

超高感度負イオン光電子分光による極性有機薄膜の空準位の直接観察

Direct observation for the unoccupied state of polar molecular films studied by high sensitive negative ion photoemission spectroscopy.



○(PC)金城 拓海¹, Lim Hyunsoo¹, 大澤 祐介¹, 佐藤 友哉¹,

中光 栄仁¹, Thanh Luan Nguyen¹, 浦上 裕希¹, 山崎 純暉², 中山 泰生¹, 石井 久夫^{1,3}

(1. 千葉大院融合、2. 千葉大工学部 3. 千葉大先進)

○(PC) Hiroumi Kinjo¹, Hyunsoo Lim¹, Yusuke Ozawa¹, Tomoya Sato¹, Shigehito Yakamitsu¹,

Thanh Luan Nguyen¹, Yuki Uragami¹, Jyunki Yamazaki², Yasuo Nakayama¹, Hisao Ishii^{1,3}

(1.Chiba Univ AIS., 2, Chiba Univ. Engineering, 3.Chiba Univ, CFS.)

E-mail: kinjo@chiba-u.jp

【背景】近年、注目を集めている有機半導体デバイスにおいて、Alq₃などの極性分子が緩やかに配向し、膜全体として配向分極を示すことが知られている^[1]。我々はこれまでに、表面に正の分極電荷を持つ Alq₃薄膜において7桁の感度を持つ光電子収量分光と、5桁の感度を持つ光電子分光を用いることで可視光による光電子放出を見出し、負の分極電荷を持つ Alq₃の誘導体である Al(7-prq)₃の結果との比較等から、正の分極電荷に捕獲された負イオンに由来した負イオン光電子放出(図 1(a))によるものと推定されることを報告した^[2]。本研究では、複数の代表的な極成分子を取り上げ、正の分極電荷に由来した負イオン光電子放出の一般性を検討した。さらに、光学ギャップが広い TPBi に着目し、膜表面の光キャリア(負イオン)の有無と負イオン光電子放出の相関を議論し、図 1(a)に示すモデルの妥当性を示した。

【結果・考察】表 1 に本研究で測定した極性分子および非極性分子の光電子放出結果を示す。正の配向分極を示す材料では、負イオンに由来した光電子放出が見られた。一方、負の配向分極を示す材料や、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、正の配向分極を有する試料に対して負イオン光電子放出が一般的に生じることを示している。

図 1(b)に TPBi(30nm)の光電子収量スペクトルを示す。蒸着直後の光キャリアが存在しない試料と、照射によって光キャリアを生成した試料では負イオン光電子放出閾値(青三角 3.5 eV, 赤三角 2.6 eV)が 1 eV 程度異なっている。光学ギャップ(3.5 eV)を考慮すれば、光キャリアが存在しない試料の閾値は光学ギャップに律速されていることが分かる。一方、光キャリアが存在している試料では、LUMO—真空準位間のエネルギー差(電子親和力)以上の光が照射されればただちに光電子が放出される。これらの結果は我々が提唱しているモデルを強く支持するものである。

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。

Table 1. Orientation polarization and visible light photoemission of polar, non-polar molecules.

	Polar	Orientation Polarization	Negative-Ion PES (onset)	Ionization energy
Alq ₃	○	+48 mV/nm ^[1]	○(2.3 eV)	5.7 eV
TPBi	○	+43 mV/nm ^[1]	○(2.4 eV)	6.0 eV
4CzIPN	○	+72 mV/nm ^[1]	○(3.1 eV)	5.8 eV
BCP	○	+33 mV/nm ^[1]	○(3.7 eV)	6.3 eV
Al(7-prq) ₃	○	-103 mV/nm ^[1]	X	5.8 eV
Pentacene	X	0 mV/nm	X	4.9 eV
CBP	X	0 mV/nm	X	5.9 eV

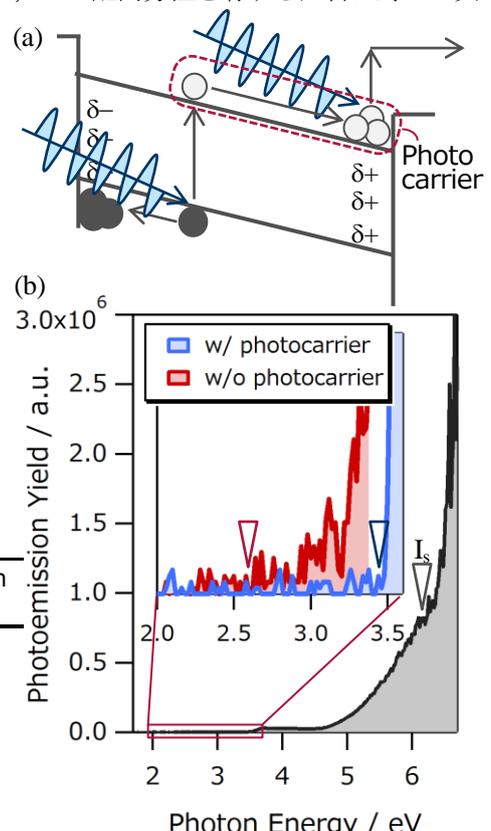


Fig 1. (a) Negative ion Photoemission process. (b) Photoemission spectra of TPBi.

[1] Noguchi, Y. et al. JAP (2012), APL (2013) [2] 金城拓海 第 61 回春季応物 19a-E16-7