

# PYSA で測定された IP/WF データ共通化の検討

○中島 嘉之

<sup>1</sup> 理研計器（株）営業技術部

E-mail:y-nakajima@rikenkeiki.co.jp

**アブストラクト** オープンカウンターを用いた大気中光電子収量分光法（Photoemission Yield Spectroscopy in Air; PYSA）で測定された仕事関数(WF)、イオン化ポテンシャル(IP)の値を利用するために必要な、測定時の光量やグラフの縦軸（べき乗）などのメタデータ（データのデータ）について検討した。

## < 緒言 >

大気中光電子収量分光法（Photoemission Yield Spectroscopy in Air; PYSA）は分光された紫外線を物質に照射したときに放出される光電子を Open Counter[1],[2]で計数する装置である。紫外線のエネルギーと光電子計数との関係から仕事関数（Work Function; WF）やイオン化ポテンシャル（Ionization Potential; IP）を見積もることができる。この装置は、有機デバイス開発を中心に広く利用され[3]、近年では、生産工程においても普及しつつある。

生産工程では、データが拠点間で共通利用可能であること（データの共通化）が重要である。たとえば材料の受入検査では、材料メーカーとデバイスメーカーとがそれぞれ異なる場所・装置で測定した同一試料のデータを比較する。しかし、WF や IP は、元データ（光電子数）から見積もられたデータであり、見積方法や条件が異なると、元データが同じでも結果は異なる。

そこで、紫外線のエネルギーと放出光電子数との関係から、WF や IP を見積もる際の条件データ（メタデータ）について検討した。

## < 実験 >

PYSA 装置には理研計器製 AC-2 を用いた。図 1 に装置の構成図をしめす。

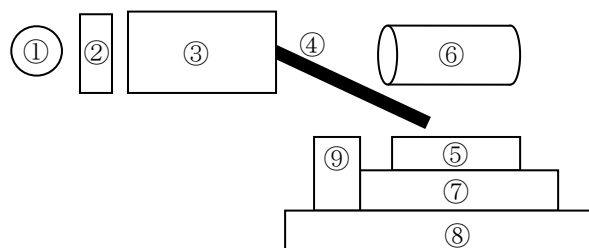


図1．AC-2の装置構成

①D2ランプ ②絞り ③分光器 ④光ファイバー ⑤試料  
⑥Open Counter ⑦試料台 ⑧可動台 ⑨フォトダイオード

D<sub>2</sub> ランプより放射した白色紫外線を、絞りを通して分光器へと入射・単色化し光ファイバーを通して、試料台の上に置かれた試料の表面へ照射した。照射紫外線のフォトンエネルギー(hv)を変えて、試料表面より放出される光電子を Open Counter で計数した。照射紫外線の光量（1秒間に照射されるフォトン数; Nph）は、フォトダイオードで測定した。この Nph は、hvにより異なり、hvの増加と共に Nph も増加するが、5.9eV 付近をピークとして減少に転じる。このため、1フォトンあたりの光電子放出数（量子収率）は変わらないと仮定して補正を行い、光電子収量とした。具体的には、1秒間に計数した光電子数（計数率）を Nph で割り、hvが 5.9eV の時の Nph をかけた値を、hv毎に算出し光電子収量とした。

測定値より、横軸を照射光エネルギーhv、縦軸を光電子収量のn乗とした図（光電子放出特性）を作成し、光電子放出のしきい値エネルギーから WF または IP を求めた。

## < 結果・考察 >

図2に金の圧延板の光電子放出特性を示す。

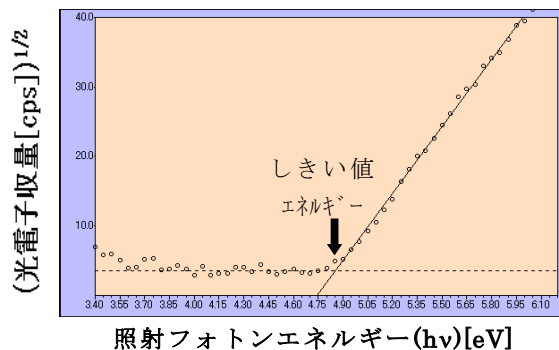


図2．金の圧延板の光電子放出特性（n=1/2）

試料が金属の場合は、縦軸を光電子収量の平方根（n=1/2）、シリコンなど間接遷移の半導体

の場合は縦軸を光電子計数率の立方根( $n=1/3$ )にするとグラフは直線となる[4],[5]。

試料がそれ以外の物質である場合、金属や半導体のような便利な理論は今のところ無さそうである。このためか、有機材料の場合も、縦軸のべき数  $n$  は金属や半導体と同様に平方根や立方根を使っている論文が多い。

例えば、 $\text{Zn}^{\text{II}}$ -TTP は、 $n=1/2$  できれいに直線に乗り、しきい値も求めやすい[6]。このような有機材料は多く見受けられる。

しかし、 $\text{Alq}_3$  のように、 $n=1/2$  では直線に乗らないものもある。そのような時、測定者による差は顕著になる。図 4 に  $\text{Alq}_3$  の光電子放出特性を示す。測定者には、光電子放出が始まる

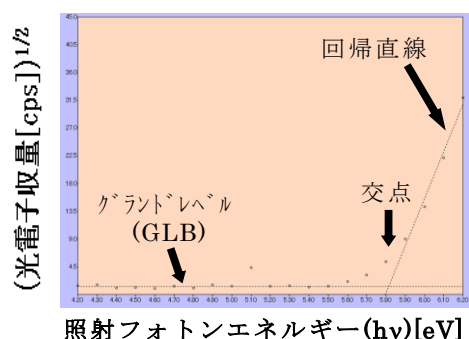


図 4.  $\text{Alq}_3$  薄膜の光電子放出特性 ( $n=1/2$ )

$h\nu$  が  $5.5\text{eV}$  より大きいことはすぐに分かるので、それ以上の領域のデータを用いて最小二乗法で回帰直線を引き、バックグラウンドレベル (BGL) との交点から IP を求める。図 4 では、 $5.9\sim 6.2\text{eV}$  の 4 点のデータを用いた回帰直線から、 $5.81\text{eV}$  を得ている。しかし、裾の 4 点 ( $5.6\sim 5.9\text{eV}$ ) を用いると IP として得られる値はもっと小さい値となる。この様に、測定点が直線に乗らない場合は、回帰直線の範囲が異なると異なる IP が得られる。

べき数  $n$  を  $1/3$  にすると、一見、直線性が良くなったように見える。(図 5)。しかし、 $5.9\sim 6.2\text{eV}$  の 4 点を用いた回帰直線と裾の 4 点 ( $5.6\sim 5.9\text{eV}$ ) を用いた場合とでは異なる IP が導かれる。また、 $n=1/2$  の時と同じ範囲で求めた IP は、 $5.74\text{eV}$  であり、べき数が異なると異なった IP が導かれる。

べき数が  $1/2$  から  $1/3$  になると BGL が高くなるなることがわかる。BGL は、IP より小さい  $h\nu$  領域 (図 4, 図 5 では  $5.5\text{eV}$  以下の領域) の光電子収量の平均値である (ただし、図の  $5.1\text{eV}$  の点の様に、自然放射線などの影響による特異点は除く) BGL と回帰直線との交点を IP とす

る方法の他、BGL を測定値から差し引いてプロットし直し、X 軸との交点から IP を求める方法もあり両者で IP として得られる値は異なる。

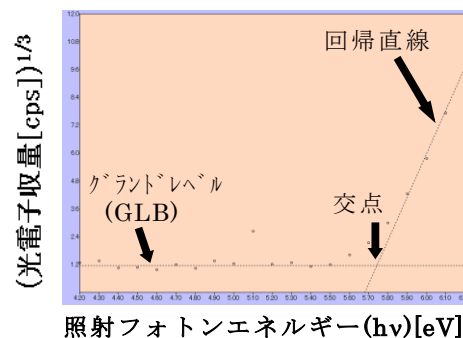


図 5.  $\text{Alq}_3$  薄膜の光電子放出特性 ( $n=1/3$ )

なお、照射光量が大いになると BGL は高くなる。これは、照射光に混入する迷光 (白色光) の高エネルギー成分により放出する光電子が BGL 含まれるためと考えられる。BGL が高いと BGL の取り扱いによる IP の差も大きくなる。

以上より、PYSA を用いて測定した、照射光エネルギー ( $h\nu$ ) と光電子の計数率との関係から求めた WF や IP を異なる拠点間でも共通化されたデータとして使用するためには、WF または IP と共に、元データ (光電子計数率と  $h\nu$ )、および、WF または IP 値の決定に影響を与えると考えられる、以下の a)~d) の情報をメタデータとして拠点間で共有する必要がある。

- a) 光電子収量のべき数
- b) 回帰直線作成に使用するエネルギーの範囲
- c) バックグラウンドレベル (処理方法)
- d) 照射光量

## 文 献

- [1] H. Kirihaata, and M. Uda, Rev. Sci. Instr. **52**, 68, (1981).
- [2] M. Uda, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 284 (1985).
- [3] 山下大輔, 石崎温史, 表面科学, **66**, 333 (2017).
- [4] R. H. Fowler, Phys. Rev. **38**, 45 (1931).
- [5] E. O. Kane, Phys. Rev. **127**, 131 (1962).
- [6] Y. Nakajima, M. Hoshino, D. Yamashita, and M. Uda, Adv. Quantum Chem., **42**, 399 (2003).