

UPS/LEIPS 測定による有機 EL 材料のバンド構造の評価

○清 悦久

東京工業大学 オープンファシリティセンター

1. はじめに

X線光電子分光分析装置 (XPS) は、固体試料に X 線を照射し、試料表面～10 nm の深さから放出される光電子を測定・解析することで、表面の組成並びに化学結合状態に関する詳細な分析を可能にする、幅広い物質系のキャラクタリゼーションに必須の装置である。東京工業大学 (以下東工大) では令和 2 年度先端研究設備整備補助事業 (令和 2 年度補正予算) により最新の XPS 装置を導入、多くの研究室の協力により早い段階で学内の利用開始、その翌年には学外利用を開始した。発表者は導入より XPS 担当ではあるが導入を広く紹介する意味で「UPS (紫外光電子分光法) の紹介」というタイトルで 2022 年度機器・分析技術研究会にて発表を行った。このように学内外にて周知を行うことで XPS 稼働時間は 3500 時間/年と高稼働であるがさらなる学内外での活用が期待される。

2. XPS (PHI5000VersaProbeIII : アルバック・ファイ社)

新規導入した XPS はアルバック・ファイ社製 PHI5000VersaProbeIII である。主な構成は、アノード材質は Al とし、極小試料の測定を目的とした X 線ビーム径は可変とした。また光学内部カメラによる試料位置確認の他、走査型 X 線励起二次電子像 (SXI : Scanning X-ray Image) による試料像の取得、イオンエッチングは Ar 原子によるスパッタの他、Ar ガスクラスター銃 (Ar-GCIB) を装備し、極低エネルギーによるスパッタを可能とした。この他、本発表となる He(I) 線による紫外光電子分光法 (UPS : Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)、低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPES : Low Energy Inverse Photo Emission Spectroscopy) も搭載した。(図 1)



図 1 導入した XPS 本体およびオプション

3. 紫外光電子分光法 (UPS : Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

UPS は測定の際に X 線ではなく紫外線を照射し光電子を放出させる。X 線照射との違いは光電子の励起に用いる光のエネルギーが数十 eV 程度と小さく対象となるエネルギー領域は、物質の価電子帯領域となる。一般的に用いられる紫外線光源としては、希ガスの放電によって得られる単色光で、導入した XPS (UPS) では He (I) 共鳴線とした。

4. 低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS; Low Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy) ¹⁾

千葉大吉田博士により開発された LEIPS は空準位の評価手段として知られる逆光電子分光法 (IPES; Inverse Photoelectron Spectroscopy) と比べ電子線のエネルギーが低いことから有機材料の損傷を受け難く、LUMO 準位 (最低空準位) の正確なエネルギー位置を決定することが可能である²⁾。LEIPS は低速電子銃、光検出器 (光学レンズ、バンドパスフィルターおよび光電子増倍管) から構成されるが、試料より発生した近紫外光は光学レンズからバンドパスフィルターを通して光電子増倍管で検出される。

5. UPS/LEIPS 測定によるバンドギャップ算出およびバンド構造の評価

本実験には XPS 装置にオプションとして装着した UPS/LEIPS を用いた。特徴としては XPS 観測、UPS/LEIPS 観測箇所が試料上の同一点に向けて配置されている。この測定を可能とするべく試料ホルダは 24° 傾斜した形状 (図 2) であり、全ての測定を高感度で行うべく内部ホルダは内部ステージ (5 軸) により操作される。UPS 測定では、紫外光 ($h\nu$) を試料に照射し、放出される光電子 (e^-) を検出することで材料の被占準位の情報を得る事ができる。この情報から真空準位を基準とした HOMO 準位のエネルギー値や、材料のイオン化ポテンシャルを調べることが可能である。一方、LEIPS 測定では、低速の電子 (e^-) を試料に照射し、試料から発生した近紫外光 ($h\nu$) を検出することで材料の空準位の情報を得る事ができる。光と電子の役割を逆にすることで LUMO 準位のエネルギー値や材料の電子親和力を調べることが可能である²⁾。本発表では UPS/LEIPS を用いて有機 EL 材料である C60 薄膜のエネルギーバンド構造の評価を紹介する予定である。



図 2 24° LEIPS 用試料ホルダ

reference

1) H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. (2012) 539-540, 180

2) 寺島雅弘他, Journal of Surface Analysis, Vol. 27 No.1 (2020) 34 - 44

謝辞

本発表における測定試料、測定方法、解析についてご協力いただいたアルバック・ファイ株式会社 寺島雅弘様に深く感謝いたします。