

セシウムドーパされた有機薄膜における
ギャップ準位のキャラクタリゼーション

(東大院・総合文化) 青木 優, 佐藤 博史, 増田 茂

Characterization of gap states in Cs-doped organic films

(The Univ. of Tokyo) Masaru Aoki, Hirofumi Sato, Shigeru Masuda

【序】有機-金属界面における局所電子状態, とりわけフェルミ準位(E_F)近傍に形成されるギャップ準位は, デバイスにおける電荷輸送特性に決定的な役割を果たす. 本研究では, 有機発光ダイオードや有機太陽電池などで電荷輸送性材料として用いられる 2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP; 図1参照)薄膜及びセシウム(Cs)ドーパされた BCP 薄膜を取り上げた. そして有機-金属界面や薄膜内に誘起されたギャップ準位の特性(空間分布や電子準位接続に関する情報)を紫外光電子分光(UPS)と準安定原子電子分光(MAES)[1]で調べた.

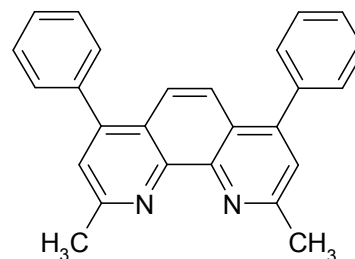


図1. BCP の分子構造.

【実験】実験には超高真空電子分光装置[2](base pressure: 1×10^{-10} Torr)を用いた. Au 多結晶は Ar^+ スパッタと加熱を繰り返すことで清浄化した. BCP 薄膜は真空蒸着により作製し, Cs ドープには SAES ゲッターディスプレイを用いた. 膜厚およびドーパ量は水晶振動子膜厚計でモニター・制御した.

【結果と考察】図2に室温における Au 清浄面, BCP 多層膜, BCP 薄膜に Cs を逐次ドーパした時の $He^*(2^3S)$ による MAES スペクトルを示す. 横軸は E_F を基準とした結合エネルギー(E_B)である. Au 清浄面では He^* は主に共鳴イオン化+オージェ中和過程で脱励起し, スペクトルはブロードな構造を示す[3]. BCP 多層膜では分子軌道(MO)由来のペニングバンドが $E_B = 5.3, 8.2$ eV に観測された. 帰属は分子軌道計算により確立されており, バンド a は HOMO

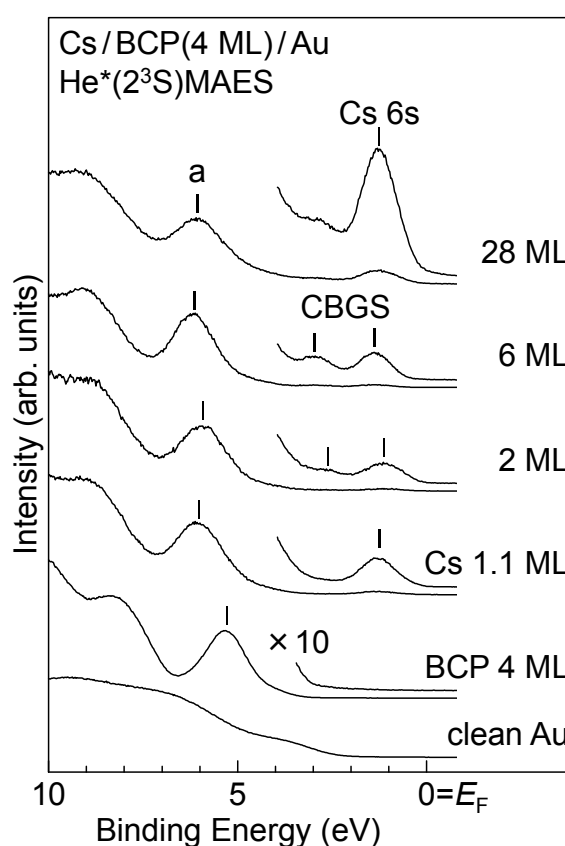


図2. BCP 薄膜の MAES スペクトル (室温での Cs ドープ量依存性).

を含む 8 つの π 軌道と 2 つの N 非結合性軌道で構成されている。Cs をドーピングすると仕事関数が減少するので、BCP MO 由来のバンドが高 E_B 側にシフトする。また、BCP 分子 HOMO-LUMO ギャップの間に新しい状態が出現する ($E_B = 1.3$ eV)。このような構造は BCP-K 系でも観測されており [4]、Cs-BCP 間の強い相互作用によって形成された化合物ベースのギャップ準位 (complex-based gap state; CBGS) に帰属される。Cs を多層相当量暴露すると、CBGS は 2 つに分裂 ($E_B = 1.3, 2.6$ eV) するがその強度は減少しない。これは Cs が BCP 薄膜内を拡散してギャップ準位が薄膜全体に広く分布しているからである。Cs 暴露量が過多になると (図中 28 ML)、Cs 6s バンドが観測にかかるようになり、表面の一部に Cs が凝集していると考えられる。

図 3 に Cs ドープ BCP 薄膜の MAES スペクトルの温度依存性を示す。室温で作製した Cs ドープ薄膜では、CBGS は 1 構造のみ観測される。試料を冷却すると、CBGS は 2 つに分裂し、a バンドに対する相対強度が徐々に減少していく。そして再加熱すると、高 E_B 側の CBGS のみ残る。このようなスペクトル変化は構造変化に伴うものと考えられ、不可逆な相転移が起きていることを示す。この E_F 近傍における価電子状態の変化は、有機-金属界面のみならず、有機薄膜内におけるホール移動度に重大な影響を及ぼすと考えられる。

講演では、実験結果と第一原理計算を比較することで、アルカリ金属-BCP 系で誘起される CBGS の起源についても考察する。

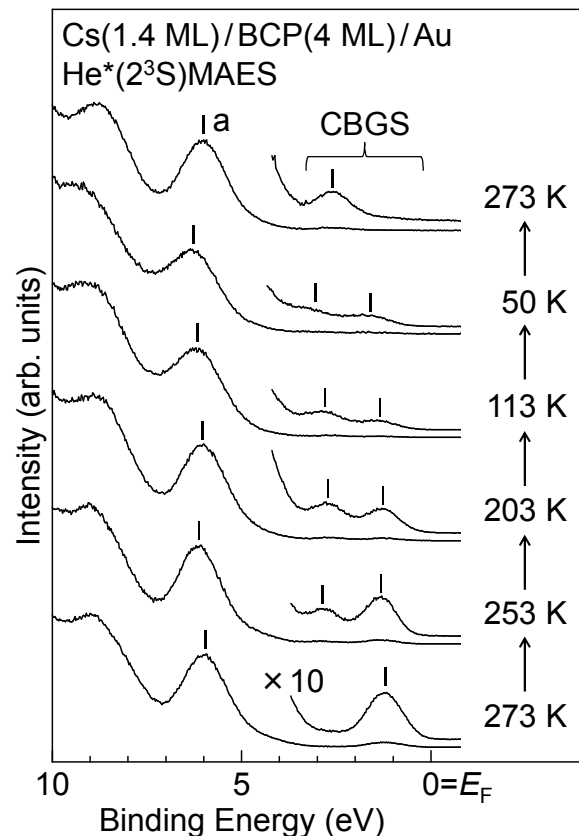


図 3. Cs ドープ BCP 薄膜の MAES スペクトル (温度依存性)。

References

- [1] Y. Harada, S. Masuda, and H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [2] M. Aoki, Y. Koide, and S. Masuda, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **156-158**, 383 (2007).
- [3] S. Masuda, K. Sasaki, M. Sogo, M. Aoki, and Y. Morikawa, *Phys. Rev. A*, **80**, 040901(R) (2009).
- [4] M. Aoki, S. Toyoshima, T. Kamada, M. Sogo, S. Masuda, T. Sakurai, K. Akimoto, *J. Appl. Phys.* **106**, 043715 (2009).