

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 4 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620155

研究課題名(和文)ミュオンスピン緩和法で見る有機太陽光発電材料中の電荷移動

研究課題名(英文)muSR Study on the Electron Transfer in Organic Solar Cell Materials

研究代表者

渡邊 功雄 (Watanabe, Isao)

独立行政法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・専任研究員

研究者番号：40260195

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：有機太陽光発電材料として有望視されている Polythiophene や PC71BM、PTB7 などの有機材料中の電荷移動機構をミュオンスピン緩和法で調べた。太陽光発電を模してフラッシュランプを照射する μ SR測定より、光励起電子によるミュオンスピン緩和を観測することができた。この結果は、太陽光発電有機材料における光励起電子のダイナミクスの微視的観点からの研究という新しい道を開いた。一方、光励起電子の伝導速度等の定量的解析に重要であることが新たに判明し、本研究計画の付加的成果として、密度汎関数法によるミュオン位置を探る計算手法の開発に乗り出した。

研究成果の概要(英文)：The muon-spin relaxation (muSR) technique has been applied to organic solar-cell materials. The flush-lamp muSR technique by using a pulsed muon beam has been used for this research creating light-excited electrons in organic materials. Some possible organic solar-cell materials like Polythiophene, PC71BM, PTB7 and so on have been chosen. We have succeeded to observe the muon-spin depolarization behavior which is caused by light-excited electron when the flush lamp is turned on. This result opens a new research direction to use muSR as a microscopic method for the investigation of light-excited electrons in organic solar-cell materials from the microscopic viewpoint. In addition to this, the importance of the information of muon sites in materials has been found. This is a new valuable finding of the current research. Accordingly, we have newly started to develop a way to estimate muon sites in organic and related system by using the density functional theory.

研究分野：固体物理

キーワード：ミュオンスピン緩和法 有機太陽光発電 電子伝達 汎関数密度計算 国際研究協力 国際研究者交流
エネルギー問題 発電

1. 研究開始当初の背景

有機材料を用いた太陽光発電は、その柔軟な取り扱い性(下図)や低価格という観点から将来の太陽光発電材料として注目を集めている。しかしながら有機材料の発電効率は高々8~9%程度であり、この発電効率の上昇が今後の産業応用にとって極めて重要なポイントである。



Organic Solar-Power Cell

有機材料を用いた太陽光発電材料の開発の手法は、複数の有機材料を組み合わせ、Try & Error 的に発電効率を上げる努力を行うことが主流であるが、近年の社会の要求に応える開発スピードを得ることは困難である。我々はこれまでにミュオンという素粒子を用いた微視的物性研究手段であるミュオンスピン緩和法(μ SR)を用いて、有機磁性体や有機導体中の電子伝導の研究を展開してきた[1-4]。その研究を通じ、このユニークな微視的研究手段が太陽光発電用有機材料中の電子伝導の研究にも適応可能であることを見出した。特に白色光やレーザー光を用いた世界でも類を見ない光照射 μ SRの技術を我々は有しており、これまでにない微視的な電子レベルでの電荷伝達機構を物理的研究手法で解明する、という新たな視点から有機材料の開発へ寄与することが可能であることを見出し、本申請研究を立案した。

2. 研究の目的

本研究計画の目的は、有機太陽光発電材料における電荷移動機構をミュオンスピン緩和法で調べることにある。海外の研究グループと連携をとり、Polythiophene や PC₇₁BM、PTB₇ といった将来性のある有機材料を用いて光照射下におけるミュオンスピン緩和法により、誘起材料内の電荷移動の次元性や速度を明らかにする。これらの情報をフィードバックさせることによってより発電効率が高く産業応用が可能な有機材料の開発へとつなげる。

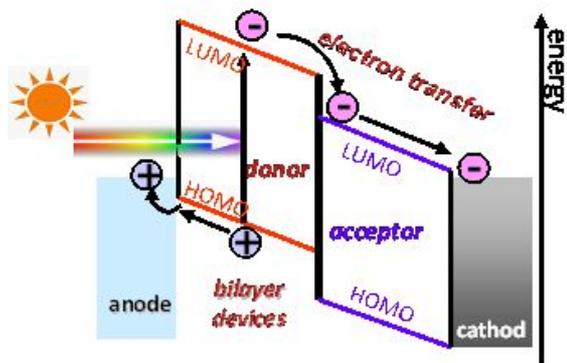
3. 研究の方法

本研究計画では、海外の研究グループとの連携を図った。連携グループは、ドイツ：カッセル大、インドネシア：ガジャマダ大・バンドゥン工科大・パジャジャラン大、マレーシア：マレーシア科学大である。研究計画のスタートとしての測定対象試料として、工業化に有望視されている P3HT:ZnO, Polythiophene, PTB₇, PC₇₁BM を選択する。まずは、各々の試料単体における電荷移動の

性質を解明することから開始する。測定は理研 RAL ミュオン施設において実施し、世界最強度のパルス状ミュオンを用いて光照射下におけるミュオンスピン緩和率を測定する。それぞれの試料において同様な測定を繰り返し、データ解析より電荷移動の定量的パラメータを抽出する。

有機材料における太陽光発電の原理を下図に示す。太陽光によって励起された電荷が、LUMOとHOMOのエネルギー差を利用してドナー・アクセプター間を移動することによって電圧が発生する。この電荷移動度を定量的に μ SRより決定する。有機物中を電荷(電子)が移動するときに、移動(ホッピング)に伴って電子スピンの揺らぎを起こし、この揺らぎがミュオンスピン緩和率として捉えられる。これまでの測定実績に基づけば[1-4]、移動のステップ(ホッピング周波数)がミュオンスピン緩和に反映される。そこで、電子の拡散周波数をパラメータとして含む Rish-Kerr 関数を用いることによって、測定結果から試料中の電子の移動度を定量的に求め、LUMO-HOMO間の電子移動度を明らかにする。ミュオンは有機材料中に停止した際、停止前に捕獲した電子をリリースして付加的な電子を結晶に与え、その電子が結晶中を移動する際に誘起されるミュオンスピン緩和を通じて、LUMO-HOMO間の電荷移動が期待できない単体試料中の電子の移動の様子を観測することが可能である[1-4]。

単体の有機材料における μ SR測定結果をベースとして、複合材料の μ SRの展開および光照射 μ SRの展開を図る。複数のナノ粒子状粉末状試料を混合し、複合材料間の接触面積を増やしより電荷移動の観測を容易なものになるようにする。太陽光発電の実際を模して、白色光を当て発電状態における電荷移動の様子を μ SRで調べる。光のON/OFF時における緩和率の差を求めることによって電



荷移動に伴う緩和率の値を抽出し、その磁場変化を測定することによって電荷移動定量的解析を行う。これまでの知見で、有機材料中の電荷移動速度が μ SRの特性時間窓(10^{-6} 秒~ 10^{-11} 秒)にあることが推察されており[1-4]、定量的かつ有意義な測定結果を得られることが期待される。

参考文献

- [1] K. Nagamine *et al.*, Phys. Rev. Lett. **53**, 1763 (1984).
- [2] F.L. Pratt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2855 (1997).
- [3] Risdiana *et al.*, J. Physics: Conference Series **225**, 012003 (2010).
- [4] J. Sugiyama *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 147601 (2009).

4. 研究成果

測定試料はインドネシア研究グループによって合成された。μSR 測定用に整形した試料を冷却装置に設置して、基本的な物性を確認する意味からまずは光を当てない状況での測定を実施し、その後実際の発電状況を模するためにフラッシュランプを照射した状況下でのミュオンスピン緩和率を測定した。上写真に実際に用いた試料の一例として、Polythiophene 試料の状況を示す。試料粒径の接合部で電子の移動が期待できるために、化学的合成手法を用いて、極めて細かい粒径を実現させたゲル状試料を固化した試料を準備した。測定は理研 RAL ミュオン施設において、ゼロ磁場状態および磁場印可状態にて実施した。

図 1 に P3HT:ZnO における光を照射しない場合におけるミュオンスピン緩和率の磁場依存性を示す。典型的な例をとって、10 K と 300 K のデータを示す。磁場中 μSR の測定結果から得られるミュオンスピン緩和率の磁場依存性は、試料中の電子の移動の次元性を反映することが知られている [1,2]。また、その緩和率から、電子の移動率の定量的議論を実施することも可能である。この原理を応用し、光を照射した状態および照射しない状態におけるミュオンスピン緩和率を解析することによって、各試料における電子移動の定量的な差を求める試みを行った。

図 1 に示すように、ゼロ磁場においてもある程度のミュオンスピン緩和が観測された。また、 $t=0$ における初期アシンメトリ (ミュオンスピン偏極度) が低磁場で消失していることも明らかになった。この低磁場状態で見られる初期アシンメトリの消失は、ミュオンが結晶に付着することによって、結晶内電子と強く相互作用を行っていることを示す。このような結晶にカップルする状態は、ミュオンが停止する以前に電子とカップルした状態 (ミュオニウム状態) が形成され、その後、最終的に結晶にミュオンが取り込まれるという機構で説明できる。この機構の副産物として、ミュオンが最終的に結晶に取り込まれた後、途中で捕獲した電子を結晶中に放出し、その電子が結晶中を運動する現象が実現

される。結晶に取り込まれたミュオンは、双極子相互作用を通じてこの移動する電子の運動をミュオンスピン緩和としてモニターする。この電子の運動のモニタリングの結果として、図 1 に示すようなミュオンスピン緩和が観測されていると理解できる。

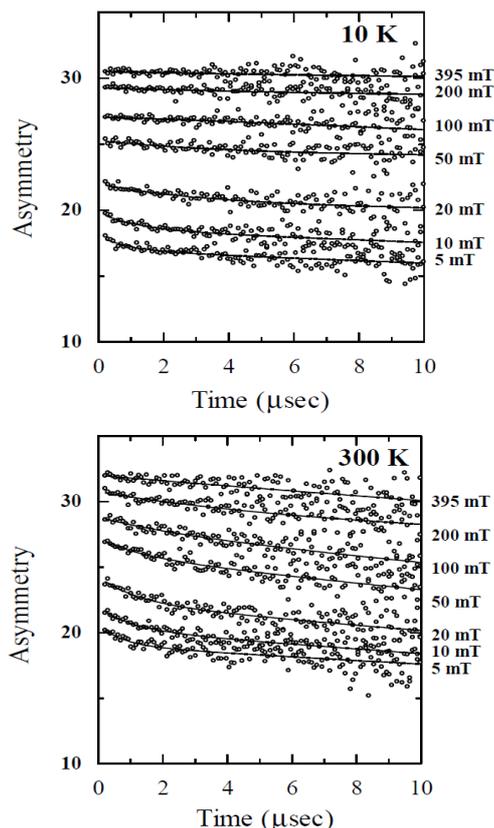


図 1 : P3HT:ZnO における μSR 時間スペクトルの磁場依存性。典型的な例として 10K (上図) と 300K (下図) を示す。磁場を印可するとともに緩和率が抑制される。(発表論文)

磁場を印可するに従い初期アシンメトリが回復するが、結晶中の電子からミュオン位置にもたらされる超微細場が、外部印可磁場によってマスキングされることによる。このマスキング効果の磁場依存性が電子の運動の次元性に直結する [1,2]。そこで、このミュオンスピン緩和の磁場依存性を詳細に調べ、最終的には光照射の有無による差を観測することを試みた。

μSR 時間スペクトルの解析には典型的な Exponential 型関数を用いた。初期アシンメトリの磁場依存も考慮し、全体のアシンメトリの変化が正確に取り込むことによって、見目の緩和率の変化が含まれないように注意した。

図 2 に、P3HT:ZnO において、各温度で測定した μSR 時間スペクトルの解析の結果得られたミュオンスピン緩和率の磁場依存性を示す。このデータは光照射を行わない条件下で取得したものである。10 K においては磁場を印可するに従い、 $H^{-0.5}$ の相関を持って緩和率が減少していくことがわかる。このよ

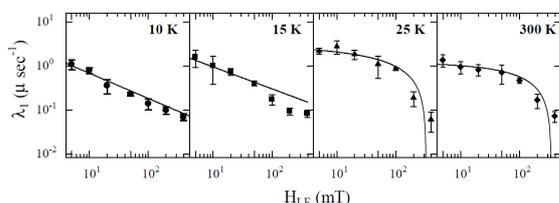


図 2 : P3HT:ZnO における各温度でのミュオンスピン緩和率の磁場依存性。10 K と 15 K では $H=0.5$ の磁場依存性が見られ、1 次元電子の運動が実現していると考えられる。(発表論文)

うな磁場依存性は、電子が 1 次元運動を行っていることを強くサポートする。測定対象である P3HT:ZnO は 1 次元結晶構造を持っているため、測定結果を素直に解釈すると、電子は 1 次元結晶構造にそった運動を行っていると考えられる。この場合、1 次元結晶構造を横切る電子の運動は少ないことになる。15 K においても同様な磁場依存性が見受けられた。一方、25 K からミュオンスピン緩和の様相が変わった。低磁場領域における磁場依存性が弱くなり、逆に高磁場側で緩和率が強く抑制される傾向が見られた。この磁場依存性はすでに電子の 1 次元運動では説明することができず、温度によって電子の運動の様子が変化することが判明した。このような磁場依存性は、典型的な Redfield 緩和関数で説明できることが知られている。図 2 中の実線は Redfield 関数を用いてフィットした結果であり、よくデータを説明する。この緩和関数は、電子の運動の様子が 1 次元運動から結晶全体に及ぶ 3 次元運動に変化したことを意味する。特に、緩和率が磁場で急速に抑制される付近の磁場の値を周波数 (cut-off frequency) に換算すると、この周波数の値がミュオン位置における超微細場に相当するものとなる。図 2 からわかるように、この cut-off frequency に温度による大きな変化はなく、ミュオン位置における超微細場は結晶によって決まるものであることがわかる。

これら一連の測定を同様に Polythiophen に関しても実施した。測定結果として、全体の傾向が両試料大きな差がないことは判明した。ただし、Polythiophen における低温での 1 次元電子の運動が、50 K 近傍までとより高い温度まで観測されることがわかった。これは、電子がより結晶に捉えられやすいことを意味するか、もしくは、1 次元結晶鎖の電子の移動を媒介できる相互作用が、Polythiophen の方がより弱いということが考えられる。

電子の結晶内運動に関わるこれら一連の基礎的性質を確認する測定結果をもとに、光を照射した状態でのミュオンスピン緩和率の測定を実施した。ミュオンはパルス状に結晶に打ち込まれるため、このパルスの照射に同期を取るかたちでフラッシュランプの点灯を行った。ミュオンパルスの半値幅は理研

RAL ミュオン施設においては約 70 ns 秒である。このパルスが到着する 1 μ 秒程度先にフラッシュランプを立ち上げることによって、十分安定した光が試料に照射させるような条件にした。フラッシュランプは白色光を出すものを選択し、太陽光が照射される実際の条件を模した。特に試料周辺からは光が漏れないような工夫を行い、光が照射される以外は試料が暗部に設置されるようにした。ミュオンの寿命が 2.2 μ 秒であることにより、実際の μ SR 測定時間は約 20 μ 秒の時間には限られる。このため、フラッシュランプ継続時間は約 25 μ 秒程度に制限し、光が入射することによる試料の温度上昇を極力抑えるようにした。ミュオンパルスは 40 Hz で導入されるために、全体の duty factor は 1%以下に抑えられ、これに伴う発熱は十分抑えられた。用いているフラッシュランプ装置の発光周波数性能により 40 Hz のミュオンパルスのうち、半分は光を照射しない状態、残り半分は光を照射した状態でのデータ収集を行った。このため、実際に試料に光が照射される周波数は 20 Hz となる。

より制度のよい測定を実施するために、初期アシンメトリが回復した状態、つまり外部磁場を印可してミュオンが周囲の電子から受ける超微細場をマスクした状態での測定を実施した。もし光照射によってミュオンの運動自身に変化が発生した場合、ミュオンスピン緩和率もしくは初期アシンメトリの状態に変化が期待される。まずは実際に用いられる材料として最も有望視されている Polythiophen を選んで光照射下での μ SR 測定を実施した。

結果としては、光が照射されることによって磁場中でのミュオンスピン緩和率に大きな変化が見られなかった。光を照射しない場合においては、強い外部磁場でミュオンスピンがほぼ打ち消されているフラットな時間スペクトルが観測された。このフラットな時間スペクトルがそのまま光照射下でも観測された。一方、初期アシンメトリが減少することが確認された。減少の割合は全体のアシンメトリの 10 %程度にも満たないが、データの統計制度を上回る分量であった。現在、定量的な値を得るために、スペクトルの観測条件を確認しつつ解析を進めているところである。また、初期アシンメトリが本当に変化したかどうかを、データの統計性を変化させつつ詳細は変化を確認しているところである。

この光照射によって初期アシンメトリが減少することを理解するにはいくつかのモデルが考えられる。一つは、パルスミュオンの時間分解能を超える早い電子の運動が発生したことである。パルスミュオン装置の時間分解能は、ミュオンパルス幅自体によってかなりの制限を伴う。その時間分解能内のミュオンスピン偏極の変化は測定できないため、そのパルス幅以下の時間 (< 70 ns) 秒) 以

下の变化、つまり光を照射しない状況よりも数桁早い運動がおきたと仮定すれば観測データは理解可能である。二つ目は、光を照射することによって、結晶に捕らわれているミュオンの化学的結合状態が変化したことが考えられる。光を有機化合物に照射することによって結晶の結合状態が変化することはよく知られているが、ミュオンの停止位置の化学的結合状態が変化し、ミュオン位置における結晶中電子からの超微細場がより強くなるような状態が発生したと仮定することによってデータを解釈可能である。

現時点の測定結果から上記2つのケースを判断することは難しい。最初のケースを判断するには、より時間分解能がよい状態、つまりは直流状ミュオンを活用する必要があるが、連続的な光照射による温度上昇の抑制という困難さが伴う。また、施設を変えての実験となるため、測定の効率化が悪くなる。2つ目のケースを確認するには、より強い磁場を印可することによって、ミュオン位置における超微細場の定量的測定を実施することにある。このような測定は実際に RAL のもう一つのミュオン施設である ISIS ミュオン施設で実施可能であり、より現実的な解決方法であり、今後の検討課題である。

現時点では、研究期間の制限等もあり、このような基礎的な測定および数少ない事例の探索が限界であった。ただ、今回の測定から明確にいえることは、 μ SR という測定手法により、微視的観点から有機太陽光発電材料中の電子の運動をとらえることに成功した初の事例になったということである。これまで、薄膜で用いる材料性のため、 μ SR 測定は実施されてこなかった。しかしながら、我々の発案のように、結晶粒径を小さくして粒子間の接触面積を増やすことによって、実際の動作条件を模しつつ電子の運動の研究が可能になったという点を証明した意義は大きい。また、光照射を合わせることによって、発電状況をモニターすることができることも判明した。この研究結果は、今後、 μ SR 測定法が有機太陽光発電材料開発に対して、微視的観点からの研究という極めてユニークな研究の切り口を与えたことを意味する。今後、より多く試料事例を増やし、どのような試料合成法や組み合わせが最も発電効率を上げるのに適切か、という材料開発に寄与できるものと期待する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

L. Safriani, Risdiana, A. Bahtiar, A. Aprilia, R.E. Siregar, R. Hidayat, T.P.I. Saragi, I. Kawasaki, and I. Watanabe, "Charge Carrier Dynamics of Active Material Solar Cell P3HT: ZnO Nanoparticles Studied by Muon Spin Relaxation (μ SR)" *Advanced Materials Research* **896**, 477-480 (2014). 査読有

B. Adiperdana, E. Suprayoga, N. Adam, Mohm-Tajudin S.S., Rozlan A.F., S. Sulaiman, M.I. Mohamed-Ibrahim, T. Kawamata, T. Adachi, I.A. Dharmawan, R.E. Siregar, Y. Koike, and I. Watanabe, "An Effect of the Super-Cell Calculation on Muon Positions and Local Deformations of Crystal Structure in La_2CuO_4 " *J. Phys. Conf. Ser.* **551**, 012051-1-6 (2014). 査読有
N. Adam, E. Suprayoga, B. Adiperdana, H. Guo, H. Tanida, S.S. Mohd-Tajudin, R. Kobayashi, M. Sera, T. Nishioka, M. Matsumura, S. Sulaiman, M.I. Mohamed Ibrahim, and I. Watanabe, "Muon sites in $\text{Ce}(\text{Ru,Rh})_2\text{Al}_{10}$ investigated by using Density Functional Theory from the view point of electronic potential" *J. Phys. Conf. Ser.* **551**, 012053-1-6 (2014). 査読有
E. Suprayoga, A.A. Nugroho, A.O. Polyakov, T.T.M. Palstra, and I. Watanabe, "Search for Potential Minimum Positions in Metal-Organic Hybrids, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$ and $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{CuCl}_4$, by Using Density Functional Theory" *J. Phys. Conf. Ser.* **551**, 012054-1-6 (2014). 査読有
S.S. Mohd-Tajudin, S.N.A. Ahmad, D.F. Hasan-Baseri, E. Suprayoga, N. Adam, Rozlan A.F., S. Sulaiman, M.I. Mohamed-Ibrahim, and I. Watanabe, "An Investigation of Muon Sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ by Using Density Functional Theory" *J. Phys. Conf. Ser.* **551**, 012052-1-6 (2014). 査読有

[学会発表](計 6 件)

渡邊功雄, Muon Site Estimation in La_2CuO_4 by the Density Functional Theory, 2nd International Conference on Functional Material Science 2014 (招待講演)、2014年11月12日~2014年11月13日、Lombok, Indonesia.

渡邊功雄, Highlights of μ SR at the RIKEN-RAL, ITS Department Seminar (招待講演)、2014年07月07日~2014年07月08日、Surabaya, Indonesia.

N. Adam, S. Sulaiman, M.I. Mohamed-Ibrahim, 渡邊功雄, Electronic Structure of $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ based on LSDA+U Calculations, RIKEN Symposium: 1st RIKEN-Sophia Joint Symposium; Recent Progresses on the Muon-Site Estimation, 2014年12月15日~2014年12月16日、上智大学、東京。

Rozlan A.F., S. Sulaiman, M.I. Mohamed-Ibrahim, 渡邊功雄, Electronic Structure and Hyperfine Interaction of

Muonated La_2CuO_4 , RIKEN Symposium: 1st RIKEN-Sophia Joint Symposium; Recent, Progresses on the Muon-Site Estimation, 2014年12月15日 ~ 2014年12月16日, 上智大学、東京。

E. Suprayoga, A.A. Nugroho, A.O. Polyakov, T.T.M. Palstra, 渡邊功雄, Search for Muon Stopping Positions in Organic-Inorganic Hybrids, RIKEN Symposium: 1st RIKEN-Sophia Joint Symposium; Recent, Progresses on the Muon-Site Estimation, 2014年12月15日 ~ 2014年12月16日, 上智大学、東京。

S.S. Mohd-Tajudin, S.N.A. Ahmad, D.F. Hasan-Baseri, E. Suprayoga, N. Adam, Rozlan A.F., S. Sulaiman, M.I. Mohamed-Ibrahim, 渡邊功雄.

Investigation of Muon Sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ by Using Density Functional Theory, RIKEN Symposium: 1st RIKEN-Sophia Joint Symposium; Recent, Progresses on the Muon-Site Estimation, 2014年12月15日 ~ 2014年12月16日, 上智大学、東京。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等は特になし。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊功雄 (WATANABE, Isao)

独立行政法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・専任研究員

研究者番号：4 0 2 6 0 1 9 5

(2) 連携研究者

川崎郁斗 (KAWASAKI, Ikuto)

独立行政法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・基礎特別研究員

研究者番号：9 0 5 5 2 3 0 7