

九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書 (PF 協力利用)

課題番号 : 1105042PF

PF 受理番号 : 2011G161

(様式第 2 号)

実施課題名 高効率な有機薄膜太陽電池の界面設

計に向けた有機単結晶上へテロ界面の電子物性評価

English Electronic structures of novel hetero-interfaces formed on organic single crystals toward realization of high efficiency organic photovoltaics

著者氏名 中山 泰生

English Yasuo Nakayama

著者所属 千葉大学先進科学センター

English Center for Frontier Science, Chiba University

1. 概要

有機エレクトロニクス素子内の有機-金属あるいは有機-有機ヘテロ界面の電子構造を明らかにするために、有機半導体単結晶表面上に金属あるいは異種有機材料を堆積させた「シャープな」ヘテロ界面を作製し、角度分解光電子分光法による界面電子構造評価を試みた。その結果、有機単結晶-金属界面において、有機単結晶を隔てて熱平衡が破れ、被覆層のフェルミエネルギーが基板のそれとは異なることを実証した。

(English)

For the sake of elucidating the electronic structures of metal/organic and organic/organic hetero interfaces in organic electronic devices, we carried out angle-resolved photoelectron spectroscopy studies on “sharp” hetero-interfaces formed on organic single crystal surfaces. The Fermi-level position of the metal overlayer was observed to be different from that of the substrate, which indicates violation of thermal equilibrium across the organic crystals.

2. 背景と研究目的:

有機半導体デバイスは、シリコンなど無機半導体物質を用いたエレクトロニクスデバイスと比べて、軽量・フレキシブル・製造コストの低減などの利点が期待され、従来のエレクトロニクスデバイスを補完し、より人に身近で環境に対して低負荷なエレクトロニクスの実現を可能にするものと期待されている。「地球温暖化」の抑止のために二酸化炭素(CO₂)の排出量を削減していくことが世界的に喫緊の課題と認識されるなかで、製造に要するエネルギーコストが小さい有機薄膜太陽電池(OPV)は一つの有力な解決策として近年盛んに研究されている。OPVの実用化するためには光電変換効率を現在の倍程度まで引き上げることが必要であると考えられている。光電変換効率は、OPV素子内のn型-p型有機ヘテロ界面における励起子の解離とその後の電荷輸送、有機-金属界面における電荷取り出しの効率により決まるため、これら界面における電子構造を理解することは、産業応用へ向けた高効率OPV素子を電子論的な原理に立脚して戦略的に行なっていく上で不可欠である。本研究課題は、有機半導体単結晶表面上に「逆極性」の有機半導体あるいは電極金属を堆積させた『シャープな』ヘテロ界面を作製する、という表面化学的アプローチにより、OPV素子内のモデル界面の電子構造を解明することを目的としている。

今回のビームタイムでは、

- ① ホール取り出し効率を支配するp型有機材料-アノード界面のモデルとして、典型的なp型有機材料であり、pn界面での再結合失活が少ないOPV材料としても期待されているルブレンの単結晶上に電極金属を堆積させた界面、および
- ② 有機-有機pnヘテロ界面において生じる電荷生成(電荷移動反応)のモデルとして、基底状態

における電荷移動が期待されるTCNQ単結晶上のドナー（BEDT-TTF）被覆層界面の電子構造評価を、角度分解光電子分光法(ARPES)により試みた。

3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

ルブレン（5,6,11,12-tetraphenyltetracene；図1）およびTCNQ（7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane；図1）の単結晶は、窒素気流中での昇華・再結晶（物理気相成長法；PVT）により作製し、得られた数mm四方の薄片状の結晶を導電性ペーストによりAuコートSi基板上に固定し、以下の光電子分光測定に用いる試料とした（図1）。作製した結晶試料上に、AgあるいはBEDT-TTF（bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene）をそれぞれ10 pm/sおよび2 pm/sで真空蒸着してヘテロ界面を作製した。光電子分光実験は、九州シンクロトロン光研究センター・ナノサイエンスビームライン(BL10)において角度分散型エネルギー分析器(Gammadata-Scienta社製，SES-4000)を用い、試料帯電の緩和のため、ルブレン単結晶に対しては波長405 nm、TCNQ単結晶に対しては波長375 nmの連続発振レーザー光の照射下で行なった[1,2]。まず、光エネルギー(hv)600 eVによって検出される内殻光電子ピーク強度を用いて最適な試料位置を探索した上で、 $h\nu = 40$ eVにおいて価電子バンド構造を計測し、最後に試料へ-3 Vの電圧を印加した状態での二次電子カットオフ(SECO)位置から試料の真空準位を決定した。Agを被覆したルブレン単結晶については、大気曝露に伴う電子構造変化の有無についても評価した。全ての測定は室温・超高真空中にて行なった。

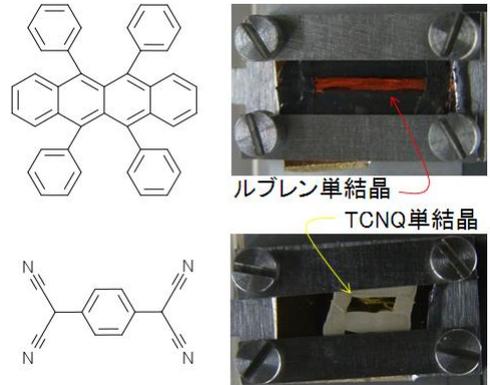


図1：ルブレン（上段）およびTCNQ（下段）の分子構造（左列）および単結晶試料の写真（右列）。

4. 実験結果と考察

① ルブレン単結晶-Ag電極モデル界面の電子構造評価
典型的なアノード材料であるAgとp型有機材料であるルブレンとのモデル界面を、ルブレン単結晶上にAgを真空蒸着することで作製し、界面電子構造を評価した。

Ag蒸着前のルブレン単結晶のARPESスペクトルを図2に示す。光電子の運動エネルギー35 eV付近にルブレンの最高占有準位(HOMO)に由来するピークが現れているが、ピーク位置は光電子の放出角に依存して0.4 eVの幅で周期的に変化しており、明確なエネルギー分散をもった「価電子バンド」が形成していることを示している。この結果は我々が既に報告している結果[1]とよく一致しており、ルブレン単結晶の電子構造を試料帯電の影響なく計測できていることを示している。

図3にAg蒸着後、および大気曝露後のルブレン単結晶の直出射(Γ 点)光電子スペクトルを示す。Ag蒸着に伴い、ルブレンのHOMOは高結合エネルギー側へシフトする。また、Ag被覆層由来のフェルミエッジは、金属基板のフェルミエッジより低結合エネルギー側に生じており、ルブレン単結晶を介して基板と被覆層との間で熱平衡が成立していないことを示唆している。OPVに限らず一般の有機エレクトロニクス素子には有機半導体上に金属電極を堆積させた構造のものが多いが、こうした界面における電極と有機材料とのエネルギー準位接続を考慮する際、実際に有機材料上に金属電極を堆積させて光電子分光による電子構造評価を行なった例はこれまで殆どなく、従来は、金属基板と上部堆積層との間でのフェルミ準位の一致が仮定され、金属表面上に有機薄膜を堆積させた界面のエネルギーオフセットは逆積層界面においても等しくなると考えられてきた。実際にはこうした描像は必ずしも成立せず、有機材料と上部電極との界面エネルギー準位障壁は実測により明らかに示している。

Ag被覆層由来のフェルミエッジ位置は時間の経過に伴って高結合エネルギー側へシフトし、最終

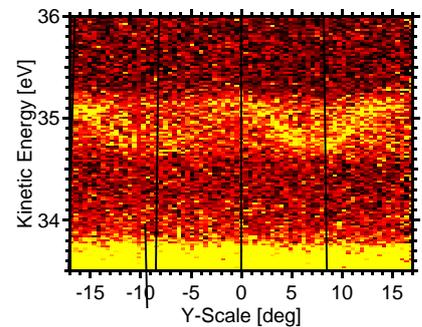


図2：ルブレン単結晶のARPESスペクトル。第1ブリュアン帯境界を黒線で示した。

的には基板のフェルミエッジ位置と一致する。この要因として、ルブレ単結晶を通じた電荷の移動が生じ、基板と被覆層とが最終的に熱平衡に到達したことが考えられる。ただし、被覆層由来のフェルミエッジ強度が減少していることから、残留ガスにより Ag 被覆層が酸化されている可能性も否定できない（実際、Ag 蒸着後 1 日を経過した試料では、O 1s のピークが明瞭に観察されている）。大気曝露後は、被覆層のフェルミエッジは明瞭には観察されず、ルブレ単結晶の HOMO とのエネルギーオフセットははっきりしないが、SECO から見積もられる真空準位は大気曝露に伴って明確に高エネルギー側へシフトする。この結果は、大気曝露に伴って Ag の仕事関数およびルブレのイオン化エネルギーが増大することを示しているが、これは我々のグループの光電子収量分光法による結果と一致している。

以上のように、本研究では、有機半導体単結晶を基板としてその上に金属を蒸着したモデル界面の電子構造を実測することで、従来法では困難であった有機材料と上部電極との界面の電子構造を見積もることに成功した。

② TCNQ 単結晶-BEDT-TTF 界面の電子構造

TCNQ は典型的なアクセプタ型有機半導体であり、良好なドナーである BEDT-TTF と電荷移動錯体を形成することがよく知られている。最近、TCNQ 単結晶とドナー分子との界面で電荷移動による電子蓄積層を発生させ、伝導特性を評価する研究例が報告された。本研究では、ドナー分子層の形成前後における TCNQ 単結晶の電子構造変化から有機-有機ヘテロ界面における電荷分離プロセスを明らかにし、「ドーピング」によって占有させた非占有軌道（伝導バンド）の電子構造を実測することを目的として研究を行なった。しかし、図 4 に示すように、ドナー分子被覆層の形成に伴う価電子バンド構造の明確な変化は観察されず、電荷移動の明確な兆候も見られなかった。

5. 今後の課題：

有機単結晶上に金属被覆層を形成した界面については、有機半導体を隔てて基板と被覆層との間の熱平衡状態が満たされず、基板とは異なった位置に被覆層由来のフェルミ準位が位置することが、本研究により明らかになった。今後、金属被覆層の種類に依存してフェルミレベル位置がどのように変化するかを調べ、また、フェルミレベル位置の時間変化をより詳細に追跡することにより、熱平衡が成立しない有機半導体基板上で金属のフェルミレベル位置がどのようなメカニズムで決まるか明らかにしていく。

有機-有機ヘテロ界面における電荷移動の検出については、現状では未だ成功していない。今後、異なるドナー/アクセプタ材料を用いて電荷移動に伴う電子構造変化が検出できる系を探索していくと共に、光電子収量分光法や走査プローブ顕微鏡など異なる研究手法も複合し、有機単結晶上の有機分子被覆層の成長様式を明らかにしていきたいと考えている。

6. 論文発表状況・特許状況

本研究に関連する結果については、下記のような国内・国際学会における発表を予定している。

1. 「ルブレ単結晶 FET のモデル界面の電子構造」

町田真一, 中山泰生, Jans Niederhausen, 金城拓海, Antje Vollmer, Norbert Koch, 石井 久夫
2011 年秋季 第 72 回 応用物理学会学術講演会 (2011 年 9 月, 山形大学)

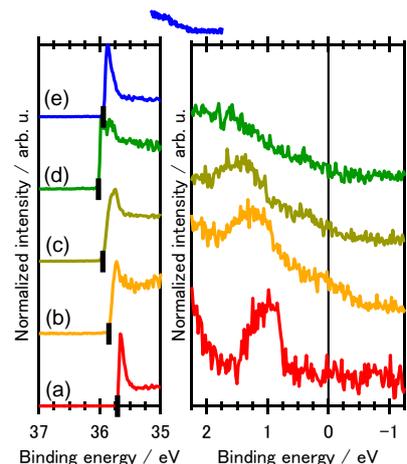


図 3 : (a)ルブレ単結晶, (b)その上に 1 nm の Ag を真空蒸着した界面 (蒸着直後), (c) (b)を計測してから 14 時間経過後, (d) 24 時間経過後, および(e)大気暴露後の SECO (左列) および価電子帯領域の直出射光電子スペクトル。

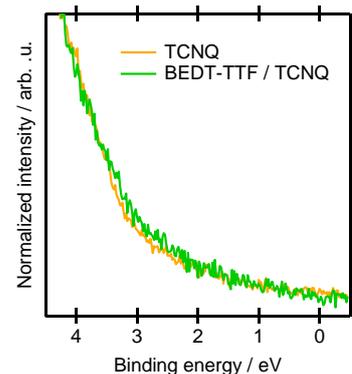


図 4 : BEDT-TTF 蒸着前後での TCNQ 単結晶の直出射光電子スペクトル。

2. “Electronic Band Structures of model interfaces on the Rubrene Single crystal”

Yasuo Nakayama, Shin-ichi Machida, Jens Niederhausen, Hiroumi Kinjo, Antje Vollmer, Norbert Koch, Hisao Ishii; The 6th edition of the international workshop on "Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces" (ESPMI-VI), Sep/2011, Karlsruhe (Germany).

残念ながら、本研究結果を原著論文あるいは特許として公表できる段階には未だ至っておらず、上述したような問題点が今後の課題として残されている。

7. 参考文献

[1] S. Machida, Y. Nakayama, et al., Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 156401.

[2] 中山泰生, 固体物理 45 (2010) 529.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

・有機半導体

分子内に π 共役系分子軌道をもち、半導体的な電気特性を示す有機材料の総称。一般に、エネルギーギャップは3 eV程度と広く、デバイス動作は電極からの注入キャリアによって支配される。本研究で用いたルブレン/TCNQは、それぞれ代表的なp型/n型有機半導体材料である。

・角度分解光電子分光法

物質に真空紫外光を照射し、放出される光電子の放出角度・エネルギーを計測し、エネルギーおよび運動量の保存則を利用して固体内部における電子の運動量・エネルギー分布を導き、物質の価電子バンド構造を明らかにする実験手法。

