

## 研究成果報告（概要）

記

## 1. 研究課題

和文 有機分子を用いた電荷移動錯体太陽電池の開発
英文 Development of Solar Cells Based on Organic Charge-Transfer Complexes

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏名 内藤俊雄	ローマ字表記 Naito Toshio
所属大学・機関名 愛媛大学	英訳表記 Ehime University
研究科専攻名・部課名等 大学院理工学研究科	英訳表記 Graduate School of Science and Engineering
役職名 教授	英訳表記 Professor

### 3.研究について

本研究の目的は、本申請者が独自に開発した光磁性伝導体という物質群の単結晶を用いて、太陽電池が開発できないかを検討することである。既存の他の物質の薄膜を用いた太陽電池と比べて、その優位性を検討する。その為に2年間で試作品を製作し、その発電特性を評価する計画で本課題はH29年度からスタートした。初年度は申請書の計画通り、目的に合った物質を本研究室でこれまでに合成された、若しくは今回新しく合成する光磁性伝導体の中から選び出すまでを行った。以下にその成果の概要を記す。

まず当初の計画に沿って、結晶性や光応答の大きさ、シリコン基板との密着具合などから適した物質を探したところ、既存の光磁性伝導体の中には見つからなかった。そこで物質開発を行い、新規物質である

BPY[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·3CH<sub>3</sub>CN【図1】が目的に合っている可能性を見出した。その結晶構造と電気的、磁氣的性質を光応答も含めて調べ、理論計算も併用してこの物質の電子構造、伝導機構と光応答機構を明らかにした。この物質の磁化率を測定したところ、2-300 Kまで反磁性（絶縁体に特徴的な磁性）で、バンド計算の結果からもバンド絶縁体と予想された。ところが実際に電気抵抗を測定すると、金属のように電気をよく流し、紫外光を照射すると（光が当たっていないときの）16倍から87倍程度まで上昇した。次ページの【図2】に、この物質の単結晶で測定した典型的な光応答（光伝導）のデータを示した。この高い伝導性と高い光伝導はいずれも有機、無機物質を問わず他の一般の物質（絶縁体）では考えにくい。そこで結晶構造、電子スピン共鳴、磁化率、電気抵抗、バンド計算、量子化学計算、紫外-可視-近赤外拡散反射スペクトル、赤外スペクトル、ラマンスペクトルなどを検討し、この物質には[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup> (n~0.33)に電荷の

揺らぎがあることを突き止めた。つまり、隣接する[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>n+</sup>間を電子が自発的にわずかながら動き回っており、この錯体分子の電荷が厳密に-1/3に定まっていない。その結果電圧が印加されたり、特定の波長の光で励起されると、電子が非常に大きく応答することが分かった。しかもこの状況（電荷揺らぎ）は温度変化（2-300 K）と圧力変化（1気圧-8000気圧）を組み合わせても、定性的には変えられなかった。つまり、この物質が安定に存在出来る温度や圧力範囲では、常に電荷揺らぎがあるため、半導体としての伝導機構でありながら、金属のような高い電気伝導度を示し、光応答も非常に大きいという不思議な物質である。これはまさに太陽電池向け新材料としての可能性が期待できる。なお、本成果は既に論文として投稿済みであり、現在査読後の審査意見を待っている。

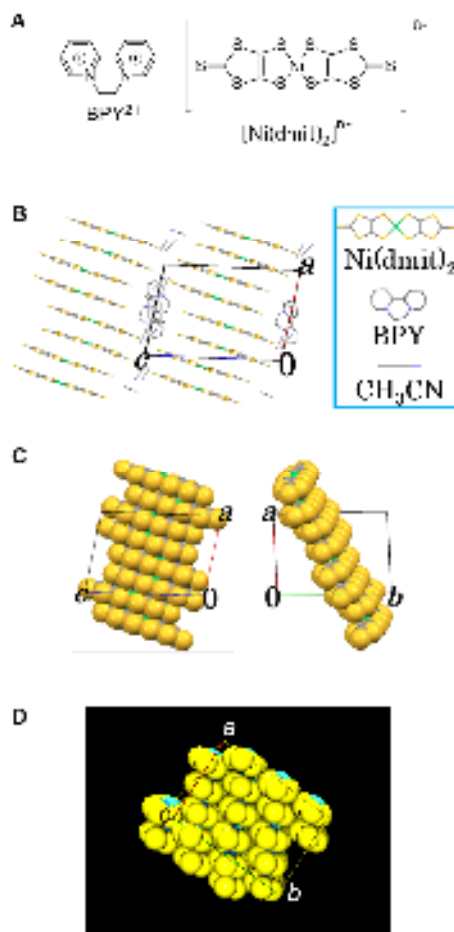


図1 BPY[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·3CH<sub>3</sub>CNの結晶構造 A 構成分子の構造式 B, C, D 結晶中の分子配列 (CとDでは電気伝導を担うNi(dmit)<sub>2</sub>だけを取り出している)。

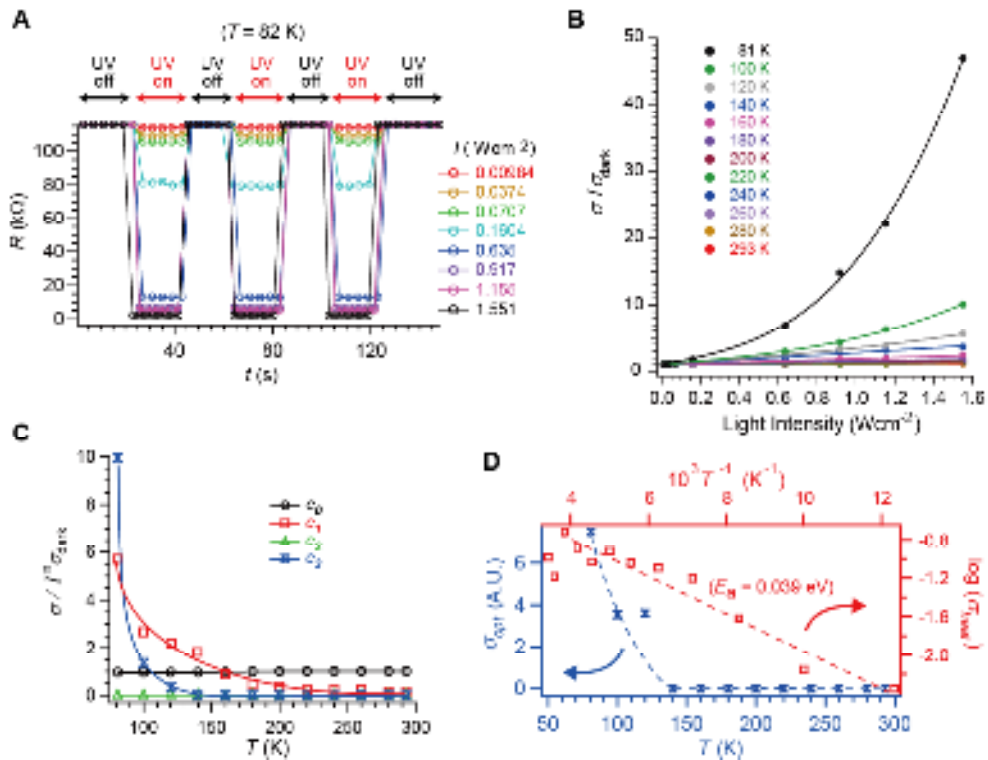


図2 375 nm の紫外レーザーに対する BPY[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·3CH<sub>3</sub>CN の光伝導

単結晶、直流四端子法で測定。**A** 紫外線 (強さ  $I$  [Wcm<sup>-2</sup>]) を照射した際の電気抵抗の変化 (82 K)。**B** **A** と同様の結果を電気伝導度  $\sigma$  に直し、温度ごとにグラフにしたもの；縦軸は光を当てないときの電気伝導度で規格化してある。**C** **B** の結果を解析して、熱の効果 ( $c_0$ ,  $c_1$ ) と光の効果 ( $c_2$ ,  $c_3$ ) に分け、その温度依存性を表したもの。縦軸は光の強さと元々の (光が当たっていないときの) 電気伝導度で規格化してある。**D** **C** のグラフに出てくる電気伝導度の内訳 ( $c_0$ – $c_3$ ) のうち、光照射に伴う加熱の効果  $\sigma_{heat}$  ( $c_1$  由来；赤、右側の縦軸) と純粋な光の効果による伝導  $\sigma_{opt}$  ( $c_3$  由来；青、左側の縦軸) を実際の電気伝導度に直し、その温度依存性を表したグラフ。 $\sigma_{heat}$  の方は、元々の (光を当てないときの) 伝導  $\sigma_{dark}$  の機構と一致することを示すため、熱活性化型のプロットで表してある。 $\sigma_{heat}$  と  $\sigma_{dark}$  の活性化エネルギーは一致した (0.039 eV)。

今後の研究計画としては、引き続き申請書に記載通り、次年度からこの物質 (BPY[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·3CH<sub>3</sub>CN) の単結晶を使って、太陽電池の特性評価に入る。岩手大学 (生産技術研究センター 花巻サテライト) に行き、主に西川教授の協力の元、太陽電池の試作品を作製し、その性能評価を行う。基板との電氣的接触や光に対する耐久性など、光電変換効率以外の様々な要因も含めて問題点などを全て洗い出し、その解決と改良を測っていく計画である。