Schottky-Mott 則による有機半導体の仕事関数の評価と 有機/金属界面のエネルギー構造

山下 和男・播磨 裕

広島大学総合科学部 ㊟ 739 東広島市鏡山 1-7-1

(1996年6月17日受理)

Evaluation of Work Functions of Organic Semiconductors by Use of a Schottky-Mott Rule and Energy Structure at Organic/Metal Interfaces

Kazuo YAMASHITA and Yutaka HARIMA

Division of Material and Life Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences,
Hiroshima University
1-7-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739

(Received June 17, 1996)

半導体/金属界面が電子またはホールに対して理想的なブロッキング接触であるとき, Schottky-Mott 則が成立する。ZnTPP 固体膜について, この Schottky-Mott 則を検証した結果, ZnTPP 膜が表面準位のない理想的な有機半導体として挙動すること, またこの関係則より ZnTPP などの有機半導体の仕事関数 ϕ が容易に求まることが判明した。一方, Kelvin 法ではポルフィリン分子固体膜の ϕ を正しく評価することができなかった。UPS の実験結果から導かれる ZnTPP/金属界面のエネルギー構造モデル (c) は, Schottky-Mott 則で仮定されるモデル (a) および Kelvin 法の結果から間接的に推測されるモデル (b) のどちらにも対応しなかった。モデル (a) は, ZnTPP/金属界面で真空レベルとフェルミ準位がともに一致し, 空間電荷層でバンドの曲がりが生じるエネルギー構造である。モデル (b) では界面で真空レベルが一致するが, フェルミ準位は揃わず, バンドの曲がりはない。また, モデル (c) では界面においてほぼ一定 (約 -0.7 eV) のシフトがある構造である。現段階では, いずれか一つのモデルで有機半導体/金属界面がかかわる現象を統一的に説明することは困難であり, それらの妥当性をさらに検討する必要があることが示された。

1. は じ め に

これまで, ポルフィリン, フタロシアニン, ペリレンなどの色素分子固体膜が持つ光電相互変換機能を利用し, 効率的な太陽電池¹⁻⁶⁾や電界発光デバイス^{7, 8)}を構築しようとする研究が活発に行われている。このような有機デバイスの高機能化および高効率化を図る上で欠くことができないのが, 各々の有機固体膜の電子物性, たとえば伝導率, キャリア移動度, 仕事関数や有機/金属あるいは有機/有機界面のエネルギー構造などの解明である。しかしながら, 一般的に無機固体 (半導体) に比べて有機固体 (半導体) の場合, 大きな単結晶を得ることが困難であり, また電気抵抗が大きいため無機固体で用いられる通常の評価法が適用できなかったり, さらに

有機固体内部や界面での電子過程は複雑で, 時には分子の化学・電子構造に基づく議論が必要となることなどの理由により未だ解明されていない部分が多く残されてきた。

本解説では, まずポルフィリンなどの有機半導体の仕事関数を評価する上で Schottky-Mott 則による方法⁹⁾が, Kelvin 法に比べて有力な手法であることを紹介する。次に有機半導体/金属界面のエネルギー構造について, Schottky-Mott 則が成り立つ, 表面準位のない半導体と金属との界面に仮定される理想モデルと Kelvin 法および紫外光電子分光 (UPS)^{10, 11)}の実験結果より支持されるモデルを対比させながら解説する。

2. Schottky-Mott 則による仕事関数の評価

p型半導体が、自身の仕事関数より小さな仕事関数をもつ金属と接触するとき、その界面にホール（正孔）ブロッキングとなるショットキ（Schottky）障壁（空間電荷層）が形成される（Fig. 1）。そして、拡散電位（ V_d ）および半導体と金属の仕事関数（ ϕ_s , ϕ_m ）との間に次の関係が成立するとき、

$$eV_d = +(\phi_s - \phi_m) \quad (1)$$

これをSchottky-Mott則¹²⁾とよぶ。ところが、一般的に半導体にダングリング・ボンドなどに起因する表面準位^{13, 14)}が存在する場合、その程度に応じて $V_d - \phi_m$ プロットの傾きは、 -1 からずれる。一方、n型半導体については、まったく逆の議論が成り立ち、この場合傾きは $+1$ からずれる。したがって、ある半導体の ϕ_s が未知であるとき、種々の基板金属との接触によって生じる V_d を何らか

Fig. 1 Schematic illustration for energy levels of a metal and p-type semiconductor before and after contact. E_C , E_F and E_V have their usual significance.

Fig. 2 Typical current-voltage curves of the metal/ZnTPP/Au cells under illumination with chopped white light, where metals used are Al, Pb, Bi, In and ITO. Voltages are applied to the ohmic electrode (Au). Currents are not corrected for electrode absorption loss. Arrows indicate voltages where no photocurrents flow.

の方法で測定し、 V_d - ϕ_m プロットの傾きが-1または+1であることを確認した上で、その直線を $eV_d = 0$ へ外挿することにより ϕ を求めることができる。

いろいろな方法により V_d を求めることができるが¹⁵⁾、比較的簡便に、かつ精度よく測定可能な方法を次に説明する。Fig. 2は、5,10,15,20-tetraphenylporphyrinatozinc (II) (ZnTPP) の固体膜 (200 nm) を種々の金属 (Al, Pb, In, Bi, ITO) と Au とでサンドイッチ構造にした金属/ZnTPP/Auセルの両端に外部電源から電圧 V を10 mVs⁻¹の速度で印加するとき、同時にチョップした白色光 (約10 mWcm⁻²) を金属側から照射しながら測定した電流-電圧 (I - V) 曲線である。それぞれの矢印は、光電流がゼロになる電圧値 (V_0) を示している。このとき Au 電極に加えられた電圧 V_0 は、大きさがショットキ障壁の V_d に等しく、ちょうど障壁を打ち消すように作用している。すなわち、 V_0 加電圧下では界面において ZnTPP の価電子帯と伝導帯のエッジは共に平坦になっている。

各 V_d の値は照射光強度に依存せず、また白色光の代わりに Soret 帯の単色光 (430 nm) を用いても同じ結果が得られた。また、ZnTPP/Al 接触について得られた V_d 値は0.96 Vであった。この値は低周波数1.25 mHzで行った Mott-Schottky プロットから得られた値1.0 V¹⁶⁾ によく一致している。さらに、各 V_0 値の結果と V_0 前後で光電流の向きが反転していることから、ZnTPP 固体のフェルミ準位はバンドギャップの中程より少し下に位置することがわかる。換言すると、ZnTPP は真性半導体に近いp型半導体であると推測される。また、このような真性半導体に近いp型もしくはn型半導体の場合に、この光電流測定による V_d 評価法が有用であるといえる。

Fig. 3は V_d を各金属の ϕ_m に対してプロットしたものである。ここで用いた ϕ_m は Kelvin 法で Au 参照電極の仕事関数を5.3 eVと仮定して求めた値である。この場合、傾き-1の直線性、すなわち Schottky-Mott 則が成立することがわかる。また、ZnTPP 固体膜がp型半導体として挙動し、かつ表面準位が存在しない、もしくは存在しても無視できる程度であることが推察される。ここで、傾き-1の直線を $eV_d = 0$ へ外挿することにより $\phi_{ZnTPP} \doteq 4.9$ eVが求まる。 I - V 曲線の測定は大気中で行っているため、電極金属表面は酸素によって酸化され、金属/ZnTPP 界面が MOS (MIS) 構造¹⁾ になっていると推測される。しかし、上述したように Schottky-Mott 則が成り立っていることから、 V_d 値の決定にその影響は少ないといえる。

Fig. 4は、金属/ZnTPP/Auセルの閉回路光電流 (I_{sc}) と Schottky-Mott 則から求めた V_d 値を両対数プロットしたものである。光電流 (I_p) は、Soret 帯の光に比べて再結合過程が比較的少ないと思われる ZnTPP の Q バンド、波長

Fig. 3 Plot of a metal work function (ϕ_m) versus a diffusion potential (V_d) for the ZnTPP/metal contact. Error bars represent ranges of scattering of data points for each ZnTPP/metal contact.

Fig. 4 Logarithmic plot of a photocurrent due to 550 nm light (I_p) versus a diffusion potential (V_d) for the ZnTPP/metal contacts. Error bars have the same meaning as in Fig. 3. See text for the straight line.

550 nm の光を照射したとき得られたものである。一方、図中の直線は Al/ZnTPP/Auセルの光電流-電圧特性を示す。このとき横軸には Al/ZnTPP 接触の V_d から Au 電極に対して Al 電極に印加した電圧 V_{app} を差し引いた値をプロットしている。これらの結果から、種々の金属との ZnTPP 接触界面に形成されるショットキ障壁で誘起される I_{sc} と V_d との関係は Al/ZnTPP/Auセルの光電流に対する電圧依存性と類似していることがわかる。さらに金属又は金属酸化物表面で電子-正孔の再結合はほとんど起こっていないか、起こっているとしても金属の種類に因らないことが推察される。

Fig. 5 Plot of a metal work function (ϕ_m) versus a diffusion potential (V_d) for the H₂TPP/metal and H₂T (4-Py) P/ metal contacts. Error bars have the same meaning as in Fig. 3.

H₂TPP と 5,10,15,20-tetra (4-pyridyl) porphyrine [H₂T(4-Py)P] について、同様に行った Schottky-Mott プロットの結果を Fig. 5 に表わす¹⁷⁾。それぞれ、H₂TPP の p 型伝導性および H₂T(4-Py)P の n 型伝導性に対応する傾き -1 と +1 の直線性が得られた。また、それらを eV_d = 0 へ外挿することにより求めた H₂TPP および H₂T(4-Py)P の ϕ_h は 4.8 eV および 4.2 eV であった。この結果は p 型 H₂TPP のフェルミ準位が n 型 H₂T(4-Py)P のフェルミ準位の下方、0.6 eV のところに位置することを意味しており、他の光学的、電気化学的測定結果等とも矛盾しない。

ポルフィリン以外の分子半導体、たとえばペリレン誘導体 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-bis-benzimidazole (PV) やフタロシアニン phthalocyanine (Pc) の金属錯体 (ZnPc, MgPc, CuPc) についても Schottky-Mott 則が成立することが確認された。PV については、n 型伝導性を示す傾き +1 の直線関係が得られ、 $\phi_v \approx 4.2$ eV が見積もられた。フタロシアニン類については、いずれも p 性を示す傾き -1 の直線性が得られ、 $\phi_h \approx 4.8$ eV であった。以前、フタロシアニン^{18, 19)} およびポルフィリン^{20, 21)} についてギャップ内準位の存在が指摘されていた。しかし、Schottky-Mott プロットの結果から見ると、それはショットキ障壁の形成にほとんど影響をおよぼさないといえる。

ポルフィリン分子固体膜の仕事関数を Kelvin 法を用いて評価することを試みたが、好結果は得られなかった。一例として Fig. 6 に H₂TPP の ϕ_s - ϕ_m プロットを示す。当初、実測される ϕ_h は基板金属の ϕ_m に依存しないことが期待された。しかし、Fig. 6 から明らかなように +1 に近い傾きを持つ直線性が得られ、実測された ϕ_h は基板金属の影響を強く受ける結果となった。これは金属と絶縁体と

Fig. 6 Plot of a metal work function (ϕ_m) versus an organic semiconductor work function (ϕ_s) for H₂TPP and H₂T (4-Py) P. Error bars have the same meaning as in Fig. 3.

の接触界面を想わせる結果である。また、基板金属と H_2TPP のフェルミ準位が一致していないことを示している。

その他、 $H_2T(4-Py)P$ 、 $ZnPc$ などについても $\phi_s - \phi_m$ プロットを検討した。これらの場合、直線の傾きは +1 より小さな値となるが、やはり基板金属に依存する結果となった。ただ、PV については Kelvin 法が有用であるように思われた。しかし、得られた $\phi_s = 4.9$ eV は Schottky-Mott 則から求めた値 4.2 eV に比べると 0.7 eV 大きく、また n 型伝導性を示すものとしては、少し大きな値であった。

3. 有機/金属界面のエネルギー構造

Fig. 1 (a) に示したように Schottky-Mott 則が成立する場合、p 型半導体/金属界面のエネルギー構造は半導体と金属のフェルミ準位が一致するモデルで表わされる。すなわち、界面で真空準位が一致し、両者のフェルミ準位が揃うまで接触界面を通して電子移動が起こる結果、空間電荷層でバンドの曲がりが生じる理想的なモデルである。n 型半導体/金属界面では Fig. 7 (a) のエネルギー構造モデルで表わされる。 $ZnTPP$ /金属と $H_2T(4-Py)P$ /金属界面が、それぞれ前者と後者に該当する。一方、Kelvin 法によるポルフィリンの ϕ 測定結果からは、界面で真空準位は揃うがバンドの曲がり生じない絶縁体/金属界面

のエネルギー構造 Fig. 7 (b) に近いエネルギー構造が推測された。この場合、モデル (a) とは異なって両者のフェルミ準位は一致していない。ところが、次に紹介する高真空下での $ZnTPP$ /金属の UPS の実験結果^{10, 11)} は、モデル (a) でも (b) でもないモデル (c) を支持していた。

Fig. 8 に UPS の原理図を示す。図中の曲線で表わされるスペクトルの高エネルギー側の立ち上がりは、それぞ

Fig. 8 Principle of UPS.

Fig. 7 Energy diagram of organic semiconductor/metal interfaces. (a) Fermi level alignment case, (b) vacuum level alignment case and (c) vacuum level shift case.

Table 1 Summary of the observed energy parameters (in eV). For definitions, see Fig. 8 and text.

In UHV condition						After exposure to oxygen			
metal	Φ_m	$\epsilon_v^F(\text{UHV})$	ϵ_{vac}^F	$\Delta = \epsilon_v^F - \Phi_m$	I_s^{th}	$\epsilon_v^F(\text{OX})$	ϵ_{vac}^F	$\Delta = \epsilon_v^F(\text{OX}) - \Phi_m(\text{UHV})$	I_s^{th}
Mg	3.8 ₈	-2.1 ₀	3.2 ₃	-0.6 ₅	5.3 ₃	-1.8 ₅	3.5 ₂	+0.2 ₅	5.3 ₇
Al	4.3 ₀	-1.7 ₃	3.6 ₃	-0.6 ₇	5.3 ₆	-1.9 ₈	3.3 ₀	-0.2 ₅	5.2 ₈
Ag	4.3 ₀	-1.7 ₃	3.6 ₁	-0.6 ₉	5.3 ₄	-1.0 ₃	4.3 ₆	+0.7 ₀	5.3 ₈
Au	4.7 ₈	-1.1 ₆	4.2 ₁	-0.5 ₇	5.3 ₇	-1.1 ₄	4.2 ₁	+0.0 ₂	5.3 ₃

れ基板金属のフェルミ準位および有機物の最高被占有分子軌道 (HOMO) からの電子放出に対応する。また低エネルギー側の立ち上がりは試料表面の真空準位 (E_{vac}) に対応する。なお、基板金属のフェルミ準位を基準としたときの有機固体膜の真空準位および HOMO のエネルギーを、それぞれ ϵ_{vac}^F および ϵ_v^F と定義する。

ZnTPP について得られた UPS の結果を Table 1 にまとめた。表中の I_s は ZnTPP 固体のイオン化ポテンシャルである。括弧内の UHV と OX は、それぞれ超高真空下と酸素曝気後の結果を示す。これらの結果は、1~5 nm の範囲では ZnTPP の膜厚に依存しなかった。

ϵ_{vac}^F と ϵ_v^F を ϕ_m に対してプロットすると、それぞれ最小自乗法より式 (2) および (3) で表わされる良好な直線関係が得られた。

$$\epsilon_{vac}^F = 1.09\phi_m - 1.05 \text{ eV} \quad (2)$$

$$\epsilon_v^F = 1.05\phi_m - 6.21 \text{ eV} \quad (3)$$

これらの結果は、Fig. 7 のモデル (a) および (b) にも対応せず、モデル (c) のように、ZnTPP の各電子準位が基板金属の真空準位に対して固定されており、界面でシフトの方向や大きさが、ほぼ一定 ($\Delta \approx -0.7 \text{ eV}$) であることを示している。同様のエネルギー構造が、メロシアン/ハロゲン化銀界面についても報告されている²²⁾。このようなモデル (c) のエネルギー構造は、圧力 4 Torr の酸素に 5 分間曝気した後、再排気して測定した結果からも支持される。その結果は、金属表面が ZnTPP 膜中を透過した酸素により金属表面が酸化され、仕事関数が変化したために ZnTPP の準位も連動してシフトしたものと解釈でき、モデル (c) を支持している。

4. お わ り に

UPS の実験結果から推察される ZnTPP/金属界面のエネルギー構造モデルは、Schottky-Mott 則の前提となるモデルと Kelvin 法の測定結果に対応するモデルとは異なっていた。現時点で、これらの相違が何に起因するのか、明確に説明することは困難ではあるが、方法や測定条件の違いが、それぞれの結果に現われているように思われる。すなわち、Schottky-Mott 則にかかわる V_g の測定では、閉回路で金属/有機/Au サンドイッチ型セルの両端に外部電源から強制的に電圧が印加されている。もちろん Kelvin 法の場合も、外部から Au 参照電極に対して基板電極に電圧を加えながら測定している。しかし、この場合閉回路状態で本質的に V_g 測定の場合とは異なっている。むしろ UPS の設定に近いといえる。したがって、Kelvin 法と UPS の測定結果がモデル (b) と (c) に対応し、ここで真空準位のシフトの有無が問題となるが、モデル (a) に比べて両者に共通するところがあるのは、上述した測

定条件の類似性から生じる当然の結果とも思われる。

いかなる方法によって得られた結果も一つのエネルギー構造モデルによって説明できることが望ましい。しかし、ZnTPP/金属接触を例にしても明かなように測定方法や測定条件の違いによって導かれる界面電子構造モデルは異なっていた。また、Kelvin 法はポルフィリンに対して適用できなかったが、ペリレンについては有用であることも事実である。こうなると、一概に有機/金属界面を同じエネルギー構造モデルで表わすこと、そのものが問題となる。場合に応じて妥当なモデルを用いざるをえないのが現状である。今後とも有機半導体/金属界面に対するこれらのモデルの妥当性を実験的に検討する努力が必要であることはいうまでもない。

謝 辞

UPS の研究は著者らとの共同研究として、主に名古屋大学の関 一彦教授のグループで行われたものである。

文 献

- 1) F.J. Kampas, K. Yamashita and J. Fajer: *Nature (London)* **284**, 40 (1980).
- 2) Y. Harima, K. Yamashita and H. Suzuki: *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1144 (1984).
- 3) K. Yamashita and Y. Harima: "New Functionality Materials" Vol. C, ed. by T. Tsuruta, M. Doyama and M. Seno (Elsevier, Amsterdam, 1993) p.583.
- 4) C.W. Tang: *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- 5) 山下和男, 木谷 皓: "導電性有機薄膜の機能と設計" (共立出版, 1988).
- 6) 山下和男, 播磨 裕: *静電気学会誌* **16**, 210 (1992).
- 7) C.W. Tang and S.A. VanSlyke: *Appl. Phys. Lett.* **51**, 918 (1987).
- 8) 次世代表示デバイス研究会編: "有機 EL 素子開発戦略" (サイエンスフォーラム, 1992).
- 9) Y. Harima, T. Kodaka, H. Okazaki, Y. Kunugi, K. Yamashita, H. Ishii and K. Seki: *Chem. Phys. Lett.* **240**, 345 (1995).
- 10) S. Narioka, H. Ishii, D. Yoshimura, M. Sei, Y. Ouchi, K. Seki, S. Hasegawa, T. Miyazaki, Y. Harima and K. Yamashita: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1899 (1995).
- 11) H. Ishii, S. Narioka, D. Yoshimura, M. Sei, Y. Ouchi, S. Hasegawa, T. Miyazaki, Y. Harima, K. Yamashita and K. Seki: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **76**, 559 (1995).
- 12) W. Monch: *Surf. Sci.* **299/300**, 928 (1994).
- 13) W.A. Harrison and J. Tersoff: *J. Vac. Sci. Technol. B* **4**, 1068 (1986).
- 14) J. Tersoff and W.A. Harrison: *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 1221 (1987).
- 15) S.R. Morrison: "Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes" (Plenum Press, New York, 1980) p.65.

- 16) Y. Harima, K. Takeda and K. Yamashita: J. Phys. Chem. Solids **56**, 1223 (1995).
- 17) Y. Harima, H. Okazaki, Y. Kunugi, K. Yamashita, H. Ishii and K. Seki: Appl. Phys. Lett. **69**, 1059 (1996).
- 18) G.H. Heilmeyer and S.E. Harrison: Phys. Rev. **132**, 2010 (1963).
- 19) D.F. Barbe and C.R. Westgate: J. Chem. Phys. **52**, 4046 (1970).
- 20) Y. Harima, M. Miyatake and K. Yamashita: Chem. Phys. Lett. **200**, 263 (1992).
- 21) Y. Harima, M. Miyatake and K. Yamashita: Chem. Phys. Lett. **229**, 47 (1994).
- 22) K. Seki, H. Yanagi, Y. Kobayashi, T. Ohta and T. Tani: Phys. Rev. B **49**, 2760 (1994).