

有機半導体ヘテロ接合の和周波発生分光

Sum frequency generation spectroscopy of organic heterojunctions

産総研¹ ○赤池 幸紀¹、片桐 千帆¹、下位 幸弘¹、宮前 孝行¹

AIST¹, °Kouki Akaike¹, Chiho Katagiri¹, Yukihiro Shimoi¹, Takayuki Miyamae¹

E-mail: kouki.akaike@aist.go.jp

有機半導体の異種分子界面の構造を明らかにすることは、有機太陽電池などのデバイスにおける電荷生成や再結合プロセスを微視的に理解する上で重要である。真空蒸着などで形成した有機ヘテロ界面では、無秩序混合層の形成や分子の再配向が起き得る。このような複雑な界面構造を、界面に敏感な手法で把握できれば、デバイス内部のポテンシャルや基底状態で生じた電荷の密度分布を、より正確にシミュレーションが可能になるはずである。和周波発生分光(SFG)は、二次の非線形光学効果を利用し、表面・界面などの反転対称性がない系に選択的な振動分光である。SFGのシグナル強度は二次の非線形感受率($\chi^{(2)}$)の絶対値の二乗に比例し、分子配向などの情報が得られる。本研究では、有機太陽電池の典型的な光電変換界面である、C₆₀ (下層)/ α -セキシチオフェン(α -6T、上層)界面の SFG 測定を行い、界面構造の知見が得られるかどうかを調べた。

溶媒洗浄及び UV オゾン処理したガラス基板の上に、C₆₀ および α -6T の単膜とヘテロ接合を作製した。SFG 測定は窒素雰囲気下で行った。図 1 にヘテロ接合と C₆₀ および α -6T の単膜の、ssp 偏光(左から s:SFG 光, s:可視光(532 nm), p:赤外光)で測定した SFG スペクトルを示す。C₆₀ 膜では、F_{1u} および A_g モードに帰属されるピークが弱く観測され、F_{1u} モードの信号強度が相対的に強かった。この結果は自然酸化膜で被覆された Si 基板に作製した C₆₀ 膜の SFG スペクトルと一致する[1]。 α -6T 単膜では、C=C 対称伸縮振動(ν_s)のピークが弱く観測される。表面と基板界面のフレネル係数を比較すると、 α -6T と C₆₀ 単膜で観測された SFG 信号は、主にガラス基板界面由来であると考えられる。一方、C₆₀ 膜に 6T を積層すると、 α -6T の C=C (ν_s)のピークが強くなり、C₆₀ の A_g モードの強度が著しく増加する。C₆₀/ α -6T 界面を形成したことでスペクトルが変化するため、C₆₀/ α -6T 接合の SFG 信号は、ヘテロ界面からの寄与が大きいと考えられる。上記ピーク強度変化を解釈するため、 $\chi^{(2)}$ を決める超分極率を、C₆₀ 孤立分子ならびに C₆₀/チオフェン錯体に対して、密度汎関数法を用いた分子軌道計算で評価した。その結果から、異種分子界面の形成により C₆₀ に電荷が生じて赤外吸収の遷移双極子モーメントが増加し、本来ラマン活性な A_g モードの SFG 強度が増加したと考えられる。講演では、 α -6T 以外の分子を C₆₀ に積層したヘテロ接合の測定結果も交え、議論する予定である。

<文献> [1] Sohrabpour *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 1666 (2016).

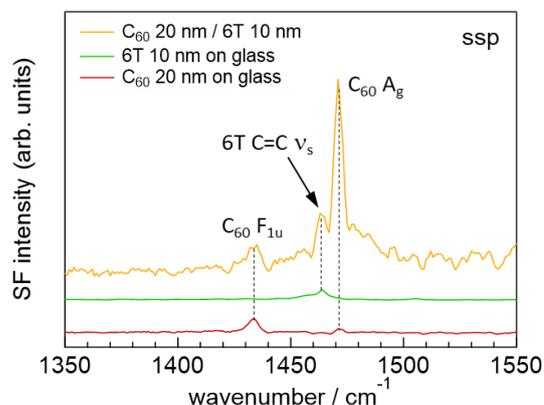


図1 ガラス基板上に作製したC₆₀/ α -6T接合と、C₆₀ および α -6T単膜のSFGスペクトル。ssp偏光で測定した。C₆₀下層膜に α -6Tを積層するとC₆₀のA_gモードの強度が著しく増加する。