

ランタンをドーブしたチタン酸ストロンチウム薄膜の仕事関数

(京大化研) ○原田洋一郎、佐藤直樹、寺嶋孝仁、神田良子、高野幹夫

【緒言】有機半導体を用いる光電変換素子のための透明電極材料として、ITO (indium tin oxide) が多用されている。しかし ITO は、組成や表面構造がその製法や表面処理法に強く依存するため、有機薄膜との界面の電子構造制御を考えた場合、必ずしも最適な材料とは言い切れない。そこで、ITO に代わりうる電極材料の探索を念頭に置き、レーザー蒸発法で作製したランタンドープチタン酸ストロンチウム (La:STO) のエピタキシャル薄膜に着目した。本研究では、その仕事関数の測定値を中心として、表面構造、光学・電気的特性についても ITO (多結晶膜) との比較を試みた。

【実験】SrTiO₃ 単結晶基板上に作製した La:STO (La_xSr_{1-x}TiO₃, $w = 3.73\%$) 膜 (厚さ 50 nm) と、比較のためにガラス基板上的 ITO 膜 (厚さ 150 nm) [日本板硝子製 GZ643] を測定に用いた。紫外光電子分光法 (UPS) により仕事関数、原子間力顕微鏡 (AFM) により表面形状、光学特性と電気的特性はそれぞれ紫外可視分光法と四端子法を用いて測定を行った。UPS の励起光は水素放電管からの真空紫外光を分光し、エネルギー 7.56 eV の光を用いた。また、試料表面処理のための UV 光照射には 6 W の低圧水銀ランプ [ウシオ電機製] を用いた。

【結果と考察】La:STO と ITO の各同一試料に対する走査 1 回目と 5 回目の UP スペクトルを Fig. 1 に示す。横軸は、阻止電場型電子エネルギー分析器の真空準位 (E_{vac}) を基準とした光電子の運動エネルギーである。Fig. 1 から、1 回目に対する 5 回目のスペクトルの裾 (カットオフ) の広がり、ITO より La:STO の方が大きいことが分かる。これは、真空紫外光の照射による表面帯電の進行が La:STO の方が ITO よりも顕著であるためと解釈しうる。

Table 1 に両者の仕事関数、表面粗さ、可視光 (波長 550 nm) の透過率、電気抵抗率を比較

した。Table 1 の抵抗率は ITO より低いのに、La:STO の表面帯電の方が顕著であるという上の結果は一見矛盾する。この点については、Table 1 に示した抵抗率がバルクの値であり、La:STO の表面構造の特徴から、その表面伝導性はむしろ ITO よりも低いためであると考えられる。

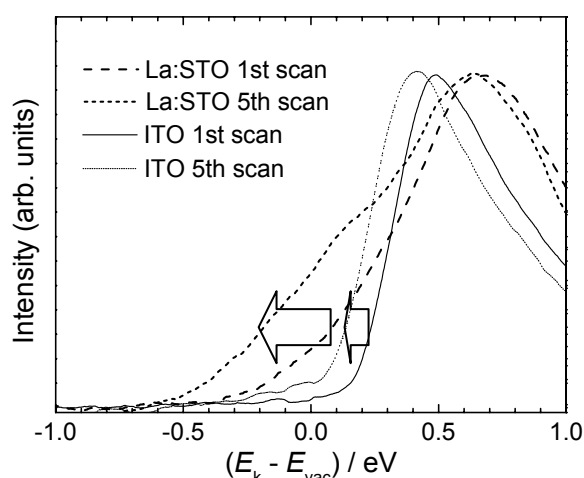


Fig. 1. La:STO と ITO の UP スペクトル

Table 1. La:STO と ITO の仕事関数、表面構造、光学・電気的特性の比較
(*は次ページ本文中を参照)

薄 膜	仕事関数 / eV	表面粗さ / nm	透過率(%)	抵抗率 / $\Omega \text{ cm}$
La:STO	4.19	0.83	*	5.0×10^{-5}
ITO	4.74	8.13	89.2	1.5×10^{-4}

1 回目の UP スペクトルから得られた La:STO の仕事関数 (4.1₉ eV) は ITO の仕事関数 (4.7₄ eV) より小さい。有機電界発光素子の陽極材料として用いる場合には、仕事関数が高いほど正孔注入障壁が小さくなるので有利である。La:STO は ITO に比べてこれとは逆の関係にあるため、そのままでは有用とは思えない。しかし、ITO の仕事関数が表面処理によって顕著に変わることから、La:STO でも同じようにして仕事関数を変えられる可能性がある。そこで、大気中で行った 1 時間の UV 光照射の前後で UP スペクトルを測定し比較した。その結果を Fig. 2 に示す。

UV 光照射後の UP スペクトルの (試料表面の帯電影響を考慮して決めた) カットオフから得た仕事関数は $\phi = 4.6_1$ eV であり、UV 光照射により仕事関数が約 0.4 eV 増加していた。ゆえに La:STO についても、適切な表面処理によって仕事関数が制御できる可能性があることが明らかになった。

Table 1 に示したように、AFM 観測から得られた表面の平均粗さは、レーザー蒸着法によるエピタキシャル成長で得られた La:STO の方が ITO よりもはるかに平滑である。したがって、有機薄膜が堆積したときに形成される界面については、平滑な表面ほど有機薄膜に欠陥が生じにくいと思われるので、電極材料として ITO よりも適していると考えることが可能である。

さらに光学特性については、電界発光素子の陽極材料などに用いるには、可視光領域での透過率が高くなければならない。ITO はエネルギーギャップが 3.5 eV 程度であるため、この条件を満たしている。しかし、La:STO は可視部に吸収をもつ (*La:STO と同等の酸素欠損をもつ SrTiO₃ では 82.4%) ため、この点に関しては陽極材料としては問題がある。他の特性を損なうことなくどこまで La:STO 膜が薄くできるか、あるいはドーパントを変えることにより透過率が上げられるかについて検討する必要がある。また、電気特性について、La:STO の抵抗率は ITO の多結晶膜より小さいばかりか単結晶膜で得られている値 $7.8 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ [1] よりも小さい。したがって、バルクの導電性の特長を活かすことができれば La:STO の電極材料としての可能性を高めることができる。

以上の結果から、有機半導体 (薄膜) の素子化を考える場合、La:STO は表面平坦性や電気抵抗率などに優れた電極材料として評価できる。しかし、電界発光素子の陽極材料などに用いる場合、仕事関数と光学特性に関しては ITO の方が適しているように思われる。ただし、La:STO に対しても、仕事関数が UV 光照射などの表面処理によって制御できる可能性を認めたので、さらに検討を加えたい。

《参考文献》

[1] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Kawazoe and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2740.

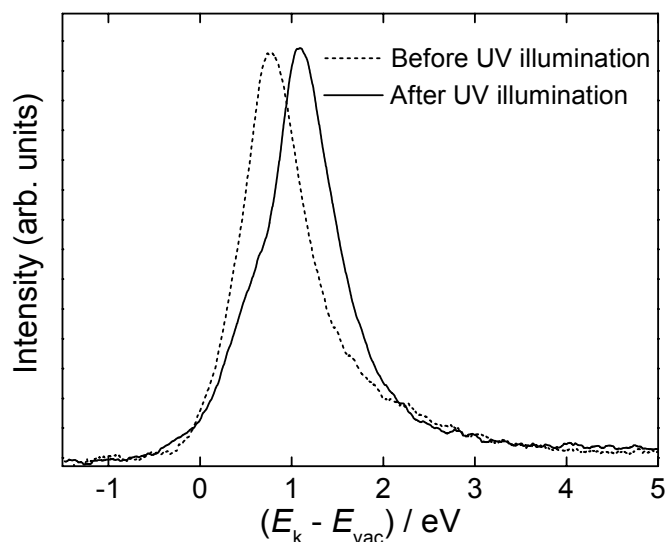


Fig. 2. La:STO の UV 照射前後の UP スペクトル