

バンドギャップを超える開放電圧を発生する液晶性強誘電太陽電池の開発

所属： 香川大学創造工学部先端マテリアル科学コース

助成対象者：舟橋正浩

共同研究者：森悠喜

概要

π 電子共役系を組み込んだ「液晶性強誘電半導体」のバルク光起電力効果を検討した。申請者が開発した液晶性強誘電半導体は可視域に吸収帯を持たないため、可視光照射に対して光起電力効果を示さない。そこで、フラーレン誘導体を 13 mol% 添加し、光起電力効果を検討した。高次の液晶相で分極を固定することができ、フラーレン誘導体が相分離して数 μm 程度の電子輸送性のドメインが形成された。そのため、可視光照射に対してもバルク光起電力効果を示した。また、さらに大きな分極率を示すダブルキラル型液晶性強誘電半導体を合成した。フラーレン誘導体を添加し、光起電力効果を検討したところ、開放電圧は 0.9 V、近紫外・青色域での外部量子効率 は 60% を超えた。

abstract

In this project, a bulk photovoltaic effect which had been observed in ferroelectric ceramics was studied in liquid crystalline ferroelectric semiconductors. The ferroelectric phenylterthiophene derivatives have no absorption bands in visible region. Fullerene derivatives were added in the phenylterthiophene derivative. In a chiral ordered smectic phase, fullerene-rich domains in which electrons were transported were formed in the polarized smectic phase. In the polarized phase, photovoltaic effect was confirmed for visible light illumination. In the double chiral ferroelectric liquid crystals, the open circuit voltage reached 0.8 V in a symmetrical cell and the external quantum efficiency exceeded 60 % in near the UV region.

研究内容

1. 強誘電性液晶性半導体の異常光起電力効果と電界発光

液晶性半導体にキラリティーを導入する事により、強誘電性と電気伝導性をカップリングさせ、新しい電子機能を創出する事が可能である。我々は、キラルなアルキル鎖を導入したフェニルターチオフェン誘導体が強誘電相でバルク光起電力効果を示す事を見出している[1-3]。しかし、フェニルターチオフェン誘導体は可視域に吸収を持たない。そこで、フラーレン誘導体と混合し、バルクヘテロ接合の形成を検討した。

Figure 1(a)に示す化合物 1 に、フラーレン誘導体 2、および、3 を 13 mol%添加し混合物を作製した。これらの混合物を等方相から液晶相に冷却すると、フラーレン誘導体が相分離し、数 μm 程度のサイズのドメインが形成された (Figure 1(b)(c))。TOF 法によりキャリア移動度を評価したところ、化合物 1 そのものは電子輸送性を示さないが、化合物 1/2 混合物のスメクティック G* (SmG*) 相で、電子移動度は $9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に、化合物 1/3 混合物のスメクティック F* (SmF*) 相で $7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達した。フラーレン誘導体が相分離することにより、電子の輸送パスが形成されたものと考えられる。

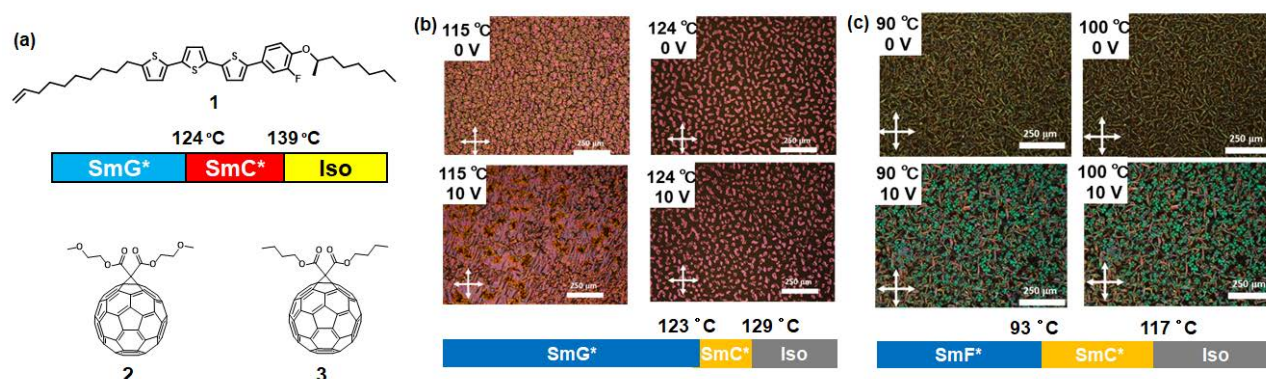


Figure 1 (a) Molecular structures of ferroelectric liquid crystal 1 and fullerene derivatives 2 and 3, and polarizing micrographic textures of compound 1 doped with (b) compound 2 and (c) compound 3.

フラーレン誘導体を添加した化合物 1 を、二枚の ITO 電極からなる液晶セルに注入し、直流電圧を印加した状態で SmC*相から低温側の高次相に冷却し、電氣的に分極した薄膜試料を作成した。印加する直流電圧の極性を反転すると、分極の極性も逆転する。Figure 2 に化合物 1、および、化合物 1/フラーレン誘導体混合物の電流－電圧特性を示す。化合物 1 そのものは電子輸送性を示さないため、照射側電極を正に分極させた場合のみ、光起電

力効果を示す。それに対して、フラーレン誘導体との混合物においては、正に分極させた場合も、負に分極させた場合も光起電力効果を示した。これは極性が固定された通常の太陽電池と異なり、強誘電性液晶/フラーレン誘導体混合物においては、ポーリング処理により光起電力効果の極性を反転できることを示している。化合物 **1/3** 混合物においては、対称なデバイス構造であるにもかかわらず、正負両方向に 0.4 V 程度の開放電圧が発生している。また、電流—電圧特性はダイオード型であり、この光起電力効果の起源が、強誘電性液晶のバルクと電極付近に形成された内部電界であることを示している。

Figure 3 に化合物 **1**、および、化合物 **1**/フラーレン誘導体混合物の吸収スペクトルとフォトリソントスペクトルを示す。可視域に吸収を持つフラーレン誘導体を添加することにより、分光感度を可視域に拡張することができた。ただし、外部量子効率フラーレンを混合しても向上していない。これは、相分離のスケールが μm スケールでエキシトンの拡散長よりも 2 桁程度大きいため、エキシトンが p/n ドメイン界面に到達できなかったものと考えられる。

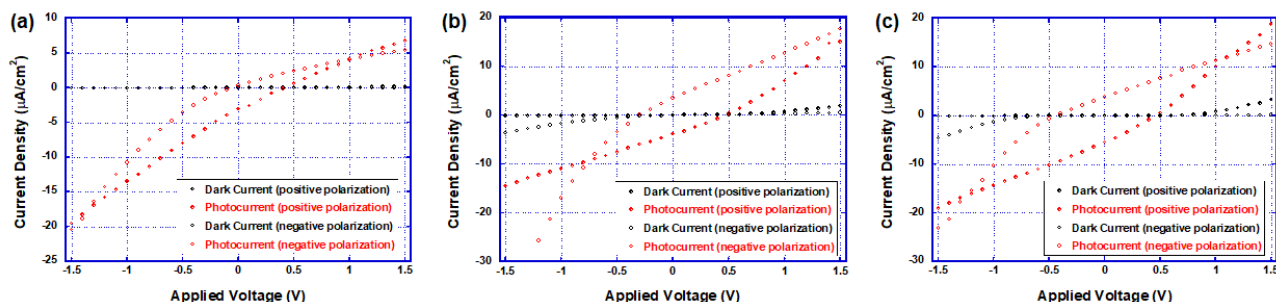


Figure 2 J-V characteristics in the SmG* phase at 90 °C of (a) compound **1**, (b) compound **1** doped with compound **2**, and (c) doped with compound **3**.

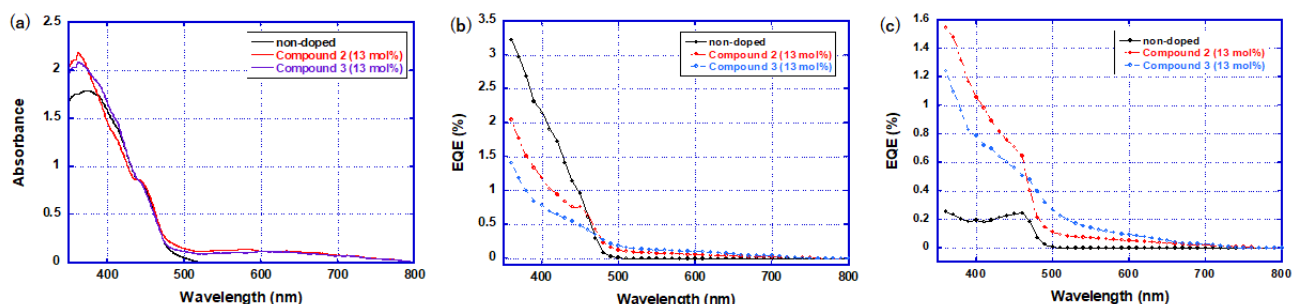


Figure 3 (a) UV-VIS absorption spectra of compound **1**, and compound **1** doped with compound **2** and **3** in the thin film states. (b) Photocurrent spectra of compound **1**, and compound **1** doped with compound **2** and **3** in positively polarized state and (c) negatively polarized state.

強誘電性液晶のバルク光起電力効果をさらに向上すべく、より大きな電気分極を示すと予測される、乳酸エステルを導入したダブルキラル型のオリゴチオフェン誘導体 **4** を合成した (Figure 4(a))。化合物 **4** は 134°C から 100°C の間で SmA* 相を示し、100°C 以下で高次のキラルスメクティック (M*) 相を示した。SmA* 相は強誘電相ではないが、SmA* 相において直流電圧を印加しながら M* 相に冷却すると、巨視的に電気分極した M* 相を形成することができた。分極した M* 相において、紫外光を照射すると光起電力が発生した。正負両極とも ITO 電極からなる対称構造であるにもかかわらず、開放電圧は 0.8 V に達した。しかし、光電流値は低く、波長 400 nm での外部量子効率 (EQE) は 1 % に満たなかった。

エネルギー変換効率を向上させるため、ダブルキラル型の液晶性半導体 **4** にフラーレン誘導体 **2** を添加し、光起電力効果を検討したところ、直流電圧を印加しながら SmA* 相から M* 相に冷却することにより、分極を固定することができ、正負両極とも ITO 電極からなる対称構造であるにもかかわらず、開放電圧は 0.9 V、近紫外・青色域での外部量子効率は 60% を超えた。

分子に複数の極性官能基を導入することにより、分極率が向上し、その結果、開放電圧の向上、エネルギー変換効率の向上を実現できた。エネルギー変換効率の向上のためには、吸収帯を長波長に拡大するため、 π 電子共役系をさらに延長する必要がある。また、開放電圧はまだバンドギャップよりも小さい。開放電圧をさらに増大させるためには、さらなる極性官能基の導入が必要である。

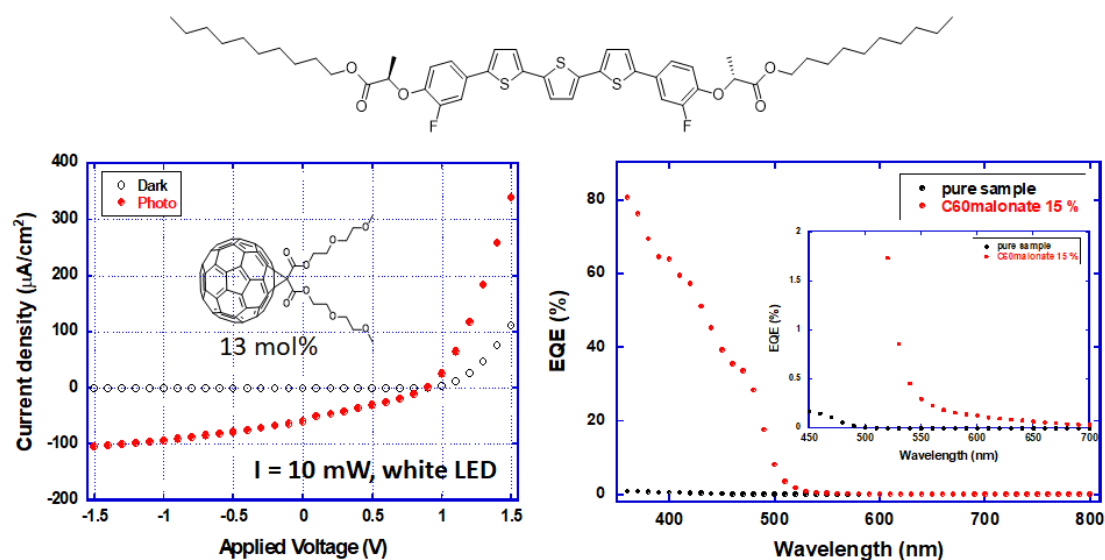


Figure 4 (a) Molecular structure of double chiral ferroelectric liquid crystal **4**. (b) Current-voltage characteristics of compound **4** doped with compound **2** at 70 °C. (c) Photocurrent spectra of compound **4** and that doped with compound **2** at 70 °C.

化合物 **4** を二枚の ITO 電極からなる液晶セルに注入し、直流電圧印加状態で高温相から高次相に冷却すると、電界発光することを見出した。摩擦転写法により電極表面を処理すると、分子が一軸配向するため、直線偏光の電界発光が得られた (Figure 5(b))。冷却時の直流バイアスの極性を反転すると、電界発光素子の極性も反転する。また、分子の配向方向も 90° 回転し、それに伴い電界発光の偏波面が 90° 回転することを見出した (Figure 5(c))。これは、偏光面が回転する電界発光素子としては、世界で初めての例である。また、自発分極によって生じた界面の電界によって、キャリア注入障壁が低下しているため、厚さが数 μm の試料でも効率的に発光する。

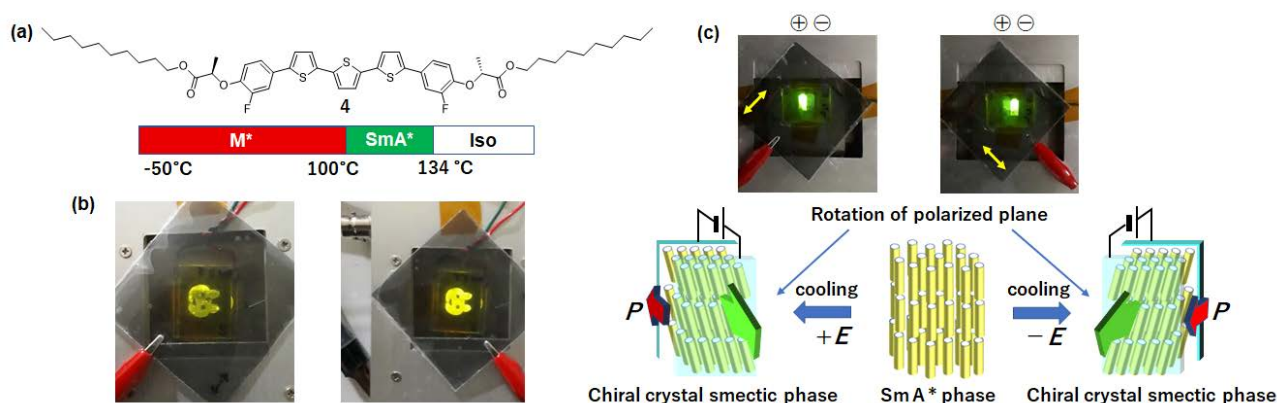


Figure 5 (a) Molecular structure of double chiral liquid crystal **4**. (b) Polarized electroluminescence from compound **4**. (c) Rotation of the polarized plane of the electroluminescence of compound **4**.

引用文献

1. Y. Funatsu, A. Sonoda, M. Funahashi*, "Ferroelectric liquid-crystalline semiconductors based on a phenylterthiophene skeleton: Effect of introduction of oligosiloxane moieties and photovoltaic effect", *J. Mater. Chem. C*, **3**, 1982-1993 (2015).
2. A. Seki, Y. Funatsu, M. Funahashi*, "Anomalous photovoltaic effect based on molecular chirality: Influence of enantiomeric purity on the photocurrent response in π -conjugated ferroelectric liquid crystals", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 16446 - 16455 (2017).
3. A. Seki, M. Funahashi*, " Chiral photovoltaic effect in an ordered smectic phase of a phenylterthiophene derivative", *Org. Electron.*, **62**, 311-319 (2018).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1. M. Funahashi*, Y. Mori, "Linearly polarized electroluminescence device in which the polarized plane can be rotated electrically using a chiral liquid crystalline semiconductor", *Mater. Chem. Front.*, **4**, 2137-2148 (2020).
2. Y. Mori, M. Funahashi*, "Bulk photovoltaic effect in organic binary systems consisting of a ferroelectric liquid crystalline semiconductor and fullerene derivatives Organic Electronics", *Org. Electron.*, **87**, 105962 (2020).
3. J. Nakagawa, A. Seki, M. Funahashi*, "Enhancement of Spontaneous Polarization and Acid Vapor-Induced Polymerization in the Thin-Film States of Phenylterthiophene Derivative Bearing a Cyclotetrasiloxane Ring", *Crystals*, **10**, 983 (2020).
4. A. Seki*, M. Yoshio*, Y. Mori, M. Funahashi*, "Ferroelectric Liquid-Crystalline Binary Mixtures Based on Achiral and Chiral Trifluoromethylphenylterthiophenes", *ACS Appl. Mater. Interface.*, **12**, 53029–53038 (2020).
5. A. Seki, S. Uemura, M. Funahashi*, "Self-assembled structures of bent-shaped π -conjugated compounds: Effect of siloxane groups for nano-segregation", *Cryst. Eng. Commun.*, **22**, 8412-8420 (2020).
6. M. Funahashi, "Solution-processable electronic and redox-active liquid crystals based on the design of side chains", *Flex. Print. Electron.*, **5**, 043001 (2020).

[口頭発表]

1. M. Funahashi, Rotation of polarized plane of electroluminescence from ferroelectric liquid crystalline semiconductor、日本化学会第 100 春季年会、2020 年 3 月
2. 舟橋 正浩・森 悠喜、強誘電性を示す液晶性キラルオリゴチオフェン誘導体のバルク光起電力効果と偏光面の回転可能な電界発光、第 69 回高分子討論会、2020 年 9 月
3. 舟橋 正浩・多賀 大起・岡本 公誠、側鎖末端にクラウンエーテル環、および、イミダゾリウム部位を導入した液晶性ペリレンビスイミド誘導体のイオン選択的電気化学応答、第 69 回高分子討論会、2020 年 9 月
4. 舟橋 正浩・森 悠喜、強誘電性液晶のバルク光起電力効果におけるフラーレン誘導体添加の効果、2020 年 10 月

[ポスター発表]

1. A. Seki, Y. Mori, M. Funahashi, M. Yoshio, Ferroelectric and carrier transport properties of liquid-crystalline binary mixtures composed of oligothiophene derivatives、日本化学会第 100 春季年会、2020 年 3 月、ポスター
2. 國廣 誠貴・嶋岡 永悟・舟橋 正浩、キラルネマチック相を示すオリゴ(p-フェニレンビニレン)誘導体の合成と電荷輸送性、第 69 回高分子学会年次大会、2020 年 5 月、ポスター
3. 的場 祐二・森 悠喜・舟橋 正浩、乳酸エステルを導入した液晶性強誘電半導体の開発、第 69 回高分子学会年次大会、2020 年 5 月、ポスター

[その他]

招待講演

1. 舟橋正浩、液晶性ナノ構造での分極場を利用した有機エレクトロニクス材料、電子情報通信学会ソサイエティ大会 2020 年 9 月 17 日 (on-line 開催)
2. 舟橋正浩、異方的な電気化学機能を有する液晶性混合伝導体薄膜の開発、神戸大学膜工学研究センター 膜工学サロン 2020 年 9 月 29 日 (on-line 開催)
3. Masahiro Funahashi, Bulk photovoltaic effect and electroluminescence with a rotatable polarized plane in chiral ferroelectric π -conjugated liquid crystals, Pacificchem 2020, Honolulu, USA, December 2020 (コロナウィルス感染拡大のため、2021 年 12 月に延期)