

有機物質専用逆光電子分光装置の開発と評価

(名大院理¹、名大高等研究院²) 西寿朗¹、上鶴康矩¹、金井要¹、大内幸雄¹、関一彦^{1,2}

【序】 光電子分光法は物質に光を照射し、放出される光電子の運動エネルギー分布を観測することにより、物質の占有準位を直接調べるのできる方法である。この方法は、古くから無機、有機物質を問わず、様々な物質の研究に用いられてきており、我々もこの手法を用いて有機薄膜の電子構造を調べ、界面での電子準位の接続や、有機薄膜へのドーピング効果等についての研究を行ってきた。一方、空準位の電子構造を調べる手法として光電子分光法の逆過程である逆光電子分光法 (IPES) (図 1) がある。

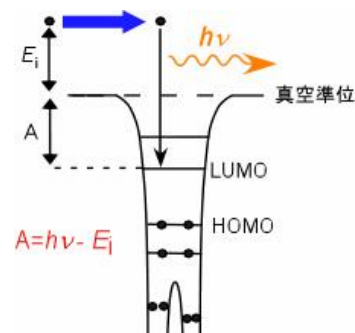


図 1 逆光電子分光法の原理

物質の空準位は物質の励起状態に直接関係しているため、その直接観測は、電子輸送や磁性などの基本的な物性の理解のために必要不可欠である。また、近年、有機物質を用いた電子デバイスの研究が盛んに行われているが、これらのデバイスの機能向上、動作理解のためにも、空準位の情報は非常に重要である。物質の空準位を調べる手法としては他にも、紫外可視吸収分光法、軟 X 線吸収分光法、電子エネルギー損失分光法などがあるが、励起子の効果などにより、空準位の電子構造そのものに関する直接的情報を得ることは難しく、直接観測可能な方法は、IPES だけである。しかし実験的な困難さからその報告例は光電子分光法に比べ少ない。特に有機物質における IPES は励起電子線による試料損傷が大きく、Koch、Kahn、Sato らなどの少数の研究グループによる測定例があるだけである[1-7]。さらにこれまでの装置はエネルギー分解能が 0.4eV～1eV 程度と光電子分光法に比べると低く、電子構造の詳細を議論するのに十分とはいえない。そこで本研究では、試料の損傷を抑え、かつ高分解能な有機物質専用の IPES 装置の開発を行った。

【IPES 装置の開発】

電子銃の製作: これまでの IPES の電子源としては、低仕事関数の BaO カソードからの熱電子放出による傍熱型電子銃が多く用いられてきた。しかしながら、傍熱型電子銃は電子エネルギーの熱分布による広がり避けられず、IPES 装置の高分解能化の主な障害となっていた。そこで、本研究では、カーボンナノチューブを用いた電界放出素子を電子源として用いた新規電子銃を開発した。この素子は冷陰極電子源であり、電子エネルギーの熱分布が無いために、電子銃の高分解能化が期待でき、さらに IPES 測定に十分なだけの大電流を得ることができる。電子エネルギー分析器を用いて製作した電子銃の電子エネルギーの分布を調べたところ、約 0.3eV の広がりを持っていた。今後、さらに高分解能化を目指すために改良を行っていく予定である。

試料部の製作: 有機物質の IPES 測定において、励起電子線照射によって試料が損傷を受けてしまうことが大きな問題点であった。この試料損傷を防ぐために、試料表面の電子線照射範囲を移動さ

せながら測定するシステムの開発を行った。

検出器の製作: SrF₂ 窓と KCl をコーティングした電子増倍管による検出器を製作した。試料損傷を抑えながらも信頼性の高いデータを得るために、口径の大きな電子増倍管を用いることで光の取り込み角を大きくし、測定感度を上げた。

現段階での装置全体の分解能を Au の Fermi エッジから見積もったところ、約 0.37eV であった。今後、さらに開発、調整を進め、より高分解能化を目指す。

【有機物質の IPES 測定】 製作した装置を用いて、いくつかの有機物質の IPES 測定を行った。まず、装置の信頼性確認のために、これまでに報告例のある亜鉛フタロシアニン(ZnPc) 薄膜と F₁₆ZnPc の IPES 測定を行った(図 1)。縦軸は発光強度、横軸は金基板の Fermi 準位を基準としたエネルギーである。青で示したスペクトルは ZnPc の分子軌道法計算(B3LYP/6-31G(d))の結果であり、計算結果とよく対応したスペクトルが得られた。これらの結果は、過去の報告例ともよく一致した[4,5]

有機固体薄膜の他に、イオン液体の IPES 測定も行った。イオン液体は常温で液体となる塩であり、非常に低い蒸気圧、高いイオン伝導性などの優れた特徴を持ち、従来の有機溶媒に代わる新規な溶媒として、または機能性材料として様々な分野での研究が進められている。特に、蒸気圧が非常に低いことから超高真空中でも試料の蒸発が無く、液体状態のまま、電子分光法のような表面科学的な手法が適用可能である。図 3 に代表的なイオン液体である、1-butyl-3-methylimidazolium カチオン(bmim⁺)の二種の塩である bmimBF₄、bmimPF₆ の IPES スペクトルを示す。点線は光電子分光法から求めたそれぞれの真空準位の位置を示す。bmimBF₄、bmimPF₆ ともに真空準位の直上に LUMO があることがわかる。光電子分光法の結果と組み合わせることで、bmimBF₄、bmimPF₆ のどちらも HOMO-LUMO ギャップが約 8.0eV であることがわかった。

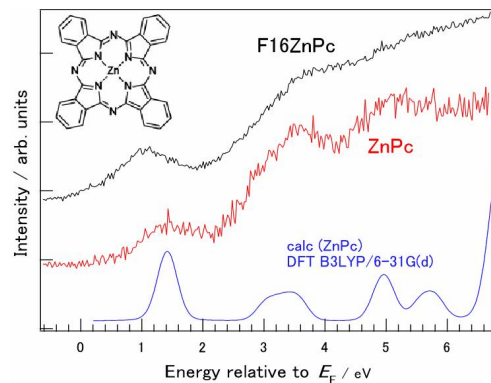


図 2 ZnPc、F₁₆ZnPc の IPES スペクトル

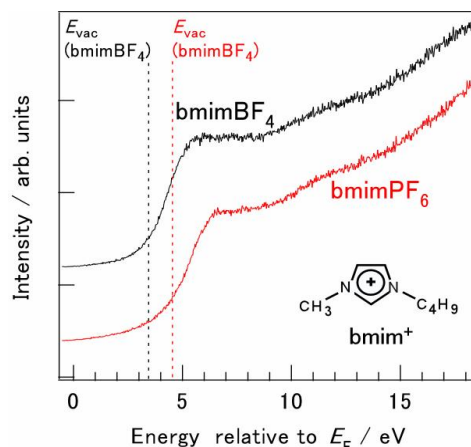


図 3 イオン液体 bmim BF₄、
bmim PF₆ の IPES スペクトル

- [1] K. H. Frank et al., J. Chem. Phys. 89 (1988) 7569.
- [2] H. M. Mayer III et al., Chem. Phys. Lett. 164 (1989) 527.
- [3] C. I. Wu et al., Chem. Phys. Lett. 272 (1997) 43.
- [4] H. Yoshida et al., J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom. 121 (2001) 83.
- [5] R. Murdey et al., Mol. Cryst. and Liq. Cryst. in press.
- [6] L. Yan et al., Appl. Phys. Lett., 79 (2001) 4148.
- [7] M. Gorgoi et al., Organic Electronics 6 (2005) 168.