

蓄積電荷測定法による有機／金属界面の電荷注入障壁測定

¹兵庫県大院物質理, ²兵庫県大院工○宮本裕太¹, 谷村利精¹, 大塚理人¹, 角屋智史¹, 山田順一¹,
横松得滋², 前中一介², 小簗剛¹, 田島裕之¹**Determination of injection barrier at metal/organic interface using accumulated charge measurement**○Yuta Miyamoto¹, Toshiaki Tanimura¹, Masato Otsuka¹, Tomofumi Kadoya¹,
Jun-ichi Yamada¹, Tokuji Yokomatsu², Kazusuke Maenaka²,
Takeshi Komino¹, Hiroyuki Tajima¹¹ Graduate School of Material Science, University of Hyogo, Japan² Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Japan**【Abstract】**

Recently, we published a new experimental technique, named by the accumulated charge measurement (ACM), to investigate the injection barrier on the basis of the electrical measurements using capacitor-type devices with a structure consisting of a back electrode (M1), an insulator (I), an organic semiconductor (OS), and a top electrode (M2). The area of M2 layer is smaller than areas of other layers. In the previous measurements, we met the effect of charge spreading, the phenomenon when injected charges in the OS layer are spreading into the area greater than M2. This phenomenon may cause an error in the estimation of the injection barrier. Then, we newly designed the structure of substrates free from the charge-spreading effect. In this paper, we report the experiments carried out under vacuum for samples fabricated on the substrates. We found the suppression of the spreading effect as expected for these samples. We could precisely evaluate the injection barrier at the Au/ pentacene interface.

【方法 (実験・理論)】

Al 電極上に CVD で SiO₂ 絶縁層を形成した glass 基板をアセトン、2-プロパノールのそれぞれで 10 分間洗浄した。次にこの基板を HMDS 処理した。その後、真空蒸着法により有機層(pentacene)と金属電極(Au)を成膜し、Au/pentacene/SiO₂/Al 構造のコンデンサー型デバイスを作製した (Fig.1)。この試料に対して、1 V/ms の電圧掃引速度、印加電圧 V_a は -4 V ~ 4 V の範囲で電圧振動法 [1] により蓄積電荷 Q_{acc} の測定を行った。オフセット電圧 V_{off} は -2 V ~ 3 V の範囲で設定した。また $V_{off} = 2$ V, $V_a = -4$ V, -2 V, 1 V, 3 V, 4 V の場合に関して 0.1 V/ms から 5.0 V/ms の範囲で、 Q_{acc} の電圧掃引速度依存性を調べた。なお、測定は全て真空下 (5.4×10^{-4} Pa) で行った。

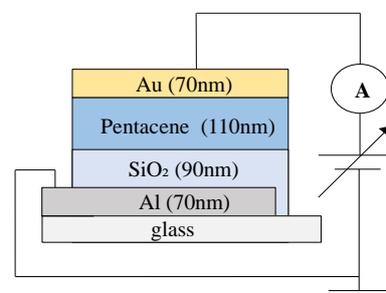


Fig. 1. Schematic of the device structure.

【結果・考察】

Fig. 2は Q_{acc} の V_a 依存性のグラフである。 V_a が負の領域の電気容量は、 $V_{off} \leq 1$ Vの場合1.12 nF(=C)で一定となり、 V_a が正の領域では $V_{off} \geq 1$ Vで電気容量は、2.46 nF(=C_I)とほぼ一定になっている。これらの結果は、i) V_a が負では電荷(電子)注入が起きず、電子は金とpentaceneの界面に蓄積されていること、ii) V_a が正のときは電荷(正孔)注入が起これ、正孔はSiO₂/pentacene界面に到達していることを示している。この結果はpentaceneがp型半導体であることと一致する。 $V_{off} = 2$ V, 3 Vでは Q_{acc} は $V_a (< 0)$ に対して直線的な依存性を示していない。これは、これらの V_{off} では $V_a = 0$ VであってもSiO₂/pentacene界面に正孔が蓄積していることを示している。 $V_{off} \leq 0$ Vでの Q_{acc} の $V_a (> 0)$ 依存性が $V_{off} \geq 1$ Vのグラフと大きく異なるのは、背面電極Alと表面電極Auの仕事関数の差のため、 $V_{off} \leq 0$ Vでは $V_a = 0$ Vでもビルトインポテンシャルが生じているためと考えられる。ACMにより電荷注入障壁を求めめるためには、 $V_a = 0$ Vの時に有機半導体がフラットバンド状態である必要があるが、このためにはSiO₂/pentacene界面に余分の電荷が蓄積されている必要がある[3]。実際、 $V_a = 0$ VでSiO₂/pentacene界面に正孔が蓄積していると考えられる $V_{off} = 2$ V, 3 Vのグラフは $V_a (> 0)$ でほぼ収束しており、このときのデータから電荷注入障壁が得られることが期待される。

Fig.2の結果に基づき、電荷注入障壁を決定するため、有機層に注入された電荷量($\Delta Q = Q_{acc} - CV_a$)の有機層の内部電圧($V_{os} = V_a - Q_{acc}/C_I$)に対するグラフを作成した。結果をFig.3に示す。Fig.3より $V_{off} \geq 2$ Vの ΔQ は、 $V_a = 0.13$ Vでほぼ垂直に立ち上がっていることがわかる。この結果から、Au/pentacene界面の正孔注入障壁は0.13 eVであることがわかった。以前我々は、Au/pentacene/SiO₂/n-Siを用いて、Au/pentacene界面の正孔注入障壁を0.2 eVと求めたが[2]、この結果は、n-SiとAuのフェルミエネルギー差に由来するビルトインポテンシャルを考慮していない。今回得られた0.13 eVという結果は、ビルトインポテンシャルを補正したものであり、より正確な値と考えられる。

蓄積電荷測定法では、電圧振動法により蓄積電荷を求めている。この方法が有効であるためには、電圧掃引速度を変えても得られる蓄積電荷量は不変である必要がある。このことを調べるために、蓄積電荷量の電圧掃引速度依存性を調べた。結果をFig.4に示す。図から電圧掃引速度が4 V/ms以下では、蓄積電荷量はほぼ一定であることがわかる。これ以上の電圧掃引速度では蓄積電荷量が一定ではないが、これは今回行った繰り返し振動数(5回)が、電圧掃引速度が大きな場合では、不足するためと考えられる。

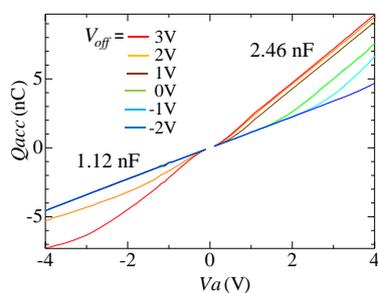


Fig. 2. Accumulated charge (Q_{acc}) as a function of the applied voltage (V_a).

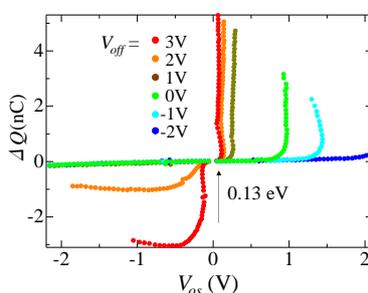


Fig. 3. Degree of charge injection (ΔQ) as a function of voltage drop within the OS layer (V_{os}).

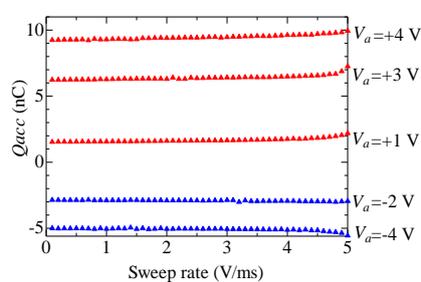


Fig. 4. Accumulated charge (Q_{acc}) as a function of sweep rate.

【参考文献】

- [1] H.Tajima *et al.*, *Org.Electron.*, **34**,193(2016).
- [2] T. Kadoya *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2882(2017).
- [3] H.Tajima *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 14725(2017).