

(様式第5号)

価電子帯 XPS を利用した有機半導体のバンド構造解析 Band Structure of Organic Semiconductors Investigated by Valence Band XPS

菊間淳、夏目穰、室麻衣子
J. Kikuma, Y. Natsume, M. Muro

旭化成株式会社 基盤技術研究所
Analysis and Simulation Center, Asahi-KASEI Corporation

1. 概要

ペンタセン系有機半導体の価電子帯 XPS 測定を行い、第一原理計算との比較を行った。スピコート膜の試料においては、複雑なスペクトル形状を第一原理計算によりきわめてよく再現することができた。実験と計算の組合せにより、今後、劣化や変性についても、モデルに基づく計算との比較で詳細な解釈が可能となる見通しを得た。

Valence band structure of pentacene and related materials were investigated by soft x-ray photoelectron spectroscopy using x-ray energies below 150 eV. High quality spectral data were obtained, especially for spin-coated samples, due to large photoionization cross-sections for low energy x-rays. Calculated spectra, obtained by first-principles calculation, showed excellent agreement with the experimental spectra, indicating that the valence band XPS, combined with first-principles calculation will be a useful tool for detailed chemical state analysis.

2. 背景と目的

価電子帯 XPS スペクトルは、化学状態の情報を豊富に含むと考えられているにもかかわらず、その解釈の困難さから、十分に活用されているとは言えない。我々は価電子帯 XPS スペクトルを第一原理計算に基づくバンド構造と比較することにより、化学状態に関する情報を得ようと検討を行っている。XPS の光源として 100eV 程度の超軟 X 線を用いることにより、光イオン化断面積が向上して良質な価電子帯光電子スペクトルを得ることが期待される。今回、トライアル実験として、ペンタセン系有機半導体材料を試料として、第一原理計算による価電子帯 XPS の解釈を試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

【試料】表1に測定試料の一覧を示す。

表1. 測定試料一覧			
物質名	性状	供給元	備考
ペンタセン	粉末	東京化成	In板に固定
TIPSペンタセン	粉末	東京化成	In板に固定
	スピコート膜		溶液からSi基板上にスピコート

(※TIPSペンタセン: 6,13-ビス(トリイソプロピルシリルエチニル)ペンタセン)

【実験方法】

上記試料について、結合エネルギー35~0eVの範囲で価電子帯のXPSスペクトルの測定を行った。入射X線エネルギーを400eV、150eV、70eVとし、X線エネルギーによるスペクトル形状の変化を調べた。ただし、400eVでは光電子の強度が弱く、良好なスペクトルは得られなかった。また、全電子収量法による各試料のC-K殻吸収端におけるNEXAFS測定も実施した。

第一原理計算は、CASTEPソフトウェアを用い、結晶構造最適化を行った後、基底状態の状態密度の計算を行った。

4. 実験結果と考察

図1に TIPS-ペンタセンのスピコート膜の価電子帯 XPS スペクトルを示す (赤線)。X 線エネルギー150eV、70eV でのデータとともに、ラボ装置で Al K α 線源で取得したデータも合わせて示した。X 線エネルギーが低くなると、結合エネルギー10eV 以下の領域の相対強度が上昇した。これは、この領域における C 2p 軌道の寄与が大きく、光イオン化断面積のエネルギー依存性が反映されているものと考えられる。

図1には、各エネルギーにおける光イオン化断面積を考慮した計算結果も合わせて示した (青線)。

計算結果は、エネルギー軸に一定の補正をかける必要があるものの、ピークの相対位置や強度は実験スペクトルをきわめてよく再現している。X 線エネルギーによるスペクトル形状の変化も、光イオン化断面積のエネルギー依存性で概ね説明できる。

粉末試料においては、帯電のため実験スペクトルのエネルギー分解能が劣るものの、全体的なスペクトル形状は計算結果と一致した。

今回、これらの系について、価電子帯スペクトルを計算で解釈することの妥当性が示されたといえる。今後、これらの試料に様々な処理を加えた際の構造変化を、モデルに基づく計算結果を比較することによって明らかにできるものと考えている。

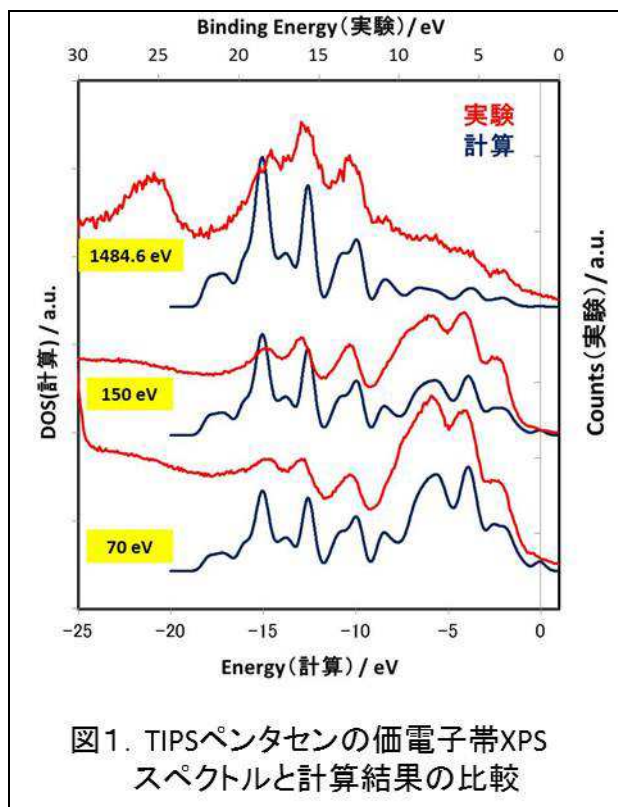


図1. TIPSペンタセンの価電子帯XPSスペクトルと計算結果の比較

5. 今後の課題

今回は、試薬として入手できる既知の標準物質について検討を行い、第一原理計算による解釈が適用可能であるという見通しを得た。今後、NEXAFS スペクトルについても第一原理計算による詳細な解釈を行い、非占有バンド構造についても明らかにしていく。

さらに、これらの試料をさまざまな条件で劣化させたものについて同様の測定を行い、劣化モデルに基づく計算結果との比較を行うことにより、劣化メカニズムを明らかにしていきたい。

6. 参考文献

L. Daheron, H. Martinez, R. Dedryvere, I. Baraille, M. Menetrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, *J.Phys. Chem. C*,113, 5843-5852 (2009).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

Y. Natsume, *Phy. Status Solidi A*, 205, 2958-2965 (2008).

Y. Natsume, T. Kohno, T. Minakata, T. Konishi, E. M. Gullikson, Y. Muramatsu, *J. Phys. Chem. A*, 116, 1527-1531 (2012).

8. キーワード

有機半導体、価電子帯、XPS

9. 研究成果公開について

トライアルユースのため、該当なし。