

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：16201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655132

研究課題名(和文) 強誘電性液晶の自発分極を利用した異常光起電力効果

研究課題名(英文) Anomalous photovoltaic effect based on spontaneous polarization of ferroelectric liquid crystals

研究代表者

舟橋 正浩 (Funahashi, Masahiro)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：90262287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：フェニルターチオフェン骨格を有し、側鎖にデセニル基、ジシロキサン鎖、シクロテトラシロキサン環を有する化合物を合成した。これらの化合物は高温側で強誘電相であるキラルスメクティックC(SmC\*)相を示した。高高い環状シロキサン部位を有する化合物も、SmC\*相を示した。これらの化合物の自発分極は100 nC/cm<sup>2</sup>を超え、SmC\*相でのホール移動度は10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/Vsのオーダーで、あった。直流電圧印加後、電圧を0にして紫外光パルス照射したところ、逆向きに光電流が発生した。光電流の極性は、照射前の電圧の極性により反転した。世界で初めて、強誘電性液晶中で異常光起電力効果を確認することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Ferroelectric liquid-crystalline (LC) phenylterthiophene derivatives bearing a decenyl group, a disiloxane chain, and a tetracyclosiloxane ring has been synthesized. These compounds exhibit a chiral smectic C (SmC\*) phase, where its spontaneous polarization exceeds 100 nCcm<sup>-2</sup>. The hole mobilities determined by a time-of-flight method were on the order of 1x10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. The compound having decenyl group exhibits an anomalous photovoltaic effect in the SmC\* phase. It should be noted that even the compound bearing a bulky cyclotetrasiloxane ring exhibit an enantiotropic SmC\* phase. The compound bearing a decenyl chain exhibits anomalous photovoltaic effect in the SmC\* phase. Under zero-bias, photocurrent in the reversed direction was generated when DC bias was applied to the sample before light illumination. The polarity of the zero-bias photocurrent was changed by the sign of the DC bias before the illumination.

研究分野：複合化学

科研費の分科・細目：機能物質科学

キーワード：液晶 液晶性半導体 強誘電性液晶 異常光起電力効果 オリゴシロキサン キラルスメクティックC相 ホール輸送 自発分極

### 1. 研究開始当初の背景

申請者はこれまで、世界に先駆けて、液晶性を有する有機半導体（液晶性半導体）の開発を行ってきた。申請者は液晶での電荷輸送機構を詳細に検討し、高いキャリア移動度を有する液晶性半導体の開発に成功した。さらに、液晶性半導体を用いて、溶液プロセスによる電界効果型トランジスターの作製に成功し (*Adv. Mater.*, **19**, 353-358 (2007), *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 063515 (2007), *Org. Electr.*, **10**, 73-84 (2009))、液晶性半導体を用いたフレキシブルな電界効果型トランジスターを作製した (*Org. Electr.*, **11**, 363-368 (2010).) 申請者が開発した液晶性半導体は溶液プロセスによるデバイス作製ができ、大幅な生産コストの低減が可能である。

本研究提案では、強誘電性を示す液晶性半導体を合成し、その液晶相において、外部電場 0 での光起電力効果（異常光起電力効果）を検討する。Figure 1 に示すように、強誘電性液晶相では、外部電場が 0 であっても、自発分極による内部電場が存在するため、光励起によりキャリアが生成し、効率的に正・負両電極に輸送されるため、大きな光起電力効果が期待できる。

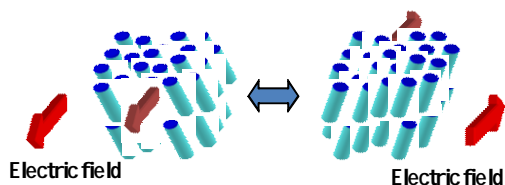


Figure 1 強誘電性液晶における異常光起電力効果の概念図

一方、従来の有機薄膜太陽電池の起電力は、n-型半導体の還元電位（LUMO 準位に対応）と p-型半導体の酸化電位（HOMO 準位に対応）の差、あるいは、陽極と陰極のフェルミレベルの差で決まっており、起電力は通常 1 V を越えることは困難である。強誘電性を有する液晶性半導体では、自発分極による内部電場を利用するため、大きな出力電圧・電流が期待できる。

強誘電体の内部電界を利用した光起電力効果は、無機強誘電体では検討されているが、有機半導体ではほとんど検討されておらず、強誘電性高分子に色素を添加した系（N. Tsutsumi, I. Fujii, T. Kiyotsukuri, *Polymer*, **36**, 719-724 (1995).）とトリフェニレン誘導体の結晶（A. Sugita, K. Suzuki, and S. Tasaka, *Phys. Rev. B*, **69**, 212201 (2004).）が検討されたのみであり、強誘電性液晶を使用した例はない。有機強誘電体については、近年水素結合を利用した強誘電性結晶が注目されている（S. Horiuchi, Y. Tokura, *Nature Mater.*, **7**, 357-366 (2008).）しかし、この材料は結晶であり、薄膜化は困難である。また、電荷輸送性や光起電力効果は検討されていない。

### 2. 研究の目的

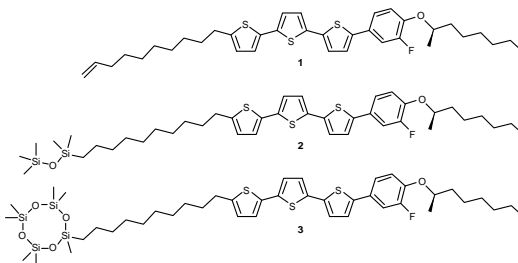
通常の有機薄膜太陽電池においては、開放電圧は n 型半導体の LUMO レベルと p 型半導体の HOMO レベルの差で決まるため、1 V 以上の電圧を得るのは難しい。本研究課題では、電子共役系を有する強誘電性液晶の外部電場 0 での光起電力効果（異常光起電力効果）を検討する。このような有機強誘電性半導体を用いた太陽電池においては、開放状態（外部電場 0）においても、強誘電性液晶の自発分極による内部電界を利用できるため、高い光キャリア生成効率と高い開放電圧が期待できる。まず、オリゴチオフェン骨格をベースとした強誘電性液晶分子を合成する。この分子の強誘電性液晶相での異常光起電力効果を検討する。さらに、電子受容性の増感色素を添加することにより、分光感度を可視域に広げた太陽電池を作製する。

### 3. 研究の方法

オリゴチオフェン骨格に、キラル側鎖と大きな双極子モーメントを有するフルオロフェニル基を導入した強誘電性液晶分子を合成する。このような液晶分子は、共役系に起因する電気伝導性と大きな双極子モーメントとキラリティーに由来する強誘電性を示すものと期待できる。この分子の液晶性、強誘電性、電荷輸送性を評価する。さらに、強誘電性液晶相で外部電場 0 における光起電力効果を検討する。さらに、分光感度を可視域に広げるため、ペリレンテトラカルボン酸誘導体やフラーレン誘導体などの有機色素を添加し、分光感度を可視域に拡大し、太陽電池への応用の可能性を検討する。H.24 年度には主に、液晶材料の合成を、H.25 年度には、液晶材料の物性評価を中心に研究を進める。物性評価より得られた結果を分子設計にフィードバックし、分子構造の最適化を行いながら研究を進める。

### 4. 研究成果

Scheme 1 に示すフェニルターチオフェン誘導体 1-3 を合成した。



Scheme 1 強誘電性フェニルターチオフェン誘導体 1-3 の分子構造

化合物 1-3 は高温側で強誘電相であるキラルスメクティック C (SmC\*)相を示し、低温側で SmG 相を示した。いずれの化合物も、-100 まで冷却しても結晶化しなかった。相転移温度を Table 1 に示す。嵩高い重合性の環状シロキサン部位を有する化合物 3 も、工

ナンチオトロピックな液晶相を示したのは興味深い。

Table 1 Phase transition temperatures (enthalpies/Jg<sup>-1</sup>) of compounds 1-3

Compound 1 SmG 123 °C (15.2) SmC\* 139 °C (15.2) Iso

Compound 2 SmG 112 °C (10.2) SmC\* 122 °C (8.9) Iso

Compound 3 G -71 °C SmG 110 °C (15.2) SmC\* 123 °C (15.2) Iso

Iso: isotropic phase; G: glassy smectic phase

化合物 1-3 は SmC\*相において、直流電界印加することによりらせん構造が消失し、電界の極性を変えることによって、光学組織の明暗が反転するという、強誘電性特融の電気光学応答を示した(Figure 2)。三角波法により自発分極を求めたところ、化合物 1 は、100 nC/cm<sup>2</sup>、化合物 3 は 150 nC/cm<sup>2</sup> という高い値を示した。双極子モーメントの大きい C-F 結合を分子内に有するためと考えられる。

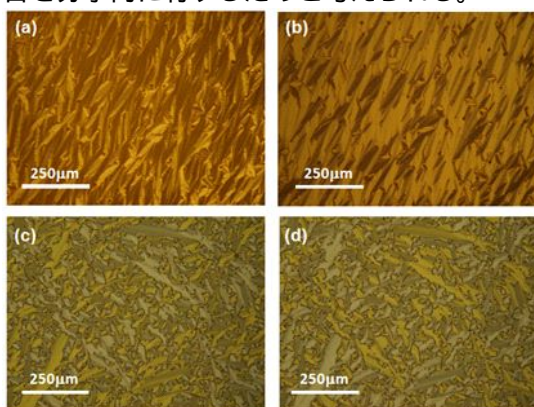


Figure 2 Polarizing optical micrographs in the SmC\* phases for compound 1 under the application of a (a) positive and (b) negative bias ( $\pm 1.5$  V for 4  $\mu$ m thick sample) as well as for compound 3 under the application of a (a) positive and (b) negative bias ( $\pm 5$  V for 9  $\mu$ m).

化合物 1、3 の SmC\*相でのホール移動度を Time-of-Flight 法によって測定した。Figure 3 に示すように、非分散型の過渡光電流波形が得られ、化合物 1 については、 $3 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs、化合物 3 については、 $1 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs の値が得られた。SmC\*相では、ホール移動度は電界・温度に依存せず、一定の値を示した。アモルファス有機半導体とは異なり、液晶相での分子配向秩序のため、HOMO レベルの分散幅が小さくなり、移動度の電界・温度依存性が現れないものと考えられる。また、双極子モーメントが非常に強いにもかかわらず、移動度の電界・温度依存性が現れなかった。これは、アモルファス有機半導体とは異なり、SmC\*相では双極子モーメントが一方向に配列しているため、双極子が形成する局所的な電界が HOMO レベルの分散幅を広げないものと考えられる。

SmG 相では分散型の電流減衰が見られる

のみで、キャリア移動度を求めることはできなかった。また、電子に対する過渡光電流は非常に微弱であり、電子移動度を求めることもできなかった。

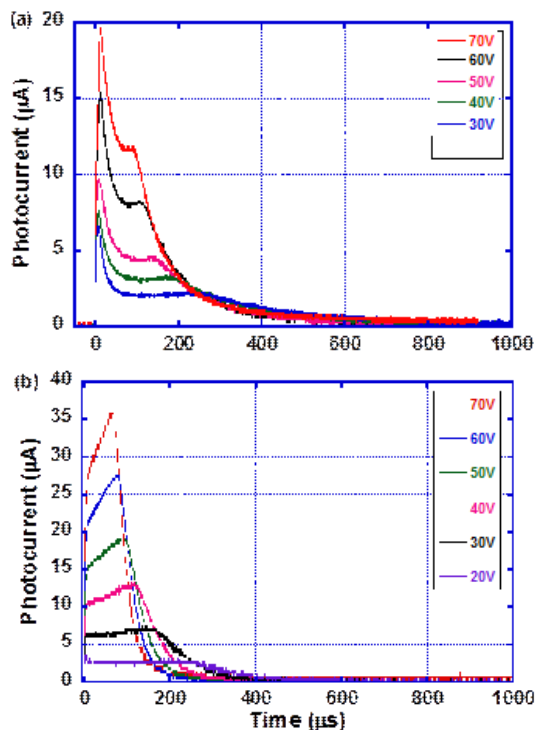


Figure 3 Transient photocurrent curves for holes in the SmC\* phases of (a) compound 1 at 130 °C (The sample thickness = 15  $\mu$ m) and (b) compound 3 at 120 °C (the sample thickness = 9  $\mu$ m).

化合物 1 は、SmC\*相において、外部電界 0 で、微弱ながらも光起電力効果を示した。Figure 4(a)に、外部電界 0 での過渡光電流を示す。直流電圧印加後、電圧を 0 に戻し、パルスレーザー ( $\lambda = 356$  nm, pulse duration 2 ns) を照射すると、電圧印加方向とは逆に光電流が発生した。照射前の直流電圧の極性を反転させると、発生する光電流の極性も反転した。この現象は SmC\*相では観測されるが、分子の電界配向が凍結されている SmG 相や分子配向が存在しない等方相では起こらない。

Figure 4(b)に、 $\pm 0.5$  V 印加時の過渡光電流を示す。Figure 4(a)に示す外部電界 0 での光電流の値と過渡光電流の形状とほぼ同じことが分かる。このことから、外部電界 0 においても、残留分極により、 $10^3$  Vcm<sup>-1</sup> 程度の内部電界が発生しているものと考えられる。

この外部電界 0 での光起電力効果は強誘電相の内部電界によってホールが輸送されるために起こる異常光起電力効果と考えられる。

自発分極の値から、本来は、 $10^5$  Vcm<sup>-1</sup> を超える内部電界が発生しても不思議ではない。これは、電極界面付近では、液晶分子が電極表面との相互作用により、配向し自発分極が発生しているのに対して、バルクでは、液晶分子がらせん構造を形成しようとする

ため、自発分極が消失しているものと考えられる。

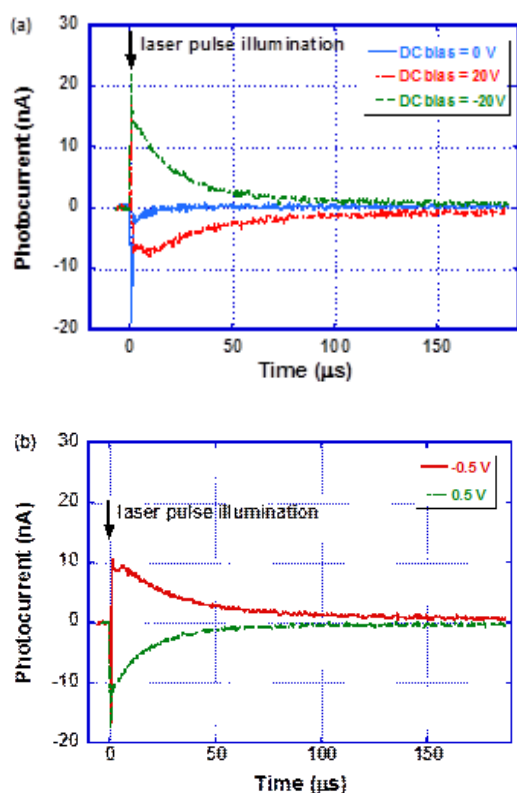


Figure 8 (a) Photocurrent under zero bias after laser pulse (wavelength = 356 nm, pulse duration = 2 ns) illumination in the SmC\* phase of compound **1** at 130 °C. Before the laser illumination, DC voltages of 0V, 20 V, and -20 V were applied to the sample with the thickness of 2 μm for 1 min. (b) Transient photocurrent curves under DC biases of 0.5 V and -0.5 V in the SmC\* phase of compound **1**.

#### 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 3 件)

1. Y. Funatsu, A. Sonoda, M. Funahashi, "Ferroelectric liquid crystal bearing terthiophene moiety", *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **38**, 373-375 (2013).
2. M. Funahashi, T. Ishii, A. Sonoda, "Temperature-independent hole mobility of a smectic liquid-crystalline semiconductor based on band-like conduction", *ChemPhysChem*, **14**, 2750-2758 (2013).
3. M. Funahashi, Y. Funatsu, T. Ishii, A. Sonoda, "Temperature-independent hole mobility in an ordered smectic phase of phenylterthiophene derivative and a columnar phase of perylene tetracarboxylic bisimide derivative", *Proceedings of IDW 13'*, 40-43 (2013).
4. M. Funahashi, "Design of liquid-crystalline electronic functional materials through

nanosegregation", *Proc. SPIE*, **8475**, 84750E (2012).

5. 舟橋正浩, 「Time-of-Flight 法によるキャリア移動度の測定」、*液晶*, **17**, 55-66 (2013).

〔学会発表〕(計 5 件)

1. Y. Funatsu, A. Sonoda, M. Funahashi, "Photoelectronic properties of terthiophene-based ferroelectric liquid crystals", 14th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals 2013 (FLCC 2013), Magdeburg, 2013/9/2-6,
2. M. Funahashi, A. Sonoda, "Electron transport of liquid-crystalline perylene tetracarboxylic bisimide bearing disiloxane and triethylene oxide chains complexing with lithium triflate", 14th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals 2013 (FLCC 2013), Magdeburg, 2013/9/2-6
3. M. Funahashi, Electronic Functions of Nanostructured  $\pi$ -conjugated Liquid Crystals International Meeting on Information Displays 2013 (IMID 2013), Daegu, 2013/8/26-28
4. 船津佑介、苑田晃成、舟橋正浩、ターチオフェン骨格を有する強誘電性液晶の電子物性、第 3 回 C S J 化学フェスタ 2013 年 10 月 21 日-23 日 東京
5. 船津佑介、苑田晃成、舟橋正浩、強誘電性液晶の内部電界を利用した異常光起電力効果、日本化学会第 94 回春季年会、2014 年 3 月 27 日-30 日 名古屋

〔図書〕(計 1 件)

1. 松浦和則、角五彰、岸村顕広、佐伯昭紀、竹岡敬和、内藤昌信、中西尚志、舟橋正浩、矢貝史樹「有機機能材料 基礎から応用まで」 講談社 2014 年 3 月 20 日

〔産業財産権〕

取得状況 (計 1 件)

名称: ペリレンテトラカルボン酸ビスイミド誘導体、n-型半導体、n-型半導体の製造方法、および、電子装置

発明者: 舟橋正浩、竹内望美

権利者: 香川大学

種類: 特許

番号: 5515069

取得年月日: 2014 年 4 月 11 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funahashi\\_2010\\_Top.html](http://www.eng.kagawa-u.ac.jp/~m-funahashi_2010_Top.html)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

舟橋正浩 (FUNAHASHI, Masahiro)

研究者番号: 90262287