

(別記様式-博7)

千葉大学審査学位論文 (要約) (Summary)

先進理化学 専攻 物質科学 コース  
Division Department

氏名 佐藤 晴輝  
Name

論文題名 (外国語の場合は、その和訳を併記)

Thesis Title (foreign language title must be accompanied by Japanese translation)

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

有機半導体エレクトロニクス分野では、有機半導体の電子輸送特性が正孔輸送特性に比べて極端に低いことが大きな課題となっている。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影響していると考えられている [1-6]。電子-フォノン相互作用は、電荷輸送の基本となるエネルギーバンド構造(以下、バンド構造)に直接反映されるため(図 1)、その実測が不可欠である。正孔輸送を担う価電子帯バンド構造は、1990 年代に初めて実測され、その後精力的に研究がなされてきた [7]。一方、電子輸送を担う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。

また近年、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 [8-12]。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、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 [13-16]。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。

そこで本研究では、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。

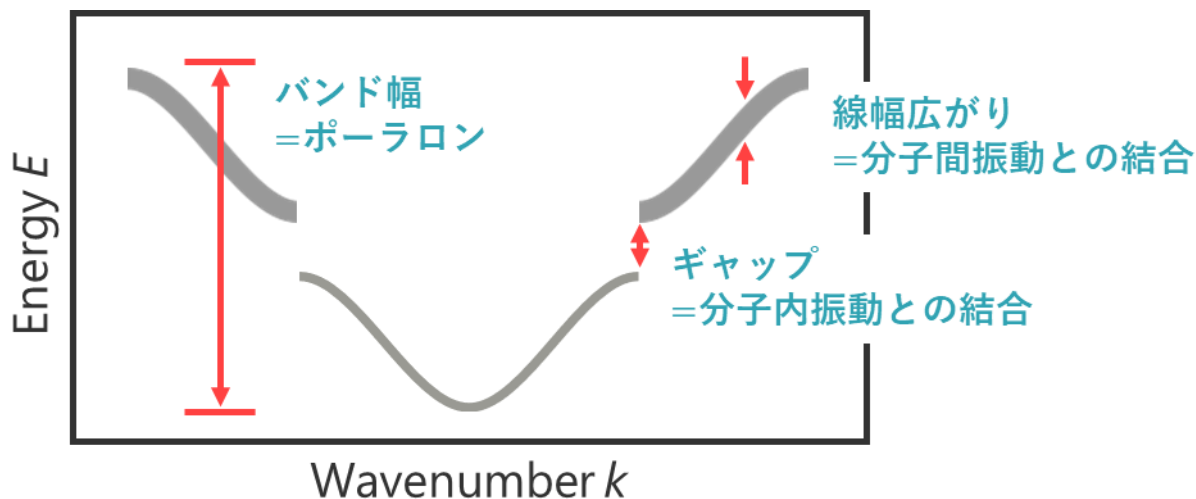


図 1. 電子-フォノン相互作用によるエネルギーバンド構造の変調

まず、“角度分解低エネルギー逆光電子分光法 (ARLEIPS)” という新たな実験手法を開発した。ARLEIPS は、これまで所属研究室で開発がなされてき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。開発した装置の概略図を図 2 に示す。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( $E_k$ )  $2 \text{ eV}$  から  $10 \text{ eV}$  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、 $0.2 - 0.3 \text{ eV}$  程度であり、電子線の角度(波数)広がり、 $8.6^\circ(1.07 \text{ nm}^{-1})$ 以下であった。

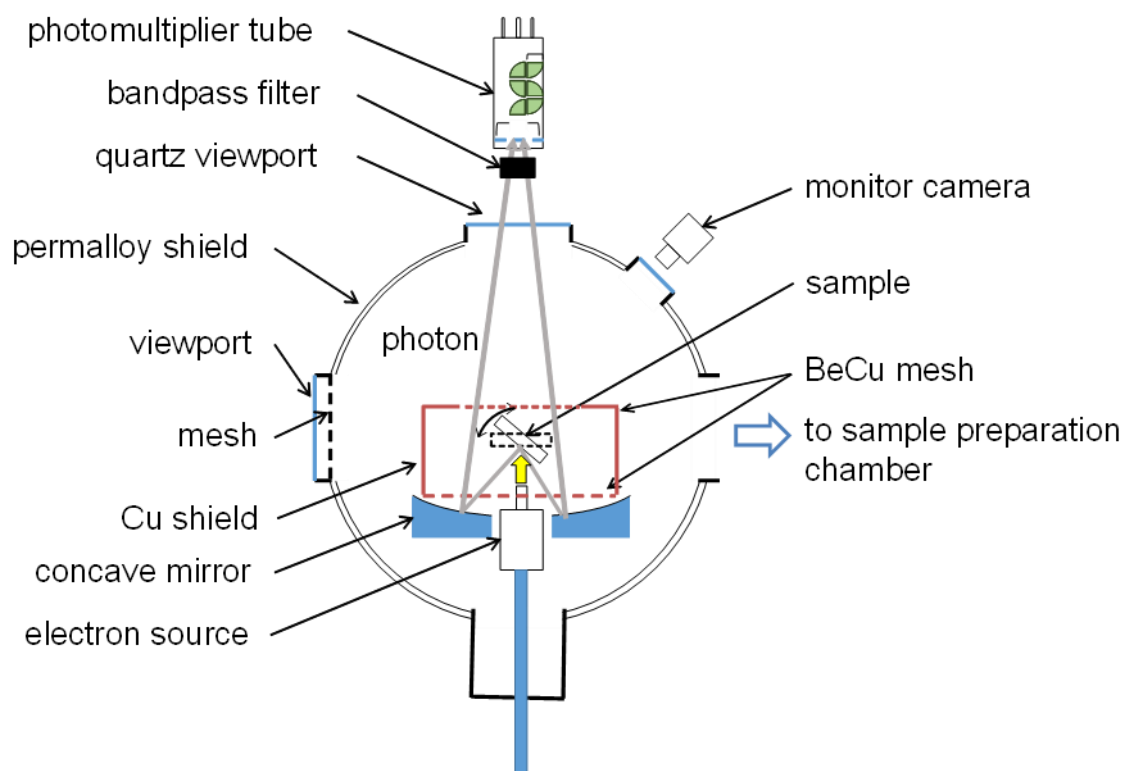
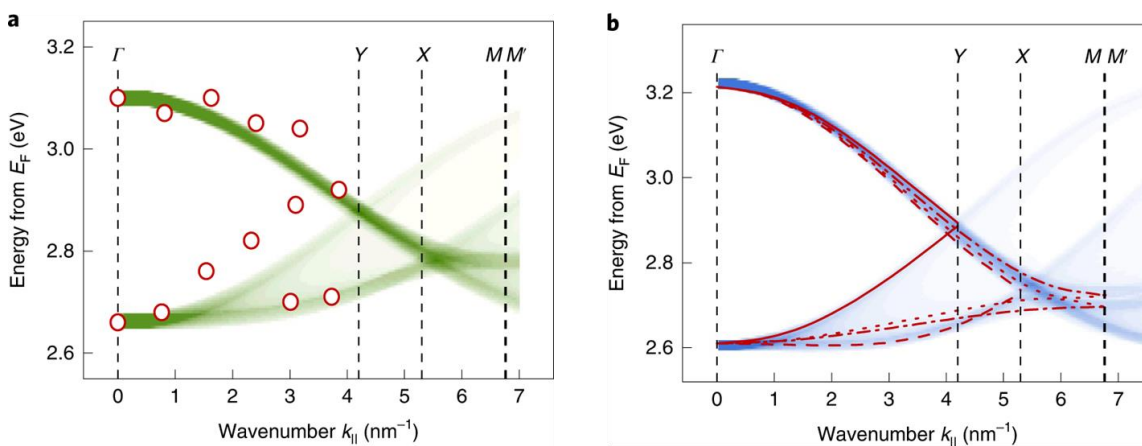


図 2. ARLEIPS 装置の概略図

次に、開発した 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を提案した。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(図 3a)。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、 $\Gamma$ 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(図 3a)のに対し、DFT 計算では 620 meV であり(図 3b)、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。



**図 3. 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、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 により計算されたバンド構造である。赤い線は、 $\Gamma$ -X(破線)、 $\Gamma$ -Y(実線)、 $\Gamma$ -M(点線)、 $\Gamma$ -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。

さらに、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を観測した。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、 $\Gamma$ -Y 方向と  $\Gamma$ -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 100 meV 程度の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。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 [4]。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。

最後に、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。

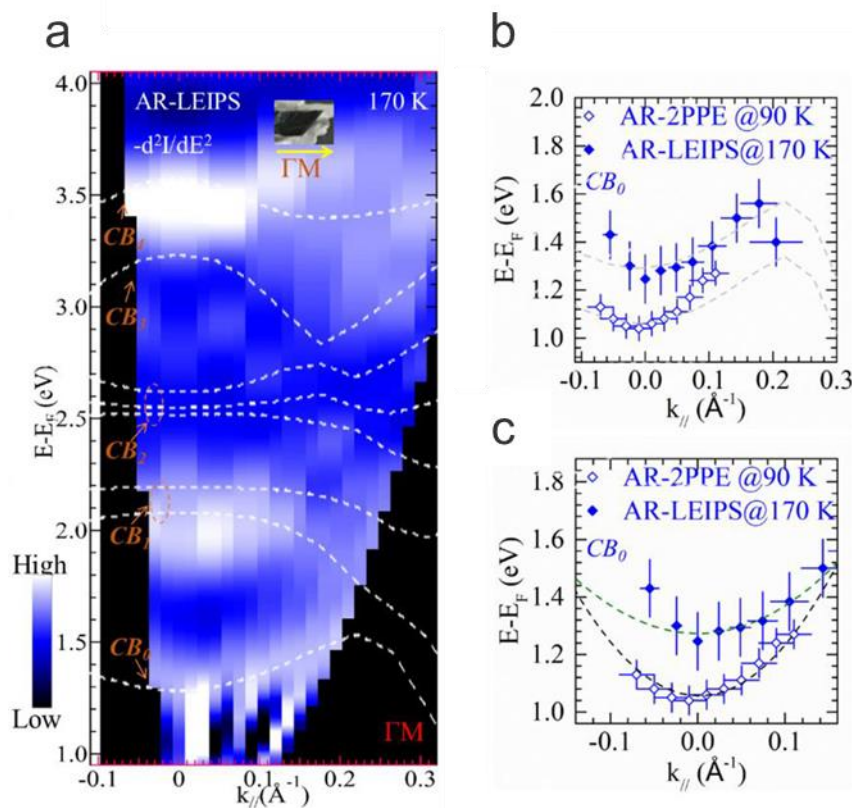


図 4.  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  の伝導帯エネルギーバンド構造

**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のバンド構造である。角度分解二光子光電子分光法 (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 (灰色の破線) も重ねて表示している。**c** は、 $\Gamma$  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。

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。

## 参考文献

- [1] K. Hannewald, V. M. Stojanović, J. M. T. Schellekens, P. A. Bobbert, G. Kresse, and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **69**, 075211 (2004).
- [2] 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).
- [3] F. Ortmann, F. Bechstedt, and K. Hannewald, *Phys. Rev. B* **79**, 235206 (2009).
- [4] S. Ciuchi and S. Fratini, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 166403 (2011).
- [5] S. Fratini, D. Mayou, and S. Ciuchi, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 2292 (2016).
- [6] S. Fratini and S. Ciuchi, *Phys. Rev. Res.* **2**, 13001 (2020).
- [7] N. Ueno and S. Kera, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 490 (2008).
- [8] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [9] 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).
- [10] 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).
- [11] M. Liu, M. B. Johnston, and H. J. Snaith, *Nature* **501**, 395 (2013).
- [12] 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).
- [13] T. M. Brenner, D. A. Egger, L. Kronik, G. Hodes, and D. Cahen, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 1 (2016).
- [14] P. Schulz, D. Cahen, and A. Kahn, *Chem. Rev.* **119**, 3349 (2019).
- [15] K. Miyata and X. Y. Zhu, *Nat. Mater.* **17**, 379 (2018).
- [16] S. D. Stranks and P. Plochocka, *Nat. Mater.* **17**, 381 (2018).