

令和 3 年 5 月 4 日現在

機関番号：82118

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K05067

研究課題名(和文) 金単結晶上に吸着した窒素を含む芳香族有機分子の化学状態と電子状態、配向の解明

研究課題名(英文) Elucidation of chemical states, electronic states, and orientation of aromatic organic molecules containing nitrogen adsorbed on gold single crystal

研究代表者

間瀬 一彦 (Mase, Kazuhiko)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授

研究者番号：40241244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：有機デバイスは、薄く、軽く、柔軟で、製造コストが低いため、実用化が期待されている。有機分子と電極の間にバソクプロイン(BCP)など窒素を含む芳香族有機分子を挿入すると有機デバイスの特性が向上することが知られていたが、デバイスの特性が向上する理由はほとんどわかっていない。我々はC60とAg基板の間に緩衝層としてBCPを挿入した場合の電子的相互作用を、放射光を用いたcore-hole clock分光等を用いて研究して、BCPのLUMO + n (n = 3と推測)準位からAg基板への電荷移動時間を2.5 fsと見積り、この短い電荷移動時間がデバイスの特性向上に寄与している可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機太陽電池などの有機デバイスは、薄く、軽く、柔軟で、製造コストが低いため、実用化できれば太陽光発電などに役立つ。しかしエネルギー変換効率などの特性が低いことが障碍となっている。本研究によって有機分子と電極の間にバソクプロインという窒素を含む芳香族有機分子を挿入すると、有機分子から電極への電荷移動時間が短縮される可能性があることが示された。この結果は、有機分子からの電荷移動時間が短く、かつ電極への電荷移動時間も短い緩衝層を挿入すれば有機デバイスの性能を向上できることを示唆している。本研究結果により、緩衝層材料選定や緩衝層作製の指針が得られれば、有機デバイスの性能向上に貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：Organic devices are expected to have practical applications because they are thin, light, flexible and have low manufacturing costs. It has been known that the insertion of nitrogen-containing aromatic organic molecules such as bathocuproine (BCP) between organic molecules and electrodes improves the properties of organic devices, but the reasons for the improvement in device properties are largely unknown. We have studied the electronic interaction between C60 and Ag substrate when BCP is inserted as a buffer layer by core-hole clock spectroscopy using synchrotron radiation, and estimated the charge transfer time from the LUMO + n level of BCP (n is estimated as 3) to Ag substrate to be 2.5 fs. This short charge transfer time seems to contribute to the improvement of the device properties.

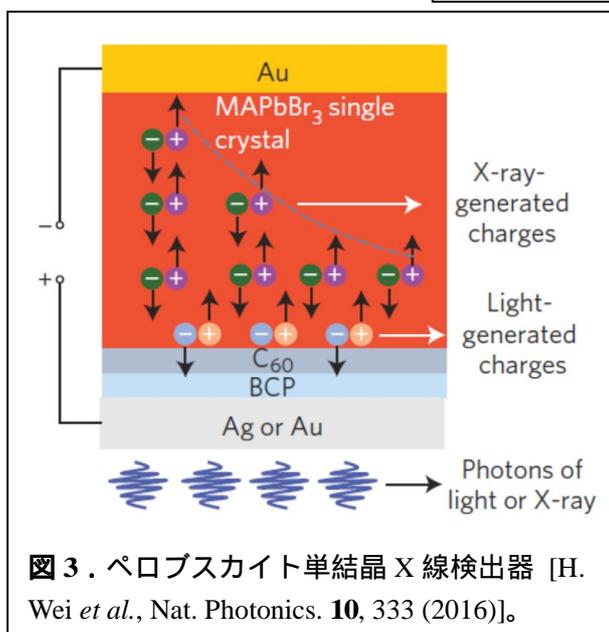
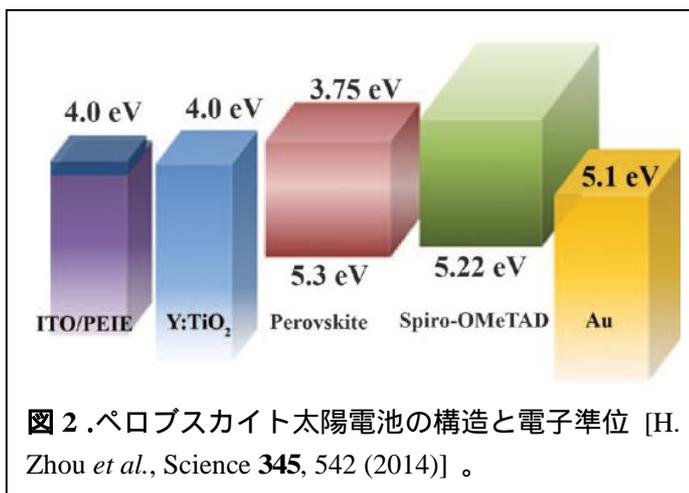
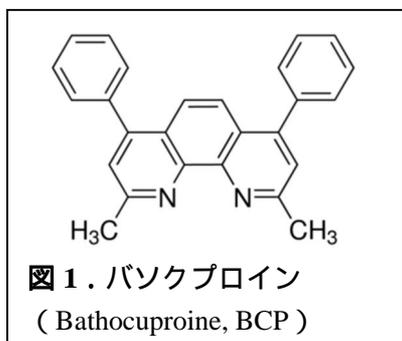
研究分野：表面科学

キーワード：有機薄膜太陽電池 窒素含有芳香族有機分子 バソクプロイン フラーレン 内殻光電子分光 紫外光電子分光 軟X線吸収分光 core-hole clock分光

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池、ペロブスカイト太陽電池、ペロブスカイト単結晶 X 線検出器など有機材料を使ったデバイスは、薄い、軽い、柔軟、製造コストが低いといった特性をもつため、実用化が期待されている。有機薄膜太陽電池では光を吸収する有機薄膜と銀電極の間にバソクプロイン (Bathocuproine, BCP、**図 1**) という窒素を含む芳香族有機分子の緩衝層を挿入すると有機薄膜太陽電池の変換効率が向上することが知られている [P. Peuman *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2650 (2000)]。一方近年、高い変換効率が注目されているペロブスカイト太陽電池では Spiro-MeOTAD という窒素含有芳香族有機分子が金電極の間に挿入されている [H. Zhou *et al.*, *Science* **345**, 542 (2014)]、**図 2**。最近報告されたペロブスカイト単結晶 X 線検出器においても、ペロブスカイト単結晶と金あるいは銀電極の間に BCP が挿入されている (**図 3**)。しかしながらこれらの緩衝層がデバイス特性を向上させるメカニズムはほとんどわかっていなかった。



2. 研究の目的

本研究の目的は窒素を含む芳香族有機分子の緩衝層が有機デバイスの性能を向上させるメカニズムを解明するために、放射光を用いた紫外光電子分光 (UPS)、X 線光電子分光 (XPS)、X 線吸収端微細構造 (NEXAFS) 測定、core-hole clock 分光等を用いて窒素含有芳香族有機分子と金属表面との電子的相互作用、窒素含有芳香族有機分子緩衝層の占有準位、真空準位、金属表面上および緩衝層内の窒素含有芳香族有機分子の配向、緩衝層から金属表面への電荷移動時間等を測定して窒素含有芳香族有機分子の緩衝層が有機薄膜太陽電池等のデバイス特性を向上させるメカニズムを解明することである。

3. 研究の方法

本研究では緩衝層としてよく用いられる BCP (**図 1**) を選定し、有機材料としてフラーレン (C₆₀)、負極の電極として Ag を選定した (**図 4**)。高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設 Photon Factory の BL-13B に設置した光電子分光装置 (**図 5**) を用いて紫外光電子

分光 (UPS)、X 線光電子分光 (XPS)、X 線吸収端微細構造 (NEXAFS) 測定、core-hole clock 分光等を行った。NEXAFS 測定により吸着分子の配向を決定する原理を示す図を 図 6 に、core-hole clock 分光の原理を 図 7 に示す。内殻電子を伝導帯に共鳴励起すると通常は共鳴オージェ過程が起きて共鳴オージェ電子が放出される。しかしながら、励起電子が基板

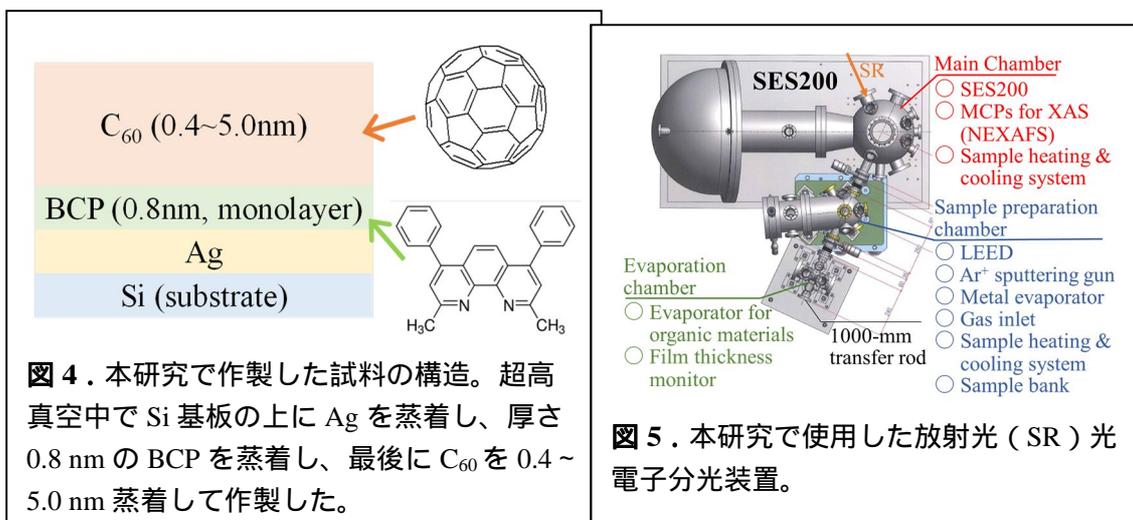


図 4 . 本研究で作製した試料の構造。超高真空中で Si 基板の上に Ag を蒸着し、厚さ 0.8 nm の BCP を蒸着し、最後に C₆₀ を 0.4 ~ 5.0 nm 蒸着して作製した。

図 5 . 本研究で使用した放射光 (SR) 光電子分光装置。

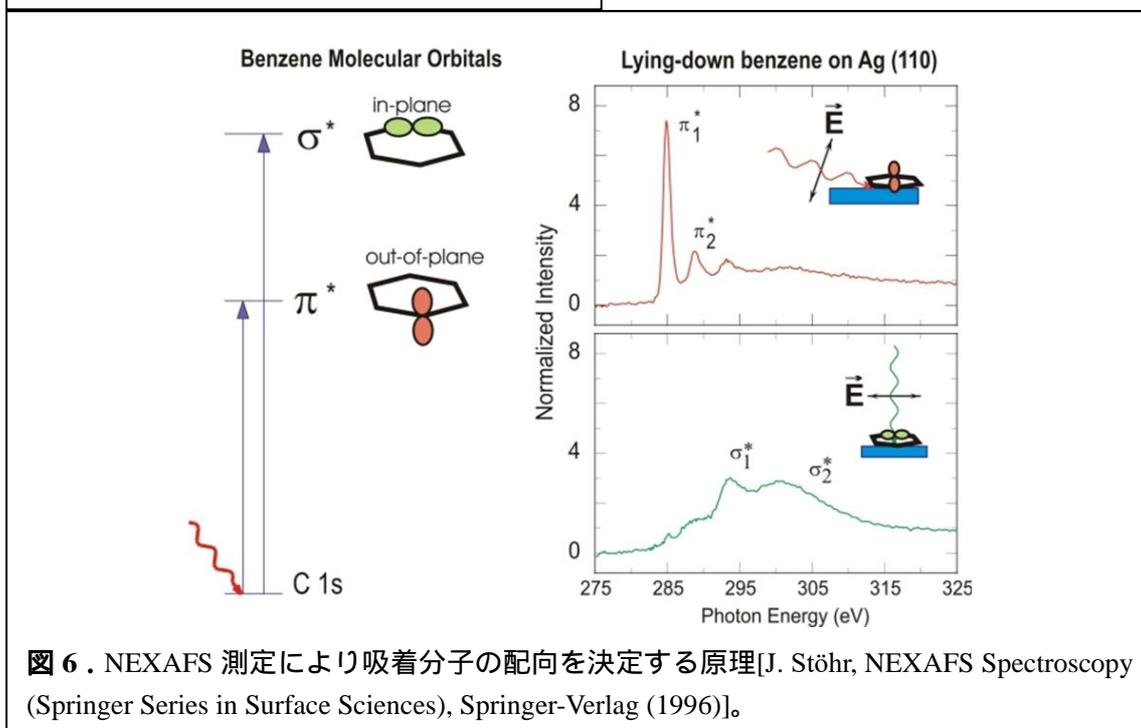


図 6 . NEXAFS 測定により吸着分子の配向を決定する原理[J. Stöhr, NEXAFS Spectroscopy (Springer Series in Surface Sciences), Springer-Verlag (1996)].

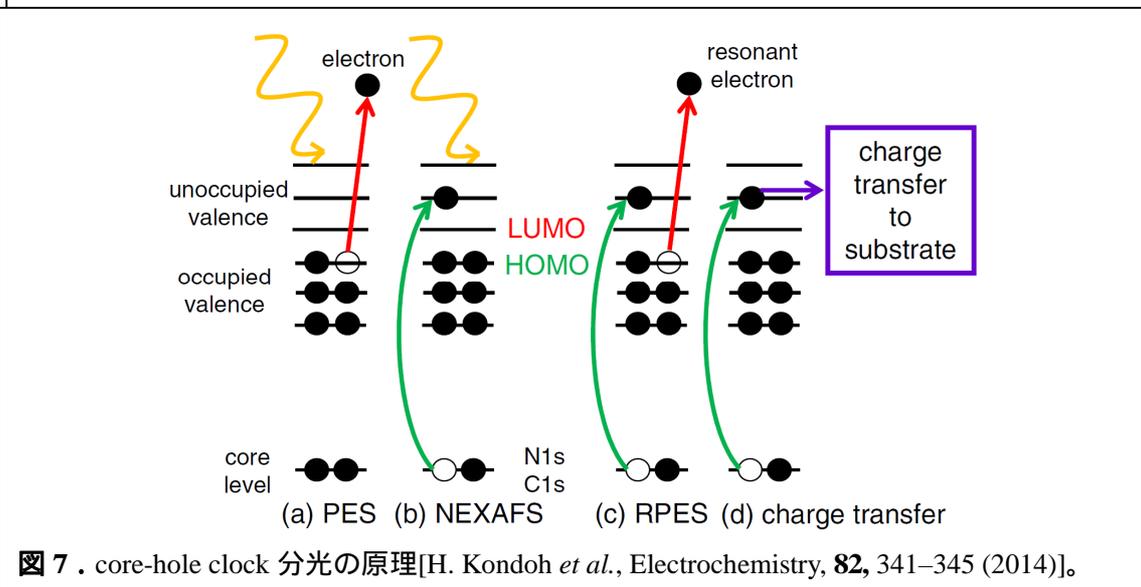


図 7 . core-hole clock 分光の原理[H. Kondoh *et al.*, *Electrochemistry*, **82**, 341–345 (2014)].

と強く相互作用していて内殻正孔寿命（炭素の場合は約 6 fs）より短い時間で基板に移動するならば、ノーマルオージェ電子が放出される。したがって、内殻吸収端近傍でノーマルオージェ電子収量と共鳴オージェ電子収量の比を測定すれば、伝導体に励起された電子が基板に移動する時間を、内殻正孔の寿命を基準として決定することができる。

4. 研究成果

C₆₀/BCP/Ag の UPS、XPS、NEXAFS スペクトルおよび UPS の測定結果から得られた価電子帯の準位図を **図 8** の上部に、BCP/Ag の core-hole clock 分光測定結果を **図 8** の下部にそれぞれ示す。これらの結果から、Ag 電極上に BCP は表面と平行に吸着していることを明らかにし、C 1s 内殻から BCP の LUMO + n (n = 3 と推測) 準位に励起された電子が Ag 基板に移動する時間は 2.5 fs と見積もった。

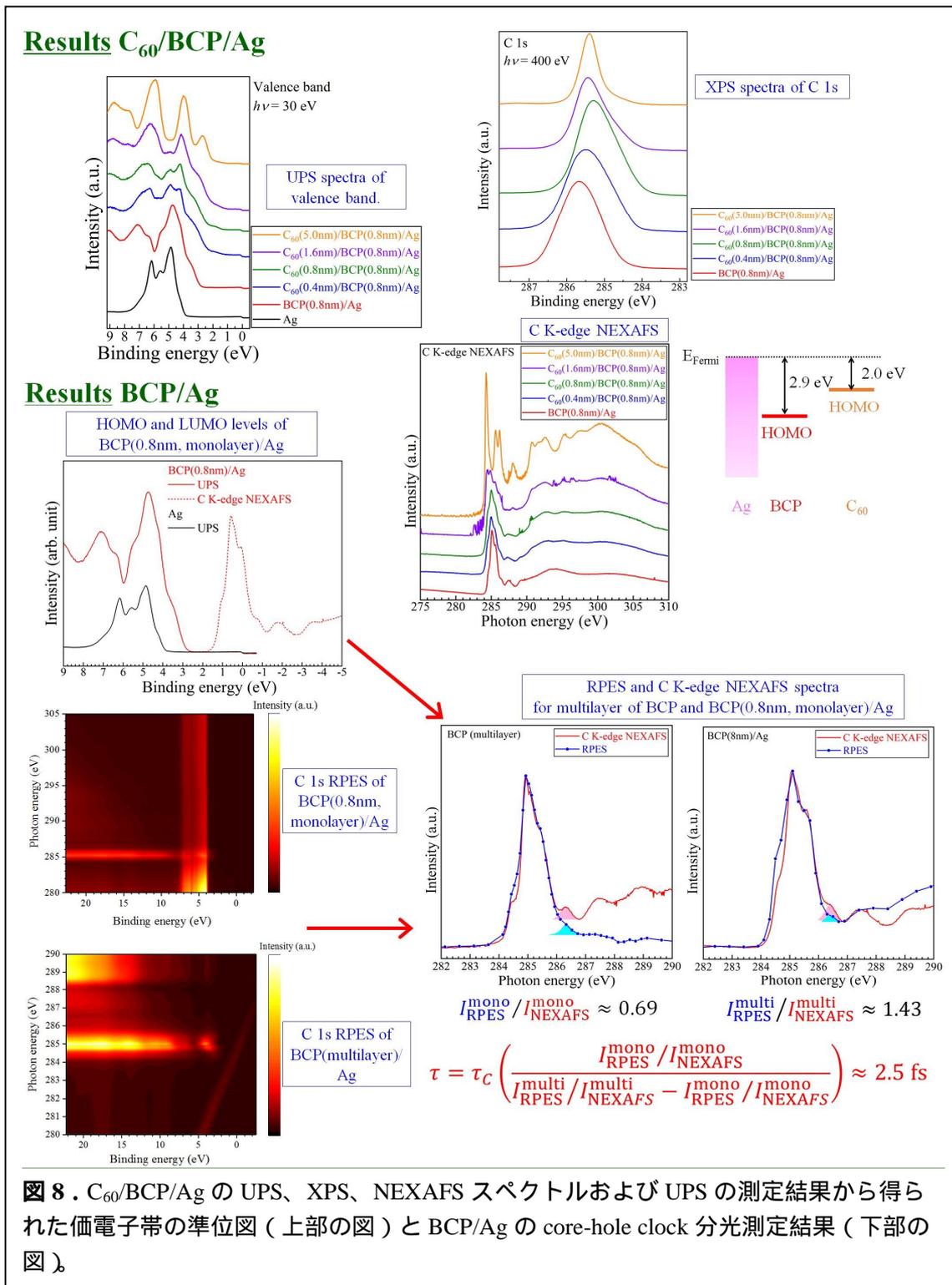


図 8 . C₆₀/BCP/Ag の UPS、XPS、NEXAFS スペクトルおよび UPS の測定結果から得られた価電子帯の準位図（上部の図）と BCP/Ag の core-hole clock 分光測定結果（下部の図）。

本研究結果は有機分子と電極との間に窒素を含む芳香族有機分子を挿入すると、有機分子から電極への電荷移動時間が短縮することを示唆しており、この短い電荷移動時間が

バイスの特性向上に寄与している可能性を示している。

また、金属電極としては超高真空下での昇華法により作製した無酸素 Pd/Ti が有望であることを見出した。無酸素 Pd/Ti は真空中にて 150 で 12 時間加熱したあと室温に戻すと H₂ と CO を排気する、大気導入とベーキングを繰り返しても排気速度が低下しない、H₂、H₂O、CH₄、CO などの脱ガスを低減できるといった特長を持つ。このため、無酸素 Pd/Ti の上に BCP を成膜すれば、BCP/金属電極の不純物を低減でき、BCP から電極への電荷移動時間をさらに短縮できると期待される。令和元年度以降は、無酸素 Pd/Ti に関する研究を重点的に進めた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 2件）

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Tetsuya Miyazawa, Kenichi Ozawa, Kaname Kanai, Takeaki Sakurai, Kazuhiko Mase
2. 発表標題 Study of Charge Transfer across C60/BCP and BCP/Ag Interfaces Using Core-Hole Clock Spectroscopy
3. 学会等名 The Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮澤徹也、小澤健一、金井要、櫻井岳暁、間瀬一彦
2. 発表標題 窒素含有芳香族有機分子と金属表面の界面における電子相互作用の測定
3. 学会等名 2018年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮澤徹也、小澤健一、金井要、櫻井岳暁、栗原真志、間瀬一彦
2. 発表標題 窒素含有芳香族有機分子と金属表面の界面における電子相互作用の測定
3. 学会等名 2017年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------