

共同利用研究ハイライト

ペリレン有機半導体の開発と有機太陽電池への応用

高橋 雅樹 静岡大学工学部 教授

1. はじめに

ペリレン類は、有機半導体開発の黎明期から注目されてきた最もシンプルで実力のある色素化合物である。Tangや平本等の有機薄膜太陽電池の先駆的開発研究において、アクセプタ材料として活用された歴史から(図1aの1と2)^[1,2]、多くの研究者がその誘導体開発に尽力してきた。このような理由で筆者の研究室でも、研究テーマの一つとして、この化合物群の合成研究に取り組んでいる。本稿では、共同利用研究制度を利用して、筆者の培ってきた合成技術が平本研究グループとの共同研究を通じて有機太陽電池の応用研究に発展した経緯とその成果について紹介する。

2. ペリレン誘導体の合成

ペリレン誘導体の中でも、構造の両末端をイミド基で置換したペリレンジイミド(PDI)は、化学的安定性に優れたバンド伝導性を示すn型有機半導体の最有力候補として認知されてきた。有機太陽電池としては、非フラレーンアクセプタ(NFA)として利用され、そ

の機能性には高い信頼がある。このようなPDIに構造修飾を施せば、より高性能な有機半導体を開発できると思われるが、実際はそれほど簡単ではない。ペリレンの平面的な構造は過剰な自己凝集を引き起すため、その溶解性が著しく悪いというのが、この化合物への一般常識である。ペリレン骨格の修飾には、まず官能基を導入する反応活性点の位置・数に関する制御が基本となるが、この具体化が意外と難しい。始めにペリレン環の臭素化を実行するのが一般的なアプローチだが、分離困難な二臭素化物の位置異性体が混合物として生成してしまう。ペリレン環の一方所だけを効率良く臭素化できれば、誘導体合成を完全制御できるのだが、そのような合成法は文献調査を重ねても全く見つからない。あれこれ調査のうえ探し出した文献^[3]を参考に、使い勝手の良い合成中間体として筆者が日頃利用していたペリレンエステル体に対して臭素化してみたところ、目的とした一臭素化物(図1aの3)が83%もの高収率で生成した^[4]。さらに反応条

件を探索すると93%にも改善され、ペリレン誘導化への手応えと自信を得た。

3. 有機太陽電池への応用研究

この合成技術のデモンストレーションとして、複雑な化学修飾を行ったPDI合成を実行した。未知のペリレンを合成できる興味は尽きないが、一方で、継続へのモチベーションが必要となった。有機太陽電池への応用研究を実施するための共同研究先を探し求めたところ、筆者の浜松からほど近い岡崎の分子研に、この分野で第一人者の平本昌宏教授がおられることが分かった。直談判のすえ、平本先生と同グループの伊澤誠一郎先生の寛大なご理解とご協力をいただき、独自合成のPDI(図1aの4)で有機太陽電池を作製・性能評価を実施したところ、過去最高に近い開放電圧値(V_{OC})との秀でた発電性能が観測された(図1b)^[5]。PDIの構造修飾がLUMO準位を引き上げて高いデバイス性能をもたらしたことを目の当たりにし、有機合成技術がエネルギーデバイス開発に大きな効力を発揮し得

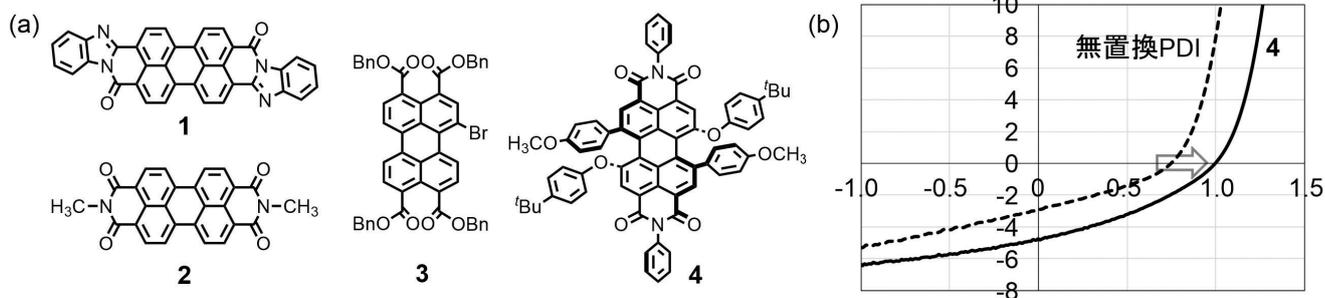


図1 ペリレン有機半導体の分子構造と有機太陽電池デバイスの性能評価結果。

ることを実感した。このような顛末を経て、独自合成技術を活用したペリレン有機半導体の共同開発を進め、その成果として、2件の特許を共同出願するに至っている^[6,7]。

4. おわりに

上記の共同研究成果については、分子研と静岡大での同時プレスリリース(2019年10月19日付)にて広くアピールを行い、科学新聞で報道されるなど良い反響をいただいた。ペリレン

は筆者等に実り多き研究展開をもたらただけでなく、よき共同研究者との出会いという、実に大きな喜びを与えてくれた。最後に、筆者からの突然のお願いを快く引き受けてくださった平本先生・伊澤先生には心よりお礼申し上げますとともに、特許共同出願に際して、産学連携の担当者様には大変お世話になりましたこと、この場を借りてお礼申し上げます。



たかはし・まさき

1997年に千葉大学大学院自然科学研究科にて博士(理学)取得後、Stanford大学博士研究員を経て、1998年分子科学研究所で日本学術振興会特別研究員、1999年静岡大学工学部助手、2007年同助教、2009年同准教授、2015年より現職。専門は有機光化学。

参考文献

- [1] C.W. Tang, *App. Phys. Lett.* **48**, 183-185 (1986).
- [2] M. Hiramoto, et al., *App. Phys. Lett.* **58**, 1062-1064 (1991).
- [3] K. Tanemura, et al., *Chem. Lett.* **32**, 932-933 (2003).
- [4] M. Takahashi, et al. *J. Org. Chem.* **83**, 624-631 (2018).
- [5] K. Fujimoto, S. Izawa, M. Hiramoto, M. Takahashi, et al., *ChemPlusChem* **85**, 285-293 (2020).
- [6] 特願2020-115744 (高橋, 平本, 伊澤, 藤本)
- [7] 特願2020-115747 (高橋, 平本, 伊澤, 藤本)

共同利用研究ハイライト

温度変化によるBi単結晶のトポロジカル相転移

大坪 嘉之 大阪大学大学院生命機能研究科/理学研究科 助教

結晶内部(バルク)は絶縁体である一方で、バルク電子状態の対称性により保護された金属的な電子状態がその端(表面・エッジ)に現れるトポロジカル絶縁体をはじめとしたトポロジカル物質に関する研究は近年の物性物理学における重要なテーマの1つである^[1]。トポロジカル表面状態(TSS)はバルク電子状態の対称性により保護されるため、表面の局所的な欠陥等に対しては鈍感である一方で、外場(磁場・圧力等)によりバルク結晶全体の電子状態を変化させることにより生成/消滅が可能である^[2]。この性質から、TSSはスイッ

チング可能でありながら堅牢な新規伝導チャンネルの候補としても注目を集めている。

本研究では我々にとってもっとも身近な相転移の制御パラメータである温度を利用したトポロジカル相転移の可能性をビスマス(Bi)単結晶を用いて検証した。Biは大きなスピン軌道相互作用を持ち、多くのトポロジカル物質の構成元素として用いられている^[3]。一方その単結晶のトポロジカル相については現在も議論が続いている。Biに10%程度のアンチモン(Sb)を混ぜたBi_{1-x}Sb_x (x ~ 0.1)合金は初めて実験

的に観測された3次元トポロジカル絶縁体である^[1, 4]が、Bi単結晶は理論計算によれば通常の半金属であるとされていた^[1, 4]。しかしその表面電子状態を角度分解光電子分光(ARPES)により詳細に観測すると、その分散はむしろトポロジカル物質(トポロジカル半金属)の特徴を示すことが明らかになった^[5]。このように理論計算と実験の結果がずれ、検証が困難になっている1つの原因は、Bi単結晶が通常半金属とトポロジカル半金属の境界付近に位置する物質であり、20 meVに満たない小さなバルク直接ギャップの反転によ

りトポロジカル相転移を起こす物質である点にある。この特徴は逆の観点からは利点とも言え、Bi単結晶はトポロジカル相転移点を挟んだ横断的研究を容易に行える物質と考えることもできる。20 meV というエネルギー幅は室温でのフェルミ分布関数の広がりよりも小さく、温度変化によるわずかな格子歪みや電子格子相互作用の変化等^[6]による変調で十分にバルクバンドの反転は可能であるため、Bi単結晶における温度を利用したトポロジカル相転移の制御は十分に期待できる現象であった。

図1(a, b) は実際にBi単結晶の(111)清浄面について、温度を掃引しながらその表面電子状態をARPESにより測定した結果である。濃色部分が光電子強度に対応しており、低温(30 K)と高温(400 K)のどちらでも明瞭なバンド分散が観測できている。さらに、低温側では \bar{M} 点の近傍で束縛エネルギーの浅い側のバンド(S1)がほぼ平坦に分散し、上に凸な下側バンド(点線)とは離れているのに対し、高温では下向きの直線的な分散を示し、その下端が下側バンド(点線)と接してディラック点を作るような分散の様子の変化が明瞭に観測された。これは図1(c)に模式的に示したような低温のトポロジカル半金属相から高温の通常半金属相への相転移において予想される表面バンドの振る舞いと一致しており、温度変化によりBi単結晶がトポロジカル相転移した様子を捉えたものと解釈できる。一見するとディラック点が「ある」方の相が通常半金属であるというのは奇妙に映るかもしれないが、これはS1, S2両表面バンドが表面ブリルアンゾーン内の別の点($\bar{\Gamma}$)でも縮退しているためである(こちらについては顕著な温度変化はない)。表面バンドが1か所で縮退し、連続的にバルク価電子帯と

伝導帯を繋ぐトポロジカル絶縁体・半金属相(図1(c)上側)と、2か所で縮退してバルク価電子帯・伝導帯を接続する連続的な表面バンドが無い通常絶縁体・半金属相(図1(c)下側)との違いであるとみれば今回の結果は矛盾なく理解することができる。

本研究では以上のように温度によるトポロジカル相転移を示唆する表面電子状態の変化を追跡することができた^[7]。この電子状態変化の起源について表面原子構造・電子格子相互作用などの可能性を踏まえてさらなる検証を進めている。

最後に、共同研究者各位にお礼申し上げます。特に本研究は分子科学研究所のナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受け、田中清尚准教授・

出田真一郎助教、山根宏之助教(当時)との共同研究により可能になったものであり、また大阪大学の木村真一教授には多くのご指導をいただきました。ここに感謝いたします。



おつぼ・よしゆき
1984年生。2012年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了、博士(理学)。
Synchrotron SOLEIL 研究員を経て2014年より現職。主に角度分解光電子分光を利用し、トポロジカル物質等の低次元電子状態に関する研究を行っている。

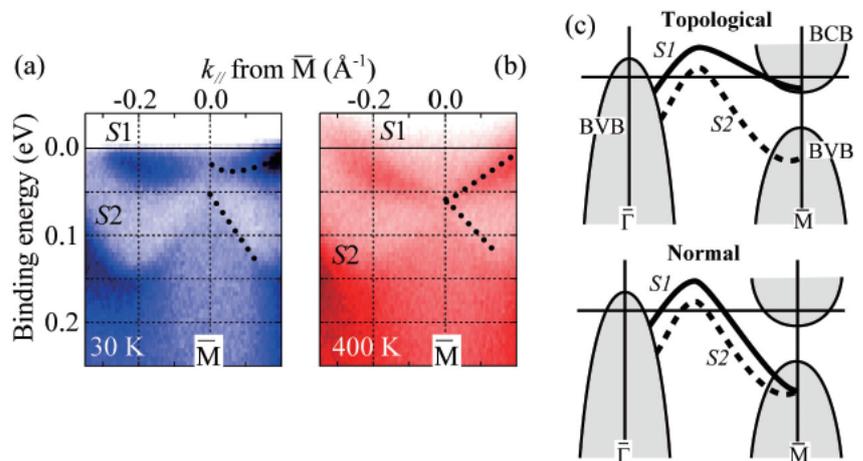


図1 (a, b) ARPESで観測したBi(111)単結晶清浄面のバンド構造^[7]。(a) 30 K, (b) 400 K。
(c) Bi単結晶のトポロジカル半金属相および通常半金属相におけるバンド構造の予想図。

参考文献

- [1] L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev.* **B 76**, 045302 (2007).
- [2] S.-Y. Xu et al., *Nature Phys.* **8**, 616 (2012).
- [3] H. Zhang et al., *Nature Phys.* **5**, 438 (2009) 等.
- [4] D. Hsieh et al., *Nature* **452**, 970 (2008).
- [5] Y. Ohtsubo et al., *New J. Phys.* **15**, 033041 (2013) and S. Ito et al., *Phys. Rev. Lett.* **117**, 236402 (2016).
- [6] I. Garate, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 046402 (2013).
- [7] Y. Ohtsubo et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **52**, 254002 (2019).