

# 高移動度 p 型有機半導体ルブレン単結晶表面上へ C<sub>60</sub> 分子層を被覆した 超高秩序有機 pn ヘテロエピタキシャル接合の創製と結晶構造評価 Well-Ordered Organic pn Heterojunction of an Epitaxial Overlayer of C<sub>60</sub> on a High-Mobility p-type Organic Semiconductor Rubrene Single Crystal

鶴田 諒平<sup>a</sup>, 森 敏彰<sup>a</sup>, 山中 宗一郎<sup>a</sup>, 細貝 拓也<sup>b</sup>, 小金澤 智之<sup>c</sup>, 中山 泰生<sup>a</sup>  
Ryohei Tsuruta<sup>a</sup>, Toshiaki Mori<sup>a</sup>, Soichiro Yamanaka<sup>a</sup>, Takuya Hosokai<sup>b</sup>, Tomoyuki Koganezawa<sup>c</sup>,  
Yasuo Nakayama<sup>a</sup>

<sup>a</sup>東京理科大学, <sup>b</sup>産業技術総合研究所, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Tokyo University of Science, <sup>b</sup>AIST, <sup>c</sup>JASRI

代表的な p 型有機半導体材料であるルブレンと n 型半導体材料である C<sub>60</sub> の分子間ヘテロ界面の形成メカニズム解明とその結晶構造評価を目的とし、ルブレン単結晶上にエピタキシャルに成長した C<sub>60</sub> 被覆層の結晶性を微小角入射 X 線回折法によって評価した。その結果、C<sub>60</sub> 被覆層はルブレン単結晶に対して互いに結晶軸を 30°ずらした二種類の結晶ドメインをなして成長し、その面内平均結晶子サイズが 100 nm オーダーに達することを明らかにした。

**キーワード：** ルブレン単結晶, フラーレン, pn ヘテロ界面, 微小角入射 X 線回折法, 有機太陽電池

## 背景と研究目的：

フレキシブル性や製造時の低環境負荷といった従来の無機系太陽電池にない利点を持つ新しいエレクトロニクスデバイスとして期待される有機薄膜太陽電池は産学ともに注目を集めているが、その光電変換効率の向上が課題となっている。効率の向上のため、電荷分離が起こるドナー・アクセプター界面である有機半導体 pn ヘテロ接合界面の構造最適化が求められている[1]。我々は、p 型有機半導体材料であるペンタセンの単結晶基板上に真空蒸着した C<sub>60</sub> 被覆層が、ペンタセンの格子に対して特定の一方位に結晶軸を整合させたエピタキシャル成長をすることをこれまでに明らかにしており[2]、その面内平均結晶子サイズが多結晶状ペンタセン薄膜上における C<sub>60</sub> 結晶子サイズよりも一桁程度大きく[3,4]、さらに蒸着時の基板温度によってそのサイズをコントロールできることを報告した[5,6]。C<sub>60</sub> 結晶被覆層はバルクと同様に面心立方構造(fcc)をとるのに対し、ペンタセンの結晶構造は三斜晶系であり[7]、両分子の接合は結晶構造の対称性が大きく異なる材料の組み合わせと言える。この意味で、組み合わせる分子材料の対称性が近付いたとき、接合部のエピタキシャル関係や結晶子サイズがどのように変化するか検討することは興味深い課題である。本研究においては、下地 p 型有機半導体材料の構造の対称性が C<sub>60</sub> 被覆層の結晶構造に及ぼす効果を明らかにすることを目的とし、ペンタセン同様に高移動度 p 型有機半導体材料として知られ、ペンタセンより対称性のよい斜方晶系をとるルブレン(5,6,11,12-tetraphenyltetracene, C<sub>42</sub>H<sub>28</sub>)の単結晶を基板とし[8]、その表面上における C<sub>60</sub> 被覆層の構造および結晶性を微小角入射 X 線回折法(GIXD)によって評価した。

## 実験：

物理気相成長法によって作製した数 mm 四方、厚さ数 μm の薄片状のルブレン単結晶を Si ウェハー上に純水で固定し[9]、試料「基板」を作製した。この表面上に厚さ 20 nm の C<sub>60</sub> 被覆層を真空蒸着することで測定試料を作製した。GIXD 測定は、BL46XU において 2 次元ピクセル検出器(PILATUS 300K)およびシンチレーションカウンターを検出器として行った。なお、シンチレーションカウンターでの測定にあたっては、Ge(111)アナライザ結晶を用いて高分解能化を図っている。いずれの測定も、X 線波長は 0.1 nm、試料への X 線入射角は表面平行方向から 0.12°に固定した。まず、接合部における結晶方位関係を決定するために試料の面内方位角を回転しながら PILATUS 300K によって 2 次元 GIXD 測定を行い、その後、C<sub>60</sub> の回折スポットに対してシンチレ

ーションカウンターおよびアナライザ結晶を用いた高分解能測定による回折プロファイルを取得することで  $C_{60}$  被覆層の面内結晶子サイズを決定した。これらの測定は全て室温・大気中において行った。

### 結果および考察：

ルブレ単結晶表面上に  $C_{60}$  を 20 nm 積層した試料に対してルブレの(020)回折および  $C_{60}$  の(220)回折が現れる面内方位角  $\phi$  において測定した 2 次元 GIXD イメージを図 1 に示す。 $C_{60}$  の(220) 回折は方位角を  $1^\circ$  ずらすと消滅することから、ルブレ単結晶上で  $C_{60}$  被覆層がエピタキシャルに成長することが確認された。この  $C_{60}$ (220)に由来する回折スポットは概ね  $30^\circ$  周期で出現する。一方、ペンタセン単結晶上における  $C_{60}$ (220)由来の回折スポットの出現周期は  $60^\circ$  であり、fcc(111)面において 6 個の等価な隣接分子が互いに  $60^\circ$  をなしていることに対応する。これを考慮すると、ルブレ単結晶上においては、(111)配向の  $C_{60}$  被覆層が互いに  $30^\circ$  ずれた二種類のドメインを形成していると推察される。詳細な結晶方位関係については、現在解析を進めている。

また、シンチレーションカウンターおよびアナライザ結晶を用いた高分解能測定によって得られた  $C_{60}$ (220)回折強度の  $2\theta$  プロファイルを図 2 に示す。このピーク幅から Scherrer の式を用いてその面内結晶子サイズを見積もったところ、コヒーレント長が約 150 nm に達し、同条件においてペンタセン単結晶上に形成される  $C_{60}$  被覆層と同等以上の面内平均結晶子サイズとであることが明らかになった。上述のように、ルブレ単結晶上の  $C_{60}$  被覆層は結晶軸の向きが異なる二種類の結晶ドメインが共存する「双晶」であるのに対し、ペンタセン単結晶上では  $C_{60}$  被覆層の配向軸は一樣であることを考慮すると、本研究の結果は、分子間接合における結晶性が被覆層の結晶軸が一方向に配向するか複数の結晶軸が共存するかにはほとんど依存しないことを示唆している。

### 今後の課題：

ルブレ単結晶上において、方位軸配向が一樣ではないにもかかわらず結晶性が極めて良好な  $C_{60}$  被覆層が形成されるメカニズムを明らかにするために、 $C_{60}$  蒸着時の条件(基板温度、蒸着速度)の変化による結晶子サイズの増減を系統的に明らかにし、有機半導体 pn 接合における結晶性の最大化へむけた方向性を確立することが課題である。また、材料の結晶構造・分子形態の異同と、分子間接合の結晶構造との間になりたつ法則性を解明するために、これまで検討した系とは逆に対称性が近い分子間の pn 接合に対する構造解析を進めている。

### 参考文献：

- [1] P. Peumans, et al., *Nature* **425**, 158 (2003).
- [2] Y. Nakayama, et al., *ACS Appl. Mater. Interf.* **8(21)**, 13499 (2016).
- [3] 鶴田諒平 他、表面科学 **37(9)**, 429 (2016).
- [4] R. Tsuruta, et al., *J. Cryst. Growth*, in press. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2016.10.031
- [5] 中山泰生 他、平成 27 年度 産業利用課題報告書(2015A) 2015A1685.
- [6] 中山泰生 他、平成 27 年度 産業利用課題報告書(2015B) 2015B1624.

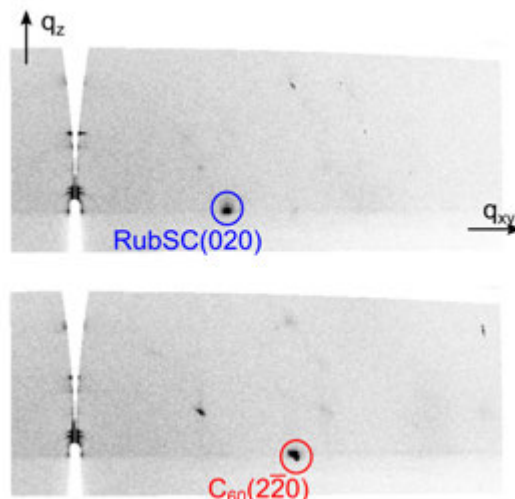


図 1. ルブレ単結晶上に蒸着した  $C_{60}$  被覆層の 2 次元 GIXD イメージ。

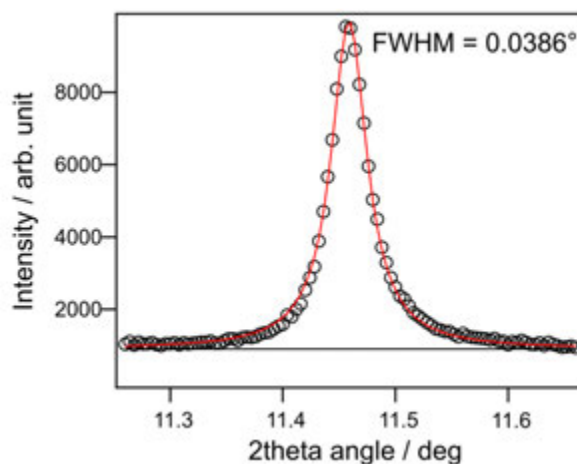


図 2.  $C_{60}$ (220)回折強度プロファイル。

- [7] C.C. Matheus, et al., *Acta Cryst.* **C57**, 989 (2001).
- [8] O.D. Jurchescu, et al., *Acta Cryst.* **B62**, 330 (2006).
- [9] T. Ueba, et al., *Surf. Sci.* **649** 7 (2016).