高感度紫外光電子分光法を用いた有機薄膜のギャップ内準位の観測と解釈

Observation and Interpretation of In-gap States in Organic Thin Films via High-sensitivity UV Photoelectron Spectroscopy

千葉大融合理工 [1], 千葉大先進 [2], 出光興産 [3], 千葉大 MCRC [4]
°(D1C)中澤 遼太郎 [1], 渡邊 研太 [1], 大原 正裕 [1], 菊池 武文 [1],
田中 有弥 [1,2], 東海林 弘 [3], 石井 久夫 [1,2,4]
GSSE Chiba Univ.[1], CFS Chiba Univ.[2], Idemitsu Kosan Co. Ltd.[3], MCRC Chiba Univ.[4]
°(D1C) Ryotaro Nakazawa[1], Kenta Watanabe[1], Masahiro Ohara[1], Kikuchi takehumi[1],
Yuya Tanaka[1,2], Hiroshi Tokairin[3], Hisao Ishii[1,2,4]
E-mail: r.nakazawa19@chiba-u.jp

【序論】半導体デバイスの素子特性は、最高被占有軌道(HOMO)や最低空軌道(LUMO)だけでなく禁制帯に存在する微弱なギャップ内準位にも大きく左右される。そのためギャップ内準位を含めた状態密度(DOS)の解明が不可欠である。有機半導体薄膜の場合は DOS を評価する手法として紫外光電子分光法(UPS)が広く普及しているが、ギャップ内準位を観測するには感度が不十分であった。そこで我々は一般的な UPS を改良し、迷光を限りなく排除した深紫外光の波長を変えながら高感度で UPS 測定を行う高感度紫外光電子分光法(HS-UPS)を開発した[1]。我々は、HS-UPS で波長を掃引して得られた多数のスペクトルに対し、一定の運動エネルギーの光電子放出強度を結合エネルギー表示でプロットする一定終状態収量分光法(CFS-YS)で解析することで、酸化物半導体のアモルファス In-Ga-Zn-O_4 のギャップ内準位の DOS を直接評価できることを報告してきた[2]。一方で Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq_3)などの有機 EL 材料では、しばしば仕事関数より小さいエネルギーの入射光を照射したときでも明確な光電子放出を確認しており、Alq_3 の場合は巨大表面電位(GSP)による表面の正電荷にトラップされた負イオン状態が観測されたと考えている[3]。このように HS-UPS で得られるスペクトルはギャップ内準位や負イオン状態、さらには励起状態を観測している可能性がある。それを検証するために本研究では、HS-UPS を有機 EL 材料である 8-Hydroxyquinolinolato-lithium (Liq)などのギャップ内準位の観測を試み、その起源を検討した。

【結果】ITO 基板に Liq を 15nm 真空蒸着し、HS-UPS 測定を行ったところ、Fig.1 の HS-UPS スペクトルと CFS-YS スペクトル(黒実線)を得た。挿入図はリニアスケールの CFS-YS スペクトルである。挿入図から HOMO の閾値を 5.7 eV と決定した。HS-UPS を CFS-YS で解析することで、HOMO の閾値より浅い領域から約 6 桁にわたって微弱な準位の直接観測に成功した。CFS-YS スペクトルは HOMO 閾値から 5eV 付近までは指数関数的に減衰している。これは多くの材料で観測されるテール準位であると考えられる。さらに、フェルミエネルギー(E_F)近傍では Intensity が大きくなり、E_F から約 1eV 浅い領域まで光電子放出が観測された。この E_F より浅い状態は、1) ケルビン・プローブ法で 10mV/nm の GSP が観測されたことから、負イオン状態が観測された可能性、2) HS-UPS スペクトルの形状が不変であることから biphotonic electron emission が観測された可能性も考えられる。この起源については励起子の寿命が数秒オーダーである N, N'-bis(naphthalene-l-yl)-N,N'-bis(phenyl)-benzidine (α-NPD) と Polymethyl methacrylate (PMMA)の混合膜の測定結果も併せて講演で詳細に議論する。

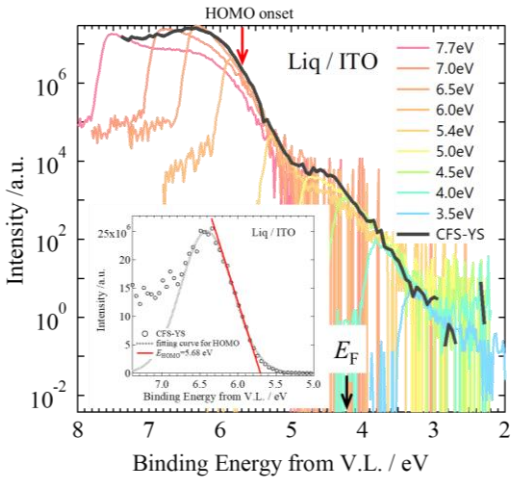

Fig.1 HS-UPS and CFS-YS spectra of a Liq film.

[1] Y. Sato *et al.*, Appl. Phys. Express 10, 011602-1 (2017)
[2] R. Nakazawa *et al.*, Appl. Phys. Express, 14, 071004 (2021)
[3] H. Kinjo *et al.*, Appl. Phys. Express, 9, 021601 (2016)

© 2022年 応用物理学会