

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：32660

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2015～2016

課題番号：15H06636

研究課題名(和文) 界面形成で生じた構造不均一化が支配する光電変換界面の電子構造・電荷生成機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of electronic structure and charge generation mechanism at photoelectric conversion disordered interface

研究代表者

赤池 幸紀 (Akaike, Kouki)

東京理科大学・理工学部物理学科・助教

研究者番号：90581695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機ヘテロ界面の構造と電子構造の関連を探り、有機太陽電池(OPV)の要となる電荷生成への影響を解明することを目指した。まず、OPVの汎用のアクセプター材料であるPC61BMが結晶化によって表面にその側鎖を露出させ、その上に堆積したドナー分子、セキシチオフェン(6T)の薄膜中のドメインのテラスが、表面エネルギーの増加によって著しく増加することを見出した。また、結晶性分子の界面であるF16CuPc/6T界面では、X線回折と走査トンネル顕微鏡観察からF16CuPc層の構造が乱れることが明らかとなり、複雑な電子準位接続の起源を分子スケールで明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：In this research, we tried to elucidate how interface structure impacts energy structure at organic heterojunctions. We found at first that the orientation of side chain of PC61BM, which is the acceptor material for organic photovoltaics (OPVs), drastically changes upon crystallization of PC61BM thin film. 6T film on the PC61BM exhibits wider terraces than that on as-coated PC61BM film due to the increased surface energy. We also found that F16CuPc/6T interface, where both materials are crystalline, has significant disordering/intermixing upon the interface formation, which revealed by X-ray diffraction and scanning tunneling microscopy. That observation reasonably explains the origin of the complex energy level alignment at the donor/acceptor interface.

研究分野：界面電子物性

キーワード：有機半導体界面 光電子分光 有機太陽電池

### 1. 研究開始当初の背景

生産コストが安く、フレキシブルな有機太陽電池(OPV)の開発が始まって約30年が経ち、そのエネルギー変換効率は、単接合セルでも10%を超えるようになった[Liu *et al.* *Nat. Commun.* **5**, 5293 (2014)]. しかし、未だに励起子の電荷分離機構は完全に解明されていない。光電子移動や自由電荷の対再結合などのDA界面で起きる電荷の動力学には、ドナーおよびアクセプターの最高被占軌道(HOMO)や最低空軌道(LUMO)の相対位置が大きく影響する。そのため、「どのように接触界面で有機半導体の電子準位が揃うか」(界面電子準位接続)を包括的に理解する必要があるが、高効率の電荷分離が可能なDA界面の、平衡論に立脚した設計指針は未だ確立されていない。

このような学術的背景がDA界面の結晶構造・電子構造の多角的な研究を後押ししてきた。最近の分子動力学計算[Fu *et al.* *Adv. Mater.* **25**, 878 (2013)]によると、DA界面形成時に、ドナーが薄膜のテラスサイトでアクセプターと相互作用し、混合することで、界面で分子配列が乱雑になる。私は最近、ZnPc/C<sub>60</sub>界面において、ZnPcのHOMOピークのブロードニングを観測し、界面形成時のZnPcの構造不均一化を裏付けた。結果的に、裾準位(バンドギャップ内に形成)からE<sub>F</sub>に電子が引き抜かれ、真空準位・ZnPcのHOMOは最大0.5 eVも低下することを見出した[図1, 論文投稿済]。C<sub>60</sub>をさらにZnPc膜に積層すると、C<sub>60</sub>にわずかに電子がEFから移動し、0.1 eVだけ上向きのシフトが起こる。これらの結果を基に描いた図1のエネルギー準位図から、励起子から自由電荷分離した正孔は、円滑に陽極に取り出されるが、電子はDA界面で捕獲される可能性があることが分かる。別グループも同様の複雑な電子準位接続を報告していたが[例えば、Wilke *et al.* *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* **16**, 1732 (2010)], その起源は全く議論されてこなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、DA界面の結晶構造を制御し、仕事関数変化などを電子分光・静電ポテンシャル計算で精査する。それにより、構造欠陥の影響を含めた、DA界面の電子構造の全貌を解明する。当初は、光照射により、DA界面で生じる自由電荷の寿命や電子移動準位のエネルギーを評価し、界面電子構造と関連づけることを目指したが、研究を遂行している中、電子構造ならびに界面構造解析のみでも興味深い成果が出始めたため、界面基礎物性の検討に注力した。

### 3. 研究の方法

DA界面における自由電荷生成機構の完全理解には、界面形成で生じる構造欠陥が界面電子構造に与える影響を調べる必要がある。本研究では、アクセプターの蒸着速度の制御

やドナー薄膜の加熱処理により、結晶性(結晶粒サイズなど)の異なったDA界面を作製し、UPS、IPES、静電ポテンシャル計算を併用し、「DA界面における仕事関数やHOMO/LUMOのエネルギーが、界面構造の乱雑さの程度に対し、どのように変化するか」を詳細に明らかにする。

初年度は、結晶性の異なるDA界面を作製し、その表面構造を斜入射XRD(理化学研究所創発機能高分子研究チームで測定予定)・原子間力顕微鏡(AFM)で評価後、UPS/IPESでDA界面における仕事関数の変化およびHOMO/LUMOのエネルギーを直接観測する。本研究では、ドナーに亜鉛フタロシアニン(ZnPc)、セキシチオフェン(6T)を、アクセプターにC<sub>60</sub>、PC<sub>61</sub>BM、パーフルオロZnPc(F<sub>16</sub>ZnPc)を用いた。

界面形成で生じる構造の乱れの程度は、アクセプター蒸着前のドナー層の膜構造にも依るはずである。例えば、加熱蒸着や成膜後の加熱処理で結晶性を高めたドナー薄膜にアクセプターを堆積後、ドナー表面の結晶粒サイズの違い、分子配向の変化を調べる。また、その結果を加熱処理していない場合と比較する。より具体的には、PC<sub>61</sub>BM スピンコート膜を加熱することで結晶化させた場合、その上に堆積した6T薄膜の形成の仕方ならびに電子状態と結晶構造を比較した。なお、PC<sub>61</sub>BM 結晶化後の接触角測定(溶媒:水)と準安定励起原子電子分光(MAES、千葉大吉田教授との共同研究)の測定から、結晶化後の薄膜表面状態を精査した。また、物質材料機構の若山グループと共同で、超高真空走査トンネル顕微鏡を用い、F<sub>16</sub>CuPc/6T界面の様子を分子レベルで明らかにした。

界面の構造を精査した後、結晶性を制御したDA界面の電子構造をHe I UPS・IPESで精密に測定した。得られた結果を合理的に説明するため、静電ポテンシャル計算も各界面に対して行った。

### 4. 研究成果

#### PC<sub>61</sub>BM 薄膜の結晶化による6T層の膜形態変化と電子構造

有機ヘテロ界面の構造を変調するために、下層有機膜の結晶性を変えることは常套である。私は、PC<sub>61</sub>BM膜を窒素雰囲気下で加熱することで結晶化させ、その上に6T分子を載せて界面構造と電子状態を探った。まず、PC<sub>61</sub>BM薄膜の表面には、アニール前はC<sub>60</sub>骨格が、結晶化後は側鎖のベンゼン環やカルボニルが表面に露出することが、MAESの測定で明示された(図1(a))。これにより、表面に永久双極子の層が形成されるため、イオン化エネルギーが結晶化後に小さくなることが分かった。また、この表面構造の変化は、表面エネルギーにも影響し、水を使った接触角測定によると、結晶化後の薄膜表面の方がより接触角が小さい。これは表面エネルギーが加熱により上昇したことを意味する。

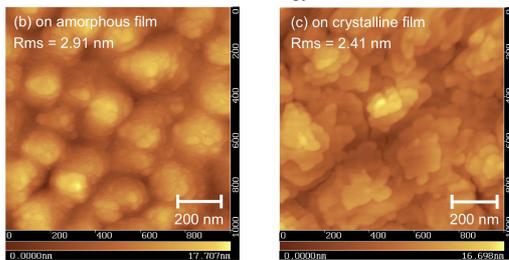
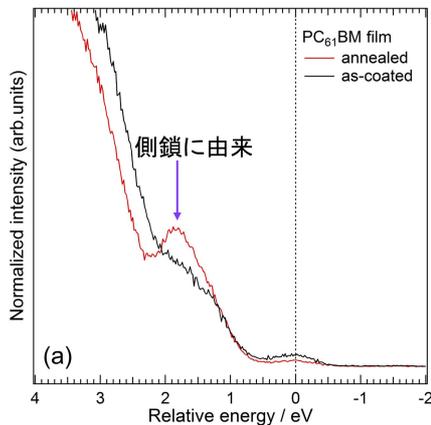


図1(a) PC<sub>61</sub>BM薄膜の加熱前後でのMAESスペクトル。(b),(c)はアモルファスおよび結晶性PC<sub>61</sub>BMに積層した6T膜のAFM像。

表面エネルギーの異なるPC<sub>61</sub>BMの上に6Tを蒸着すると、その膜形態に著しい違いがみられた。加熱の有無にかかわらず島状に成長する様子が原子間力顕微鏡 (AFM) で観測されたが、結晶ドメインのテラスの大きさに違いが出る：加熱後に、テラスがより大きなドメインが形成された(図 1(b), (c))。これは、PC<sub>61</sub>BM の表面エネルギーが結晶化後に増加したと矛盾しない。興味深いことに、PC<sub>61</sub>BM/6T 界面第 1 層の 6T は、被覆率が小さい場合には、シリコン基板上などで実測されているような、end-on 配向 (6T 分子の長軸を基板に対して垂直になる配向) ではなく、face-on 配向をとることが MAES の測定から分かった。

有機ヘテロ界面では、異なる分子が弱く分散力で結合しているため、上層の分子配向は下地有機層の影響をあまり受けないと考えていた。しかし、実際は、被覆率が小さい場合に限り、6T は PC<sub>61</sub>BM の C<sub>60</sub> 骨格とより強く相互作用するため、バルクとは異なる配向をとることが明らかになった。

PC<sub>61</sub>BM の結晶化による PC<sub>61</sub>BM/6T 界面の電子構造に対する影響を調べた結果、OPV の開放端電圧に対応する 6T の HOMO と PC<sub>61</sub>BM のエネルギー差は、結晶化後に 0.1 eV 大きくなることがわかった。現在、この界面を光電変換界面に利用した、ヘテロ接合 OPV の作成評価を行っている。

### フタロシアニン界面における非単調なエネルギーシフトの一般性を発見

現職に着任する前にドイツ留学中、Ag(111) 表面に作製した F<sub>16</sub>CuPc/6T 界面において、電子準位が一度下がってからまた上昇するという、複雑なポテンシャル変化が光電子分光

で実測され、その起源はアクセプターである F<sub>16</sub>CuPc の LUMO が界面形成時にブロードにあるからだという予測を立てていた。しかし、その現象の一般性は調べられていなかった。そこで私は、高配向熱分解グラファイト (HOPG) 上に F<sub>16</sub>ZnPc/6T 界面を作製し、UPS と XPS で丹念に価電子帯と内殻準位のエネルギーの膜厚依存性を調べた。その結果、Ag 上の F<sub>16</sub>CuPc/6T 界面と同様のエネルギーシフトが観測された。このことは、複雑なエネルギーシフトの起源が基板の種類やフタロシアニンの中心金属からは独立したものであることを示唆している。なお、項仕事関数の実用電極である ITO/MoO<sub>3</sub> 基板に作製した ZnPc/C<sub>60</sub> 界面でも Au(111) 上と同様に、真空準位が一度下がってから上がるという、複雑なエネルギーシフトが観測された。そのため、今後電荷生成などのダイナミクスとの関連を探る予定である (共同研究の計画が既にある)。

### フッ素化フタロシアニン/6T 界面で状態密度が変化する構造要因の直接観測に成功

上述のように、基板の種類に依存せずに、F<sub>16</sub>ZnPc (もしくは F<sub>16</sub>CuPc)/6T 界面では LUMO がおそらく広がる：つまり界面形成時に F<sub>16</sub>ZnPc もしくは F<sub>16</sub>CuPc 層の構造が乱れ、LUMO のガウス分布が広がることで、熱力学平衡における電子準位が変わると考えられている。しかし、これまでに細かくこの界面の構造を調べた例はなかったため、状態密度形状の変化と構造の関連は分かっていた。

そこで、NIMS 若山グループが保有する STM で、Ag(111) 上に作製した高秩序 F<sub>16</sub>CuPc 単層の上に、6T を少しずつ堆積しながら分子配列を観測していった。興味深いことに、6T の堆積と同時に、最密充填していた F<sub>16</sub>CuPc の分子配列が明らかに乱れることが分かった。そのような Disorder 相に加え、F<sub>16</sub>CuPc 間に 6T が割り込んだ、自己組織化された相も観測された。これは、6T の C-H 結合と、F<sub>16</sub>CuPc の C-F 結合の間に働く引力的な静電相互作用に基づき、形成されたと考えられる。

さらに、よりマクロな周期構造を観測するため、面外 XRD で、ドーブシリコン基板上に作製した F<sub>16</sub>ZnPc/6T 界面を測定したところ、非常に興味深いことに、膜厚が 30 nm もある F<sub>16</sub>ZnPc 薄膜の(200)回折ピークが、6T を堆積することで、完全に消失していることが示唆されている(図 2)。しかし、既報文献にあるような、intermixing 相は観測されなかった。この成果は、結晶性分子の界面であるにもかかわらず、F<sub>16</sub>ZnPc/6T 界面では構造不均一化がマクロなスケールで、部分的ではなくヘテロ接合全体で生じ、混合相が形成されることが初めて明らかとなった。さらに、積層順序を逆にすると、回折ピークは見えるものの、格子面間隔が狭まることを見出した(図 2)。今後、混合された膜を加熱するなどをして、共

晶薄膜の作成が可能かどうか、また、分子配向の影響なども踏まえて詳細な構造解析を進めていく予定である。

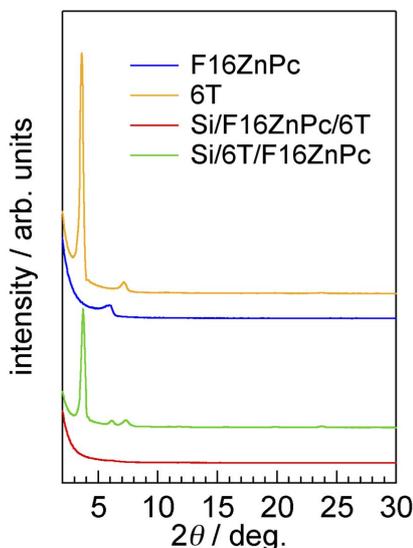


図2 F<sub>16</sub>ZnPc/6Tヘテロ界面の面外XRD。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

[1] H. Arazoe, D. Miyajima, K. Akaike, F. Araoka, E. Sato, T. Hikima, M. Kawamoto, T. Aida, An autonomous actuator driven by fluctuations in ambient humidity, Nature Mater., 査読有, Vol.15, 2016, 1084-1089, DOI:10.1038/nmat4693

[2] K. Akaike, M. V. Nardi, M. Oehzelt, J. Frisch, A. Opitz, C. Christodoulou, G. Ligorio, P. Beyer, M. Timpel, I. Pis, F. Bondino, K. Moudgil, S. Barlow, S. R. Marder, N. Koch, Effective Work Function Reduction of Practical Electrodes Using an Organometallic Dimer, Adv. Funct. Mater., 査読有, Vol.26, 2016, 2493-2502, DOI:10.1002/adfm.201504680

[3] K. Akaike, M. Oehzelt, G. Heimel, N. Koch, A comprehensive and unified picture of energy-level alignment at interfaces with organic semiconductors, Proceedings of SPIE., 査読有, Vol.9941, 2016,1-7, DOI:10.1117/12.22368489

[4] 赤池幸紀, 有機ヘテロ界面における電子準位接続, 応用物理, 査読有, Vol.85, 2016,776-782

〔学会発表〕(計 5 件)

[1] 熊井拓実、赤池幸紀、布施拓也、出窪俊祐、大西瞭、田子達寛、樫本祐生、沼田千暁、吉田弘幸、金井要、「PC<sub>61</sub>BMの結晶性の違いによるPC<sub>61</sub>BM/ $\alpha$ -6T界面の膜形態と電子構造」第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14-17日(パシフィコ横浜、神奈川県・横浜市)

県・横浜市)

[2] 佐藤利磨、田中智尉、赤池幸紀、金井要、「グラファイト上に成長したフラーレン薄膜の形態相図」第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14-17日(パシフィコ横浜、神奈川県・横浜市)

[3] K. Akaike, T. Kumai, T. Fuse, K. Kanai, 'Energetic landscape correlated with interface structure at organic heterojunctions' Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (Invited), 2016年11月23日-25日(岡崎コンファレンスセンター、愛知県・岡崎市)

[4] 布施拓也、赤池幸紀、熊井拓実、出窪俊祐、金井要、「P3HT:PC<sub>61</sub>BM混合膜内のP3HTの電子構造」第77回応用物理学会秋季学術講演会、2016年9月13日-16日(朱鷺メッセ、新潟県・新潟市)

[5] 赤池幸紀 「静電ポテンシャル計算と光電子分光を併用した有機ヘテロ界面の解析」応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 研究会、2016年6月8日-9日(天童ホテル、山形県・天童市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

なし。

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

赤池 幸紀 (Akaike Kouki)

東京理科大学・理工学部物理学科・助教

研究者番号：90581695

(2)研究分担者

( )

研究者番号：

(3)連携研究者 ( )

研究者番号：

(4)研究協力者 ( )