

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410085

研究課題名(和文) 双極子モーメントを利用した有機 - 酸化物接合界面の電荷キャリアダイナミクス制御

研究課題名(英文) Manipulation of the charge carrier dynamics at organic-molecule/metal-oxide interfaces by molecular dipole moment

研究代表者

小澤 健一 (Ozawa, Kenichi)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：00282822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機分子薄膜と金属酸化物が接合界面を形成する系において、励起電荷キャリアの遷移時間に及ぼす有機分子の永久双極子モーメントの影響を検証した。シャトルコック型フタロシアニンとチタン酸ストロンチウムの接合界面を作製し、相互作用の大きさ、界面エネルギー接続、励起電子のフタロシアニンから酸化物への遷移時間を、光電子分光、X線吸収分光、およびcore-hole clock分光により決定した。その結果、接合界面を励起電子が横断する速度は、双極子モーメントが大きい分子ほど大きくなる傾向があることを示せた。しかし、界面相互作用の強さやエネルギー準位接続の方が、遷移時間により大きな影響を及ぼすことが示された。

研究成果の概要(英文)：Effect of dipole moments of organic molecules on the transfer time of excited charge across molecule/metal-oxide junctions has been verified. Photoelectron spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy and core-hole clock spectroscopy were utilized to examine the properties of the junctions between shuttle cock-type phthalocyanine films and strontium titanate surfaces. The charge transfer time from phthalocyanine to the oxide surface tends to be shorter if phthalocyanine has a larger dipole moment. However, the interaction strength and the energy-level alignment at the interface affect more drastically the transfer time.

研究分野：表面科学

キーワード：有機 - 酸化物接合界面 エネルギー準位接続 双極子モーメント キャリアダイナミクス 光電子分光
X線吸収分光 core-hole clock分光 有機太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜と透明酸化物が接合したコンポジット材料は、有機太陽電池の基幹構造である。太陽電池では、励起キャリア（電子・正孔対）が再結合する前に、p-n 接合界面を隔てた陽・陰極に速やかに分離することで発電効率が上がるため、界面を横断するキャリア移動確率（キャリア移動速度）が重要になる（Fig. 1）。この移動確率は界面のエネルギー準位接続で決まる。キャリア移動に有利な準位接続を実現するために、ヘテロ界面に中性層を挿入したり、n 型半導体と p 型半導体の組合せを選ぶのが一般的に採られる方法である。

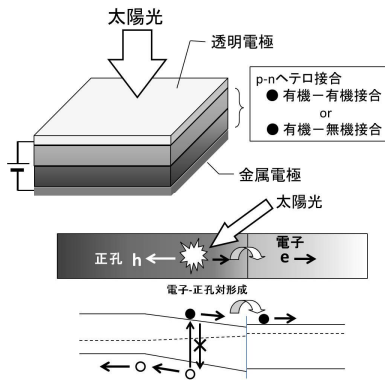


Fig.1 太陽電池の発電原理の模式図。

2. 研究の目的

本研究では、p-n ヘテロ接合のキャリア移動速度の制御のために、接合界面に永久双極子モーメントを持つ有機薄膜を挿入する方法を提案し、その実効性を確認する。モデル界面として、シャトルコック型フタロシアンによる有機薄膜を酸化物表面に作製した吸着系を用いる。電子分光学的な手法と電気伝導測定により、フタロシアン薄膜から酸化物表面へのキャリア移動度とエネルギー準位接続、双極子モーメント、および界面ポテンシャル障壁の4者の相関を明らかにする。

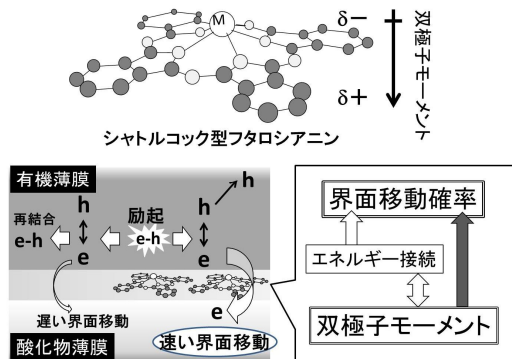


Fig. 2 シャトルコック型フタロシアンの双極子モーメントによる電荷キャリアの界面移動速度への影響。

そのうえで、双極子モーメントの効果を抽出し、キャリア移動速度の制御への有効性を議論する。

3. 研究の方法

研究は、フタロシアン - 酸化物界面でのエネルギー準位接続の評価と、キャリアダイナミクスの評価の二つに分けて進めた。光電子分光法から酸化物基板とフタロシアン薄膜の価電子準位と最高占有準位（HOMO 準位）を、X線吸収分光法から伝導準位と最低非占有準位（LUMO 準位）のエネルギーを決定し、エネルギー準位接続を評価した。キャリアダイナミクスでは、フタロシアンの非占有準位に励起した N 1s 内殻電子が、酸化物基板へ移動する時間を core-hole clock 分光法で評価した。ここで挙げたすべての分光実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設（KEK PF）において、シンクロトロン放射光を用いて行った。

酸化物試料は、0.05wt% Nb ドープの SrTiO₃(001)単結晶（信光社）とした。超高真空環境下で表面の清浄化をして、(1×1)TiO₂終端面をとるように表面調整をしたあと、シャトルコック型フタロシアンを真空蒸着させた。中心原子（原子団）が Cu（銅フタロシアン；永久双極子モーメント μ = 0.0）、Ti=O（チタニルフタロシアン；μ = 3.7 Debye）、および Al-Cl（フタロシアンクロロアルミニウム；μ = 5.3 Debye）の各種フタロシアンを用いた。

4. 研究成果

Nb ドープ SrTiO₃ は、ドープされた Nb が電子供与体として働くため n 型半導体である。フェルミ準位は 3.2 eV のバンドギャップの上方に位置しており、フェルミ準位のすぐ上に伝導バンドの下端（conduction band minimum: CBM）がある。一方、価電子バンドの上部（valence band maximum: VBM）はフェルミ準位から約 3 eV 下方に位置する。Fig. 3 は価電子領域の光電子分光スペクトルであり、下から清浄 SrTiO₃(001)表面、銅フタロシアン（CuPc）吸着面、チタニルフタロシアン（TiOPc）吸着面から得られたものである。SrTiO₃ 表面の VBM 位置は、清浄面では 3.05 eV であるが、フタロシアンが単分子層吸着すると、どちらの吸着系でも 2.82 eV までシフトする。これは、フタロシアン分子が基板表面から電子を奪い、基板表面が電子不足の状態になったために SrTiO₃ バンドが上方に湾曲したために生じたシフトである。フタロシアンは SrTiO₃(001)表面に対しては電荷受容体として機能することが分かった。フタロシアンが電荷を受容した証拠は、SrTiO₃ のバンドギャップ領域に現れる構造からも支持される。フタロシアン吸着面では、

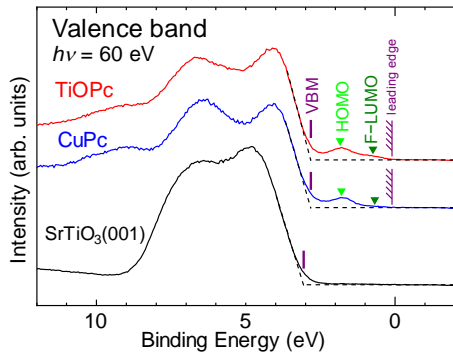


Fig. 3 SrTiO₃(001)表面と単分子層の CuPc, TiOPcが吸着した表面の価電子スペクトル。SrTiO₃表面の VBM 位置, フタロシアニンの HOMO と F-LUMO 準位, およびフタロシアニン準位の立ち上がり位置を图中に示している。

どちらの吸着系にも HOMO と F-LUMO と記された場所にピークを持つ構造が観測されている。高結合エネルギー側のピーク(1.8 eV)はフタロシアニンの HOMO 準位に帰属される。一方低結合エネルギー側のピーク(0.7 eV)は、占有された LUMO 準位と帰属できる。基板からフタロシアニンに移動した電子が LUMO 準位を占有していると考えて良い。F-LUMO 準位の立ち上がりは、どちらの吸着系もフェルミ準位直下 0.1 eV であった。

フタロシアニクロロアルミニウム (AlClPc)吸着系も、CuPc 吸着系、TiOPc 吸着系とほぼ同じ界面エネルギー接続になることが分かった。このことは、中心原子団が異なってもフタロシアニン分子と酸化物表面の相互作用に大きな違いがないことを意味する。

非占有準位側の情報は、X 線吸収分光スペクトル測定から得られる。Fig. 4 は、SrTiO₃(001)表面に 1 分子層の厚さで調製した TiOPc 薄膜と多層 TiOPc 膜から得られた N K 吸収端スペクトルである。単分子膜では LUMO に帰属される吸収ピークが観測されていない。吸着に伴い基板表面から移動する

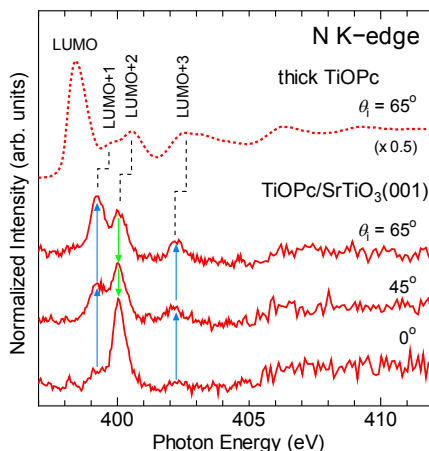


Fig. 4 TiOPc/SrTiO₃(001)の N K 吸収端スペクトル。単分子膜 (実線) と多層膜 (点線) の比較をしている。θ_i は表面垂直方向から測った励起 X 線源の入射角である。

電子が LUMO 準位を占有したことを反映している。LUMO 準位より高エネルギーの準位は、単分子膜では多層膜に比べて 0.5 eV 低エネルギー側にシフトしている。単分子膜で見られる吸収端の 3 つのピークは、励起 X 線の偏光に依存した強度変化を示す。LUMO+1 と LUMO+3 準位は光の電気ベクトルが表面垂直に近くなるほど強度が大きくなるが、LUMO+2 準位はこの逆で、電気ベクトルが表面水平になると強度が大きくなる。この強度変化はフタロシアニン分子の吸着配向性を反映しており、TiOPc の分子面は表面平行に近い状態にあることが詳細な解析から示される。

CuPc と AlClPc の N K 吸収端構造も TiOPc と似ており、LUMO 準位は観測されず、LUMO+1 準位が吸収端となることが分かった。さらに、これらの分子も分子面を表面平行にして吸着することが明らかとなった。

光電子分光測定と X 線吸収分光測定から、フタロシアニン薄膜と SrTiO₃(001)の占有および非占有準位のエネルギー位置が明らかになったので、ここから接合界面でのエネルギー準位接続の様子が描ける。その結果を Fig. 5 に示す。フタロシアニンのもともとの HOMO 準位と 吸着により占有された LUMO 準位 (F-LUMO) はバンドギャップ内に位置する。LUMO+1 準位より高エネルギー側の非占有準位、および HOMO+1 準位より低エネルギー側の準位は伝導帯と価電子帯と重複する位置に形成される。電荷キャリア移動の視点で見ると次のようになる。、フタロシアニン薄膜から SrTiO₃ に電子を注入する場合 (LUMO+1 準位から CBM への電荷移動) はエネルギー障壁が無く、その逆の注入でも 0.2 eV 程度の障壁しかないため、電子電荷の移動に関してはフタロシアニンと SrTiO₃(001)は理想的な接合となっている。一方、正孔注入に関しては、SrTiO₃ からフタロシアニン (VBM→F-LUMO) への注入では障壁が無いが、その逆は約 3 eV の障壁があるため、フタロシアニンから SrTiO₃ への正孔注入は事実上不可能となる。

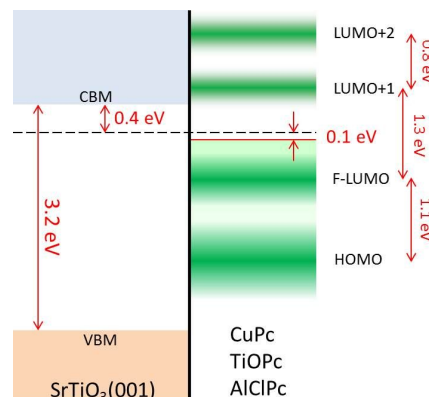


Fig. 5 フタロシアニン薄膜と SrTiO₃(001)基板の界面におけるエネルギー準位接続の模式図。

太陽電池の観点から界面エネルギー準位接続を考察する。フタロシアニンは中心原子団の違いに依存せず 1.8~2 eV の可視光を吸収する。従って太陽電池ではフタロシアニン層が受光層となり、ここで電子 - 正孔対が形成される。フタロシアニン層の正孔は SrTiO₃ 基板へは移動できないが、電子は障壁を超える必要なしに移動可能である。従って、励起電子のフタロシアニン→SrTiO₃ への電荷移動速度が電子 - 正孔再結合時間より早ければ、励起後の電荷分離が進行するため、発電効率は高くなるはずである。そこで、フタロシアニンから SrTiO₃ 基板への電荷遷移時間を、core-hole clock 分光測定により見積もった。

Fig. 6a は、N K 吸収端近傍の光エネルギーで測定した単分子 TiOPc 膜吸着 SrTiO₃(001) 表面の価電子帯スペクトルである。SrTiO₃ の価電子バンド(3~9 eV)の他に、TiOPc 分子軌道に帰属できるピークが 10 eV, 13.5 eV 近傍に観測されており、そのピーク強度が 398~400 eV の光エネルギーで共鳴的に増強されているのが分かる。9.5 eV から 10.5 eV の範囲のスペクトル強度を積分した値を、光エネルギーに対してプロットすると (Fig. 6b), X 線吸収スペクトルに非常によく似たスペクトルが得られる。ただし、X 線吸収スペクトルに比べると LUMO+2 準位と LUMO+3 準位のピーク強度が弱くなっている (LUMO+2 準位は 0.5, LUMO+3 準位は 0.2)。この強度の減衰から、それぞれの準位を占有した励起電子が、SrTiO₃ 基板に遷移する時間 τ_{CT} を見積もることが出来る。

遷移時間 τ_{CT} は、core-hole clock 分光スペク

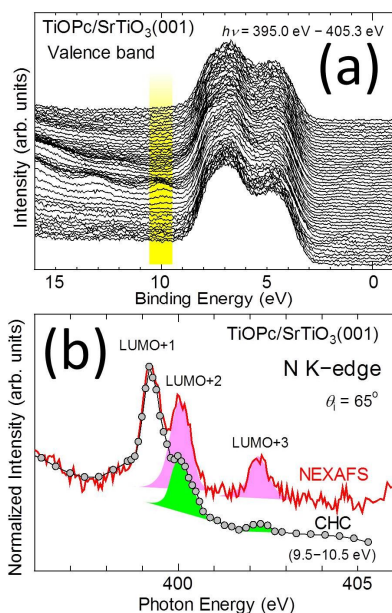


Fig. 6 (a) N K 吸収端の光エネルギーで測定した TiOPc/SrTiO₃(001) 表面の価電子帯スペクトル。9.5~10.5 eV の領域のスペクトル強度を積分して core-hole clock 分光スペクトル(CHC)を作成した。(b) X 線吸収スペクトル(NEXAFS)と CHC スペクトルの比較。LUMO+1 準位から基板への電子遷移は抑制されるので、LUMO+1 ピーク強度で規格化している。

トルの強度 I_{CHC} と X 線吸収スペクトルのピーク強度 I_{NEXAFS} の比から、次式で求めることが出来る。

$$\tau_{CT} = \tau_{CH} \frac{I_{CHC}^{mono} / I_{NEXAFS}^{mono}}{I_{CHC}^{multi} / I_{NEXAFS}^{multi} - I_{CHC}^{mono} / I_{NEXAFS}^{mono}} \quad (1)$$

この式で、 τ_{CH} は内殻正孔寿命であり、今の場合は N 1s 電子が X 線吸収で励起された時に N 1s 準位に形成される正孔の寿命である。正孔寿命は元素ごとに大まかな値が見出されており、N 1s 正孔寿命は 6 fs である。強度 I の肩付の multi, mono は、多層膜と単分子膜から得られる強度データであることを示している。ピーク強度に関しては、Fig. 6b で示されているように、LUMO+2 準位は $I_{CHC}^{mono} / I_{NEXAFS}^{mono} = 0.5$, LUMO+3 準位は 0.2 である。一方多層膜における強度比は、LUMO+2 準位で 0.9, LUMO+3 準位で 0.6 となった。これらの値を(1)に代入すると、LUMO+2 準位から基板への遷移時間が 8 fs, LUMO+3 準位からの遷移時間は 3 fs と求められた。

TiOPc から基板表面への励起電子の遷移時間は、本研究と同じ手法を用いて TiOPc/TiO₂(110)吸着系、および TiOPc/HOPG 吸着系で計測されており、前者の遷移時間は 16 fs 以下、後者は 30 fs 以上であることが示されている。TiOPc は HOPG には van der Waals 力で吸着しており、相互作用は非常に弱い。一方、TiO₂(110)や SrTiO₃(001)表面に対しては、TiOPc は電荷移動を伴う程度の強い相互作用をする。この違いが励起電子の遷移時間の違いとなって現れており、強い相互作用をする系ほど遷移時間が短いという傾向を示していることが分かる。

同様の core-hole clock 測定を CuPc 吸着系と AlClPc 吸着系でも行っており、現在解析と結果の検討中である。予備的な解析から、これらの吸着系でも遷移時間は数 fs ~ 10 fs 程度であると見積もられた。CuPc, TiOPc, AlClPc では永久双極子モーメントが異なるが、分子から基板への励起電子の遷移時間は双極子モーメントが大きくなるほど短くなる傾向にあることが分かった。しかしその効果は顕著でなく、分子 - 基板相互作用の強さや界面エネルギー準位接続のほうが遷移時間を大きく左右する因子であることが明らかとなった。

以上、本研究をまとめると以下ようになる。SrTiO₃(001)表面への 3 種類のフタロシアニンの吸着状態を、光電子分光、X 線吸収分光、および core-hole clock 分光により検証した。分子 - 表面相互作用は、基板表面からフタロシアニンが電子を受容する程度には強く、LUMO 準位は受容電子により占有される。界面のエネルギー準位接続は 3 吸着系でほぼ同じであり、フタロシアニンの非占有準位は SrTiO₃ の伝導バンドと重なるエネルギー領域に、HOMO 準位と占有 LUMO 準位はバンドギャップ内に位置する。励起電子の注入時間は 10 fs 以下と比較的早いことも明らかとな

った。界面電子構造と早い電荷移動速度は、フタロシアニンを受光層とする太陽電池の発電効率には有利であり、フタロシアニン/SrTiO₃ 接合材料は太陽電池の構成材料として大いに期待できる。

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 2 件)

1) K. Ozawa, M. Suzuki, R. Tochikubo, H. Kato, Y. Sugizaki, K. Edamoto and K. Mase
“Electron-Donor Dye Molecule on ZnO(10-10), (0001), and (000-1) Studied by Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Spectroscopy”
The Journal of Physical Chemistry C **120**, 8653–8662 (2016).

2) K. Ozawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, K. Akikubo, M. Emori, H. Sakama, I. Matsuda
“Capturing Transiently Charged States at the C₆₀/TiO₂(110) Interface by Time-Resolved Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy”
Organic Electronics, **31**, 98–103 (2016).

[学会発表](計 11 件)

1) 小澤健一、江森万里、坂間弘、湯川龍、秋久保一馬、山本達、松田巖 「時間分解光電子分光によるフラーレン/チタニア界面の光励起キャリア挙動の研究」 2015年真空・表面科学合同講演会(つくば), 2015年12月1日~12月3日。

2) 木村結香子, M. D'Angelo, 加藤博雄, 間瀬一彦, 小澤健一 「光電子分光によるチタン酸ストロンチウム表面での金属フタロシアニン吸着状態の検証と表面-吸着種間の電荷移動メカニズムの考察」 2015年真空・表面科学合同講演会(つくば), 2015年12月1日~12月3日。

3) 小澤健一 「太陽エネルギー変換材料の光励起キャリアダイナミクス」 第54化合物新磁性材料専門研究会(東京), 2015年11月20日。

4) K. Ozawa, S. Yamamoto, R. Yukawa, K. Akikubo, I. Matsuda, M. Emori, H. Sakama, “The behavior of photoexcited carriers at the C₆₀/TiO₂(110) interface”, The 15th International Conference on the Formation of Semiconductor Interface (Hiroshima), 2015年11月15日~11月20日。

5) K. Ozawa, M. Suzuki, R. Tochikubo, H. Kato, K. Mase, “Correlation between adsorption state of π -conjugated organic molecule on oxide surfaces and charge transfer across the organic/oxide interface” International Conference on Electron Spectroscopy and Structure 2015 (Stony Brook, NY), 2015年9月28日~10月2日。

6) 伊田直也, 木村結香子, 加藤博雄, 間瀬一彦, 小澤健一 「電荷アクセプタ分子のSrTiO₃(001)表面への吸着」 第3回物構研サイエンスフェスタ(つくば), 2015年3月17日~3月18日。

7) 木村結香子, 伊田直也, 加藤博雄, 間瀬一彦, 小澤健一 「Cs吸着による有機/酸化物界面での電荷移動制御」 第28回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム(滋賀), 2015年1月10日~1月12日。

8) 伊田直也, 木村結香子, 加藤博雄, 間瀬一彦, 小澤健一 「TCNQ吸着によるSrTiO₃(001)表面の電子構造変化と電気伝導度変化の評価」 第34回表面科学学術講演会(島根), 2014年11月6日~11月8日。

9) 小澤健一 「VUV/SX光を利用した表面化学研究の動向と展望」 フォトンファクトリー研究会 - 高輝度真空紫外・軟X線を利用した次世代サイエンス - (つくば), 2014年10月18日。

10) 木村結香子, 伊田直也, 加藤博雄, 小澤健一 「 π 共役系色素分子と酸化物表面間の電荷授受制御」 物構研サイエンスフェスタ2013(つくば), 2014年3月18日~3月19日。

11) 小澤健一, 木村結香子, 三森悠平, 加藤博雄 「有機/酸化物界面の電荷移動制御」 第27回日本放射光学会・放射光科学合同シンポジウム(広島), 2014年1月11日~1月13日。

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小澤健一 (Ozawa, Kenichi)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号: 00282822

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし