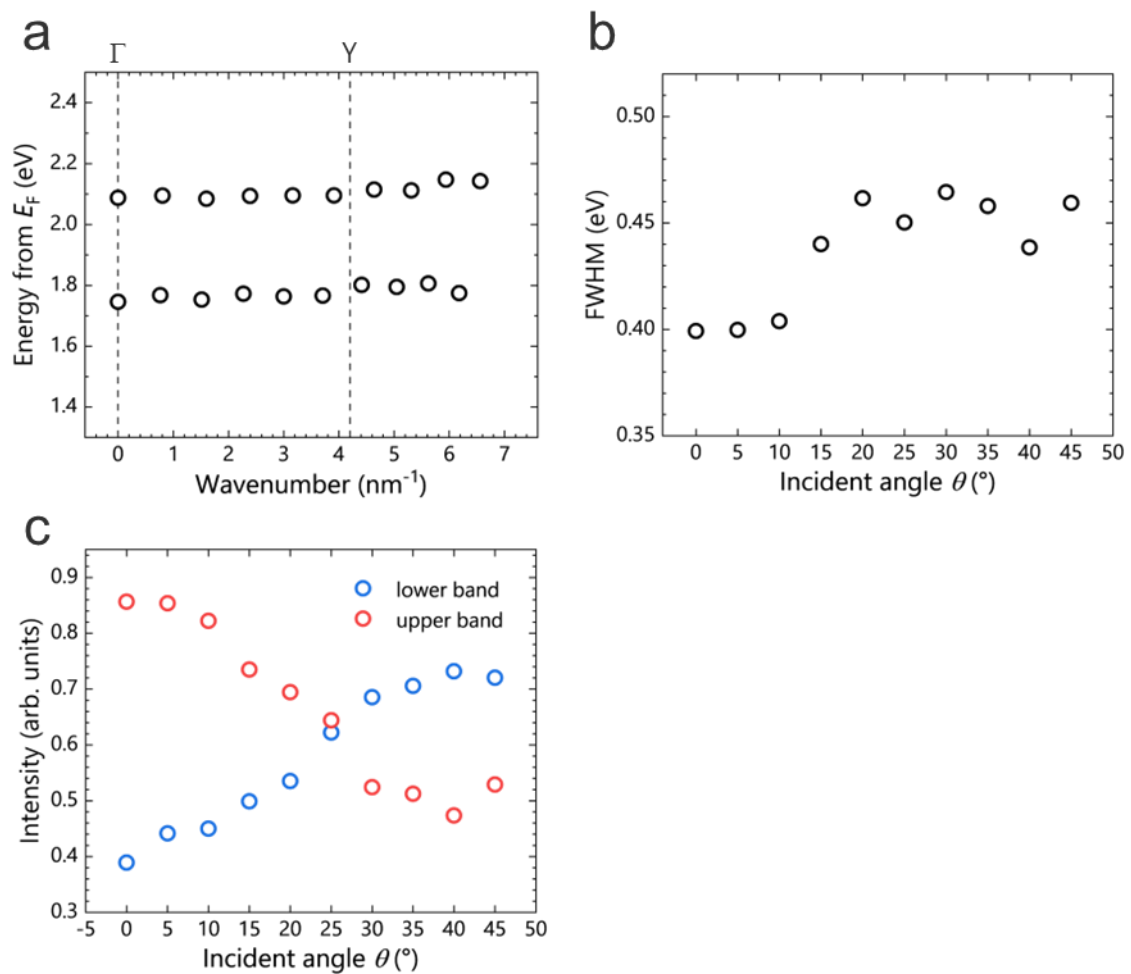


図 A-5 ガウス関数フィッティングから得られた各種データ

a はガウス関数のエネルギー位置から得られたバンド構造である。**b** は、フィッティング時の各角度でのガウス関数の半値幅である。**c** は、各角度での lower バンドと upper バンドの強度をプロットした図である。

A2.2 二次微分解析

上述したガウス関数フィッティングでは、ARLEIPS スペクトルからバンド構造を決定することが困難であったため、次に、ARPES スペクトルの解析で広く用いられてきた二次微分解析を行った。二次微分解析とは、スペクトルの二次微分を取ることで、ピーク位置を際立たせる解析方法であり、装置のエネルギー分解能以下の差しかないピーク同士を分離することができる。本研究では、この方法を用いてバンド構造の決定を行った。

■ 二次微分解析シミュレーション

まず、ガウス関数の重ね合わせの二次微分解析シミュレーションを行うことで、本解析の有用性を示す。ガウス関数の二次微分を取ることで、ピークがシャープになる様子を図 A-6a に示す。この時、元々のガウス関数のピーク位置は、二次微分の負の極値として現れる。このように、ピーク幅が狭まることで、2つの重ね合わせのピークが分離されやすくなる。図 A-6b には、2つのガウス関数をエネルギー差 $\Delta E = 250 \text{ meV}$ で重ね合わせたスペクトルの二次微分結果を示している。重ね合わせたスペクトルでは、2つのガウス関数のピーク位置を判別することができないが、二次微分を取ることで、スペクトルの極小値としてピーク位置を検出できていることが分かる。なお、ガウス関数の半値幅は ARLEIPS の装置のエネルギー分解能を反映して 350 meV とした。

次に、ピークがどこまで近づくとピークが検出できなくなるのかを判別するため、2つのガウス関数のエネルギー差を 25 meV ずつ狭め、同様の解析を行った。この解析結果を図 A-6c, d に示す。 $\Delta E = 225 \text{ meV}$ 以下では、二次微分の極小値としてピークを検出できないことが分かった。

図 A-6a に示すように、実際のペンタセン薄膜の ARLEIPS スペクトルは2つのピークの強度に差があり、 0° では、その比率はおよそ 1:2 である。これを再現するため、2つのガウス関数強度を 1:2 として同様の二次微分解析を行った。その結果を図 A-6e, f に示す。図 A-6e, f はそれぞれ、 $\Delta E = 250 \text{ meV}$, 200 meV の場合である。 $\Delta E = 200 \text{ meV}$ では、先ほどと同様に強度が小さい方のピークが検出できなくなってしまう。このように、ARLEIPS 測定では $\Delta E = 200 \text{ meV}$ 以下ではピークの分離には注意が必要である。

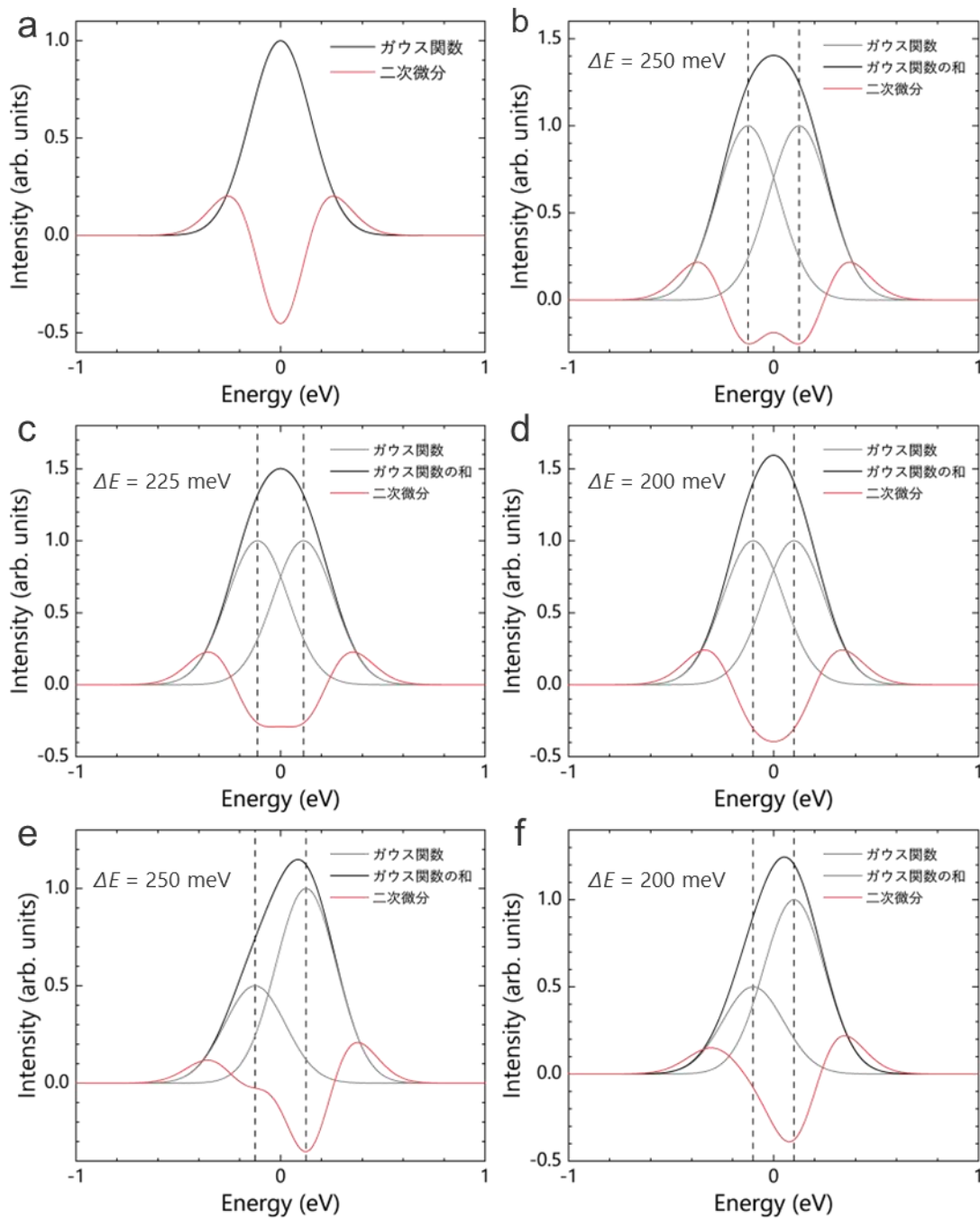


図 A-6 ガウス関数の重ね合わせによる二次微分解析シミュレーション

a は 1 つのガウス関数とその二次微分である。**b, c, d** は、2 つのガウス関数の重ね合わせとその二次微分である。**b, c, d** ではそれぞれ、2 つのガウス関数のエネルギー差 $\Delta E = 250 \text{ meV}, 225 \text{ meV}, 200 \text{ meV}$ とした。**e, f** は 2 つのガウス関数の強度比を 1:2 として同様の解析を行った結果である。**e, f** ではそれぞれ、2 つのガウス関数のエネルギー差 $\Delta E = 250 \text{ meV}, 200 \text{ meV}$ とした。

■ 二次微分解析の前処理(スムージング)

上述のシミュレーションとは異なり、実際のスペクトルにはノイズ成分が含まれている。そのため、生スペクトルを直接二次微分してもノイズに埋もれ、二次微分の極値を決定することができない(図 A-7)。これを解決するためには、スペクトルのスムージングを行う必要がある。ここでは、そのスムージング方法について述べる。

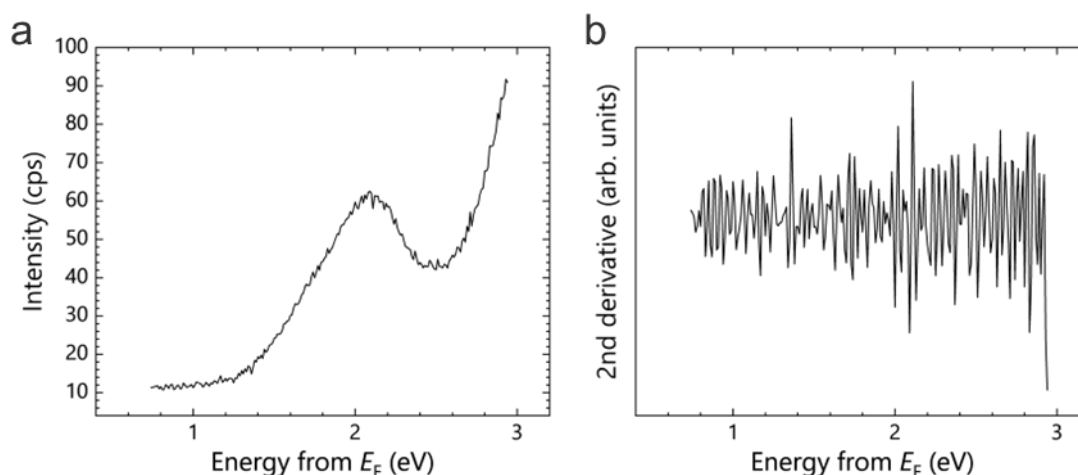


図 A-7 生スペクトルの二次微分結果

a は、ARLEIPS の生スペクトルであり、**b** は、その二次微分の結果である。

LEIPS スペクトルのスムージングには、Savitzky-Golay(SG)法を用いた。SG 法はスペクトル解析の前処理として一般的な方法である。SG 法では、ハイパーパラメータとして「多項式の次数」と「データのポイント数」の 2 つがある。これは、SG 法という手法が、与えられたデータポイント分だけ、ある点とその両サイドの点を取得し、それらの点を最小二乗法により n 次多項式で近似し、得られた多項式の定数項をスムージング後の値として置き換える手法だからである。

例として、HOPG の鏡像準位の LEIPS スペクトルについて、多項式の次数を 2、データのポイント数 5 でスムージングした場合を示す。まず、ピークの 1 点のみを SG 法でスムージングした結果を図 A- 8a に示す。測定データ(青点)について、ピークとその前後の 2 点を二次多項式で近似し、定数項をスムージング後の値として置き換える(赤点)。このようにしてすべてのデータ点にスムージング処理を施した結果を図 A- 8b に示す。実際の LEIPS スペクトルのデータ点は 0.01 eV 刻みで測定しており、ここで例に示したスペクトル (0.1 eV 刻み) よりもデータ点が多い。実際の LEIPS スペクトルのスムージング結果を図 A- 8c に示す。

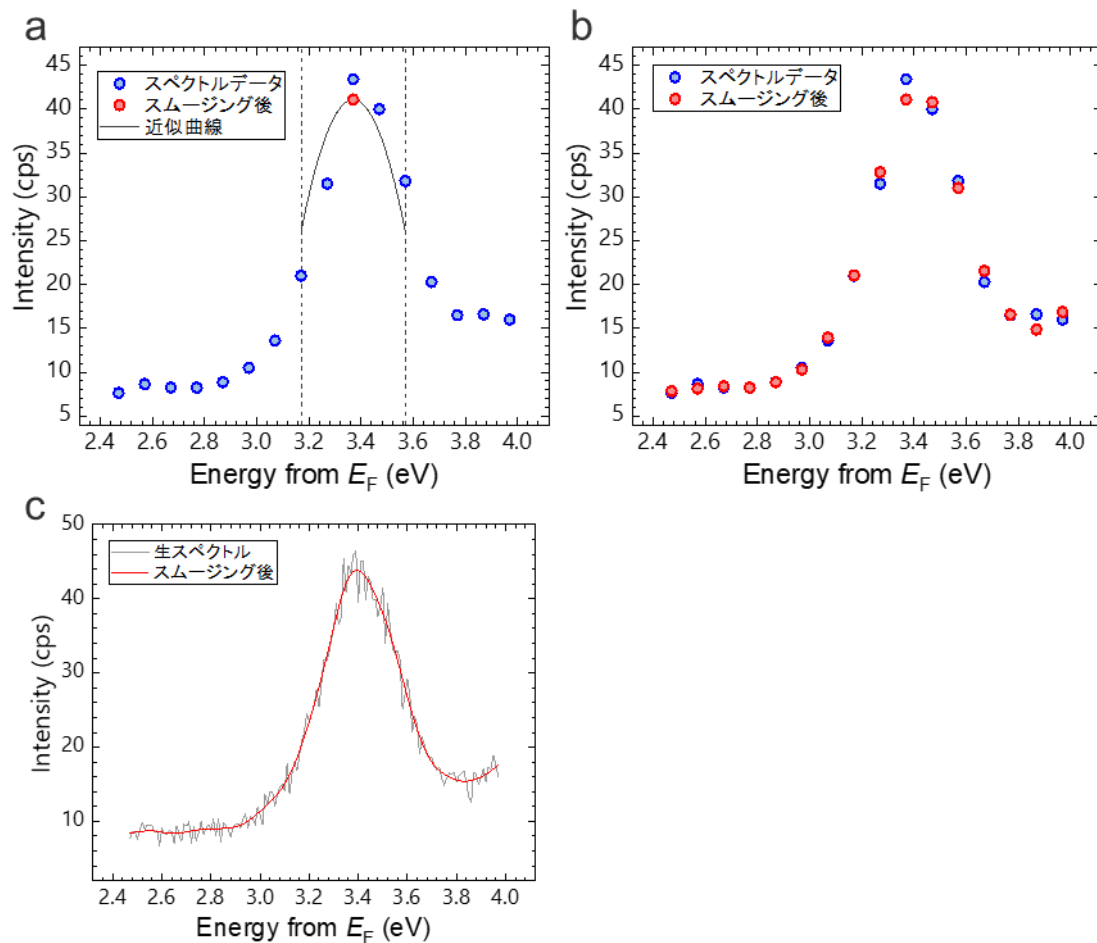


図 A-8 SG 法によるスムージング

a は、SG 法によるピークトップ 1 点のみのスムージングである。多項式の次数は 2、データのポイント数は 5 としたので、ピークトップとその前後の 2 点を二次多項式で近似している。**b** は、SG 法によるスペクトル全体のスムージングである。多項式の次数は 2、データのポイント数は 5 である。**c** は、スペクトルのスムージングである。スムージングは 5 回行った。多項式次数は 2、データのポイント数は 23 で 1 回、11 で 4 回行った。

SG 法によるスムージングを行うためには、最適なハイパーパラメータを決める必要がある。本研究では、過剰適合を防ぐために、「多項式の次数」は 2 で固定した。「データのポイント数」の範囲は、ノイズを十分に除去できており、なおかつ、元のスペクトルから大きくずれないという条件で決定した。その決定の過程を図 A-9 に示す。図 A-9a には、下限近傍のポイント数を、図 A-9b には上限近傍のポイント数を 5 ポイント刻みで示している。ノイズを十分に除去できている 15 ポイントを下限、元のスペクトルから大きくずれない上限を 35 ポイントと決定した。なお、後述するようにスペクトル

には同一のポイント数で4回スムージングを行った。

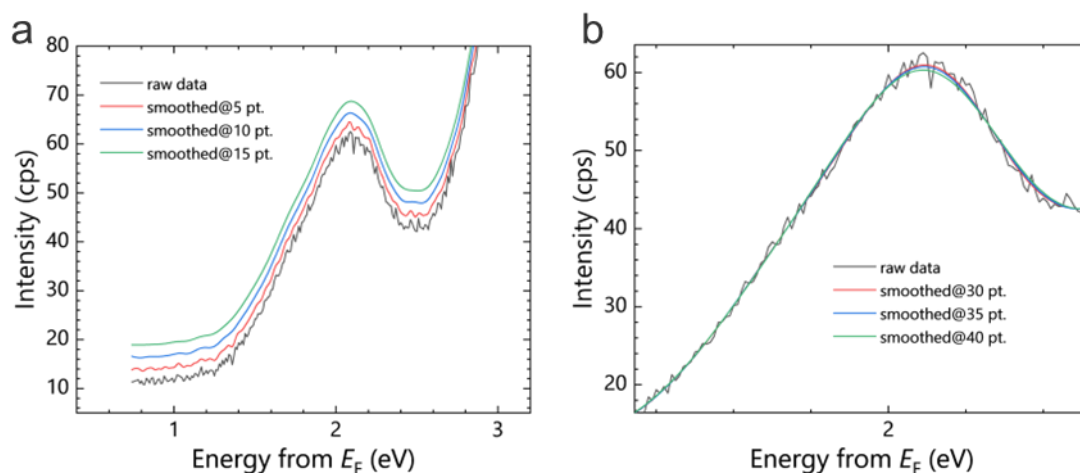


図 A-9 スムージングのポイント数の上限、下限の決定

a, b は、スムージングのポイント数の上限と下限を決めるために、ポイント数を 5pt 刻みで変えたスムージングスペクトルである。**a** は、ポイント数の下限近傍、**b** はポイント数の上限近傍を示す。

実際には、生スペクトルに1度スムージングをかけただけでは、二次微分の際のノイズを十分に軽減できない。そこで、スムージング回数ごとに二次微分を取り、ピークが検出できるようになる最小回数を探索した。その結果を図 A-10 に示す。図 A-10b から、スムージングを4回行うことで、2つのピークが検出できていることが分かる。このような結果から、本研究では二次微分解析の前処理として SG 法によるスムージングを4回行った。

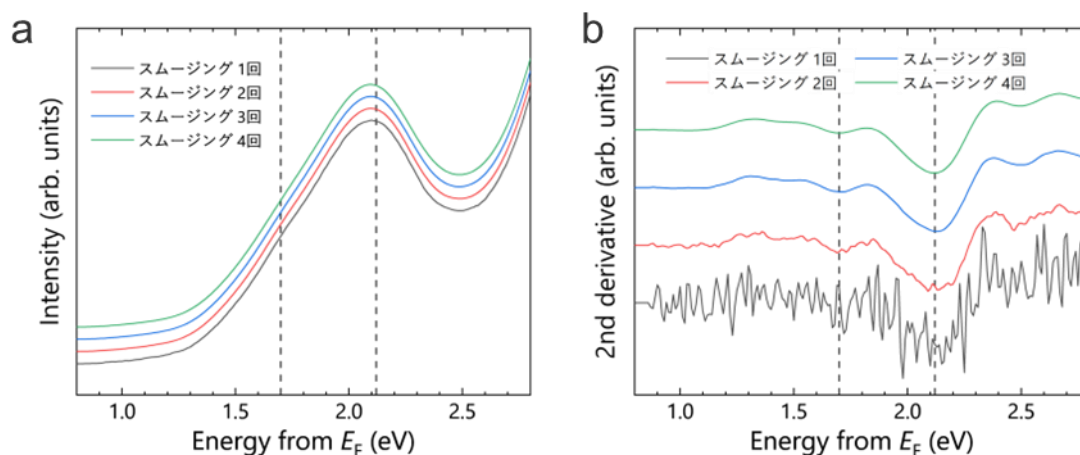


図 A-10 スムージング回数ごとの LEIPS スペクトルと二次微分スペクトル

a は、LEIPS スペクトルであり、**b** は、二次微分スペクトルである。スムージングのポイント数は 29 ポイントで行った。

■ 二次微分解析の実際

二次微分解析の実例として、ガウス関数フィッティングの時と同様に、Cu(110)上のペンタセン薄膜の Γ -Y方向のARLEIPSスペクトル(図 A- 4a)を用いる。二次微分解析結果を図 A- 11 に示す。図 A- 11a は、上述した SG 法によりスムージングを行った ARLEIPS スペクトルである。図 A- 11a のスペクトルの二次微分スペクトルを図 A- 11b に示す。この二次微分スペクトルの負の極値からスペクトルに含まれる 2 つの成分のピーク位置を決定した。電子の入射角の変化に応じて、エネルギー位置の変化が鮮明に観測された。決定したピーク位置を波数に対してプロットしたバンド図を図 A- 11c に示す。赤点が二次微分解析結果から決定したピーク位置である。ピークの波数の誤差については、第 2 章 2.4 項のようにして決定した。ピークのエネルギー誤差は、後述する方法で決定した。赤線は、二次微分解析から決定したデータ点を \cos 関数でフィッティングした結果である。赤線から、エネルギー分散がより明確に確認できる。さらに、Y 点に近づくほど 2 つのバンド間のエネルギー差が小さくなる傾向が見られた。この傾向は、バンド計算の結果とも一致する [1]。なお、フィッティングでは、バンド構造の周期を反映させるため、 \cos 関数の周期をブリルアンゾーン端の 2 倍となるように条件を課した。比較のため、上述したガウス関数フィッティングから得られたバンド図も図 A- 11c にプロットした。ガウス関数フィッティングでは観測できなかったエネルギー分散が、二次微分解析で観測できていることが分かる。

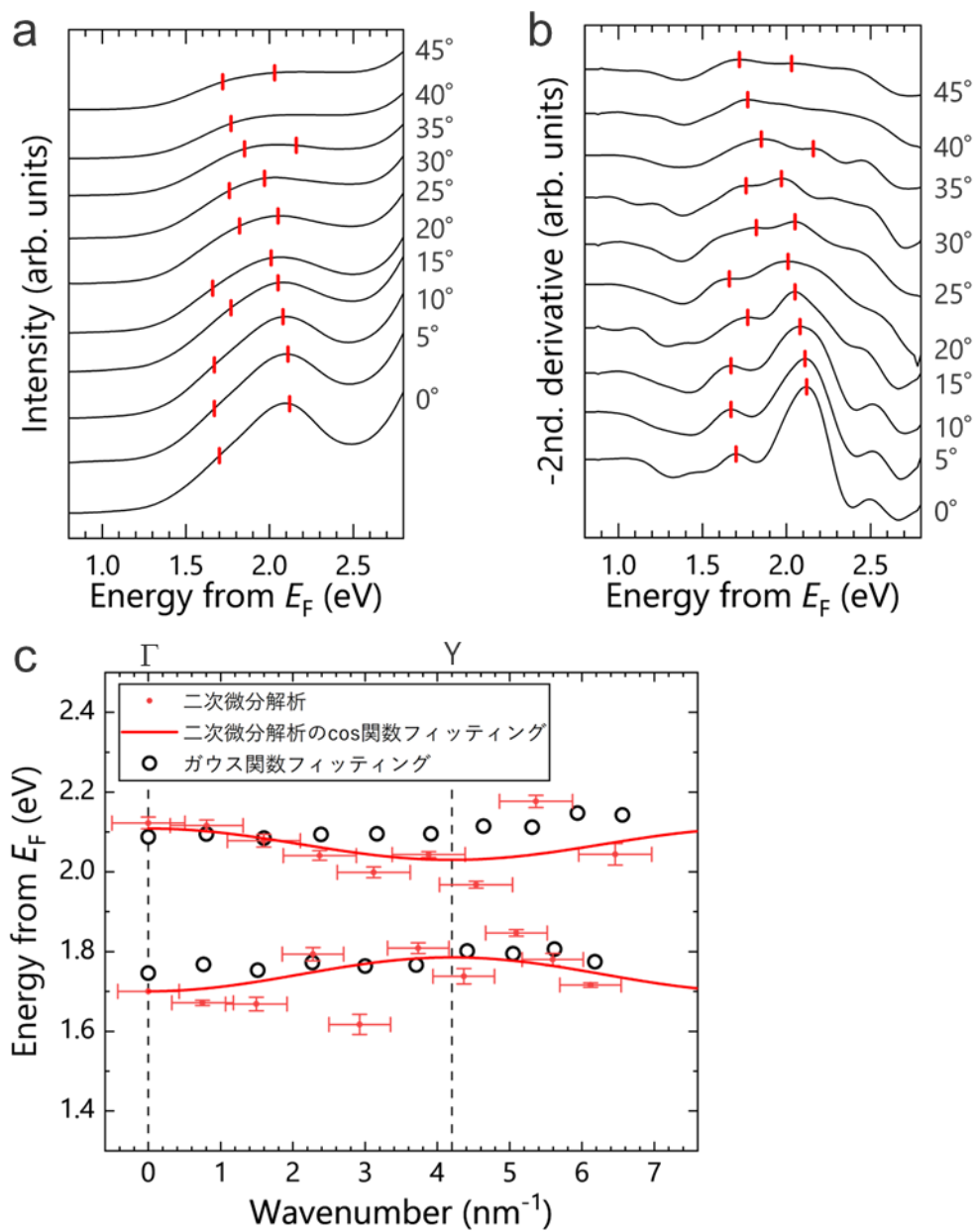


図 A- 11 ARLEIPS スペクトルの二次微分解析結果

a は、上述した SG 法によるスムージングを施した ARLEIPS スペクトルである。**b** は、**a** のスペクトルの二次微分解析結果である。このスペクトルの負の極値からピーク位置を決定した。(**b** の縦軸にマイナスをつけているため、グラフ上は正の極値となっている。) **c** は、**b** で得られたピーク位置を波数に対してプロットしたバンド図である。比較のため、上述した、ガウス関数フィッティングから得られたバンド図も載せている。

■ 二次微分解析の前処理依存性 (LEET 規格化、Median 関数処理、BG 除去)

上述してきた解析では、ARLEIPS スペクトルに直接スムージングをかけ、二次微分を取ることでピーク位置を決定した。この解析から、さらにピーク位置の精度を上げる方法として、3つの前処理が考えられる。ここでは、その3つの前処理をそれぞれ行った後に、同様の二次微分解析を行うことで、それらの影響の程度について検討した。

前処理の1つ目は、LEET スペクトルによる LEIPS スペクトルの規格化である。LEIPS の強度は、電子が空準位に遷移した際に放出される光子数である。そのため、強度は試料に流れる電流量に比例するはずである。LEIPS 測定時には、同時に LEET スペクトル (電子エネルギーに対する透過電流) を測定しており、このスペクトルがその電流量に相当する。この LEET スペクトルの電流が、電子エネルギーに対して大きく変化するような場合には、その電流量で LEIPS 強度を規格化する方がより正確な空準位の状態密度を反映していると考えられる。図 A-12a に示すように、ペンタセン薄膜では、LUMO ピークのエネルギー範囲において、試料電流が $0.02\mu\text{A}$ ほど変化している。そのため、この規格化が有用であると考えられる。

2つ目は、Median 関数による平均化前の各 LEIPS スペクトルのショットノイズ除去である。図 A-7a に示すような LEIPS 生スペクトルは、複数回スキャンしたスペクトルを平均化したものである。実際にスキャンした各 LEIPS スペクトルを図 A-12b に示す。図 A-12b から分かるように、スキャンした LEIPS スペクトルは、平均化後に比べて大きなノイズ成分を持つ。特に、大きな外れ値となるショットノイズは、スペクトルの平均化において、大きな影響を及ぼす。このようなショットノイズの除去には、Median 関数によるスムージングが適している。Median 関数は、指定した「データのポイント数」の範囲内の中央値を返す関数であり、大きな外れ値を取り除くことができる。そのため、平均化前の各 LEIPS スペクトルに median 関数スムージングを施すことが有用であると考えられる。

3つ目は、スペクトルのバックグラウンドの除去である。二次微分解析では、なだらかなバックグラウンドは二次微分の際に消えるはずである。(例： $y = ax^2 + bx + c$ の二次微分は 0 となる。) しかし、実際にはバックグラウンドの影響が二次微分スペクトルに含まれ、検出されるピーク位置を変化させている可能性もある。この影響を検証するために、図 A-4b のようにバックグラウンドを直線で差し引いた後に、二次微分解析を行った。

3つの前処理後の各スペクトルを図 A-13(生スペクトル)、図 A-14(二次微分スペクトル)、図 A-15(スムージングスペクトル)にそれぞれ示す。図 A-13 から分かるように、各前処理によって生スペクトルの形状は明確に変化した。しかし、図 A-14 に示すように、二次微分スペクトルの形状は、定性的ではあるがほとんど同じ形状となった。それに伴い、前処理の違いに関わらず、二次微分解析から求めたバンド構造も良く一致した(図 A-16)。

このような結果から、3つの前処理の影響は無視できる程度に小さいことが分かった。LEETでの規格化については、 $0.02\ \mu\text{A}$ 程度の試料電流変化では二次微分解析に与える影響が小さいと言える。加えて、ARLEIPS測定では、広角になるにつれてLEETの形状は平坦化していくため、高角ほどその影響は小さくなっていく。Median関数によるショットノイズ除去については、LEIPSのノイズ成分にはショットノイズは深刻なほど含まれず、ほとんどがガウスノイズであるため、その影響が小さいと考えられる。バックグラウンドの除去については、除去の有無で二次微分解析結果が良く一致していることから、バックグラウンドは二次微分で解析に影響がないほどに低減されていると考えられる。これらの理由から、本研究の二次微分解析では、上述した3つの前処理を行わずに、スムージングのみを前処理として行った。

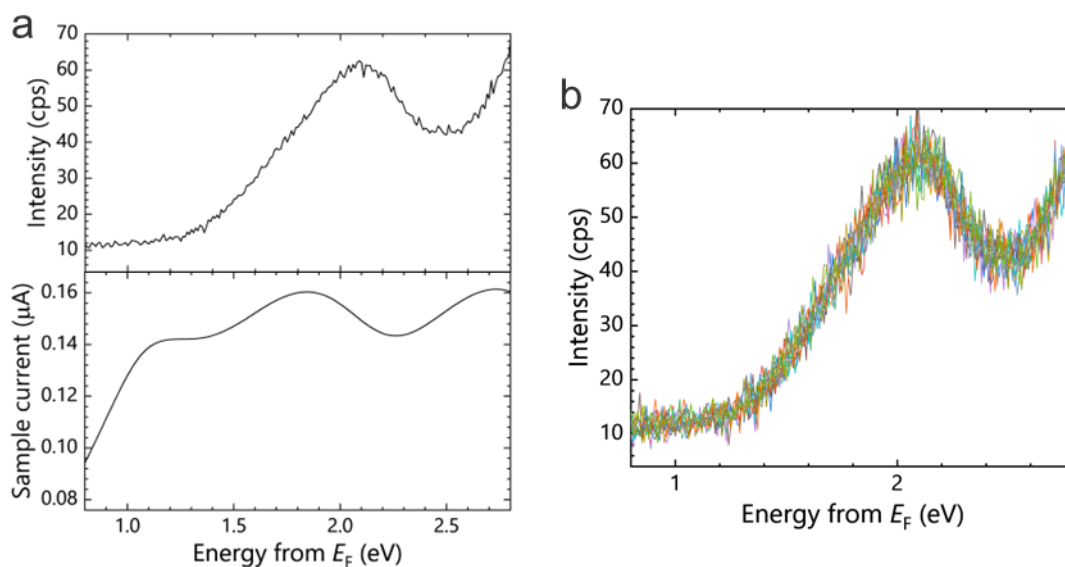


図 A-12 スペクトルの前処理の必要性の根拠

a は、上図が LEIPS スペクトル、下図が LEIPS 測定中の LEET スペクトル(エネルギーに対する試料透過電流)である。**b** は、LEIPS スペクトルを平均化する前の各スキンのスペクトルである。

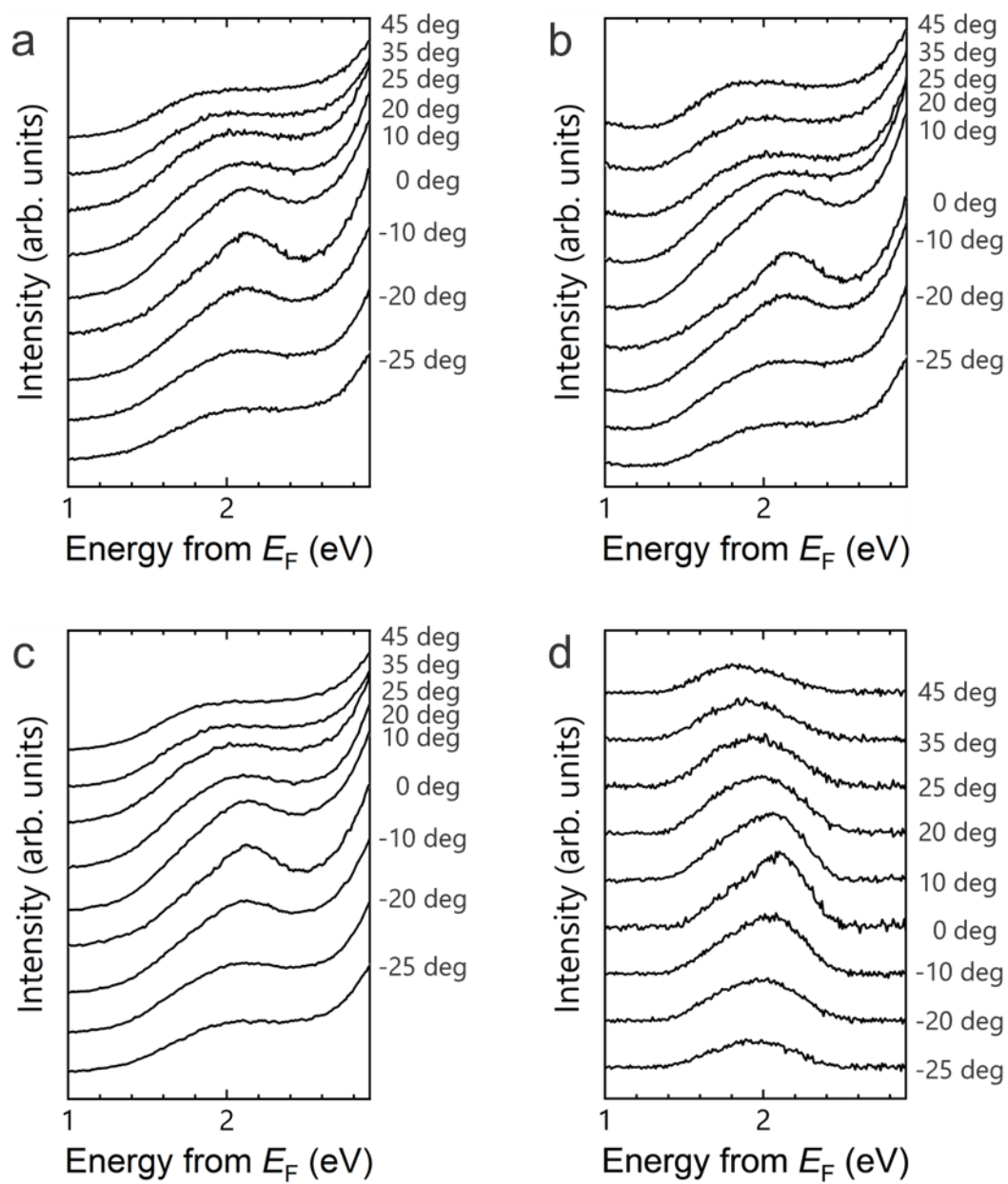


図 A-13 各前処理を施した後の ARLEIPS スペクトル

a は生スペクトル、**b** は LEET で規格化したスペクトル、**c** は median 関数でスムージングしたスペクトル(ポイント数 3)、**d** はバックグラウンドを差し引いたスペクトルである。

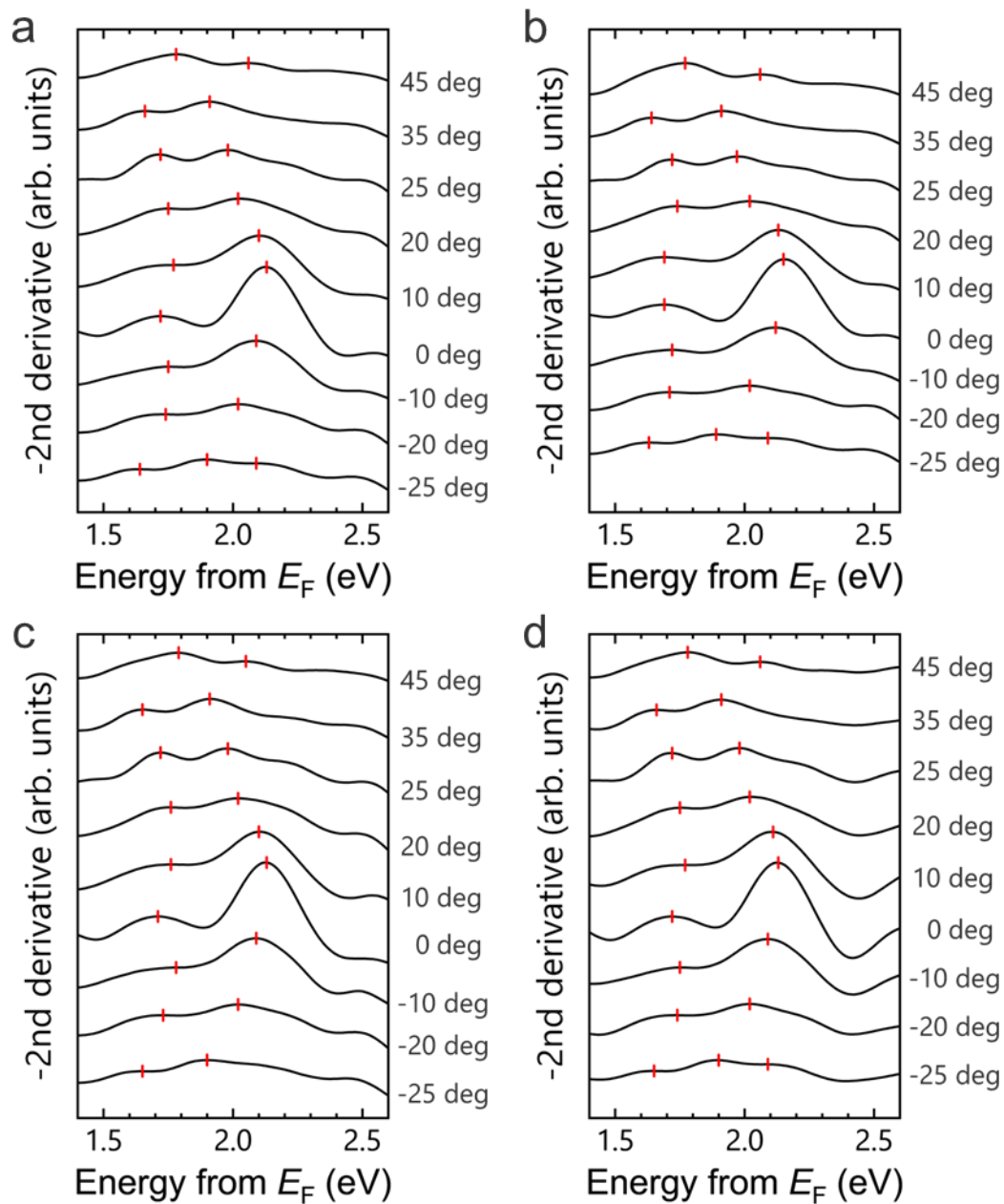


図 A-14 各前処理を施した後の二次微分スペクトル

a は生スペクトルの二次微分、**b** は LEET で規格化したスペクトルの二次微分、**c** は median 関数でスムージングしたスペクトル(ポイント数 3)の二次微分、**d** はバックグラウンドを差し引いたスペクトルの二次微分である。

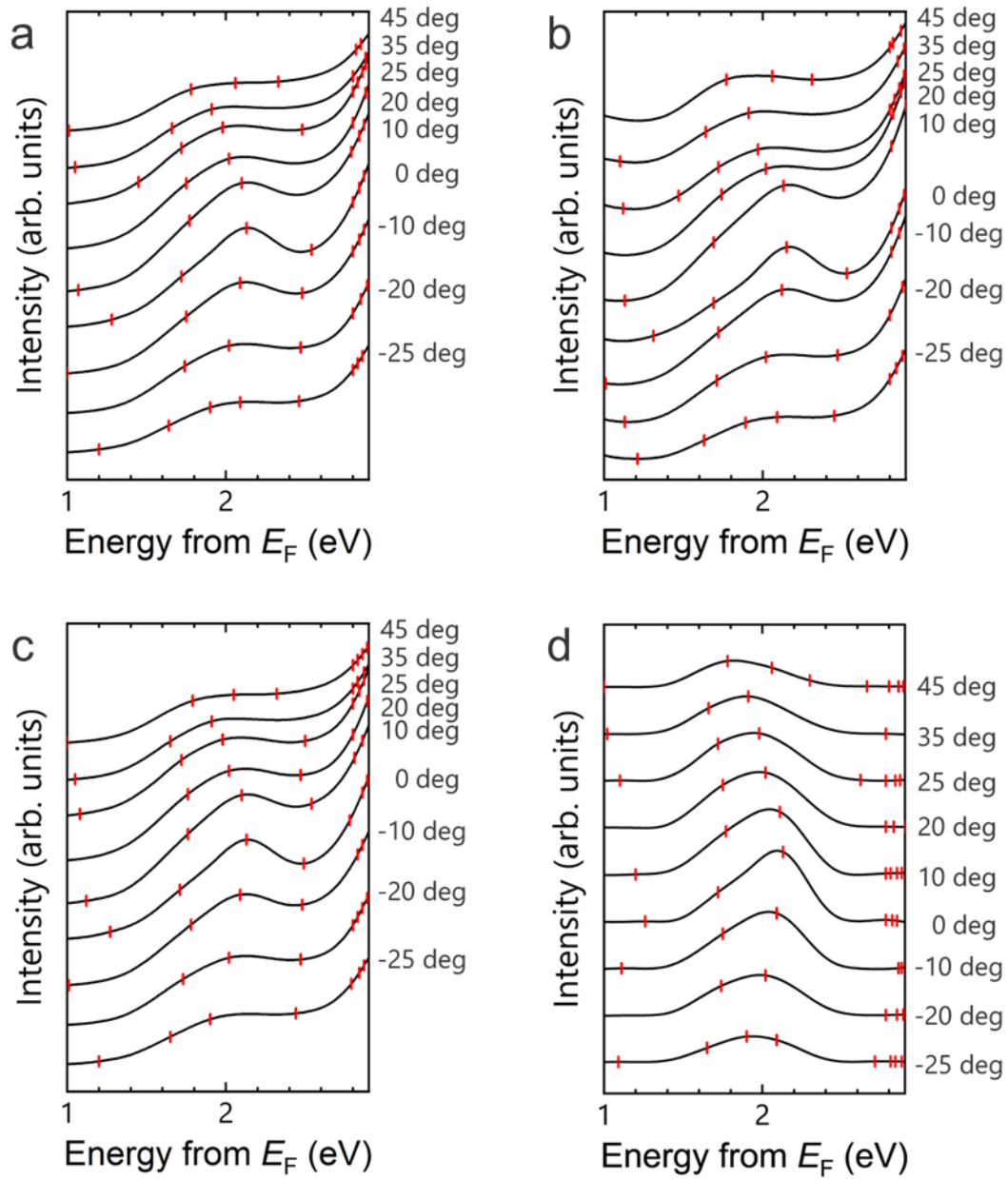


図 A-15 各前処理とスムージングを施した後の ARLEIPS スペクトル

a は生スペクトル、**b** は LEET で規格化したスペクトル、**c** は median 関数でスムージングしたスペクトル(ポイント数 3)、**d** はバックグラウンドを差し引いたスペクトルである。

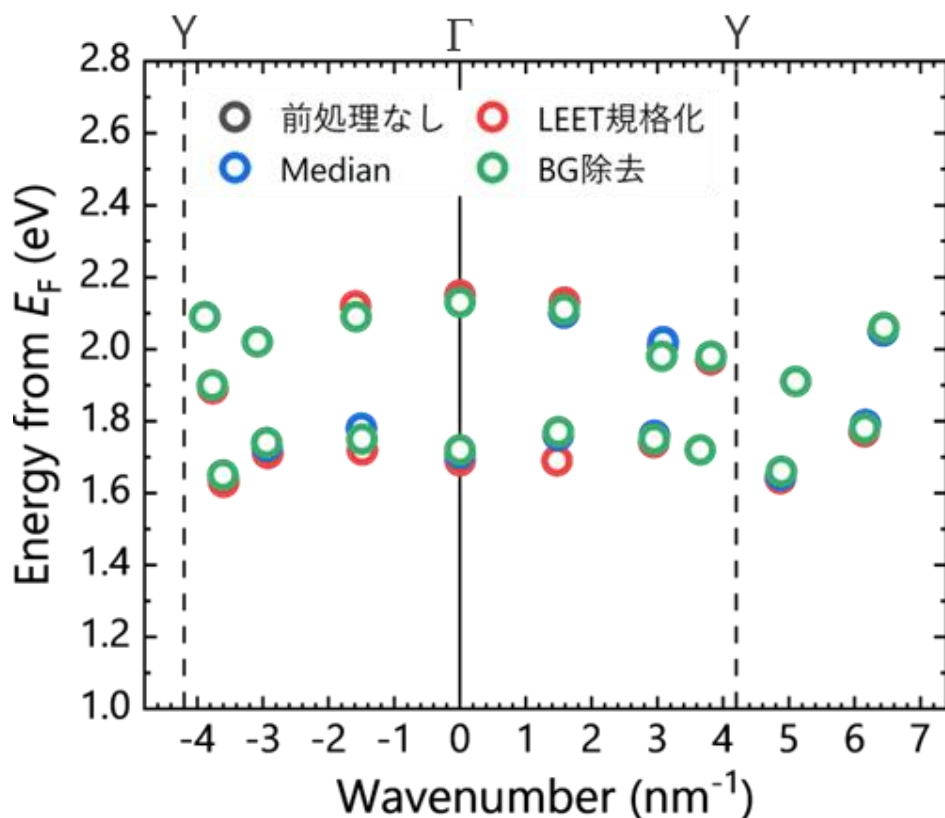


図 A-16 各前処理を施した際のバンド構造

■ 二次微分解析で必要とされるスペクトルの SN 比

二次微分解析を行う際、正しいエネルギー位置を決定するためには、生スペクトルの SN 比(signal-noise ratio)が十分に良い必要がある。ここでは、必要とされる SN 比について検討を行った。本研究では SN 比を

$$\text{SN比} = \frac{\text{ノイズ}}{\text{正味の強度}} = \frac{\sqrt{I \cdot n \cdot t}}{\{(I - B) \cdot n \cdot t\}} \times 100 (\%) \quad (\text{A27})$$

と定義する。ここで、 I は LEIPS 強度、 B はバックグラウンド、 n はスキャン回数、 t はデータ点あたりの積算時間である。SN 比は、正味の強度に対するノイズの大きさの程度をパーセンテージで表している。図 A-17 には、 I と B の定義を、実際のスペクトルを用いて示している。 I はスペクトルのピークトップでの値であり、 B はピークトップのエネルギーでのバックグラウンドとなる。正味の強度は、図 A-17 から分かるように、 I と B の差分となる。一方、ピークトップでのノイズは、 I の平方根となる。これは、ノイズ成分はポアソン分布になると仮定すると、標準偏差が I の平方根になるためである。図 A-17 の場合には、 $I = 61$ cps、 $B = 32$ cps、 $n = 12$ 回、 $t = 5$ s であるので、SN 比は、3.5%程度となる。実際の測定の際は、初めにスペクトルをラフスキャンし、 I と B を決

定し、十分なSN比となるようにスキャン回数 n を決定した。なお、本研究では ARLEIPS 測定の際の積算時間 t を 5 s で固定した。

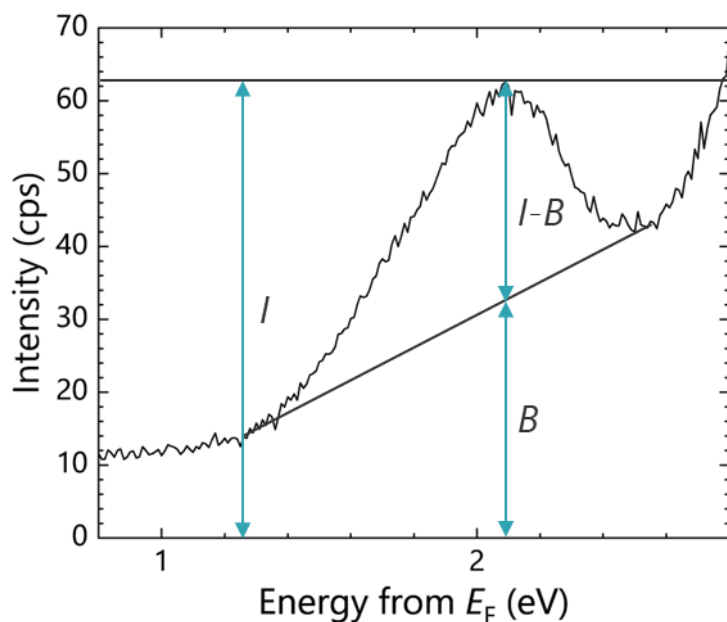


図 A-17 実際の LEIPS スペクトルを用いた変数の図示

LEIPS スペクトルは、1 点あたり 5 秒積算($t=5$ s)し、12 回スキャン($n=12$)したスペクトルの平均したスペクトルである。

図 A-18 には、スペクトルのスキャン回数で区切り、SN 比を変えたスペクトルを示している。図 A-18a はペンタセン薄膜の ΓY 方向の -10 deg のスペクトル、図 A-18b は同試料の 10 deg のスペクトルである。角度の絶対値は同じであるため、同様の 2 次微分解析結果が得られるはずである。図 A-18a では、SN 比が 5.0% 以下の時に 2 つのピークが検出される。一方、図 A-18b では、3.0% 以下で図 A-18 と同様の位置に 2 つのピークが検出される。このような理由から、第 4 章で測定したスペクトルは SN 比が 3% 程度になるようにスキャン回数 n を決定した(積算時間 t は 5 s で固定した)。

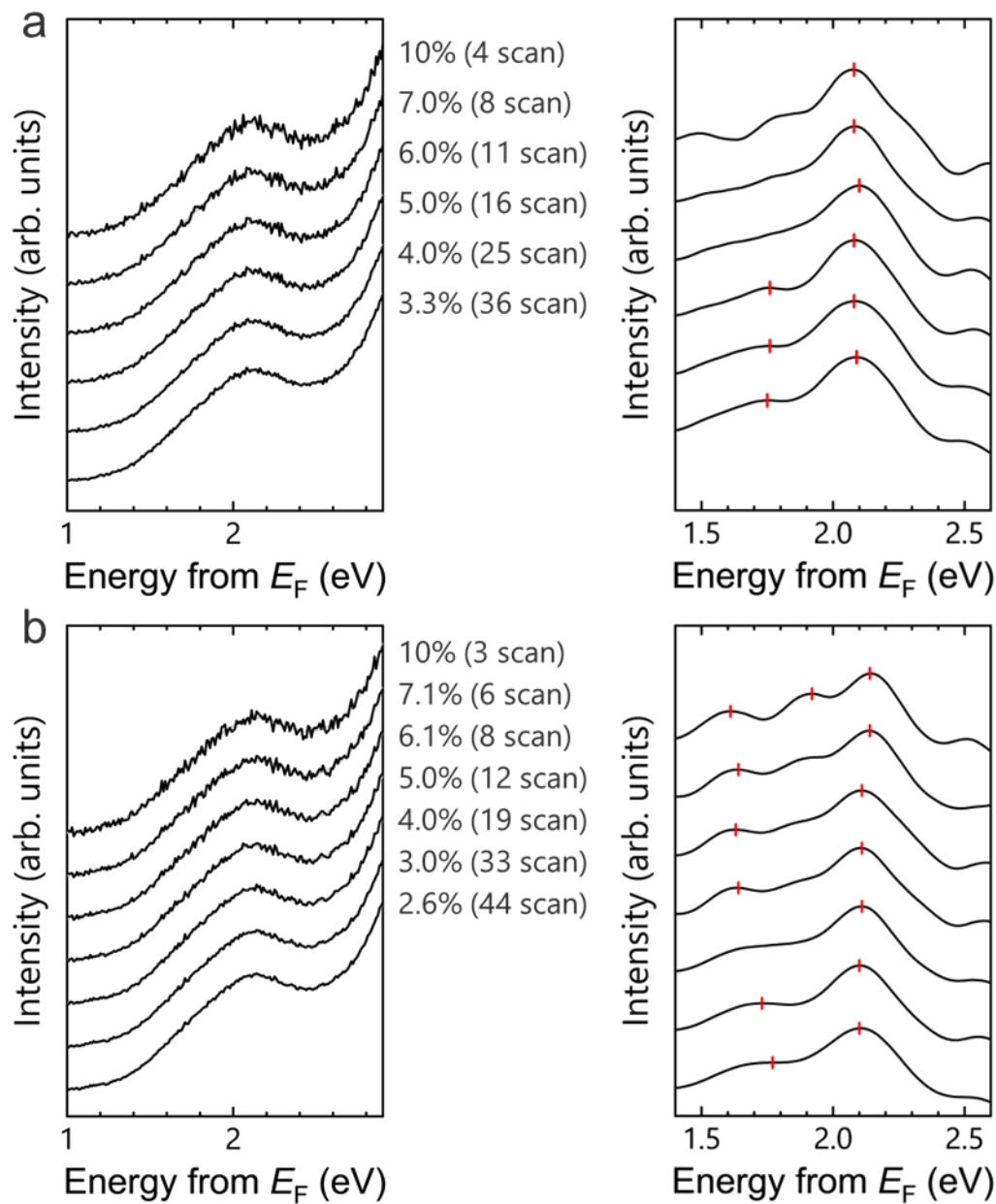


図 A-18 二次微分解析のスペクトル SN 比依存性

スペクトルは、ペンタセン薄膜の ΓY 方向のスペクトルである。**a**は、 -10 deg のスペクトル、**b**は 10 deg のスペクトルである。

■ 二次微分解析の誤差の導出

解析のエネルギーの誤差は、スムージング時の「データのポイント数」を変えた際のピーク位置の変化から求めた。その実例として、二次微分スペクトルのポイント数依存性を図 A-19 に示す。図 A-19 では、上述した「二次微分解析の前処理(スムージング)」の項で述べたように、スムージングのポイント数の変更は 15 ポイントから 35 ポイントの範囲において 2 ポイント刻みで行った。スムージングのポイント数に応じて、二次微分のピーク位置が変化していることが分かる。スペクトルの下部バンドと上部バンドのピークが判別できる範囲(青の枠線)で、それぞれピーク位置の統計を取り、その標準偏差を誤差とした。図 A-19 の場合、下部バンドの誤差は 11 meV、上部バンドの誤差は 4 meV と求めた。本研究では、このような方法を用いてエネルギー位置の誤差を決定した。(例：図 A-11c)

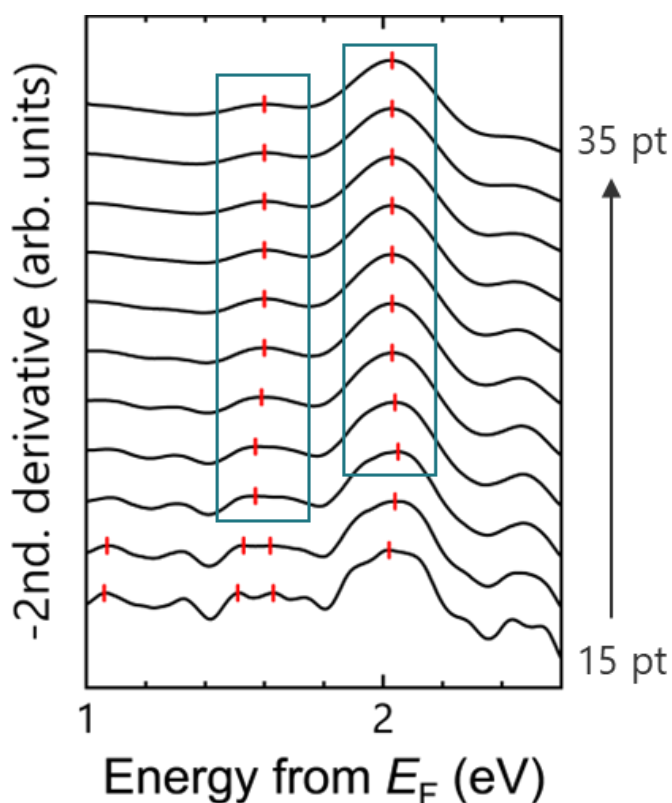


図 A-19 二次微分スペクトルのスムージングポイント数依存

スムージングのポイント数は、15 ポイント数から 35 ポイントまで 2 ポイント刻みで変更した。

A3 ARLEIPS 装置概要

ARLEIPS 装置の実物写真を図 A-20 に示す。本装置は、電子銃、測定槽、光検出器から構成されている。電子銃制御のブロック図を図 A-21 に示す。また、光検出とそれと同時に測定する試料電流のブロック図を図 A-22 に示す。

本研究では、低速電子線を収束させるために、電場シールドの設置と電子銃の電極へのカーボン塗布を行った。次に、それらについて述べる。

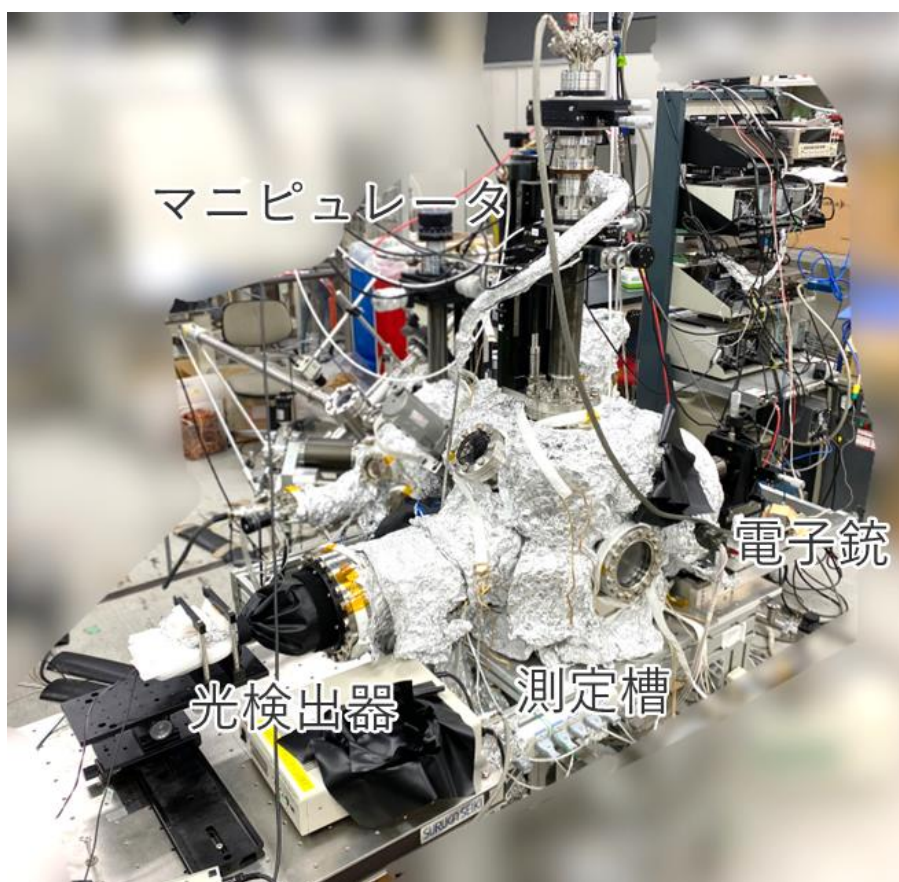


図 A-20 ARLEIPS 装置の実物写真

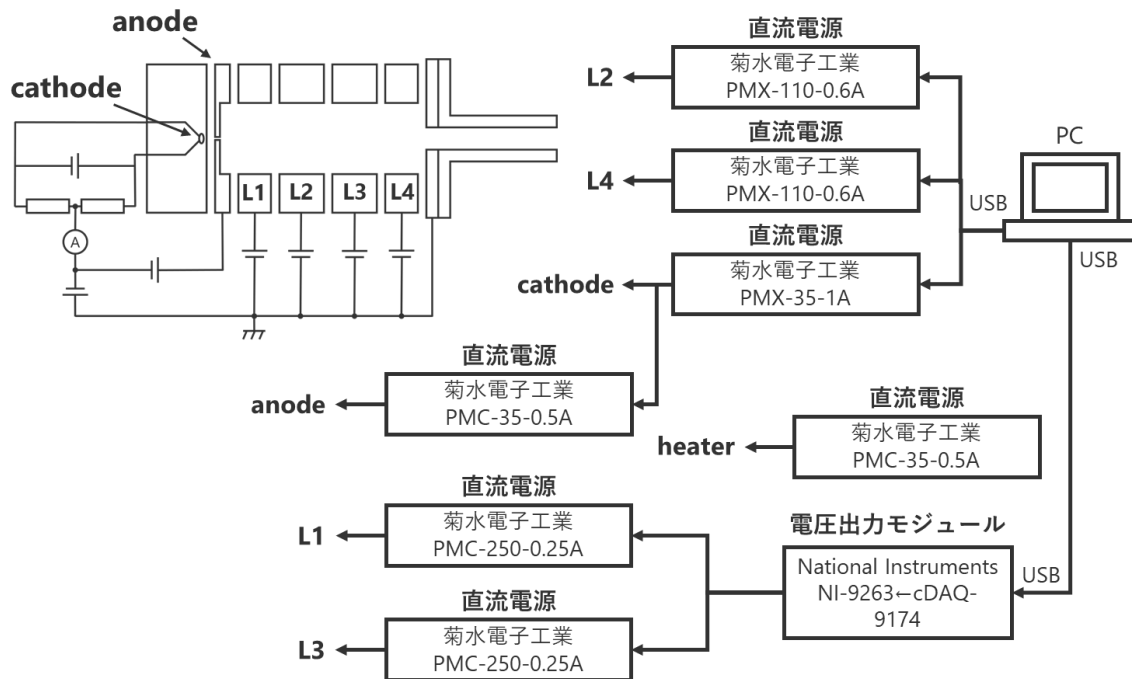


図 A- 21 電子銃のブロック図

heater と cathode-anode 間の電圧は手動で値を設定し、それ以外の電圧は LabView によって自動制御している。

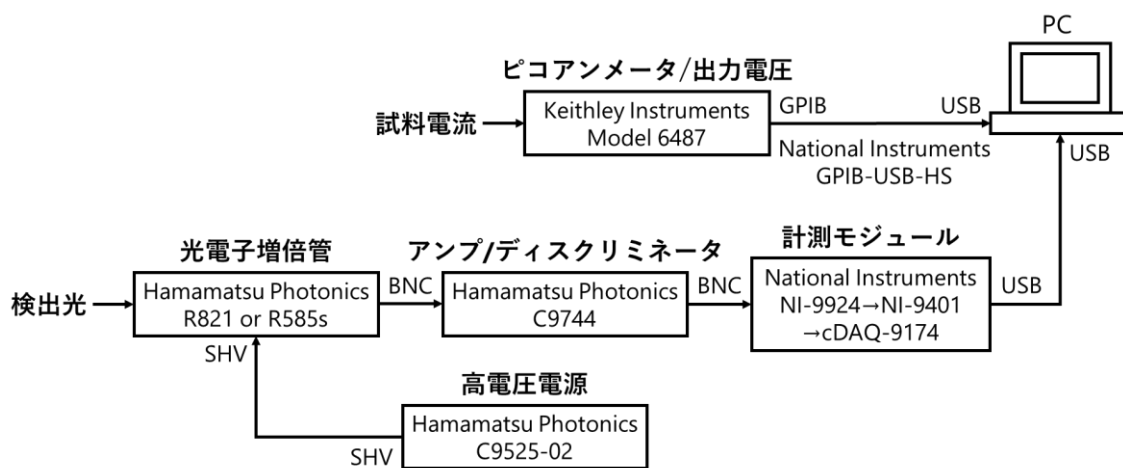


図 A- 22 光検出と試料電流計測のブロック図

A3.1 電場シールドの開発

2章でも述べた通り、低速電子線は真空槽内の予期せぬ電場の影響を顕著に受けるため、それらを遮蔽する必要がある。そこで、我々は、真空槽内に図 A-23 に示すような電場シールドを設置した。実際に作製したシールドの図面を図 A-24 に示す。このシールドには、試料を挟み込むようにハニカム構造の金属メッシュを取り付けている。そのメッシュの詳細は、下記の通りである。

シールドを使用する上で、ビューポート用の穴やマニピュレータ移動用に、シールドの側面に穴を開ける必要がある。図 A-25 では、シールドの有無での電場の侵入をシミュレーションし、比較している。シールドを設置することで、電場の侵入を抑制できていることが分かる。また、図 A-26 には、穴径と電場の侵入の関係を示している。数 mm の穴径の変化でも電場の侵入領域が変化することが分かる。以上のことから、マニピュレータの可動域などを考慮した上で、最小の穴径の $\Phi 55$ とした。なお、シミュレーションは、Simion 8.1 を用いて行った。

メッシュの詳細

材質：ベリリウム銅

外径： $\Phi 170$

内径： $\Phi 150$

厚さ：0.1 mm

ハニカムの六角形の幅：3 mm

中心に 1 mm 程度の穴を開けた。(レーザー等での光軸アライメント用)

幅 2 mm の栈を 90° おきに配置

$\Phi 2.2$ 貫通を 90° おきに配置(電場シールドにネジ留め用)

製作会社：富士精密工業

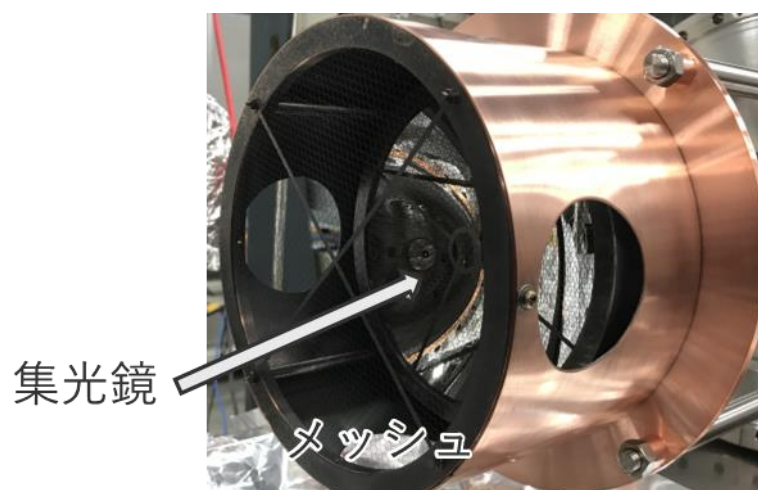


図 A-23 測定槽内部の電場シールド

電場を遮蔽するため、試料を挟み込むようにベリリウム銅製のメッシュを取り付けている。また、シールドの四方に開いている穴は、マニピュレータの可動域などを考慮した上で、なるべく小さくした。

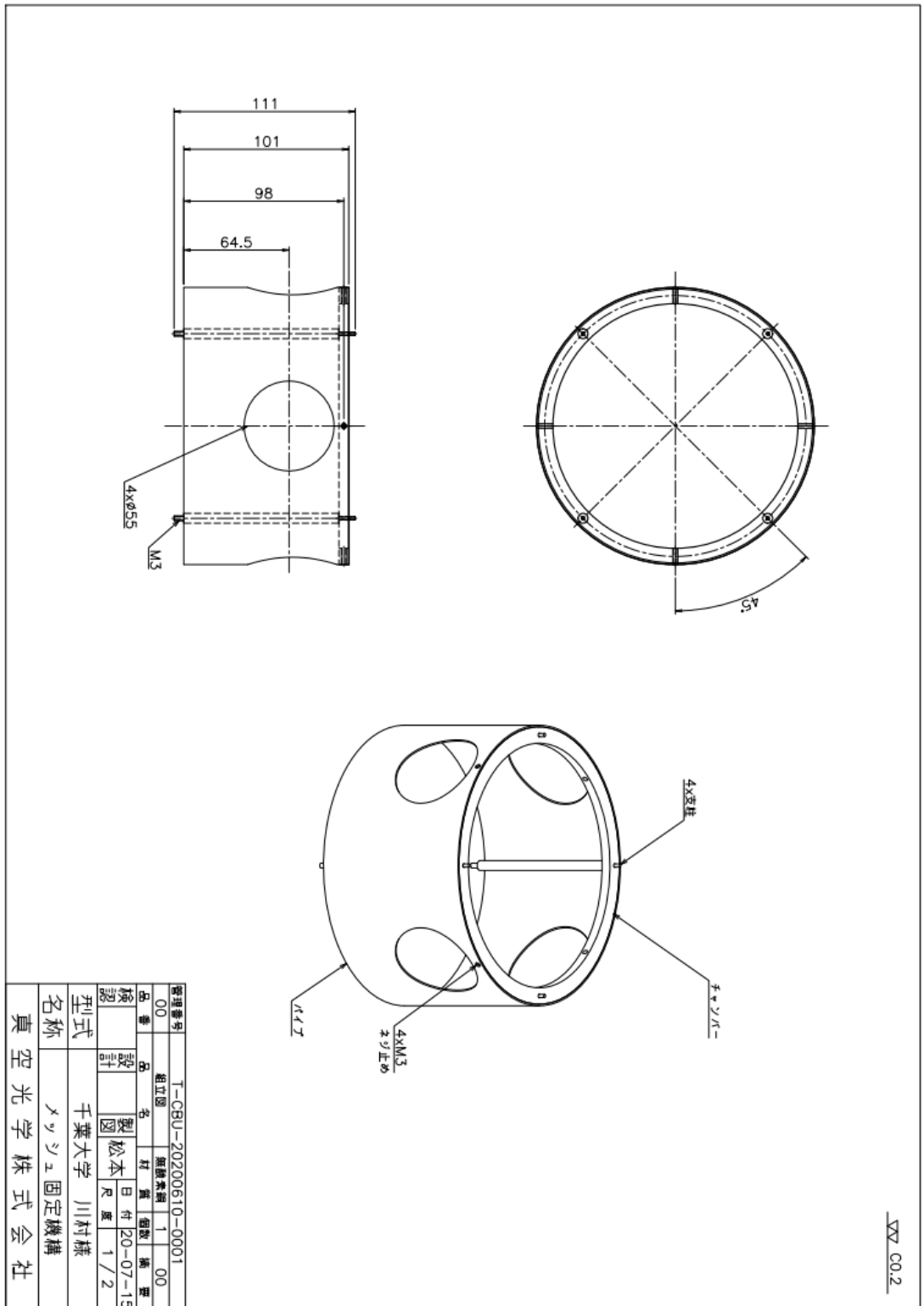


図 A-24 電場シールドの図面

With frame

w/o frame

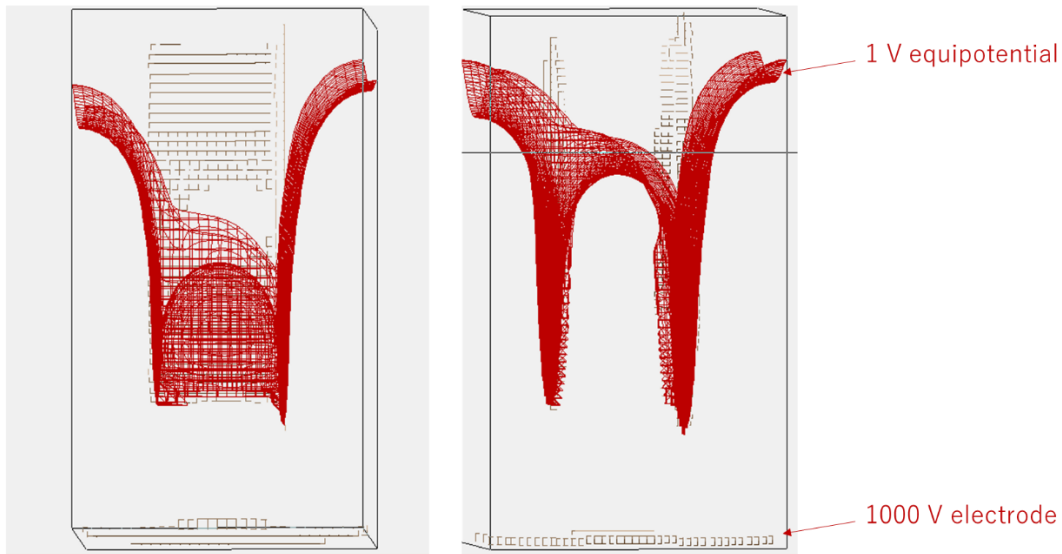


図 A-25 電場シールドの有無の等電位面の比較

シールドの近傍に、1000Vの電極を置いた際の、1Vの等電位線を示している。左図が、 $\Phi 40$ の穴径の電場シールドを設けた際の等電位線、右図が、シールドが無い場合の等電位線である。シールドを設置することで、電場の侵入を抑制できていることが分かる。

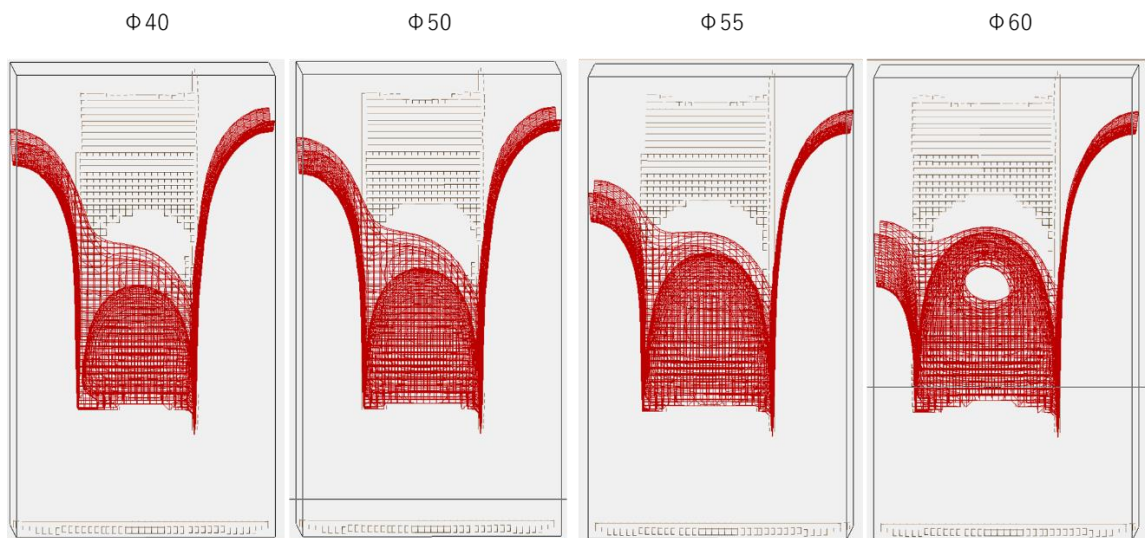


図 A-26 電場シールドの穴径依存性(左から $\Phi 40$ 、50、55、60)

穴径が小さいほど、電場の侵入を抑制できる。マニピュレータの可動域なども考慮し、最終的に $\Phi 55$ の穴径のシールドを作製した。

A3.2 電子銃電極のカーボン塗布の効果

電子線は、電子銃(図 A-27)内の電極の仕事関数の不均一により乱される。そのため、本研究で使用した電子銃の電極は、コロイダルカーボン(ヘンケル社製 BONDERITE S-ADAERODAG GACHESON)を塗布している。ここでは、その手順とその効果の検証結果について述べる。カーボン塗布の手順は下記の通りである。

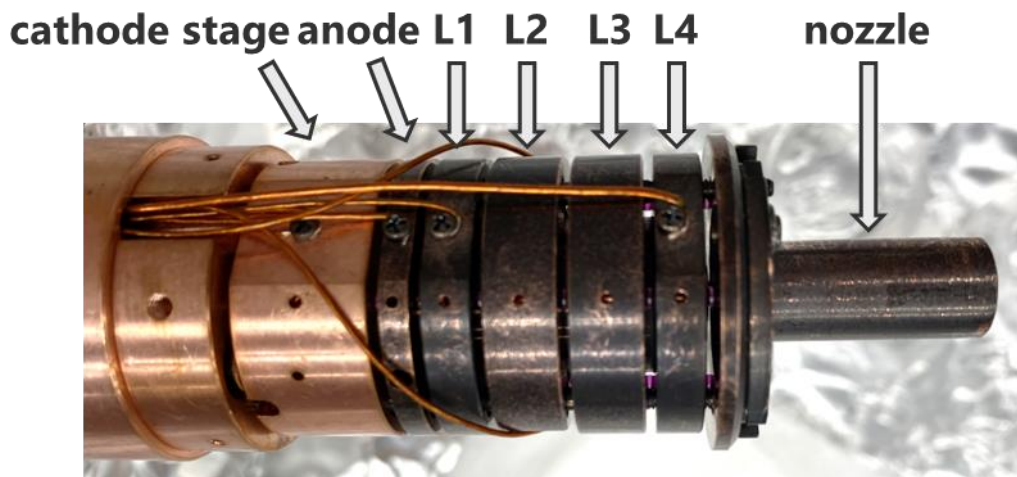


図 A-27 電子銃の実物写真

カーボン塗布の手順

1. 電極表面をアセトン、イソプロパノールをかけたキムワイプで磨く
2. 細かい部分を綿棒で磨く
3. アセトン、イソプロパノール、エタノール中で超音波洗浄
4. 洗浄した電極を一行に並べ、ヒートガンを用いて温度を 40°C程度まで上げ、コロイダルカーボンを塗布(列を通り過ぎるイメージ)。なお、温度は放射温度計を用いて測定した。
5. 四方からまんべんなくカーボンを塗布後、電極を裏返す。
6. 再度 4 を実行する。
7. ノズル電極の外側をアルミホイルで覆い、ノズルの穴にスプレーをかける。(ノズル電極内部だけ塗りにくいため、この手順を行う)
8. 電極を真空槽(Hicube)内に設置し、200°Cでベークを行う。

カーボン塗布後の電極の写真を図 A-28 に示す。図 A-29 には、電子銃の劣化前後とカーボン塗布後の LEET スペクトルを示している。このカーボン塗布を行った理由として、低速電子線が立ち上がらなくなったという経緯があった。図 A-29 の黒線は、電子

銃が正常に動作していた時の LEET スペクトルである。赤線は、電子銃の電極が劣化した際のスペクトルであり、低速領域で、スペクトルが立ち上がらない様子が見取れる。図 A-30 には、同時に測定した LEIPS スペクトルを示している。赤線で示す劣化時には、鏡像準位に由来する真空準位から 1 eV 下のピークが見られない。

青線は、このような問題を解決するために、再度カーボンを塗布した際のスペクトルである。図 A-29 から分かるように、LEET スペクトルが低速領域で立ち上がるようになった。また、劣化前の黒線と比較して、1 eV 程度早く電子線が立ち上がるようになった。さらに、図 A-30 から分かるように、鏡像準位のピークも測定できるようになった。

以上のように、電極表面にカーボンを塗布し、仕事関数を均一化することは、低速電子線を収束させる上では重要であることが分かる。一般的に、塗布したカーボンが酸化しても二酸化炭素の気体となるため劣化しにくいと言われている。しかし、実際には劣化が生じることが分かった。ARLEIPS 測定を安定して行うためには、定期的な表面へのカーボン塗布が必要である。

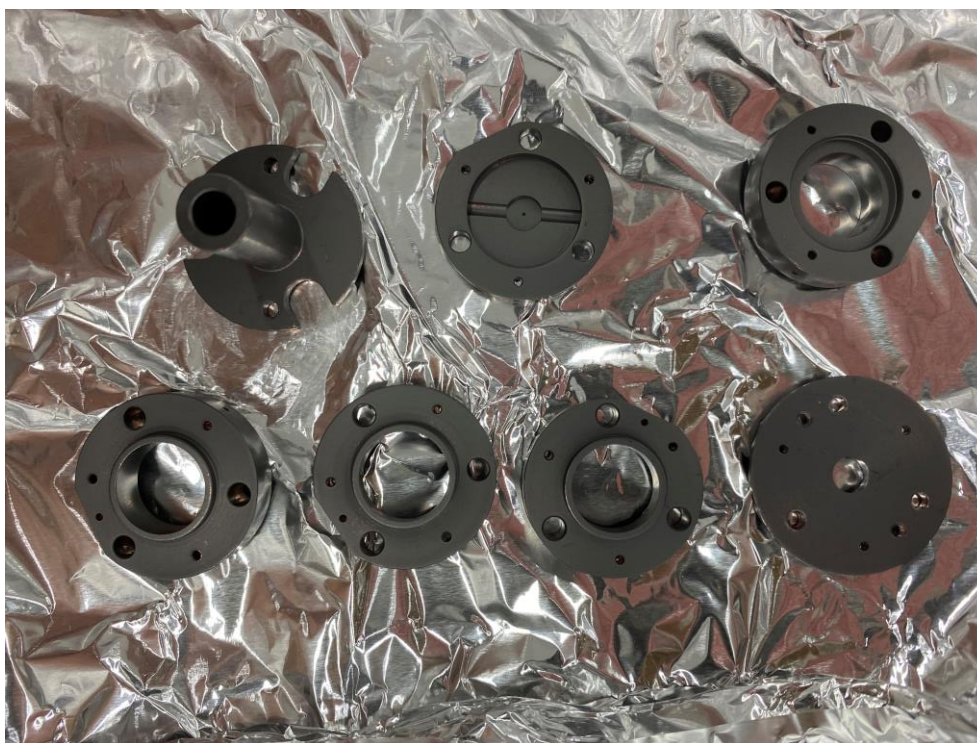


図 A-28 カーボン塗布後の電極

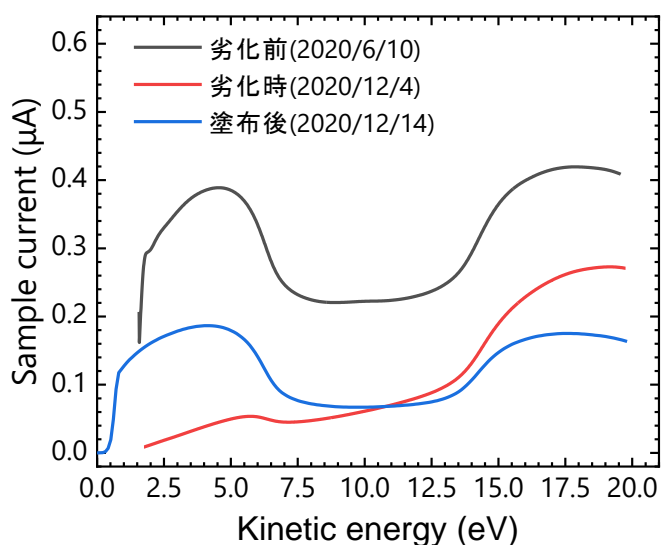


図 A-29 電子銃の劣化前後とカーボン塗布後の HOPG の LEET スペクトル

赤線で示す劣化時には、低速領域で LEET が立ち上がらない。青線で示すカーボン塗布後では、劣化前(黒線)よりも 1 eV 程度早くスペクトルが立ち上がるようになった。測定は、bias 0 V で行った。

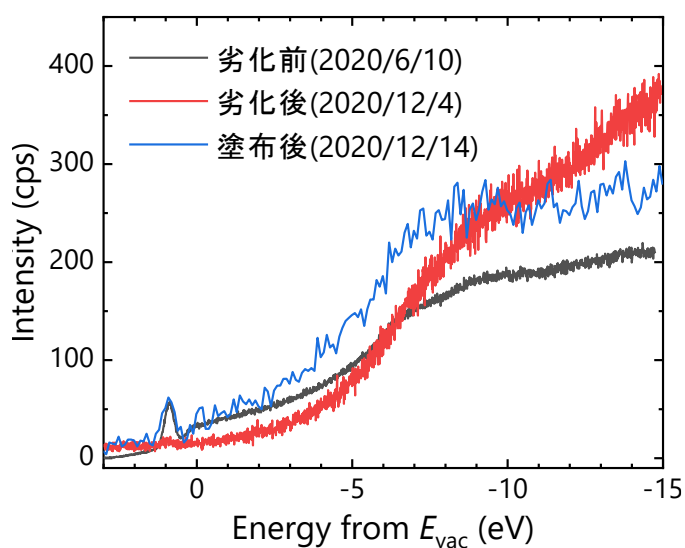


図 A-30 電子銃の劣化前後とカーボン塗布後の HOPG の LEIPS スペクトル

赤線で示す劣化時には、鏡像準位に由来する、真空準位から 1 eV 下のピークが見られない。

A4 スパッタリング時の大気混入

Cu(110)表面の面出しを行った際に、図 A-31 に示すように酸素吸着による表面再構成が問題となった。左図が Cu(110)の清浄面の LEED 像であるが、右図のような清浄面とは異なる LEED 像が得られる場合があった。この像はこれまでに報告されてきた酸素により表面再構成が生じた Cu(110)- $p(2 \times 1)O$ の LEED 像と一致した [3]。そのため、面出しのスパッタリングとアニーリングの過程のどこかで酸素が混入しているという仮定を立て、原因究明を行った。その結果、スパッタリングの際のアルゴン配管内に大気が混入することでこのような問題が生じていることが分かった。アルゴンガスの流入時の四重極型質量分析(Qmass)スペクトルを図 A-32 に示す。アルゴン、窒素、酸素の分圧を時間に対してプロットしている。理想的には、アルゴンの分圧のみが増加するはずであるが、窒素と酸素の分圧も増加している。

このようにアルゴン配管内に大気が混入した際には、下記に示す手順によってアルゴン配管内を置換することで対処した。アルゴンガスの導入機構を図 A-33 に示す。

アルゴン配管内の置換手順

1. ボンベのバルブを閉める
2. バリアブルリークバルブを開ける($\sim 10^{-2}$ Pa 程度になるまで)
3. レギュレータの一次側の圧力が下がるのを待つ
4. 一次側の圧力が下がったら、バリアブルリークバルブを閉める
5. ボンベのバルブを開け、一次側の圧力を上げる
6. 手順 2 に戻り、同様の手順を 4 回程度繰り返す

置換後の Qmass スペクトルを図 A-34 に示す。置換前は、アルゴンの分圧に対して 0.03 だった酸素の分圧が、0.0003 となり、100 分の 1 にまで低下した。LEED 像に、酸素による表面再構成が生じた場合はこのような手順によって、酸素を除去した。図 A-35 には、Cu(110)と Cu(110)- $p(2 \times 1)O$ の LEED スペクトルを示す。酸素が吸着することで、仕事関数が 0.2 eV 程度増加する。図 A-36 には、Cu(110)と Cu(110)- $p(2 \times 1)O$ の LEIPS スペクトルを示す。LEIPS スペクトルには、酸素吸着による大きな違いは見られなかった。

以上のように、LEED 像と面出し後の基板の仕事関数が、酸素吸着の指標となる。清浄面が得られない場合は、上述した方法で大気をアルゴン配管内から除去する必要がある。

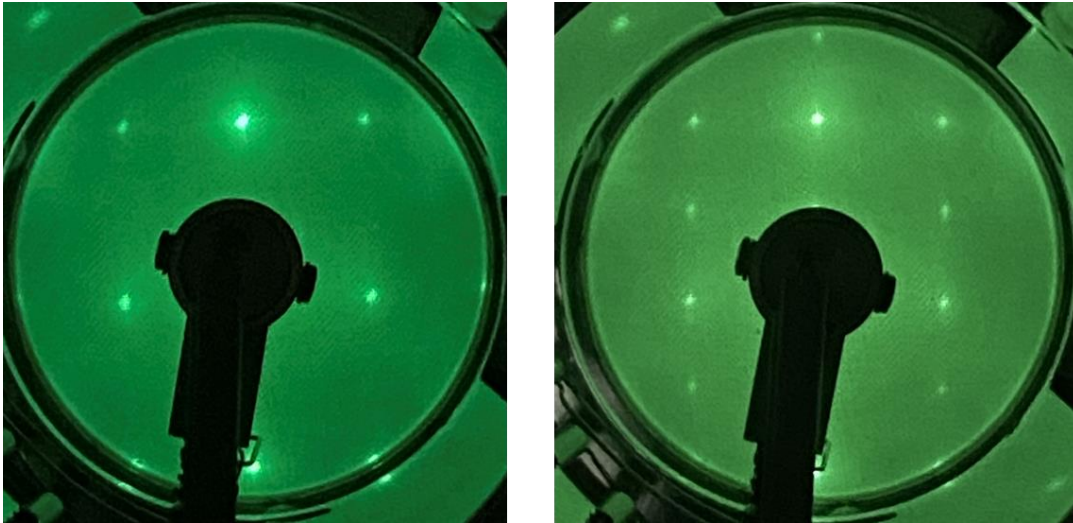


図 A-31 Cu(110)表面の LEED 像

左図が、Cu(110)清浄面の LEED 像であり、右図が、Cu(110)に酸素が吸着し、表面再構成が生じた Cu(110)-p(2×1)O の LEED 像である。なお、エネルギー150 eV で測定した。

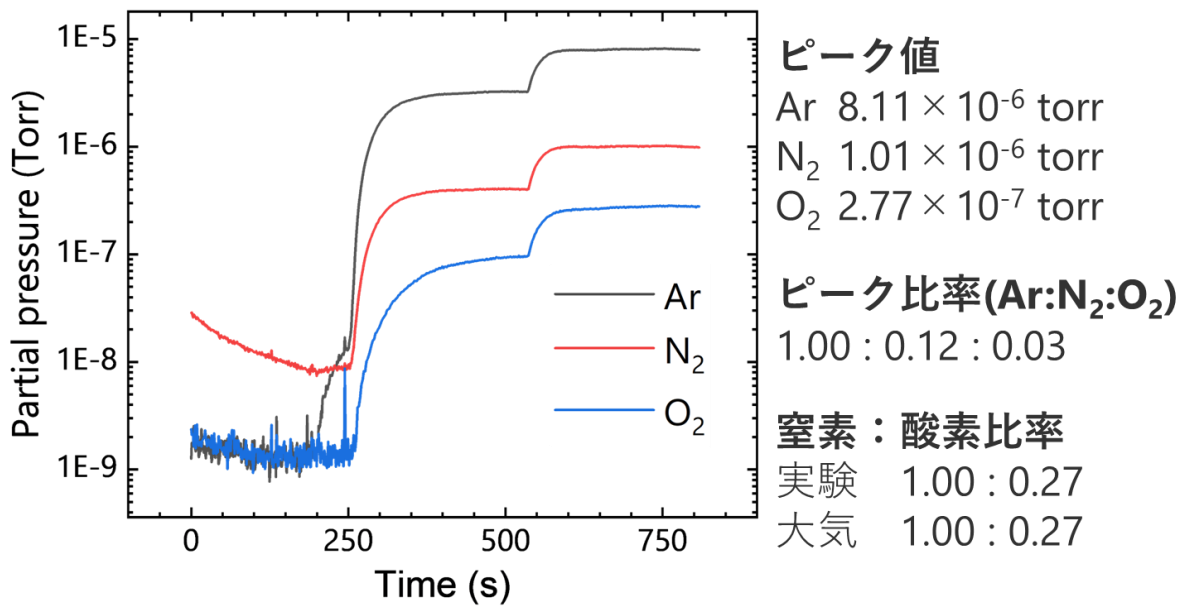


図 A-32 アルゴンガス導入時の Qmass スペクトル

アルゴン、窒素、酸素の分圧を時間に対してプロットしている。

窒素と酸素の分圧の比率は、大気に含まれる窒素、酸素の比率と一致した。

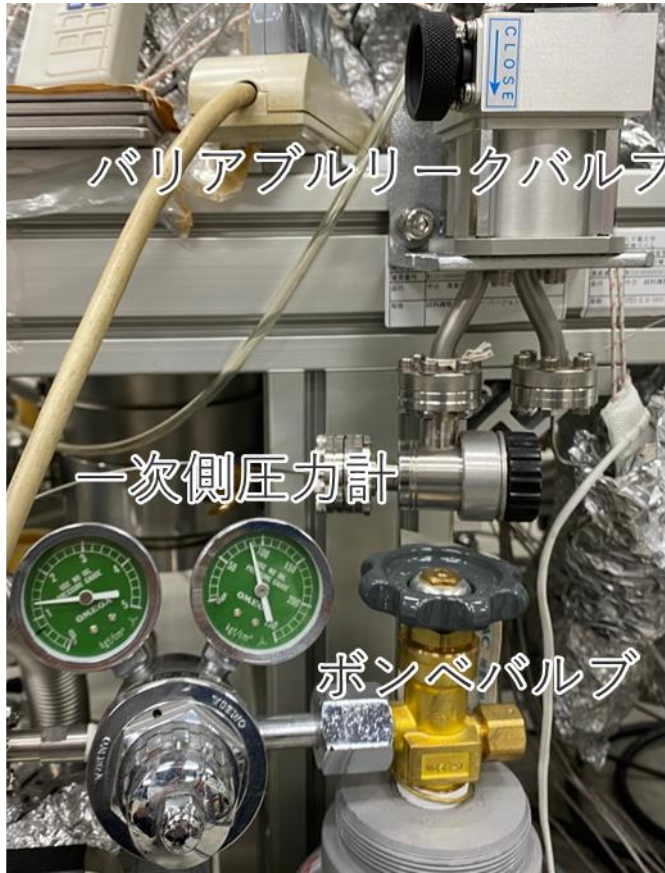


図 A-33 アルゴンガス導入機構

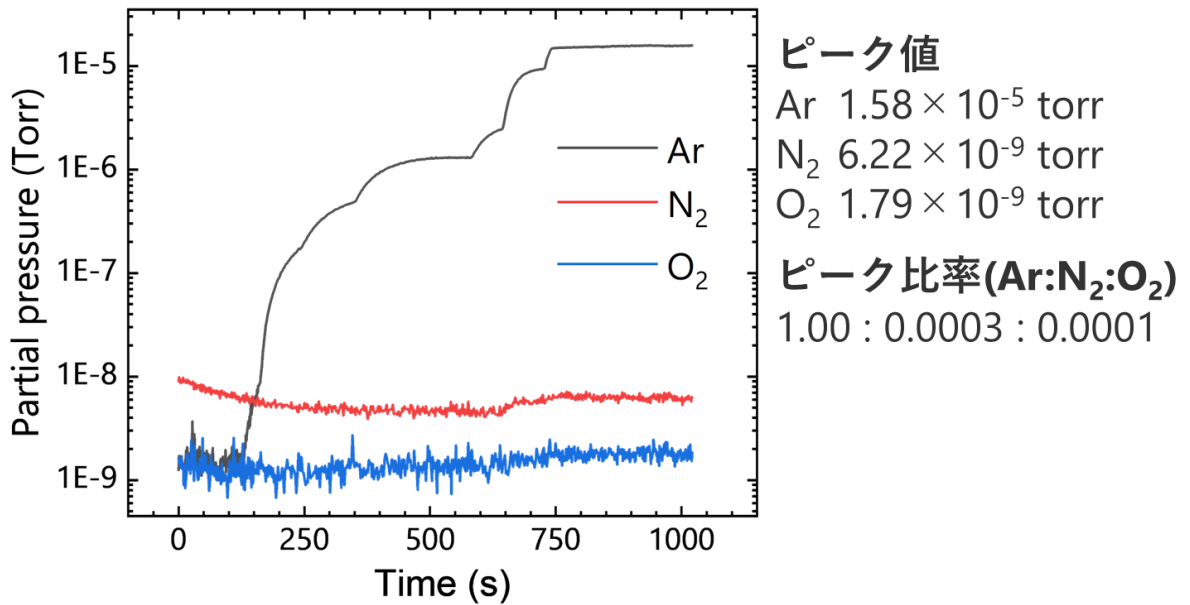


図 A-34 置換後のアルゴンガス導入時の Qmass スペクトル

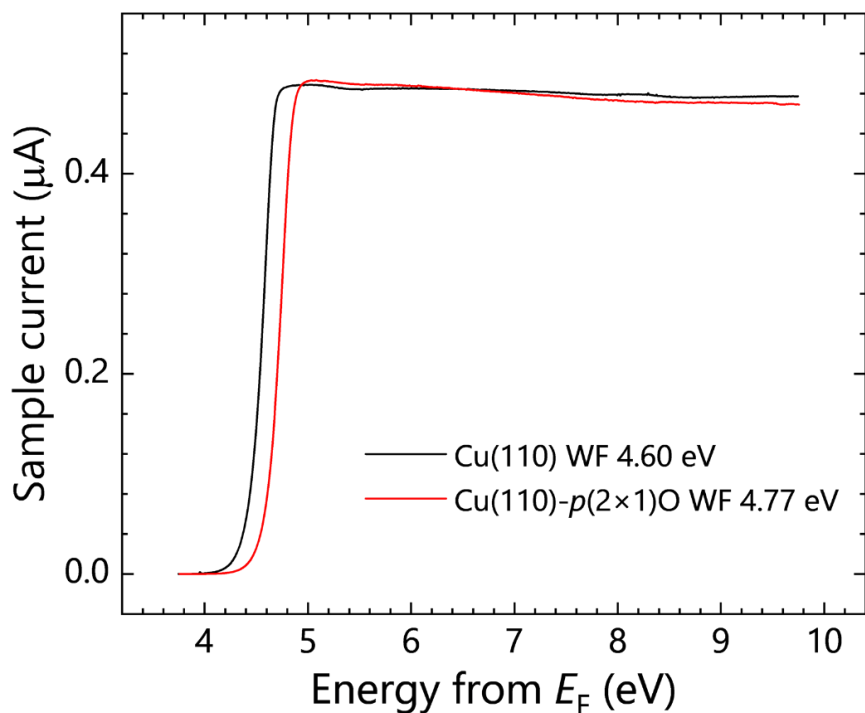


図 A-35 Cu(110)と Cu(110)-p(2×1)O の LEET スペクトル
酸素が表面に吸着することで、仕事関数が 0.2 eV 程度増加する。

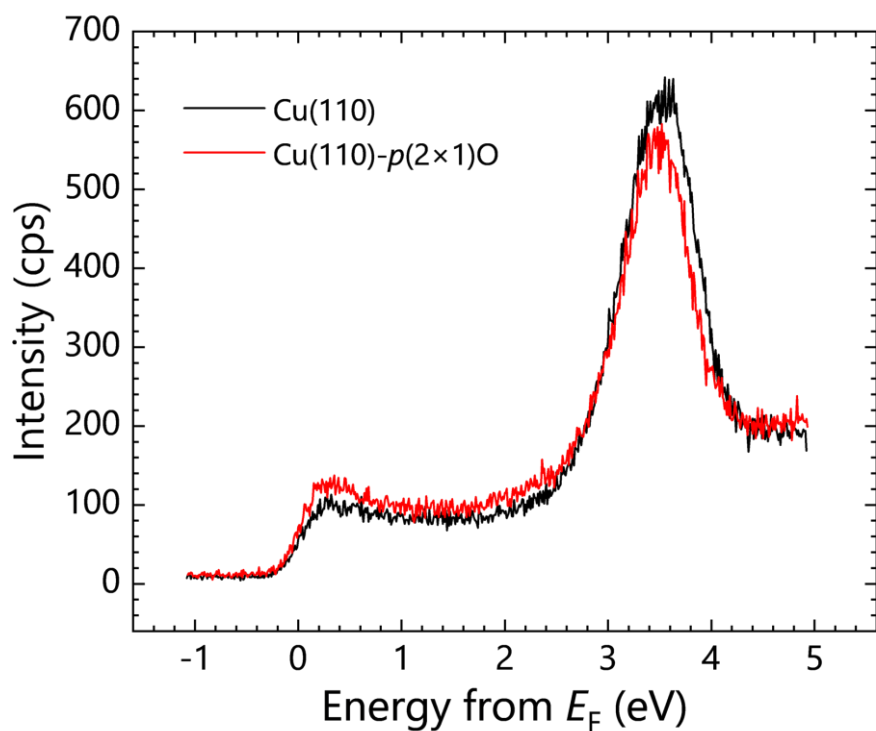


図 A-36 Cu(110)と Cu(110)-p(2×1)O の LEET スペクトル
LEIPS スペクトルには、酸素吸着による大きな違いが見られなかった。

A5 参考文献

- [1] H. Yoshida and N. Sato, *Phys. Rev. B* **77**, 235205 (2008).
- [2] H. Yamane, E. Kawabe, D. Yoshimura, R. Sumii, K. Kanai, Y. Ouchi, N. Ueno, and K. Seki, *Phys. Status Solidi B* **245**, 793 (2008).
- [3] G. W. Simmons, D. F. Mitchell, and K. R. Lawless, *Surf. Sci.* **8**, 130 (1967).

謝辞

本研究を遂行するにあたり、日頃から本研究に関して全面的にご指導、ご鞭撻を賜りました、千葉大学工学研究院 吉田弘幸教授に心より感謝致します。また、国際学会への参加や海外大学等への派遣など、貴重な経験をさせていただいたことをあわせて感謝申し上げます。先生のご指導のおかげで、研究者としての今日の自分があります。

本研究を進めるにあたり、千葉大学工学研究院 奥平幸司准教授には、研究の意義や実験結果の解釈についてご助言・ご指導をいただきました。また、分子科学研究所 光分子科学研究領域 解良聡教授にも、研究自体に関することはもとより、研究に取り組む姿勢など、様々な面でご助言・ご指導いただきました。心より感謝申し上げます。

本研究で開発した角度分解低エネルギー逆光電子分光装置は、弊研究室の先輩である樫本祐生氏と出田智士氏の多大な貢献により、完成に至りました。さらに先輩方は、研究の楽しさ・奥深さをご教授くださり、博士課程に進学するきっかけを与えてくださいました。ここに深く感謝致します。

本装置の改良・整備や本装置を用いた実験は、本研究室の後輩である、折尾響氏、川村啓太氏、鈴木哲成氏、本間大智氏、甲斐将也氏の協力のもとに行いました。本成果は、彼らの貢献なしには成し得ませんでした。この場を借りて感謝申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、電子-フォノン相互作用に関する理論計算を行い、本研究を理論的側面からサポートしてくださった筑波大学数理物質系 石井宏之准教授とミュンヘン工科大学化学科 Michel Panhans 博士、Frank Ortmann 教授に感謝申し上げます。

国内外の出張など、研究遂行に関する手続きを担っていただき、6年間研究をサポートしてくださった溝手文子秘書にも感謝致します。

同大学の博士課程に在籍し、日々の博士課程の生活に彩りを添えてくださった、清水康平博士、中澤遼太郎氏、篠崎真良氏に感謝申し上げます。

本研究は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラムによる助成を受けました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

最後に、これまで経済面、精神面で支え、いつも励ましてくださった両親に心から感謝致します。

佐藤晴輝

本研究に関する発表

学位論文

1. “Conduction band structure of high-mobility organic semiconductors and partially dressed polaron formation” Haruki Sato#, Syed Abdullah Bin Syed Ab Rahman#, Yota Yamada, Hiroyuki Ishii, Hiroyuki Yoshida, Nature Materials 21, 910-916 (2022).
(#: 共同筆頭)
2. “Accessing the Conduction Band Dispersion in CH₃NH₃PbI₃ Single Crystals” Jinpeng Yang, Haruki Sato, Hibiki Orio, Xianjie Liu, Mats Fahlman, Nobuo Ueno, Hiroyuki Yoshida, Takashi Yamada, Satoshi Kera, The Journal of Physical Chemistry Letters 12 3773-3778 (2021).
3. “Damage-free and high-resolution inverse photoelectron spectrometer with momentum resolution, angle-resolved low energy inverse photoelectron spectroscopy” Yuki Kashimoto, Satoshi Ideta, Haruki Sato, Hibiki Orio, Keita Kawamura, Hiroyuki Yoshida, in preparation.
4. “Conduction band structure of single crystalline pentacene films and electron-phonon coupling effect” Haruki Sato, Panhans Michel, Frank Ortmann, Hiroyuki Yoshida, in preparation.

国際学会

1. “Measurement of LUMO Band Structure of Organic Semiconductor” Haruki Sato, Hibiki Orio, Hiroyuki Yoshida, The 10th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-X), Online and the Institute for Solid State Physics, the University of Tokyo, 2021/10/25-28. (Poster)
2. “Measurement of LUMO Band Structure of Organic Semiconductor” Haruki Sato, Hibiki Orio, Hiroyuki Yoshida, The 9th International Symposium on Surface Science ~ Toward Sustainable Development ~ (ISSS9), Online, 2021/11/28 - 2021/12/1. (Oral)

国内学会

1. “有機半導体の空準位エネルギーバンド構造測定”
佐藤晴輝、折尾響、石井宏之、吉田弘幸、
分子科学会オンライン討論会、オンライン、2020年9月14日-17日。(口頭)
2. “有機半導体の空準位エネルギーバンド構造の実測”
佐藤晴輝、折尾響、石井宏之、吉田弘幸、
2020年 日本表面真空学会学術講演会、オンライン、2020年11月19日-21日。
(口頭)
3. “有機半導体の LUMO バンド構造の実測”
佐藤晴輝、折尾響、吉田弘幸、
第 82 回 応用物理学会秋季学術講演会、オンライン、2021/9/10-13. (口頭)
4. “100 meV 以上の超高分解能逆光電子分光測定のための電子銃の開発”
佐藤晴輝、久保美潤、Bocquet François C.、Ibach Harald、Tautz F. Stefan、
第 69 回 応用物理学会春季学術講演会、オンライン&青山学院大学 相模原キャンパス、2022/3/22-26. (口頭)
5. “有機半導体の LUMO バンド構造の実測とポーラロン形成の実証”
佐藤晴輝、第 5 回 高密度共役若手会、オンライン、2022/7/26. (口頭)
6. “Cu(110)上のペンタセンエピタキシャル薄膜の LUMO バンド構造測定”
佐藤晴輝、鈴木哲成、本間大智、吉田弘幸、
第 83 回 応用物理学会秋季学術講演会、オンライン&東北大学 川内北キャンパス、
2022/9/20-23. (口頭)