

Molecular Physics II

石井 久夫 Hisao Ishii
ishii130@faculty.chiba-u.jp

Room #203, Building #2, Faculty of Science
 Office hour is Tuesday Afternoon

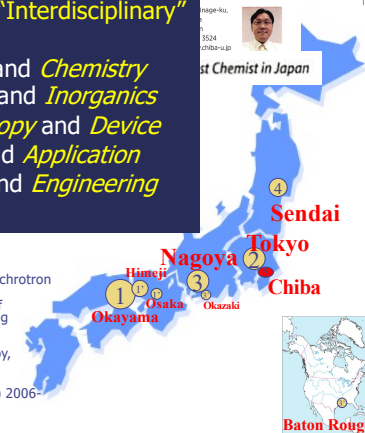
1

My carrier

Key word is "Interdisciplinary"

Physics and Chemistry
 Organics and Inorganics
 Spectroscopy and Device
 Basic and Application
 Science and Engineering

- ① Born in Okayama, grew up in Sendai
- ② U.Tokyo (Faculty of liberal arts, department of Physics and Chemistry, Graduate School of U.Tokyo) "Organic molecule is chemistry" Electron spectroscopy, Nickname of "The talker"
- ③ Nagoya U (Assistant professor) Department of Chemistry
 ③' Institute of Molecular Catalysis
 ③" Louisiana State U. (USA)
 • Electron spectroscopy of organic materials
 • Electronic structures of organics by using synchrotron
- ④ Tohoku U. (Associate prof.: Research Institute of Electrical Communication, faculty of engineering 2002-2006 (prof. M. Niwano)
 • Organic electronic device, Infrared spectroscopy, displacement current measurement.
- ⑤ Chiba U. (Professor: Center for Frontier Science) 2006-
 Fusion of spectroscopy and device studies.
 Device Physics of Organic Electronics



2

Plan of this class

- ◆ Objective: To be familiar with
- @Basic properties of organic semiconductors and devices
- @How to handle organic semiconductor
- @Basics of electronic structure of organic semiconductors
- @How to measure their electronic structures especially photoelectron spectroscopy
- Criteria for judging grade score:
 Attendance + report

3

更新日 / Date of renewal	2021/03/27
概要 / Brief Description	有機分子を用いたエレクトロニクスは次世代エレクトロニクスとして注目を集めており、有機ELディスプレイなどすでに実用化されている。本講義では、有機分子エレクトロニクス材料を研究する上で必要な材料の取り扱いや、電子構造やデバイス物理の基礎を学ぶ。また、電子構造の解析法である光電子分光についても学ぶ。
目的・目標 / Objectives and Goals	有機分子エレクトロニクスに関連した基礎を学び、1) 有機分子エレクトロニクスの科学・技術を大まかに理解できるようになる。2) 有機材料の成膜や取り扱いができるようになる。3) 有機分子系の電子構造を計測・解析できるようになる。4) 有機半導体のデバイス物理の基礎が理解できるようになる。ことを目標とする。
授業計画・授業内容 / Course Plans and Contents	以下の内容で講義を行うが、デバイス物理編の実施時期は変更になる可能性がある。 第1回目の講義は、Teamsを使って、「リアルタイムの双方向授業」で実施するが、その後は、受講人数に応じて対面授業も取り入れる予定である。講義内容は以下の通り。 第1回 イントロダクション 材料編 第2回 有機エレクトロニクス材料の取り扱い1 第3回 有機エレクトロニクス材料の取り扱い2 第4回 有機材料の成膜1 (乾式成膜) 第5回 有機材料の成膜2 (湿式成膜) デバイス物理編 第6回 無機半導体と有機半導体の違い: エネルギー接続 第7回 無機半導体と有機半導体の違い: 電荷の注入 第8回 無機半導体と有機半導体の違い: 電荷の輸送 電子構造編 第9回 電子光学の基礎と電子エネルギー分析器 第10回 光電子放出を用いた電子構造解析 第11回 光電子放出強度の理論1 第12回 光電子放出強度の理論2 第13回 量子化学計算の利用 (NWChemなど、吸収なども) 第14回 物質の電子構造の基礎 第15回 有機半導体界面の電子構造 第16回 まとめ

4

Organic Materials in Daily Life

Let us imagine daily items....

- ◆ Home electric appliances (cables, CD, DVD, printed board, LCD etc)
- ◆ Pen, Ink, Paper....
- ◆ Clothes, Synthetic fiber, Mask....
- ◆ Plastic bottle, Food wrap
- ◆ Foods
- ◆ Human body, Living things, Medicine

5

Merits and Demerits(?) of Organics

- ◆ The number of molecules which were synthesized so far is very huge.
- ◆ Wide range of variety of design.
- ◆ Negative aspects? (endocrine disturbing chemicals(環境ホルモン)・multiple chemical sensitivity syndrome(化学物質過敏症), Emission of dioxine upon the waste incineration (産廃焼却時のダイオキシン放出)?
- ◆ So far used as insulator

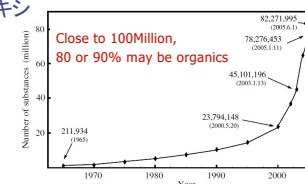
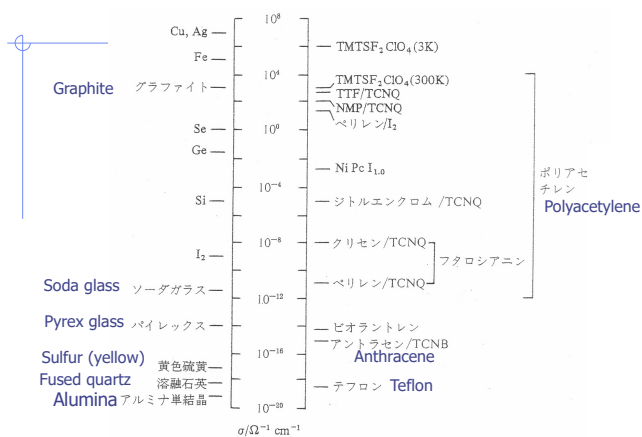


Fig. 1. The number of substances registered by the Chemical Abstracts Service.

6

Electric conductivity of organic and inorganic materials



7

History of Organic Semiconductors and Conductors

- 1906 Pocchettino アントラセンの光伝導性(Discovery of photoconductivity of anthracene)
- 1941 Szent Gyorgyi 「生体系においては有機物質の電気伝導率が重要になるかもしれない」(Conductivity of organic materials may be a key in bio-related system)
- 1948 Phthalocyanines (英国のEley、ロシアのVartanyan)、多環芳香族炭化水素(polycyclic aromatic hydrocarbon) (日本の赤松、井口)
- 1954 最初の導電性の電荷移動錯体(First charge-transfer complex with high conductivity)(赤松、井口、松永)
- 1973,1975 (SN)_x 金属性(Metallic)、超伝導性(Superconducting)
- 1977 導電性高分子、ポリアセチレンの発見 (The discovery of conducting polymer, polyacetylene (白川、MacDiarmid, Heeger)
- 1987 有機EL素子の効率向上(Breakthrough to efficient organic electronluminescent device) (C. Tang, Kodak)
- 1991 K₃C₆₀ 超伝導 (Superconductivity)
- 1997 有機EL実用化開始(First OLLED in the market)
- 2000-2002 幻の(?)有機FET超伝導 (Scientific misconduct by Shoen)
- 2001 [Ni(tmdt)₂] 最初の単成分有機金属 (First single-componet organic metal)
- 2007 First TV using OLED
- 2017 First Large size OLED TV

8

Photoconduction of Anthracene: 1906

A. Pochettino
"Sul comportamento foto-elettrico dell'Antracene"
Atti della R. Accademia dei Lincei. Rendiconti della Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali 15, 355 (1906)

Fisica. — Sul comportamento foto-elettrico dell'Antracene.
Nota di A. POCHEITINO, presentata dal Corrispondente A. SELLA.

G. C. Schmidt (1), ha fatto una serie di esperienze intese a stabilire se vi fosse una relazione intima fra i fenomeni di fluorescenza delle soluzioni e l'effetto foto-elettrico, ossia la capacità di emettere degli elettroni sotto l'influenza della luce ultravioletta. Riprendendo queste ricerche ho avuto occasione di notare come alcune soluzioni di Antracene in Benzolo, per quanto necessariamente poco ricche di Antracene, fossero capaci di manifestare un effetto fotoelettrico abbastanza rimarchevole; eliminando poi l'Antracene solido, ho constatato all'incirca questa proprietà in modo molto più notevole ancora: non essendomi ancora, a mia saputa, mai constatata questa proprietà nell'Antracene ed affini, credo non privo d'interesse riferire intanto qui i risultati preliminari di questa ricerca che, per una quantità di fenomeni concomitanti che complicano non poco il fenomeno foto-elettrico puro e semplice, mi riservo di proseguire in seguito.

Ho successivamente sperimentato su tre qualità di Antracene di purezza molto differente:

La prima qualità, proveniente dalla fabbrica Kahlbaum, designata in catalogo semplicemente col l'aggettivo puro, ha un colore giallo verdastro citrino, si presenta in piccoli cristallini e alla luce dell'arco voltaico dà una fluorescenza vivace di colore verde smeraldo; la seconda qualità, proveniente dalla fabbrica in Höchst², ha l'aspetto di una polvere finissima di colore

(1) Wied. Ann. 54, page 798, 1898.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

9

Hint to the concept of organic semiconductors 1

Graphite (黒鉛) is a semi-metal, and good conductor.

(EBC) 日本人で最初に黒鉛ペリウムを用いた研究報告者三浦とカマリング・オネス

So, the fraction of graphite like Polycyclic aromatic hydrocarbon (縮合多環芳香族炭化水素) may be also conductor?

稲盛財団
DAIICHI FUKUNAGA FOUNDATION

理事長	稲盛 財団	代表理事	稲盛 財団
常務理事	稲盛 財団	監事	稲盛 財団
顧問	稲盛 財団	顧問	稲盛 財団
顧問	稲盛 財団	顧問	稲盛 財団
顧問	稲盛 財団	顧問	稲盛 財団
顧問	稲盛 財団	顧問	稲盛 財団

代表理事 (EBC) (Kamling Onnes)
日本 / 1920年以降
化学者、東京大学名誉教授、自然科学研究所長、分子科学研究会会長

「有機分子フォトンプロセスへの基礎的・機理的探求」
基礎的・機理的探求を主眼とした有機分子フォトンプロセスに関する研究を主眼として、また、多様な有機物質の光電子分光法を系統的に開発し、電子構造を系統的に明らかにした。これらの研究により、有機物質の電子状態の理解に必要な基礎的探求を、その後の有機分子フォトンプロセスの発展に重要な役割を果たした。

1920年の写真で、後ろにあるのは当時のオランダのライデン大学の黒鉛ペリウムの装置である。ここに写っているカマリング・オネス (Kamling Onnes) 先生が、先生の研究室に留学中の飯島先生に「お前が日本人で初めて黒鉛ペリウムを見た男だ」と言われたことを東大での研究室でよく話しておられた。この装置の中央の箱の中には活性炭が多量に入っており、ペリウムの水分を除去して酸化するという目的で作られた吸着塔である。

10

Hint to the concept of organic semiconductors 2

植物が行う光合成は、一種の太陽電池。
(Photosynthesis is a kind of solar cell.)

ポルフィリン、フタロシアニンなどの生体を模したモデル分子

Porphyrin and phthalocyanine are bio-mimic molecules

光化学系とクロロフィル分子の構造

<http://www.iis.u-tokyo.ac.jp/~tfujiii/kougaku/watanabe.htm>より

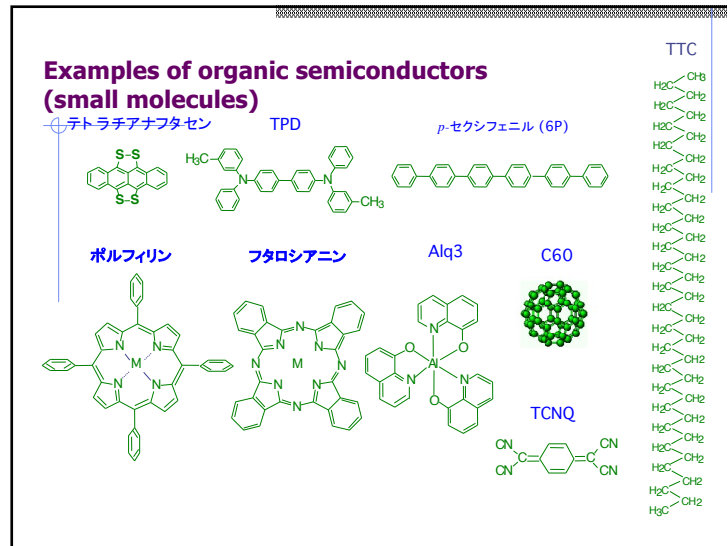
11

Hint to the concept of organic semiconductors 3

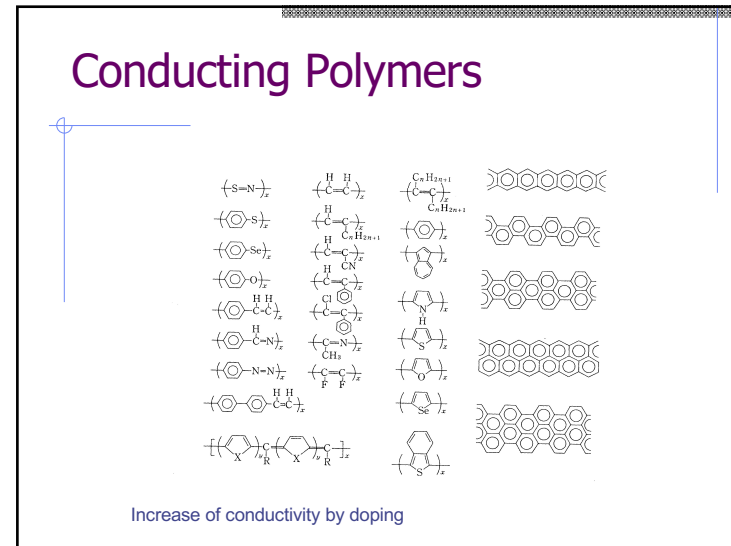
◆ 銀塩写真 (silver halide photography) の色素増感 (Dye-sensitization) (→ コピー技術 (Xerography) にも関連)

増感色素の電気特性が注目された

12



13



14

Chemistry

The Nobel Prize in Chemistry 2000

"for the discovery and development of conductive polymers"

Alan J. Heeger	Alan G. MacDiarmid	Hideki Shirakawa
1/3 of the prize	1/3 of the prize	1/3 of the prize
USA	USA and New Zealand	Japan
University of California Santa Barbara, CA, USA	University of Pennsylvania Philadelphia, PA, USA	University of Tsukuba Tokyo, Japan
b. 1936	b. 1927 (in Masterton, New Zealand) d. 2007	b. 1936

Cis (1) and Trans (2) Polyacetylene

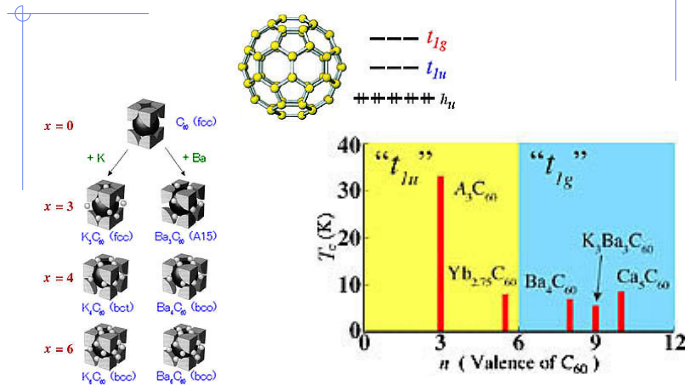
15

A story of the discovery of "Shirakawa Polyacetylene"

- ◆ ポリアセチレンを合成するための触媒 (catalyst) は、チーグラール・ナツタ型触媒といいます。通常の条件下で、この触媒を使ってポリアセチレンを合成すると、不溶・不融黒い粉末状になってしまいます。→膜にできない。
- ◆ 通常より1000倍濃い触媒を使っていたという実験ミスから、触媒溶液の表面に、黒っぽい物質偶然出来上がった物質は、見るからにいつものものとは違っていたので、普通だとこみができちゃった! と思って捨てかねないものです。それを「何だろう?」と思って、詳しく調べたことが、大発見の第一歩の要因でしょう。

16

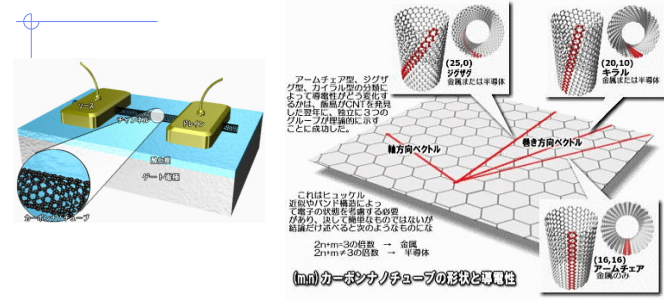
Superconduction of K-doped C60



<http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/fukugo/iwasa-lab/study/fullerene.html>

17

Carbon nanotube



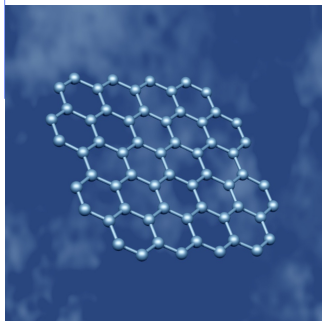
CNTのタイプ	m,nの関係	導電性
ジグザグ(zig-zag)	(n,0) m=n	金属、半導体
カイラル(キラ l, chiral)	(n,m) n>m≥1	金属、半導体
アームチェア (armchair)	(n,n) n=m(≠0)	金属のみ

<http://www.nanoelectronics.jp/>

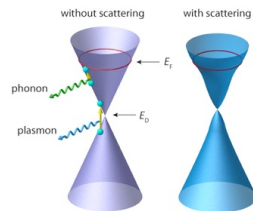
18

Graphene グラフェン

◆ Monolayer graphite



Effective mass should be zero.
(Mobility: 15,000 cm²/Vs)



19

おまけ: Organic magnets

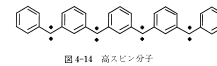


図 4-14 高スピン分子

表 4-4 各種の有機磁体

<p>$T_c = 4.8\text{K} (1987)$</p>	<p>$T_c = 0.65\text{K} (1991)$</p>	<p>$T_c = 16.1\text{K} (1991)$</p>
<p>$T_c = 1.48\text{K} (1993)$</p>	<p>$T_c > 100\text{K} (1995-96)$ M = NiCH₃, Cs; R = H, F</p>	
<p>$T_c = 46\text{K} (1996)$ M: hexafluoroacrylonitrile</p>		

図 4-15 TEMPO ラジカル間の強磁性スピン相互作用 (M:Coord の第一モア) をラジカル中心から見て、1) および 1) は反強磁性、赤線は隣接スピンをそれぞれ示す。縦線は隣接スピンをそれぞれ示す。

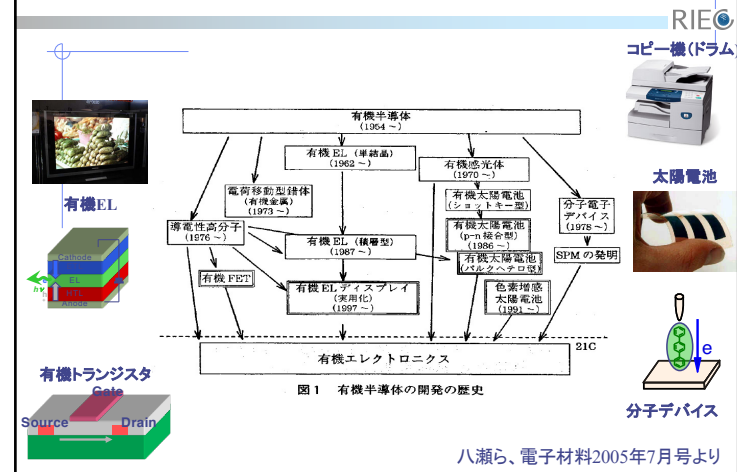
20

Organic materials as electronic materials

- ◆ Organic semiconductors, metals, superconductors, and also magnetic materials have been discovered.
- ◆ Wide band gap (HOMO-LUMOギャップ) (more than 1.5 eV)
Extremely low concentration of thermal carriers → insulating
- ◆ Wavefunction is localized within a molecule → Narrow band width
- ◆ Van der Waals intermolecular interaction → Molecular Solids
- ◆ Application to electronic devices (Organic electroluminescent device, Organic solar cell, Organic transistor, Organic memory etc.)
Flexible device structure
- ◆ Various function can be added by the modification of molecules.
Low cost, Low temperature process, Large area device, Printing circuit
- ◆ Large anisotropy

21

History



22