

配向制御された有機分子ヘテロ界面におけるエネルギー準位接合

(千葉大院融合科学¹、チュービンゲン大学²、岩手大学工学部³)

○米澤恵一朗¹、細貝拓也^{2,3}、A. Hinderhofer²、Nuermuhaimumaiti ABURI¹、
F. Schreiber²、上野信雄¹、解良聡¹

[序]

エネルギー問題、環境問題の両面から発電デバイスとして有機太陽電池が大きく注目されている。有機太陽電池の飛躍的性能向上のためには有機分子ヘテロ界面における準位接合を正しく理解することが必要不可欠であるが、多くの場合、界面構造が複雑であるため電子構造の詳細な議論は難しい。さらに埋もれた界面の電子状態の観測がその理解には重要であるが報告例は少ない。

これまで我々のグループでは、分子レベルで配向を制御した界面を作製し構造評価を行ってきた。p型半導体分子として利用されるdiindenoperylene(DIP)はグラファイト基板上では基板に対して分子面を平行に配向し、ITO, SiO₂基板上では垂直に立って配向する。さらにn型半導体分子として利用されるperfluoropentacene (PFP)をDIP分子膜上に蒸着すると、下地のDIP分子膜の構造に誘起されて同様の配向膜をとることを見出している。

本研究では、上述のように膜配向を制御した PFP/DIP 有機分子ヘテロ界面に注目し、膜配向の違いによるエネルギー準位接合について紫外光電子分光(UPS)と準安定励起原子電子分光法(MAES)を用いて評価した。その結果、PFP/DIP 界面の電子状態は下地の膜構造の影響を受け変化し、それぞれ異なる準位接合をすることが分かった。また、結晶性の高い DIP 分子膜と PFP 分子膜界面の場合には、PFP の蒸着によるヘテロ界面層の成長に従い、下地の DIP 分子膜における顕著な HOMO 準位のシフト (バンドベンディング) を観測した。さらにこの DIP 分子膜の電子状態変化はヘテロ界面近傍でのみ生じていることを見出した。

[実験]

基板はグラファイト(HOPG)、ITO、SiO₂を用いた。HOPGは大気中でへき開し、超高真空中で加熱クリーニングした。また、ITO、SiO₂はアセトン、イソプロピルアルコール、純水の順で超音波洗浄した後、超高真空中で加熱クリーニングし、清浄性はMAESにより確認した。

HOPG(295K)上に 2nm(蒸着レート: 0.05~0.1nm/min)、ITOとSiO₂(両方 400K)上に 20nm(~0.14nm/min)真空蒸着することで、3種類のDIP分子膜を作製し、その膜上にPFP分子を真空蒸着(0.05~0.1nm/min)したときの膜厚変化に伴う界面電子状態変化を測定した。全ての測定は室温で行った。

[結果・考察]

Fig.2にSiO₂上に作製したDIP分子膜上のPFP分子のHeI UPS, He*(2³S)MAESスペクトルの膜厚依存性の結果を示す。X線構造解析の結果から、DIPはSiO₂基板上で結晶性の高い配向膜を形成している。UPSスペクトルより、DIP表面をPFPが完全に覆うことで仕事関数が0.37eV低くなることがわかる。また、DIP分子のHOMO由来のピークがUPS, MAESスペクトルともに高束縛エネルギー側にシフトしていることが見てとれる。特にMAESスペクトルでのHOMOバンドのシフト量はUPSに比べて大きい。Fig.3に、PFP/DIPヘテロ界面における電子準位接合のバンド図を示す。特に、ヘテロ界面層の成長によるDIP膜ならびにPFP膜の電子準位の変化

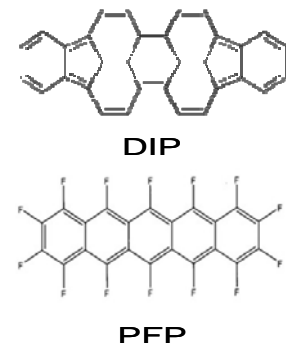


Fig.1 DIP と PFP
の分子構造

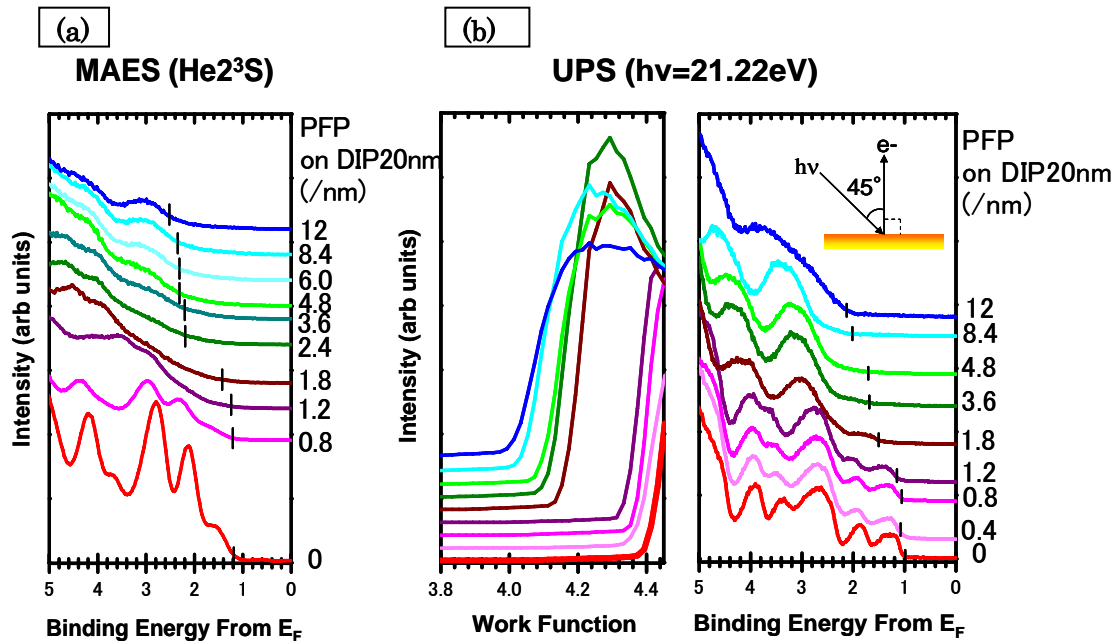


Fig2, DIP(20nm)/SiO₂上のPFP分子の膜厚依存性、(a)MAESスペクトル、(b)UPSスペクトル。図b左パネルでは横軸をWork Function に変換してある。

について界面被覆率 $\xi=0$ から 1 の様子について詳細に示した。界面層の両側にはそれぞれの分子のバルクの電子状態が示されている。

MAES は UPS と違い、試料最表面外側に広がる電子軌道のみを観測する。そのため MAES では PFP で覆われた DIP 分子からの電子放出は起こらない。このことは、PFP 分子で覆われていない部位の DIP 分子の電子状態が変化していることを示唆するものであり、埋もれた界面の電子構造について新たな見解を与える結果であるといえる。さらに MAES のシフト量が大きく観測された原因としては、終状態としての表面緩和エネルギーの違いを加味することで説明ができる。

以上のように、ヘテロ界面において DIP 分子の HOMO 準位が PFP の影響を受け徐々にシフトし、最終的にバルク PFP の HOMO 準位近傍まで変化していることが観測された。作製した界面は積極的な電荷移動は考えられない弱い相互作用の系であるにもかかわらず、PFP の積層により、DIP 分子表面に広がる波動関数が特に影響を受け電子状態に変化をもたらした。さらに DIP の高い結晶性により、その効果が PFP と接していない隣接 DIP 分子に対して波及的に影響を与えたことが示唆される。また HOMO シフト量は 3 種の界面構造で異なることから、有機太陽電池の特性向上を狙うためには、分子レベルでの界面現象の理解が不可欠であるといえる。

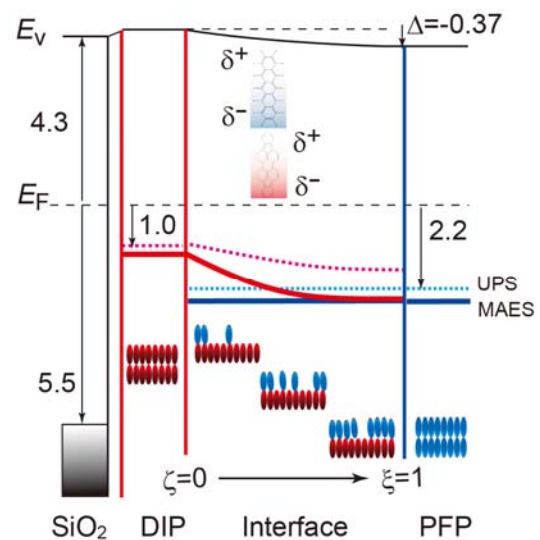


Fig3. PFP/DIP/SiO₂ヘテロ界面におけるエネルギー準位接合。準位を示す濃い線はMAES、破線はUPSの結果。赤線はDIP、青線はPFPのバンドを示す。分子配向の模式図も示した。