バンドダイアグラム測定装置の開発*

柳生進二郎^{*1}・吉武 道子^{*1}・後藤 真宏^{*1}・知京 豊裕^{*1}

Development of Band Diagram Measurement System

Shinjiro YAGYU^{*1}, Michiko YOSHITAKE^{*1}, Masahiro GOTO^{*1} and Toyohiro CHIKYOW^{*1}^{*1}International Center for Materials Nanoarchitectonics, (WPI-MANA) National Institute for Materials Science (NIMS), 3-13 Sakura, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0003, Japan

(Received November 9, 2012, Accepted January 27, 2013)

A band diagram measurement system was developed that consists of a spectrophotometer system and a photoemission yield measurement system, and is applicable to organic semiconductor materials such as organic light emitting devices (OLEDs). The system is designed to simultaneously measure optical (reflectance, luminescence, thickness and bandgap) and electronic properties (ionization potential and electron density of states) at the same position. A band diagram shows the absolute values of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels from the vacuum level. The HOMO level is obtained from the ionization potential and the LUMO level is estimated from the HOMO and the optical bandgap. Band diagram measurements for typical organic semiconductor materials are demonstrated, and obtained band diagrams are in agreement with reported values.

1. はじめに

有機材料を積層した光-電子変換デバイスである有機EL, 有機太陽電池などの省電力化・高効率化では, 各層のキャリア注入障壁¹⁾が重要である。キャリア注入は, 各積層材料のバンドエネルギーの絶対的な位置(真空準位から測定した価電子帯, 伝導帯のエネルギー位置, これをバンドダイアグラムと呼ぶ)を知ることが第一であり, その模式図をFig. 1に示す。価電子帯上端から真空準位までのエネルギーがイオン化ポテンシャル (IP), 伝導帯下端から真空準位までのエネルギーが電子親和力 (EA), 伝導帯下端と価電子帯上端のエネルギー差がバンドギャップ (Eg), とそれぞれ呼ばれる。なお有機半導体においては, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital: 電子に占有されている最もエネルギーの高い分子軌道) は, 価電子帯上端に対応し,

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: 電子に占有されていない最もエネルギーの低い分子軌道) は伝導帯下端に対応する。価電子帯上端の位置は, イオン化ポテンシャル測定装置²⁾や紫外光電子分光 (UPS) 装置を用いた計測によって決定することができる。イオン化ポテンシャル装置は, 大気・真空などの環境を選ばないが UPS では真空環境が必要となる。一方でLUMO準位は, 逆光電子分光 (IPES)³⁾によって直接求めることができる。しかし, LUMO準位に低速の電子を注入することによる測定試料へのダメージ, 低いエネルギー分解能, 真空環境など, 測定や解析にはテクニックを要する。このため多くの場合, 簡便な光の透過または反射測定で光学バンドギャップ (Optical Band Gap Eg^{OP}) を求め, イオン化ポテンシャルの値をHOMO準位とし, そこからEg^{OP}分ずれたところをLUMO準位として求められる。

本報告では, 分光光度計とイオン化ポテンシャル測定の機能を合わせ持った開発装置について述べると共に, 各材料の注入障壁に関連するバンドダイアグラムについて, いくつかの有機半導体材料の測定結果を示す。

2. 開発装置及び測定・解析方法

開発した装置概略をFig. 2に示す⁴⁾。Fig. 2(a)は装置概略図であり, (b)は装置全体写真, (c)は試料設置部の写真である。光源部は, ハロゲンランプとシースルータイプの重水素ランプから構成され, 紫外域から赤外域までの連続光を放出することができる。光源部から放出される連続光は分光器によって単色光化され, ファイバーを通して試料に照射される。光照射・反射測定は試料表面垂直方向より行い, 反射光は, 照射光と同じファイバーを通してハーフミラーを介してCCD付きマルチチャンネル分光器によって計測される。光電子は, 照射エネルギーの増加により, 外部光電効果によって試料から放出される。光電子を集める電極を試料直上に配置し, 試料又は電極側に数十から数百ボルトの電圧を印加して, 光電子電流を電流計で計測する。Fig. 2(a)において

Fig. 1 Simplified energy band diagram. EA: Electron affinity. IP: Ionization potential. Eg: Bandgap.

* 平成24年11月14日 第53回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 物質・材料研究機構 ナノエレクトロニクス材料ユニット (〒305-0003 茨城県つくば市桜 3-13)

Fig. 2 (a) Schematic and (b) photograph of the band-diagram measurement system constructed in this work. (c) Photograph of the sample position.

1: Halogen lamp, 2: Deuterium lamp, 3: Source part, 4: Monochromator, 5: Photometer, 6: Monochromator, 7: Half mirror, 8: Optical fiber, 9: Electrode, 10: Sample, 11: Sample holder & Stage, 12: Ammeter & DC bias source.

は、ハーフミラーを用いた光学系を用いているが、反射光用や照射光用のファイバーをバンドルしたバンドルファイバーを用いてもよい。本装置の走査エネルギー範囲は、ファイバーを用いているために200–1050 nmである。また、大気圧から超高真空 ($1 \times 10^5 \sim 10^{-8}$ Pa) の環境下でも計測することができる。

分光測定では多くの場合、波長 (nm) を横軸に取るが、光電子収量法ではエネルギー (eV) を横軸に取る。波長とエネルギーとの関係は、(1)で与えられ、波長が長いとエネルギーは小さくなる。

$$\lambda(\text{nm}) = 1239.7/E(\text{eV}) \quad (1)$$

ここで、 E : エネルギー (eV), λ : 波長 (nm) である。

反射測定から蛍光、膜厚、反射率、光学バンドギャップを求めることができる。蛍光は、蛍光物質であれば照射波長以外の所に反射 (蛍光) が表れる。これをマルチチャンネル分光器で計測する。蛍光測定では、バンドギャップのエネルギーより低エネルギー側 (長波長側) に現れるため、励起光としてはバンドギャップより高エネルギー (波長の短い) 光を照射する。その他の反射測定では、相対反射強度を求めるために、まず参照物質の反射強度測定を行う。(我々は、参照物質として市販されているアルミ蒸着膜を用いている。) 測定物質と参照物質の反射強度の割算を行い、相対反射強度を求める。その際、照射波長と同じ波長の反射強度を測定する方法 (波長走査) と、白色光 (分光していない光) を照射して、反射光をマルチチャンネル分光器で計測する方法 (全光照射) がある。光学バンドギャップを求めるためには、相対反射強度から吸収係数を求める。吸収係数と光学バンドギャップは、Tauc の直接遷移・間接遷移理論によると以下の関係がある⁵⁾。

$$(E\alpha) = A(E - E_g)^n \quad (2)$$

ここで、 E : エネルギー (eV), α : 吸収係数, E_g : バンドギャップ (eV), A : 定数, n は試料の遷移の種類によって、直接許容遷移の場合 $n = 1/2$, 間接許容遷移の場合 $n = 2$ となる。 E_g を求めるために(2)式を変形すると

$$E - E_g = B(E\alpha)^{1/n} \quad (3)$$

となる。右辺の値をエネルギー E に対してプロットするとグラフは直線になる。直線が横軸を横切る値が E_g となる。なお、吸収係数は、サンプルが粉状のものであれば拡散反射の理論^{11,6)}を用いて、結晶性のものであれば正反射の理論⁷⁾を用いて解析を行う。薄膜試料の場合、相対反射スペクトルに膜厚に応じて波長に対して振動が見られることがある。この振動周期から、光学薄膜理論⁸⁾を用いて膜厚を決定することができる。

イオン化ポテンシャル測定では、照射エネルギーを低エネルギー側から走査し、放出される光電子を電流として計測する。予めまたは同時に計測した照射光量をもとに光子数を求め、得られた光電子電流を1光子あたりの収量に換算する。エネルギーと光電子収量の平方根のグラフを作成するとグラフは直線になる。バックグラウンドと、直線が交わる値をイオン化ポテンシャルの値として求める²⁾。

3. 実験結果及び考察

有機 EL デバイスで用いられる材料のうち、発光材として

¹¹ 粉末試料の反射測定では、一般的には積分球を用いた計測が行われる。我々も積分球を用いた計測も行った所、強度としては積分球を用いた方が強かったが、バンドギャップの位置については同じであった。このことから積分球を用いない測定装置となっている。

Rubrene (5,6,11,12-tetraphenyl naphthacene, 東京化学工業製, 純度98%以上), 正孔輸送材として Me-TPD (N,N,N',N'-tetrakis (4-methylphenyl) benzidine, 東京化学工業製, 純度98%以上), 発光材及び電子輸送材として, Alq₃ (tris (8-hydroxyquinolato) aluminium, 東京化学工業製, 純度98%以上) 正孔注入材として CuPc (phthalocyanine copper complex, 東京化学工業製, 純度90%以上), 基本的な材料として Pentacene と Tetracene (いずれも東京化学工業製, 純度97%以上) のバンドダイアグラムの計測を行った. 試料は, 内径 3 mm, 深さ 2 mm のステンレス製の容器に粉末状のまま入れて大気中にて計測を行った. **Fig. 3** に Me-TPD の反射・光電子収量測定結果及び解析結果についてそれぞれ示す. Fig. 3(a) に, 波長に対する相対反射強度を示す. 相対反射強度は, Al 蒸着膜を参照物質とした値である. グラフにおいて 400 nm 付近で強度の急激な落ち込みが観測される. これは, 照射光のエネルギーがバンドギャップを超えたため, 反射光強度の低下が起こったと考えられる. また, 短波長 (青色: 約 400–500 nm), 中波長 (緑色:

約 500–600 nm), 長波長 (赤色: 約 600–700 nm) でバランスよく反射していることから, 試料の色は白色である. Fig. 3(b) に, 波長に対する $F(R_{\infty})$ (吸収係数に比例する値) を示す. $F(R_{\infty})$ は, 拡散反射の理論⁶⁾に従って, Fig. 3(a) の反射強度から Kubelka-Munk 変換⁹⁾を行って求めた. Fig. 3(c) に, エネルギーに対する $(E \times F(R_{\infty}))^2$ を示す. バンドギャップを求めるために, (3) 式の直接遷移を仮定した関数形^{10–12)}を吸収係数に比例する $F(R_{\infty})$ に適用した. 立ち上がり付近の直線近似線とバックグラウンドとの交点から, 光学バンドギャップは 3.1 eV となる. Fig. 3(d) に電極側に +200 V を印加した際の, エネルギーに対する光電子電流の結果を示す. 5.5 eV 付近から強度の増加が見られる. Fig. 3(e) に光電子収量法の解析手法に従って変換を行ったものを示す. 交点から閾値は, 5.45 eV と求めることができる. その他の材料についても同様の計測を行い, 得られた結果をまとめたものを **Table 1** に示す. なお LUMO の位置は HOMO-Eg^{OP} から見積もったものである¹²⁾. また, Me-TPD と基本骨格構造が同じである TPD (N,N'-bis (3-methylphenyl)-

Fig. 3 Results obtained for Me-TPD. (a) Relative reflectance as a function of the wavelength; relative reflectance is referenced to an evaporated Al film. (b) $F(R_{\infty})$ as a function of the wavelength; $F(R_{\infty})$ converted using the Kubelka-Munk relation is related to the absorption coefficient. (c) $(E \times F(R_{\infty}))^2$ versus energy. $(E \times F(R_{\infty}))^2$ is assumed using Tauc's direct transition model. The optical bandgap obtained is 3.1 eV. (d) Photocurrent as a function of the energy. (e) Square root of photoelectron yield vs. energy. The ionization potential obtained is 5.45 eV.

¹²⁾ UPS と IPES によって求められるバンドギャップは遷移ギャップ (Transport gap E_g^{TP}) と呼ばれる. Transport gap と Optical gap (E_g^{OP}) の差については, 無機半導体材料ではその差はほとんどないと報告されている²⁷⁾. 一方, 有機半導体については考察がいくつかの論文でなされており, E_g^{TP} は, E_g^{OP} より大きく, その差は, 解析方法によっても異なるが 0.1–1.5 eV と報告されている. E_g^{OP} より E_g^{TP} が大きい理由は, 励起したエキシトンが, 局在化しているためと考えられている^{28,29)}.

Table 1 Experimental and reference ionization potentials (HOMO), optical band gaps (E_g^{OP}) and estimated LUMOs. Reference values of the transport gap (E_g^{TP}) were obtained from ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) and inverse photoemission spectroscopy (IPES) spectra. The difference between E_g^{OP} and E_g^{TP} can be attributed to the exciton binding energy^{†2}. The (v) symbol indicates measurement under vacuum conditions. (All values in eV).

	Our data			Reference		
	Estimated LUMO (HOMO- E_g^{OP})	HOMO (IP)	E_g^{OP}	HOMO (IP)	E_g^{OP}	$E_g^{TP*2)}$
Rubrene	3.15	5.35	2.2	5.4 ^{E)} , 5.5 ^{J)}	2.2 ^{E)}	
TPD				5.1(v) ^{H)} , 5.3 ^{K)}	3.3 ^{H)}	
Me-TPD	2.35	5.45	3.1	5.3 ^{J)}		
Alq ₃	3	5.9	2.9	5.9 ± 0.1(v) ^{D)} , 5.95(v) ^{G)} , 5.6 ^{J)}	3.2 ^{A,L)} , 2.9 ^{D)} , 2.7 ^{G)}	3.6(v) ^{A)} , 4.6(v) ^{B)}
CuPc	3.65	5.25	1.6	5.0 ^{J)} , 4.82(v) ^{C)}	1.7 ^{A,B)} , 1.76 ^{C)}	1.8(v) ^{A)} , 2.3(v) ^{B)} , 2.2(v) ^{C)}
Pentacene	3.3	5.1	1.8	4.85(v) ^{M)}	2.2-2.4 ^{F)} , 1.86 ^{I)} , 1.85 ^{M)} , 1.8 ^{N)}	2.1(v) ^{M)}
Tetracene	3.1	5.4	2.3	5.1 ^{J)} , 5.10(v) ^{L)}	2.4 ^{M)}	3.3(v) ^{M)}

A) Ref. 13, B) Ref. 14, C) Ref. 15, D) Ref. 16, E) Ref. 17, F) Ref. 18, G) Ref. 19, H) Ref. 20, I) Ref. 21, J) Ref. 22, K) Ref. 23, L) Ref. 24, M) Ref. 25, N) Ref. 26.

N,N'-bis(phenyl)-benzidine) の値を参考までに記載した。真空中で測定された値については、値の後に (v) と記した。報告されている値には、測定環境 (真空, 大気) や純度などがまちまちであることからある程度ばらつきがあるが、測定によって得られた結果は、報告されている結果とほぼ一致していると考えられる。このことから、開発した装置を使ってバンドダイアグラムを求めることが可能であることがわかった。

4. ま と め

イオン化ポテンシャル測定装置に分光光度計の機能を持たせた測定装置の開発を行った。この装置では、バンドギャップ、赤外から紫外にわたる反射率 (透過率), 発光 (蛍光), 膜厚, イオン化ポテンシャルの測定を同じ測定場所で行うことができる。イオン化ポテンシャルの値とバンドギャップの値を組み合わせることで電子親和力を推定することができる。

【文 献】

- 1) F. Flores, J. Ortega and H. Vázquez: Phys. Chem. Chem. Phys., **11** (2009) 8658.
- 2) H. Ishii, D. Tsunami, T. Suenaga, N. Sato, Y. Kimura and M. Niwano: Hyomen Kagaku, **28** (2007) 264.
- 3) H. Sato, M. Nakatake, O. Morimoto, H. Namatame and M. Taniguchi: Hyomen Kagaku, **29** (2008) 114.
- 4) S. Yagyu, M. Yoshitake, M. Goto and T. Chikyo: Proc. the 73rd JSAP (Ouyobuturi) Annual Meeting, Matsuyama, 2012, p. 12-080 [in Japanese].
- 5) M. Sato and N. Koshida: Applied Physics of Electronic Materials (Corona Publishing, Tokyo, 1989) Chap. 4 [in Japanese].
- 6) M. Mamiya: J. Spectroscopical Soc. Jpn., **25** (1976) 99.
- 7) H. Takahashi, J. Hiraishi and M. Ishii: J. Spectroscopical Soc. Jpn., **25** (1976) 153.
- 8) M. Kobikiyama: Kougakuhakumaku no Kisoriron (Optronics, Tokyo, 2011) Chap. 4 [in Japanese].
- 9) P. Kubelka: J. Opt. Soc. Am., **38** (1948) 448.
- 10) F. F. Muhammad and K. Sulaiman: Sains Malaysiana, **40**

(2011) 17.

- 11) M. D. Pirriera, J. Puigdoller, C. Voz, M. Stella, J. Bertomeu and R. Alucubilla: J. Phys. D: Appl. Phys., **42** (2009) 145102.
- 12) M. Y. Lim, W. M. M. Yunus, Z. A. Talib and A. Kassim: Natural Sci., **2** (2010) 631.
- 13) S. Krause, M. B. Casu, A. Schöll and E. Umbach: New J. Phys., **10** (2008) 85001.
- 14) I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos and R. A. Pascal: Chem. Phys. Lett., **327** (2000) 181.
- 15) D. R. T. Zahn, G. N. Gavrila and M. Gorgoi: Chemical Phys., **325** (2006) 99.
- 16) H. Ishii and K. Seki: IEEE Transaction on Electron Devices, **44** (1997) 1295.
- 17) T. Taima, J. Sakai, T. Yamanari and K. Saito: Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) L995.
- 18) S. S. Kim, Y. S. Choi, K. Kim and S. Im: Appl. Phys. Lett., **82** (2003) 639.
- 19) A. Rajagopal, C. I. Wu and A. Kahn: J. Appl. Phys., **83** (1998) 2649.
- 20) H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi and K. Seki: Phys. Stat. Sol. (a), **201** (2004) 1075.
- 21) I. G. Hill, A. Kahn, C. Huang, J. E. McDermott and J. Schwartzl: Appl. Phys. Lett., **90** (2007) 012109.
- 22) C. Adachi, T. Oyamada and Y. Nakajima: Databook on work function of organic thin films 2nd edition (CMC, Tokyo, 2004) [in Japanese].
- 23) S. Tokito, C. Adachi and H. Murata: Yuki EL Display (Ohmsha, Tokyo, 2004) [in Japanese].
- 24) N. Sato, K. Seki and H. Inokuchi: J. Chem. Soc., Faraday Trans., **77** (1981) 1621.
- 25) P. K. Nayak and N. Periasamy: Organic Electronics, **10** (2009) 1396.
- 26) T. Yasuda, T. Goto, K. Fujita and T. Tsutsui: Appl. Phys. Lett., **85** (2004) 2098.
- 27) D. R. T. Zahn, G. N. Gavrila and M. Gorgoi: Chem. Phys., **325** (2006) 99.
- 28) S. Krause, M. B. Casu, A. Schöll and E. Umbach: New J. Phys., **10** (2008) 085001.
- 29) C. Adachi: Device Physics of Organic Semiconductors, (Koudan-sha, Tokyo, 2012) p. 24. [in Japanese].