

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月18日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750132

研究課題名（和文）低パワー非コヒーレント光による有機非線形吸収の実現と調光材料への応用

研究課題名（英文）Optical power limiting materials with an ultralow threshold

研究代表者

平田 修造（HIRATA SHUZO）

九州大学・最先端有機光エレクトロニクス研究センター・特任助教

研究者番号：20552227

研究成果の概要（和文）：

LEDなどの低パワー光源の光照射強度が増加すると吸光度が大きく増加する材料（逆過飽和吸収材料）の開発に成功した。この材料では、2種類の化合物が、ステロイドホストにドーブされている。一つは、光増感剤のための金属錯体（ドナー）であり、もう一方は長い三重項励起子を維持するための重水素化芳香族化合物（アクセプター）である。低閾値の逆過飽和吸収現象は、ドナーから光増感により、効率よく大きな三重項-三重項吸収を示すアクセプターの三重項励起子を形成することによって達成され、調光素子への有用性が示された。

研究成果の概要（英文）：We developed an organic RSA material that displays a large decrease in transmittance upon exposure to weak incoherent light, such as that from light emitting diodes (LEDs), at room temperature (RT) in air. To minimize threshold of transmittance decrease (F_{th}) and obtain a large decrease in transmittance, two kinds of guest compounds dispersed in an amorphous steroidal host matrix were used. One guest compound is a metal complex used as a donor for photosensitization and the other is a deuterated aromatic deuterated carbon that behaves as an acceptor to allow efficient accumulation of the T_1 state. The accumulation of long-lived RT triplet excitons of the acceptor with a large triplet-triplet absorption coefficient by photosensitization of the donor allowed a drastic decrease in the power threshold to be realized.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：光物性

1. 研究開始当初の背景

励起三重項状態 (T_1 状態) の励起子蓄積による過度吸収を利用した現象の一つに逆可飽和吸収現象がある。逆可飽和吸収とは入射する光の強度が強くなると材料吸光度が増加する現象であり、励起状態の分子の吸光係数が基底状態分子の吸光係数よりもある波長領域で大きくなる場合に生じる。このような材料は、原理的には、明るくなると自動的に遮光してくれる調光素子や、光の強度に応じて色が変わる非線形吸収剤への応用展開が可能である。

しかし、通常逆可飽和吸収現象は励起状態密度を増加させる必要があるため、有機物では励起光源に ns パルスレーザーなどの瞬時強度の強いレーザーを用いた場合にのみ観測される。一方で mW/cm^2 クラスの瞬時強度が弱いレーザーや非コヒーレント光を用いた場合は生じないものであった。

研究代表者は、これまでの研究の中で、重水素化芳香族化合物をステロイド中にドープした材料では、室温大気中で1秒以上（これは通常の1000倍以上）の励起三重項寿命を有することを見出しており、この材料系を用いると、 mW/cm^2 クラスの瞬時強度が弱い非コヒーレントの光によっても T_1 状態を蓄えることが可能になると考え、逆可飽和吸収現象に有効であると考えた。

2. 研究の目的

研究代表者は、 $1 mW/cm^2$ の弱い光で逆可飽和吸収現象が生じる材料を構築し、固有の波長において $100 mW/cm^2$ 以下の定常光の照射で透過率が $1/10$ 以下に減少する調光素子の実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) 制御すべきパラメータの説明

目的を達成するためには、材料の以下の2つの因子 (S と σ) を大きくする必要があると考えられる。

励起子の蓄積能力: $S = \Phi_T \tau$

非線形吸収能力: $\sigma = \sigma_{34} / \sigma_{01}$

ここで、 Φ_T は蓄積される三重項励起子の形成効率、 τ は蓄積される三重項励起子の寿命、 σ_{34} は最低励起三重項状態 (T_1) からその上の準位の三重項励起状態 (T_n) への吸光係数、 σ_{01} は基底状態 (S_0 状態) から最低一重項励起状態 (S_1) への吸光係数である。 S と σ を大きくするためには、以下の(i)から(iv)のパラメータを制御することが重要となる。

- (i) Φ_T を 1.0 に近づける
- (ii) τ を大きくする
- (iii) $\sigma_{34} / \sigma_{01}$ を大きくする

(iv) $S_0 \rightarrow S_1$ の吸収波長 (λ_{01}) と $T_1 \rightarrow T_n$ の吸収波長 (λ_{34}) を合わせる

(i) および (ii) を制御すれば、色素の励起三重項状態が蓄えられやすくなるため、図1の①のように透過率減少の閾値が低下する。また、図1の②のように大きな透過率の減少を実現するためには、(iii) と (iv) の条件が必要になる (図1の②)。

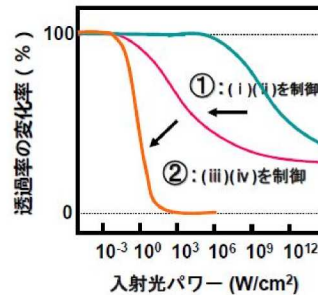


図1 (i)から(iv)のパラメータと透過率減少特性との関係

(2) 目標を達成するための新規材料系

研究代表者は、(i)から(iv)を制御して大きな S 値と σ 値を同時に得るために、金属錯体 (D 分子) および重水素で置換された芳香族化合物 (A 分子) をステロイド中にドープしたホストゲスト材料を用いる。

この材料系では、 D 分子を励起すれば、100%の効率で D 分子の励起三重項状態が形成され (図2の①部位)、その後三重項-三重項エネルギー移動により100%の効率で A 分子の励起状態が形成可能と考えられるため (図2の②部位)、大きな Φ_T 値が期待できる。また、 A 分子の構造に重水素芳香族化合物を用いることで、三重項励起子の無輻射失活が抑えられ、秒オーダーで励起三重項が安定化し、 τ が大きくなると考えられる (図2の③部位)。結果的に励起三重項の蓄えやすさの指標の S を大きくすることが可能であると考えられる。

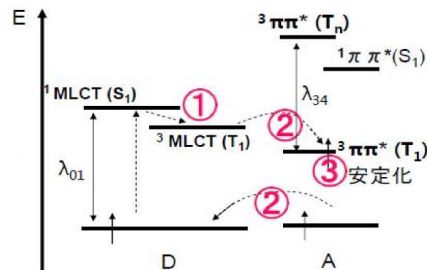


図2 検討する複合色素系のエネルギー状態

さらに D 分子と A 分子を用いることで (iii)

と(iv)の条件を満たす材料系を見出しやすい。基本的に Ir 錯体や Pt 錯体である D 分子の σ_{01} は三重項の Metal to Ligand Charge Transition (MLCT 遷移)であるため小さい(通常 $10^2 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)。一方で A 分子の σ_{34} は $\pi\pi^*$ 遷移となるため大きい(通常 $10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ レベル)。このため $\sigma=\sigma_{34}/\sigma_{01}$ を 10~100 程度に設計することが可能になると考えられる。また、単一分子を用いた場合の λ_{01} と λ_{34} の波長が偶然合うことは非常に困難であるが、D 分子と A 分子を用いる場合、D 分子を固定し λ_{01} に対して、同じ波長の λ_{34} を有する A 分子を探すことが可能であり、材料設計が容易になる。

(2)適切な D 分子と A 分子の組み合わせの抽出

D 分子および A 分子を合成して、励起三重項エネルギー移動効率が 100%になる組み合わせを各種探す。これに関しては、図 3 の ΔG が 0.5 eV 以上の系では、速度理論からも 100%近くになると考えられるので、まずは T_1 エネルギーが測定済みの図 3 の系を中心に調査する。次に、D の λ_{01} と σ_{01} および A の λ_{01} と σ_{01} および λ_{34} と σ_{34} を測定し、(iii)(iv)の条件を満たす系を見出す。

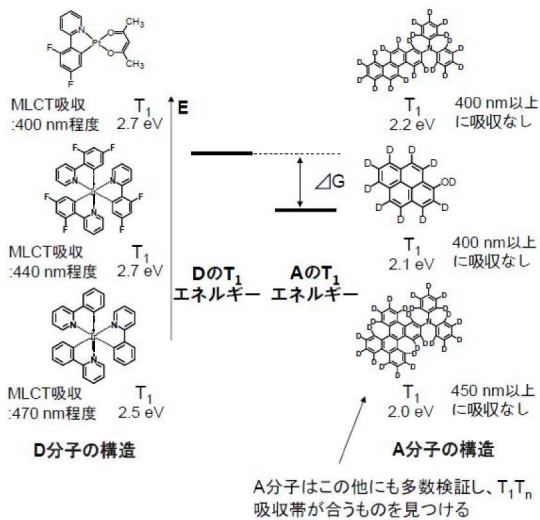


図 3 検討予定の D 分子および A 分子の構造および T_1 エネルギー

(3)調光素子の検証

次に D 分子と A 分子を β -estradiol 中に分散させた媒体を作製し、透過率のパワー依存性を測定する。実験的な結果と $S=\phi_1\tau$ と透過率の減少の閾値 (F_{th}) の関係、 $\sigma=\sigma_{34}/\sigma_{01}$ 値と透過率減少の度合いの関係を見積もる。

4. 研究成果

(1)適切な D 分子と A 分子の組み合わせの抽出

図 4 に示す 3 種の D 分子、6 種の A 分子を

用い、各々をステロイドの一つである β -estradiol 中にドーブした材料系を検討した。

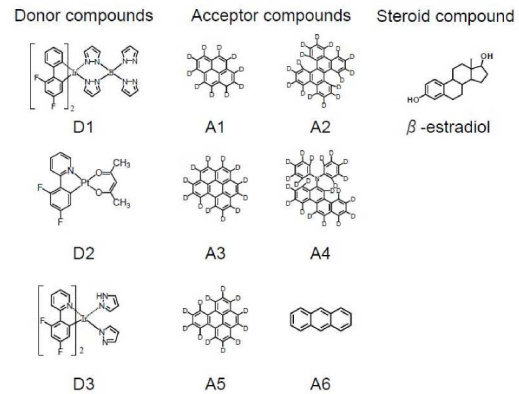


図 4 検討した D 分子と A 分子とステロイドホストの概要

図 5 にそれぞれに D 分子、A 分子のりん光スペクトルを示す。3 種の D 分子の T_1 エネルギーに対して、6 種の A 分子の T_1 エネルギーは 0.5 eV 以上低い。それゆえ、これらの D 分子と A 分子を β -estradiol 中にドーブした材料系では、D 分子の励起三重項エネルギーが効率よく A 分子へ移動すると予想される。

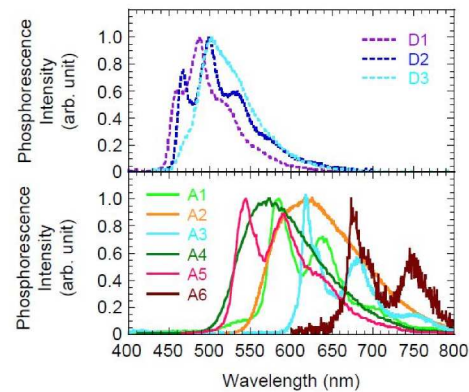


図 5 D 分子と A 分子のりん光スペクトル

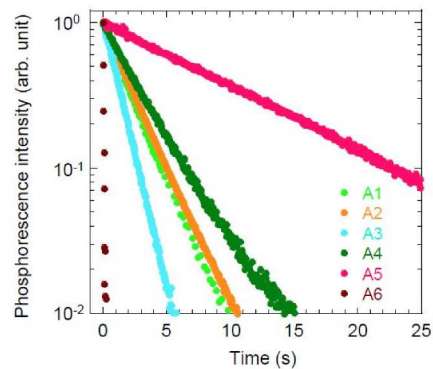


図 6 A 分子の β -estradiol 中でのりん光寿命 (A 分子の濃度は 0.3 wt%)

図6には、A分子を β -estradiol中にドーブした際の室温大気下でのりん光寿命を示す。 β -estradiol中の重水素化芳香族をドーブすることで、分子によっては秒オーダーの長い励起三重項状態が、室温大気中で達成されていることがわかる。この結果から、比較的励起三重項寿命の長い、A6以外のA分子を用いると、低パワー領域での透過率の減少が期待される。また、三重項励起状態寿命が異なるA1からA6をアクセプターとして比較することで、励起子の蓄積効率の違いが検証できると考えられる。

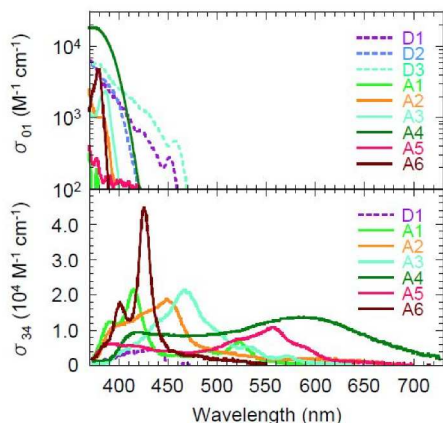


図7 基底状態のD分子の吸光係数(σ_{01} :上段)とA分子の励起三重項状態での吸光係数(σ_{34} :下段)

図7には、基底状態のD分子の吸光係数(σ_{01} :上段)とA分子の励起三重項状態での吸光係数(σ_{34} :下段)の波長依存性を示す。D分子とA分子の選択によっては、特定の波長域でD分子の σ_{01} に対してA分子の σ_{34} の値が非常に大きくなることから、 σ_{34}/σ_{01} を大きくするという(iii)の条件に適した材料系が構築可能であることがわかる。例えば、D1分子とA1分子の組み合わせの系では、405 nmの波長において、 σ_{34}/σ_{01} の値が、11と大きいことから、405 nmの光強度が増加すると、405 nmの吸光度が大きくなると予想される。また、D1分子とA2分子の組み合わせの系では、444 nmの波長において、 σ_{34}/σ_{01} の値が、89と大きいことから、405 nmの光強度が増加すると、405 nmの吸光度が大きくなると予想される。さらに、D3分子とA3分子の組み合わせの系では、468 nmの波長において、 σ_{34}/σ_{01} の値が、45と大きいことから、468 nmの光強度が増加すると、468 nmの吸光度が大きくなると予想される。

(3)調光素子の検証

D分子とA分子を β -estradiol中にドーブした材料をガラス基板上に成膜し、透明な素子を作製した。具体的には1 wt%のD1と5 wt%

のA2をそれぞれゲストとして用いた素子(sample 1)、1 wt%のD1と5 wt%のA1をそれぞれゲストとして用いた素子(sample 2)、1 wt%のD3と5 wt%のA3をそれぞれゲストとして用いた素子(sample 3)を作製した。

図8に3種の素子の透過率のパワー依存性を示す。Sample 1では445 nmの波長で、1 mW/cm²以下で透過率の減少が始まり、1 W/cm²までの間に1/10に透過率が減少した。同様にSample 2では405 nmの波長で、sample 3では475 nmの波長で、1 mW/cm²の光で透過率の減少が始まり、1 W/cm²にかけて透過率が大きく減少する挙動が観測された。

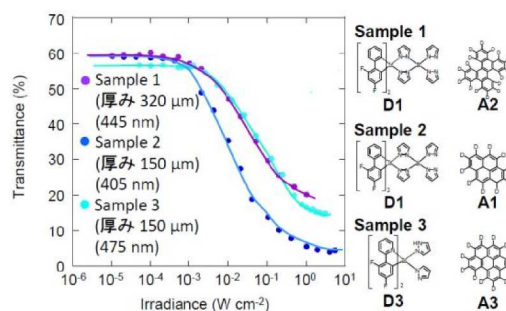


図8 Sample1から3の透過率の入射光強度依存性。Sample1は444 nm、sample2は405 nm、sample3は468 nmでの結果である。

このような低強度の光照射で透過率が大きく減少する現象は、大きなS値と σ 値に由来していると考えられる。表1に示す通り、sample 1から3の材料のSの値は、 10^{-1} から 10^0 s⁻¹オーダーであり、これは従来の逆過飽和吸収材料の値の10万倍に相当する。この大きなS値に由来して、低パワーでの三重項励起子の蓄積が可能になったと考えられる。また、大きな σ の値が達成されているため、励起子が蓄積された際に大きく吸収が増大し、透過率が大幅に減少したと考えられる。

表1 Sample1から3の各種パラメータ

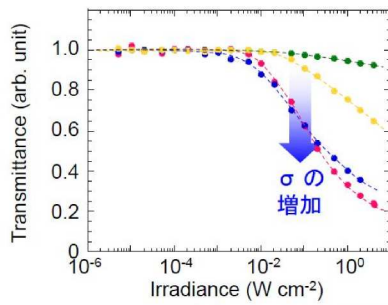
D	A	波長 (nm)	σ_{01} (10^3 cm ² M ⁻¹)	σ_{34} (10^3 cm ² M ⁻¹)	σ	Φ_T	τ (s ⁻¹)	S (s ⁻¹)	F_{Th} (mW/cm ²)
D1	A2	444	0.19	17	89	0.83	1.39	1.2×10^0	9×10^{-1}
D1	A1	405	1.28	14	11	0.67	1.12	5.5×10^{-1}	2×10^0
D3	A3	468	0.47	21	45	0.65	0.61	4.5×10^{-1}	3×10^0

(4)透過率減少の理論構築

研究代表者は、透過率の減少の閾値(F_{th})と透過率減少の大きさが、それぞれSと σ の2つの因子で決定されることを定量的に証明した。

図9には、同じようなSを有し、 σ が異なる材料系で、透過率の光強度依存性を評価した結果である。 σ の値が大きくなるにしたがって、透過率の減少度合いが大きくなることがわかる。このことから、D分子とA分子を用いることで、 σ が大きくなり、これが大き

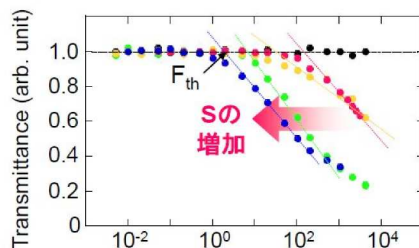
な透過率の減少に寄与していることが明確になった。



D	A	S (s ⁻¹)	σ ₀₁ (10 ³ cm ⁻¹ M ⁻¹)	σ ₃₄	σ
● D2	A1	2.9 × 10 ⁻¹	↑	14	15
● D2	A2	4.4 × 10 ⁻¹	0.91	12	13
● D2	A5	1.4 × 10 ⁻¹	↓	5.7	6.3
● なし	A4	1.9 × 10 ⁻¹	2.0	7.3	3.7

図9 σの大きさと405 nmの透過率の減少度合いの関係。光強度が弱い時の透過率を規格化した。調光素子の膜厚は150 μmに統一。ドナーの濃度は1 wt%、アクセプターの濃度は3 wt%に統一した場合の結果。

図10には、同じようなσを有し、Sが大きく異なる材料系で、透過率減少の閾値(F_{th})の変化をまとめたものである。Sの値の増加とともにF_{th}の値は減少していくことがわかる。



D	A	σ	φ _T	τ (s ⁻¹)	S (s ⁻¹)	F _{th} (mW/cm ²)
● D1	なし	19.3	1.0	4.5 × 10 ⁻⁶	4.5 × 10 ⁻⁶	>10 ⁴
● D2	A6	17.3	0.57	3.1 × 10 ⁻²	1.7 × 10 ⁻²	2 × 10 ²
● D2	A5	6.3	0.35	3.9 × 10 ⁻¹	1.4 × 10 ⁻¹	3 × 10 ¹
● D2	A1	15.4	0.53	5.5 × 10 ⁻¹	2.9 × 10 ⁻¹	7 × 10 ⁰
● D1	A1	10.9	0.67	8.3 × 10 ⁻¹	5.5 × 10 ⁻¹	2 × 10 ⁰

図10 Sの値と405 nmの透過率の減少の度合いの関係。光強度が弱い時の透過率を規格化した。調光素子の膜厚は150 μmに統一。ドナーの濃度は1 wt%、アクセプターの濃度は3 wt%に統一した場合の結果。

さらに、図11に示すように、F_{th}とSとは反比例の関係にあることが明確になった。このことから、素子化せずとも、D分子からA分子へのエネルギー移動効率とA分子の励起三重項寿命を評価するだけで、透過率の減少の閾値の予測が可能になった。

以上、mW/cm²以下の閾値を有する逆過飽

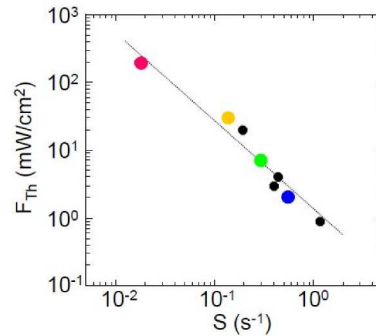


図11 SとF_{th}の関係。図中の色は、図10中の色に対応している。

和吸収材料の構築に成功し、その材料を用いて60%の線形透過率と1 mW/cm²以下の閾値を有し、100 mW/cm²以下の定常光の照射で透過率が1/4以下に減少する調光素子の構築に成功した。このパワー域は通常の高輝度LEDで達成可能なパワー領域である。

このように非コヒーレント光による非線形光学現象は初めての報告である。本成果は、吸収が非線形的に変化するものであるが、励起子の蓄積によって、屈折率やスピン状態の変化を誘起できる可能性もあるため、本成果は、今後の新しい非線形光学材料および素子の構築の土台になるものと考えられる。

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5件)

- 1) K. Kubota, S. Hirata, Y. Shibano, O. Hirata, M. Yahiro, C. Adachi, Liquid Carbazole Substituted with a Polyethylene Oxide Group and its Application *Chem. Lett.* 査読有, in press.
- 2) S. Hirata, T. Tsuji, Y. Kato, C. Adachi, Reversible coloration enhanced by electrochemical deposition of an ultra-thin zinc layer onto an anodic nanoporous alumina layer. *Adv. Funct. Mater.* 査読有, in press.
- 3) S. Hirata, H. J. Hyo, Y. Shibano, O. Hirata, M. Yahiro, C. Adachi, Improved device lifetime of organic light emitting diodes with an electrochemically stable conjugated liquid host in the liquid emitting layer. *Jpn. J. Appl. Phys.* 査読有, Vol. 51, 2012, pp.041604.
- 4) S. Hirata, K. Kubota, H. H. Jung, O. Hirata, K. Goushi, M. Yahiro, C. Adachi, Improvement of electroluminescence performance of organic light emitting diodes with a liquid emitting layer by introduction of electrolyte and a hole-blocking layer. *Adv. Mater.* 査読有, Vol. 23, 2011, pp.889-892.
- 5) M. Kashiwagi, S. Hirata, K. Harada, Y.

Zheng, M. Yahiro, C. Adachi, K. Miyazaki, Enhanced figure of merit of a porous thin film of bismuth antimony telluride. *Appl. Phys. Lett.* 査読有, Vol. 98, 2011, pp.023114.

[学会発表] (計 10 件)

- ① S. Hirata, C. Adachi, Novel organic emitting materials for electronics and optics applications, *PITTCON CONFERENCE & EXPO 2012*, JAPAN SYMPOSIUM, The State-of-the-Art Technologies from Japan: Analytical Instruments with/for Nano-Chemistry Technology (I) and (II) Orland, USA, March 13, 2012. (Invited Talk).
- ② Shuzo Hirata, Hyo Jung Heo, Yuki Shibano, Osamu Hirata, Masayuki Yahiro, and Chihaya Adachi, Organic Light Emitting Diodes Having a Liquid Emitting Layer, International Symposium on Functional π -Electron Systems, Beijing, China, October 14, 2011. (Poster).
- ③ S. Hirata, K. Totani, C. Adachi, Optical limiting materials with an ultralow threshold, 12th International Conference of Nonlinear Optics (ICONO12), 2011 International Conference of Organic Photonics and Electronics (2011ICOPE), Dubrin, Ireland, September 10, 2011. (Contributed Talk).
- ④ K. Totani, S. Hirata, J. Zhang, T. Yamashita, H. Kaji, S. Marder, C. Adachi, T. Watanabe. Reversible thermoresponsive on-off recording of long-lived room temperature phosphorescence, 12th International Conference of Nonlinear Optics (ICONO12), 2011 International Conference of Organic Photonics and Electronics (2011ICOPE), Dubrin, Ireland, September 11, 2011. (Contributed Talk).
- ⑤ 平田修造, 久保田是史, 柴野佑紀, 平田修, 合志憲一, 八尋正幸, 安達千波矢, 液体半導体を発光層に有する有機EL素子の発光特性の改善, 2011年秋季第72回応用物理学会学術連合会, 神奈川, 2011年8月30日 (口頭発表) .
- ⑥ 辻敏郎, 平田修造, 加藤喜峰, 安達千波矢, 陽極酸化法によって作製されたアルミナ薄膜上への亜鉛薄膜の電析を利用したカラー電子ペーパー, 神奈川, 2011年3月26日 (口頭発表) .
- ⑦ 平田修造, 久保田是史, 柴野佑紀, 平田修, 合志憲一, 八尋正幸, 安達千波矢, 液体半導体を発光層に有する有機EL素子の発光特性の改善, 2011年春季第58回応用物理学会学術連合会, 神奈川, 2011年3月24日 (口頭発表・招待講演) .

⑧ S. Hirata, Improvement of electroluminescence performance of organic light emitting diodes with a liquid emitting layer, 2nd Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2010), Seoul, Korea, October 4, 2010. (Invited Talk).

- ⑨ 平田修造, 久保田是史, Heo Hyo Jung, 平田修, 合志憲一, 八尋正幸, 安達千波矢, 液状 π 共役系分子を発光層に有する有機EL素子, 第11回有機EL討論会例会, 名古屋, 2010年11月2日 (口頭発表) .
- ⑩ 平田修造, 久保田是史, Heo Hyo Jung, 平田修, 合志憲一, 八尋正幸, 安達千波矢, 液体半導体を発光層に有する有機EL素子の発光特性の改善, 2011年秋季第71回応用物理学会学術連合会, 長崎, 2011年9月16日 (口頭発表) .

[図書] (計 2 件)

- 1) 平田修造 (分担執筆), 有機光半導体デバイスの物性, 第6章3節, 電荷再結合領域, pp. 107-109, 第6章4節, 励起子相互作用, pp. 109-117, 第10章11節, 電荷再結合領域, pp. 269-273, 講談社 (2012) .
- 2) 渡辺敏行; 平田修造, 高分子と光が織りなす新機能・新物性 *CSJ Current Review* 07 光機能性高分子材料の新展開, Part II, Chapter 10, 感熱型蛍光記録材料, pp. 112-117, 日本化学会 (2011) .

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 1 件)

名称 : 低閾値有機逆過飽和吸収材料
発明者 : 平田修造、安達千波矢、八尋正幸、
中田学、中田安一
権利者 : 同上
種類 : 特許
番号 : 特開 2011-118172
取得年月日 : 2011年6月16日
国内外の別 : 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

平田 修造 (HIRATA SHUZO)
九州大学・最先端有機光エレクトロニクス
研究センター・特任助教
研究者番号 : 20552227