

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月14日現在

機関番号：33924

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560341

研究課題名（和文） Mgドープ半導体性C₆₀薄膜の構造と電気伝導の解明研究課題名（英文） Understanding the relationship between structure and electric conduction of semiconducting Mg-doped C₆₀ film

研究代表者

小島 信晃（KOJIMA NOBUAKI）

豊田工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70281491

研究成果の概要（和文）：有機太陽電池や有機薄膜トランジスタなどのデバイス特性向上に向けた研究として、MgドープC₆₀薄膜材料に着目し、その構造、および電気伝導に関する評価を行った。その結果、MgドープC₆₀薄膜では、一部のC₆₀分子同士がダイマーやポリマーを形成すること、Mgを多量にドープすると、ポリマーの存在により結晶性が低下することが分かった。電気伝導度は、Mg濃度と結晶性の両方に依存し、Mgドープによりデバイス特性を向上させるためには、結晶性に優れた膜の作製が必要であることが示された。

研究成果の概要（英文）：Mg-doped C₆₀ is promising material for improving performance of organic devices, such as solar cells and thin film transistors. In this study, we investigated the relationship between structure and electric conduction of semiconducting Mg-doped C₆₀ film. We found that Mg-doped C₆₀ contains C₆₀-dimers and polymers, and the crystal quality is degraded by the existence of several types of short length C₆₀ polymers. Electrical conductivity is related both of Mg concentration and crystal quality. The results indicate that high crystal quality is necessary to improve organic device performance by using Mg-doped C₆₀.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：フラーレン、ドーピング、半導体物性、エピタキシャル成長、分子性固体、太陽電池、薄膜トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

1985年にC₆₀フラーレンが発見されて以来、電子材料としての応用を目指した研究が精力的に行われ、ナノデバイス材料としても期待されている。電子材料への応用例で、最も

実用化に近いものの1つに、有機太陽電池が挙げられる。有機太陽電池では、C₆₀の電子受容性が大きいことを利用し、C₆₀をアクセプタ性分子として用いることがブレイクスルーの1つとなり、光電変換効率が大きく向

上した。C₆₀を半導体材料として用いる際の課題に、ドーピングによる伝導型・導電率の制御が挙げられる。ドーピングされていないC₆₀は電気抵抗率が極めて高く(10¹²Ωcm程度)、低抵抗化は有機太陽電池においても効率向上のために重要である。

C₆₀の電気伝導を半導体として制御するためのドーピングとしては、電子準位がC₆₀のHOMO-LUMOギャップ内に位置する比較的大きなイオン化ポテンシャルを持った金属を用いる必要がある。そのような金属原子の候補の1つに、Mgが挙げられる。申請者は、MgドープC₆₀薄膜を作製し、その導電率の温度依存性から、電気伝導が半導体性を示すことを確認した。また、室温での導電率はMg濃度に対して段階的な増加傾向を示し、その変化がC₆₀結晶の構造変化に対応している可能性を明らかにしてきた。しかし、Mgドープにより、C₆₀の構造がどのように変化するか、その電子構造や伝導機構など、多くは未解明である。

2. 研究の目的

本研究では、MgドープC₆₀の構造と電気伝導との関係の解明を目指し、Mg濃度に対して、①結晶構造、②C, Mgの化学状態、③電気伝導特性がそれぞれどのように変化するかを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

C₆₀膜へのMgドーピングは、超高真空チャンバー内でC₆₀とMgの固体原料をクヌーセンセルでそれぞれ加熱することで、同時蒸着を行った。この時のC₆₀とMgの供給量の比率を原料温度で制御することにより、Mg/C₆₀の組成比を変化させた。作製した薄膜の組成比は、X線光電子分光(XPS)法によるMgおよびCのピーク強度から決定した。

結晶構造評価は主にX線回折測定により行った。C, Mgの化学状態の分析は、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)法を使用した。電気伝導特性は、2端子での導電率測定や、ファン・デア・パウ法によるホール効果測定を試みた。

4. 研究成果

基板にマイカを用いることで、エピタキシャル成長による結晶性に優れたMgドープC₆₀膜を作製した。Mg/C₆₀モル比が約0.1の試料について、透過型電子顕微鏡(TEM)により結晶構造評価を行ったところ、MgドープC₆₀膜はマイカ基板上でエピタキシャル成長し、単結晶膜が得られていることが確認できた(図1)。電子線回折像から、C₆₀の面心立方格子がドーピング後も保たれていた。しかし、Mgドープ量を増加すると、X線回折ピークは弱くブロードになり、結晶性の低下が観測さ

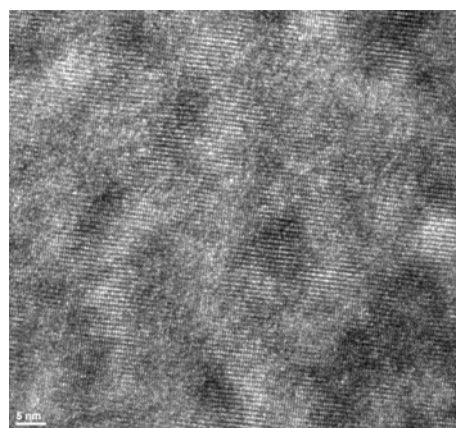


図1 Mg/C₆₀比0.1のMgドープC₆₀膜(エピタキシャル膜)の透過型電子顕微鏡(TEM)像

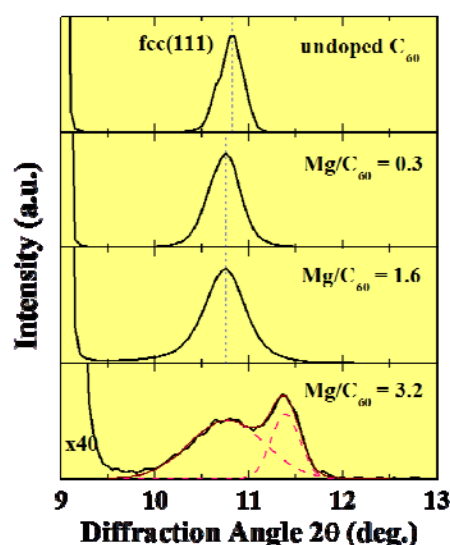


図2 C₆₀(111)面のX線回折ピークのMg濃度依存

れた(図2)。

MgドーピングによるC₆₀分子構造の変化の有無を検討するため、FT-IR法、ラマン散乱分光法によりC₆₀の分子振動スペクトルを測定した。MgドープC₆₀のFT-IRスペクトルでは、未ドーピングのC₆₀の場合では見られなかった新しいピークが多く観測された(図3)。C₆₀分子は対称性が高く赤外活性な振動ピークの数に限られるが、MgドープC₆₀で新しく観測されたFT-IRピークは、C₆₀分子の対称性が変化したことにより活性化されたC₆₀分子振動のピークに帰属できた。これらのFT-IRピークを分類した結果、MgドープC₆₀薄膜では、一部のC₆₀分子同士がダイマーやポリマーを形成し、複数の種類のポリマーが混在した状態になっていることが確認できた。これら、複数のポリマーの混在が、MgドープC₆₀薄膜の結晶性を低下させている原因になっていると考えられる。

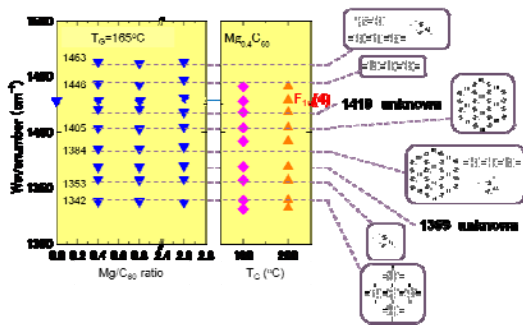


図 3 Mg ドープC₆₀で観察されたFT-IRピーク位置と、対応する構造の候補

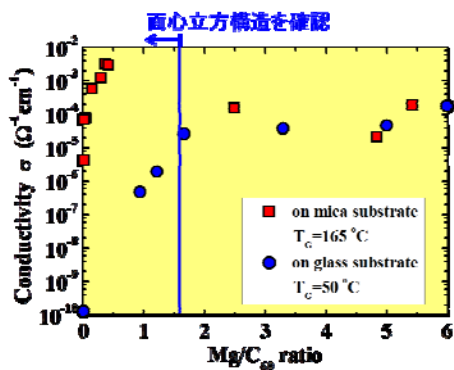


図 4 導電率の Mg 濃度依存性

TEMにより、Mg/C₆₀モル比が約 2.6 の試料の構造評価を行ったところ、膜の多くはC₆₀のアモルファス状態であるが、部分的に結晶化した領域が観察された。その結晶構造は未ドープC₆₀の面心立方構造とは異なるものであり、C₆₀のポリマー相に対応するものと考えられる。これは、上記FT-IR測定の結果を裏付けるものである。

次に、2 端子での導電率測定から、導電率のMg濃度依存性を検討した(図 4)。成膜の基板にはマイカ基板とガラス基板を用いている。Mg/C₆₀モル比が約 1.5 以下の低Mg濃度領域では、前述の様にマイカ基板上にMgドープC₆₀薄膜をエピタキシャル成長して高品質な結晶を成膜することが可能である。図 4 における導電率のMg濃度依存性を、X線回折やFT-IR測定による構造評価の結果を踏まえて考察した。導電率は結晶性とMg濃度の両方に依存し、結晶性が良く、Mg濃度が高い試料ほど導電率が高い。その依存の度合いは、Mg濃度よりも結晶性の方により大きく依存する。導電率の最大値は約 $3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の値を得た。しかし、結晶性の良い試料でも、FT-IR測定ではポリマーの存在を示す吸収ピークが得られており、C₆₀の分子レベルでは、部分的にポリマー化していると考えられる。

Mg/C₆₀モル比が約 1.5 以上の高Mg濃度領域では、C₆₀分子同士のポリマー化が進行し、複数の種類のポリマーが混在した状態になるため、もはや結晶化することができず、X

線回折では、非常に弱いブロードな回折ピークしか得られなくなる。高Mg濃度領域では導電率が低下し、その原因はC₆₀の結晶性劣化によるものと考えられる。

以上の結果から、Mg ドープによりC₆₀薄膜の導電率は大きく向上するが、Mg濃度それ自体よりも、結晶性に大きく依存することが分かった。Mg ドープによりデバイス特性を向上させるためには、結晶性に優れた膜の作製が必要であることが示された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

① C. Morales, N. Kojima, S. Nishi, M. Yamaguchi, "Structural and Molecular Changes of C₆₀ Thin Films with Incorporated Magnesium Atom", Japanese Journal of Applied Physics, **51**, (2012) pp.04DK08-1~4, 査読有

② N. Kojima, M. Natori, C. Morales, S. Nishi, M. Yamaguchi, "Electrical Conduction Properties of Mg-doped C₆₀ Films", Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (2010) pp.001650~001652, 査読無

③ S. Nishi, M. Natori, N. Kojima, C. Morales, M. Yamaguchi, "Growth Temperature Dependence of Structure in Mg-doped C₆₀ Films", Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (2010) pp. 001653~001656, 査読無

④ C. Morales, N. Kojima, N. Ogata, S. Nishi, M. Yamaguchi, "Effect of Doping with Magnesium on Structural, Optical and Electrical Properties of Epitaxial-Grown Mg-Doped C₆₀ Thin Films", Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, (2010) pp. 781~783, 査読無

⑤ N. Kojima, M. Natori, M. Yamaguchi, "Electrical and Structural Characterization of Epitaxial-grown Mg-doped C₆₀ Thin Films", ECS Transactions, **25** [22], (2010) pp. 7~11, 査読有

⑥ N. Kojima, M. Natori, H. Suzuki, M. Inagaki, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, "Novel materials for high-efficiency solar cells", Proc. Society of Photo-Optical

Instrumentation Engineers (SPIE), **7518**, (2009) pp. 75180-1~8, 査読有

⑦ N. Kojima, M. Natori, H. Suzuki, M. Yamaguchi, "Conductivity Improvement of Epitaxial-Grown Mg-Doped C₆₀ Thin Films", Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (2009) 査読無

[学会発表] (計 20 件)

① N. Kojima, C. Morales, M. Yamaguchi, "Cross-Linking of C₆₀ in Mg-Doped C₆₀ Films", 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 2011 年 12 月 1 日, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Japan

② C. Morales, N. Kojima, M. Yamaguchi, "Infrared Spectra of Undoped and Mg-Doped C₆₀ Films" 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-21), 2011 年 12 月 1 日, Hilton Fukuoka Sea Hawk, Japan

③ C. Morales, N. Kojima, S. Nishi, N. Ogata, M. Yamaguchi, "Crystalline quality variations in epitaxial-grown C₆₀ thin films by magnesium atoms doping", 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2011), 2011 年 9 月 29 日, Aichi Industry & Labor Center (WINC AICHI), Nagoya, Japan

④ 尾形直紀、西誠治、小島信晃、クリソフオロ・モラーレス、山口真史、"Mg ドープによる C₆₀ の構造変化に関する研究", 第 8 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2011 年 6 月 30 日, じゅうろくプラザ (岐阜市)

⑤ C. Morales, N. Kojima, S. Nishi, N. Ogata, M. Yamaguchi, "Study of the degradation of crystalline quality by magnesium atoms in C₆₀ thin films epitaxially grown", 第 8 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2011 年 6 月 30 日, じゅうろくプラザ (岐阜市)

⑥ N. Kojima, S. Nishi, C. Morales, M. Yamaguchi, "Polymer Formation in Conductive Mg-doped C₆₀ Films" 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC37), 2011 年 6 月 21 日, Washington State Convention Center, Seattle, USA

⑦ C. Morales, N. Kojima, S. Nishi, N. Ogata, M. Yamaguchi, "Conductivity and crystalline quality variations by magnesium

atoms doping in epitaxial-grown C₆₀ thin films", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2010), 2010 年 12 月 17 日, Hawaii Convention Center (Honolulu, USA)

⑧ S. Nishi, N. Kojima, C. Morales, M. Yamaguchi, "Structural change of C₆₀ Films by Mg doping", 第 39 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2010 年 9 月 7 日, 京都大学百周年記念ホール (京都)

⑨ N. Kojima, "Conductivity Control of C₆₀ Films by Mg-doping for Solar Cell Applications", International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2010 (IUMRS-ICEM2010) <招待講演>, 2010 年 8 月 24 日, KINTEX (Seoul, Korea)

⑩ S. Nishi, C. Morales, N. Kojima, M. Yamaguchi, "Structural Characterization of Mg-doped C₆₀ for Solar Cell Applications", Korea-Japan Top University League Workshop on Photovoltaics 2010 (Top-PV2010), 2010 年 8 月 1 日, KAIST (Daejeon, Korea)

⑪ 西誠治、クリソフオロ・モラーレス、小島信晃、山口真史、"MBE成長MgドープC₆₀薄膜の構造評価", 第 7 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2010 年 7 月 8 日, 北九州国際会議場 (北九州)

⑫ C. Morales, N. Kojima, S. Nishi, N. Ogata, M. Yamaguchi, "Effect of crystalline quality on electrical properties in undoped and Mg-doped C₆₀ films", 第 7 回次世代の太陽光発電システムシンポジウム, 2010 年 7 月 8 日, 北九州国際会議場 (北九州)

⑬ 西誠治、名取雅人、小島信晃、山口真史、"マイカ基板上MgドープC₆₀膜の高温成長による構造変化", 第 57 回応用物理学関係連合講演会, 2010 年 3 月 17 日, 東海大学湘南キャンパス (神奈川)

⑭ S. Nishi, M. Natori, N. Kojima, M. Yamaguchi, "Structural change of Mg-doped C₆₀ films along with growth temperature increasing", 第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2010 年 3 月 3 日, 名城大学 (名古屋)

⑮ N. Kojima, M. Natori, M. Yamaguchi, "Electrical and Structural

Characterization of Epitaxial-grown Mg-doped C₆₀ Thin Films”, 216th Electrochemical Society Meeting, 2009年10月6日, Austria Center Vienna (Vienna, Austria)

⑯ C. Morales, N. Kojima, M. Natori, S. Nishi, M. Yamaguchi, “Behavior of the photocurrent on Mg-doped C₆₀ films”, 第37回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2009年9月3日, つくば国際会議場 (つくば)

⑰ M. Natori, S. Nishi, N. Kojima, M. Yamaguchi, “Mg concentration dependence of conductivity in epitaxial-grown Mg-doped C₆₀ thin films”, 第37回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム, 2009年9月1日, つくば国際会議場 (つくば)

⑱ N. Kojima, M. Natori, H. Suzuki, M. Inagaki, Y. Ohshita, M. Yamaguchi, “Novel materials for high-efficiency solar cells” <招待講演>, Photonics and Optoelectronics Meetings (POEM) 2009, 2009年8月9日, Huazhong University of Science and Technology (Wuhan, China)

⑲ 名取雅人、小島信晃、山口真史, “MgドープC₆₀エピタキシャル膜の導電率におけるMg濃度依存”, 第6回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム, 2009年7月2日, 朱鷺メッセ (新潟)

⑳ N. Kojima, M. Natori, H. Suzuki, M. Yamaguchi, “Conductivity Improvement of Epitaxial-Grown Mg-Doped C₆₀ Thin Films”, 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2009年6月9日, Philadelphia Marriott (Philadelphia, USA)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小島 信晃 (KOJIMA NOBUAKI)

豊田工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70281491