

## PCBM 薄膜とその界面の電子構造

(名大院理<sup>1</sup>・名大物質国際研<sup>2</sup>) 赤池幸紀<sup>1</sup>、金井要<sup>2</sup>、大内幸雄<sup>1</sup>、関一彦<sup>1</sup>

[序] 有機デバイスの電荷注入障壁や電荷の移動度は、素子性能を支配する重要なパラメーターであり、それらは有機薄膜や電極の界面における電子構造に大きく影響される。このため、有機発光素子や有機トランジスターに関連する有機薄膜やその界面の電子構造が盛んに調べられてきた。一方、有機太陽電池に関連する研究はこれら

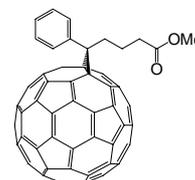


図1 PCBMの分子構造。

に比べてまだ報告例は少ない。C<sub>60</sub>の可溶性誘導体である[6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester(PCBM, 図1)はバルクヘテロ接合型有機太陽電池のn型半導体としてよく用いられているが、その電子構造はあまり調べられていない。本研究では、有機太陽電池の陰極材料であるAg基板上に作製したPCBM薄膜とその界面の電子構造を、紫外光電子分光(UPS)、X線光電子分光(XPS)および分子軌道(MO)計算で調べた。

[実験・計算] PCBMはAldrichから購入したものをそのまま用いた。超高真空下で真空蒸着で作製したAg基板上に蒸着によりPCBM薄膜を作製し、各膜厚に対してUPSスペクトルとXPSスペクトルを測定した。PCBMの膜厚は水晶発振子でモニターし、Ag 3dの強度変化を解析することで補正を行った。UPSとXPSの励起源にはHe I (21.22 eV)共鳴線および単色化したAl K $\alpha$ 線 (1486.6 eV)を用いた。UPSを用いて真空準位シフト( $\Delta$ )を二次電子の立ち上がりから測定する際には、-5 Vのバイアス電圧を基板に印加した。蒸着および測定は全て室温で行った。MO計算はGaussian03パッケージを使用して次の手順で行った; (i)基底関数に6-31Gを用いたHF計算でPCBMおよびC<sub>60</sub>の構造最適化を行った、(ii)基底関数に6-311Gを用いたB3LYP法によるMOのエネルギーを計算した。

[結果・考察] 図2にPCBMとC<sub>60</sub>の計算から得られた状態密度(DOS)とMOのエネルギーの分布を示す。PCBMのピークは全体的にC<sub>60</sub>に比べて低イオン化エネルギー側にシフトしていることがわかる。これは、PCBMの側鎖がC<sub>60</sub>骨格に対して電子供与することで、エネルギー全体が不

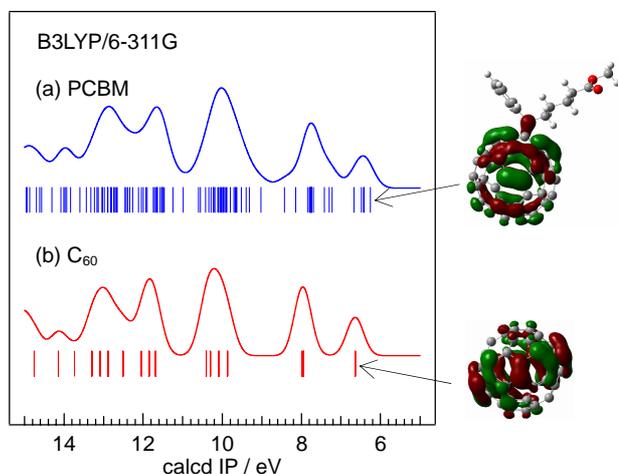
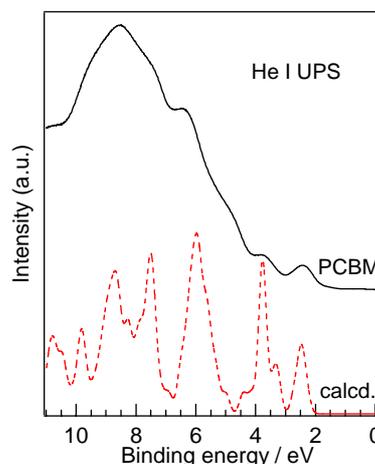
図2 PCBM(a)とC<sub>60</sub>(b)の状態密度(DOS)。挿図はPCBMとC<sub>60</sub>のHOMO。

図3 厚さ4.2 nmのPCBM薄膜のUPSスペクトルとMO計算から得られたPCBMのDOS(点線)。

安定化されるからだと考えられる。また、PCBM の最高被占軌道(HOMO)は、 $C_{60}$  骨格の $\pi$ 軌道に加え、側鎖の結合部の炭素に成分を持つことが分かった。図 3 に Ag 基板の上に作製した厚さ 4.2 nm の PCBM 薄膜の UPS スペクトルと MO から得られた PCBM の DOS 図を比較した。両者は比較的よく対応していることが分かる。また、PCBM 薄膜の第一バンドのイオン化のしきい値は約 6.20 eV であり、 $C_{60}$  薄膜の値(6.17 eV)<sup>1)</sup>とほぼ同じであることが分かった。

図 4(a)に Ag 基板の上に作製した PCBM 薄膜の各膜厚における UPS スペクトルの二次電子の立ち上がりを示した。清浄な Ag 基板に PCBM を 0.80 nm 蒸着すると、立ち上がりの位置が約 0.1 eV 程度シフトしている。これは、界面に PCBM 側が正に帯電するような電気二重層が形成され、真空準位が下がっていることを示す。 $C_{60}$  を Ag の蒸着基板や単結晶基板に蒸着すると仕事関数が大きくなることが報告されているが<sup>2-4)</sup>、PCBM では逆の結果になっており、LUMO への電子注入障壁が低減していることは興味深い。図 4(b)に Ag のフェルミエネルギー( $E_F$ )付近の UPS スペクトルを示す。膜厚が 0.80 nm と 1.0 nm の UPS スペクトルでは、 $E_F$  から約 0.06 eV 下に界面準位が観察された(矢印)。この準位は Ag の  $E_F$  近傍の sp 軌道と PCBM の最低空軌道(LUMO)が相互作用して形成される結合性軌道であると考えられる。同様に、Ag 基板の上に作製した  $C_{60}$  の単分子層の UPS スペクトルでも、 $E_F$  直下に LUMO 由来の界面準位が観察されている<sup>2),3)</sup>。上述の $\Delta$  はこれらの PCBM と Ag の間の軌道混成に伴う電荷移動や、Ag から染み出した電子の押し戻し効果などが寄与しているため生じると考えられる。

各膜厚における C 1s 領域における XPS スペクトルを Gauss 関数で分割した結果を図 5 に示す。284.4 から 284.7 eV に位置するピーク A は、その強度から  $C_{60}$  骨格の炭素に帰属できる。このピークは 0.80 nm および 1.0 nm では 6.2 nm のときに比べて約 0.3 eV 低束縛エネルギー側にシフトする。また、285.2 eV 付近のピーク B は膜厚の小さい領域でのみ観測され、UPS で観測された界面準位と関連すると思われる。以上の結果から、 $C_{60}$  と PCBM では薄膜のイオン化エネルギーのしきい値はほぼ同じだが、金属との界面における電気二重層に違いがあると思われる。当日の発表では、XPS の詳細な解析結果や逆光電子分光による空準位測定の結果も報告する予定である。

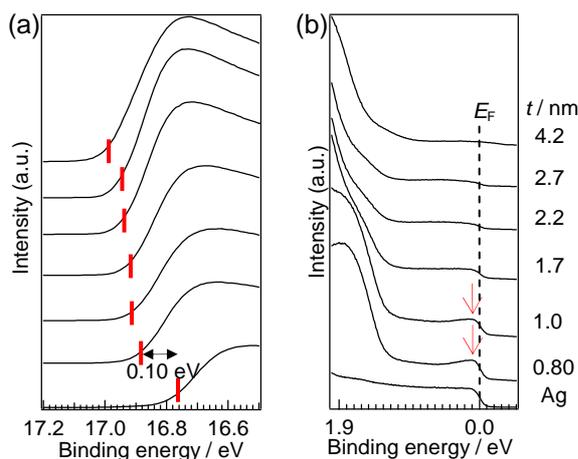


図 4 PCBM 薄膜の UPS スペクトルの膜厚( $t$ )依存性。(a)二次電子の立ち上がり、(b)フェルミ準位近傍を示した。

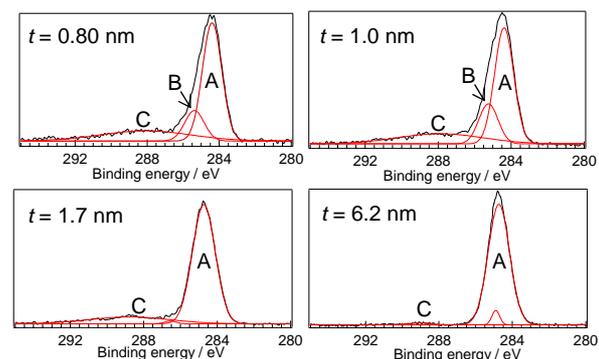


図 5 PCBM 薄膜の C1s XPS スペクトルの膜厚( $t$ )による変化。

[文献] 1) N. Sato *et al*, *Chem. Phys.*, **162** (1992) 433. 2) S. J. Chase *et al*, *Phys. Rev. B.*, **46** (1992) 7873. 3) D. Purdie *et al*, *Surf. Sci.*, **364** (1996) 279. 4) N. Hayashi *et al*, *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) 3784.