



第71回 応用物理学会春季学術講演会 注目講演プレスリリース

2024年 3月 18日

有機半導体の伝導帯/価電子帯エネルギーバンド幅の温度依存測定によるポーラロン形成の実証
Evidence of Polaron Formation in Organic Semiconductors Proved by Temperature Dependence of Valence and Conduction Energy Bandwidths

半導体の電気伝導特性を左右するポーラロン 実験的に形成を実証

千葉大院工¹,筑波大数理物質系², 千葉大分子キ³
Syed A. Abd Rahaman¹, 山田陽太¹, 石井宏幸², ○吉田弘幸^{1,3}
E-mail: hyoshida@chiba-u.jp

【発表概要】

- ・ 世界で初めて有機半導体における伝導帯のバンド構造の測定に成功
- ・ 有機半導体材料であるペンタセンの薄膜におけるポーラロン形成の明確な証拠を提示
- ・ 高性能な有機電子デバイスの開発に向けた研究基盤を提供する成果

千葉大学大学院工学研究院の吉田弘幸教授らの研究グループは、有機半導体材料であるペンタセンの薄膜におけるポーラロン形成（電荷キャリアが分子や格子の変形により安定化された準粒子）の明確な証拠を提示した。理論研究ではポーラロンが形成されるかどうか議論されてきたが、これまで実験的な証拠がないため決着がついていなかった。研究グループは、「角度分解低エネルギー逆光電子分光（ARLEIPS）」という新たな測定手法を開発、世界で初めて有機半導体における伝導帯のバンド構造の測定に成功した。この研究をもとに、室温から液体窒素温度までのバンド幅の変化を測定。価電子帯と伝導帯のバンド幅の増加を観測しポーラロン形成によるものであることを特定した。本研究はより高性能な有機電子デバイスの開発に向けた研究開発基盤を提供するものである。

【詳細】

半導体の電気伝導性を左右する仮想的な粒子・ポーラロン

有機半導体は、半導体としての性質を持つ有機材料である。シリコンなどの無機半導体と比較して安価であり軽量、さらに柔軟性を持ち低環境負荷であることから、フレキシブルな電子デバイスや有機太陽電池、有機トランジスタなどに広く応用が進められている。有機半導体の動作は、材料内を移動する電荷（正孔と電子）に依存し、この電荷の動きやすさは「移動度」と呼ばれ、半導体の性能の重要な指標となる。有機半導体における大きな課題として、電子の移動度が正孔のそれに比べて大幅に低いことが挙げられる。電子の移動度を正孔のそれと同等に高めることができれば、より高性能なトランジスタ回路の開発など、その応用範囲を広げることができると考えられる。そのためには、有機半導体におけるエネルギーバンド構造（結晶内における電子のエネルギーと運動量の関係）の詳細を知ることが重要である。

これまでに、有機半導体の価電子帯（電子によって満たされたエネルギーバンド）のエネルギーバンド構造は1990年代から測定されており、正孔の挙動は理解が進んでいる。その一方で、電子伝導にかかわる伝導帯（電子が入っていないエネルギーバンド）のエネルギーバンド構造の測定は実現しておらず、これが有機半導体における未解決問題である「なぜ正孔移動度に比べ、電子移動度が低いのか」を置き去りにしてきたという経緯がある。実験データがないことから、電子と正孔の挙動はほぼ同じと仮定して議論が進められることが多い。「私たちは低エネルギー逆光電子分光（LEIPS ※1）を開発し、有機半導体の伝導帯について世界でトップの研究を実現してきました。正孔とは異なる電子固有の性質を明らかにしていくことが私たちの目標です」と話す吉田弘幸教授は、伝導のLEIPSを改良して「角度分解低エネルギー逆光電子分光法（ARLEIPS ※2）」の開発に成功。この実験手法により、2022年に世界初の有機半導体の伝導帯のエネルギーバンド構造の実測に成功したと発表した。

吉田氏らが有機半導体のペンタセンにおける伝導帯エネルギーバンド構造を、ARLEIPSを用いて測定したところ、伝導帯バンド幅が440 meV（ミリエレクトロンボルト）であった。これは、「密度汎関数法（DFT ※3）」で計算したバンド幅620 meVの約70%と狭い。一方、価電子帯の実測バンド幅は500～550 meVであり、これはDFT計算値の80～90%に当たる。「この理論値よりも狭まったバンド幅は、DFT計算では考慮されていない『ポーラロン』形成によるものだと考えました」（吉田）

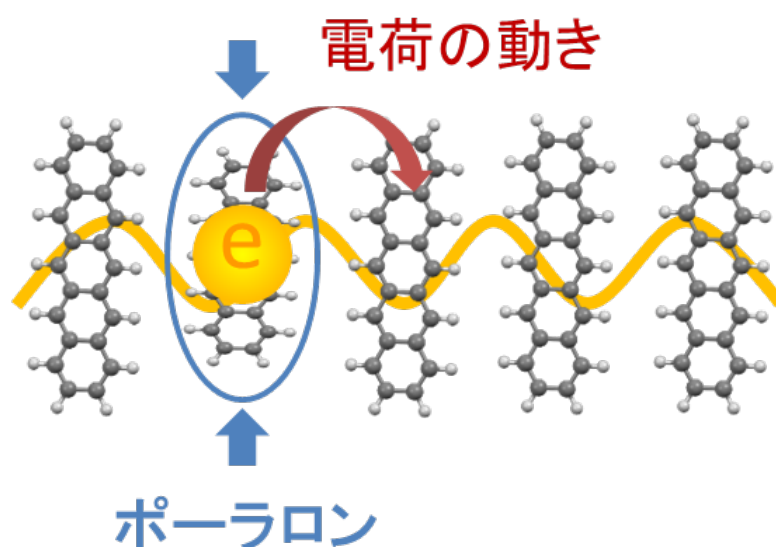
半導体などの固体中で電子や正孔（電荷キャリア）は、周囲の分子や結晶格子を变形させながら動く。このように構造変化した分子・格子と電荷キャリアを合わせた仮想的な粒子を「ポーラロン」と呼ぶ（図1）。ポーラロンが形成されると、電荷キャリアは安定化されて動きにくくなり、移動度が低下する。しかし、これまで実験による直接的なポーラロン形成の証拠は提示されておらず、ペンタセンのような高移動度有機半導体で、ポーラロンが形成されるかどうかは決着がつかない。移動度が高い（ $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える）有機半導体では、電荷キャリアの移動時間とポー

ラロン形成時間が拮抗するので、ポーラロンが形成されるかどうかは予測できないのである。理論研究では「ポーラロンは形成されない」との予測もあるほどで、議論には決着がついていなかった。

※1 **低エネルギー逆光電子分光 (LEIPS)** 2012年に吉田氏によって開発された実験手法。低速電子銃、光検出器（光学レンズ、バンドパスフィルターならびに光電子増倍管）によって構成される。LEIPS では、有機半導体などの伝導帯のエネルギーが測定できるようになった。

※2 **角度分解低エネルギー逆光電子分光法 (ARLEIPS)** 「低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)」を発展させた実験手法。ARLEIPS では、エネルギーに加えて運動量の測定が可能になり、エネルギーバンド構造の観測を実現した。

※3 **密度汎関数法 (DFT)** ホーエンベルグ・コーン (Hohenberg-Kohn) の定理に基づいた、非経験的電子状態計算法のひとつ。現在の電子状態計算法の主流である。



ポーラロン形成時間 \div 電荷の動き

図1: ポーラロン形成の図

ポーラロン形成を実験で実証

「高移動度の有機半導体でポーラロンが形成されるか、という論争があります。今回の研究はその論争に対し、ポーラロンが形成されていることを示す明確な実験的な証拠を提示するものです」と吉田氏は話す。

ポーラロンが形成されるとバンド幅が狭くなる。ただし、実験でポーラロンが形成される前後のバンド幅を比較することはできない。また、吉田氏らは以前、DFT計算と比較したが決定的な証拠とすることはできなかったという。ポーラロンが形成されると、狭くなったバンド幅が温度に依存するようになる。バンド幅の温度依存の実測がポーラロン形成の実験的な証拠となる。これまで、角度分解光電子分光による研究で、有機半導体ペンタセンの価電子帯のバンド幅が低温で

増加する現象が報告されている。しかし、このような温度依存性は物質の熱膨張によっても説明が可能だ。つまり、温度が下がると物質は収縮し、その結果として分子間相互作用が増えるためバンド幅が広がる。したがって、この価電子帯のバンド幅の変化だけでポーラロン形成の証拠とすることはできない。

この問題を解明するために、吉田氏は、価電子帯と伝導帯におけるバンド幅の温度依存の違いに注目した。ペンタセンの場合、価電子帯を流れる正孔は、エネルギーの高い分子振動としか結合しないため、ポーラロンが形成されたとしてもバンド幅の温度依存が小さい。これに対して、伝導帯の電子はエネルギーの低い振動とも強く結合するためバンド幅は温度に大きく依存する。一方、温度依存の効果は、価電子帯でも伝導帯でもほぼ同じと予測される。価電子帯と伝導帯のバンド幅の温度依存を比較すれば、ポーラロンと熱膨張の影響を明確に分けることができる。そこで、紫外光電子分光法 (UPS) と低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) を用いて、室温から液体窒素温度までの範囲でバンド幅の変化を観測した。温度依存によるバンド幅の変化はわずかであるため、極めて高度な測定技術が必要である。1年がかりの実験で何度も条件を変えて測定し、最終的にスペクトルとバンド幅が観測された (図2)。価電子帯はほとんど温度に依存しないが、伝導帯は低温ではバンド幅が広がる。これは、上記のポーラロン形成によるバンド幅の温度依存の予測と完全に一致する。このバンド幅の温度依存は、電荷キャリアの移動時間とポーラロン形成時間を取り込んだ「部分ポーラロンモデル (※4)」を用いて定量的に説明でき、ポーラロンが実際に生成していることを示す決定的証拠となった。

※4 部分ポーラロンモデル 電荷キャリアが分子の振動に「追いつく」前に素早く移動するため、ポーラロンが形成される時間が十分に確保できない。その結果、「部分的」にしかポーラロンに寄与しない効果を取り込んだポーラロンモデル。石井と吉田が開発した。

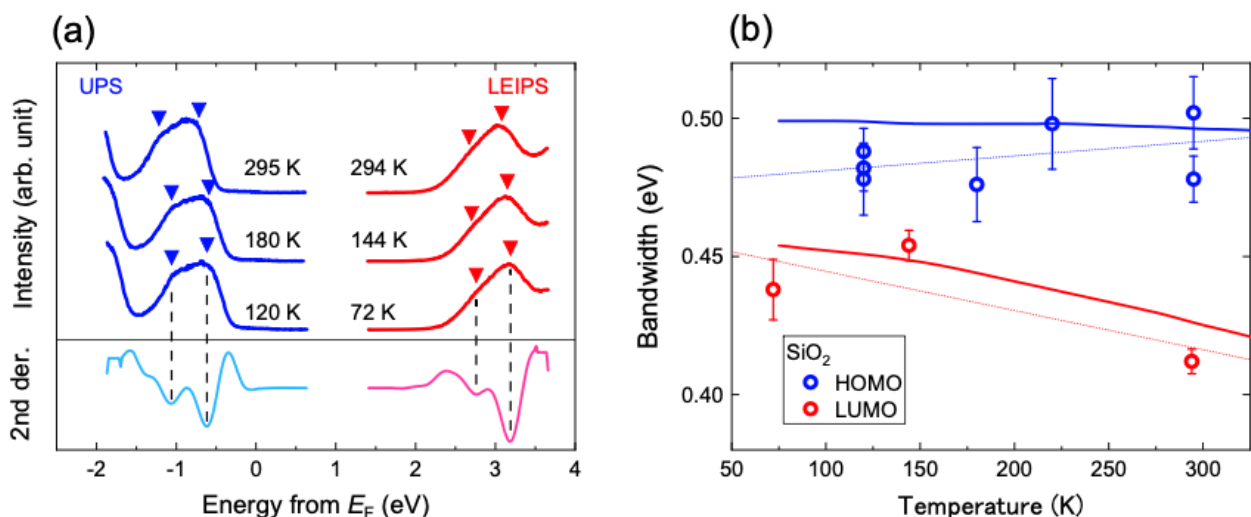


図2 :SiO₂上に形成したペンタセン薄膜のバンド幅の温度依存。a: 温度依存のUPSとLEIPSスペクトル、b: バンド幅と温度の関係。丸は測定結果、実線は部分ポーラロンモデルによる計算。

さらに熱膨張とポーラロンのバンド幅に対する影響についても検証をすすめた。ペントセンの薄膜は10分子層以下の厚さであり、基板の熱膨張が薄膜の分子間距離に影響する。そこで、熱膨張率の異なる2つの基板、すなわち銅単結晶 (Cu $\langle 110 \rangle$) とシリコン自然酸化膜 (SiO₂) を使用して比較実験を行った。測定結果によると、熱膨張の小さいSiO₂上に作製したペントセン薄膜では、価電子帯のバンド幅の温度依存はほとんど観測されなかった (温度係数0.05 meV K⁻¹)。しかし伝導帯のバンド幅は温度が下がるにつれて広がることが観察された (温度係数-0.14 meV K⁻¹)。一方、熱膨張係数がやや大きいCu (110) 上に製膜したペントセンでは、より大きな温度依存性が観察された。これらの結果は、バンド幅の温度依存に対する熱膨張の影響はわずかであり、ポーラロンが形成されていることの確証となった。

ポーラロン形成は、半導体の電気伝導特性を左右する重要な要素である。しかし、これまでポーラロンの実態は未解明で、「ポーラロンが形成されているかどうか」さえ明らかでなかった。この研究により実験的にポーラロンが形成されていることが実証された。それだけでなく、ポーラロン形成が電荷キャリアの移動時間と拮抗していて、「部分ポーラロンモデル」でよく表されることが裏付けた。このことで、ポーラロンと電気伝導の関係、さらには有機半導体の電気伝導機構の研究が大きく進むであろう。応用物理学会の注目講演では、測定結果の詳細と部分ポーラロンモデルによる解釈が紹介され、有機半導体の電子伝導機構が議論される予定だ。