

低エネルギー逆光電子分光法の開発と有機半導体への応用

(京大化研¹) ○吉田弘幸¹

【序】 有機固体のフェルミ準位付近の電子構造は、半導体特性と密接に関わる。このうちホール輸送を担う価電子準位が光電子分光法(PES)により詳しく調べられているのに対し、電子伝導を担う空準位については、適当な測定手段がなく、研究は大きく遅れている。

逆光電子分光法(IPES; 図 1)は、固体試料に電子線を照射し、電子が空準位に緩和する際に放出される光を検出することで空準位の状態密度を測定する。PES の逆過程とみなすことができ、空準位測定法として原理的に優れた方法である。しかし、光放出の断面積が PES に比べ 10^5 も小さいため、大量の電子を試料に照射して微弱光を検出する必要がある。このため、従来の IPES は、分解能が 0.5 eV 以下と低く、さらに有機半導体の測定では試料損傷が避けられなかった。本研究では、試料損傷、低分解能という従来の課題を一度に克服する新しい測定法、低エネルギー逆光電子分光法を開発したので紹介する[1]。

【原理】 これまでのほとんどの IPES は、光検出感度が高いことから、1970 年代後半に開発されたバンドパス検出器を用いて測定されてきた[2]。この装置では、エネルギー 5~15 eV の電子線を試料に照射し、エネルギー 9~10 eV (波長約 130 nm) の真空紫外光を検出する。光検出の分解能は 0.4 eV~0.8 eV と低く、電子線照射による有機試料の損傷が避けがたい。この測定法は 30 年以上も使われて続けている。

これに対して、本研究では、電子線照射による有機分子試料の損傷を抑えるために、照射電子の運動エネルギー E_k を有機分子の損傷閾値よりも低い 4 eV 以下にした。発光波長は、 E_k と試料の空準位エネルギーにより決まる。多くの有機半導体の電子親和力(空準位の底と真空準位の差)は、5 eV 以下であるから、図 1 に示すように、発光は近紫外域(エネルギー 5 eV 以下、波長 250 nm 以上)になる。このような近紫外光の検出には、石英光学ガラスや高分解能の多層膜バンドパスフィルターが使えるため、高分解能・高感度の光検出が期待できる。

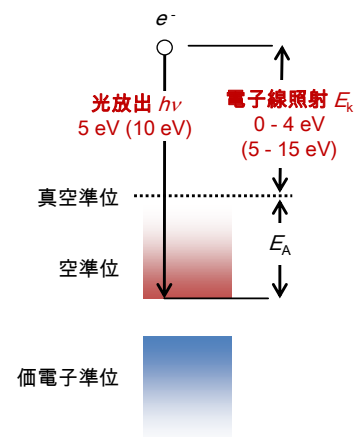


図 1. 逆光電子分光法の原理とエネルギーの典型値。()内は従来の IPES の値。

【結果・考察】 図 2(左)に、検出波長 285 nm で測定した銅フタロシアニン(CuPc)薄膜のスペクトルを示す。スペクトルの形状は、従来報告されていた CuPc の IPES[3]と似ており、また測定波長を 254 nm~335 nm まで変えても変化しなかった。このことから、観測された発光は IPES 過程によるものであり、CuPc の空準位が観測されたと結論できる。

電子線照射による試料損傷を調べるため、同一試料について長時間測定を行った。その結果、図 2(左)に示すように、14 時間の測定後でも試料損傷は認められなかった。これに対して、従来の IPES と同条件の電子線照射下(図 2、右)では、わずか 10 分でスペクトルが変化する。すなわち従来の IPES では、損傷した試料の測定をしていたことになる。このように、本研究により、有機固体の信頼できる IPES 測定が初めて可能になった。

装置のエネルギー分解能を調べるため、Ag 薄膜のフェル準位付近のスペクトルを測定した(図 3)。半値幅 0.15 eV のバンドパスフィルターを使った場合、装置の分解能は 0.29 eV であった。これは、電子線のエネルギー広がり 0.25 eV と光検出の誘電体多層膜バンドパスフィルターの分解能のたたみ込みと一致する。本研究では光検出の分解能が 0.1 eV~0.2 eV と従来の 2~7 倍に向上したことで、従来の IPES の分解能(0.5 eV から 0.8 eV [2])に比べ、約 2 倍向上した。

【有機半導体の測定例】 この低エネルギーIPES を以下の系に適用したので紹介する。

(1) フラーレンとその誘導体の電子親和力の精密決定

フルーレン C₆₀、C₇₀ とその誘導体は、多くの有機薄膜太陽電池のアクセプターとして利用されており、これらの物質の固体での電子親和力は、電荷分離過程や電子収集過程を議論するうえで不可欠である。しかし、これまで正確な値がわからなかった。本研究では、代表的な 5 つの物質について、電子親和力を精密に決定した。

(2) ペンタセンのエネルギーギャップの決定

ペンタセンは、薄膜での移動度が高く、有機薄膜トランジスターの動作層として、最も広く研究されている。このペンタセンのエネルギーギャップは、これまで光吸収分光法、光伝導分光法などで調べられてきたが、測定法により 1.9~2.8 eV と大きな違いがあった。本研究では、電子親和力を精密測定することで、エネルギーギャップを 2.3 eV と決定した[4]。

(3) 電子輸送性ポリマーの電子親和力と電子注入障壁

塗布法による薄膜形成が容易なポリマーは、実用的な有機半導体として重要である。しかし、電子線照射による損傷を特に受けやすい。本研究では、最も代表的な電子輸送性ポリマーである P(NDI2OD-T2) をとりあげ、ポリマー主鎖の配向と電子親和力の関係を調べた。さらに電極とポリマー界面での電子注入障壁を議論した[5]。

[1] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. **539-540**, 180 (2012).

[2] V. Dose, Appl. Phys. **14**, 117 (1977); G. Denninger, V. Dose, and H. Scheidt, Appl. Phys. **18**, 375 (1979).

[3] H. Yoshida, K. Tsutsumi, and N. Sato, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **121**, 83 (2001).

[4] W. Han, H. Yoshida, N. Ueno, S. Kera (submitted).

[5] S. Fabiano, H. Yoshida, Z. Chen, A. Facchetti, M. A. Loi, ACS Appl.Mater. Interfaces **5**, 4417 (2013).

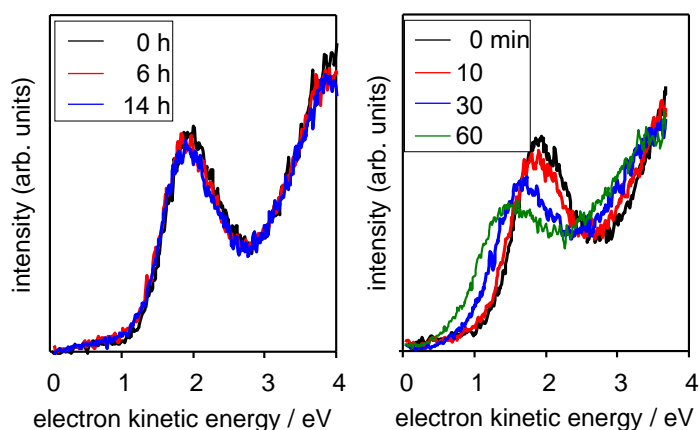


図 2. 銅フタロシアニンの逆光電子スペクトル。測定時間によるスペクトルの変化を本研究の低エネルギーIPES (左) と従来法と同条件 (右) で比較。

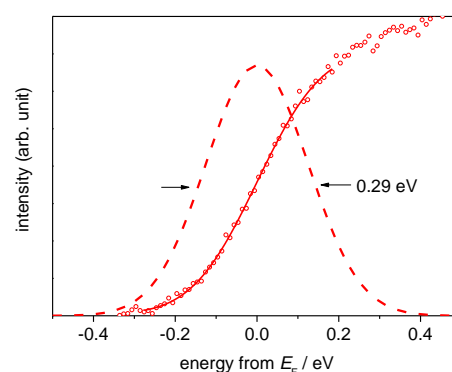


図 3. Ag 薄膜の逆光電子スペクトル。スペクトルの微分 (点線) の半値幅から、装置分解能を 0.29 eV と見積もった。