

有機半導体における *pn* 接合界面の電子準位接続

¹名大院・理、²名大・物質国際研 ○赤池幸紀¹、金井要²、大内幸雄¹、関一彦¹

[序] 有機半導体の *pn* 接合界面は、有機発光素子や有機太陽電池における励起子の再結合や電荷分離が起こる場として重要である。今まで、有機半導体の *pn* 接合界面における電子準位接続は、意図的なドーピングを施した、無機半導体のモデルを用いて記述されてきた。無機半導体の場合、*p* 型半導体・*n* 型半導体のキャリアが界面で拡散することで空乏層が形成され、バンドの曲がりが生じる。しかしながら、有機半導体は通常未ドーピングのままを用いるため、*pn* 接合界面における電子準位接続を無機半導体のモデルで必ずしも記述できるとは限らない。

本研究では、*p* 型半導体に CuPc・ZnPc・ α -NPD を、*n* 型半導体に PCBM・C₆₀ を選び、これらを組み合わせた PCBM/CuPc 界面、PCBM/ZnPc 界面、C₆₀/NPD 界面の電子準位接続を紫外光電子分光(UPS)と X 線光電子分光(XPS)を用いて調べた。

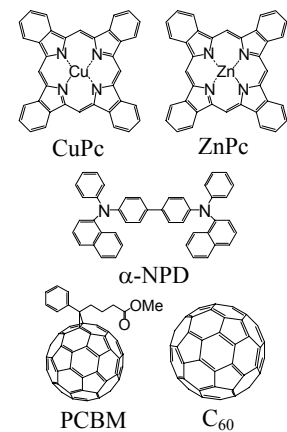


図 1 本研究で用いた物質の分子構造。

[実験] 本研究で使用した試料は全て Aldrich から購入したものをを用いた。アセトン・イソプロパノールで超音波洗浄後、UV-オゾン処理したインジウムスズ酸化物(ITO)を試料作製室($< 5 \times 10^{-8}$ Pa)に導入し、基板として用いた。ITO 基板上にまず *p* 型半導体の薄膜を真空蒸着により作製した。その後、徐々に *n* 型半導体を *p* 型半導体上に蒸着し、測定室($< 5 \times 10^{-8}$ Pa)に試料を搬送後、各蒸着量における UPS と XPS の測定を繰り返した。UPS と XPS の励起源にはそれぞれ He I (21.22 eV) 共鳴線及び単色化した Al *K* α 線(1486.6 eV)を用いた。UPS を用いて真空準位シフト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。蒸着及び測定は全て室温で行った。

[結果・考察] 図 2 に PCBM/CuPc 界面における UPS スペクトルを示す。二次電子の立ち上がり(図 2(a))は、PCBM の蒸着量の増加に伴い、低束縛エネルギー側にシフトすることが分かった。これは、CuPc 薄膜上に PCBM が吸着すると、真空準位が上がることを示唆する。一方、PCBM と CuPc の最高被占軌道(HOMO)バンド(図 2(b)中の A・B)はそれぞれ 0.42 eV、0.14 eV 低束縛エネルギー側にシフトすることが分かった。一方、PCBM/CuPc 界面における C 1s, Cu 2p, N 1s, O 1s の XPS スペクトルを測定した結果、HOMO と同様のシフトが観測された。また、PCBM/ZnPc 界面、C₆₀/ α -NPD 界面

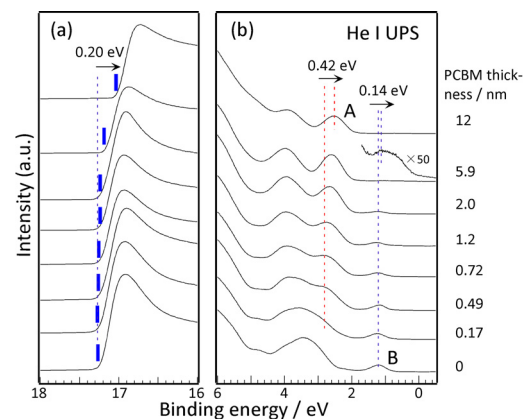


図 2 PCBM/CuPc 界面における UPS スペクトルの蒸着量依存性。(a) 二次電子の立ち上がり、(b) HOMO バンドの領域を示した。

の UPS・XPS 測定を行った結果、PCBM/CuPc 界面と傾向としては同じ結果が得られた。以上のような電子準位接続は、C₆₀/CuPc 界面 [1]、C₆₀/pentacene 界面 [2]、F₁₆CuPc/CuPc 界面 [3] でも観測されているため、有機半導体の *pn* 接合界面では一般的な傾向であると考えられる。

図 3 に有機半導体と無機半導体の *pn* 接合界面における電子準位接続の違いを示す。無機半導体の場合は界面付近で空乏層 (図 3(a)、ハッチ部) により *p* 型半導体の電子準位は安定化し、*n* 型半導体の電子準位は不安定化する。一方、有機半導体では全く逆の電子準位のシフトを示す。これらから、有機半導体の *pn* 接合界面における電子準位接続は、無機半導体とは異なることが分かり、有機半導体の *pn* 接合に対しては必ずしも無機半導体のモデルが適用できるとは限らないことが分かった。

この有機半導体に特異な電子準位接続は、界面で *p* 型半導体から *n* 型半導体への電子移動が起き、界面電気二重層が形成されることで誘起されると考えられる。実際、本研究で調べた *pn* 接合界面では、*n* 型半導体の蒸着量の増加に伴い、真空準位が上昇しているため、*n* 型半導体側が負に帯電するような界面電気二重層が形成されている可能性がある。一方、HOMO や内殻準位は真空準位よりも 0.2 eV 程度大きくシフトする。したがって、これらの準位のシフトには、電子移動以外に界面におけるイオン化エネルギー (*I*) の変化が影響していると考えられる。実際に各界面における *p* 型半導体と *n* 型半導体の *I* の変化を調べてみると (図 4)、界面では *p* 型半導体・*n* 型半導体の *I* はそれぞれ 0.1 eV、0.20 - 0.25 eV 程度変化していることがわかる。したがって、界面における HOMO のシフトには、*I* の変化も大きく影響していると考えられる。

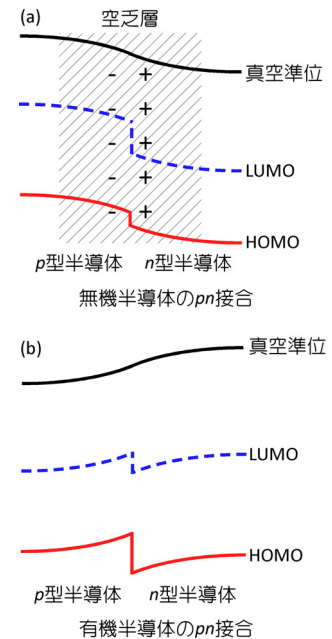


図 3 *pn* 接合界面における電子準位接続の違い。(a) 無機半導体、(b) 有機半導体。

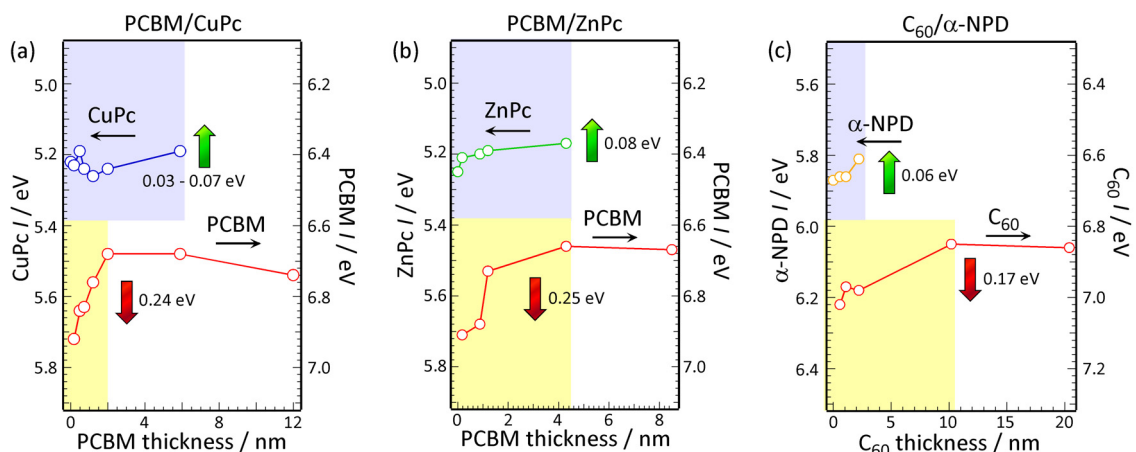


図 4 *n* 型半導体の蒸着量に対する *p* 型・*n* 型半導体それぞれのイオン化エネルギー (*I*) の変化。(a) PCBM/CuPc 界面、(b) PCBM/ZnPc 界面、(c) C₆₀/α-NPD 界面。

[文献]

- [1] Molodtsova *et al.*, J. Appl. Phys. **99**, 053704 (2006).
- [2] Kang *et al.*, Syn. Met. **156**, 32 (2006).
- [3] Lau *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 173513 (2006).