

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 10 日現在

機関番号：34419

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656037

研究課題名(和文) 金属修飾有機薄膜表面における近紫外光誘起電子放出現象のフォトカソードへの応用

研究課題名(英文) Application for the photocathode of the photoelectric emission from metal-deposited-organic surface

研究代表者

田中 仙君 (TANAKA, Senku)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：20397855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機半導体薄膜の一種である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)上にごく薄い銀を蒸着することで、非常に低いエネルギーの光で電子放出が起こる現象についてその詳細を調べた。ZnPc上に銀を蒸着すると、銀/ZnPc界面に電気二重層が形成され、見かけの仕事関数が低下することがわかった。また、銀がナノメートルサイズの微粒子として存在していて、これらの表面で発生している表面プラズモンが電子放出を手助けしているのではないかということも示唆された。

研究成果の概要(英文)：Photoelectric emission from organic and metal thin films is generally observed with irradiation of photon energy larger than 4 eV. In this research, however, we report photoelectric emission from Ag on a zinc-phthalocyanine (ZnPc) layer at a photon energy of 3.4 eV. The threshold energy for this photoelectric emission is much smaller than the work function of Ag estimated by conventional photoelectron spectroscopy. The photoelectric emission by low-energy photons is significant for Ag thicknesses of less than 1 nm. Photoelectron spectroscopy and morphological study of the Ag/ZnPc suggest that the anomalous photoelectric emission from the Ag surface is caused by a vacuum level shift at the Ag/ZnPc interface and by surface plasmons of the Ag nanoparticles.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理 工学基礎・応用物性 結晶工学

キーワード：有機/金属界面 光電効果 フォトカソード

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体表面と金属や酸化物との接合面における性質は、有機エレクトロニクスデバイスにおける有機/電極界面における様々な現象を理解する上で多くの示唆を含む。我々は、有機薄膜と電極界面の挿入層効果について、太陽電池を中心としたデバイス特性への影響について研究をおこなってきた。これに関連して、有機/金属界面電子構造への光照射の影響に関する実験において、光電子放出に関する興味深い現象を見出した。それは、4eV 以下の光照射によって、有機/金属界面から光電子放出が起こるといった現象である。具体的には、微量の銀を亜鉛フタロシアニン (ZnPc) 薄膜上に堆積させた表面に 3.5eV 程度の光を照射することで、光電効果による電子放出が観測された。通常、銀や ZnPc 自体の仕事関数は 4eV 以上であり、単純な光電効果の閾値を考えると 3.5eV の光照射では光電効果による電子放出が見られないはずであった。この現象についての類似の報告はほとんどなく、また電子源への応用についての検討もなされていなかった。

## 2. 研究の目的

上記背景のもと、低エネルギー光照射下での電子放出現象の原因を解明することを目的とした。また、この現象を利用することで、有機薄膜を基板とする新しいフォトカソード (光電効果を利用した電子源) の開発という応用上の観点からも研究を行った。

## 3. 研究の方法

有機薄膜表面の金属修飾によって発現する 3.5eV 以下の近紫外光励起による光電子放出現象の包括的な理解のため、まず微量の銀蒸着による ZnPc 表面について焦点を絞り実験を行った。電子放出能についての直接的な測定として、銀の蒸着量、基板となる分子薄膜の条件を変化させ、各条件下での光電子放出効率の励起光波長依存性の測定を行った。また、各条件で作製した試料について、原子間力顕微鏡、透過型電子顕微鏡、X 線回折などを用いて表面形状の観測を行い、電子放出能との相関を調べた。これらの実験結果を考察することで、ZnPc/Ag 試料における光電子放出現象の発現機構についての知識を蓄積した。続いて、蒸着金属、および基板となる有機半導体の種類を変化させた実験を行い、有機薄膜表面からの光電子放出についてのより普遍的な理解を深め、フォトカソードとしての応用可能性を探った。

## 4. 研究成果

まず、ZnPc 上へ銀を蒸着した場合に電子構造としてどのような変化が起こるのかを放射光を用いた光電子分子分光法によって

観測した。一例として、図 1 に、ZnPc 薄膜 (膜厚 20 nm) 上に銀を 0.05 nm および 0.2 nm 蒸着した場合の光電子スペクトルを示す。

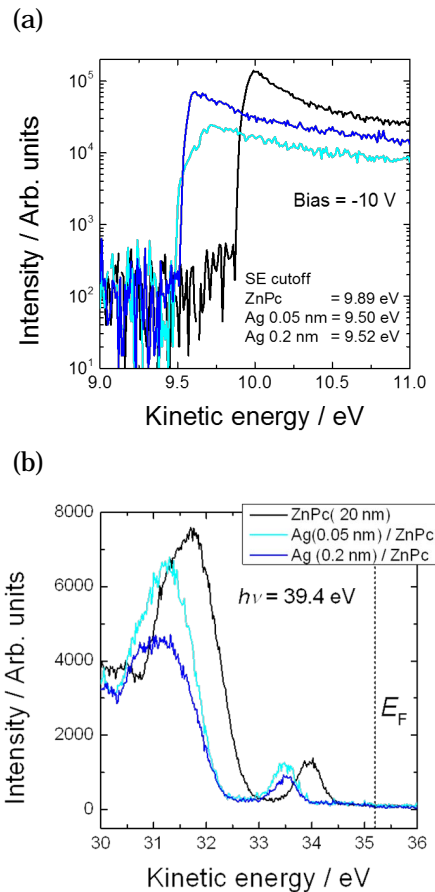


図 1 ZnPc 薄膜 (膜厚 20nm) 上に銀を蒸着した場合の光電子スペクトルの変化 (a) 二次電子の立ち上がり近傍。試料には -10V のバイアスが印加してある。(b) フェルミ準位近傍。バイアスは印加していない。

図 1(a) は二次電子の立ち上がりであり、試料表面の真空準位の変化に対応する。二次電子の測定時には、試料に -10V の電圧を印可している。図 1(b) はフェルミ準位近傍の光電子スペクトルであり、34 eV 付近に見られるピークが ZnPc の最高被占軌道 (HOMO) である。銀を蒸着すると、35.3 eV 付近にフェルミ準位が現れる。銀蒸着によるスペクトル変化、特に、二次電子の立ち上がり注目すると、銀を 0.05 nm 蒸着することで、低運動エネルギー側に約 0.4 eV シフトしている。その後、銀の膜厚が増加するにつれて徐々に高運動エネルギー側にシフトしていった。HOMO のピークについても同様の傾向が見られた。この他にも、銀の膜厚を変えて同様の光電子分光測定を行ったが、いずれの場合にも銀蒸着による二次電子および HOMO ピークのシフトが観測された。この様な有機/金属界面でのエネルギー準位のシフトはこれまでも多くの研究がなされている。[例えば H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K.

Seki, Adv. Mater., 11 (1999) 605-625.] 本構造でも ZnPc と銀の間で弱い相互作用が起こり、表面側をプラス、バルク側をマイナスとした界面電気双極子が形成されていると考えている。この界面電気双極子の影響は銀の膜厚が増加するにつれて小さくなる。このことは、二次電子の立ち上がりや HOMO のピークが膜厚増加とともに高運動エネルギー側へシフトしている様子からわかる。また、この銀蒸着による電子構造変化と光電効果による電子放出との相関について調べるため、光電子放出強度の銀膜厚依存性を測定した。その結果、光電子放出量は銀膜厚が 0.5 nm 程度で最大となりその後膜厚が増えると急速に小さくなることがわかった。二次電子の立ち上がりの低運動エネルギー側へのシフト量も、銀の膜厚が 0.5 nm 程度のときに最大となり、その後膜厚が増えるに従って小さくなったこと、また、二次電子の立ち上がりは試料表面の真空準位のエネルギー位置に対応することから、微量の銀が ZnPc 表面に存在することで、試料表面の真空準位を引き下げる方向に界面電気双極子が形成され、試料内部の電子が真空中に飛び出しやすくなった可能性が高いと考えられる。銀の膜厚が増えると、試料表面に対する界面電気双極子の影響が小さくなり、真空準位の低下が小さくなるため、実効的なエネルギー障壁が高くなり、低速の光電子放出が抑制されたと考えている。

次に、光電子放出が生じるエネルギー閾値を調べた。図 2 には、電子放出の照射光波長依存性の測定例を示す。照射光には波長可変レーザーを用いた。試料は 0.2 nm の Ag を ZnPc 薄膜上に蒸着したものである。電子放出は 375 nm よりも短波長の光で起こったことがわかる。レーザー光の半値幅が 10 nm 程度であることから、閾値は 370 nm 程度であると見積もることが出来る。また、ZnPc 薄膜の Q バンドにおける光吸収領域の光照射では、電子放出は起こらなかった。以上のことから、光電効果による電子放出は主に銀の光吸収によって励起された電子が真空中に放出されることで起こっていると考えている。

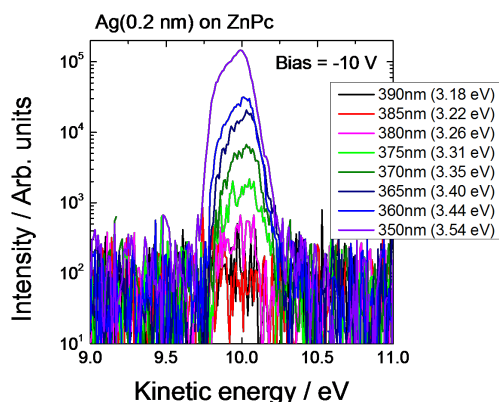


図 2 光電子放出の励起波長依存性

ここで示した実験結果のほか、銀の代わりにインジウムを用いて同様の実験を行った。インジウムは銀と同程度の低い仕事関数を持つ金属であるが、低エネルギー光照射による電子放出現象は見られなかった。また、基板に ZnPc 以外の有機薄膜を用いた場合についても測定を行った。フラーレンを基板とした場合には、同程度の銀蒸着を行っても電子放出現象は起こらなかった。一方で、導電性高分子の一種である poly(3-hexylthiophene) を用いた場合には、電子放出が観測された。これらの実験を通じて、本現象が Ag/ZnPc 界面に特有な現象ではないが、いくつかの条件を満たす場合に発現する現象であることがわかってきた。

その条件とは、一つは銀/有機層界面における真空準位のシフトである。図 1 に示したように、微量の銀を蒸着することで、見かけ上の仕事関数が減少する。この仕事関数の現象が観測される場合、低エネルギー光照射による電子放出が観測される場合が多い。しかし、一般的な光電子分光法による仕事関数の見積もりでは、図 2 で示したような 3.4eV 程度まで仕事関数が低下することはなかった。すなわち、界面でのエネルギー準位のシフトのみでは本現象を説明できない。低エネルギー光照射による電子放出現象を発現させる他の条件として、2 光子励起、励起子融合、銀の表面プラズモン共鳴による電場増強効果などが考えられた。しかし、二光子光電子や励起子融合の可能性は、本実験条件では除外できると考えている。まず、2 光子励起による放出については、一般的に 2 光子吸収が起こる光密度に比べると、本実験で使用した光源による光照射密度は、レーザーの場合にも、白色光源の場合にも十分に低かった。また、2 光子吸収による光電子放出の場合、光強度の二乗に比例して光電子数が増加するが、本現象の光電子放出量の光強度依存性は単純な比例関係となった。さらに、2 光子吸収の場合、光電子スペクトルのエネルギー幅がより高運動エネルギー側まで裾を引く形になるはずである。これに対して、図 2 で見られるように、光電子スペクトルピークの半値幅は、0.3eV 程度である。また、励起子融合についても、基本的には 2 光子吸収と同様に、光強度の 2 乗に比例した量の光電子放出が起こるはずであり、本実験結果を説明できないことがわかった。銀の表面プラズモン共鳴による電場増強効果は、有機薄膜太陽電池の高効率化などにも適用されており、本現象にも関連があると考えられた。そこで、原子間力顕微鏡および透過型電子顕微鏡などを用いて、表面に存在する銀の形状について観測した。その結果、銀粒子が数ナノメートル程度の大きさで ZnPc 薄膜状に分布していることが分かった。表面プラズモン共鳴の場合、特定のエネルギーで強く共鳴が起こるはずである。例えば、6~30 nm 程度の粒径をもつ銀クラスター粒子の場合、プラズモン共鳴に

よる強い光吸収は 3.4~3.7 eV 程度の光で起こることが知られている。本現象の条件で同様のプラズモン共鳴が生じているのかという点に関しては検証できていないが、特定の光照射下のみで実効的な仕事関数が低くなっているという本現象と何らかのかかわりがあるのではないかと考えている。銀の分散状態と電子放出量との相関についてはまだ不明な点も多く、現在さらに詳細な検討を行っている。

最後に、本現象が有機デバイスの電極界面における電荷移動へ及ぼす影響について考察する。これまでに多くの有機/金属界面での真空準位シフトが報告されてきたが、本報告で示したような、近紫外光による光電効果についてはほとんど検討されていない。しかし、有機太陽電池のように、光照射下で使用されるデバイスでは、有機/金属界面において、影響しないと考えていたエネルギーの低い光による内部光電効果が起こっている可能性がある。これは、本来の有機/有機界面での光電流以外の意図しない電流となっている可能性もある。また、銀ナノ粒子が存在することでプラズモン共鳴が起こり、プラズモン共鳴が電子放出を手助けしている可能性も示唆された。プラズモン励起と電子放出現象との相関については不明な部分も多いが、銀粒子の大きさや分散構造を制御することでより低エネルギー光での電子放出を引き起こすことも可能ではないかと考えられる。

本研究の所期の目的では、有機/金属界面での電子放出そのものを利用した近紫外光で動作するフォトダイオードやフォトカソードについても実証する予定であったが、期間中に研究代表者の異動があり、残念ながら実施までには至らなかった。しかし、本研究を通じて得られた知識をもとに今後も関連研究を継続予定であり、萌芽研究としての本研究成果の役割は概ね満足のいくものであった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

Senku Tanaka, Tomohiro Otani, Ken Fukuzawa, Koji Ogawa, Junpei Azuma, Isamu Yamamoto, Kazutoshi Takahashi, Masao Kamada, and Ichiro Hiromitsu, Anomalous photoelectric emission from Ag on zinc-phthalocyanine film, Applied Physics Letters, 査読有、(2014) *in press*.  
DOI: 10.1063/1.4876956

田中仙君、大谷知宏、廣光一郎、光電子分光法を用いた有機/金属界面における電子放出現象に関する研究、電子情報通信学会 技術研究報告、査読無、113 巻、

243 (OME2013 51-67) 号、pp. 59-62.  
S. Tanaka, K. Fukuzawa, T. Otani, and I. Hiromitsu, Photoelectric Emission from Ag/zinc-phthalocyanine Surfaec Under Near-UV Light Irradiation, UVSOR Activity Report 2012, 査読無、(2012) 144.

[https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/page\\_04.html](https://www.uvsor.ims.ac.jp/eng/activity/page_04.html)

田中仙君、廣光一郎、有機/有機界面での光起電力による光電子スペクトルのシフト、応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌、査読無、23 (2012) 87-90.

[学会発表](計 4 件)

田中仙君 他、光電子分光法を用いた有機/金属界面における電子放出現象に関する研究、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会 (OME)、2013 年 10 月 11 日、阪大中之島センター

Senku Tanaka et al., Photoelectron emission from organic thin films with silver deposition under near-UV light irradiation, Seventh International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2013 年 3 月 19 日、Fukuoka International Congress Center  
大谷知宏 他、微量の金属を蒸着した有機薄膜からの近紫外光照射による光電子放出、第 60 回応用物理学関係連合講演会、2013 年 3 月 11 日、神奈川工科大

田中仙君、光照射下の有機薄膜の光電子分光、UVSOR 研究会「UVSOR 有機固体専用ラインの今後の展開」、2012 年 9 月 25 日、分子科学研究所

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 仙君 (TANAKA, Senku)  
近畿大学・理工学部・講師  
研究者番号：20397855

(2) 連携研究者

林 泰輔 (HAYASHI, Taisuke)  
島根大学・総合科学研究支援センター・教務職員  
研究者番号：50580495