負イオン光電子分光で見た極性分子膜における負イオンの蓄積

Anion Accumulation at the Surface of Polar Molecular Films

Studied by Negative-Ion Photoemission Spectroscopy.

○金城 拓海¹, Lim Hyunsoo¹, 山崎 純暉¹, 佐藤 友哉¹, 大澤 祐介¹, 中光 栄仁¹,
Thanh Luan Nguyen¹, 浦上 裕希¹, 野口 裕², 中山 泰生³, 石井 久夫^{1,4}
(1. 千葉大院融合, 2. 明治大理工, 3. 東理大理工, 4. 千葉大先進)

○Hiroumi Kinjo¹, Hyunsoo Lim¹, Jyunki Yamazaki¹, Tomoya Sato¹, Yusuke Ozawa¹,
Shigehito Yakamitsu¹, Thanh Luan Nguyen¹, Yuki Uragami¹,
Yutaka Noguch², Yasuo Nakayama³, Hisao Ishii^{1,4}

(1.Chiba Univ. AIS, 2.Meiji Univ., 3.Toukyou Univ. of Sci., 4. Chiba Univ. CFS)

E-mail: kinjo@chiba-u.jp

【背景】 有機 EL においては、均質な膜質や pin-hole の抑制から Alq₃ などの非対称・極性分子を用いたアモルファス膜が用いられることが多い。このような極性分子の真空蒸着膜では緩やかに膜厚方向に配向し、膜の両端に配向分極電荷が発生する。その結果、有機膜には数 V オーダーの表面電位(Giant Surface Potential)が発生することが知られている^[1]。これまで、表面電位は照射による分子配向のランダム化によって一方的に消滅すると考えられてきた。しかし、Y.Noguchi らは変位電流測定などから表面電位の消滅が光キャリアや注入キャリアの膜表面(素子中の界面)への蓄積であることを指摘した^[1]。つまり、配向分極による自発的な電界に誘起されたキャリアドーピングとみなすことができる。本研究では負イオン光電子分光を有機薄膜に用いることで表面電荷によって蓄積した負イオンの電子構造を評価することを目的とした。

【結果】 負イオンの蓄積は表面分子 1/1000 個程度と極めて低濃度である。そこで本研究では低迷光源や光電子増倍管による超高感度光電子分光/光電子収量分光を用いた。図 1 に示す正の表面電位材料では低エネルギー励起光(3 eV 程度)による負イオン光電子分光が見られたが、負の表面電位材料や、非極性分子では負イオン光電子放出は見られなかった。この結果は正の表面電位による負イオンの蓄積を示すものであり、キャリアドーピングを支持している。

さらに、負イオン光電子放出の閾値は逆光電子分光によって見積もられた電子親和力^[2]より大きな値を示した。これは、負イオン光電子放出では負イオンが始状態として扱われており、電子分極以外の遅い分極効果(ポーラロン効果)による緩和が始状態効果として取り込まれていることに加え、正の配向分極電荷と負イオンとの間のクーロン相互作用によっても負イオンが安定化していることが考えられる。

負イオン光電子分光は、有機薄膜の空準位を測定する新奇手法であり、負イオンの緩和効果など従来の光電子分光では議論できなかった様々なキャリアの物性を明らかにすることが期待できる。

Fig. 1 (a) Ion accumulation at the both end of polar film and negative ion photoemission. (b) Summary of negative ion state of polar molecules.

[1] Noguchi, Y. et al. JAP (2012), APL (2013). [2] Yoshida, H. et al, APL (2013), Org. Ele. (2015), Hill, I. et al. CPL. (2000), [3] Djurovich, P. et al. Org. Electron. (2009)