

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2015

課題番号：24655012

研究課題名(和文)有機半導体に分散した半導体ナノ粒子の電子準位決定法の開発

研究課題名(英文) Determining the energy levels in a semiconductor nanoparticle dispersed in organic semiconductors

研究代表者

吉田 弘幸 (Yoshida, Hiroyuki)

千葉大学・融合科学研究科(研究院)・教授

研究者番号：00283664

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：半導体ナノ粒子は、特異な光学的・電子的性質をもつことから、オプトエレクトロニクスへの応用が期待される。そのためには、正確な電子準位の測定が不可欠である。本研究では、検出深さが大きく、試料帯電に強い光電子収量分光法に注目した。装置の設計・製作を行い、保護基オレイルアミンとするCdSナノ粒子の薄膜について適用した。その結果、通常の光電子分光法では測定困難であったイオン化エネルギーが再現性良く測定できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Determining the energy levels of semiconductor nanoparticle is important to its application to optoelectronic devices. However, nanoparticle is usually coated with thick organic layer leading to difficulty to apply ultraviolet photoemission spectroscopy due to accumulation of charges in the nanoparticle and the limited probing depth. In this work, we demonstrated that photoemission yield spectroscopy, which has a larger probing depth and is little affected by charging of the sample, is a suitable tool to examine the energy levels of nanoparticles with an insulating organic layer.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノ粒子 光電子収量分光法 電子準位

1. 研究開始当初の背景

無機半導体ナノ粒子(量子ドット)は、高い発光効率を示し、粒子サイズにより吸収・発光波長を制御できる。1990年代に化学的に安定でサイズの揃ったナノ粒子が容易に大量合成できるようになり、近年、プラズモニクスの研究やバイオ標識として実用化など、光との相互作用が注目されている。

ナノ粒子のエレクトロニクスへの応用を考えた場合、電子準位を決定することは重要である。電子準位を測定するには、光電子分光法が一般的な実験手法である。実際に、これまでに無機半導体表面上に吸着した CdSe ナノ粒子の光電子分光測定[Carlson et al., J. Phys. Chem. C 112(2008) 8419]などが報告されている。しかし、ナノ粒子からの微弱な信号が識別困難であった。

光電子分光法では、エネルギーのそろった真空紫外光を試料に照射し、光電効果により放出される光電子の運動エネルギーを検出する。この光電子分光法でナノ粒子を測定する際に考えられる理由は次の通りである。

- (1) 光電子分光は表面敏感であり、検出深さは電子の平均自由行程により制限されていて、数ナノメートル以下である。一方、ナノ粒子が保護基で覆われているため、保護基からの信号が強くなり、ナノ粒子からの信号は極めて弱く観測しにくい可能性がある。
- (2) 光電子分光の過程で、電子を放出した後には正の電荷が試料に残る。通常は、基板に速やかに電荷が逃げるが、ナノ粒子の保護基が絶縁体であるため、正電荷がナノ粒子に残るとい、いわゆる試料帯電が起こりやすい。このような試料帯電は、光電子の運動エネルギーに影響を与え、スペクトル測定を妨害する。

これらのことから、光電子分光法によるナノ粒子の電子準位測定は困難であると考えられる。

2. 研究の目的

このような困難を克服するため、本研究では、光電子収量分光法に注目した。光電子収量分光法では、光電子分光と同様に光電効果を用いてイオン化エネルギーを測定する。その際に、照射する光のエネルギーの関数として光電子の収量を観測するため、以下のような特徴を持つ

- (1) エネルギーがほぼゼロの電子を検出することから、検出深さが大きい[Monjushiro, Watanabe, Anal. Sci. 11(1995) 797]。このため、厚い保護膜に覆われたナノ粒子でも測定が可能と予想される。
- (2) 試料から放出される全電子の収量を測定するため、試料帯電の影響を受けにくい[Nakayama et al., Appl. Phys. Lett. 92(2008) 153306]。

このような光電子収量法を基礎として、さらにナノ粒子からの信号を周囲の有機半導体や保護基からの信号と区別することが出来れば、ナノ粒子の電子準位決定が可能になる。このようにして、厚い有機保護膜に覆われたナノ粒子でも、再現性良く信頼できるイオン化エネルギーを決定できる実験手法を確立するのが本研究の目的である。

3. 研究の方法

本研究では、以下のように2段階で研究を進めた。

- (1) ナノ粒子の測定に適した光電子収量分光装置を開発する。
- (2) 半導体ナノ粒子の薄膜を調製し、イオン化エネルギーを測定する。光電子分光法や逆光電子分光法、紫外可視分光法など、他の研究手法で得られた結果を比較検討する。

4. 研究成果

(1)光電子収量分光装置の設計・製作を行った。重水素ランプで発生した真空紫外光を回折格子で単色化し、試料表面に集光する(図1)。試料表面から放出された電子の収量を光の波長の関数として光電流を測定する。真空紫外光は大気中の酸素によって吸収されるため、分光器と集光装置内部は窒素置換、試料槽は高真空に排気できるように設計した。真空紫外光の強度は、サリチル酸ナトリウム膜を用いて可視光に変換して定量的に確認できるようにした。このようにして、400 - 120 nm の波長領域で減衰なく試料に照射できる紫外光源を開発した。

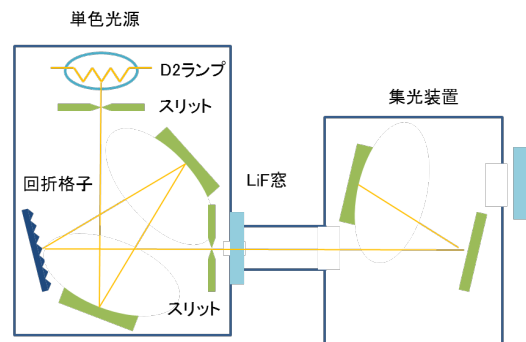


図 1: 作製した光電子収量分光装置の紫外光源部分の概略。

一方、試料測定のための真空槽は、試料表面の汚染を防ぐためオイルフリーの高真空にした。さらに、試料の移送機構、電極などを製作し取り付けた。信号強度を増やし、測定に耐える信号ノイズ比を得られるように

装置を調整した。

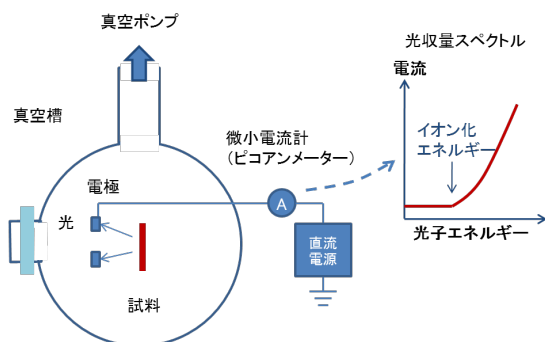


図 2：光電子収量分光装置の測定系部分の概略。

(2) CdS ナノ粒子(直径 0.31 nm、保護基はオレイルアミン)を FTO 基板上にドロップコート法、ディップコート法により製膜した。本試料は、RMIT 大学の橋本教授らのグループにより提供を受けた。

これについて、光電子収量分光法によりイオン化エネルギーを測定した。また比較のため、紫外光電子分光法、低エネルギー逆光電子分光法により、それぞれイオン化エネルギーと電子親和力を測定した。

(3) 光電子収量分光法による測定では、ディップコート法とドロップコート法による薄膜のどちらについても、イオン化エネルギーが 4.1 eV と求まった。紫外光電子分光法で照射光強度とエネルギーを小さくして試料帯電の影響を減らしていくと、イオン化エネルギーが 3.8-3.9 eV に収束することがわかった。

一方、低エネルギー逆光電子分光法では、ディップコート法で作製した膜では試料帯電がひどく信頼できる測定ができなかった。ドロップコート法で作製した薄膜から見積もった電子親和力は約 1.5 eV であった。紫外可視分光から求めたエネルギーギャップ 3 eV を用いてイオン化エネルギーを見積ると 4.5 eV 程度となる。

低エネルギー逆光電子分光法では、試料電流が 100 nA 以上であり、光電子分光法に比べてはるかに帯電の影響を受けやすい。そのため、膜厚の厚いディップコート法による膜の測定ができなかったと考えられる。より薄いドロップコート法による膜についても、測定値が 0.5 eV も異なるものとなった。これに対して、光電子収量分光法では、どちらの膜についても測定が可能であり、試料帯電に対して強いことがわかる。また、これらのデータを総合的に判断して、光電子収量分光法により求めたイオン化エネルギーは、妥当で信頼できる値と考えられる。

(4) 一方、試料の仕事関数についても検討した。紫外光電子法の測定時に二次電子のカットオフから求めると 4.0 eV、これに対し低エネルギー逆光電子分光測定時に同条件で、子線透過法で求めると 4.6 eV と両者に大きな違いが観測された。このことは試料帯電の影響が大きいことを示している。現在、試料帯電の影響を受けにくいケルビンプローブ方式での仕事関数測定を試みている。

(5) 今後、同じ保護基をもつ CdS 以外のナノ粒子について測定することで、ナノ粒子の測定が正しく行われていることを確認していく。また、より試料帯電に影響されにくい分子長の短い保護基を用いたナノ粒子についても同様の検討を行う予定である。

以上のように、光電子収量分光法では、試料帯電の影響や保護基の影響が少なく、イオン化エネルギーが正しく求められることが明らかになってきた。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 弘幸 (YOSHIDA, Hiroyuki)
千葉大学・大学院融合科学研究科・教授
研究者番号：00283664

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：