

有機半導体の空準位と電子親和力の新しい精密測定法： 近紫外逆光電子分光法の開発

Inverse-photoemission spectroscopy in the near ultraviolet range: A new tool to examine unoccupied states and electron affinities of organic semiconductors

吉田弘幸^{1,2}

¹京都大学化学研究所, ²JSTさきがけ

H. Yoshida^{1,2}

¹Institute for Chemical Research, Kyoto University,

²Japan Science and Technology Agency, PRESTO

We demonstrate inverse-photoemission spectroscopy (IPES) in the near-ultraviolet range ($h\nu < 5$ eV) using electrons with kinetic energies less than 4 eV for the first time. The energy resolution of the instrument is attained to be 0.27 eV which is a factor of two better than the conventional IPES. From the spectra of a typical organic semiconductor, copper phthalocyanine, it is found that damage to the organic sample is significantly reduced, showing that this method is especially suitable to examine unoccupied states and precisely determine the electron affinities of organic semiconducting materials.

1. はじめに

有機太陽電池, 有機 EL などの半導体デバイスは, ホールと電子が働くことで動作することから, ホール伝導を担う被占準位 (HOMO 準位) と電子伝導を担う空準位 (LUMO 準位) の両方を調べることが必要である[1]. これまで, 被占準位については, 光電子分光法 (photoemission spectroscopy; PES) により詳細に研究されてきた. これに対して, これまで有機半導体の空準位を測定する有効な研究手段がなく, 研究が大きく遅れている.

有機半導体の空準位の測定法としては, 固体で測定することに加えて, 試料に電子を注入して測定することが望まれる. 空準位の下端エネルギーである電子親和力を電気化学的手法 (サイクリックボルタンメトリー; cyclic voltammetry, CV) の還元電位から見積もることが多いが, 溶液中で測定するため固体の正確な値を求めることはできない. また, 固体試料の空準位を調べる方法として, PES で測定した被占準位の上端 (イオン化エネルギー) に光吸収分光法により求めた光学ギャップ (optical gap) を足すという方法もしばしば用いられる. しかし, 有機固体の光学ギャップは, 実際のエネルギーギャップ (transport gap) に比べて, 0.2~1 eV 狭いことから, 正確に空準位を求めることはできない.

このような点で, 固体試料に電子を照射し, この電子が空準位に緩和する際の発光を検出する逆光電子分光法 (IPES) は, 原理的には理想的な実験手法である. 電子親和力が決められるだけでなく, 空準位の状態密度を求めることができる. しかし, 光放出の断面積が PES に比べ 10^5 も小さいため[2], 大量の電子を試料に照射して微弱光を検出する必要がある. このため, 従来の IPES では, 分解能を犠牲にしても感度の高い光検出法を利用することが必須であった. その結果, 実用的な装置では分解能は 0.5 eV 以下と低かった. さらに有機半導体の測定では, 電子線照射による試料損傷が避けられ

ないという欠点があった。最近、我々は試料損傷と低分解能というこれらの問題点を一度に克服する新しい空準位測定法、近紫外逆光電子分光法 (NUV-IPES) を開発した[3]。その結果、有機半導体の空準位と電子親和力を精密に決定できるようになったので紹介する。

2. 従来の逆光電子分光法の原理と問題点

図1に PES と IPES の原理を示す。PES では、エネルギーのそろった光 $h\nu$ を試料に照射し、被占準位にある電子を励起する。放出される電子の運動エネルギー E_k を測定することで、エネルギー準位 E_b を測定する。これにより被占準位の状態密度を調べることができる。一方、IPES では、エネルギーのそろった電子 E_k を試料に照射し、この電子が空準位に緩和する際の発光 $h\nu$ を観測することで、空準位のエネルギー E_b を求める。これにより、空準位の状態密度がわかる。このように、IPES は PES の逆過程とみなすことができる。ただし、PES では電子を取り出すことで試料にプラスの電荷を注入するが、IPES では試料にマイナス電荷をもつ電子を注入するという違いがある。

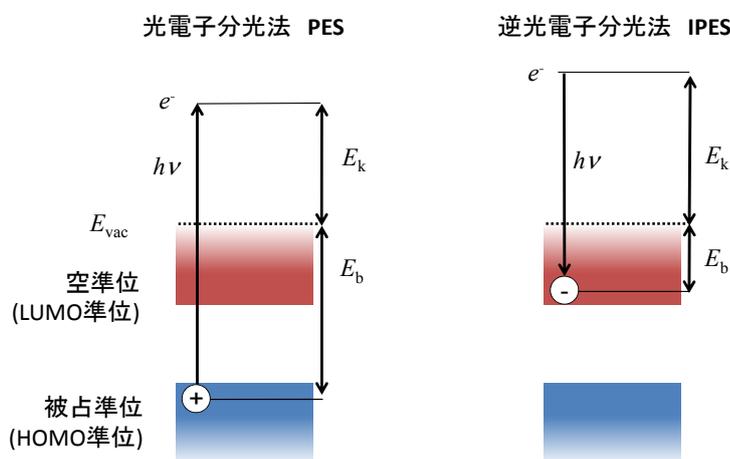


図1：光電子分光法 (PES) と逆光電子分光 (IPES) の原理を示すエネルギーダイアグラム。

これまでのほとんどの IPES は、Dose が 1970 年代後半に開発したバンドパス検出器を用いて測定されている[4]。この装置の概略を図2に示す。電子銃で発生した電子線を試料に照射し、放出光をバンドパス検出器により検出する。電子の運動エネルギーの関数として光の強度を測定することで IPES スペクトルを得る。

この Dose が開発したバンドパス検出器は、ヨウ素ガス I_2 を充填したガイガー・ミュラー管の前段にフッ化カルシウム (CaF_2) 板を設置したものである。図2(b)の感度曲線に示すように、このガイガー・ミュラー管は、 I_2 のイオン化エネルギー 9.23 eV 以上の光に対して感度をもつ。一方、 CaF_2 は 10.2 eV 以上の光を通さない。この二つを組み合わせることにより、中心エネルギー 9.7 eV (波長 130 nm の真空紫外光)、半値幅 0.8 eV のバンドパス特性が得られる。 CaF_2 をフッ化ストロンチウム (SrF_2 ; 透過光カットオフエネルギー 9.7 eV) に置き換えると、感度は下がるが分解能は半値幅 0.4 eV に改善される。この IPES 測定ではエネルギー約 10 eV の真空紫外光を検出するので、ここでは真空紫外逆光電子分光法 (VUV-IPES) と呼ぶことにする。

その後、バンドパス検出器のフィルター材料やフィルター温度を変える、ガイガー・ミュラー管の充填ガスを変えるなどの工夫により、分解能の向上が図られてきた。また、ガスを充填したガイガー・

ミューラー管は扱いが面倒であるため、アルカリハライドで増感した電子増倍管に置き換えるなどの改良も加えられてきた。しかし、この光検出器の感度特性が、バンドパス検出器を構成する物質の性質で決まるため、分解能や中心波長を変えることは容易ではない。また、分解能を高めると必然的に感度が下がる。現在の実用的なバンドパス検出器の分解能は、0.4 eV 程度である。このため、IPES の分解能は光検出器の分解能により制約を受けており、装置全体の分解能は 0.5 eV 程度である。これは PES に比べて一桁以上も低い。それにもかかわらず、検出感度が高く製作も容易であることから、このようなバンドパス検出器が 30 年以上にわたって基本的な原理を変えることなく使われてきた。

この VUV-IPES を有機半導体に適用すると、もうひとつの深刻な問題が生じる。図 1 の IPES のエネルギーダイアグラムからわかるように、測定する物質の電子束縛エネルギー E_b 、検出光エネルギー $h\nu$ と電子の運動エネルギー E_k にはエネルギー保存則が成り立つ。多くの有機半導体の電子親和力は 2 ~ 5 eV であり、バンドパス検出器の中心エネルギーが約 10 eV であるから、照射電子の運動エネルギーは 5 ~ 15 eV になる。このエネルギーの電子を大量に照射すると、有機試料が損傷を受けてしまう。試料が損傷してしまえば、信頼できる測定はできない。

このように、IPES は空準位を調べる方法として原理的には優れているものの、低い分解能と有機試料の損傷という二つの問題点をかかえている。有機半導体研究に活用するには、これらの問題を解決しなければならない。

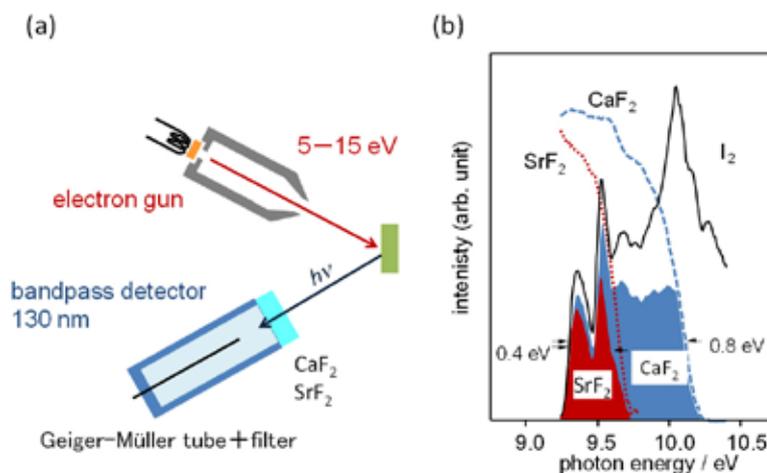


図 2：従来の真空紫外逆光電子分光法。(a) 典型的な実験装置の概略と(b)バンドパス検出器の感度特性[4].

3. 近紫外逆光電子分光法の開発

我々は、これらの VUV-IPES のもつ問題点を解決し、有機半導体の信頼できる測定が可能な IPES の開発を進めてきた[3]。その結果、照射する電子の運動エネルギーを分子の損傷閾値（有機分子内の共有結合のエネルギー程度）である 5 eV [5]以下に下げることによって、有機試料の損傷をほぼ無視できる程度にまで低減することに成功した。また、電子の運動エネルギーを下げると、エネルギー保存則により放出される光のエネルギーも 5 eV 以下（波長で 250 nm 以上）近紫外光になる。このような近紫外光は、扱いが真空紫外光に比べはるかに容易である。波長を選択するには、誘電多層膜を用いたバンドパスフィルターを検出に使うことができる。このフィルターは、屈折率の異なる 2 種類の物質の

多層膜により光の干渉を用いてバンドパス特性を実現する。このため、中心波長を近赤外から近紫外域で変えられるほか、分解能も自由に選べる。しかもフィルターの透過率は 250~300 nm で 60%以上、300 nm 以上では 80%と高い。このため、光検出に高感度の光電子増倍管と組み合わせることで、高い光検出効率がえられる。

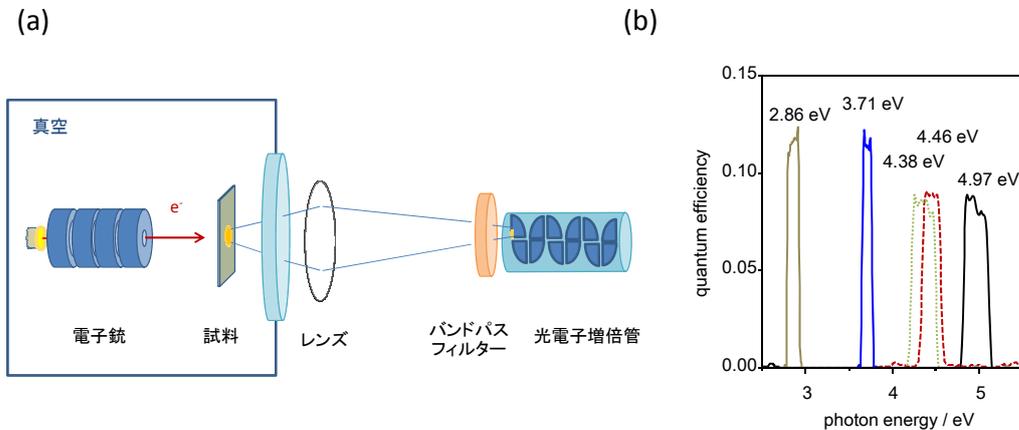


図 3 : (a)近紫外逆光電子分光(NUV-IPES)の実験装置概略と(b)バンドパスフィルターと光電子増倍管による検出器の特性。

バンドパスフィルターと光電子増倍管を組み合わせた光検出器の感度曲線を図 3(b)に示す。分解能は 0.1~0.2 eV と図 2 の従来のバンドパス検出器の 2 倍~7 倍に向上している。感度曲線は矩形であり、高い透過特性と分解能を同時に実現する理想的な形状である。本方式では、近紫外光 (250 nm~400 nm) を検出するので、近紫外逆光電子分光法 (NUV-IPES) と呼ぶことにする。

上記の光検出器を搭載した NUV-IPES 装置の概略を図 3(a)に示す。電子銃で発生した電子を試料に照射し、放出光をレンズにより前述のバンドパスフィルターとホトマルにより構成された光検出器に集める。従来の VUV-IPES では、波長 130 nm の真空紫外光を検出するため使用できる光学部品の選択肢が極めて狭く高価であり、酸素による吸収があるため光検出は真空中で行わなければならなかった。NUV-IPES では近紫外光を観測するため、石英レンズなどの安価で高性能の光学部品が使えるほか、光検出器を大気中に設置できるなど、装置の製作・調整が飛躍的に容易になった。

4. 近紫外逆光電子分光法の性能

図 4 に、測定例として典型的な有機半導体である銅フタロシアニン(CuPc)の NUV-IPES スペクトルを示す[3]。検出光エネルギーに対応してスペクトルがシフトすること、スペクトルの形状が従来の VUV-IPES で測定したもの[6]とよく一致することから、CuPc の空準位が測定できたものと結論できる。

電子親和力は、スペクトルの立ち上がりと真空準位の差として求められる。ここでは、図 4 のスペクトルの立ち上がりエネルギーと検出光波長のプロットに、傾き 1 の直線をフィッティングすることで、電子親和力を 3.09 ± 0.05 eV と決定した。NUV-IPES では、このようにバンドパスフィルターを変えて、異なる光エネルギーで測定することで、系統誤差を大幅に抑えることができる。それに加えて、後述するように、従来法に比べ分解能が 2 倍に向上したこと、試料損傷がきわめて少ないことから長

時間スペクトルを積算できるようになり信号対ノイズ比(SN比)が大幅に向上したことから、スペクトルの立ち上がりを正確に決定できる。その結果、電子親和力を精密に決定できるようになった。

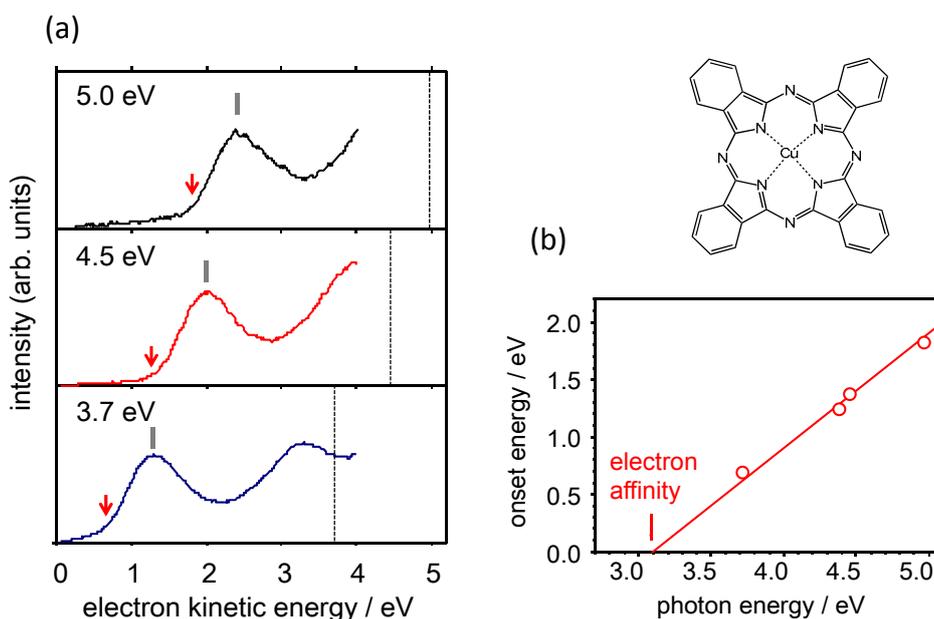


図4：(a) 銅フタロシアニンの近紫外逆光電子スペクトル。スペクトルの立ち上がりを矢印、真空準位を点線で示す。グラフ中の数値は検出光のエネルギー。(b) スペクトルの立ち上がりに対して検出光のエネルギーをプロットすることで、電子親和力を決定する。これにより系統誤差を大きく減らすことができる。

電子線照射による試料の損傷を評価するため、CuPcについて1回約1時間の測定を繰り返してスペクトルの変化を観察した。図5に示すように、14時間の測定後でも試料損傷はほとんど認められない。これに対して、従来のVUV-IPESと同条件の電子線照射では、わずか10分で試料損傷が起こり、通常の測定時間である30分から1時間後には、試料損傷のためスペクトルの形状が大きく変化していることがわかる。フタロシアニンは、有機分子の中では電子線照射に対して強いことが知られている[7]。他の有機半導体では、さらに電子線照射で損傷を受けやすいことから、従来のVUV-IPESでは、試料損傷なく測定することは困難である。

一方、NUV-IPESのエネルギー分解能を評価するため、銀のフェルミ端の測定をおこなった(図6)。IPESのエネルギー分解能は、光検出器の分解能だけでなく、電子線のエネルギー広がりなどにも左右される。電子線のエネルギー広がり、主に電子源のカソード温度 $T=1100\text{ K}$ で決まり、 k_B をボルツマン定数とすると $2k_B T=0.25\text{ eV}$ と見積もられる。半値幅 0.2 eV のバンドパスフィルターを使って測定したとき、スペクトルの一次微分(図6(b))から得られた分解能は 0.33 eV であった。この値は、電子線エネルギー幅 0.25 eV とバンドパスフィルターの分解能 0.20 eV の畳み込みと一致する。すなわち、分解能は電子線の熱広がりとバンドパスフィルターの分解能で決まることがわかる。これによれば、バンドパスフィルターに半値幅 0.11 eV のものを使うと、エネルギー分解能は 0.27 eV に向上する。従来のVUV-IPESでは、分解能はバンドパス光検出器により制限されていたが、NUV-IPESでは光検出器の分解能が大きく向上し、電子線のエネルギー幅により分解能が制限されることが分かった。従来のVUV-IPESの分解能は 0.5 eV 程度であったから、分解能はこれまでの約2倍に向上したことになる。

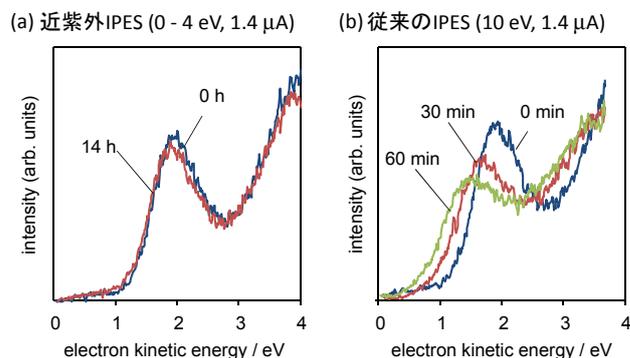


図 5: 銅フタロシアニン(CuPc)の近紫外逆光電子スペクトルの測定時間による変化を(a) 近紫外逆光電子分光, (b)従来の真空紫外逆光電子分光法と同じ条件で電子線照射した場合で比較.

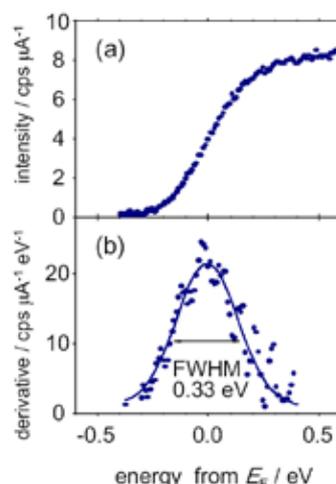


図 6:(a) 銀(Ag)薄膜のフェルミ端付近の逆光電子スペクトルと(b)一次微分.

5. まとめ

逆光電子分光法 (IPES)は, 固体の空準位の状態密度を調べる方法として, 原理的に優れた方法である. しかし, 従来の IPES は, 分解能が低く, 有機物質に適用すると試料が損傷するという二つの大きな問題点があった.

本研究では, 空準位の新しい測定法として, 4 eV 以下の電子線を使って近紫外光を検出する近紫外逆光電子分光法 (NUV-IPES)を開発した[3]. 電子の運動エネルギーが有機分子の損傷閾値以下であるため, 試料損傷がほとんどない. また, 近紫外光を検出するため, 誘電多層膜バンドパスフィルターを利用することができ, 分解能は従来法の 2 倍である 0.3 eV に向上した. すなわち, 電子の運動エネルギーを下げることで, 従来の IPES の低分解能と試料損傷という二つの問題点を同時に解決することに成功した. それに加えて, 近紫外光は大気中で測定できるうえ, 石英などの安価で高性能の光学部品が利用できるので, 装置の製作や調整が従来に比べ格段に容易である.

このように NUV-IPES では, 有機半導体の電子親和力を 0.1 eV 以上の精度で決めることができる. これにより, 有機半導体デバイス研究で必要とされる精度で試料損傷なく電子親和力を決定することが初めて可能になった.

参考文献

- [1] ホールは被占準位の上端を, 電子は空準位の下端を流れる. 有機半導体は有機分子の集合体であるから, 被占準位の上端は分子の最高被占分子軌道 (highest occupied molecular orbital; HOMO) から, 一方, 空準位の下端は分子の最低空軌道 (lowest unoccupied molecular orbital; LUMO) となる. そこで, ホール伝導を担う準位をHOMO準位, 電子伝導を担う準位をLUMO準位とも呼ぶ. これらの準位のエネルギーを真空準位を基準に表したものが, イオン化エネルギーと電子親和力である (ただしエネルギーの低い方を正となるように符号を決める).
- [2] J. B. Pendry, Phys. Rev. Lett. **45**, 1356 (1980); P. D. Johnson and S. L. Hulbert, Rev. Sci. Instrum. **61**, 2277 (1990).

- [3] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. **539-540**, 180 (2012).
[4] V. Dose, Appl. Phys. **14**, 117 (1977); G. Denninger, V. Dose, and H. Scheidt, Appl. Phys. **18**, 375 (1979).
[5] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, and L. Sanche, Science **287**, 1658 (2000).
[6] H. Yoshida, K. Tsutsumi, and N. Sato, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **121**, 83 (2001).
[7] L. Reimer, in Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer Series in Optical Sciences, edited by P. W. Hawkes (Springer, Berlin, 1997), Vol. 36.

著者略歴



1990年3月 東京大学理学部化学科卒業
1990年4月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻入学
1995年3月 東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程終了, 学位取得
博士(理学)
1995年4月 パリ北大学博士研究員
1995年5月－1996年3月 フランス国立科学研究センター エメコットン研
究所研究員
1996年4月－2007年3月 京都大学化学研究所 助手
2007年4月－現在 京都大学化学研究所 助教 (職名変更により)
2009年10月－2013年3月
科学技術振興機構さきがけ「太陽光と光変換機能」研究者 (兼任)