

| | |
|---------|---------------------------|
| 氏名（本籍地） | 王 生浩（Shenghao WANG）（ 中国 ） |
| 学位の種類 | 博士（工学） |
| 学位記番号 | 博 甲 第 6672 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 25 年 7 月 25 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 |
| 学位論文題目 | |

Electronic Interfacial Properties of Bathocuproine with Metal and Fulleren for Organic Solar Cells

（有機太陽電池における金属およびフラーレンとバッファ層界面の電子的性質）

| | | | | |
|---|---|--------|--------|--------|
| 主 | 査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 秋本 克洋 |
| 副 | 査 | 筑波大学教授 | 博士(工学) | 佐々木 正洋 |
| 副 | 査 | 筑波大学教授 | 博士(工学) | 末益 崇 |
| 副 | 査 | 東京大学教授 | 理学博士 | 増田 茂 |

論 文 の 要 旨

本論文は、有機分子/金属、有機分子/有機分子界面における電子構造、特にエネルギー準位の接続性に関して光電子分光による研究を行い、界面特有の電子構造に関する新しい知見を見出すとともに、太陽電池を念頭に置いた構造設計に新しい指針を与えた。

有機デバイスにおいては、有機分子と電極金属との界面の性質がデバイス特性に大きな影響を与えることが知られており、通常、様々なバッファ層を挿入し特性改善が図られている。しかしながら、そのバッファ層の本質的な働きは十分に理解されていない。本研究において、有機分子/金属界面においてギャップ状態と呼ばれる界面特有の電子状態を見出すとともに、これらギャップ状態が有機/有機分子のエネルギー準位接続に影響を与えることを明らかにした。また、ギャップ状態が形成されている状態をバルクで実現し、これを太陽電池に応用し、太陽電池特性が改善できることを示した。ギャップ状態の形成は金属と有機分子の相互作用を示すが、金属の種類によりその相互作用が異なり、有機分子の配列構造にも影響を与えることを明らかにした。

太陽電池構造で用いられる C_{60} /Bathocuproine(BCP)/Ag の系を取り上げ、BCP の膜厚を変化させながら BCP と Ag、BCP と C_{60} の界面電子構造を調べた。Ag と BCP との界面ではギャップ状態が形成されるが BCP 層が薄い場合、ギャップ状態の影響が C_{60} まで及び、BCP と C_{60} の最低空軌道 (LUMO) がほぼ一致することを明らかにした。これは、Ag と BCP との相互作用で形成されたギャップ状態が C_{60} とも相互作用し、これら結合の形成を通して LUMO がほぼ同じレベルになったと考えられる。LUMO レベルの一致は電子の流れやすさにつながる。すなわち、デバイス特性向上のためにはバッファ層である BCP は薄い膜でなければ効果が出せないことを示している。

C_{60} とフタロシアニン(Phc)の系から成る太陽電池では、Phc/ C_{60} /ITO 構造がデバイス構造としては利点があるが、ITO との界面制御が困難で使われる例が少ない。Ag を添加した BCP 膜を作成することで、ギャップ状態を膜中全体に有する膜を形成することができる。Ag 添加 BCP は電気伝導性がよく、光学的透過

率が高く平坦性がよいため、これを ITO 界面に用いることができることが分かった。Phc/C₆₀/Ag 添加 BCP/ITO 構造にすることでデバイス特性が改善されることを示した。新たなバッファ層材料として位置付けられる結果である。

BCP と Ag の系で形成される界面状態についての知見が蓄積されたが、次に金属を Mg に変えた場合の変化について注目した。Mg と BCP の界面でギャップ状態が形成されることを光電子分光で確認した。また、X線光電子分光で BCP の炭素と窒素原子の1sレベルを測定することより、Mg は BCP 中のNと結合していることが明らかとなった。Ag とは異なる結合を示している。さらに NEXAFS 測定より、Mg 上の BCP は膜厚が薄い場合、基板に並行配向する形で吸着していることが分かった。並行配向はその上に堆積する C₆₀ 膜の平坦性を向上させ、BCP 間の電気伝導が向上するためデバイス特性に良い効果をもたらしていると言える。また、Mg 上 BCP 膜厚が薄い場合は Ag 同様、C₆₀ との界面でギャップ状態が形成され LUMO がほぼ同じレベルとなることが明らかにされた。仕事関数が比較的小さい Ag や Mg は BCP と相互作用しギャップ状態を形成するが、結合の強い Mg は分子の配向まで影響を与えるという特徴を明らかにすることができた。

審 査 の 要 旨

〔批評〕

有機分子/金属、有機分子/有機分子界面における電子構造、特にエネルギー準位の接続性に関して光電子分光を用いて詳しく調べられた。ギャップ状態の形成がLUMOの接続性にかかわっていることが明らかにされバッファ層の本質的な役割の理解を深めた。また、ギャップ状態を用いてデバイス特性の改善ができることを示し、ギャップ状態を積極的に使う手法を開発した。これらの結果は、界面の基本的性質の理解にとどまらず、デバイス設計指針を構築する基礎的知見となり、さらにデバイス特性向上に直結する技術にも展開される重要性と波及性が認められる。

〔最終試験結果〕

平成 25 年 6 月 19 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。