

高感度紫外光電子分光による有機半導体のバルク・界面電子構造評価

Evaluation of Bulk and Interface Electronic Structures of Organic Semiconductors by High-Sensitivity UV Photoemission Spectroscopy

◦石井 久夫^{1,2,3}, 金城 拓海², 佐藤 友哉² (1. 千葉大先進、2. 千葉大融合、3. 千葉大 MCRC)

◦Hisao Ishii^{1,2,3} Hiroumi Kinjo², Tomoya Sato²

(1. CFS, 2. AIS, 3. MCRC, Chiba University)

E-mail: ishii130@faculty.chiba-u.jp

有機半導体材料を用いた電子デバイスの動作機構を解明し性能向上をはかる上で、有機材料のバルク・薄膜・界面の電子構造を解明することが重要である。占有状態の電子構造解析法としては従来から、光電子分光が広く用いられてきた。特にイオン化エネルギーの決定など、価電子状態の探索には、紫外光電子分光 (UPS) や光電子収量分光 (PYS) [1] などが広く利用され、薄膜や界面電子構造の解明が進められてきた[2]。

これまでは、HOMO 準位を主な対象として電子構造研究が進められてきたが、実際の素子特性を理解するには、HOMO-LUMO ギャップ内に存在するギャップ準位やトラップ準位の解明も必要とされている。トラップはキャリア伝導に直接影響するし、太陽電池などにおいては、ギャップ内準位が擬フェルミ準位を左右することで結果として開放端電位などの素子特性に大きな影響を及ぼす。このようなギャップ内の微少準位については、従来は、インピーダンス分光をはじめとする電気特性測定法を利用し、何らかのモデルを仮定することで間接的に状態密度が決定されてきたのが現状で、何らかの手法で直接的に決定することが望まれてきた。

通常の UPS 測定では、光源が完全な単色光でないために、迷光によるバックグラウンドが混入し、検出限界は高々 100 分の 1 程度となり、微弱な準位を計測することはできなかった。最近、上野・解良らは光源を改良するなどの工夫により、大幅に検出感度を高めた高感度紫外光電子分光が可能であることを示した[3]。我々のグループは、PYS 装置の高感度化を進めながら、迷光成分を極限までカットした波長可変単色光源を用いて、さらなる高感度化を進めてきた。本講演では、以下のようなトピックに関して、我々の高感度光電子分光、高感度光電子収量分光に関する最近の成果を報告する。

(1) 「波長可変低迷光光源を用いた高感度 3D-UPS による ppm オーダーの状態密度計測」

我々は PYS 用の極低迷光光源を用いて、高感度低エネルギー UPS スペクトルを入射光のエネルギーの関数として計測し (入射光エネルギー、光電子の運動エネルギー、光電子放出強度の 3 つを決定するためここでは 3D と呼ぶ)、有機半導体薄膜の占有準位

の状態密度を ppm またはそれを上回る感度で計測する手法を提案している。この手法では、入射波長を変えながらスペクトル変化を追跡するので、電子エネルギー分析器のゴーストシグナルの効果が実質的に無視できるため、容易に高感度化が実現出来る。実際には、p 型ポリマーとして用いられている PTB7 薄膜に対して、7.7-3eV の範囲の入射光に対して UPS を測定し、それらをつなぎ合わせることで、ppm オーダーの状態密度計測に成功した例を報告する。

(2) 「有機 EL 材料のエレクトレット膜に捕獲された負イオンの計測」

有機 EL 材料では、しばしば蒸着するだけで緩やかに配向分極してエレクトレットを形成することが知られている。多くの場合、膜の表面側が正に帯電するため、光キャリアなどを供給すると表面に負イオンが捕獲されると考えられる。このような負イオンはクーロン引力で安定化されているので、電子注入の実効的な障壁の低下をもたらす、素子特性向上に間接的に寄与していると推定される。我々は、Alq₃ を始めとするエレクトレット材料について実際に負イオンからの光電子放出を計測することに成功した。高感度測定のおかげで、可視域の光でも光電子放出が生じることを見出した[4]。この現象は種々の有機 EL 材料についても観測され、有機 EL 素子中の空準位をプローブする手法としても期待される。

講演では、この他有機界面の測定例[5]なども交えて報告する予定である。

References

- [1] "Photoelectron Yield Spectroscopy for Organic Materials and Interfaces", H. Ishii et al, Chap. 8 (pp. 131-155) in Electronic processes in organic electronics: Bridging nanostructure, electronic states and device properties, eds. by H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama, N. Ueno, Springer (2015).
- [2] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, Adv. Mater., 11(1999)605.
- [3] T. Sueyoshi et al., APL, 95(2009)183303.
- [4] H. Kinjo et al, APEX 9(2016) 021601-1~4.
- [5] Y. Nakayama et al, Adv. Ener. Mater., 4(7) (2014) 1301354-1~9.