

TPCO の価電子帯上端構造の EUPS 測定と DFT 計算スペクトルとの比較

Observation of valence band top spectra of TPCO crystals with EUPS

and comparison of EUPS spectra with DFT calculations

産総研計測フロンティア¹, 産総研電子光技術², KEK 物構研³, 産総研ナノシステム⁴, 京工繊大院工芸⁵石塚知明¹, ○富江敏尚¹, 佐々木史雄², 渡辺秀治³, 下位幸弘⁴, 堀田収⁵RIIF-AIST¹, ESPRIT-AIST², KEK-IMSS³, NRI-AIST⁴, Kyoto Inst. Technol.⁵T.Ishitsuka¹, ○T.Tomie¹, F.Sasaki², S.Watanabe³, Y.Shimoi⁴, S.Hotta⁵

E-mail: t-tomie@aist.go.jp

(はじめに) (チオフェン/フェニレン)コオリゴマー (TPCO) 結晶は優れた低分子系有機半導体であり、電流注入型有機半導体レーザーへの発展が期待されているが、電流注入を行う上で、HOMO 等の電子状態に関する知見が重要である。これまで分子軌道計算に基づく理論値が用いられているが、この系の電子状態を実測した例はほとんどなかった。そこで産総研で基本原理を考案し実用化した EUPS (極端紫外光励起光電子分光装置)⁽¹⁾ で測定し、結果を報告した⁽²⁾。今回、既報告の測定よりもエネルギー分解能の高い測定を行い、明確ではなかった価電子帯上端の構造を明確にした。得られたスペクトルは、DFT (密度汎関数法による分子軌道計算) との一致度が増した。

(実験) 試料は Si ウエハーに成膜した厚さ 400nm の BP1T、BP3T および、CF₃ 分子で修飾した AC5 である。EUPS では、4.86nm (255.2eV) 光を試料に集光照射し、光電子を飛行時間法でエネルギー分光する。二次電子スペクトルの低エネルギーカットオフから、真空準位を評価する。今回は、硫黄の 2p 電子のオーグメントスペクトルから、硫黄原子の上の価電子帯スペクトルの評価も行った。

(結果) EUPS で実測した価電子帯光電子スペクトルを図 1 (BP1T) と、図 2 (AC5-CF₃) に赤曲線で示す。黒曲線で示す DFT (BH&HLYP) スペクトルは、BP1T で -1eV、AC5-CF₃ では +0.5eV シフトさせた。

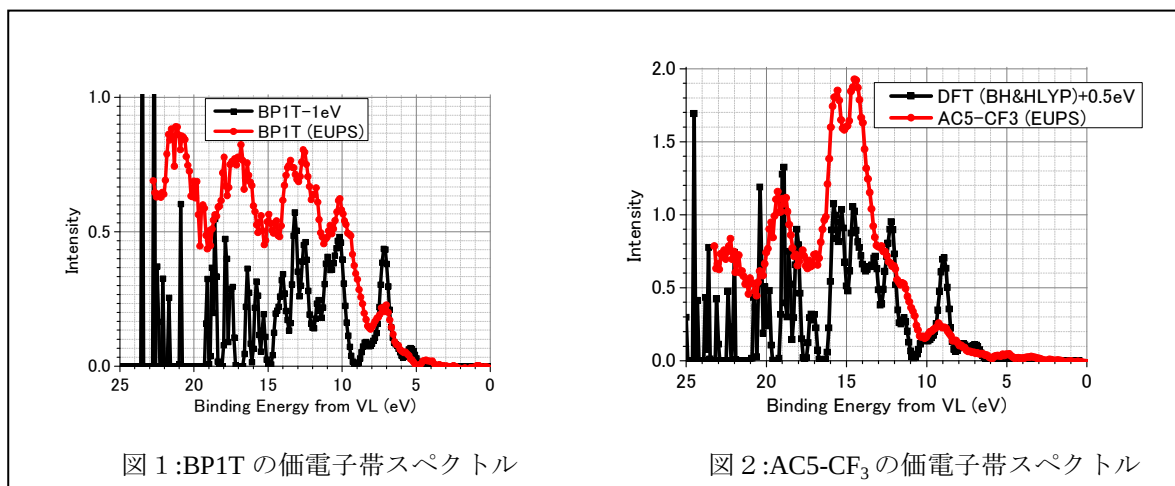


図 1:BP1T の価電子帯スペクトル

図 2:AC5-CF₃ の価電子帯スペクトル

(議論) AC5-CF₃ の EUPS 信号強度は、F2p と同定する結合エネルギー 15eV のピークを除けば、BP1T と同程度である。DFT 計算は EUPS スペクトルを良く再現する。HOMO は、DFT 計算で BP1T の 5.5eV と AC5-CF₃ の 7eV の肩構造になっているが、EUPS スペクトルにも、同様の肩構造が見える。

references

ref1: T.Tomie; *US Pat.* No.5,569,916, T. Tomie *et al.*, AIP Conf. Proc. **1395**, (2011) 148,ref2: Y.Kawaguchi *et al.*; J.Appl.Phys **113** (2013) 087310