

Oral presentation 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.2 Characterization and Materials Physics

 Mon. Sep 16, 2024 1:00 PM - 7:30 PM JST | Mon. Sep 16, 2024 4:00 AM - 10:30 AM UTC  B6
 (Exhibition Hall B)

[16p-B6-1~23] 12.2 Characterization and Materials Physics

Hirohiko Fukagawa(China Univ.), Satoshi Kaneko(Tokyo Tech), Ken Albrecht(Kyushu Univ.), Hasegawa Yuri(Univ. Tsukuba)

1:00 PM - 1:15 PM JST | 4:00 AM - 4:15 AM UTC

[16p-B6-1]

Spatial correlations controlling field dependence of mobility

○Akira Ohno¹, Takenori Nitta³, Jun-ichi Hanna², Hiroaki Iino² (1.NIT Niihama Coll., 2.Tokyo Tech., 3.NIT Tokyo Coll.)

1:15 PM - 1:30 PM JST | 4:15 AM - 4:30 AM UTC

[16p-B6-2]

Temperature Dependence of Electron Mobility in an Amorphous Film of a Dimesitylborylethynylantracene Derivative

○Kentaro Mishiba^{1,3}, Kohki Nagata¹, Yuya Tanaka², Hiroaki Iino³ (1.TIRI., 2.CLS. Tokyo Tech, 3.FIRST. Tokyo Tech)

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[16p-B6-3]

Modelling electrical functions of atomic switch nanoparticle network

○Yuki Usami^{1,2}, Thien Tan Dang¹, Hirofumi Tanaka^{1,2} (1.Kyushu Inst. Tech. LSSE, 2.Kyushu Inst. Tech. Neumorph Center)

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[16p-B6-4]

Electrical properties of P3HT and P3HT composite networks

○Hodaka Higuchi¹, Tomoki Misaka¹, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹ (1.Osaka Univ.)

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[16p-B6-5]

Electrical properties of PEDOT/PSS nano-grain network

○(M2)Yuta Nishimura¹, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹ (1.Osaka Univ.)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[16p-B6-6]

Construction and Characteristics of Resonant Tunneling Neuromorphic Devices by Cross-linking AuNP

○(M1)Yoshihisa Wakamatsu¹, Masaya Matsuo¹, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹ (1.Osaka Univ.)

 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award  English Presentation

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[16p-B6-7]

Enhancing Computational Efficiency and Functionality in oriented RR-P3HT thin films

○(PC)Moulika Desu^{1,2}, Usami Yuki^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2} (1.Neuromorph Center, 2.LSSE,Kyutech)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[16p-B6-8]

A Study of Reservoir Computing Performance by Orientation Dependence of Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Thin Films

○(DC)Yusuke Nakaoka¹, Moulika Desu¹, Yuki Usami^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2} (1.LSSE, Kyushu Inst. Tech., 2.Neumorph Center, Kyushu Inst. Tech.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award ◆ English Presentation

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[16p-B6-9]

Nonlinear Electrical Conduction in Au Adsorbed PCBM for Neuromorphic Physical Computing

○Dong Han¹, Takashi Yamada¹, Tomoki Misaka¹, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹ (1.Osaka Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award ◆ English Presentation

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[16p-B6-10]

Two-dimensional chiral recognition of thiaheterohelicene derivatives using molecular dynamics simulation.

○Changqing Ye¹, Takuma Hattori¹, Yuji Hamamoto¹, Pawel Krukowski², Akira Saito¹, Hideji Osuga³, Yoshitada Morikawa¹, Yuji Kuwahara¹ (1.Osaka Univ., 2.Univ. of Lodz, 3.Wakayama Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[16p-B6-11]

Phase-separating Kelvin Probe to Evaluate Polarization Properties of Liquids

○(M2)Haruto Jibiki¹, Masato Suzuki¹, Masahiro Ohara¹, Hisao Ishii^{1,2,3} (1.Chiba Univ. GSSE, 2.Chiba Univ. CFS, 3.Chiba Univ. MCRC)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[16p-B6-12]

Gap states of PTCDA measured using high vacuum Kelvin probe and thermal equilibrium simulation

○(M2)Yuki Furukawa¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2} (1.Chiba Univ., 2.Chiba Univ MCRC.)

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[16p-B6-13]

Spontaneous orientation polarization of vacuum deposited carbazole dendrimer films

Kohei Nakao¹, Shunta Kakumachi², Eri Hisamura¹, Chihaya Adachi², Hajime Nakanotani², Oken Albrecht¹ (1.IMCE Kyushu Univ., 2.OPERA Kyushu Univ.)

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[16p-B6-14]

Electrical properties of ethylene glycol treated PEDOT:PSS

○(D)Daichi Shimokawa¹, Yukio Furukawa¹, Tsuyoshi Asano² (1.Waseda Univ., 2.ENEOS Co.)

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[16p-B6-15]

Structural dependency of fluorescence enhancement in a plasmonic chip with pillar-array structure

Riku Shimosaka¹, OYasunori Nawa¹, Keiko Tawa¹ (1.Kwansei Gakuin Univ.)

5:15 PM - 5:30 PM JST | 8:15 AM - 8:30 AM UTC

[16p-B6-16]

Crystal Structure Analysis of the Thin-Film Phase of DNTT

ONobutaka Shioya¹, Takeshi Hasegawa¹ (1.ICR, Kyoto Univ.)

◆ English Presentation

5:30 PM - 5:45 PM JST | 8:30 AM - 8:45 AM UTC

[16p-B6-17]

Probing Exciton Delocalization in n-Type Organic Semiconductor Perylenetetracarboxylic Diimide Using Stark Spectroscopy

O(D)Md Bulu Rahman¹, Toshifumi Iimori¹ (1.Muroran Tech.)

5:45 PM - 6:00 PM JST | 8:45 AM - 9:00 AM UTC

[16p-B6-18]

Electronic structure analysis of polymer electrolyte membranes using tender X-ray absorption spectroscopy

O(PC)Naoya Kurahashi¹, Hiroki Suga² (1.IMS, 2.JASRI)

6:15 PM - 6:30 PM JST | 9:15 AM - 9:30 AM UTC

[16p-B6-19]

On the Simultaneous Control of Work Function and Energy Levels by Ion-Modulated Radical Doping for Spiro-OMeTAD

Masaya Kawashima¹, Tiankai Zhang², Feng Wang², Feng Gao², Matz Fahlman², OHiroyuki Yoshida^{1,3} (1.Chiba Univ., 2.Linkopings Univ., 3.MCRC-Chiba Univ.)

6:30 PM - 6:45 PM JST | 9:30 AM - 9:45 AM UTC

[16p-B6-20]

Energy band structure of image potential states of organic semiconductor on graphite studied by angle-resolved low-energy inverse photoelectron spectroscopy

O(M1)Tomoko Onishi¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2} (1.Chiba Univ., 2.Chiba Univ.)

6:45 PM - 7:00 PM JST | 9:45 AM - 10:00 AM UTC

[16p-B6-21]

Discussion of Relaxation Process of Polyvinylidene Fluoride by Visualization Analysis of Thermally Stimulated Current

OFukuzo Yoshida¹, Tamami Ueda², Masahiro Onishi², Takayo Moriuchi-Kawakami² (1.Osaka Institute of Technology Education Center, 2.Osaka Institute of Technology)

7:00 PM - 7:15 PM JST | 10:00 AM - 10:15 AM UTC

[16p-B6-22]

Observation of Transient Molecular Structures in Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters

O(M2)Kaito Enya¹, Ami Takada², Masaki Saigo², Yasuhiro Ikabata³, Kiyoshi Miyata², Shintaro Kohata⁴, Yuri Saida¹, Hiroo Suzuki⁵, Tadahiko Ishikawa⁶, Makoto Kuwahara⁷, Yoichi Yamada¹, Yasuhiko Hayashi⁵, Shin-ya Koshihara⁶, Hitoshi Goto³, Hajime Nakanotani⁴, Ken Onda², Chihaya

Adachi⁴, Masaki Hada¹ (1.Univ.Tsukuba, 2.Science, Kyushu Univ., 3.Toyohashi Univ. Tech., 4.OPERA, Kyushu Univ., 5.Okayama Univ., 6.Tokyo Tech, 7.Nagoya Univ.)

7:15 PM - 7:30 PM JST | 10:15 AM - 10:30 AM UTC

[16p-B6-23]

Observation of Conduction Energy Band Structure of Conductive Polymer PBTTT Using Angle Resolved Low Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy

○Taichi Suruga¹, Shunichiro Ito², Taishi Taskenobu², Hiroyuki Yoshida^{1,3} (1.Chiba Univ., 2.Nagoya Univ., 3.Chiba Univ.)

GDM に現れる移動度の電場依存性と空間相関

Spatial Correlations Controlling of Field Dependence of Mobility

新居浜高専¹, 東京高専², 東工大³, [○]大野 玲¹, 新田 武父², 半那 純一³, 飯野 裕明³

NCT Niihama Col.¹, NCT Tokyo Col.², Tokyo Tech,

[○]Akira Ohno¹, Takenori Nitta, Jun-ichi Hanna, Hiroaki Iino²

E-mail: a.ohno@niihama.kosen-ac.jp

【背景と目的】アモルファス有機半導体などの電荷輸送は Gaussian Disorder Model (GDM) によって移動度の特異な電場・温度依存性の特性が解析されてきた[1]。当初のモデルではエネルギー及び分子配置の Gaussian disorder により電場依存性も温度依存性も両方説明ができるとされたが、後に電場依存性はディスオーダーと無関係ではないが、空間相関によるものとして解釈され、GDM を改良した Correlated Disorder Model (CDM)が提案された。[2]

$$\mu = \mu_0 \exp \left[- \left(\frac{c\sigma_T}{kT} \right)^2 \right] \exp \left[\left\{ C_0 \left(\frac{\sigma_d}{kT} \right)^{3/2} - \Gamma \right\} \sqrt{\frac{eaE}{\sigma_d}} \right] \quad (1)$$

ここで $\sigma_T^2 = \sigma_{vdW}^2 + \sigma_d^2$ であり、エネルギーのディスオーダーのトータル σ_T はキャリア-誘起双極子相互作用などによる van der Waals のディスオーダー σ_{vdW} とキャリア-永久双極子相互作用などによる双極子ディスオーダー σ_d の寄与を合わせたもので、一方、誘起双極子には空間相関がなく、電場依存性には σ_d のみ用いられた。

しかし永久双極子のみが空間相関を有するとすると、永久双極子のない系での移動度の電場依存性に説明がつかない。そこで誘起双極子相互作用について、ディスオーダーが小さい系を想定して一軸方向にのみ並進の秩序パラメータを導入し、キャリア-誘起双極子相互作用による空間相関のあるディスオーダーを我々が昨年度開発した方法[3]で作成し、Disorder Model を実施してキャリア-誘起双極子相互作用の空間相関への寄与を検討した。

【結果と考察】簡単のため分子の分極率は等方的であるとして $\alpha = 10 \text{ \AA}^3$ とし、層に垂直な方向のみ並進の秩序パラメータ $\beta = 0.6$ として相関のあるディスオーダーを導入した。この時の CDM による移動度の電場依存性を Figure (b) に示した。エネルギーのディスオーダーは $\sigma_{vdW} = 93 \text{ meV}$ となった。(a) に比較のため同様のディスオーダーで相関のない GDM の場合の電場依存性を示す。(d) に示すように GDM では高電場領域では大きな電場依存性が現れるものの低電場領域で電場依存性は消滅する。CDM において電場依存性は小さいものの、低電場領域まで電場依存性が維持されている。したがってキャリア-誘起双極子相互作用についての空間相関は GDM における電場依存性を十分に示すものであることがわかった。発表では秩序性が本シミュレーションのテストケースとしてスメクティック液晶 Ph-BTBT-4S3 の TOF 法により測定した移動度の電場依存性と比較し、キャリア-誘起双極子の相互作用の寄与を議論する。

references

- [1] L. B. Shein, J. Phys Chem. C, 115, 6939 (2011).
- [2] S.V. Novikov et al, Phys. Rev. Lett., 16, 4472 (1998).
- [3] 大野玲, 半那純一, 飯野裕明, 応用物理学会春季学術講演会 23p-1BB-16 (2024).

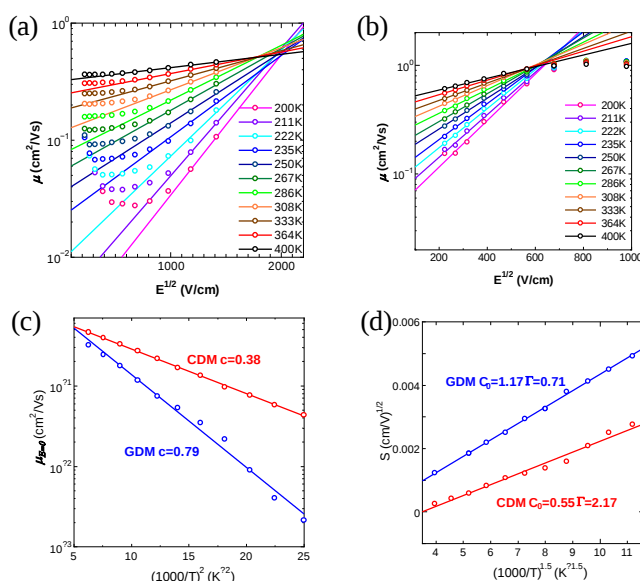


Figure (a), (b) Filed dependence of mobility in GDM and CDM based on carrier-induced dipole. (c) Temperature dependence of zero field mobility (d) Temperature dependence of slope of Poole Frenkel characteristic.

ジメシチルボリルエチニルアントラセン誘導体非晶質膜が示す 電子移動度の温度依存性

Temperature Dependence of Electron Mobility in an Amorphous Film of a Dimesitylborylethynylantracene Derivative

都産技研¹, 東工大化生研², 東工大未来研³ ○三柴健太郎^{1,3}, 永田晃基¹, 田中裕也², 飯野裕明³

TIRI.¹, CLS. Tokyo Tech², FIRST. Tokyo Tech³ ○Kentaro Mishiba^{1,3}, Kohki Nagata¹,

Yuya Tanaka², Hiroaki Iino³

E-mail: mishiba.kentaro@iri-tokyo.jp

電子欠乏な3配位ホウ素原子を π 共役系に含む有機ホウ素化合物は高い電子受容性を示す。そのため、この性質を活かした電子輸送材料への応用が期待されている。その中で当グループでは独自の有機ホウ素化合物”ジメシチルボリルエチニルアントラセン誘導体”に注目し、材料応用に取り組んできた。¹⁾ 特に、アントラセン骨格 10 位にフェニル基(Ph)を導入した誘導体 **1A10Ph** は、その非晶質膜においてアモルファス系材料としてトップクラスの電子移動度 $\mu(E=0) \sim 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を大気雰囲気下で示すことが示されている。²⁾ 本研究では、**1A10Ph** について電子移動度の温度依存性をタイムオブフライト(TOF)法により評価し、当該材料の示す高電子移動度の起源を理論的に解析しようと試みた。

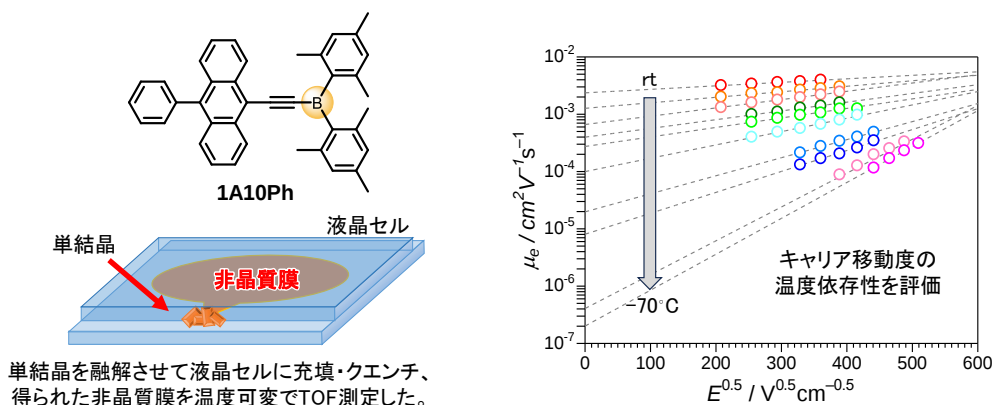


Figure 1. ジメシチルボリルエチニルアントラセン誘導体**1A10Ph**の電子移動度-温度依存性評価の概要

1A10Ph の非晶質膜はグローブボックス中で単結晶を加熱・融解させたものをサンドイッチ型セル構造(厚さ : $\sim 4.5 \mu\text{m}$, 電極 : ITO)に毛細管現象で注入し、急冷させることで調製した。急冷後の非晶質膜は真空雰囲気下、クライオスタットで室温から -70°C まで温度を変化させ、窒素パルスレーザー(337 nm)を励起光源とした TOF 評価装置で各温度における電子の走行時間を見積もった。測定した電子走行時間は低温域になるほど長くなり、強い温度依存性を示した。当日の発表では電子移動度の温度依存性をディソオーダーモデルで解析した結果について議論する。

【謝辞】 本研究は JSPS 科研費 JP22K05074 の助成を受けたものである。

【参考】1) K. Mishiba, et al., *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 5432. 2) 三柴健太郎, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-1BB-17

原子スイッチナノ粒子ネットワークの電氣的機能モデリング

Modelling electrical functions of atomic switch nanoparticle network

宇佐美 雄生^{1,2}、Dang Thien Tan¹、田中 啓文^{1,2} (1.九工大 生命体工、2.九工大 Neumorph センター)

Yuki Usami^{1,2}, Dang Thien Tan¹, Hirofumi Tanaka^{1,2} (1. Kyushu Inst. Tech. LSSE, 2. Kyushu Inst. Tech. Neumorph Center)

E-mail: usami@brain.kyutech.ac.jp

[序] 近年、脳機能の動作原理をナノ材料ランダムネットワークの電荷移動を用いて模倣し、効率的な演算処理を行うシステムが注目されている。種々の材料を用いて非線形電気特性を発現させることで演算機能を発揮することが明らかになってきた一方で[1]、ランダムネットワーク構造の演算機能への寄与は自明ではない。近年、原子スイッチナノワイヤネットワーク系において、グラフ表現を用いてランダムネットをモデル化し、実際の材料と同様のパルス電圧応答が得られた[2]。本研究では、ランダムネットの演算機能のシミュレーションに向けた取り組みとして、これまで我々が実デバイスで検討してきた原子スイッチナノ粒子ネットワーク系にグラフ表現を適用し、パルス電圧応答性やランダムネットの経路依存性、ナノワイヤ系との差異について検討したので報告する。

[実験] ナノ粒子ネットワークのグラフ表現およびパルス電圧印加のシミュレーションは、既報のナノワイヤのグラフ表現を参考に Python を用いて行った。グラフ表現におけるノードをナノ粒子、エッジを接触ナノ粒子間の電位差で生じる架橋フィラメントとし、ナノ粒子ネットワークの接続状態をモデル化した。ナノ粒子のサイズは材料評価で得られた数値(直径 $38 \pm 16 \text{ nm}$ の円)を用い、 $1 \mu\text{m}$ 四方の空間にランダムに分散させネットワークを表現した。電圧印加のシミュレーションに関しては、特定のナノ粒子にソースおよびグラウンド電極を接続し、パルス電圧を印加して電位差を発生させ、時間発展によるナノ粒子間のコンダクタンス変化[3]を捉えることでパルス電圧の過渡応答をシミュレーションした。

[結果と考察] 図1に1500個のナノ粒子を分散させたネットワークのグラフ表現を示す。赤丸がナノ粒子、青線が架橋フィラメントを有するナノ粒子間を結合している。ほぼ全てのナノ粒子が電氣的に接続されており、クラスタ化していることがわかる。距離約 $1 \mu\text{m}$ のナノ粒子間に10Vのパルス電圧を印加した際のコンダクタンス変化を図2に示す。パルス時間を長くすることでコンダクタンス変化が増大し、ランダムネットの電氣的経路が強化された。距離がほぼ同等の異なるナノ粒子間に電極を接続したところ、異なる過渡応答、コンダクタンス変化が得られ、ランダムネットの経路に依存して電氣的な応答性が変化することを示した。ナノワイヤ系とナノ粒子系のネットワークの接続性を比較したところ、ナノ粒子系ではより少ない数でネットワーク全体がクラスタ化され、一粒子当たりの他の粒子との接続数も多いことから、ナノ粒子系の方がより複雑なネットワークを構築することが明らかになった。講演では実デバイスの応答性と比較し、本モデリングの有用性について議論する。Refs: [1] Y. Usami et al., *Adv. Mater.* **33**, 2102688 (2021). [2] G. Milano et al., *Neural Netw.* **150**, 137 (2022). [3] E. Miranda et al., *IEEE Trans. Nanotechnol.* **19**, 609 (2020).

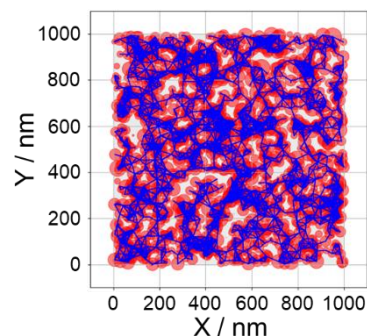


Figure 1 Graph representation of nanoparticle network.

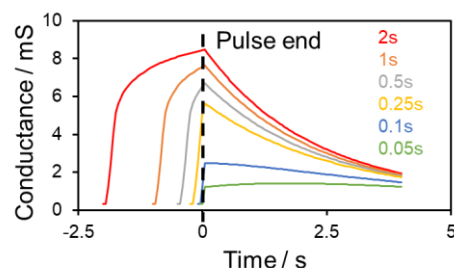


Figure 2 Conductance-time plot with different pulse width of graph-represented nanoparticle network.

P3HT 及び P3HT 複合体ネットワークの電気特性

Electrical properties of P3HT and P3HT composite networks

阪大院理¹, [○](M2) 樋口 歩高¹, 三坂朝基¹, 大山 浩¹, 松本 卓也¹

Osaka Univ.¹, Hodaka Higuchi, Tomoki Misaka, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹

E-mail: higuchih23@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序論】ニューラルネットワークの一種であるリザバーコンピューティング(RC)は、リザバー層で行われる演算を物理現象に置換することができ、物質の乱雑さを活かすことが可能である[1]。このような系は物理リザバーと呼ばれ、RC 計算のためにはリザバー層に多様な非線形応答が必要となる。ドナー型高分子であるポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(P3HT)(Fig.1)とアクセプター型分子であるフェニル C61 酪酸メチルエステル(PCBM)(Fig.2)の組み合わせは、有機薄膜太陽電池に利用されている。P3HT と PCBM のドメインが不均一に存在するため、混合比やアニール処理時間、ドーピングなどの条件によって電気伝導度が変わることが知られている[2][3]。我々はこのような多彩な電気特性変化を利用して物理リザバーへの展開が可能であると考えた。本研究では P3HT 複合体を用いて多様な非線形電気特性を得ることを目的とし、P3HT 複合体膜の電気伝導測定と RC デバイスへの展開を検討した。

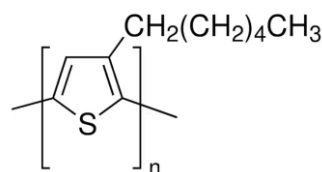


Fig.1 Molecular structure of P3HT

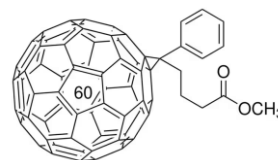


Fig.2 Molecular structure of PCBM

【実験】混合溶液(重量比 P3HT/PCBM=1:1)10μL を滴下し、スピコート法(2000rpm, 60s)により成膜した。その上から、幅 30μm の金電極(Fig.3)を蒸着した。10⁻⁴ Pa の高真空環境下かつ遮光条件下で、1 入力端子-1 出力端子の構成で、電気伝導測定を行った。

【結果と考察】I-V 測定の結果を Fig.4 に示す。電極の組み合わせを変えることで Fig.4(a)(b)に示す多様な非線形電気特性が得られた。これは混合膜内の P3HT や PCBM、ドーパントの不均一性が原因であると考えられる。このような多様な電気特性は物理リザバーへ有用である。

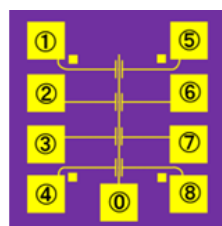


Fig.3 8+1 electrode

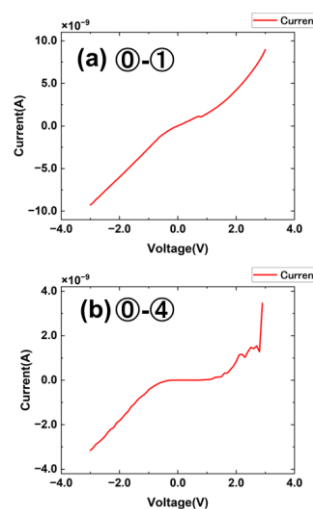


Fig.4 I-V curve of P3HT-PCBM blend film

本発表では、成膜条件を変えた時の電気特性についても議論する。

【参考文献】 [1] G. Tanaka et al., Neural Networks, 115, 100 (2019).

[2] A.M. Al-Harhi, et al., Opt. Mater., 124 (2022), 112009

[3] L. jhamba et al., Opt Quantum Electron, (2020), 52:403

PEDOT/PSS ナノグレインネットワークの電気特性

Electrical properties of PEDOT/PSS nano-grain network

阪大院理¹ [○](M2)西村 優汰¹, 大山 浩¹, 松本 卓也¹

Osaka Univ.¹, [○]Yuta Nishimura¹, Hiroshi Ohoyama¹, Takuya Matsumoto¹

E-mail: nishimuray22@chem.sci.osaka-u.ac.jp

【序】 近年、材料の乱雑さを活かしたニューロモルフィックネットワーク型デバイスが注目されている。ニューロモルフィックデバイスを開発するためには、デバイス内に非線形応答性が必要である。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)は絶縁性の PSS に導電性の PEDOT のコアが覆われたようなグレイン構造を形成することが知られており、ニューラルネットワーク型の構造を本質的に有していると期待できる。我々はこれまでにナノギャップ電極上に PEDOT/PSS 薄膜を形成することで非線形応答を得ることに成功している[1]。しかし、非線形性が弱く、電流量も小さいことから、情報処理への応用には不十分であった。本発表では、エチレングリコール (EG) の添加によるグレインサイズの増大を試みた[2]。PEDOT/PSS のグレインサイズを変化させることで、電子ホッピングの回数やグレイン内部の導電性を調整し、情報処理応用への最適化が可能であることを報告する。

【実験】 EB リソグラフィー法を用いて、多入力-多出力のナノギャップ電極の作成を行った。PEDOT/PSS に EG を加えることで PEDOT/PSS のグレインサイズを変化させた(Fig.1)。これらの PEDOT/PSS 水溶液を極少量($3 \times 10^{-5}\%$, 500 pL)電極ギャップパターン上に滴下・乾燥し成膜した。 10^{-5} Pa の真空下で、このデバイスの電気伝導特性を測定した。

【結果と考察】 作成したデバイスにおける 1 入力-1 出力の I-V 測定の結果を Fig.2 に示す。グレインサイズを変えることで、非線形応答を維持しながらより大きな電流値を持つ応答を得られた。これはグレインサイズが大きくなることで電子ホッピングの回数が減り、またグレイン内部の結晶性が向上したためであると考えられる。これらの出力を用いて、波形生成学習を試みたところ、Fig.3 に示したように EG 添加後において添加前より高い精度を得られた。現在 EG の添加量を調整することで幅広いグレインサイズにおける電気特性の測定を試みている。

【引用文献】 [1] 西村ら, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 19p-D903-15, (2023).

[2] T. Takano et al., *Macromolecules* **45**, 3859-3865 (2012).

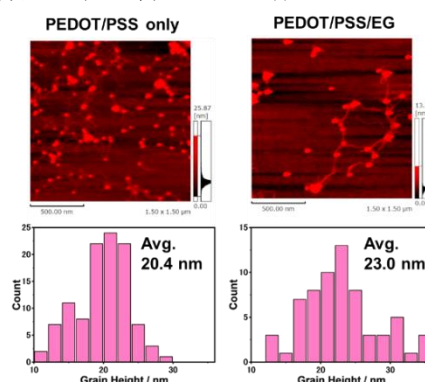


Fig.1 AFM image and grain heights of PEDOT/PSS and PEDOT/PSS/EG

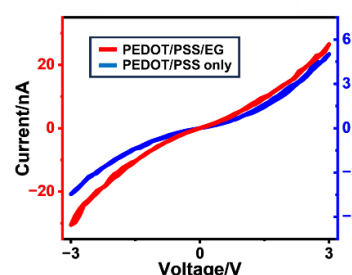


Fig.2 I-V curves of PEDOT/PSS and PEDOT/PSS/EG

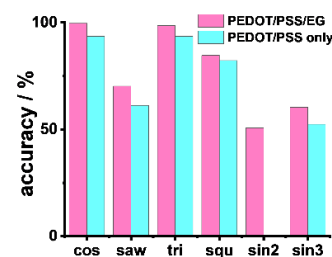


Fig.3 The accuracies of waveform generation task

金微粒子架橋による共鳴トンネル神経型デバイスの構築と特性 Construction and Characteristics of Resonant Tunneling Neuromorphic Devices by Cross-linking AuNP

阪大院理[○](M1) 若松慈久, 松尾将矢, 大山浩, 松本卓也

Osaka Univ. [○]Yoshihisa Wakamatsu, Masaya Matsuo, Hiroshi Ohyama, and Takuya Matsumoto

E-mail: wakamatsuy23@chem.osaka-u.ac.jp

ニューラルネットワークの一種であるリザーバーコンピューティング(RC)のうち、リザーバー層で行われる演算を物理現象に置換したものは物理リザーバーと呼ばれ、近年注目を集めている。リザーバー層には信号を非線形変換するノード間でのネットワーク構造が必要で、分子を用いたネットワーク構造を用いることで、分子の特性を生かした非線形特性の発現が期待されている。我々はこれまでに、6-アミノ-1-ヘキサンチオール(6-AHT)単分子膜を形成したナノギャップ金電極上に Ru 錯体分子 N719 の分子膜を積層させ、金微粒子(AuNP)で架橋した Au/6-AHT/N719/AuNP 接合の電気測定を行ってきた。この系では明確な閾値を有する非線形な I-V カーブ得られている[1,2]。

本研究ではこれまでの成果を拡張し、計 16 個の電極パッドを有する十字型のナノギャップネットワークアレイ (Fig 2.) 上に多数の Au/6-AHT/N719/AuNP 接合を形成して、分子ネットワークデバイスの構成を試みた。このようなデバイスの作製には、アレイ上に金微粒子を十分に分散させるため、インクジェットによる多数回の水溶液滴下が必要となるので、電極上の分子膜が破壊される懸念があった。

エタノール中で電極上に 6-AHT と N719 の 2 層膜を形成した後、粒径 150 nm、クエン酸被膜 AuNP の水分散液をインクジェット装置で滴下し、水でリンスして Au/6-AHT/N719/AuNP 接合を作成した。この接合の Ru 錯体分子の安定性を調べるために行った X 線光電子分光測定(XPS)の結果を Fig 1 に示す。AuNP 水分散液滴下と水によるリンスによって分子膜が壊れないことが分かった。このデバイスは電極ごとに多様な非線形 I-V 特性を示し、物理リザーバー計算に有効であることが分かった。

[1] S. Nishijima et al., *Nanotechnology*, **29** 245205 (2018).

[2] Y. Otsuka et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (2019) DOI:10.1021/acsami.9b05569

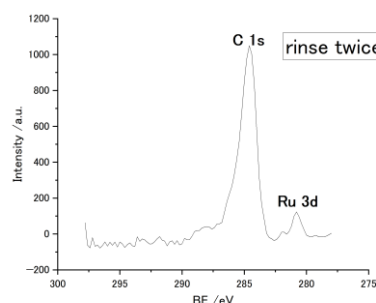


Fig 1. 水リンス後の XPS スペクトル

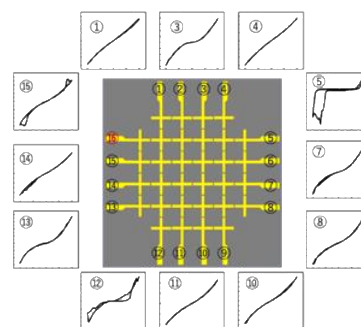


Fig 2. 十字型電極と多様な非線形 I-V 特性

Enhancing Computational Efficiency and Functionality in oriented RR-P3HT thin films

Moulika Desu^{1,2}, Yuki Usami^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2}

1 Graduate School of Life Science and Systems Engineering, Kyushu Institute of Technology
2-4 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, 808-0196, Japan

2 Research Center for Neuromorphic AI Hardware, Kyushu Institute of Technology
2-4 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, 808-0196, Japan

Introduction: The growing interest in organic memory devices stems from their simple processing, mechanical flexibility, tunable properties through structural engineering, and cost-effective deposition techniques for the active semiconducting layer. Enhancing the performance of conjugated polymers (CPs) in these devices requires meticulous control over molecular orientation in thin films. We employed the Floating Film Transfer Method (FTM) to achieve this. FTM enables multi-layer casting of solution-processed polymer thin films without compromising the substrate's existing layers. Specifically, we used regio-regular poly(3-hexylthiophene) (RR-P3HT) to fabricate oriented thin films by FTM for its fast-switching behavior and non-volatility, making it ideal for memory devices.

Results and discussion: Figure 1(a) illustrates absorption spectra of oriented thin films generated via FTM, where polymer orientation, influenced by concentration, liquid substrate viscosity, and temperature, reached optimal conditions at 3% (W/V) polymer solution, EG:GL ratio of 3:1, and 55°C, resulting in a highest dichroic ratio (Absorption ratio ($A_{\parallel}/A_{\perp}$)) of 4.6. Out-of-plane and in-plane XRD analyses in Fig 1(b) reveal high crystallinity in FTM-processed 40-layer thin films.[1].it is evident that even upon 40 layer (multi layered) it is maintained edge-on orientation without hindering the underlying layer. To know how the multi layered device facilitates reservoir computing,

we performed waveform production using linear regression as a benchmark task to validate our device's capabilities. The experiments were conducted with a constant 8Vpp input voltage in parallel and perpendicular electrical output configurations for single and multi-layered devices. Fig 1 (c) and (d) represent the waveform generation results of single and multi-layered devices, indicating accuracy in the parallel and perpendicular configuration. From the results, we can say that the parallel configuration of multi-layered devices showed better performance than perpendicular configuration of multi-layered devices and single-layered devices. This performance difference can be attributed to the enhanced planar charge transport, which includes both in-plane and out-of-plane charge movement in a parallel configuration without disrupting the properties of the underlying layer. This ensures that subsequent thin films do not hinder the characteristics of the underlying films, highlighting their potential for advanced computing systems.

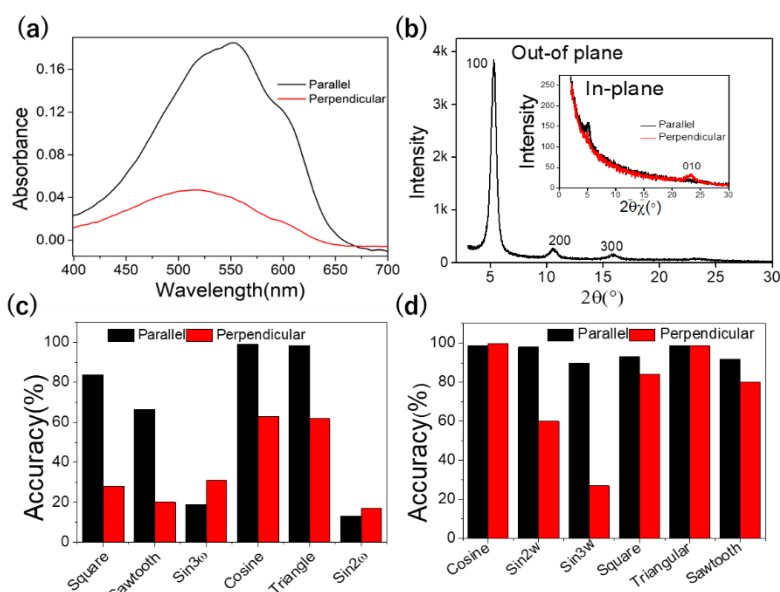


Fig 1(a): Polarized absorption spectra **(b)** Out-of-plane and In-plane XRD (inset) for 40 layers FTM processed thin films. **(c)&(d)** Waveform generation task of single and multi-layered devices in parallel and perpendicular configuration respectively.

This performance difference can be attributed to the enhanced planar charge transport, which includes both in-plane and out-of-plane charge movement in a parallel configuration without disrupting the properties of the underlying layer. This ensures that subsequent thin films do not hinder the characteristics of the underlying films, highlighting their potential for advanced computing systems.

Ref:[1] A.S.M. Tripathi et.al. Org. Electron. 65 (2019) 1–7.

ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)を用いたリザバー演算素子の配向性と演算性能に関する研究

A Study of Reservoir Computing Performance by Orientation Dependence of Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) Thin Films

九工大生命体工¹, 九工大 Neumorph センター²中岡 佑輔¹, Moulika Desu¹, 宇佐美 雄生^{1,2}, 田中 啓文^{1,2}

LSSE, Kyushu Inst. Tech.¹, Neumorph Center, Kyushu Inst. Tech.²

[○]Yusuke Nakaoka¹, Moulika Desu¹, Yuki Usami^{1,2}, Hirofumi Tanaka^{1,2}

E-mail: tanaka@brain.kyutech.jp

【緒言】リザバー演算は再帰型ニューラルネットワーク (RNN) モデルの軽量版であり、中間層を非線形ノードのランダムネットワークに置き換えることで、中間層の重みが固定できるため低消費電力なモデルとして知られている[1]。この中間層を、非線形特性を有する材料に置換し作製した素子をマテリアルリザバー素子と呼び、本研究ではマテリアルリザバー素子のリザバー部分にポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル) (P3HT) を用いた。P3HT は光応答性材料であり、配向性により応答特性が異なる。本稿では、マテリアルリザバー素子としての配向性および光照射と演算性能の関係を調べた。

【結果と考察】P3HT の薄膜作製には浮遊薄膜転写法 (FTM) およびスピンコート法を用いた[2]。XRD 分析結果 (図1) からスピンコート膜と FTM 膜の両方に基板に対して (100) のピークが観測された。さらに、FTM 膜では (200) および (300) のピークも得られた。これは、FTM 膜が基板に対してほぼ垂直に配向するエッジオン配向であることを示す。図2に非線形時系列予測タスクである NARMA2 タスクの結果を示す。ここでは、正規化平均二乗誤差 (NMSE) を用いて評価した。この結果から、FTM 膜の方がスピンコート膜より予測精度が高く、さらに光照射により精度が向上した。以上の結果、FTM で作製された P3HT 膜はマテリアルリザバー素子として有用であり、光照射による性能向上が期待できる。

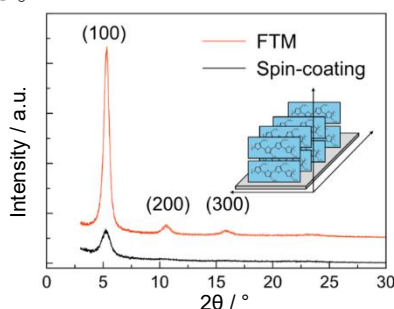


図1 FTM膜とスピンコート膜の out-of-plane XRD 測定結果

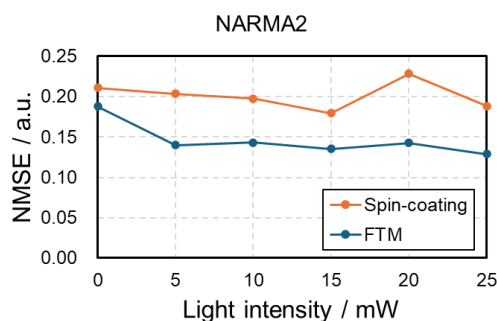


図2 FTM膜とスピンコート膜の NARMA タスク結果

[参考文献]

- [1] H. Jaeger, GMD Tech. Rep. 148, 13 (2001).
- [2] A. S. M. Tripathi et al., Appl. Phys. Lett. 112, 123301 (2018).

Nonlinear Electrical Conduction in Au Adsorbed PCBM for Neuromorphic Physical Computing

Osaka Univ.¹, ○ (D) Dong Han¹, Takashi Yamada¹, Tomoki Misaka¹, Hiroshi Ohoyama¹,
Takuya Matsumoto¹

Email: hand21@chem.sci.osaka-u.ac.jp

Recently, Artificial Neural Network that mimics the function of the human brain is becoming popular. Nonlinear classification has been demonstrated by using a system with a diluted doping in silicon.^[1] The nonlinearity of hopping conduction through a network of inhomogeneous in-gap states generated by boron doping is clarified. However, the nonlinear properties emerged only at low temperatures, and these devices are desired to work at room temperature for future applications. An organic molecular system with an appropriate dopant must become one of the possible candidates as a nonlinear network system working at room temperature. Here, we propose a PCBM ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester) /Au molecule system as a such system.

As shown in Fig.1, it was found that the nonlinear I-V characteristic was occurred at room temperature in the PCBM /Au molecule system by using nano size gap electrode. It is a promising property for the next step application for Neuromorphic physical Computing. Thus, we made comparison about nonlinear I-V characteristic in two different structures of PCBM due to different conductivity property, in order to find the suitable condition. Because the relevant high current and nonlinearity are necessary for the application of the molecule device.

Then, as shown in the Fig.2, the V-t measurement was finished for Waveform generation task. It could be found that, the output current showed nonlinearity. In the meantime, the phase shift was occurred in the V-t curves, which means that the device has the potential ability for the next stage application of neuromorphic physical computing.

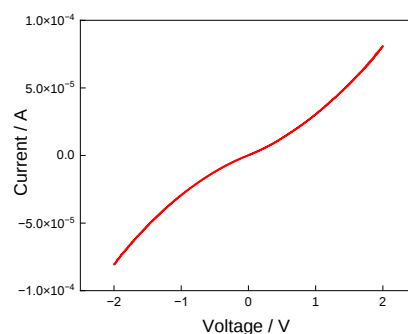


Fig.1. The nonlinear I-V characteristic

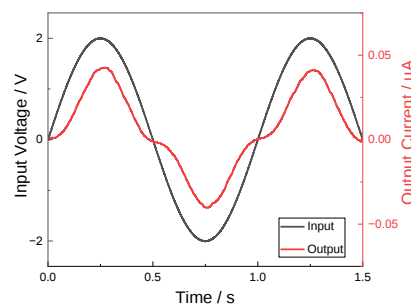


Fig.2. The V-t measurement result

[1] T. Chen, et al., Nature **577**, 341 (2020).

Two-dimensional chiral recognition of thiaheterohelicene derivatives using molecular dynamics simulation.

Grad. School of Eng. Osaka Univ.¹, Faculty of Phys. and Appl. Inform. Univ. of Lodz², Eng. Faculty
of Systems Eng. Wakayama Univ.³, °Changqing Ye¹, Takuma Hattori¹, Yuji Hamamoto¹, Pawel
Krukowski², Akira Saito¹, Hideji Osuga³, Yoshitada Morikawa¹, Yuji Kuwahara¹
E-mail: yechangqing@ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp

Chirality is one of the prevalent properties in nature. Helicene is one of the ideal model systems to study chiral recognition mechanism because of its simple helical structure, and has been extensively investigated using scanning tunneling microscopy (STM) with molecular resolution^[1]. In general, racemic and enantiopure molecules tend to form different ordered structures on surface. For instance, racemic carbo[7]helicene molecules form heterochiral zig-zagged chains, while the enantiopure ones form triplet patterns on the Ag(111) surface^[2]. Interestingly, we observed both racemic and (*M*)-type 2,13-bis(hydroxymethyl)-[7]thiaheterohelicene ([7]TH-diol, fig.1) to form similar self-assembled zig-zagged chains on the Au(111) surface using STM^[3]. However, determining the orientation of molecules in the chains, as well as the growth process through experimental studies are still open in debate. Thus far, we have evaluated the interactions among [7]thiaheterohelicene ([7]TH) using molecular dynamics (MD) simulation, and elucidated the growth process of its self-assembled structures^[4]. In this study, in order to clarify the origin of the similar chain structures, we investigated the aggregation behaviors of [7]TH-diol on the graphene substrate using MD simulation.

First, we analysed the adsorption geometry of [7]TH-diol. It was found that a [7]TH-diol molecule was adsorbed with its terminal rings lying parallel to the surface plane, which was similar to that of [7]TH. Our simulations with two different enantiomers and two (*M*)-type enantiomers showed similar results, that is, both of the enantiomers had face-to-face arrangements. The homochiral dimers became more stable than the heterochiral dimers, owing to the hydrogen bonding between hydroxymethyl groups of the two molecules. As the number of molecules increased, these dimers acted as elementary units and formed into long chains that consistent with the zig-zagged chains observed in STM images. For the racemic molecular arrangements, different enantiomers alternated to form zig-zagged chains caused by the steric effect of their helical skeletons. For enantiopure ones, in contrast, the (*M*)-type [7]TH-diol formed chains with hydrogen bonding between neighboring hydroxymethyl groups of the molecules.

[Reference]

- [1] P. Krukowski, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 2022, **589**, 152860.
- [2] J. Seibel, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 29135–29141.
- [3] S. Chaunchaiyakul, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2015, **119**, 21434–21442.
- [4] C. Ye, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 2023, **127**, 43, 21305–21312.

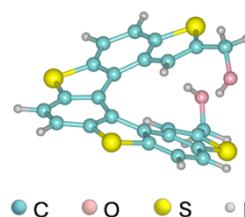


Fig.1 Structure of (*M*)-type [7]TH-diol.

位相分離ケルビンプローブ法による液体の分極特性の評価

Phase-separating Kelvin Probe to Evaluate Polarization Properties of Liquids

千葉大融合¹, 先進², MCRC³, ○(M1)地引 遥人¹, 鈴木 斗¹, 大原 正裕¹, 石井 久夫^{1,2,3}

GSSE¹, CFS², MCRC, °Haruto Jibiki¹, Masato Suzuki¹, Masahiro Ohara¹, Hisao Ishii^{1,2,3}

E-mail: jibikihrt@chiba-u.jp

【序論】ケルビンプローブ(KP)法は、真空中や大気中の固体の仕事関数測定法として広く用いられており、試料基板に対向させた参照電極を振動させることで電界強度を変調させ、流れる変位電流から接触電位差を求める手法である。我々は、この KP 法を液体中に適用し、後述の方法で誘電率を測定することで液体内部のエネルギーダイアグラムを評価する手法を以前の講演会で提案した[1]。KP 法による誘電率測定は、インピーダンス分光(IS)などの他の電気測定と異なり電極電位を変調しないため、界面の電気二重層(EDL)に干渉せず、バルク領域の電界変化を反映する。よって KP 法で求めた誘電率を他の手法と比較することで液体内部のエネルギーダイアグラムを評価していた。しかし、以前の KP 測定系では電気二重層(EDL)の充放電や電気化学反応など変位電流以外の成分も信号電流として検出していた。本報告では、KP 測定における信号電流を電極振動の位相で分離する位相分離KP測定を行い、変位電流成分を抽出して液体の誘電率を得ることで、液体内部のエネルギーダイアグラム評価について再議論する。

【実験】KP 法において、電界強度を E 、対向した電極面積を A 、電極振動の角周波数を ω とすると、検出される電流 I_{KP} は、

$$I_{KP}(t) = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t} A = I_{KP} e^{j\omega t}$$

となる。ここで、液体で満たした試料セルと空

の試料セルの電流比から原理的には液体の比誘電率が得られるはずである。ここで、液体中の KP 測定では変位電流以外の成分も含み、位相ずれを起こしていることを考えて、位相分離 KP 法測定系を構築し、無極性液体 octane と極性液体の octanol の誘電率を測定した。

【結果】octane の誘電率は KP 測定値(1.85)と IS 測定値(1.83)がほとんど一致した。一方で octanol では KP 測定値(1.63)は IS 測定値(9.1)より明らかに小さい値だった。これは octanol における KP 測定では、双極子モーメントや不純物イオンによって形成された EDL によって遮蔽されたバルク領域の電界を反映しているからだと考えられる。KP 測定値と IS 測定値の比がバルク領域と全体の電位ドロップの比に等しいとして液体内部のエネルギーダイアグラムを評価すると、EDL を形成するような極性液体 octane にも、バルク領域に小さくない電位ドロップが生まれることが分かった。

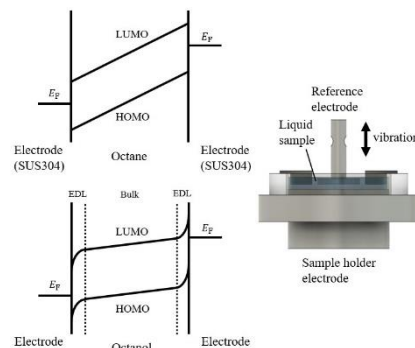


Fig.1 エネルギーダイアグラムと測定系

[1]石井 他, 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会, オンライン開催, 10p-Z25-7(2020)

高真空ケルビンプローブと熱平衡モデルシミュレーション を用いた PTCDA のギャップ内準位測定 Gap states of PTCDA measured using high vacuum Kelvin probe and thermal equilibrium simulation

千葉大院工¹, 千葉大 MCRC², °(M2)古川侑生¹, 吉田弘幸^{1,2}
Chiba Univ.^{1,2}, °Yuki Furukawa¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2}
E-mail: yuki.furukawa@chiba-u.jp

有機半導体/金属の界面電子準位接続は、デバイスの電荷注入・収集効率を決定することから、重要な研究テーマである。この界面電子準位を決定づけるフェルミ準位の位置やバンドの曲がりなどは、有機半導体のギャップ内準位によって決まる¹。このようなことから、我々は電子輸送性(n型)有機半導体の代表である PTCDA と仕事関数(WF)が1~6 eV と異なる導電性基板上について、PTCDA の膜厚に対する WF をケルビンプローブ法(KP)で精密測定してきた²。本研究では、WF が小さい Cs₂CO₃ の測定を加え、熱平衡モデルに基づくシミュレーション¹によりギャップ内準位の状態密度(DOS)を考察した³。

PTCDA は真空蒸着し、大気にさらさずに KP 測定した。WF の測定精度は 0.01 eV と見積もった。蒸着直後は WF の時間変化が見られたため1~3日放置し安定するのを待った。試料を光照射または大気暴露しても変化がないことから、熱平衡が達成されていると判断した。シミュレーションは、文献3の方法に基づき DOS をガウス関数で近似し、HOMO と LUMO のピーク位置、ガウス関数の幅、フェルミ準位が実験結果と合うよう最適化した。

測定した WF の膜厚依存を Fig.1 に示す。PTCDA の膜厚の増加に伴い、20 nm まではバンドの曲がりを反映して大きく WF が変化した。Cs₂CO₃、Al、Ag、MoO₃ のどれでも最終的には 4.15~4.55 eV とほぼ一定値になった。Fig.1 の実線に示すように、シミュレーションによる WF の膜厚依存は実験結果をよく再現した。パラメータは、全ての基板において HOMO に関係なく、LUMO にのみに依存した。また、フェルミ準位は 4.2~4.5 eV であり、低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)で測定された LUMO 準位 4.11 eV⁴に近い。PTCDA はドーピングしていないにもかかわらず n 型半導体的挙動を示す。シミュレーションから得られた LUMO の DOS を Fig.2 に示す。矢印はシミュレーションから得られた PTCDA のフェルミ準位と実験による LUMO、HOMO のエネルギーを示す。Al 以外で長く裾を引く DOS が確認された。Fig.2 の点線は LEIPS スペクトルを示した。今回決定した DOS は、LEIPS スペクトルでノイズに埋もれたギャップ内準位を明らかにするものである。

謝辞: シミュレーションプログラムは、理化学研究所の中野恭兵博士、千葉大学の大原正裕博士に提供していただきました。

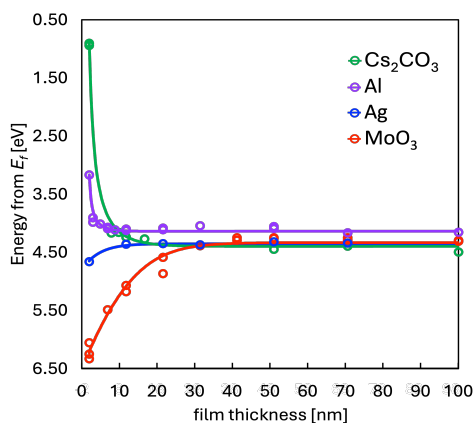


Fig.1. Thickness dependent work function of PTCDA on various substrates. Experimental (circles) and simulated (solid line) results.

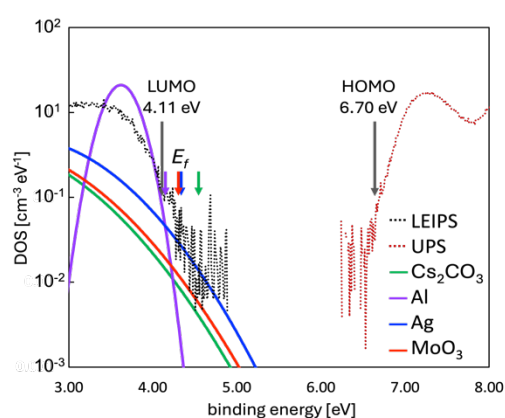


Fig.2. Simulated DOS of PTCDA on four different substrates. Dotted line shows LEIPS and UPS spectrums of PTCDA.

¹ M. Oehzelt, et al. Nat. Commun. **5**, 4174 (2014). ² 古川侑生 他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 25p-1BC-2(2024). ³ I. Lange, et al. Phys. Rev. Lett. **106**, 216402 (2011). ⁴ H. Yoshida. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **116**, 204 (2015).

カルバゾール dendrimer 蒸着膜の自発的配向分極

Spontaneous orientation polarization of vacuum deposited carbazole dendrimer films

九大先導研¹, 九大 OPERA², 中尾晃平¹, 角町 駿太², 久村絵理¹, 中野谷一², 安達千波矢²,
 °アルブレヒト建¹

IMCE, Kyushu Univ.¹, OPERA, Kyushu Univ.², °Kohei Nakao¹, Shunta Kakumachi², Eri Hisamura²,
 Hajime Nakanotani², Chihaya Adachi², and Ken Albrecht¹

E-mail: albrecht@cm.kyushu-u.ac.jp

有機半導体材料を蒸着した際に分子の双極子モーメント(PDM)が一部配向して膜厚に比例した表面電位が生じる現象が自発的配向分極(SOP)として知られている。SOPの結果として生じる巨大な表面電位(GSP)は有機ELなどのエレクトロニクスデバイス中でも特性に影響を与えていることが議論されており、振動発電素子などに使用可能なエレクトレット材料としても注目されている。SOPを示す分子の設計方法や配向度の制御方法については明らかでない部分も多いが、分子形状、PDMの大きさ、ガラス転移点といったパラメータに加えて、フッ素やホスフィンオキシドのような官能基を有する場合に配向制御が可能であるという報告がある。本研究では樹状に双極子モーメントを持つモノマーを配列できるため、PDMが比較的大きくガラス転移点も高いカルバゾール dendrimer に着目した。カルバゾール dendrimer にフッ素系置換基を導入して蒸着することで SOP に与える影響を調査したので報告する。

G2 及び G3 のカルバゾール dendrimer に対して、内層に CF₃ 基を導入した分子と外層末端をフッ素化した分子を合成し、比較のために無置換の dendrimer も合成した(Fig. 1)。PDM を DFT 計算によって求めたところ全ての分子が最内層の N-Ph 結合と同じ向きに内層に向かって大きな PDM を持ち、外層をフッ素化した FG3Ph では 14.2 D に達した。それぞれを 0.5 Å/s の蒸着速度で ITO 基板上に蒸着し各膜厚での表面電位を測定した(Fig. 2)。全体として dendrimer の世代が大きいくほど正の方向に大きな GSP スロープを示し、G3PhCF₃ で最も大きな 103.6 mV/nm となった。CF₃ 基が真空側に配向したと考えられる。一方で FG3Ph は 74.5 mV/nm と大きな値が得られたものの正の値であった。フッ素置換基が真空側に配向したと考えると逆の極性を与えるはずであり、説明が困難である。分子形状から dendrimer の外層を基板方向に向けた方が多点での相互作用が起きやすいといった効果があるものと推測される。PDM やフッ素置換基の位置(有無)だけでなく分子形状が SOP の発現と極性に重要な役割を持っていると考えられる。

謝辞:この研究は、JKA 研究補助事業(オートレース)の補助を受けて実施しました。

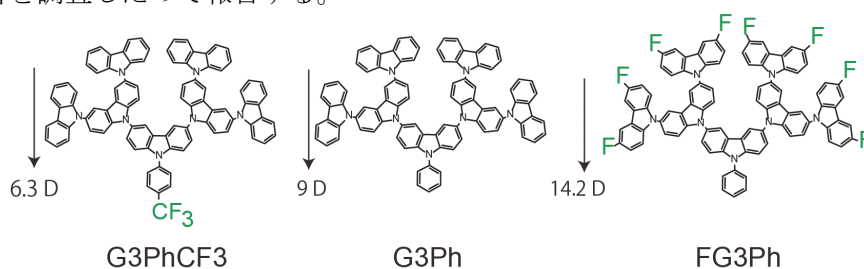


Fig. 1 Chemical structures and permanent dipole moment of studied carbazole dendrimers.

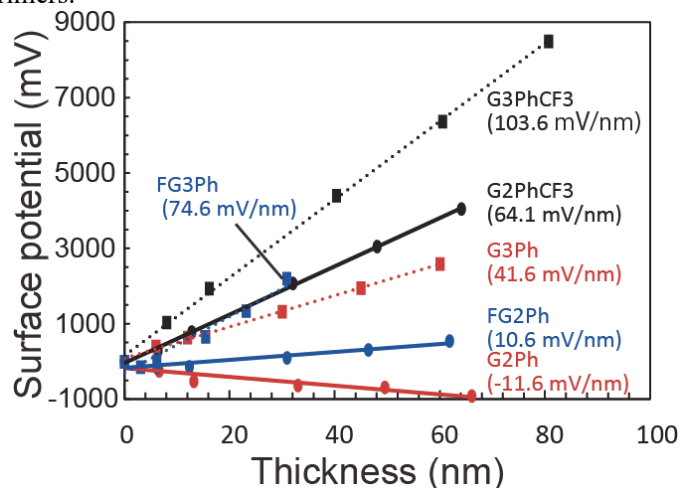


Fig. 2 Thickness dependence of surface potential for carbazole dendrimers.

この研究は、JKA 研究補助事業(オートレース)の補助を受けて実施しました。

エチレングリコール添加した poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate)
(PEDOT:PSS)の電気的特性

Electrical properties of ethylene glycol treated PEDOT:PSS

早大院・先進理工¹, ENEOS 株式会社², [○]下川 大地¹, 古川 行夫¹, 朝野 剛²

Waseda Univ.¹, ENEOS Co.² [○]Daichi Shimokawa¹, Yukio Furukawa¹, Tsuyoshi Asano²

E-mail: daichishimokawa@fuji.waseda.jp

【背景・目的】導電性高分子 PEDOT:PSS は研究や商業的な観点から最も成功した導電性高分子といえる。PEDOT:PSS の電気伝導率は室温で約 1 S/cm と小さいが、エチレングリコール(EG)などの極性溶媒の添加や硫酸処理により電気伝導率が上昇する。本研究では、電気伝導率 σ およびホール効果の温度依存性を測定し、EG 添加が PEDOT:PSS の電気的性質に与える影響を調べた。

【結果・考察】EG 添加した PEDOT:PSS の換算活性化エネルギー $W = d[\ln\sigma(T)]/d[\ln T]$ と T の log-log プロットを Fig. 1 に示す。傾きが負なので絶縁相であることが分かった[1]。PEDOT:PSS フィルムの σ は室温において 0.994 S/cm であったが、EG 添加を行うと 683 S/cm まで上昇した。 σ の温度依存性を Fig. 2 に示す。20~260 K の電気伝導率を、バンド伝導 $\sigma_B(T)$ とバリアブルレンジホッピング(VRH)伝導 $\sigma_{VRH}(T)$ の和 $\sigma(T) = \sigma_B(T) + \sigma_{VRH}(T) = 1/(aT + \rho_0) + \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/(d+1)}]$ (a : 温度係数, ρ_0 : 残留抵抗, T_0 : 特性温度, d : VRH 伝導の次元)に回帰させたところ、 $d=1$ でフィッティングされた。分割されたバンド伝導と VRH 伝導の温度依存性を Fig. 2 に示す。 σ_B は σ_{VRH} よりもかなり小さく、EG 添加を行うことでバンド伝導が生じたが、バンド伝導の寄与よりも VRH 伝導の向上が σ 上昇の主な原因であることが分かった。一方、硫酸処理による σ の向上は σ_B の増加が原因であり[2], 異なる結果となった。また、ホール効果からキャリアの符号は負であった。これまでの研究からキャリア符号は正であり、異常な結果が観測された。これはアモルファス状態が主である固体構造に起因する可能性が高い。

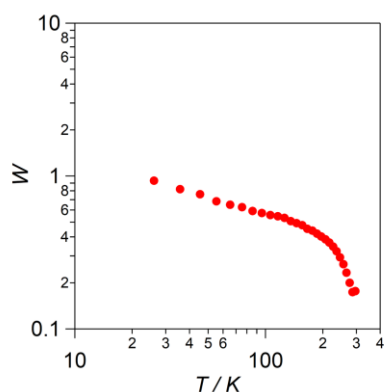


図 1. W as a function of T

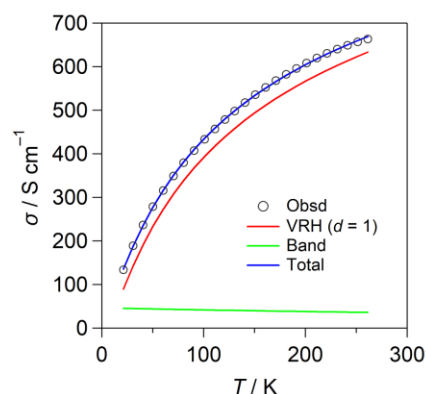


図 2. σ as a function of T

1. M. Ahlskog et al., J. Phys. Condens. Matter, 9 (1997) 4145.

2. 下川大地ら, 日本化学会第 103 春季年会, 2023 年 3 月.

ピラーアレイ型プラズモニックチップにおける蛍光増強の構造依存性

Structural dependency of fluorescence enhancement

in a plasmonic chip with pillar-array structure

関西学院大 院理工¹, 下坂 凌丘¹, 〇名和 靖矩¹, 田和 圭子¹

Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin Univ.¹

E-mail: ktawa@kwansei.ac.jp

プラズモニックチップは、ガラス基板上に波長サイズの周期構造を有し、その上を金属薄膜で覆ったチップ型デバイスである。格子結合型表面プラズモン共鳴 (Grating-Coupled Surface Plasmon Resonance, GC-SPR) によって生じる増強電場は、蛍光増強に利用できる。これまでの研究から、蛍光増強においてホールアレイ型の二次元周期構造に比べて、その反転構造であるピラーアレイ型の光学特性が優れていることが示されている。また FDTD シミュレーションにおいて、電場増強度が Duty 比に依存することを確認している。Duty 比は構造周期に対するピラー幅の割合で表される。そこで本研究では、ピラーアレイ型プラズモニックチップを作製し、Duty 比およびピラーの高さを変化させることにより、蛍光増強度の向上を目指す。

ピラーアレイ型構造はナノインプリント法により作製した。Duty 比とピラーの高さは UV-オゾン処理により樹脂表面を分解することで変化させ、RF スパッタ法により Ti、Ag、Ti、SiO₂を成膜した。チップの表面形状は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて評価した。また光学特性は、入射角と反射率の関係を示す SPR スペクトルと、入射角を共鳴角に固定した場合の検出角と蛍光強度の関係を示す表面プラズモン増強蛍光 (Surface Plasmon Field-enhanced Fluorescence, SPF) スペクトルを取得し、評価した。光源として波長 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いて、濃度 16.6 nM の Cy5-streptavidin を計測した。

図 1(a), (b)に取得したピラーアレイ型構造の AFM 像を示す。UV-オゾン処理により、プラズモニックチップの Duty 比は 0.68 から 0.59 に、ピラーの高さは 33 nm から 18 nm に減少した。また、Duty 比とピラーの高さが減少することで、SPR スペクトルにおける共鳴角および dip の深さと幅が変化し、それに伴い SPF スペクトルにおける発光ピーク幅が減少し、発光増強度が増加した。以上の結果から、Duty 比およびピラーの高さを制御することで、蛍光増強度 E_p を向上できることが示唆された(図 2)。

謝辞 光硬化性樹脂を提供いただいた東洋合成工業に感謝します。

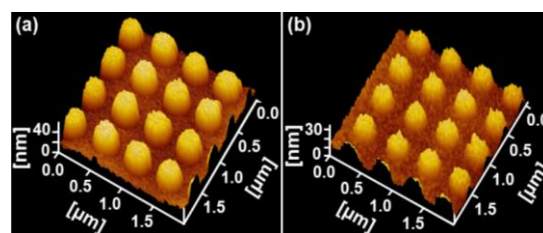


Figure 1. AFM images of the pillar-array plasmonic chip without (a) and with (b) UV-ozone treatment.

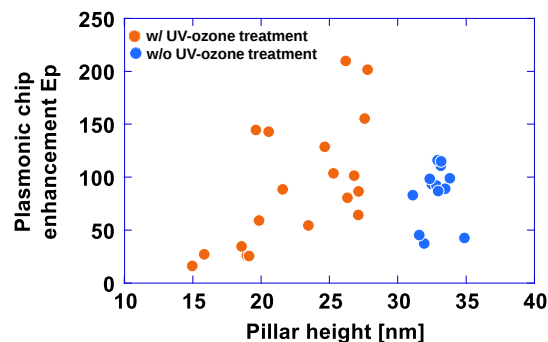


Figure 2. Relationship between plasmonic chip enhancement in fluorescence measurements and pillar height.

DNTT 薄膜相の結晶構造解析

Crystal Structure Analysis of the Thin-Film Phase of DNTT

京大化研 °塩谷 暢貴, 長谷川 健

Kyoto Univ., °Nobutaka Shioya, Takeshi Hasegawa

E-mail: nobutaka@env.kuicr.kyoto-u.ac.jp

低分子系の有機半導体材料は概して複数の異なる結晶構造（結晶多形）を有しており、この性質は分子性固体のポリモルフィズムと呼ばれる。特に、薄膜中では基板表面近傍でバルクとは異なる結晶構造（薄膜相）をとることができ、薄膜デバイスの電荷輸送特性と密接に関係している。したがって、有機半導体薄膜の結晶構造を解明することは、電荷輸送に関わる構造-物性相関を理解するために本質的に重要である。我々の研究グループはこれまでに、X 線回折の高分解測定によって、高性能半導体材料であるジナフトチエノチオフェン（DNTT）が”薄膜相”を有することを明らかにしている[1]。その一方で、薄膜相は分子層間隔のみによって特徴付けられており、その結晶構造は未解明であった。一般的に、薄膜試料の結晶構造は、二次元微小角入射 X 線回折（2D-GIXD）による実測の回折パターンに基づいて決定される[2-7]。しかし、DNTT の場合には、薄膜相が既知の単結晶構造（バルク相）と類似していることに加えて、純粋な薄膜相の回折パターンを得ることが難しいという問題もあったがために、これまで格子定数ですら決定できていなかった。本研究では、種々の製膜条件で DNTT の蒸着膜を作製し、得られた薄膜の回折パターンを 2D-GIXD 法により測定した。得られた薄膜の回折パターンを綿密に調べることによって、薄膜相に固有の回折ピークを同定することができた。これらの回折ピークの逆格子空間上での座標に基づいて、薄膜相の格子定数を決定した。

References:

- [1] Shioya, N.; et al. *Appl. Phys. Express* **2020**, 13 (9), 095505.
- [2] Hofer, S.; et al. *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125 (51), 28039–28047.
- [3] Salzmann, I.; et al. *Cryst. Growth Des.* **2011**, 11 (2), 600–606.
- [4] Krauss, T. N.; et al. *Langmuir* **2008**, 24 (22), 12742–12744.
- [5] Nabok, D.; et al. *Phys. Rev. B* **2007**, 76 (23), 235322.
- [6] Schiefer, S.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (34), 10316–10317.
- [7] Yoshida, H.; et al. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90 (18), 181930.

Probing Exciton Delocalization in n-Type Organic Semiconductor
Perylenetetracarboxylic Diimide Using Stark Spectroscopy
 Muroran Institute of Technology¹, °Md. Bulu Rahman¹, Toshifumi Iimori¹
 E-mail: 22096511@mmm.muroran-it.ac.jp

π -conjugated organic semiconductors (OSCs) have the advantage because of their appealing characteristics, including intrinsic flexibility, functional tunability and greater availability compared to other inorganic semiconductors. N,N'-Dioctyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (PTCDI-C₈) is regarded as the promising molecule in the fields of photovoltaics and sensors owing to their remarkable photostability, and high electron mobility which typically falls within the range from 0.6 to 2.2 cm²/Vs. In this study, the change in the absorption and fluorescence spectra of PTCDI-C₈ in the presence and absence of external electric fields was measured to investigate the delocalization of exciton.

PTCDI-C₈ was dispersed in polymethyl methacrylate (PMMA) matrix and samples with a layered structure of quartz/ITO/(PTCDI-C₈/PMMA)/Al were fabricated. The electric fields were applied to the PTCDI-C₈/PMMA film by using ITO and Al films as electrodes.

Fig. 1(a) shows absorption spectra of the PTCDI-C₈/PMMA. The molecule shows a broad absorption band with two well-resolved distinct peaks at approximately 524 and 490 nm, along with a shoulder peak at 460 nm. These peaks are attributed to the vibronic band of the S₁-S₀ π - π^* transition of the PTCDI-C₈ monomer. Fig. 1 (b) shows electroabsorption (EA) spectrum at a field strength of $F = 0.49$ MV/cm. The changes in dipole moment ($\Delta\mu$) and polarizability ($\Delta\bar{\alpha}$) between the ground state and excited state in the monomer of PTCDI-C₈ were evaluated as 1.97 D and 71 Å³, respectively. Excimer-like fluorescence band was observed in the fluorescence spectra. This excimer-like fluorescence band was ascribed to the aggregates such as the dimer of PTCDI-C₈. The change in the polarizability was larger for the excimer-like fluorescence band than that for the monomer fluorescence band. The observed greater polarizability of the excimer-like band indicates the delocalization of exciton through the coherent energy transfer mechanism.

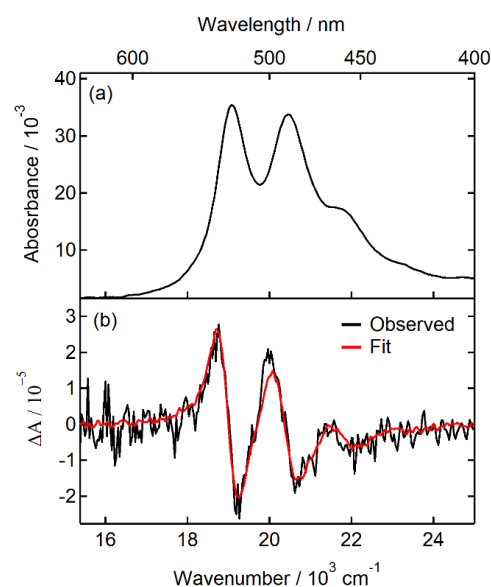


Fig. 1. (a) Absorption spectrum of PTCDI-C₈/PMMA. (b) The observed EA spectrum and the fitting curve.

テンダーX線吸収分光による高分子電解質膜の電子状態解析

Electronic structure analysis of polymer electrolyte membranes using tender

X-ray absorption spectroscopy



分子研¹, 高輝度光科学研究センター² ○(PC)倉橋 直也¹, 菅 大暉²

IMS¹, JASRI², °(PC)Naoya Kurahashi¹, Hiroki Suga²

E-mail: kurahashi@ims.ac.jp

典型的な高分子電解質膜 (PEM) であるナフィオンは末端に強酸基が存在し、ミクロ相分離と水和水によってプロトンチャンネルを形成することで高いプロトン伝導性を持つと考えられており、固体高分子形燃料電池などに利用されている。チャンネル内の水分子の運動性や電子状態については研究が進んでいるが、強酸基の電子状態や水和水との相互作用についての実験的研究は不足している。そこで本研究では、PEM の典型的な強酸基であるスルホン酸基 ($\text{R-SO}_3\text{H}$) の電子状態と含水率の関係を明らかにするために、測定雰囲気制御した硫黄の K-吸収端吸収分光測定 (S-XAS) を行った。

試料として市販のナフィオン懸濁液をアルミ基板に成膜したもの、市販のナフィオン膜をカーボンテープで貼り付けたものおよび、硫黄系参照試料を用意した。試料および基板を一定湿度の環境に 48 時間以上静置し、全体をカプトンフィルムで覆いガスケットで固定した。実験は SPring-8 BL27SU のテンダーX線吸収分光装置を用いて、部分蛍光収量法によって行った。

ナフィオンのようにフッ素を含む高分子材料は X 線によるダメージを受けることが知られているため、X 線照射時間を変化させて S-XAS 測定を行ったところ、わずか数秒間の照射でスペクトルが変化することが分かった (図)。このため、大面積の試料と大型の測定セルを作製し、測定中は常時試料を移動し続けることで、X 線ダメージを回避した。

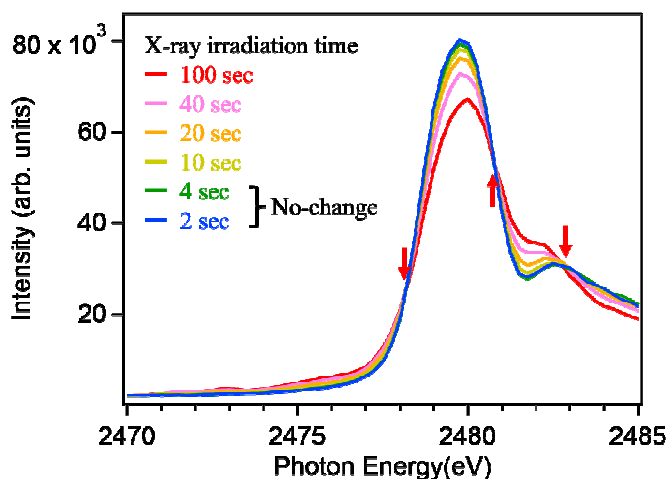


Fig. Results of sulfur X-ray absorption spectroscopy of Nafion membranes when the X-ray irradiation time is changed.

講演では X 線ダメージの評価・回避法の詳細と、S-XAS の含水率依存性の詳細について議論する。

Spiro-OMeTAD に対するイオン変調ラジカルドーピングによる仕事関数と電子準位の同時制御について

On the Simultaneous Control of Work Function and Energy Levels by Ion-Modulated Radical Doping for Spiro-OMeTAD

千葉大院工¹、リンショーピング大学²、千葉大 MCRC³

川島雅哉¹, Feng Wang², Feng Gao², Matz Fahlman², ○吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Linköpings Univ.²,

Masaya Kawashima¹, Feng Wang², Feng Gao², Matz Fahlman², ○Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: hyoshida@chiba-u.jp

ペロブスカイト太陽電池の代表的なホール収集層である Spiro-OMeTAD(以下 Spiro)は、ドーピングする必要があり、安定性に問題がある。イオン変調ラジカルドーピング(IMRD)法では、ドーパントに Spiro²⁺ TFSI₂、添加剤として tBMP⁺ TFSI(以下 Ionic Salt)を用いることで高い熱・湿度安定性を実現した[1]。さらに IMRD 法では、HOMO 準位と仕事関数を独立に制御できるが、その機構は明らかにされていない。そこで、本研究では、紫外光電子分光(UPS)法と低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)法[2]により観測した SUMO(半非占有分子軌道)-SOMO(半占有分子軌道)のエネルギー差から、分子上のクーロン反発エネルギーである Hubbard の U を実測した。

Spiro 溶液、Spiro に 14 mol%の Spiro²⁺ (TFSI)₂ 及び Ionic Salt の添加濃度が 0~50 mol%の IMRD-Spiro 溶液を用意し、スピスコート法により ITO ガラス基板上に製膜した。これらの試料について HeI 光源で UPS、検出波長 260 nm で LEIPS を測定した。

図 1a に Ionic Salt の濃度に対する IMRD-Spiro のエネルギー準位を示す。LUMO の値は Ionic Salt の濃度増加に伴って減少するが、HOMO の値はほとんど変化せずフェルミ準位の下 0.4 eV 付近にピン止めされている。SUMO は Ionic Salt の添加量が 20 mol%までは増加するが、以降は LUMO と似た挙動を示す。Ionic Salt 濃度が 12%以下では、SUMO ではなくドーパントである Spiro²⁺ (TFSI)₂ が観測されたと考え、20 mol%以降の SUMO-LUMO 差を使用して Ionic Salt 濃度が 12%以下の SUMO を予測した。一方、SOMO は HOMO と重なっていると仮定し、SUMO-SAMO エネルギー差から Hubbard U を求めたところ、図 1b のように、Ionic Salt の添加により Hubbard U が 0.6 eV も減少することを見出した。これが仕事関数を HOMO 準位とは独立に制御できる要因である。

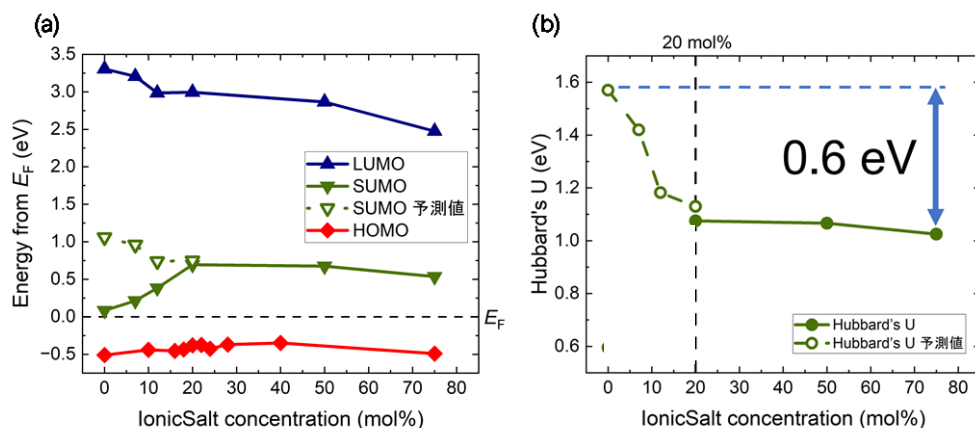


Fig. 1: Energy levels of (a) HOMO, LUMO, SUMO (b) Hubbard U , as a function of Ionic Salt concentration.

[1] T. Zhang, F. Wang, H. Yoshida, M. Fahlman, F. Gao, et al. *Science*, **377**, 495 (2022)

[2] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.*, **539-540**, 180 (2012)

角度分解低エネルギー逆光電子分光法によるグラファイト上の有機半導体薄膜の鏡像準位エネルギーバンド構造

Energy band structure of image potential states of organic semiconductor on graphite studied by angle-resolved low-energy inverse photoelectron spectroscopy

千葉大院工¹、千葉大 MCRC² ○(M1)大西智子¹、吉田弘幸^{1,2}

Chiba Univ.^{1,2}, ○Tomoko Onishi¹, Hiroyuki Yoshida^{1,2}

E-mail: 24wm2212@student.gs.chiba-u.jp

有機半導体は、軽量で柔軟性があるなどの特徴をもつ次世代半導体である。有機半導体デバイス性能は、有機半導体と導電性基板の界面での電子の挙動に依存する。鏡像準位は、導電性基板付近の電子が誘起する鏡像電荷の引力ポテンシャルによって保持される量子化された空準位である。鏡像準位は表面状態に敏感であるため、界面電子状態のプロブとして有用である。特にバンド構造(エネルギーと波数の分散関係)は、電子挙動についての詳細な情報を含んでいる。これまで、鏡像準位のバンド構造は、角度分解2光子光電子分光法(AR2PPE)による報告がある [1]。しかし2光子光電子分光法は、原理的に伝導帯を直接観測できない。このような状況の中で、当研究室では低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)を開発[2]し、有機分子試料を損傷なく高分解能で測定できるようになった。さらに、角度分解低エネルギー逆光電子分光(ARLEIPS)装置の開発に成功し、伝導帯の直接観測を可能にした[3]。本研究では、ARLEIPS を用いて導電性基板上に有機半導体薄膜を吸着した際の鏡像準位のバンド構造を直接観測した。

測定には、高配向性熱分解グラファイト(HOPG)上に銅フタロシアニン(CuPc)を真空蒸着した試料を用いた。初めに、1ML の膜厚を決定するため LEIPS で CuPc の膜厚依存の測定

を行った。次に、1MLCuPc の ARLEIPS 測定を行った。測定波長はどちらも 285 nm とした。

得られた鏡像準位の ARLEIPS スペクトルを Fig1 に示す。Fig.1 のピークのエネルギーと電子の入射角度から求めたバンド構造は、放物線で表され鏡像準位が面内方向で自由電子的な性質をもつことを示す。バンド構造の二次曲線フィッティングから HOPG と CuPc/HOPG 上の鏡像準位の有効質量をそれぞれ 1.14 ± 0.02 , 1.33 ± 0.08 と求めた。この結果から、鏡像準位の電子は、HOPG に吸着した CuPc 分子のポテンシャルの影響を受けて有効質量が増加することがわかった。

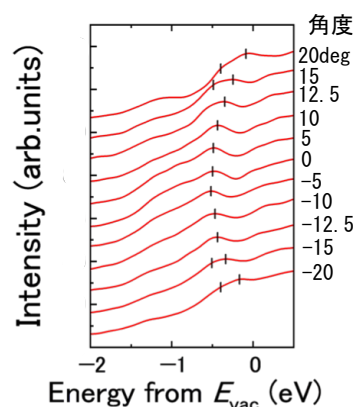


Fig.1 ARLEIPS spectra of image potential states of CuPc/HOPG.

[1] M. Shibuta et al, J. Phys. Chem. C, **115**, 19269 (2011).

[2] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett., **539-540**, 180 (2012).

[3] Y. Kashimoto et al, Rev. Sci. Instrum., **94**, 063903 (2023).

熱刺激電流の可視化解析によるポリフッ化ビニリデンの緩和過程の検討

Discussion of Relaxation Process of Polyvinylidene Fluoride by Visualization Analysis of Thermally Stimulated Current

大阪工大教育センター¹, 大阪工大² ○吉田福蔵¹, 上田珠未², 大西政宏², 森内(川上)隆代²

Osaka Institute of Technology Education Center¹, Osaka Institute of Technology²

○Fukuzo Yoshida¹, Tamami Ueda², Masahiro Onishi², Takayo Moriuchi-Kawakami²

E-mail: fukuzo.yoshida@oit.ac.jp

熱刺激電流(TSC と略記)は,有機・無機諸材料中に形成される空間電荷や電気伝導機構に影響を与えるトラップの評価に用いられ,新規材料を開発するための熱測定のひとつとして重要である.更に TSC の高感度計測を利用すれば高分子の分子運動性の違いを調べることも可能である.本報告では,ポリフッ化ビニリデン(PVDF と略記)フィルムの緩和過程を TSC スペクトルの可視化解析およびパルス法 NMR による FID 信号から検討する.可視化解析とは,TSC の観測温度域に対して物性量,例えば活性化エネルギーの分布状態を可視化する理論であり,その結果,複数の緩和現象の検出から分離までひとつのグローバル TSC の測定でできる.

Fig.1 には,実験に使用した PVDF フィルムの XRD スペクトルの結果を示す.固有のピークが 20.4° にみられたことから β 型である. Fig.2 は PVDF フィルムのパルス法 NMR により得た FID 信号である.パルスシーケンスは Solid Echo 法を室温で利用して観測した. FID 信号から PVDF フィルムは,複数の緩和時間を持つと考えられる.

TSC は室温でバイアス電界(E_b)を 30kV/cm , 5min 間印加後,試料を急冷・ 200K で短絡し,その後,短絡回路で昇温速度 3K/min で脱分極電流を測定した. Fig.3 には, β 型 PVDF フィルムのグローバル TSC スペクトルを示す. TSC スペク

トルは,約 227K と約 310K にピークが確認できる複数の緩和過程である.詳細は発表にて行う.

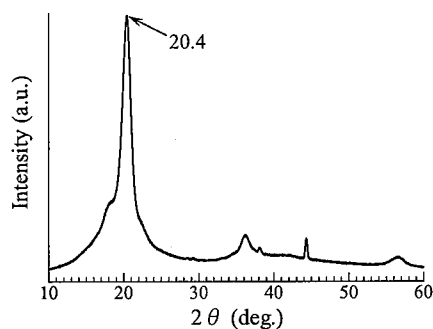


Fig.1 XRD pattern of PVDF film.

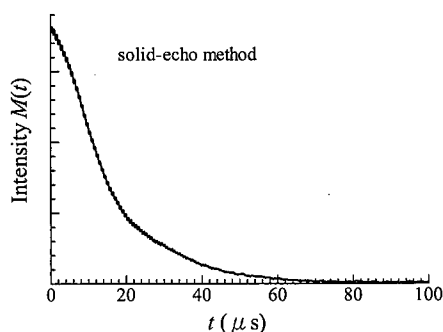


Fig.2 Spin-spin relaxation of PVDF film using solid-echo method.

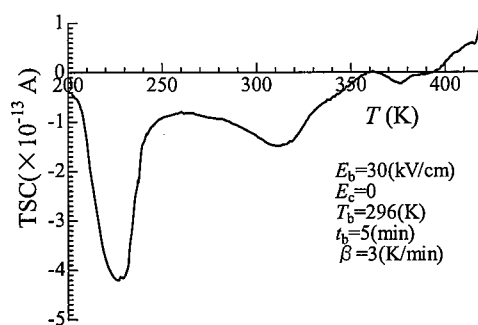


Fig.3 TSC global spectrum of PVDF film.

熱活性化遅延蛍光材料における分子の過渡的構造の観測

Observation of Transient Molecular Structures

in Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters

筑波大数理¹, 九大理², 豊橋技科大³, 九大 OPERA⁴, 岡大自然⁵, 東工大理⁶, 名大工⁷

○(M2)塩谷 海斗¹, 高田 亜美², 西郷 将生², 五十幡 康弘³, 宮田 潔志², 木幡 真太郎⁴,

齋田 友梨¹, 鈴木 弘朗⁵, 石川 忠彦⁶, 桑原 真人⁷, 山田 洋一¹, 林 靖彦⁵,

腰原 伸也⁶, 後藤 仁志³, 中野谷 一⁴, 恩田 健², 安達 千波矢⁴, 羽田 真毅¹

Univ. Tsukuba¹, Kyushu Univ.^{2,4}, Toyohashi Univ. Tech.³, Okayama Univ.⁵, Tokyo Tech⁶, Nagoya Univ.⁷

○Kaito En-ya¹, Ami Takada², Masaki Saigo², Yasuhiro Iwabata³, Kiyoshi Miyata², Shintaro Kohata⁴,
Yuri Saida¹, Hiroo Suzuki⁵, Tadahiko Ishikawa⁶, Makoto Kuwahara⁷, Yoichi Yamada¹, Yasuhiko Hayashi⁵,
Shin-ya Koshihara⁶, Hitoshi Goto³, Hajime Nakanotani⁴, Ken Onda², Chihaya Adachi⁴, Masaki Hada¹

E-mail: s2320260@u.tsukuba.ac.jp

有機 EL 材料は、薄型・軽量かつ優れた色再現性を有する発光素子としてディスプレイや照明等への応用が急速に進みつつある。特に、熱活性化遅延蛍光(TADF)材料は、分子設計を工夫することで本来は禁制遷移である項間交差を可能にし、熱失活する最低三重項励起状態(T_1)のエネルギーを最低一重項励起状態(S_1)に移動させて蛍光として利用する高効率な発光材料として注目されている[1]。項間交差を促進するためには、 S_1 と T_1 間のエネルギー差(ΔE_{ST})を小さくすることが重要である。代表的な TADF 材料 4CzIPN の ΔE_{ST} は、単結晶より溶液系の方が小さい。しかし、項間交差速度定数は、単結晶の方が大きい値を示すことが報告されている[2]。これは、 ΔE_{ST} の大小のみでは項間交差の速度定数を議論するのが困難なことを示している。単結晶などの固体では分子間相互作用が存在することから、分子の過渡的構造を含めて議論する必要がある。そこで、我々は 4CzIPN 単結晶に対して、時間分解電子線回折法を適用して光励起に伴う過渡的構造を観測した。前回の発表[3]では、4CzIPN 分子のカルバゾール基とベンゼン環の間に存在する 4 つの C-N 結合が伸縮するような分子変形を考えて、単位格子の構造推定を行った。今回は、時間分解分光計測の結果を踏まえて、カルバゾール基が C-N 結合を軸として回転するパラメータに変更し、再度構造推定を行った。カルバゾール基の回転運動は近紫外光照射から数百ピコ秒で生じた。また、ナノ秒からミリ秒のタイムスケールで緩和していく様子が観測された。これらは量子化学計算の結果と定性的に一致し、結晶中の S_1 と T_1 の分子構造はほとんど変わらないことが明らかになった。このことから、過渡的な構造の理解は項間交差の速度定数を理解する上で重要になることが分かった。

[1] H. Uoyama, et al., *Nature* **492**, 234–238 (2012).

[2] S. Kohata, et al., *Chem. Lett.* **51**, 989–992 (2022).

[3] K. En-ya, et al., *The 84th JSAP Autumn Meeting 2023*, 23p-B204-5.

角度分解低エネルギー逆光電子分光法による導電性ポリマーPBTTT の伝導帯エネルギーバンド構造測定

Observation of Conduction Energy Band Structure of Conductive Polymer PBTTT Using Angle Resolved Low Energy Inverse Photoelectron Spectroscopy

千葉大院工¹, 名大院工², 千葉大 MCRC³,

○(M1) 駿河太一¹, (D3) 伊藤駿一郎², 竹延大志², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Nagoya Univ.²,

○Taichi Suruga¹, Shunichiro Ito², Taishi Takenobu², Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: 24WM2215@student.gs.chiba-u.jp

半導体特性をもつポリマー材料は、有機発光素子、有機太陽電池、有機発電素子など電子デバイスへの応用が期待されている。伝導帯バンド構造(電子のエネルギーと波数の分散関係)は、これらのポリマーの電子伝導機構に関する最も基本的な情報である。しかし、適切な測定手段がなく、これまで測定できなかった。所属研究室では、2012年に低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)を開発し[1]、高分解能で有機半導体の空準位の測定が可能になった。2020年には、LEIPSを発展させた角度分解低エネルギー逆光電子分光法(ARLEIPS)により、低分子系有機半導体の伝導帯バンド構造測定に初めて成功した[2]。バンド構造測定には、方位の揃った結晶性薄膜が必要である。本研究では、ブレードコーティング法により製膜した。

poly[2,5-bis(3-alkylthiophen-2-yl)thieno(3,2-b)thiophene](PBTTT-C14)の配向膜[3]について、ARLEIPSにより、導電性ポリマーの伝導帯エネルギーバンド構造を観測した。

試料薄膜は、ITO 基板上に PBTTT-C14 のクロロホルム/ α -ジクロロベンゼン溶液をブレードコーティングすることにより製膜した。試料帯電を防ぐため、膜厚は 15 nm~90 nm とした。ARLEIPS では、大きなバンド分散が予想されるポリマー主鎖 Γ -Z 方向について、電子の入射角度を $0^\circ \sim 30^\circ$ 、測定波長は 257 nm, 285 nm とした。また、十分な SN 比を確保するため、1つの角度について約 5 時間積算した。電子照射による試料損傷を防ぐために電子線のエネルギーを 5 eV にし、測定毎に電子照射位置を変えて測定した。試料損傷の有無はスペクトルの変化から判断し、損傷のないスペクトルのみを平均してから Savitzky-Golay 法により 25~45 点で 4 回行い、スペクトルの二次微分から伝導帯ピークのエネルギーを決定した。

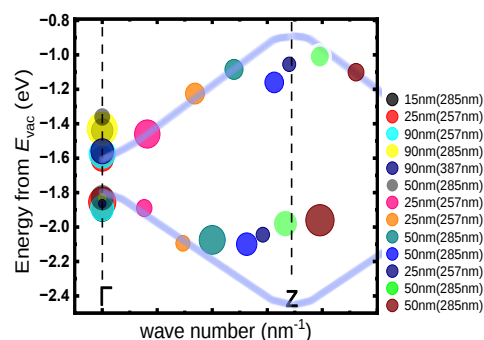


Fig 1. Conduction band structure along the Γ -Z direction. Experimental results(circles) and DFT calculations (blue line) are compared. The size of the circle shows the intensity of the second derivative. The legend shows the film thickness and measurement wavelength (in parentheses).

スペクトルの角度を波数に変換してバンド構造を得た。同じ測定を、波長を変えて、異なる膜厚の試料について測定した結果をまとめて図 1 に示す。DFT 計算[4]と同様に二つのバンドに分裂し、 Γ -Z 間方向に大きなバンド分散をもつ。しかし、DFT 計算よりもバンド幅が狭くなった。これはポーラロンの形成による可能性がある。

本研究では、ITO 基板上のブレードコーティング法による PBTTT-C14 薄膜について ARLEIPS 測定した。これにより、 Γ -Z 間方向における伝導帯エネルギーバンド構造が得られた。ポリマーの伝導帯エネルギーバンド構造を観測することができたのは初めてのことであり、ポリマーの電子伝導機構の解明に寄与するものである。

参考論文

- [1] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012).
- [2] H. Sato et al., *Nat. Mater.* **21**, 910 (2022).
- [3] D. Delongchamp et al., *ACS Nano*. **3**, 780 (2009)
- [4] L. Li et al., *J. Chem. Phys.* **138**, 164503 (2013).