

ペンタセン単結晶表面上に C_{60} を積層した有機 pn ヘテロ接合の電子構造 Electronic Structure of C_{60} / Pentacene Single Crystal pn-Heterojunction

山本真之¹, 中山泰生^{1,*}, 浦上裕希¹, 間瀬一彦², Kaveenga Rasika Koswattage³, 石井久夫^{1,3}

¹千葉大学大学院融合科学研究科, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

²高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

³千葉大学先進科学センター, 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Masayuki Yamamoto¹, Yasuo Nakayama^{1,*}, Yuki Uragami¹, Kazuhiko Mase², Kaveenga Rasika Koswattage³, and Hisao Ishii^{1,3}

¹Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

²Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization,
1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

³Center for Frontier Science, Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

1 はじめに

有機半導体デバイスは、低コスト、フレキシブル、軽量などの利点により多くの研究者の注目を集めている。高効率な有機デバイスを実現するために、素子内のヘテロ界面、特に pn ヘテロ接合における電子構造を調べることは重要である。有機半導体材料のなかでも、ペンタセン($C_{22}H_{14}$)と C_{60} はそれぞれ、典型的な p 型、n 型有機半導体材料として知られており、 C_{60} / ペンタセンの界面についてもこれまでに多くの研究例が報告されている[1-3]。これらはペンタセン蒸着膜上の界面における結果であるが、一般にペンタセン蒸着膜は多様なファセット面が表面に露出した多結晶膜となり[1]、界面電子構造を接合部での分子配向まで含めて詳細に決定、制御することは難しくなる。

本研究では、ペンタセン単結晶を基板とし、その表面上に C_{60} を積層した有機 / 有機単結晶 pn ヘテロ界面の電子構造を光電子分光法(PES)により実測した。

2 実験

PES 計測は高エネルギー加速器研究機構フotonファクトリー(KEK, PF)BL-13A において行った[4]。ペンタセン単結晶は物理気相成長法により作成[5]、金コート Si 基板上に銀ペーストにて固定した。 C_{60} は、 1.0×10^{-8} Torrの超高真空下において、20 – 40 Å / min の蒸着速度でペンタセン単結晶上に積層した。PES 測定にあたっては、試料のチャージアップを回避するため、波長 405 nm のレーザー光を試料に照射している。測定は、全て室温、 $h\nu = 30$ eV にて行った。

3 結果および考察

ペンタセン単結晶(Pn-SC)および C_{60} / Pn-SC 界面の PES スペクトルを図 1 に示す。量子化学計算から

導かれたそれぞれの分子の電子軌道分布、およびそこから予想される状態密度も合わせて表示した。本実験で得られた PES スペクトルは計算結果とよく類似しており、また、Pn-SC のスペクトル概形は蒸着膜の PES 計測結果と比較しても良い一致を示している[6]。

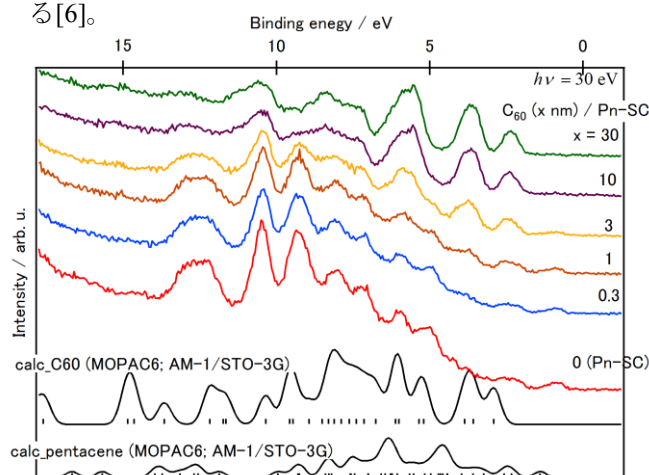


図 1 : Pn-SC および C_{60} / Pn-SC 界面の PES スペクトル。MOPAC により計算したペンタセンおよび C_{60} の分子軌道エネルギーおよび状態密度カーブを併せて下に示した。

図 2 は、Pn-SC および C_{60} / Pn-SC 界面の最高占有分子軌道 (HOMO) 領域、および試料電圧 -5V を印加して計測した二次電子カットオフ (SECO) 領域の PES スペクトルである。前者の横軸はフェルミ準位を基準とした結合エネルギー (BE)、後者は検出光電子の運動エネルギー (KE) スケールで表示している。また、図 3 に HOMO および SECO の立ち上がりエネルギーの膜厚依存性を示す。Pn-SC の HOMO の立ち上がりは $BE = 0.58 (\pm 0.03)$ eV と見積もられ、 C_{60} の積層に従って最大で $0.15 (\pm 0.05)$ eV 低 BE 側にシフトすることが観測された。SECO も同じ方向へ

0.13 (±0.03) eV シフトしていることから、C₆₀ の堆積に伴って Pn-SC にバンドの曲がり誘起されていることが示唆される。同様の挙動はペンタセン薄膜上に C₆₀ を積層させた際における実験結果とも一致する[2]。一方、C₆₀ の HOMO ピークは 3 nm の蒸着時点で明確に現れ、その立ち上がりは BE = 1.81(±0.03) eV と見積もられ、さらに膜厚を増加させても立ち上がり位置に変化はみられなかった。

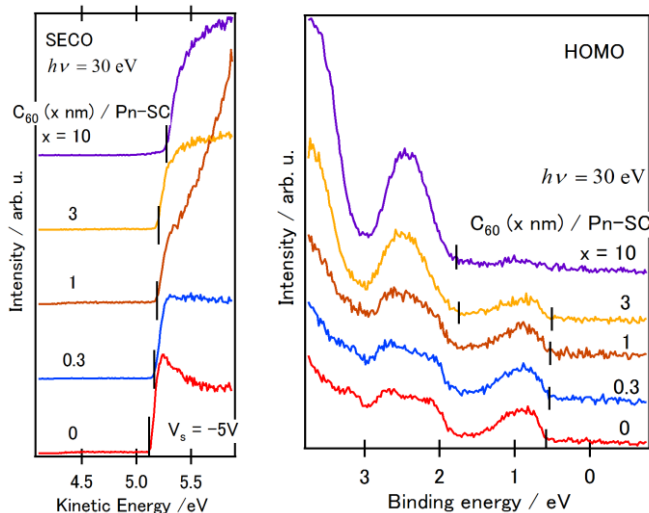


図 2 : C₆₀/Pn-SC 界面の SECO (左) および HOMO 領域の PES スペクトル (右)

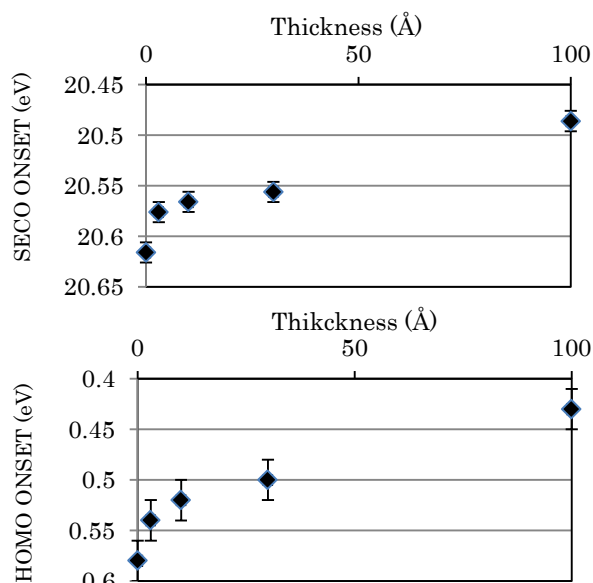


図 3 : C₆₀/Pn-SC 界面の SECO および HOMO の立ち上がりの C₆₀ 膜厚依存性

以上の結果により、C₆₀/Pn-SC 界面のエネルギー準位ダイアグラムは図 4 のように描ける。ただし最低空軌道(LUMO)の位置については、文献[7,8]に示されている HOMO-LUMO ギャップ幅を用いて決定した。

バルクでの Pn-SC と C₆₀ の HOMO オフセットは 1.23(±0.06) eV と見積もられる。この値は文献[2]の

ペンタセン薄膜と C₆₀ との界面における実験結果とも一致している。界面近傍においては、Pn-SC のバンドは上へ曲がり、生成したホールを pn 接合部から引き離すのに有利な電場が発生していることが示唆される。一方、今回の結果では、低膜厚領域では C₆₀ の HOMO ピークを分離できなかったため、C₆₀ 層内部におけるバンドの曲がりについては決定することができなかった。内殻 PES などより「物質選択的」手法による、界面エネルギー準位図の完全決定が今後の課題である。

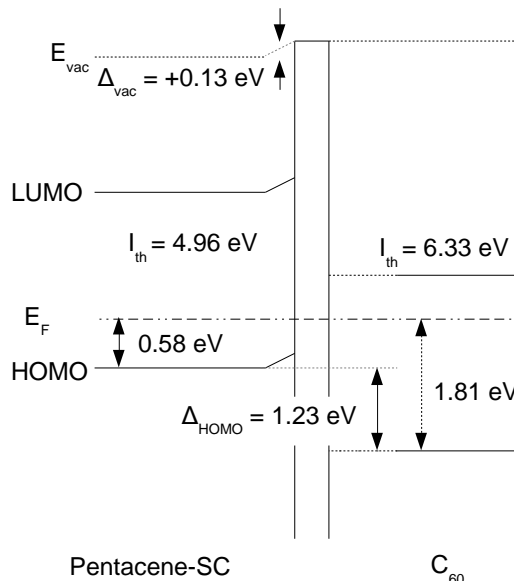


図 4 : C₆₀/Pn-SC 界面のエネルギー準位ダイアグラム

4 まとめ

C₆₀/Pn-SC 界面の電子構造を PES により実測し、バルク領域での両者の HOMO 準位エネルギー差は 1.23 (±0.06) eV と決定でき、また、C₆₀ の積層に従って Pn-SC に上向きのバンドの曲がり誘起されることが明らかになった。

謝辞

本研究は科学研究費補助金若手研究(B)[23750209]の支援の下で行われた。

参考文献

- [1] I. Salzmann *et al.*, *Appl. Phys.* **104**, 114518 (2008).
- [2] S. J. Kang *et al.*, *Synthetic Metals* **156**, 32 (2006).
- [3] S. Verlaak *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3809 (2009).
- [4] A. Toyoshima *et al.*, *J. Phys: Conf. Series* **425**, 152019 (2013).
- [5] R. Laudise *et al.*, *J. Cryst. Growth* **187**, 449 (1998).
- [6] Y. Nakayama *et al.*, *Photon Factory Activity Report* **30** (2013). Submitted for publication.
- [7] N. J. Watkins *et al.*, *Appl. Phys.* **94**, 1289 (2003).
- [8] R. Mitsumoto *et al.*, *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **78**, 453 (1996).

* nkym@restaff.chiba-u.jp