

3P071

セレン原子を含むカテコール縮環型 TTF 誘導体を基盤とした水素結合型有機伝導体における重水素化効果

(東大物性研) ○沼尾竜太郎、上田 颯、畠山あかり、森 初果

Deuteration Effect in a Hydrogen-bonded Organic Conductor based on a Catechol-fused TTF Derivative Containing Selenium Atoms

(The University of Tokyo) ○Ryutaro Numao, Akira Ueda, Akari Hatakeyama, Hatsumi Mori

【序】我々は、有機伝導体における伝導 π 電子と水素結合ダイナミクスの相関現象の探索を目的として、プロトンドナー性、水素結合能を有するカテコールをテトラチアフルバレン (TTF) に縮環させた新規電子ドナー分子 $\text{H}_2\text{Cat-EDT-TTF}$ [1] を合成し、これを用いて図 1 に示した +0.5 価の TTF 骨格がアニオン性 $[\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}]^{-1}$ 水素結合で連結された中性開殻ユニット構造を構成単位とする新しいタイプの純有機伝導体 $\kappa\text{-H-TTF}$ およびそのセレン原子導入体 $\kappa\text{-H-STF}$ の開発に成功した [2, 3]。これらの伝導体結晶は、従来の $(\text{BEDT-TTF})_2\text{X}$ 塩で見られるようなカウンターイオン X を含んでおらず、図 2a のように伝導層が水素結合で連結された大変珍しい結晶構造を有している。また、伝導層において TTF 骨格は二次元的 (κ -型) に配列していた (図 2b)。さらに、大変興味深いことに、 $\kappa\text{-H-TTF}$ の重水素化体 $\kappa\text{-D-TTF}$ (図 1) は、185 K において $[\text{O}\cdots\text{D}\cdots\text{O}]^{-1}$ 部の重水素移動をトリガーとした π 電子移動に起因したユニット内電荷不均化により、電気抵抗率の急激な上昇ならびに磁化率の急激な減少を示した (電子物性スイッチング) [4]。

そこで今回、この伝導 π 電子と水素結合ダイナミクスの相関現象についてさらに理解を深めるため、 $\kappa\text{-H-STF}$ の重水素化体 $\kappa\text{-D-STF}$ (図 1) を合成し、その物性を調査した。

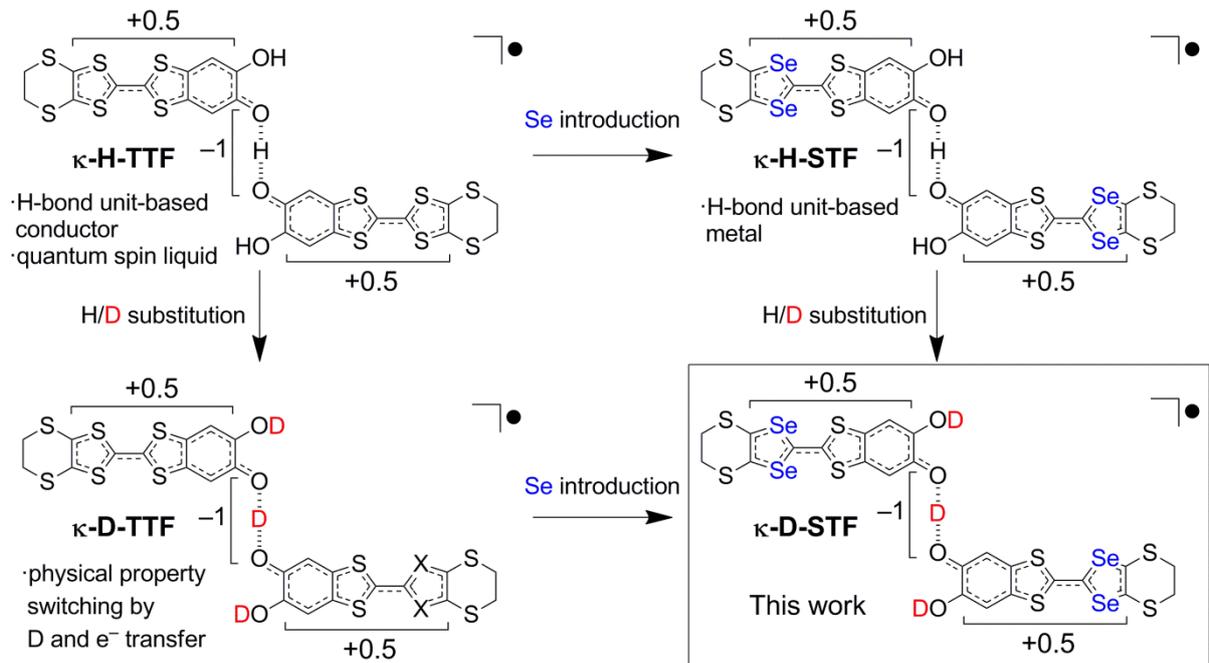


図 1. これまでに開発したカテコール縮環 TTF を基盤とした水素結合ユニット型伝導体

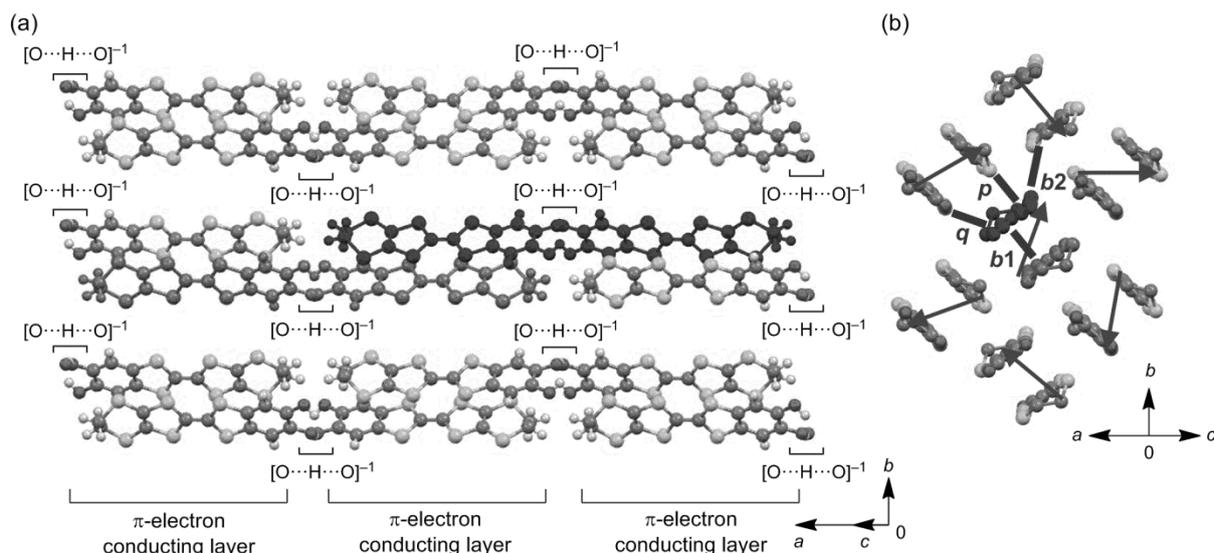


図 2. κ -H-TTF (κ -H-STF) の結晶構造 (a) 水素結合様式 (b) κ -型伝導層

【結果と考察】 TTF 体 κ -D-TTF と同様の合成法 [4] により κ -D-STF の単結晶を作成した。すなわち、水素体ドナー分子 $H_2Cat-EDT-ST$ [1] を重水素化溶媒に溶解させ、塩基存在下で電解酸化したところ、H/D 置換、ST 部の酸化、水素結合形成がワンポットで進行し、目的の κ -D-STF が黒色結晶として得られた。270 K での結晶構造解析の結果、合成した κ -D-STF は母体 κ -H-STF と同形構造を有していることが分かった。しかし、両者の電気抵抗率の温度依存性は大きく異なっていた (図 3)。母体 κ -H-STF は、70 K 付近まで半導体振る舞いを示し、その活性化エネルギー E_a は 0.05 eV であった。一方で、重水素化体 κ -D-STF は 180 K 付近まで半導体的ではあるが、その活性化エネルギーは母体よりも低く ($E_a = 0.02$ eV)、さらに 180 K 付近で抵抗率の急激な上昇を示した。この異常は前ページで述べた TTF 体 κ -D-TTF における電気抵抗率の上昇と似通っており、つまり、このセレン体 κ -D-STF においても、重水素移動と電子移動による電荷不均化が起きていることが示唆された。現在、磁化率測定を検討しており、当日は、伝導性および磁性の観点から、このセレン原子導入体における重水素化効果について発表する予定である。

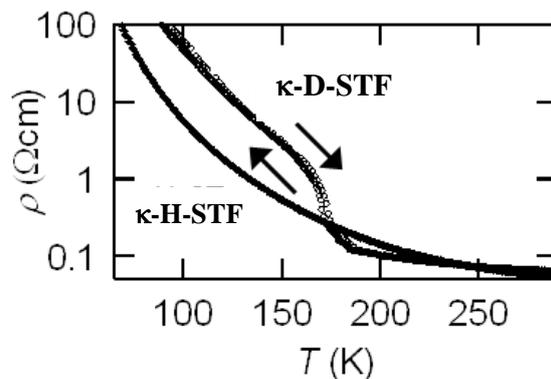


図 3. κ -H-STF, κ -D-STF の電気抵抗率の温度依存性

【参考文献】

- [1] (a) Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Mori, H. et al. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4385.
- [2] Isono, T.; Ueda, A.; Mori, H. et al. *Nature Commun.* **2013**, 4: 1344.
- [3] Isono, T. Ueda, A. Mori, H. et al. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 112, 177201.
- [4] Ueda, A.; Mori, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* accepted for publication.

軸配位型金属ポルフィリン導電体作製の試み

(北大院総化¹, 北大院理², JST-CREST³) ○黒川 雅詩¹, 長谷川 裕之^{2,3}, 高橋 幸裕^{1,2},
原田 潤^{1,2}, 稲辺 保^{1,2,3}

Preparation of Axially Ligated Porphyrin Conductors

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.¹; Faculty of Sci.,
Hokkaido Univ.²; JST-CREST³)

○KUROKAWA Masashi¹, HASEGAWA Hiroyuki^{2,3}, TAKAHASHI Yukihiro^{1,2},
HARADA Jun^{1,2}, INABE Tamotsu^{1,2,3}

【序】当研究室では、特異な磁気輸送特性を持つ材料として軸配位型金属フタロシアニン (Pc) 系導電性結晶に着目し研究を行ってきた。代表的な部分酸化塩結晶に TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂ (TPP = tetraphenylphosphonium) があり、電荷不均化状態の伝導 π 電子と Fe^{III} の持つ磁気モーメントとの π-d 相互作用によって、巨大負磁気抵抗効果を示すことが知られている[1]。本研究では、π 共役系配位子を Pc から 5,10,15,20-テトラメチルポルフィリン(tmp)に変更し、π 電子系を縮小した系を作製することで、π 電子間に働く電子相関効果あるいは π-d 電子間の相互作用の違いを検討し、負の磁気抵抗効果発現のメカニズム解明を目的とする。そこでまず、基盤物質となる中心金属が、Fe^{III}系よりも結晶作製が容易であると考えられる Co^{III}系である、[Co(tmp)(CN)₂] (Fig.1)の導電性結晶の作製を試みた。

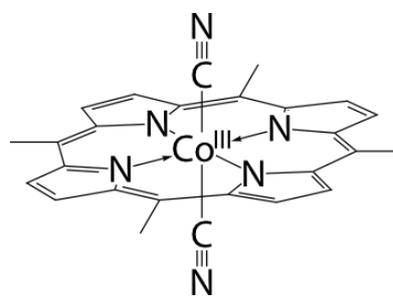
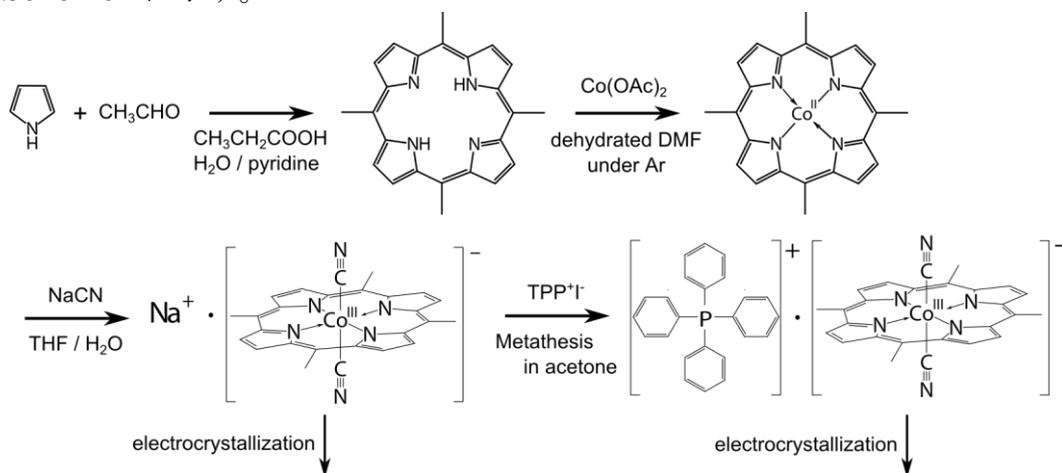


Fig.1. [Co(tmp)(CN)₂]の分子構造

【実験】Co(tmp)は市販されていないため、ポルフィリンの合成から始めた。その過程を Scheme1 に示す。



Scheme1. TPP[Co(tmp)(CN)₂]の作製

ピロール，アセトアルデヒドから $H_2(tmp)$ を合成し， Co^{II} を導入後，ジシアノ化した [2-4]。そして Na 塩と，複分解反応によりカチオン交換した TPP 塩の，電解結晶成長を行った。得られた結晶および粉末について，X 線結晶構造解析，IR 測定および室温での電気伝導度を測定した。

【結果・考察】 TPP 塩の電解結晶成長で単結晶として得られた物質 (Fig.2) は，結晶溶媒を含むシアノブリッジのポリマー構造であることがわかった (Fig.3)。この固体の室温での比抵抗は $5.0 \times 10^7 \Omega \cdot cm$ と高い値を示したことから，ポルフィリン配位子は酸化されていないものと考えられる。したがって，この結晶は電解結晶成長により副産物的に生成したものであると言える。

一方，TPP 塩の電解において粉末として電極上に析出した固体は，IR スペクトルから TPP カチオンを含まず，また Na 塩の電解で得られた粉末と同一の固体と考えられることがわかった。また，Na 塩の圧縮ペレット

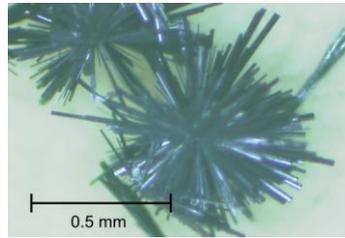


Fig.2. TPP[Co(tmp)(CN)₂] 電解生成物

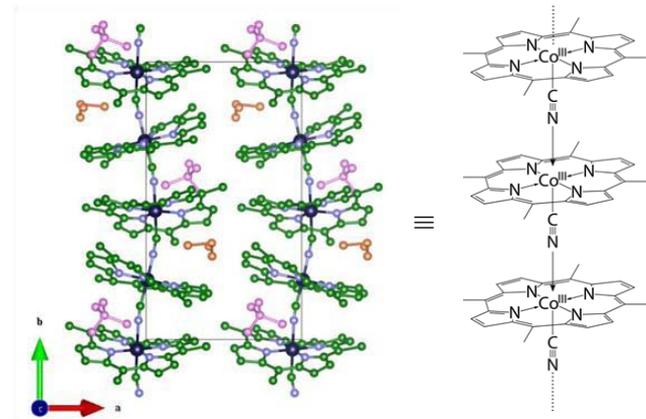


Fig.3. TPP[Co(tmp)(CN)₂] 電解生成物の結晶構造

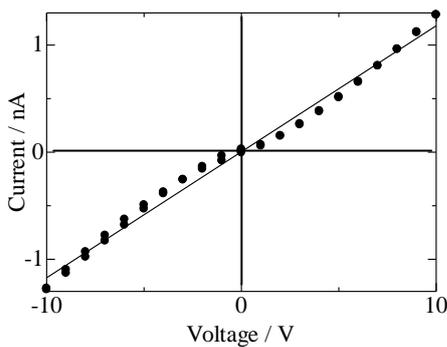


Fig.4. Na[Co(tmp)(CN)₂] の電解生成物の電気伝導度

の電解生成物の伝導度を測定した結果，比抵抗は $3.0 \times 10^6 \Omega \cdot cm$ と大きな値であった (Fig.4)。よってこれらの粉末は，完全酸化された中性ラジカル結晶である可能性が高いと考えられる。現在，この中性ラジカルの単結晶，および部分酸化塩の単結晶を得るために条件を検討しながら電解を行っている。

当日の発表では，合成の過程および電解の結果得られた物質の物性について報告する予定である。

References

- [1] N. Hanasaki *et al.*, *Phys. Rev. B*, **62**, 5839 (2000)
- [2] S. Neya, N. Funasaki, *J. Heterocyclic Chem.*, **34**, 689(1997)
- [3] C. Shi, F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, **37**, 1037(1998)
- [4] J. F. F. Jose-Larong, 北海道大学博士論文(2012)

3P073

液液界面のイオン輸送における微量水の触媒効果

(東北大・理¹, 京大 触媒・電池元素戦略研究拠点²)

○ オウ リンジィェン¹, 吉川 信明¹, 森田 明弘^{1,2}

Catalytic Effect of Trace Water on Ion Transport through Liquid-Liquid Interface --- Water Finger Formation and Hydration.

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan.¹

Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Kyoto 615-8520, Japan.²)

○Lingjian Wang,¹ Nobuaki Kikkawa,¹ Akihiro Morita^{1,2}

Introduction

Transport of ions through liquid-liquid interfaces, often called the interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES), plays versatile roles in a number of phenomena, but the elementary kinetics and mechanism of the ion transport at ITIES remain largely unknown. Appearance of micropipette apparatus enabled the kinetic study of ion transfer experimentally by allowing us to control the amount of water dissolved in the oil phase up to its saturation limit¹ and thereby revealing that even a trace amount of water dissolved in the hydrophobic phase brings about remarkable facilitation for the ion transfer from the water phase to the hydrophobic one.²

We have elucidated the microscopic mechanism for phase transfer catalyst to facilitate the ion transfer process using molecular dynamics (MD) simulation before.³ This time, the purpose of our research is to elucidate the catalytic mechanism of the trace water.

Method

It is conceivable that the concentration of the trace water will affect the number of hydrated water surrounding an ion in the equilibrium oil phase. This is experimentally supported that the measured conductance of the ions in the oil phase decreases with concentration of trace water.² This is considered to be a result of the formation of larger ion cluster which decreases the conductance in the bulk phase. However, the lower conductance in the oil phase is at odds with the facilitated ion transfer by the trace water. Therefore, the catalytic effect of the trace water should attribute to the interfacial effect rather than in the oil bulk. Straightforward MD is not useful in this situation due to its temporal and spatial limitation. It is obvious that in order to model the trace amount of water (100 μ M) dissolved in the oil phase, one will need a cubic box with a side length of at least 26nm ($100 \times 10^{-6}M \times 6.022 \times 10^{23}mol^{-1} \times 10^3L \cdot m^{-3} =$

26nm) , which is prohibitively large for conventional MD. This means we need an alternative method to study the role of trace amount of water.

In order to understand the catalytic effect by encompassing the microscopic ion transfer dynamics at the interface, we need both the information about the distribution of hydrated ion clusters in the bulk oil phase and the molecular details near the interface.

The hydrated ion clusters should follow the grand canonical distribution:

$$P_s(N) \propto e^{-\beta(\Delta E_s(N) - \mu N)} \quad (1)$$

Here, μ is the chemical potential of water in the bulk oil that can be calculated from the number density of water in the bulk oil (ρ):

$$\mu = G^*(W) + kT \ln(\rho \Lambda_w^3) \quad (2)$$

$\Delta E_s(N)$ is the free energy for taking one water from the cluster :

$$\Delta E_s(N) = E_s(N) - [E_s(N - 1) + G^*(W)] \quad (3)$$

This free energy is estimated using the free energy perturbation method on hydrated ion clusters with number of water molecules ranging from 0 to 20. With the information of ρ and $\Delta E_s(N)$, the distribution of hydrated ion cluster in the bulk oil phase is retrieved.

The molecular details near the ITIES is sampled using replica-exchange molecular dynamics (REMD). Different replica corresponds to different water finger status (the breaking position and the number of water molecules in the breaking away hydrated ion cluster). With the efficient sampling using REMD, we obtain the 2-D energy surface of the ITIES.

Result

We adopted the picture of free energy surface in relation to the hydration number of the ion. When the ion moves into the oil phase, the water finger is formed and broken to leave some hydrated water molecules around the ion in the oil phase. It is shown in the research that coupling of water finger formation/destruction and the hydration number of ions plays a key role to bring about the catalytic effect of the trace water. The detailed result will be presented on the day of presentation.

References

- (1) Liu, S.; Li, Q.; Shao, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2236.
- (2) Sun, P.; Laforge, F. O.; Mirkin, M. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12410.
- (3) Kikkawa, N.; Ishiyama, T.; Morita, A. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *534*, 19.

3P074

有機分子間 σ 軌道方向の相互作用が誘起する非対称分散

(千葉大学院 融合科学研究科¹ 分子科学研究所²)

○山口拓真¹, 米澤恵一朗¹, 加藤賢悟¹, 牧野凜太郎¹, 松下智昭¹, 奥平幸司¹, 上野信雄¹, 解良聡²

Asymmetric distribution of density of states induced by organic intermolecular interaction in σ -orbital direction

(Chiba University¹, Institute for Molecular Science²)

○T. Yamaguchi¹, K. Yonezawa¹, K. Kato¹, R. Makino¹, T. Matsushita¹, K. K. Okudaira¹, N. Ueno¹,
S. Kera²

【序】

有機デバイスにおける電極-分子膜間の注入効率は、電極のフェルミ準位(E_F)とそれぞれ分子膜の最高占有準位(HOMO)または最低非占有準位(LUMO)のエネルギー差によって決定されるため、電極-分子膜界面エネルギー準位接合(ELA)を理解することは、デバイス性能向上において必須である。ELAは分子欠陥などに起因するHOMO-LUMO間のギャップ状態密度(DOGS: density of gap states)によって大きく影響されていることが報告されている[1]。近年、弱いと考えられ無視されてきた σ 軌道方向の相互作用が、膜構造やELAに大きな影響を与える事が分かってきた[2, 3]。しかしこれらの先行研究は、2種分子混合膜に見られる超格子構造の異分子間相互作用を取り扱っており、単一分子膜における分子間 σ 軌道方向の相互作用(特にH-H、F-Fなど同一原子間におけるファンデルワールス(vdW)相互作用)がELAに与える影響は、これまで十分に議論されてこなかった。高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板上では、分子-基板間相互作用が十分に小さいため界面モデルを単純化することができ、分子間の弱い相互作用を議論できる。我々はHOPG基板上で分子平面を基板に並行に配向することが知られている、ペンタセン(PEN)、ジインデノペリレン(DIP)、フッ化ペンタセン(PFP)、フッ化銅フタロシアニン($F_{16}CuPc$)の4種類の分子を用いて、分子間相互作用がELAに与える影響を紫外光電子分光法(UPS)、準安定励起原子電子分光法(MAES)、および密度汎関数法(DFT)による分子軌道計算により研究した。

【実験】

清浄化したHOPG基板上にPEN分子を室温蒸着($\sim 0.5 \text{ \AA}/\text{min}$)し、アニール(400K、 $\sim 2\text{h}$)により徐々に吸着分子を脱離させUPS、MAESの被覆率依存測定を繰り返し行った。またDIP、PFP、 $F_{16}CuPc$ ではそれぞれ室温にて蒸着($\sim 0.5 \text{ \AA}/\text{min}$)した後、アニール(各分子430K、350K、420K、 $\sim 2\text{h}$)によって均質な配向膜に調整し、室温にてUPS、MAESの被覆率依存測定を繰り返し行った。分子軌道計算では単分子層膜構造をもとにクラスタモデルを構築し、PENとPFPについて状態密度分布を計算し、実験結果と比較した。被覆率(δ)はMAESにおける基板由来のバンド強度から算出した。

【結果および考察】

Fig.1に各試料のUPS測定によるHOMO領域のスペクトルを示す。C-H系分子である(a)PEN、(b)DIPでは被覆率が増加するにしたがってHOMOの束縛エネルギー(E_b)が増加した。しかしC-F系分子である(c)PFP、(d) $F_{16}CuPc$ では減少した。

単層膜以下では測定領域中に複数のアイランドが成長し、その端やグレイン境界の秩序欠陥領域に局在する分子と、それ以外の高配向した分子(テラス分子)が混在する。この様な場合、分子によって周囲の環境が異なることから、各分子の電子状態は異なっていると考えられる。そこで9分子クラスタモデル(3×3構造)による第一原理計算を行った。孤立分子のHOMO対称性をもつ軌道エネルギーに注目したところ、9つの分子のうち、クラスタの中心にある分子(テラス分子のモデル)に局在化する軌道エネルギーはそれ以外の8分子(アイランド端の分子のモデル)に比べ、PENでは安定化しPFPでは不安定化した。つまりPENとPFPでは σ 軌道方向の分子間相互作用による電子状態への影響が異なり、PENではテラス分子(主バンド)が欠陥分子よりも軌道エネルギー安定であり、PFPでは不安定であることが示唆された。これら周囲の環境の違いが誘起する準位の変化はPEN薄膜のHOMOおよびLUMOバンドの状態密度分布を、いずれも低 E 側に裾を引いた非対称な形にする。つまりLUMO側のDOGSはHOMO側に比べて小さく、HOMO側の裾状態がDOGSとしてELAに寄与する。逆にPFPではHOMO(LUMO)バンドは高 E 側に裾を引いた形になり、LUMO側の裾状態がDOGSとして準位接合に寄与すると考えられる(Fig.1(e))。講演では、サイズを拡張したクラスタモデルの計算結果をふまえ、アイランドのサイズ分布に依存した状態密度分布から、薄膜の電子状態とELAの関係性を議論する。

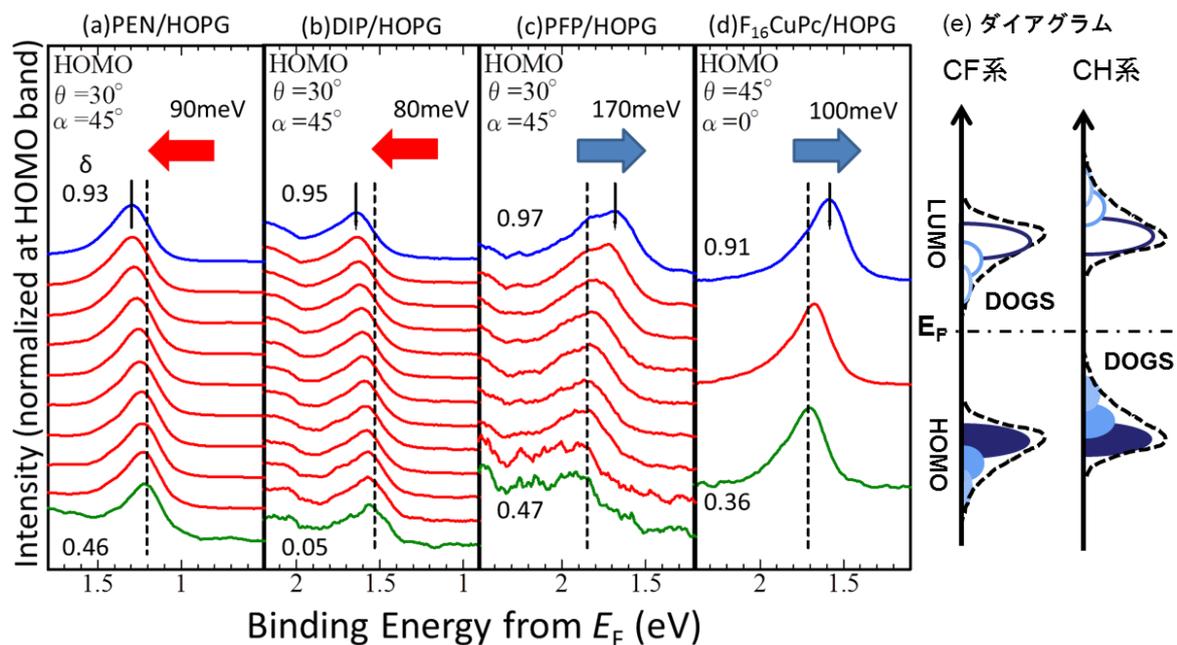


Fig.1 UPS スペクトル(HOMO の領域)の被覆率依存 (a)PEN/HOPG (b)DIP/HOPG (c) PFP/HOPG (d) F16CuPc/HOPG (e)ELA ダイアグラム模式図 それぞれのスペクトルは緑線から青線に向かうごとに被覆率が高くなっている。またスペクトルは基板の寄与を減算し強度をHOMO ピークのトップで規格化している。 α : 入射角 θ : 光電子放出角

- [1] F. Bussolotti, S. Kera, K. Kudo, A. Kahn, N. Ueno, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 267602 (2013).
- [2] Y. Wakayama, D. G. de Oteyza, J. M. G.-Lastra, D. J. Mowbray, *ACS Nano*, **5**, 581 (2011).
- [3] J.-Q. Zhong, X. Qin, J.-L. Zhang, S. Kera, N. Ueno, A. T. S. Wee, J. Yang, W. Chen, *ACS Nano*, **8** 1699 (2014).

3P075

DR1/PMMA ホストゲストポリマーの無電界での
ポーリング現象における分子配向性の調査

(静岡大学) 杉田 篤史、佐藤 保彰、伊藤 一磨、間瀬 暢之、川田 善正

Investigating molecular orientation

in nonelectrically poled DR1/PMMA host-guest polymers

(Shizuoka Univ.) A. Sugita, Y. Sato, K. Ito, N. Mase, and Y. Kawata

【序】

非線形光学(NLO)ポリマーは、成形加工性の高さや薄膜化の容易さなどの点に注目が集められ、波長変換素子や高速電気光学素子への応用を目指して、活発に研究が行われてきた。最近では、ナノフォトニクスやプラズモニクス分野における非線形光学応用のためのアクティブ材料としての利用も検討されている。NLO ポリマーは、一般的に光との相互作用を担うゲスト色素とそれを保持するためのホストポリマーより構成される。通常そのままの状態ではゲスト色素分子が、ランダムな配向性を示し、物質全体では反転対称であるため、偶数次の非線形性は許容ではない。そのために、外部電場を印加するポーリングと呼ばれる操作により、色素を極性配向させ、反転対称性を破ることにより、偶数次の非線形性を誘起する。著者らは、先行研究において基板界面と色素との吸着相互作用を利用し、無電界でゲスト色素分子の配向の反転対称性が破れる無電界ポーリング現象を見出した[1]。この現象は、ホストポリマーのガラス転移温度よりも高温でアニーリングするのみで、ゲスト色素が自発的に極性配向するものである。本発表では、無電界ポーリングされた非線形光学ポリマー中でのゲスト色素分子の詳細な配向挙動について報告する。

【実験】

ゲスト色素として DR1 (ディスパースレッド 1,4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-4'-nitroazobenzene)、ホストポリマーとして PMMA (ポリメチルメタクリレート、ガラス転移温度 110°C) を選択した。分光計測実験のための薄膜試料(膜厚 100 nm - 2 μm)は、石英ガラス基板上にスピコート法によって製作した。ポリマー中におけるゲスト色素の濃度は、10w%とした。試料の光学的性質は、偏光分解線形吸収分光、偏光分解第二高調波(SHG)分光およびヘテロダイン SHG 分光によって検討した。SHG 分光のための励起光源は、チタンサファイア再生増幅器より発生するフェムト秒光パルスである。

【結果と考察】

Fig. 1 に 150°C にて 無電界ポーリングした膜厚 600 nm の NLO ポリマーの放射する SHG 信号を励起光の偏光に対する関数として示す。ここで励起光の入射角度は 45°であり、励起光の偏光は、入射面と平行な偏光を持つ場合に 0°と定義した。薄膜試料と光検出器との間には、SHG 光の偏光を分解するため、検光子を配置し、検光子の偏光方向は、薄膜試料の入射面に対して 45°方向とした。観測された SHG 信号の励起光の偏光に対する依存性は、先行研究で報告されている界面配向した有機分子やポーリングされた NLO ポリマー中におけるゲスト色素におけるそれとよく一致した。通常、界面配向した色素分子は、基板法線方向に配向する一方、基板面内ではランダムな配向性を示す。色素の配向度は、基板法線に対する色素分子の傾き角度 θ と関連付け

られる。このモデルに従うと、 $\langle \cos^3 \Theta \rangle / \langle \cos \Theta \rangle = 0.406$ を仮定すると、実験結果はよく再現された。

色素分子の配向性は、線形吸収スペクトルの二色性によっても評価できる。Fig. 1 と同じ薄膜に対して、励起光の偏光が入射面と平行な場合と垂直な場合で測定した吸収スペクトルを測定した (Fig. 2)。この実験でも励起光の薄膜試料への入射角度は 45° とした。480 nm 付近において明確な吸収スペクトルの二色性が観測され、励起光の偏光が入射面に平行な場合、垂直な場合と比べて吸光度は大きい。この結果もまた、色素分子が、基板と垂直方向に配向していることを示す。480 nm における吸光度差より、色素分子の配向度は、 $\langle \cos^2 \Theta \rangle = 0.362$ と見積もられた。

すべての色素分子が、同じ分子傾き角度で配向すると、パラメータ $\langle \cos^3 \Theta \rangle / \langle \cos \Theta \rangle$ と $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ は等しいが、実際には分子の傾き角度には分布があり、この実験結果のように、2つのパラメータは一致しない[2]。分子傾き角度の分布が、ガウス関数に従うものと仮定し、色素分子の傾き角度の平均を $\Theta_0 = 51.8^\circ$ および分布の幅を $\sigma = 10.8^\circ$ と定めると、実験的に求められた $\langle \cos^3 \Theta \rangle / \langle \cos \Theta \rangle$ および $\langle \cos^2 \Theta \rangle$ をよく再現した。

Fig. 3 に無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜のヘテロダイン SHG 信号を示す。ここで位相の基準として GaAs 基板の発生する表面 SHG 光を利用した。基本波光と SHG 光の間の位相差を加えるため、GaAs 基板と NLO ポリマーの間には厚さ 1mm の石英ガラスを配置し、回転させながら SHG 光を測定した。

無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜の放射するヘテロダイン SHG 信号は、コロナポーリングしたそれと類似している。すなわち、無電界ポーリングされたポリマー中で色素分子の双極子モーメントは、空気面から基板面に向かって配向していると言える。先行研究では、ゲスト色素分子が基板界面での吸着相互作用を介して長距離的に極性配向するものと結論したが、この研究結果は、このメカニズムを支持するものである。

参考文献

- [1] A. Sugita et al., J. Phys. Chem. B **117**, 14857 (2013).
 [2] G. J. Simpson et al., J. Am. Chem. Soc. **121**, 2635-2636 (1999).

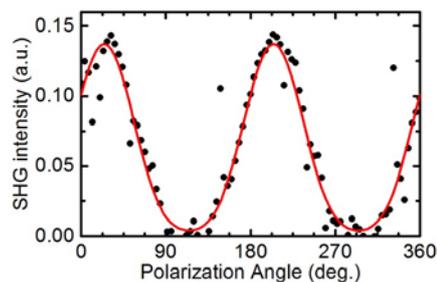


Fig.1 無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜の放射する SHG 信号の励起光偏光に対する依存性。

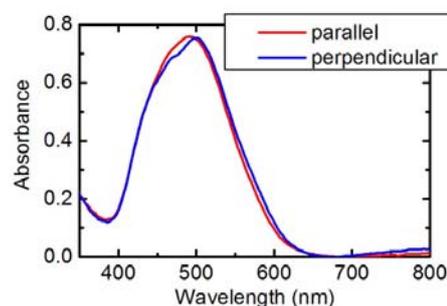


Fig. 2 無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜の線形吸収スペクトルの偏光依存性。

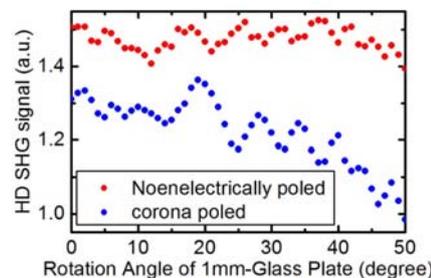


Fig.3 無電界ポーリングした DR1/PMMA 薄膜のヘテロダイン SHG 信号。比較のために、コロナポーリングした薄膜の結果も示す。

Si(110)-16×2 清浄表面への H₂O 解離吸着：表面物性と表面 1 次元構造の変化(愛媛大理¹, KEK-PF², 総研大³)○垣内拓大¹, 西浦伸吾¹, 川本淳滋¹, 長岡伸一¹, 間瀬一彦^{2, 3}**Dissociative adsorption of H₂O on clean Si(110)-16×2 surface:
change of surface property and one-dimensional structure**(Ehime Univ.¹, KEK-PF², Grad. Univ. Adv. Stud.³)○T. Kakiuchi¹, S. Nishiura¹, J. Kawamoto¹, S. Nagaoka¹, K. Mase^{2, 3}

【序】 Si(110)-16×2 清浄表面は単ドメイン (SD) 構造を示し、近年、その最安定構造モデルとして Adatom-Buckling (AB) モデルが提唱された (図 1) [1]。この表面は、他の(100)面等と比較してホール移動度が 2 倍程度高いため、次世代 Si 半導体基板として注目されている。しかし、Si(110)-16×2 の表面活性が高いため大気中では SD 構造を保持することができない。そこで、不活性処理によって SD 構造を保持してその上に薄膜を作製できれば、原子スケールでの半導体加工の可能性を大きくする。本研究では、Si(110)-16×2 に H₂O を曝露した後の SD 構造の変化、表面活性評価、および局所価電子状態の変化の解明を行った。

【実験】 Si(110)-16×2-SD 清浄表面は、 $\sim 3 \times 10^{-8}$ Pa の超高真空中で [11̄2] 方向に電流を流して、1523 K でフラッシング、1200 K で 3 秒間、927 K で 30 秒間、827 K で 10 分間のアニールを行うことで作製した。Si(110)-16×2 清浄表面への H₂O の導入量は、0.1 Langmuir (1 L, 1 L = 1.3×10^{-4} Pa·sec)、0.5 L、1.0 L、および 5.0 L とした。試料の表面構造は、低速電子回折 (LEED) 像によって評価した。Photon Factory の BL-11D にて、Si-2*p* 光電子スペクトル (PES) を測定することによって表面化学状態を評価し、特定表面サイトから放出された Si-2*p* 光電子と同時に計測した Si-*L*₂₃ VV オージェ電子スペクトル (Si-*L*₂₃ VV-Si-2*p* コインシデンススペクトル) を測定することによって局所価電子状態を評価した。3～5 時間毎に試料表面を清浄化し、測定前後における試料表の構造変化や汚染がないことを確認した。

【結果と考察】 図 1 下は、0.5 L の水を曝露した Si(110)-16×2 表面の Si-2*p* PES である。Voigt 関数を用いた成分分離の結果、Si(110)-16×2 清浄表面に現れる 5 つの表面サイト SC1-5 (SC1: the buckled upper atoms, SC2: the unbuckled atoms with dangling bond (DBs) and the second layer atoms with DBs, SC3: the first and second layer atoms without DBs, SC4: the adatoms, SC5: the buckled lower atoms) と、H₂O の解離吸着に由来した Si-OH、Si-H、帰属が不明な A、および B site が現れた [2]。Si バルクの Si-2*p* 内殻準位を基準とした各表面サイト

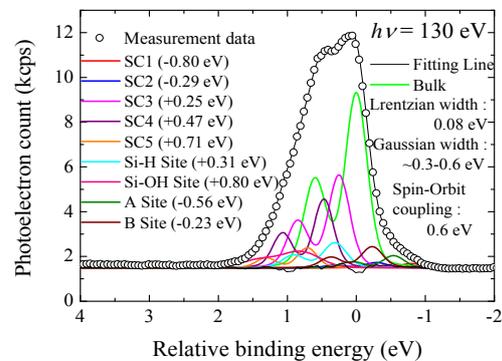
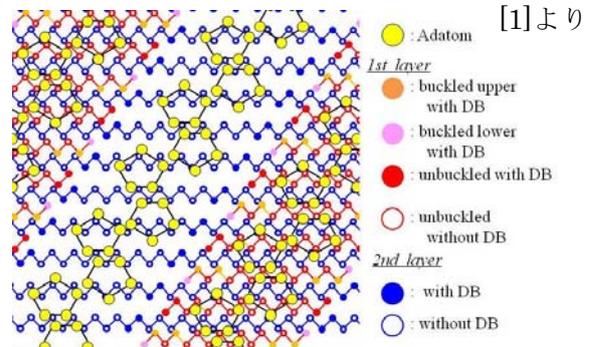


図 1 . 0.5 L の水を曝露した後の Si(110)-16×2 から得られた Si-2*p* 光電子スペクトルと AB モデルの概念図。

のシフト量は、SC1: -0.80 eV、SC2: -0.29 eV、SC3: $+0.25$ eV、SC4: $+0.47$ eV、SC5: $+0.71$ eV、Si-H: $+0.31$ eV、Si-OH: $+0.80$ eV、A-site: -0.56 eV、B-site: -0.23 eV とした[1, 2]。図2は、水を0.1 L、1.0 L、5.0 L 曝露して得られたSi(110)-16 \times 2 表面のSi-2*p* PESについても、同様のVoigt関数を用いた成分分離を行って、各ピーク面積比の変化を水の導入量に対してプロットした図である。水を1.0 L以上導入しても各ピーク強度に変化が現れないことは、1.0 L以下で飽和吸着することを示している。特に、SC1とSC2のピークは、0.1 Lの水の導入によってピーク強度がほぼ0まで減少した。SC3サイトも水を0.5 L導入することによって大きく減少し、これ以上の水を導入してもピーク面積に変化はほとんど生じなかった。ABモデルにおけるSC1、SC2、およびSC3の一部は、表面1次元構造上のステップに位置していることから、水はステップ近傍で解離吸着することが分かった。一方で、SC4およびSC5の強度は大きく変化しなかった。これは、水が最表面の1次元のテラス状に位置するSC4およびSC5サイト部分では解離吸着し難いことを示している。また、LEED像の観測によると、5.0 Lの水を曝露してもSi(110)-16 \times 2面のスポットは若干ぼやけるだけで、SD構造も残っていた。これは、最表面の1次元構造を形成するSC4サイトに水が吸着し難いためだと考えられる。

図3は、Si(110)-16 \times 2 清浄表面および水を5.0 L 導入したSi(110)-16 \times 2 面の表面サイトを選別して測定したSi-*L*₂₃ *VV*-Si-2*p* APECSである。図3 (a) に示すように、Si(110)-16 \times 2 清浄表面の *ReBE* = $+0.80$ eV のSi-2*p* 光電子 (SC3, SC4, SC5 成分) と同時に計測したSi-*L*₂₃ *VV*-Si-2*p* APECSは、*ReBE* = -0.56 eV のSi-2*p* 光電子 (SC1, SC2 成分) と同時に計測したそれよりも高運動エネルギー領域までスペクトル構造を持つことが分かる。これは、SC3、SC4、およびSC5サイト近傍に低結合エネルギーの表面準位が局在していることを示している。しかし、図3 (b) に示すように水を吸着させると *ReBE* = $+0.80$ eV のSi-2*p* 光電子をトリガーとして測定したSi-*L*₂₃ *VV*-Si-2*p* APECSの高運動エネルギー側のスペクトル強度は消失することがわかる。これは、水の吸着によってSC3、SC4、SC5近傍に局在していた表面準位が消失していることを示している。一方で、図3 (c) に示すように *ReBE* = -0.56 eV のSi-2*p* 光電子をトリガーとして測定したSi-*L*₂₃ *VV*-Si-2*p* APECSは、水を吸着させることによってメインピーク近傍での変化が見られる。これは、SC1およびSC2サイトが消失することで最も価電子密度の高い準位の電子密度が変化することを示している。

本研究によって、Si(110)-16 \times 2 清浄表面への水の吸着過程と物性変化を明らかにすることができた。

【参考文献】 [1] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 045304 (2009)., [2] J.-J. Gallet *et al.*, J. Phys. Chem. C **115**, 7686 (2011).

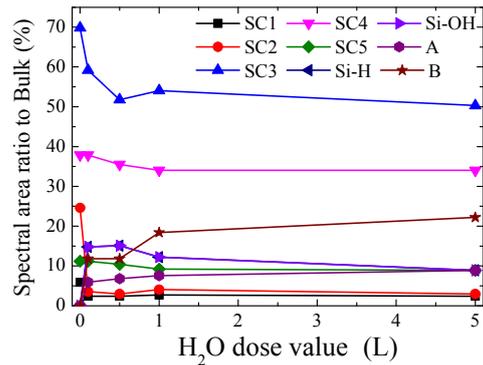


図2. 各Si-2*p* 光電子ピーク面積 vs H₂Oの導入量。

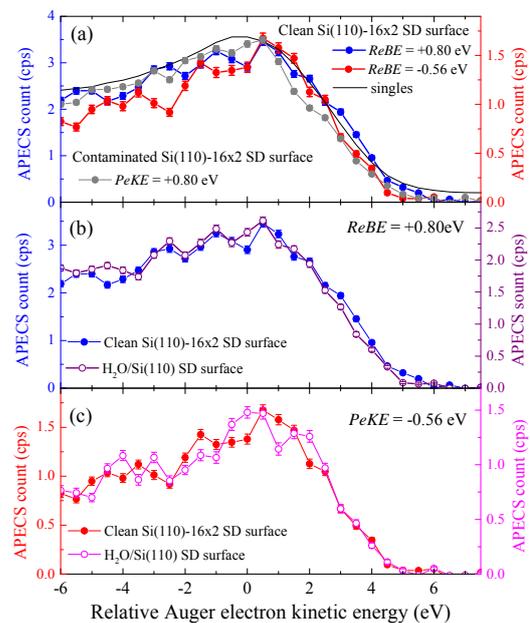


図3. Si(110)-16 \times 2 清浄表面と5.0 Lの水を吸着させたSi(110)-16 \times 2 表面のSi-*L*₂₃ *VV*-Si-2*p* APECS。

3P077

埋もれた界面のための 開口型プローブを用いた和周波発生分光の試み

(¹ 理研 田原分子分光; ² 理研 光量子光学領域超高速分子計測研究チーム;

³ JST さきがけ)

○二本柳聡史^{1,2,3}、田原太平^{1,2}

Attempting Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy for Buried Interfaces Using an Apertured Probe

(¹ Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN; ² Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN center for Advanced Photonics, RIKEN; ³ JST PREST)

○S. Nihonyanagi and T. Tahara

【序】

二つの異なる層が接する界面ではエネルギー変換や生体反応など多くの基礎・応用の両面で重要な過程が起こっている。このような過程を詳細に理解するためには、界面における反応物、生成物、中間体、さらには溶媒分子の構造や配向を、原子・分子スケールでしかもその場、実時間で知る必要がある。近年、我々のグループは界面敏感な振動分光法である和周波発生分光法 (VSFG) の位相分解発展型であるヘテロダイン検出 VSFG 法を開発し¹⁻⁶、さらにこの方法とポンプ-プローブ法を組み合わせることで時間分解測定にも成功している⁷⁻⁹。これらの新規分光法は入射光が自由に進入できる気液界面については非常に有効な計測法であり、気液界面に限ってはもはやバルク溶液相での最先端分光測定に匹敵するほど高度な分光測定が可能となっている。一方、固液界面に代表される埋もれた界面においては、あまり分光学的進展がないのが現状である。本研究では、溶媒中に埋もれた不透明な固体界面の局所振動スペクトル測定を目的として、VSFG 分光法と近接場赤外顕微鏡の原理を組み合わせた新しい界面選択的非線形顕微分光計測法の開発を試みた。

【実験】パルス光源としては一体型再生増幅器 (Spectra Physics, Solstice: 1kHz, 3.5 mJ, ~100 fs) を用いた。その出力のおよそ 2/3 を用いて光パラメトリック増幅器および差周波発生 (Spectra Physics, TOPAS-Prime & DFG I) を励起し、中赤外光 ω_2 パルスを得た。 ω_2 光はフッ化物ファイバー (JASCO) を透過して試料表面に入射される。ファイバーの全長は約 30 mm、コア径は 7.5 μm であり、先端をエッ

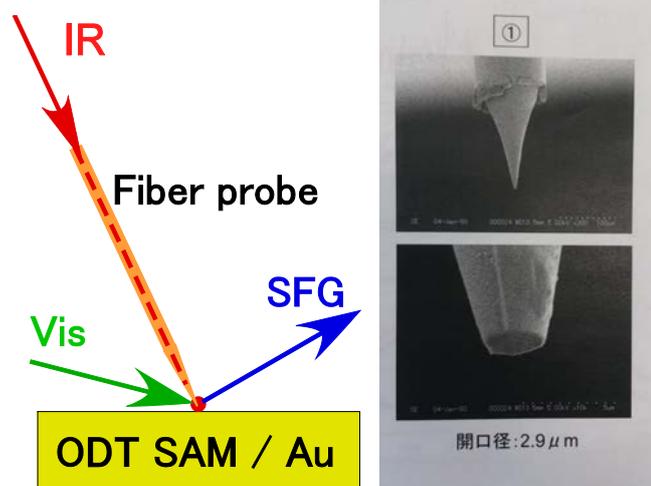


図 1. (左) 開口型プローブを用いた SFG 測定の概略図。(右) 開口型プローブの電子顕微鏡像 (JASCO 提供)。

チングにより尖らせてある。プローブ先端の開口径は約 $3\ \mu\text{m}$ (図 1 右参照) で、開口部以外の先端は金コーティングにより遮光してある。プローブ先端と試料表面の間の距離は $10\ \mu\text{m}$ 以内である。今回の実験は原理の検証を目的として、近接場ではなく遠視場の測定となっている。残りの基本波はバンドパスフィルターにより線幅 約 $1\ \text{nm}$ ($15\ \text{cm}^{-1}$) に狭帯域化し、VSFG 測定の見光 ω_1 パルスとして用いた。 ω_1 光、 ω_2 光はともに p-偏光である。 ω_1 と ω_2 の入射角はそれぞれ 80 度と 30 度である。SFG 光は長波長カットフィルターで除去したあとに、分光器と CCD (Andor, Newton) を用いてマルチチャンネル検出した。

【結果と考察】

図 2 に開口型プローブを使用して測定したオクタデカンチオール自己組織化単分子膜 (ODT SAM) で修飾した金表面の CH 伸縮領域の SFG スペクトルを示す。100 秒露光の測定を測定点を変えて 4 回繰り返し平均したものを、未修飾金の SFG スペクトルで割り算することによって入射赤外光のスペクトル形の寄与を取り除いたものである。得られたスペクトルは開口型プローブを使用しない通常の VSFG 測定で得られるものとほぼ同様で、平坦な金の信号に加えて、振動共鳴による二つのディップの存在が確認できる。これらは ODT SAM の末端メチル基の CH 伸縮振動に帰属される。

以上のように開口型プローブを通過した赤外光を用いて表面 VSFG スペクトルを測定することが可能であることが明らかとなった。

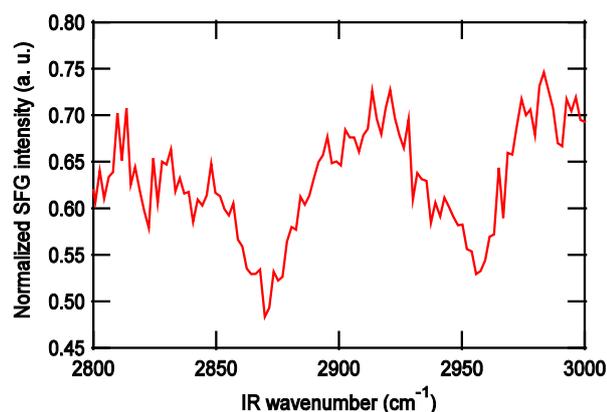


図 2. 未修飾の金の SFG スペクトルで規格化した ODT SAM/Au 表面の SFG スペクトル。

References ;

- (1) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867.
- (3) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10656.
- (4) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.
- (5) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7842.
- (6) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6155.
- (7) Nihonyanagi, S.; Singh, P. C.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 758.
- (8) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 094706.
- (9) Singh, P. C.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 161101.

3P078

光電子分光法による有機 EL デバイス用 Be 錯体の分子間相互作用と電子状態評価

(千葉大院融合科学¹ 東京理科大² NHK 技研³ 分子科学研究所⁴)

○高橋 理記¹, 牧野 凜太郎¹, 加藤 賢悟¹, 米澤 恵一郎¹, 鎌田 太介², 深川 弘彦³, 解良 聡^{1,4}, 上野 信雄¹

Intermolecular interaction and electronic state of Be complexes used as organic electro-luminescence device material studied by photoemission spectroscopy

(Chiba Univ.¹, Tokyo Univ. of Sci.², NHK Science and Technology Research Lab.³, IMS⁴)

○Riki Takahashi¹, Rintaro Makino¹, Kengo Kato¹, Keiichirou Yonezawa¹, Taisuke Kamata², Hirohiko Fukagawa³, Satoshi Kera^{1,4}, Nobuo Ueno¹

【序論】最近、有機デバイス関連界面での弱い相互作用が有機薄膜の電子状態の大きな変化を引き起こすことが報告されるようになった。一方、有機 EL デバイスの重要な発光機構に関連して、高効率かつ長寿命を実現するリン光デバイス用宿主材料である bis(benzo[h]quinolin-10-olato-kN,kO)-beryllium(II) (以下 Bebq₂, Fig.1a 参照)は、双極子(2.35Debye)を持つ分子であり、双極子が寄与する集合構造によって高効率機能を発現させている可能性がある。本研究では上記機能に対する界面の電子状態の影響を研究することを目的としている。本発表では、この分子の特異な性質を理解する第一歩として、*t*-ブチル基を置換した Be(tBubq)₂(Fig.1b 参照)と比較しながら、紫外光電子分光法(UPS)と準安定励起原子電子分光法(MAES)による電子状態の膜厚依存性を測定した。基板として物理吸着によって分子膜を作製できる高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いた。

【実験】HOPG 基板を大気中で劈開し、超高真空中で加熱浄化後、それぞれの分子薄膜を真空蒸着法にて作製した。蒸着速度はいずれも 1.3Å/min 以下である。UPS 測定では、HeI 共鳴線(21.22eV)、MAES 測定では He*(2³S:19.82eV)を用いた。測定は全て室温で行った。

【結果と考察】 Fig.2 に Bebq₂ および Be(tBubq)₂ の UPS による仕事関数(WF)の膜厚依存性の結果を示す。Bebq₂ では膜厚が単分子層(ML)形成過程(膜厚=0~1.2nm)において WF が低エネルギー側にシフトし、2 分子層形成過程で逆にシフトしている。これは、単分子層では双極子を揃えて配向成長し、

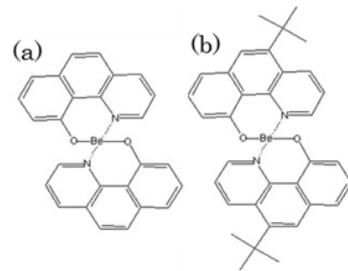


Fig.1 (a)Bebq₂ (b)Be(tBubq)₂ 分子

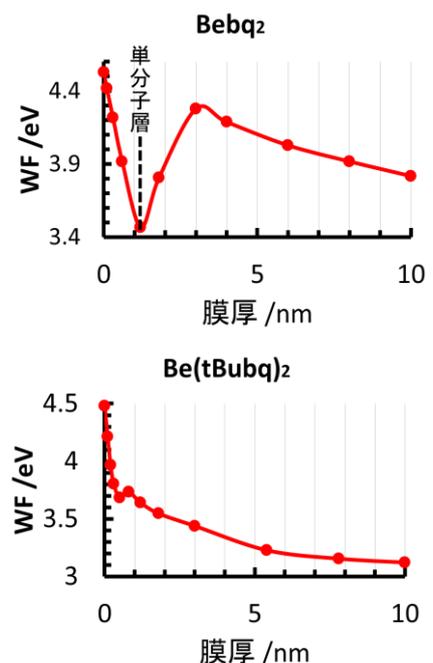


Fig.2 Bebq₂ と Be(tBubq)₂ の仕事関数変化

2 分子層目の分子は下層の双極子を打ち消すように配向していることを示している。一方、 $\text{Be}(\text{tBubq})_2$ も極性分子であるが、このような挙動を示さないため分子層成長ではないことがわかる。Fig.3 に Bebq_2 と $\text{Be}(\text{tBubq})_2$ の 1ML 相当量における UPS および MAES スペクトルを示す。 Bebq_2 の UPS スペクトルでは、a から f の 6 つのピークが顕著に観測できるが、MAES スペクトルでは主として A, B, C のピークが観測され、UPS スペクトルとピーク強度に大きな違いがある。これは、MAES の高い表面敏感のために、特定の分子軌道が選択的に検出されていることを表している。一方で $\text{Be}(\text{tBubq})_2$ においては、UPS および MAES スペクトルの構造に大きな変化は見られず、軌道選択性がないことから最表面の分子配向はランダムであり、単分子膜においてもアモルファス薄膜であることが示唆される。Fig.4 に、 Bebq_2 の 1, 2ML 相当量の UPS スペクトルをピークフィッティングした結果と孤立分子の分子軌道計算結果を比較した。 Bebq_2 は縮退した電子状態を持つが、本理論計算に用いた構造は対称性が低下しているため、例えば HOMO(a', b')の準位が僅かに分裂している。しかし、UPS(2ML)のスペクトルを比較すると、計算結果よりさらに大きな軌道分裂が観測され、その他のバンドについても完全には一致しない。さらに 1ML と 2ML のスペクトル形状を比較すると、a, c のエネルギー位置がほとんど変化していないのに対し、b, d, e, f が 1ML では高束縛エネルギー側に大きくシフトし、1ML と 2ML では電子状態が大きくことなっていることが示唆される。以上から、 Bebq_2 分子の電子状態は、周囲との弱い相互作用によって引き起こされる分子の骨格構造の変化に敏感であることがわかる。さらに Fig.3 の UPS からわかる様にブチル基の有無によって単分子膜の状態は大きく異なると考えられる。これらの結果は、 Bebq_2 では分子 - 基板間相互作用と分子双極子間の相互作用により高配向膜が成長し、結果として電子状態が弱い相互作用の影響を大きく受けていることを示唆している。講演では、弱い相互作用により誘起される分子骨格構造変形の可能性、ならびに基板との相互作用により生じた軌道分裂効果について MAES による分子配向評価をふまえて議論する。

[1] H. Fukagawa et al., *Adv. Mater.* 24, 5099 (2012).

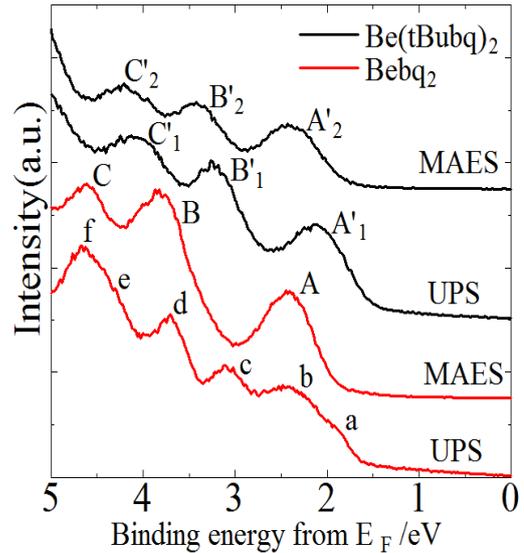


Fig.3 Bebq_2 と $\text{Be}(\text{tBubq})_2$ の 1ML 相当量における UPS と MAES スペクトル

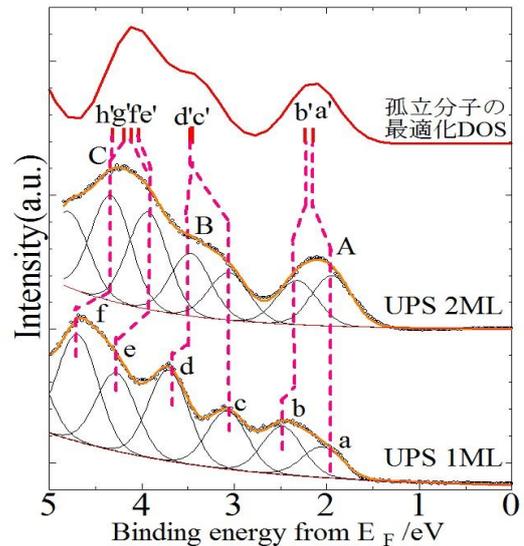


Fig.4 Bebq_2 の 1ML, 2ML 相当量における UPS スペクトルと理論計算の比較

3P079

Chemical reactivity of metal-supported ceria thin films: A DFT+U study

(¹NIMS, MANA, ²Charles University in Prague, ³CNR-IOM DEMOCRITOS and SISSA, ⁴Kyoto University, ESICB and JST-PRESTO)

○Lucie Szabova^{1,2,3}, Oleksandr Stetsovych², Filip Dvorak², Matteo Farnesi Camellone³, Josef Myslivecek², Vladimir Matolin², Stefano Fabris³, Yoshitaka Tateyama^{1,4}

[Introduction]

Environmental protection together with the attempts for finding new, cleaner sources of energy gains more and more importance in the present time. Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) are among the most promising technologies for portable energy sources. Highly efficient catalysts are necessary to operate efficiently these fuel cells as well as to produce the necessary fuel. The most used technology to produce H₂ for fuel cells is steam reforming with water gas shift reaction (WGS) or alcohol decomposition.

The development of new, cheaper and more effective catalysts is focused on heterogeneous catalysts composed of noble metal materials supported on or dispersed in metal-oxides. Cerium oxides are frequently used as a support for catalysts for WGS [1] or preferential CO oxidation [2]. The present work is focused on investigating the physical and chemical properties of ultrathin ceria films supported by Cu(111).

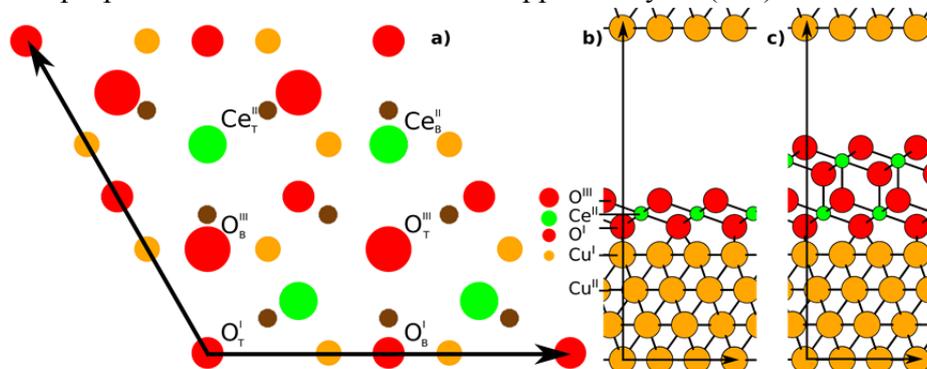


Figure: Top view of the 1 ML CeO₂/Cu(111) interface (a). Side view of a supercell for calculations of 1 ML (b) and 2 ML (c) CeO₂/Cu(111) systems

[Method]

The calculations are based on DFT using PBE exchange-correlation functional. The plane wave pseudopotential method is used as implemented in the PWscf code of the Quantum ESPRESSO distribution employing Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. In order to provide the correct insulating description of Ce₂O₃, we use GGA functional with addition of the Hubbard-U term in the implementation of Cococcioni and de Gironcoli.

[Results and Discussion]

We provide evidence of the influence of film thickness on the electronic and structural properties as well as on the reactivity of new system consisting of ultrathin ceria films supported on Cu(111). The theoretical calculations together

with STM experiments show that one monolayer (ML) thin film of ceria on Cu exhibits differences in strain buildup, charge and the structure of oxygen vacancies compared to thicker ceria layers on Cu. In particular the experiment revealed a 2x2 pattern of bright spots in the STM image of 1 ML film in contrast with simple 1x1 pattern in thicker films, in agreement with simulated STM images shown in the figure. The distinct properties of the 1 ML film are ascribed to pronounced finite size effects when the limiting thickness of the oxide and the proximity of the metal substrate cause significant rearrangement of charges and change in preferential site for oxygen vacancies formation compared to thicker ceria slabs [3].

Figure 2: Simulated STM image of 1 and 2 ML CeO₂/Cu(111)

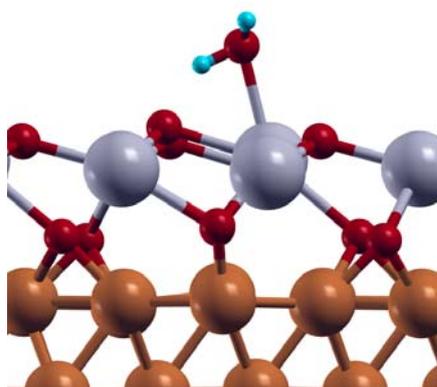
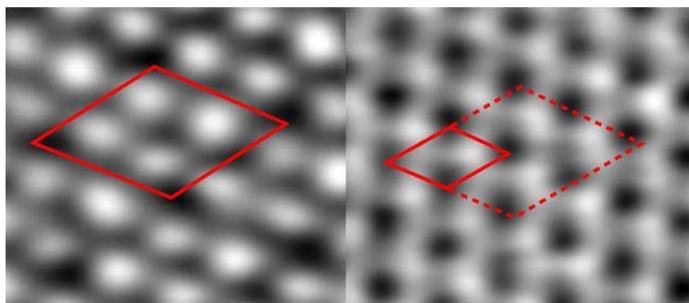


Figure: Molecular water adsorption on 1 ML CeO₂/Cu(111)

The thickness of the film is important also for the reactivity of thin ceria films. The adsorption and dissociation properties of water are strongly affected by the size and electronic effects. The water adsorption is more stable on 2 ML film than on 1 ML ultrathin film or thick ceria slabs. In contrast with thicker ceria films, the unique structural flexibility and electronic properties of the ultrathin 1 ML ceria film supported by Cu strongly prefers molecular adsorption of water to dissociative adsorption and allows for strong structural and electronic relaxation upon water adsorption.

[References]

- [1] J. A. Rodriguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Perez, *Science* 318, 1757 (2007).
- [2] W. Liu and M. Flytzani-Stephanopoulos, *J. Catal.* 153 (1995).
- [3] L. Szabová, O. Stetsovych, F. Dvorak, M. Farnesi Camellone, S. Fabris, J. Myslivecek, V. Matolin, *J. Phys. Chem. C* 116, 6677–6684 (2012).

Si/PEDOT:PSS ハイブリッド太陽電池の作製とその光電変換特性の評価

(広島大・理¹, 広島大・自然セ², 広島大院・理³)○池田 なつみ¹, 徳田 一真¹, 加治屋 大介^{1,2}, 齋藤 健一^{1,2,3}

Fabrication of Si/PEDOT:PSS hybrid solar cells: enhancement of photoconversion efficiencies

(Faculty of Science,¹ N-BARD,² Graduate School of Science,³ Hiroshima Univ)○Natsumi Ikeda,¹ Kazuma Tokuda,¹ Daisuke Kajiya,^{1,2} Ken-ichi Sairow^{1,2,3}

【序】世界的に関心が高まっている太陽電池研究において、導電性ポリマーと半導体を複合したハイブリッド太陽電池が注目されている。特に、高い導電性を示す poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)の薄膜と単結晶シリコン (Si) からなるハイブリッド太陽電池は、軽量で作製が簡便であるという点から重要視されている[1]。一方、ハイブリッド太陽電池の高性能化には、界面状態、膜構造、光物性などの理解が必要不可欠である。本研究では、Si/PEDOT:PSS ハイブリッド太陽電池を作製し、作製過程の違いによる光電変換特性を検討した。その結果、Si表面の酸化と PEDOT:PSS の薄膜化が、光電変換の向上に大きく影響することが明らかになった。また、酸化と薄膜化による光電変換の向上は、界面の電子状態変化と膜中におけるキャリア輸送の高効率化と帰属された。

【実験】 n 型 Si ウエハを蒸留水、アセトン、硫酸過水の順で洗浄し、5%フッ化水素酸に浸し表面酸化膜を除去した。2時間の乾燥後、Si ウエハ上に PEDOT:PSS 水溶液 (DMSO と Zonyl を添加) を滴下し、スピコート法で PEDOT:PSS 膜を成膜した。熱処理の後、PEDOT:PSS 側に銅電極、Si 側にアルミニウム電極を真空蒸着で成膜した。また、Si ウエハの乾燥雰囲気を変え、界面構造の異なる2つのハイブリッド太陽電池を作製した。これら作製したハイブリッド太陽電池の電流-電圧 ($J-V$) 特性を測定し、界面構造、膜厚依存性を検討した。

【結果と考察】 図1は、作製したハイブリッド太陽電池の模式図である。図2に、Si-H/PEDOT:PSS 太陽電池、Si-SiO_x/PEDOT:PSS 太陽電池の $J-V$ 曲線、それらの太陽電池特性を表1aに示す。これらの結果から、Si-SiO_xはSi-Hと比べ光電変換効率(PCE)は7.58%と2倍高く、また開放電圧(V_{oc})は1.8倍大きいことがわかる。既報の研究によると、Si/PEDOT:PSSの V_{oc} は、PEDOT:PSSのHOMOとSiの伝導帯

端のエネルギー差で決まることが報告されている[2]。この結果から判断すると、 V_{oc} の増加は、Siの表面酸化による伝導帯のエネルギー変化による判断できる。また図2は、SiO_x化による短絡電流密度(J_{sc})の増加も示している。この結果は、Siの酸化によりSi/PEDOT:PSS界面のエネルギー障壁が減少し[3]、SiからPEDOT:PSSへのキャ

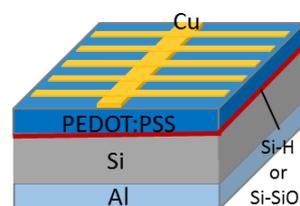


図1. Si/PEDOT:PSS ハイブリッド太陽電池の模式図

リア輸送が高効率化したためと判断できる。その他、作製したハイブリッド太陽電池を大気中で保管し、太陽電池特性の経時変化を測定した。その結果、PCEは V_{oc} の増加に伴い24~50時間後に最大値をとり、その後は J_{sc} の低下により減少することが明らかとなった。

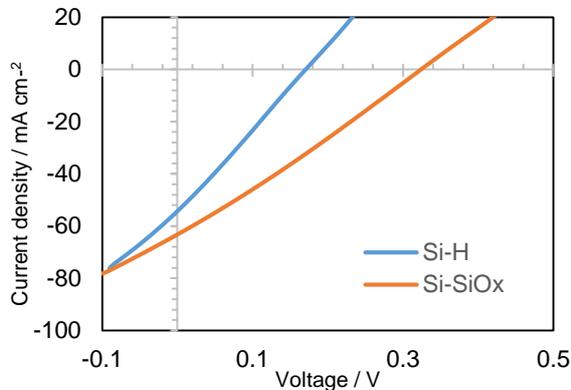


図2. 異なるSi表面のハイブリッド太陽電池のJ-V曲線

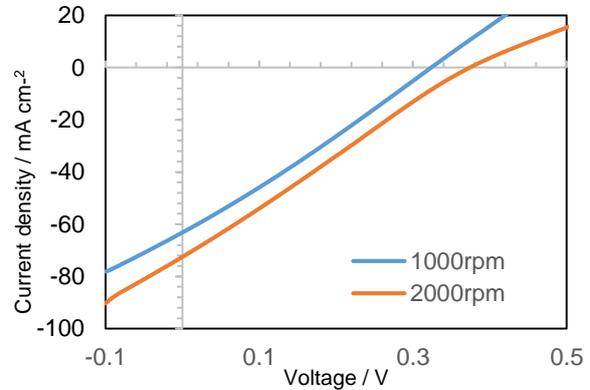


図3. 異なる回転速度で作製したハイブリッド太陽電池のJ-V曲線

図3と表1bに、スピコート回転速度を変えて成膜したハイブリッド太陽電池のJ-V測定の結果を示す。2000 rpmで作製した太陽電池は、1000 rpmで作製した太陽電池より J_{sc} と V_{oc} が1.1倍大きい。PEDOT:PSSの膜厚をレーザー顕微鏡で測定したところ、前者は 95 ± 2 nm、後者は 137 ± 4 nmであった。すなわち、膜厚を薄くすることで太陽電池性能が向上した。この結果は、薄膜化によるキャリア輸送効率の増加(J_{sc} の増加)と、それに伴う V_{oc} の増加($V_{oc} \propto \ln J_{sc}$ [4])によると考えられる。今後、エネルギーダイヤグラム(図4)等による性能向上の理論的考察と高効率ハイブリッド太陽電池の作製を進める予定である。

表1. (a) 異なるSi表面のハイブリッド太陽電池の特性。(b) 異なる回転速度で作製したハイブリッド太陽電池の特性。4回測定の平均値(average)と最大値(max)を示す。

(a)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
Si-H (average)	54.3	0.187	26.3	2.67
Si-H (max)	61.4	0.195	27.6	3.07
Si-SiO _x (average)	63.2	0.328	26.7	5.55
Si-SiO _x (max)	76.9	0.385	28.3	7.58
(b)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
1000rpm (average)	63.2	0.328	26.7	5.55
1000rpm (max)	76.9	0.385	28.3	7.58
2000rpm (average)	72.6	0.371	25.4	6.87
2000rpm (max)	83.2	0.400	26.5	8.21

参考文献: [1] Xiaojuan et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19408 (2011); [2] Zhu et al., *Appl. Phys. Lett.* **102**, 113504 (2013); [3] He et al., *Appl. Phys. Lett.* **100**, 073503 (2012). [4] Pietsch et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9049 (2013)

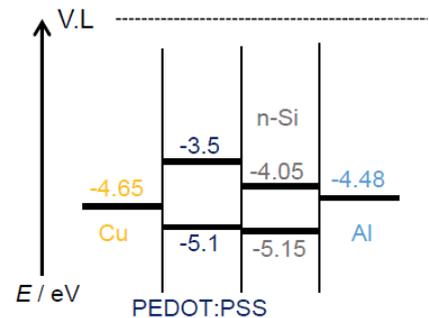


図4 Si/PEDOT:PSSハイブリッド太陽電池のエネルギーバンドダイヤグラム