

## 2D02

### グラフェンによる高い透過性を有した気体分離シートの創製 (千葉大学) ○清水研吾, 加納博文, 大場友則

#### Fabrication of Highly Permeable Gas Separation Sheet using Graphene

(Chiba Univ.) ○Kengo Shimizu, Hirofumi Kanoh, Tomonori Ohba

#### 【序】

気体分離は天然ガスの精製によるエネルギー資源の効率的利用、CO<sub>2</sub>の選択的分離による温室効果ガスの削減など、様々なことに応用されている。この中でも、水素を高効率で分離精製するエネルギー関連技術は環境問題解決のためのキーテクノロジーの一つと考えられている。グラフェンは原子レベルの厚さを持つ最も薄い2次元シートと考えることができるため、グラフェンに分子分離性能を付与することができればサブナノメートルの最薄シートでの分離が実現される。これまで、グラフェンによる分子分離の可能性が理論計算により示されている<sup>1-3</sup>。また、実験的には酸化グラフェン<sup>4</sup>やグラフェン類<sup>5,6</sup>による分子分離の可能性が近年示されている。しかしながら、グラフェンによる分子分離の研究、特に水素分離の研究は進められておらず、この技術革新によって新たな分離科学が開拓されると期待される。本研究では、1層、2層、多層のグラフェンシート合成とそれぞれの気体分離性能の評価に取り組んだ。

#### 【実験】

グラフェン合成は1気圧、1300 Kで化学蒸着法によって行った。CH<sub>4</sub>をカーボンソースとし、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、Ar流量を20、30、500 mL min<sup>-1</sup>で流した。グラフェン合成時間を1.0、1.5、2.5時間とし、3種類のグラフェンサンプルを調製した。合成したグラフェンの層数評価をラマン散乱分光法 (Apparatus : NRS-3100, Exposure time : 150 sec., three spots average)、エネルギー分散型X線分光分析 (Apparatus : JSM-6510A, Acce. Volt. 15 kV) により行った。気体分子の透過選択性の評価のために、透過量の測定のためのステンレス配管によりマスフローメーターと圧力計を組み込んだ質量分析計装置を作成した。本実験で分離を行うターゲットガスとしてH<sub>2</sub>、He、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>を用いた。各層数における気体毎の透過度の解析を行い、気体分子のサイズ依存性、分子量依存性、また、グラフェン層数の依存性を調べた。

#### 【結果・考察】

Figure 1は合成したグラフェンのラマン散乱スペクトルである。グラフェンに対してラマン散乱分光解析<sup>7,8</sup>から、グラフェンの結晶性、層数の評価を行うことができる。2700 cm<sup>-1</sup>のG'バンドと1580 cm<sup>-1</sup>のGバンドの比から、1.0、1.5、2.5時間合成グラフェンはそれぞれ単層、2層、多層グラフェンであると考えられる。また、Gバンドに対し、1360 cm<sup>-1</sup>近傍のDバンドはほとんどみられないことから、欠陥の極めて少ない高結晶性のグラフェンが合成されたといえる。エネルギー分散型X線分光分析から、グラフェン層数と炭素量の線形近似による解析を行ったところ、多層グラフェンはおおよそ4層のグラフェンであると考えられる。

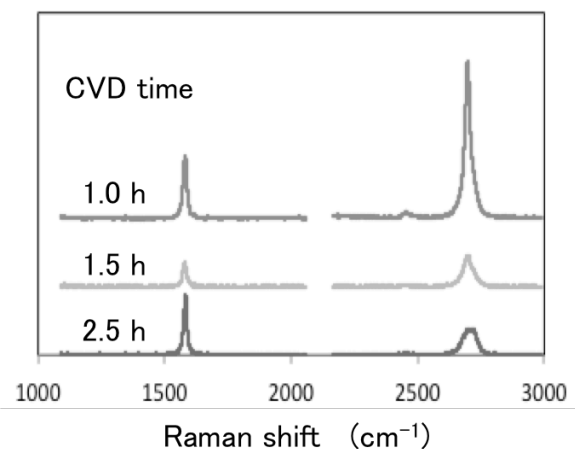


Figure 1 Raman spectra of each graphene

次に、グラフェンシートに対する気体の透過選択性について解析した。ブランクとグラフェンサンプルのそれぞれの気体透過度からグラフェンシートの正味の気体透過度を算出した<sup>9</sup>。解析した気体分子の透過度を分子の大きさ別（球形近似）に並べたところ、想定された分子サイズに応じた気体透過度減少の傾向はみられなかった。しかし、Figure 2に示すように気体分子を分子量順に並べたところ、指数関数的に減少していく傾向がみられた。すなわち、分子量の小さい分子は多くの量が透過するが、分子量の大きい分子は少ない量しか透過しないことを示している。ここで、H<sub>2</sub>、He、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>の分子量はそれぞれ2,4,16,44である。分子の速さは、分子量の平方根に反比例するので、分子量が小さいほど、速くなる。よって、グラフェンシートへの気体の衝突頻度に応じて気体分子は透過していくと考えられる。

さらに、水素の透過度と水素に対する二酸化炭素の透過選択性を本研究で用いたグラフェンシートと様々な分離膜との比較<sup>5,10-15</sup>をFigure 4に示した。一般に、気体分離膜は、膜厚が薄いほど透過度が高くなる。グラフェンは原子レベルの薄さを持つことから、他の分離膜と比べて非常に高い透過度を有することが考えられており、それが本研究結果に反映されている。さらに、グラフェンの層数が増加していくほど、選択性が増加し、透過度が減少していく傾向がみられた。これは、グラフェンの層数が増大するほど水素の透過度が減少するが、二酸化炭素の透過度は減少の程度がより大きいことを示している。このことから、グラフェンの層数を変えることによって、水素を高透過度で分離するか、高選択的に分離するかを調整できることが示された。

#### 【参考文献】

- (1) D. Jiang *et al.*, *Nano Lett.* **2009**, 9, 4019.
- (2) H. Liu *et al.*, *Nanoscale*, **2013**, 5, 9984.
- (3) J. Schrier *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2284.
- (4) D. Li *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 17, 23619.
- (5) H. Kim *et al.*, *Science* **2013**, 342, 91.
- (6) T. Ohba, *ACS Nano* **2014**, 8, 11313.
- (7) C. Casiraghi *et al.*, *Nano Lett.*, **2009**, 9, 1433.
- (8) Y. Wang *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2008**, 112, 10637.
- (9) F. Peng *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **2003**, 222, 225.
- (10) H. Li *et al.*, *Science*, **2013**, 342, 95.
- (11) Y. Li *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **2010**, 354, 48.
- (12) Z. Tang *et al.*, *Langmuir*, **2009**, 25, 4848.
- (13) R. M. de Vos, H. Verweij, *Science*, **1998**, 279, 1710.
- (14) D. Shekhawat *et al.*, DOE/NETL **2003**, 1200.
- (15) K. Celebi *et al.*, *Science*, **2014**, 344, 289.

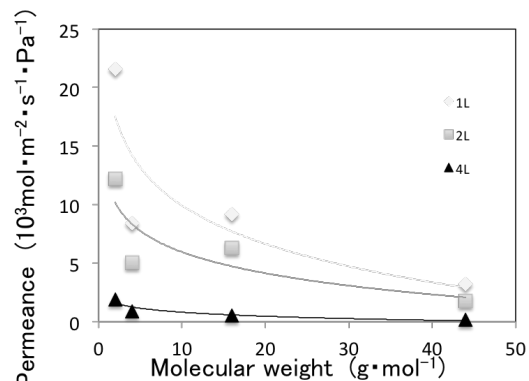


Figure 2 Molecular weight and Permeance

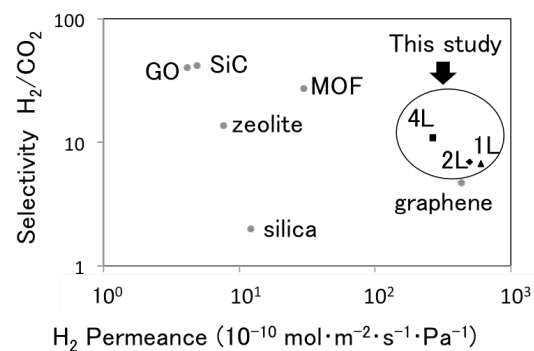


Figure 3 Permeance and Selectivity

## 2D03

金(111)面における直鎖アルカンの脱水素反応と不飽和結合の変遷

Dehydrogenation of *n*-alkane molecules and changes of unsaturated bonds on a Au(111) surface

(東京農工大<sup>1</sup>、千葉大工<sup>2</sup>、KEK-PF<sup>3</sup>)

○遠藤 理<sup>1</sup>、中村 将志<sup>2</sup>、雨宮 健太<sup>3</sup>、尾崎 弘行<sup>1</sup>

**[序]** グラフェンナノリボン(GNR)は炭素の単原子シートであるグラフェンを一定幅で切り出した物質であり、エッジの構造やリボン幅によってバンドギャップが制御できることが知られている[1]。最近金(111)面で精密合成した芳香族ハロゲン化炭化水素の自己組織化単分子層の加熱重合による GNR 生成が報告されている[2,3]。我々は出発物質の簡略化のため直鎖アルカンからの GNR 作成に取り組んでおり、金(111)面に吸着した直鎖アルカンを真空中で加熱すると幅 1 nm 程度のグラフェンナノリボン(GNR)が生成することを報告した[4]。この反応は直鎖アルカンの脱水素反応と芳香環生成反応を経て進行すると考えられるが、詳細な過程は不明である。そこで本研究では反応の各段階における不飽和結合の性質を調べるため、臭素との反応を炭素の K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光(C K-NEXAFS)で解析した。

**[実験]** 超高真空中で金(111)面を Ar<sup>+</sup>スパッタ(1.5 keV, 5  $\mu$ A)およびアニール(880 K)により清浄化し、室温で *n*-C<sub>44</sub>H<sub>90</sub> を蒸着し単分子層を形成させた。その後基板温度を 400-650 K まで適宜上昇させた。臭素は臭化銀の電解により発生させ室温で dose した。臭素の dose 量は電解電流 30  $\mu$ A $\times$ 15 分を 1 単位(表面上の炭素原子の約 100 倍の臭素分子に相当)として時間で調節した。C K-NEXAFS 測定は PF の BL-7A で MCP 検出器を用いた部分電子収量法(阻止電位 200 V)により面内方向を主に観測する直入射(NI)と面直方向を観測する斜入射(GI)条件で行った。入射光のエネルギー較正には 285.5 eV に現れるグラファイトの 1s $\rightarrow$  $\pi^*_{cc}$  遷移( $\pi^*_{cc}$  遷移)を用いた。

**[結果と考察]** 図 1 に金(111)面に形成した *n*-C<sub>44</sub>H<sub>90</sub> 単分子層の C K-NEXAFS スペクトルの 550 K までの加熱および臭素 dose 後の変化を示す。図 1a は NI、1b は GI のスペクトルである。NI において 292 eV 付近に顕著に観察される吸収バンドは  $\sigma^*_{cc}$  遷移に帰属され、分子が長軸を表面に平行にして吸着していることを示す。287-289 eV 付近の吸収は  $\sigma^*_{CH/R}$  遷移(R は Rydberg 状態)に帰属される。287 eV のピークは NI よりも GI で強調されており、スペクトル形状は炭素骨格面が基板に平行な配向(flat-on 配向)であることを示している。550K までの加熱により、284-285 eV 付近に  $\pi^*_{cc}$  遷移に帰属される吸収が GI で観察されている。同時に NI および GI で  $\sigma^*_{CH/R}$  遷移がやや減少している様子がみられる。これらの変化は加熱によって脱水素反応が進行し不飽和結合が生じたことを示している。図 1c は GI スペクトルの  $\pi^*_{cc}$  遷移領域の拡大図である。一般に、孤立する二重結合の  $\pi^*_{cc}$  遷移はエチレンと同様におよそ 285 eV 付近に吸収が現れ、非芳香族性の共役二重結合ではブタジエンと同様に 284.5 eV 付近に吸収が現れると予想される[5,6]。また芳香族化合物であるベンゼンでは 285.5 eV に吸収が現れ、多環芳香族化合物では芳香環の連結方式に応じて 284-286 eV の範囲に吸収が現れる[6,7]。これらのことから 284.5 eV の  $\pi^*_{cc}$  遷移には非芳香族性共役二重結合由来のものと芳香環由来のものが存在すると推測される。図 1c のスペクトルにおいて、臭素の 2 単位以上の dose により 284.5 eV の  $\pi^*_{cc}$  遷移強度が減少していることから、この  $\pi^*_{cc}$  遷移に非芳香族性で臭素が付加す

る不飽和結合に対応する成分が含まれていることが分かる。このことは 288 eV 付近に新たに  $\sigma_{\text{CBr}}^*$  遷移に帰属できる吸収が生じていることから裏付けられる。一方、285 eV 付近の  $\pi_{\text{CC}}^*$  遷移については臭素 dose による強度の変化が見られなかったことから、臭素の付加しない芳香族性の不飽和結合に由来するものであったと示唆される。このことは 550 K までの加熱で芳香環の生成が進行していることを示している。284.5 eV の残存する  $\pi^*$  遷移は、芳香環のエッジに由来すると考えられる。図 1d に GI スペクトルの吸収の立ち上がり領域の臭素 dose による変化を示す。臭素の dose によって立ち上がり位置が 0.5 eV 程度低エネルギーシフトしている様子が分かる。650 K での加熱後  $\sigma_{\text{CH/R}}^*$  遷移が完全に消失した生成物でも同様のシフトが見られた。吸収端の低エネルギーシフトの要因としては、1s 軌道エネルギーの上昇、 $\pi_{\text{CC}}^*$  軌道エネルギーの低下、低エネルギーの  $\pi_{\text{CC}}^*$  軌道状態密度の増大が考えられる。GNR のエッジ構造ではエッジ状態を有し金属的な電子構造を有するジグザグ型の方が、主に半導体型となるアームチェア型と比較して低エネルギーに  $\pi_{\text{CC}}^*$  遷移が現れることが予測されている[8]。一方グラフェンやグラファイトに臭素を dope すると、臭素への電荷移動によってホール密度が増大することが報告されている[9]。これらのことから、吸収端の低エネルギーシフトは臭素 dose による芳香環のエッジ構造の変化もしくは臭素への電荷移動を反映していると考えられる。

**[謝辞]** 本研究は JSPS 科研費 26390061 の助成を受けたものです。

**[参考文献]**

[1] M. Ezawa, *Phys. Rev. B* **73**(2006)045432.  
 [2] J. Cai, et al., *Nature* **466**(2010)470.  
 [3] P. Ruffieux et al., *Nature* **531**(2016)489.  
 [4] O. Endo et al., *Surf. Sci.* **635**(2015)44.  
 [5] M. G. Kim et al., *Phys.Scr.* **115**(2005)393.  
 [6] C. Kolczewski, et al., *J. Chem. Phys.* **124**(2006)034302.  
 [7] H. Oji et al., *J. Chem. Phys.*, **109**(1998)10409.  
 [8] Z. Hou et al., *J. Phys. Chem. C* **115**(2011)5392.  
 [9] Z. Chen, et al., *ACS Nano* **8**(2014)2943.

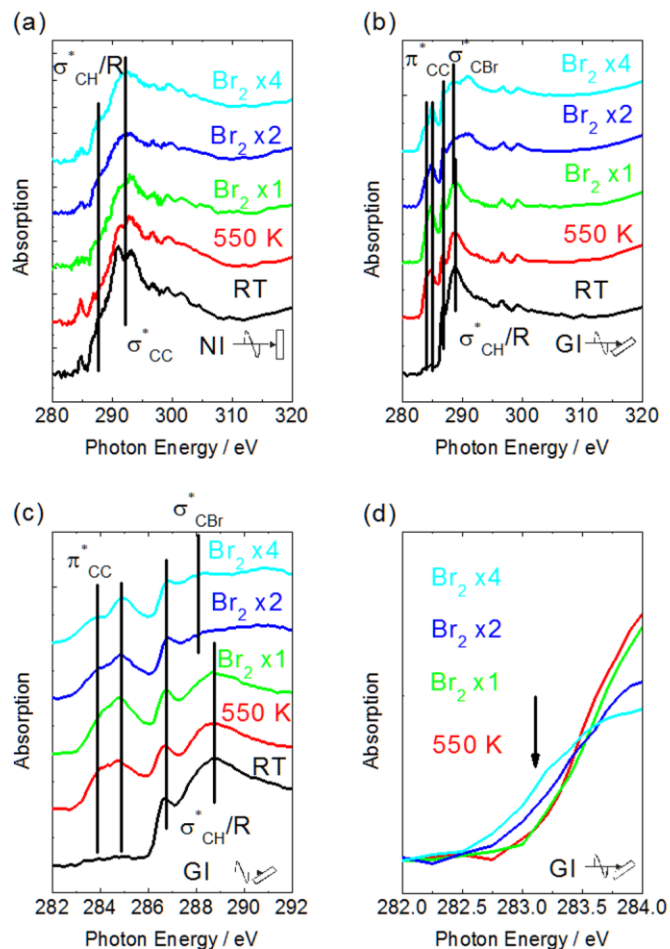


図 1. 金(111)面に形成した  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  単分子層の C K-NEXAFS スペクトルの 550 K までの加熱および臭素 dose 後の変化。(a)NI。(b)GI。(c)GI 拡大図。(d)GI 吸収端。

図 1. 金(111)面に形成した  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  単分子層の C K-NEXAFS スペクトルの 550 K までの加熱および臭素 dose 後の変化。(a)NI。(b)GI。(c)GI 拡大図。(d)GI 吸収端。

## ゲスト-ホスト系非晶質薄膜におけるゲスト分子の完全配向

(九大・分子システム<sup>1</sup>, 九大・OPERA<sup>2</sup>, JST-ERATO<sup>3</sup>, 名大院・理<sup>4</sup>,  
九大・シス情<sup>5</sup>, 九大・WPI-I<sup>2</sup>CNER<sup>6</sup>, ふくおか IST・i<sup>3</sup>-OPERA<sup>7</sup>)

○小簗剛<sup>1,2,3</sup>, 相良雄太<sup>2</sup>, 田中啓之<sup>2,4</sup>,  
興雄司<sup>3,5</sup>, 中村望<sup>2,6</sup>, 藤本弘<sup>2,7</sup>, 安達千波矢<sup>1,2,3,6,7</sup>

**Complete Orientation of Guest Molecules Doped in Glassy Host Matrix  
(Program for Leading Grad. Sch., Kyushu Univ.<sup>1</sup>, OPERA, Kyushu Univ.<sup>2</sup>,  
JST-ERATO<sup>3</sup>, Grad. Sch. Sci., Nagoya Univ.<sup>4</sup>, Grad. Sch. Info. Sci. Eng.,  
Kyushu Univ.<sup>5</sup>, WPI-I<sup>2</sup>CNER, Kyushu-Univ.<sup>6</sup>, i<sup>3</sup>-OPERA, Fukuoka IST<sup>7</sup>)**

○Takeshi Komino<sup>1,2,3</sup>, Yuta Sagara<sup>2</sup>, Hiroyuki Tanaka<sup>2,4</sup>, Yuji Oki<sup>3,5</sup>,  
Nozomi Nakamura<sup>2,6</sup>, Hiroshi Fujimoto<sup>2,7</sup>, Chihaya Adachi<sup>1,2,3,6,7</sup>

【序】有機デバイスにおける電気および光学特性の向上を目的として、過去10年余りの間に非晶質薄膜の分子配向秩序が盛んに調べられてきた [1]。初期の研究ではニート薄膜が主な研究対象であったが、有機ELの発光効率が劇的に向上することから、発光層に用いられるホスト-ゲスト系薄膜の分子配向が最近注目を集めている [1,2]。実際に、これまで、ホスト分子の種類 [3,4] や成膜中の基板温度 [5] がゲスト分子の配向に影響を及ぼすことが報告されている。しかしながら、ゲスト分子が完全に水平配向した例は報告されておらず、さらに、ゲスト分子の配向秩序の熱的安定性も明らかにされていない。

そこで、我々は、これらゲスト分子の配向秩序に関する基礎的な知見を得るために、長い棒状分子が水平配向性を示すことに着目した。Cis-BOX2は、高いEL発光効率を示す棒状分子である。この分子を用いて、完全配向を得るための方法と、形成された配向秩序の熱的安定性を調べたので報告する。

【完全水平配向 [6]】実験に用いた分子を図1(a)に示す。可視領域で透明なCBP、mCBP、TPBiから成るホストマトリックスにCis-BOX2を6wt%の濃度でドーピングし、ガラス基板上に15nmの薄膜を成膜した。成膜後、基板（薄膜の裏面側）を半円筒型の石英プリズムにマッチングオイルを介して固定し、プリズム側からCis-BOX2の光励起発光強度を基板法線の周りの角度に対して測定した。

図1(b)-(d)にp偏光の発光強度の角度依存性を示す。測光波長は510nmであり、各プロットは基板法線方向(0°)の強度で規格化してある。得られた実験結果を光学モードシミュレーションにより解析することで、分子の配向秩序パラメータSを調べることができる。このSは、すべてのゲスト分子が基板に対して水平、無秩序、垂直に配向している場合、それぞれ-0.5、0、1の値をとる。図1(b)-(d)のように、300Kで成膜した場合、Cis-BOX2の分子配向はホストマトリックスに弱く依存し、 $S = -0.41 \sim -0.42$  となることが分かった。このことは、3種のうちどれをホストマトリックスに選んだ場合においても、Cis-BOX2が基板に対

して同程度に水平配向する傾向を示唆する。さらに、成膜中の基板温度を 200 K にすると、分子配向のホストマトリックス依存性が強まることを見出した。特に、CBP ホストマトリックスにおいてこの傾向は顕著であり、CBP 中で *Cis*-BOX2 分子が完全に水平配向する結果を得た ( $S = -0.50$ )。現時点で完全配向形成に関する詳細な機構は明らかでないが、我々はこのことについて、ホストの表面平滑性や分子密度が関係しているのではないかと考えている。

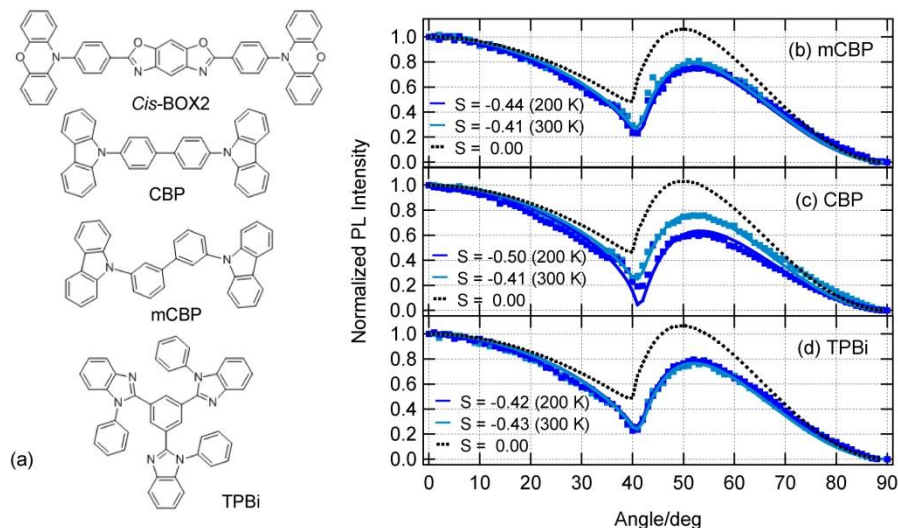


図 1 (a) 用いた材料の分子構造 (b) mCBP、(c) CBP、(d) TPBi をホストマトリックスに用いた 6wt%-*Cis*-BOX2 (15 nm) 薄膜における角度依存発光測定結果

【分子配向の熱的安定性 [6]】ニート薄膜では、形成された分子配向秩序がガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上でアニールを行うことによりランダム化することが知られている。ドープ膜ではどうなるのかを調べるために、200 K で成膜した薄膜をいくつかの温度でアニールし、その分子配向秩序を計測した。その結果、ドープ膜においてもゲスト分子の配向秩序がアニールによりランダム化し、その温度はホストマトリックスの  $T_g$  付近であることを見出した。

#### 【謝辞】

本研究は、最先端研究開発支援プログラムおよび科研費若手(B) (16K17972) の助成により実施されたものである。また、本研究の一部は、文部科学省 WPI 研究プログラムの支援のもとに実施されたものである。

#### 【参考文献】

1. Yokoyama, D. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 19187.
2. Kaji, H., Suzuki, H., Fukushima, T., Shizu, K., Suzuki, K., Kubo, S., Komino, T., Oiwa, H., Suzuki, F., Wakamiya, A., Murata, Y., Adachi, C., *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8476.
3. Moon, C.-K., Kim, K.-H., Lee, J.-W., Kim, J. *J. Chem. Mater.* **2015**, 27, 2767.
4. Mayr, C., Brütting, W., *Chem. Mater.* **2015**, 27, 2759.
5. Komino, T., Tanaka, H., Adachi, C. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 3665.
6. Komino, T., Sagara Y. Tanaka, H., Oki, Y. Nakamura, N., Fujimoto, H. Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, 108, 24116.

## メカノクロミック分子の表面吸着と構造変化

(東工大院・理<sup>1</sup>, 東工大・科学技術創成院<sup>2</sup>)○藤井 慎太郎<sup>1</sup>, 小池 将人<sup>1</sup>, 木口 学<sup>1</sup>, 庄子 良晃<sup>2</sup>, 福島 孝典<sup>2</sup>

## Structural changes in a molecular layer of a mechanochromic molecule on Au(111)

<sup>(1</sup>Dept. of Chem., Tokyo Inst. of Tech.,<sup>2</sup>Lab. for Chem. and Life Sci., Tokyo Inst. of Tech.)○Shintaro Fujii<sup>1</sup>, Masato Koike<sup>1</sup>, Manabu Kiguchi<sup>1</sup>, Yoshiaki Shoji<sup>2</sup>, Takanori Fukushima<sup>2</sup>

【序】物性のスイッチ研究は、積極的な物性制御の観点からの基本的かつ必須な研究である。近年、プローブ顕微鏡を用いて単分子レベルでの分子内構造スイッチ機能が提案、実証されている。本研究では、分子内構造スイッチに応じて、その電気伝導特性が変化する電気スイッチの開発を目的とした。この目的のために、構造変化によりクロミズム（光学特性変化・電子状態変化）を示す *overcrowded ethylene* 分子（図 1, 文献[1]）を用いた。走査型トンネル顕微鏡（STM）により、金属表面上に吸着したクロミック分子に局所摂動を加え、配座異性化させることで、伝導度スイッチの誘起を行った。

【実験】マイカ上に金を真空蒸着し、約 350°C で 2 時間アニーリングすることで Au (111) 基板を作製した。この基板をクロミック分子（図 1）を含むジクロロメタン溶液に 12 時間以上浸漬させることで分子膜を作製した。STM 観察は大気中、室温でタンダステン探針を用いて行った。また、すべての STM 観察は正サンプル電圧条件で行った。

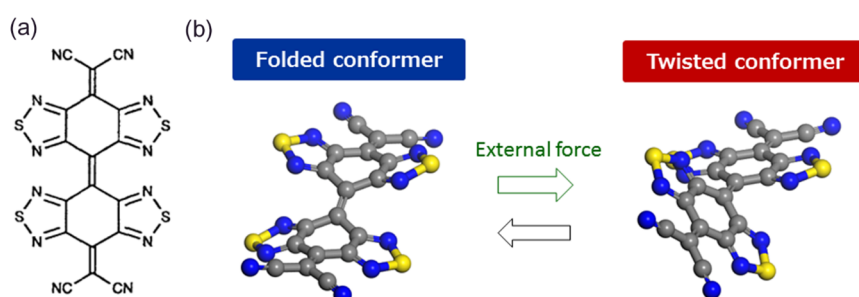


図 1 (a) メカノクロミック分子 (*overcrowded ethylene*) の化学構造式 (b) メカノクロミック分子の 2 つの配座異性体：folded 型、twisted 型。Folded 型と比較して、twisted 型は小さな HOMO-LUMO ギャップを示す。



**【結果】** STM 観察の結果、クロミック分子は folded 型で吸着した膜構造を示すことが分かった。Folded 型の膜構造について高分解能観察を行ったところ、分子は Au(111)表面上に規則的な吸着構造を形成していることが分かった (図 2a)。理論計算により得られた、分子内の電荷分布を図 2b に示す。硫黄原子と窒素原子がそれぞれ正と負に帯電している。このため、folded 型の分子は分子間静電的相互作用により二次元ネットワークを形成していることが分かった (図 2b)。次に、サンプル加熱が分子膜構造へ与える影響を調査した (図 2c)。約 100°C で 1 時間以上の加熱を行うことで、規則構造が失われることが分かった。加熱後することで、分子内配座が folded 型から twisted 型へ変化し、分子間相互作用が失われたためであると考えられる。最後に、folded 型で吸着した分子膜について、STM による分子スイッチの誘起を検討した (図 2d)。図 2d の白い四角で示した領域において、負電圧印加条件 (サンプル電圧 = -1.0 V) でスキャンした結果、スキャンした領域の分子が folded 型から twisted 型へ変化した。Folded 型と twisted 型の分子の伝導度 (STM height) を比較するために、図 2e に folded 型と twisted 型分子膜の境界領域の STM 像を示す。Folded 型と比較して twisted 型は高い伝導度 (STM height) を示すことが分かる。以上、STM 探針を用いて、クロミック分子の電気スイッチに成功した。

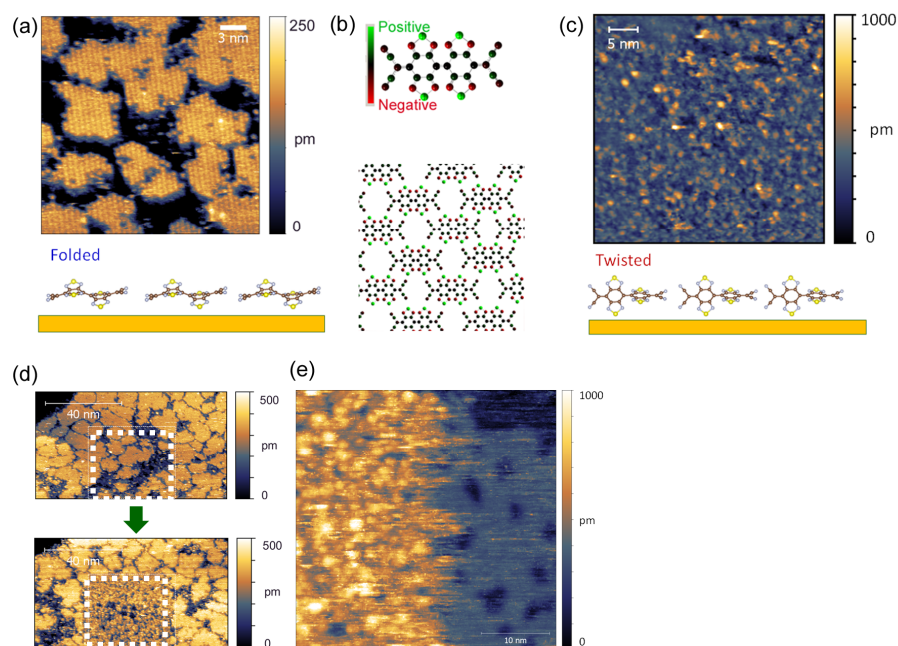


図 2 (a) Folded 型分子膜の STM 像 (b) Folded 型分子の電荷分布と分子膜の構造モデル (c) 加熱後の twisted 型分子膜の STM 像 (d) STM 誘起による分子スイッチ現象前後の STM 像、上図の白い四角で示した領域を負バイアス印加条件でスキャンした。(e) Folded 型と twisted 型分子膜の境界領域の STM 像

**【参考文献】**

- [1] T. Suzuki, T. Fukushima, T. Miyashi, and T. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36, 2495-2497.



(阪大院・理) ○ 武安 光太郎, 牧野 隆正, 岡田 美智雄

## Structure of a Si-evaporated Cu(410) surface and the reactivity with methyl chloride

(Osaka Univ.) ○ Kotaro Takeyasu, Takamasa Makino, Michio Okada

【序】シリコンは、オイルやフィルムなどの様々な形態で、生活および産業利用されているポリマーである。シリコンの製造には、まず塩化メチルから Rochow-Müller 合成によってシラン類を生成し、そのシラン類を加水分解および脱水縮合するという過程がとられる。シリコン製造過程の中心となる Rochow-Müller 合成では、触媒として Si の微粒子と Cu 微粒子を混合したものが使用され、反応は Si と Cu の界面近傍で生じると考えられている[1]。現在までに、Cu/Si(111)や Si/Cu(100), Si/Cu(110)等の平坦表面における Cu-Si 系の構造は調べられてきているが[2]、微粒子表面で見られるステップ等の欠陥がある場合の Cu-Si 系の構造および反応性は明らかになっていない。そこで本研究では、まず Cu(410)ステップ表面に Si を蒸着した際の表面構造を低速電子線回折 (LEED)、オージェ電子分光 (AES) により調べた。さらに、Si/Cu(410)表面を塩化メチルに曝した際の吸着状態および反応性を昇温脱離法 (TPD)、反射型赤外吸収分光法 (IRAS)、AES によって調べた。

【結果・考察】Cu(410)表面に Si の蒸着を行い、構造を LEED、Si 蒸着量を AES によって評価した。Cu(410)表面に Si を蒸着した際の典型的な LEED パターンを図 1 に示す。AES スペクトルの Cu(MNN)ピークと Si(LMM)ピークの強度比  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$  が 0.12~0.15 付近までは(2x2)の超構造パターンが図 1 のように成長し、それを越すとスポット強度が全体的に減少することが分かった。Si/Cu(410)表面構造のモデルについては、Si 蒸着量の絶対値の評価と合わせ、講演で詳細に議論する。

次に、Si/Cu(410)表面における塩化メチルの吸着状態を調べるために、 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$  を変えた表面を 97 K で塩化メチルに曝し、TPD を測定した。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$  の表面で測定した TPD スペクトルを図 2 に示す。露出量が 1 L ( $1.33 \times 10^{-4}$  Pa · s) 以下では、150 K 付近 ( $\alpha$  ピーク) と 170 K 付近 ( $\beta$  ピーク) で同時にピークが成長した。 $\beta$  ピークの成長は、1 L でほぼ飽和し、 $\alpha$  ピークは低温側へシフトしながら成長を続けた。Si(111)および Cu(110)に分子状吸着した塩化メチルはそれぞれ 130 K, 170 K 付近で、Si(100)表面で解離吸着した塩化メチルは 350 K で脱離することを考えると[3]、観測された  $\alpha$  および  $\beta$  ピークはどちらも分子状吸着状態に対応すると考えられる。また、 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.12$  の表面で TPD を測定したところ、 $\beta$  ピークはほとんど観測されなかった。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.27$  の表面では、 $\beta$  ピークは観測されたものの、 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$  の表面の 40%ほどの強度となっていた。

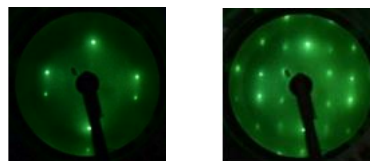


図 1: Cu(410)清浄表面(左)および Si/Cu(410) ( $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.17$ : 右)の LEED パターン

図 3 に  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$  の表面を 97 K で 2 L の塩化メチルに露出した際の IRAS スペクトルを示す。2934  $\text{cm}^{-1}$  と 1430  $\text{cm}^{-1}$  の吸収ピークはそれぞれ  $\text{CH}_3$  対称伸縮振動,  $\text{CH}_3$  非対称変角振動に帰属すると考えられる。2 L の露出では TPD の結果から  $\beta$  と  $\alpha$  の両ピークが存在するはずであるが, 吸収ピークは有意には分裂していない。また Cu(410) 表面に塩化メチルが分子状吸着した際の吸収ピーク (2926-2954  $\text{cm}^{-1}$ , 1436  $\text{cm}^{-1}$ ) と近い値をとることから,  $\alpha$  および  $\beta$  ピークはやはり分子状吸着状態に対応すると考えられる。

吸着した塩化メチルの反応性を調べるために,  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.10$  の表面を 97 K で 2 L の塩化メチルに曝し, 270 K まで加熱するというサイクルを 5 回繰り返した。その前後で測定した AES スペクトルを図 4 に示す。サイクルによって Cu(MNN) ピークはほとんど変化していないが, Si(LMM) ピークが  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$  になるまで減少した。塩化メチルは吸着状態を経由した反応によって Si 化合物として脱離し, その結果, 表面の Si 量が減少していると考えられる。

次に, 室温での反応性および Si 被覆率との関係性を調べるために, Si/Cu(410) を 120 L の塩化メチルに曝し, AES スペクトルの変化を調べた。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$  に対して,  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$  の減少をプロットしたものを図 5 に示す。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$  の減少量は  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}$  の増加に伴って  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$  付近で極大を迎えたあと,  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.15$  付近で一旦減少し, 再び上昇していることが分かる。 $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$  の TPD スペクトルの  $\beta$  ピークが, 他の Si 被覆率では観測されないもしくは比較的小さかったことと合わせると,  $\beta$  ピークに対応する状態の塩化メチルが Si の減少反応に寄与している可能性がある。

Si/Cu(410) 表面の構造と反応性の関係について, 表面構造の安定性を踏まえて議論する。

- [1] S. Liu et al., RSC adv. 4 (2014) 7826.
- [2] J. A. Martín-Gago et al., PRB 55 (1997) 12896.
- [3] J. Lee et al., Surf. Sci. 482-485 (2001) 196.

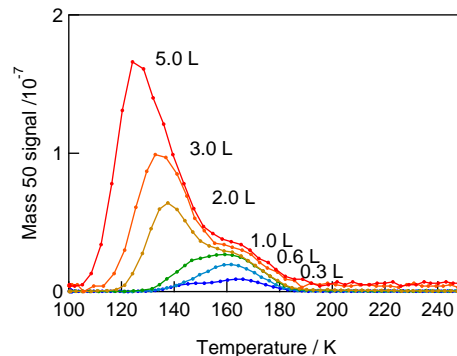


図 2:  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$  の表面で測定した塩化メチルの TPD スペクトル。

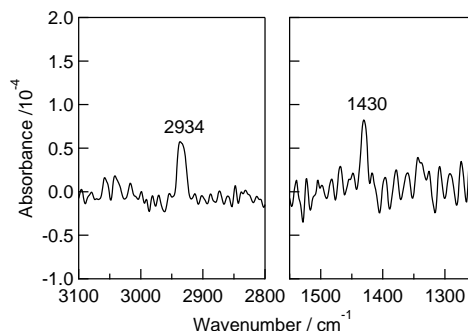


図 3:  $I_{\text{Si-LMM}}/I_{\text{Cu-MNN}}=0.07$  の表面で測定した塩化メチルの IRAS スペクトル。

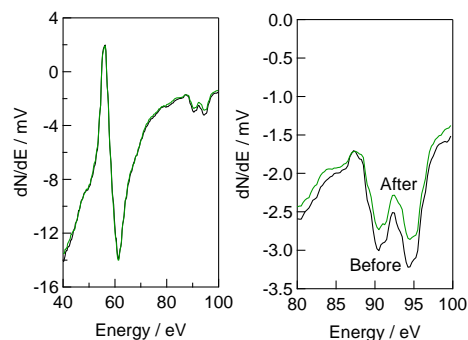


図 4: 塩化メチル露出-加熱を 5 サイクル繰り返す前後の AES スペクトル。

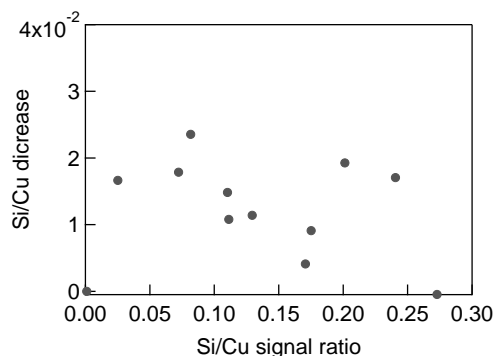


図 5: 塩化メチル露出-加熱を 5 サイクル繰り返す前後の AES スペクトル。

## 電解質溶液の自然電位と電気二重層トランジスタ特性の相関

(名大院理\*) ○南條知紘\*, 松下未知雄\*, 阿波賀邦夫\*

### Rest Potentials of Electrolyte Solutions and Threshold Voltages of Electric-Double-Layer Transistors

(Department of Chemistry, Nagoya University\*)

○Chihiro Nanjo\*, Michio M. Matsushita\* and Kunio Awaga\*

【序】イオン液体などの電解質溶液がゲート誘電体として用いられている電気二重層トランジスタは、ゲート電圧の印加による電気二重層形成によって高効率かつ高濃度のキャリア注入が可能であるため、近年注目を集めている。このような系で重要となるのが自然電位で、これは参照電極と作用電極の電位差であり、作用電極のポテンシャルを反映している。電解質溶液の濃度や、電解質の種類によって変化する(図 1)。これまでの研究により、電解質溶液として用いた各イオン液体は固有の自然電位を示し、自然電位と電気二重層トランジスタの閾値電圧には直線的な関係があることが報告されている[1]。このことは、自然電位を変化させることにより、電気二重層トランジスタの閾値電圧を制御することができることを示唆している。しかし、単一成分のイオン液体では離散的にしか閾値電圧を制御できず、また、そもそも何がイオン液体の自然電位を決定するかについての分子論的な議論は未だない。

本研究では、電解質溶液を用いてトランジスタの閾値電圧を連続的に制御すること、何が電解質溶液の自然電位を決めているのか明らかにすることを目的とした。電解質溶液の濃度や、あるいは 2 成分系の混合比率は連続的に変化させることが可能であることから、電解質のポリエチレングリコール(PEG)溶液と、二種類のイオン液体を混合した溶液に着目し、これらの自然電位を計測するとともに、これらの電解質溶液を用いた電気二重層トランジスタ特性について調べた。

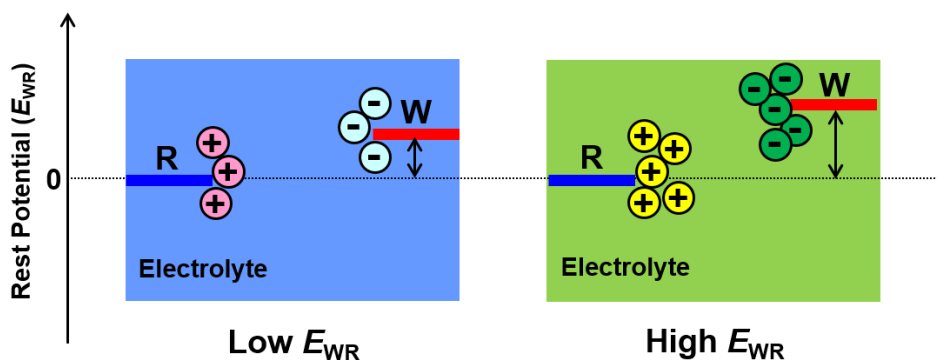


図 1. 濃度、電解質の種類による自然電位の変化.

【ポリエチレングリコール(PEG)溶液の電解質濃度依存性】塩化リチウムの PEG 溶液を用いて、自然電位と電気二重層トランジスタ特性の濃度依存性を調べた。自然電位は、Ag/AgCl 参照電極と白金作用電極を用いて測定した。図 2(a)に自然電位の濃度変化を示す。PEG 溶液の自然電位は濃度の log に比例することから、溶質の化学ポテンシャル  $\mu = \mu^0 + RT \ln a$  ( $R$ : 気体定数、 $T$ : 温度、 $a$ : 活量)と自然電位の相関が示唆される。さらに、塩化リチウムの PEG 溶液をゲート誘電体に用いて電気二重層トランジスタを作製・評価した。半導体層には、非常に安定性の高い白金フタロシアニン(PtPc)を用いた。濃度が低くなるほど閾値電圧は大きくなり、自然電位と閾値電圧は直線的な相関を示した(図 2(b))。電解質溶液の濃度を変化させることによって、電気二重層トランジスタの閾値電圧を連続的に制御できることが分かった。

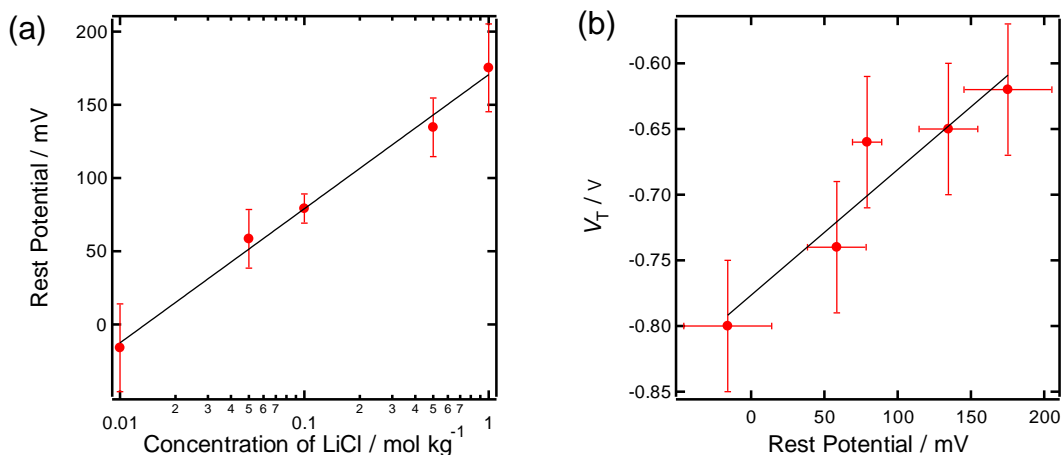


図 2. (a) LiCl 濃度と自然電位の相関. (b) 自然電位と電気二重層トランジスタの閾値電圧の相関.

【二種類を混合したイオン液体の混合比率依存性】自然電位が大きく異なる二種類のイオン液体を混合した溶液を用いて、自然電位と電気二重層トランジスタ特性の混合比率依存性を調べた。用いたイオン液体の組み合わせは、図 3 中に示した。イオン液体 DEME-TFSI は、他のイオン液体と比べて自然電位が大きいため、全ての組み合わせにおいて共通に用いた。イオン液体 DEME-BF<sub>4</sub> と DEME-TFSI の組み合わせは共通のカチオンとして DEME を有し、その他の組み合わせは共通のアニオンとして TFSI を有する。二種類のイオン液体を混合した溶液の自然電位は、濃度に対して非線形に変化し(図 3(a))、PEG 溶液の場合と同様に、イオン液体のモル分率と自然電位は濃度の log に比例することから、イオン液体の化学ポテンシャル  $\mu = \mu^0 + RT \ln x$  ( $x$ : モル分率)と自然電位の相関が示唆された。さらに、二種類のイオン液体を混合した溶液をゲート誘電体を用いて電気二重層トランジスタを作製・評価した。半導体層には、PEG 溶液の場合と同様に PtPc を用いた。DEME-TFSI の比率を小さくすると、閾値電圧は大きくなった。他の組み合わせにおいても、同様の傾向がみられ、二種類のイオン液体を混合した溶液の自然電位と電気二重層トランジスタの閾値電圧には直線的な関係が見られた(図 3(b))。イオン液体の混合比率は連続的に変化させることができることから、閾値電圧の連続的な制御が可能であり、二種類のイオン液体を混合した溶液の場合は最大 0.4 V の範囲で制御が可能である。

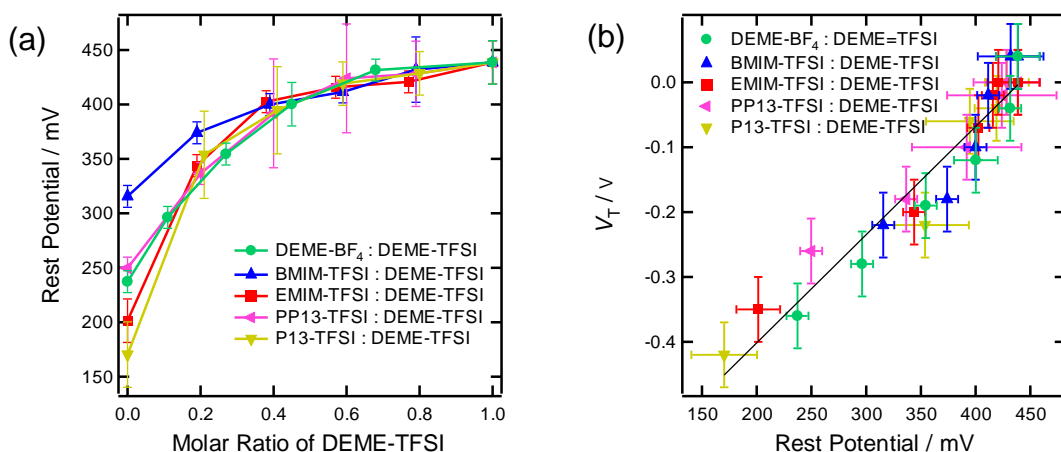


図 3. (a) イオン液体の混合比率と自然電位の相関. (b) 自然電位と電気二重層トランジスタの閾値電圧の相関.

【まとめ】電解質のポリエチレングリコール(PEG)溶液と、二種類のイオン液体を混合した溶液の自然電位の濃度依存性および混合比率依存性から、電解質溶液の自然電位と化学ポテンシャルの相関が示唆された。このような実験事実に対して分子論的な考察が可能か、現在、検討している。また、濃度や混合比率を変化させることにより、電気二重層トランジスタの閾値電圧の連続的な制御に成功した。

## 非対称な分子-電極界面構造を有する単分子接合の電流-電圧特性

(東工大院・理)○小本祐貴,藤井慎太郎,木口学

## Current-voltage characteristics of a single-molecule junction with asymmetric molecule-electrode contacts

(Tokyo Tech.)○Yuki Komoto, Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi

## 【序】

単分子接合は 2 つの金属電極間に単一の分子が架橋した系である。単分子接合に素子機能を付加した分子素子を作製できれば、素子の微細化が期待できる。分子素子の実現を目標に、単分子接合の研究が盛んに行われている[1,2]。分子接合の研究の始まった当初から、素子機能の 1 つとしてダイオード機能が提案されてきた。単分子接合の 2 つの分子-電極界面において、分子-電極間相互作用の大きさが異なる非対称な分子では整流特性が発現し得る。しかしながら、単分子接合では、計測中の微細な構造揺らぎにより伝導度がばらついてしまうため、単分子接合の整流特性の評価は困難であった。そこで本研究では、非対称な分子-電極界面構造を形成する分子接合について、構造揺らぎの影響を排した単分子接合の整流特性の解明を目的とした。この目的のために、我々がこれまでに開発した、単分子接合の電流-電圧 ( $I$ - $V$ ) 特性計測法[3]を用いて、非対称な分子-電極界面を形成する分子接合の  $I$ - $V$  特性計測を繰り返し行い、その統計的な解析を行った。

## 【実験】

金電極に対して、非対称な分子-電極界面構造を形成する 4-アミノベンゼンチオール(ABT)分子を用いた。1mM の ABT 分子含有エタノール溶液を金蒸着マイカ上に滴下し、自己組織化膜を成膜することによりサンプル基板を調製した。分子接合作製法には、Scanning Tunneling Microscope-Break Junction(STM-BJ)法を用い、ABT の分子接合を作製した。STM-BJ 法は、STM 金探針と金基板の間の金ナノ接合を破断することで、金ナノ電極を作製し、その電極間に分子を架橋させることで分子接合を形成させる方法である。STM-BJ 法による伝導度測定から単分子伝導度を決定した。破断過程において ABT が架橋した際にバイアス電圧を掃引することにより、Au-ABT 分子接合の電流-電圧特性計測を行った。比較のために、2 つの同一のアンカー基をもつ 1,4-ベンゼンジチオール(BDT)に関しても同様の実験を行った。

## 【結果と考察】

図 1 に STM-BJ 法により得られた Au-ABT 接合の定電圧での伝導度ヒストグラムを示す。2 つの単分子伝導度ピークが  $5mG_0$  と  $13mG_0$  ( $G_0 = 2e^2/h$ ) に観測された。このことから、ABT 単分子接合は分子配向、または接合構造の違いから異なる伝導度を示すと考えられる。単分子接合が整流特性を示す場合には、2 種類の分子配向に応じた伝導度を示す。また、金電極に対して ABT



分子のチオール基が複数の吸着構造を持つ場合も、吸着構造に応じた伝導度を示す。

単分子接合の  $I$ - $V$  特性は 2 種の伝導状態の起源が配向であるか、構造の差であるかを決定する有力な情報を持つ。ABT の  $I$ - $V$  ヒストグラムと整流比ヒストグラムを図 2 に示す。 $I$ - $V$  ヒストグラムから ABT 単分子接合の  $I$ - $V$  は幅広く分布し、複数の伝導状態を示すことがわかる。しかし、整流比ヒストグラムは整流比 1 にピークをもち、ABT 単分子接合は接合の構造は非対称であるが、整流特性を示さないことが明らかとなった。このことから、単分子伝導度測定で見られた 2 つのピークは配向の違いによるものでないと考えられる。比較のために、BDT についても同様の単分子伝導度計測と  $I$ - $V$  計測を行った。STM-BJ 法による単分子伝導度計測では BDT は複数の伝導状態を示し、 $I$ - $V$  特性は整流比 1 であった。BDT の複数の伝導状態は DFT 計算との比較から吸着サイトの差に起因するものであると結論付けた。チオール基は金電極への吸着構造の差から、複数の伝導状態を示すことが明らかになった。BDT の結果を踏まえると、チオール基により金電極と接合を形成する ABT が 2 つの伝導状態を示す起源として分子の電極への吸着構造の差異が考えられる。

本研究は、非対称な分子-電極界面構造を形成する ABT 単分子接合が、2 つの単分子伝導度を有することを明らかにした。また、ABT 単分子接合の  $I$ - $V$  測定を統計的に行い、

ABT-Au 接合が対称な  $I$ - $V$  特性を示すことを明らかにした。BDT の結果との比較から、ABT はチオール基の吸着構造の差により複数の伝導状態を示すことが明らかになった。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Komoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 24277(2013)
- [2] S. Kaneko, Y. Komoto, M. Kiguchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 1294(2016)
- [3] Y. Komoto, *et al.*, *Sci. Rep.* **6**, 26606,(2016)

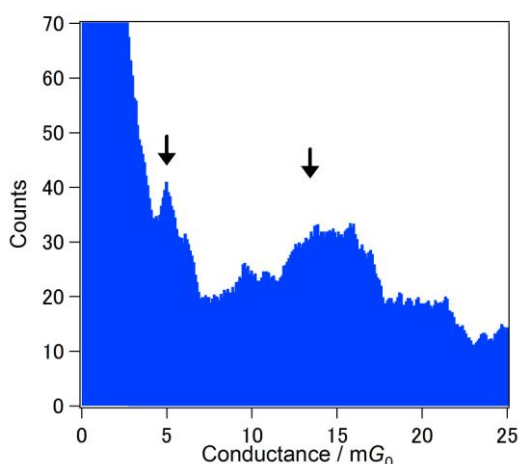


図 1 Au-ABT 接合の伝導度ヒストグラム

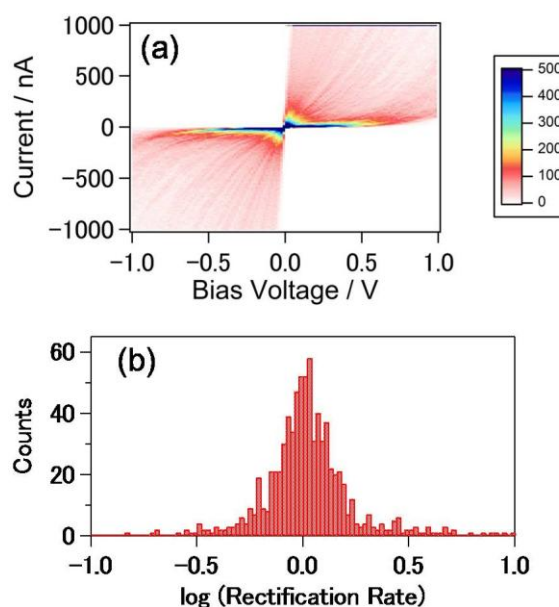


図 2 Au-ABT 接合の(a) $I$ - $V$  特性ヒストグラム、(b)整流比ヒストグラム



## 単分子接合の熱電特性評価

(阪大・産研) 筒井真楠、○森川高典、横田一道、谷口正輝

## Thermoelectric properties of single-molecule junctions

(Osaka Univ.) Makusu Tsutsui, ○Takanori Morikawa, Kazumichi Yokota, and  
Masateru Taniguchi

**【序】** 電極間にわずか一個の分子が配線された単分子接合は、化学的にその構造が極めて精緻に作られたゼロ次元系ナノ構造半導体といえる。その電子状態密度は、最高占有分子軌道(HOMO)や最低非占有分子軌道(LUMO)レベルにおいて急峻な立ち上がりを示す。この量子閉じ込め効果を反映したゼロ次元系に現れる電子状態は、量子ドットと類似したものであるが、単分子接合では更に電極-分子間の化学結合の様式に応じて状態密度のエネルギー的な広がりを変化させることが可能となる。現在、この単分子接合特有の特性を熱電素子に応用しようという研究開発が注目されている[1]。単分子接合を一つの熱電素子として考えた場合、単位温度差あたりに生じる起電力の大きさを表すゼーベック係数は Landauer の式[1]で表される通り、フェルミ準位近傍での電子状態密度の立ち上がり急峻な状況下でより大きな値となり、このことは化学的に分子骨格や電極-分子接合様式をうまく設計することで、極めて高い熱電性能が達成できることを示唆している[2]。そこで当方では、単分子接合の熱電特性測定用ナノセンサを開発し、当該センサを用いた 1 分子熱電特性評価法を創成した[3]。

**【実験】** 単分子接合の電子状態は、電極-分子接点形状の違いを大きく反映して変化するため、1 分子熱電特性測定は接合形状のばらつきの影響まで評価できるものにする必要があった。また、 $M\Omega$  レベルの高抵抗な単分子接合に生じる  $\mu V$  レベルの微弱な熱起電力を十分な感度で検出するためには、電流増幅器の積分時間の兼ね合いから数十ミリ秒以上の測定時間が要求された。そこで、単分子接合をそれだけ長い時間安定に保持できる機能を有するナノ加工機械的破断接合(ナノ MCBJ) 素子構造を発展させ、接合近傍にさらに局所加熱用白金マイクロヒータと局所温度測定用マイクロ熱電対を組み込んだセンサ素子を新規に創製した。作製手順は次のとおりである。まず、リン青銅基板上にポリイミド膜をコートした。その後、フォトリソグラフィーと高周波マグネトロンスパッタによる金属蒸着により、3 対の Au 引き出し電極を形成した。そして引き出し電極先端部分に電子線リソグラフィー及び誘導結合プラズマスパッタにより  $Al_2O_3$  膜をパターンニングした。この絶縁膜は、マイクロヒータをジュール加熱した際に、その熱を接合部分に伝搬させる熱浴として機能させる。続いて、電子線リソグラフィーと高周波マグネトロンスパッタプロセスを数度繰り返し、 $Al_2O_3$  膜上に白金ヒータやマイクロ熱電対、Au 接合を形成させた。最後に、反応性イオンエッチングにより基板全面のポリイミドを掘削し、Au 接合部を自立した状態にした (Fig. 1)。1 分子計測の際は、基板をサンプルステージにセットし、下部からピエゾ駆動の圧子を当てて基板を湾曲させながら Au 接合の破断・形成を繰り返し、その時の熱起電力と電気伝導度の同時計測を GPIB 制御のもと自動で実施した。なお、分子を計測する際は、あらかじめ基板

上に分子を溶かした有機溶媒を塗布することで Au 接合表面上に分子を化学的に吸着させ、装置チャンバーを真空排気することで溶媒だけを揮発させた。こうすることで基板上に吸着した分子が接合開閉過程において偶発的に電極間を架橋した状態が形成できる。

**【結果と考察】** Fig.2 に Au 接合を用いて室温・真空下で実施した 1,4-ベンゼンジチオール (BDT) の電気伝導度と熱起電力の同時計測結果を示す。基板のたわみを利用して Au 接合を機械的に引っ張ると、それに応じて接合電気伝導度がステップ状に減少していく挙動が観測されている。電気伝導度が  $1G_0$  ( $G_0=2e^2/h$  は電気伝導度の量子化単位) にまで低下すると、もはや Au 接合は単原子サイズにまで小さくなっている。その後さらに引っ張りを続けると、Au 接合が破断し、電極-分子-電極構造が形成される。その時の電気伝導度はおおよそ  $0.01G_0$  付近で大きく揺らぎながら、最終的には接合破断と同時にゼロに落ちる傾向が表れている。これは Au-BDT-Au 接合の広く知られた特性と一致する[4]。一方、その熱起電力に着目すると、電気伝導度同様接合が保持されている間は破断に至るまでの間大きく揺らぐ傾向が観察された。そこで、熱起電力の接合形状依存性を評価すべく、電気伝導度と熱起電力の 2 次元ヒストグラムを作成した (Fig.3)。図を見ると、Au ナノ接合由来の正の熱起電力[3]と、BDT 接合の HOMO を介した電子トンネリングに由来する負の熱起電力[5]が現れていることが分かる。また、分子の熱起電力は数桁におよぶ電気伝導度の変化に対してもほぼ一定の値となっている。これは Paulsson らが提唱した理論[6]と定性的な一致をみる傾向であり、BDT 接合の電気伝導度のバラつきが Au 電極とのカップリング強度の違いによってもたらされているものであることを示唆している結果として解釈できる[7]。講演では、単分子接合の熱電特性における直接トンネリングの寄与などの、最近の研究結果についても紹介する予定である。

**【参考文献】**

- [1] L. Rincon-Garcia et al., *Chem. Soc. Rev.* **45**, 4285 (2016).
- [2] G. D. Mahan and J. O. Sofo, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **93**, 7436 (1996).
- [3] M. Tsutsui et al., *Sci. Rep.* **3**, 3326 (2013); T. Morikawa et al., *Nanoscale* **6**, 8235 (2014).
- [4] Kim, Y. et al., *Nano Lett.* **11**, 3734 (2011).
- [5] P. Reddy et al., *Science* **315**, 1568 (2007).
- [6] M. Paulsson and S. Datta, *Phys. Rev. B* **67**, 241403 (2003).
- [7] M. Tsutsui et al., *Sci. Rep.* **5**, 11519 (2015).

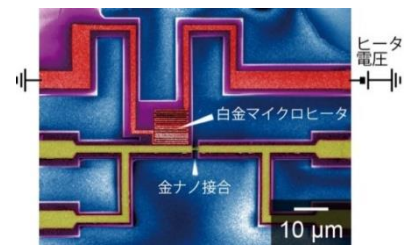


Fig. 1. ヒータ組込み型 MCBJ 素子の SEM 像.

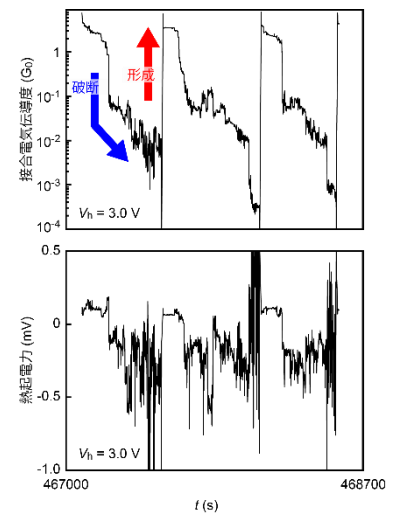


Fig. 2. BDT 接合の電気伝導度と熱起電力のトレース.

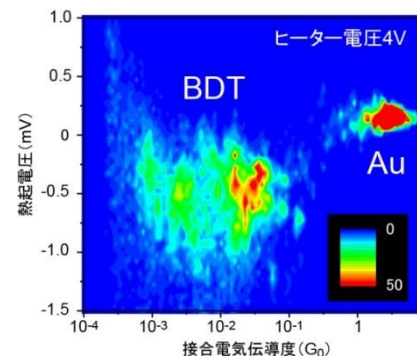


Fig. 3. 熱起電力と電気伝導度の 2 次元ヒストグラム.

ZnPc/C<sub>60</sub> バルクヘテロ接合の光 CELIV 測定

兵県大院物質理学研究科

○森雄一、 佐藤井一、 田島裕之

Photo CELIV measurements of ZnPc/C<sub>60</sub> bulk-heterojunction  
Graduate School of Material Science, University of Hyogo.

○Y.Mori, S.Sato, H.Tajima

## 【序論】

ドナー (D) とアクセプター (A) からなるバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池では、光照射後に D あるいは A 分子内で Frenkel 励起子が最初に生成する。ついで Frenkel 励起子はドナー・アクセプター界面へと拡散していき、geminate 対 (D<sup>+</sup>A<sup>-</sup>、電荷移動励起子とも呼ばれる) を生成する。geminate 対は Frenkel 励起子と比べるとクーロン束縛エネルギーが小さいため、熱あるいは外部電場により分離し電荷キャリアを生成する。したがって、より多くの電荷キャリアを生成するためには geminate 対密度を高めると同時に、geminate 対の結合エネルギーを小さくすることが必要である。このような観点から、geminate 対密度の結合エネルギー依存性 (以下 geminate 対密度関数) は有機薄膜太陽電池の特性を大きく左右する。以前我々は P3HT/PCBM を活性層に用いた太陽電池光において、光 CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) 法によってこの密度関数を求める方法を提案した [1]。本研究では、ZnPc/C<sub>60</sub> を用いた有機薄膜太陽電池について、極低温下で光 CELIV 測定を行うことによって geminate 対密度関数を求めることを試みた。

## 【実験】

図 1 に本実験で用いた試料の構造図を示す。活性層にはおよそ 70nm の厚さをもつ亜鉛フタロシアニンとフラーレンの共蒸着膜を用いた。

光 CELIV 測定ではパルス光をまず試料に照射し活性層内でキャリアを生成する。数  $\mu$  s ~ 数 ms の遅延時間 (td) 後に三角パルス電圧を印加することでこれらを試料の外へ放出し、このときに流れる電流値の波形もしくは積分値を計測する。図 2 に実際の CELIV 測定で観測された波形を示す。図 2 中で、上は印加電圧の波形、下は光照射なし (黒線) と光照射あり (赤線) の場合の電流値の波形をそれぞれ示している。図 2 下図中の斜線で示した箇所は光照射ありとなしの場合の差である。図の斜線箇所が CELIV シグナルに対応する。

+	Ag
	MoO <sub>3</sub>
	ZnPc/C <sub>60</sub>
	PEI
□	ITO/Glass

図 1. 試料の構造図

### 【結果・考察】

光強度依存性の実験を行い、CELIV シグナルの形状が光強度によらないことを確認した。このことから、本測定で得られる CELIV シグナルは、電氣的に中性の励起子（特に geminate 対）に由来していることがわかる。図 3 に、2K~90K での測定結果から光照射なしの場合の波形を引いたものをプロットした図を示す。さらにこれらの波形のうち、2K の温度下での測定結果(黒線)について解析を行った結果を図 4 に示す。この図はそれぞれ縦軸に geminate pair の密度、横軸にその解離(結合)エネルギーをとっている。また図 4 中の左図は P3HT/PCBM を用いた先行実験で得られたグラフ、右図は今回の ZnPc/C60 を用いた実験で得られたグラフである。赤線で示したものは測定データを解析したものであり、青線で示したものは赤線に対してガウス関数を用いてフィッティングしたものである。左右の図を見比べると、どちらについても geminate pair の解離エネルギーの分布はガウス分布になっていることが分かる。このことから、光照射で生成した geminate pair の密度関数はガウス分布になると考えられる。

[1] Tajima H et al, Organic Electronics 13(2012), pp.2272-2280

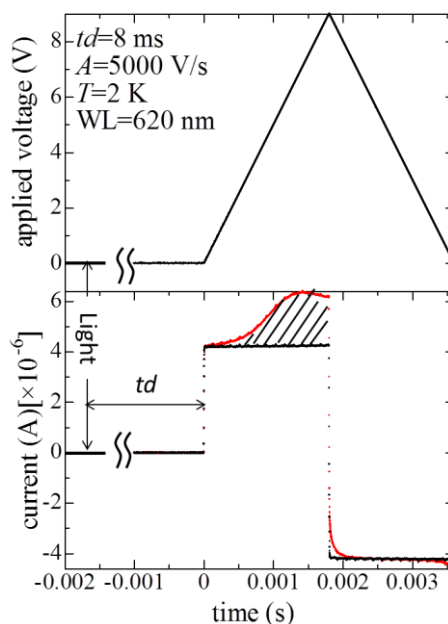


図 2. 光 CELIV 測定で検出された波形。印加電圧の波形(上図)と試料に流れた電流の波形(下図)。

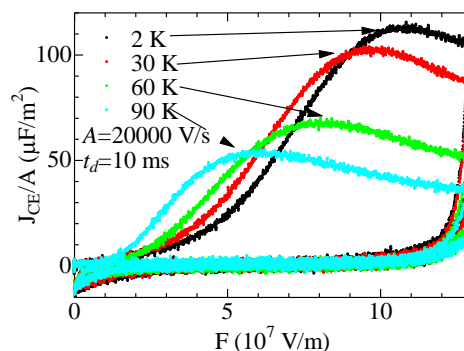


図 3. 図 2 下図中の斜線部のみをプロットしたもの

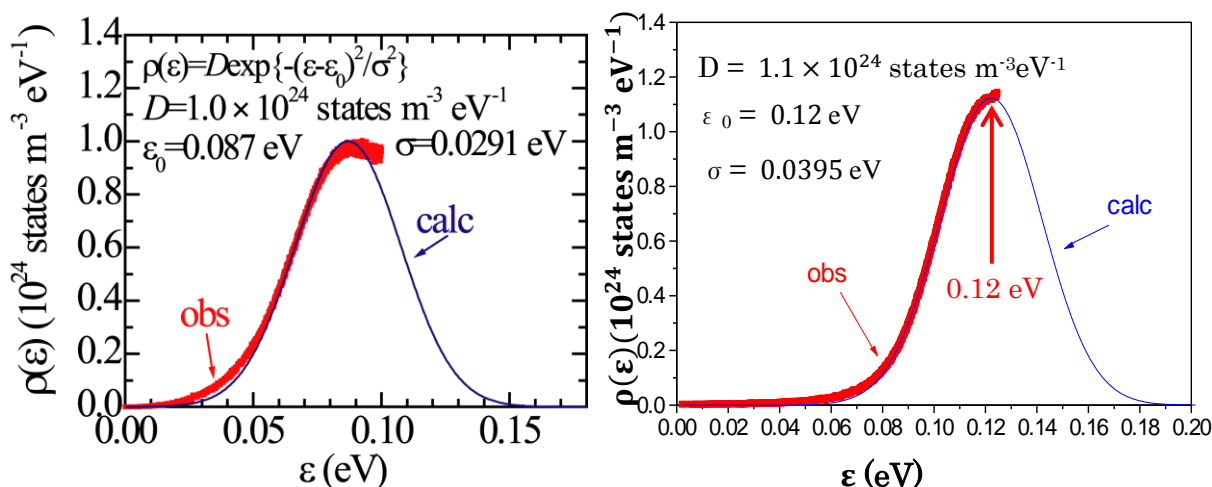


図 4. Geminate pair の密度関数分布。P3HT/PCBM を用いた試料での結果(左図)と ZnPc/C60 を用いた試料での結果(右図)。