

ルブレン単結晶の光電子収量分光と紫外光電子分光

(千葉大 先進*, 融合**) ○石井 久夫**, 町田 真一**, 久保 卓也**,
舟越 亮博**, 小川 尚記**, 野口 裕**, 中山 泰生*

【序】近年、有機半導体を用いたエレクトロニクスの研究が大きな注目を集めている。有機 EL 素子、有機トランジスターや有機太陽電池などの種々のデバイス研究が盛んに行われている一方で、デバイス物理の基本原則に関しては未解明な点も多く残っている。デバイスの基本原則を検討するための有効なアプローチの一つとして、単結晶のように規則正しい配列を有する系の電子構造と電気特性を比較解析することがあげられる。通常、占有準位の電子構造は紫外光電子分光(UPS)を用いて観測されているが、有機単結晶は一般に μm オーダーの厚みを有するので、試料帯電のためUPS測定が難しく、電子構造研究が進んでいない。われわれは、このような点を克服するため、光電子収量分光法を改良した測定手法とレーザー照射 UPS の整備を進めてきた。本講演ではルブレンの単結晶のバルク・界面電子構造測定を例として、有機単結晶の電子構造測定法について報告する。

【光電子収量分光によるルブレン単結晶の電子構造測定】

上に述べたように現状の電子分光による界面電子構造測定の問題の解決をめざして、我々は光電子収量分光(PYS)による電子構造研究を進めている。PYS法は古くから用いられている古典的光電子分析手法であり、その原理は、試料に紫外線を照射し、放出される光電子の収量を入射光のエネルギーの関数として測定するものである。光電子放出が始まる時の入射光のエネルギーから試料のイオン化エネルギーを決定できる。我々は、非真空雰囲気中で光電子放出を電流計で計測することで、真空中でも大気中でもPYS測定ができる装置を開発した[1]。また、PYS法では測定試料の実効電気容量を大きくすることで、例えば雲母のように極めて絶縁性が高い試料であっても、試料帯電を回避して測定できることも見出している[2]。

図1は、有機トランジスターで注目されているルブレンの単結晶と蒸着薄膜のPYSである。両者のスペクトルの閾値より、単結晶のイオン化エネルギーが4.9eVと求まり、薄膜の5.4eVよりかなり小さい値であることがわかった[3]。従来、単結晶のイオン化エネルギーはUPSで決定できなかったので薄膜の値を用いて近似されてきたが、そのような近似はエラーが大きいことがわかる。

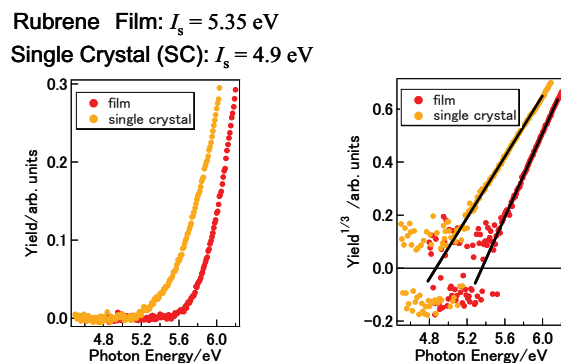


図1 ルブレンの単結晶と薄膜のPYSスペクトル

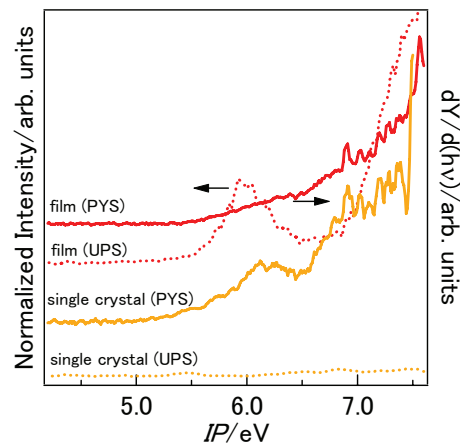


図2 ルブレン薄膜と単結晶のPYSの微分スペクトルとUPS。

次に、HOMOの電子構造をより詳細に調べるために、PYSの収量スペクトルを微分したものを図2に示す。一般にPYSの微分スペクトルは、HOMO準位近傍の状態密度を近似的に反映することが知られている[4]。薄膜の微分スペクトルの立ち上がり領域には、薄膜のUPSのHOMOピークに対応するなだらかな構造がみられる。一方、単結晶のPYSの微分スペクトルには明瞭なピーク構造が現れている。このピーク構造はHOMOバンドによるものと考えられる。単結晶と薄膜のUPSを比較すると、薄膜UPSのHOMOピークに比べ単結晶のHOMOバンドの方が広いことがわかる。特に、単結晶のPYSの微分スペクトルには5-6eVの領域に裾構造が観測されている。ルブレン単結晶では、大気中の酸素による影響で電気特性が良くなったり、表面伝導パスが形成されるなどの大気効果が議論されているが、われわれのスペクトルに現れている裾構造がそれらの物性の起源になっている可能性がある。

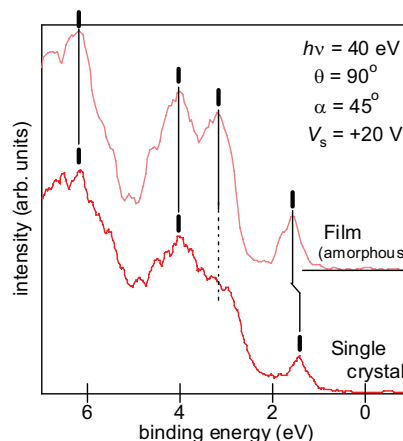


図3 レーザー照射により試料帯電を緩和して測定したルブレン単結晶のUPSとルブレン薄膜のUPS

【レーザー照射光紫外光電子分光によるルブレン単結晶の電子構造測定】

このようなPYSの微分スペクトルから得られる価電子領域の上端の状態密度の妥当性を検証するため、レーザー照射UPS測定をおこなった結果を図3に示す。実際には、405nmの波長のレーザー光を照射しながらバイアスを制御しUPSを測定した。レーザー照射により生成した光キャリアにより単結晶の伝導度が上がるため試料帯電が緩和される。試料帯電が生じないルブレン薄膜のスペクトルとよく似ていることから、単結晶に対してもある程度妥当なUPS測定が行えたものと考えられる。次に、HOMO領域に関して、図2のPYSの微分スペクトルとの比較を行った(図4)。両者のHOMO領域の構造は立ち上がり、ピーク位置ともよく一致しており、測定結果の信頼性が高いことを意味している。

講演では、ルブレン単結晶と銀の界面の測定結果を示し、界面電子構造が大気中と真空中で異なることも報告したい。なお、界面に関しては、PYSは非常に低速の電子を利用するので平均自由行程が長いことから、埋もれた界面を探る手法としても利用できる可能性がある

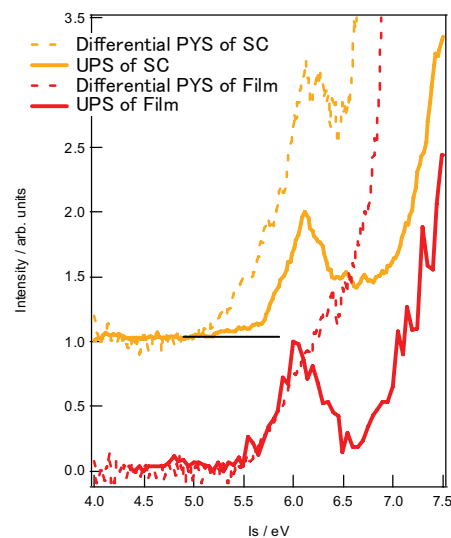


図4 ルブレン単結晶のレーザー照射UPSとPYSの微分スペクトルの比較

[1] 石井 久夫, 津波 大介, 末永 保, 佐藤 信之, 木村 康男, 庭野 道夫, 表面科学, 28 巻, 5 号, 264-270, (2007).

[2] Y. Nakayama et al., Appl. Phys. Lett., 92, 153306 (2008)

[3] Y. Nakayama et al., Appl. Phys. Lett. 93, 173305 (2008)

[4] J. Szuber et al. Thin Solid Films 376, 214 (2000).