

令和元年6月20日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14084

研究課題名(和文)フェムト秒超解像顕微過渡吸収測定装置の開発と有機薄膜太陽電池系への応用

研究課題名(英文) Developments of super resolution femtosecond transient absorption microscopy and application for thin film solar cells

研究代表者

片山 哲郎 (katayama, tetsuro)

関西学院大学・理工学部・助教

研究者番号：80592360

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はこの不均一性を克服する超解像技術を組み合わせた過渡吸収分光法により、100 nm以下のバルクヘテロ接合層の相分離構造を持つ共役高分子における電荷捕捉、光退色の反応因子を明らかにし、光耐久性と大面積化に伴う光電変換効率の低下の問題を解決することを目的とし、超解像過渡吸収顕微鏡の装置開発を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子受容体分子と電子供与体分子が数十nm程度のサイズで不均一に相分離したバルクヘテロ構造を持つ有機系太陽電池では、実用化の一つの壁といわれた10%を超える光電変換効率が報告されているが、いまだ実用化に至らず、光耐久性の問題と大面積化に伴う光電変換効率の低下の問題を抱えている。その本質的な原因となる化学反応過程は試料の不均一性により明らかでなく、光劣化や大面積化に伴う光電変換効率の低下を抑えるような合理的な分子設計指針は提出されていない。本研究はこの不均一性を克服する超解像分光法により光耐久性と大面積化に伴う光電変換効率の低下の問題を解決することを目的とし、超解像過渡吸収顕微鏡の装置開発を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, transient absorption spectroscopy combined with super-resolution techniques to overcome heterogeneity is used as a reaction factor for charge trapping and photobleaching in π -conjugated polymers with phase separation structure of bulk heterojunction layer of 100 nm or less.

研究分野：物理化学

キーワード：時間分解分光 顕微過渡吸収 光電変換過程

1. 研究開始当初の背景

電子受容体分子と電子供与体分子が数十 nm 程度のサイズで不均一に相分離したバルクヘテロ構造を持つ有機系太陽電池では、実用化の一つの壁といわれた 10% を超える光電変換効率が報告されているが、いまだ実用化に至らず、光耐久性の問題と大面積化に伴う光電変換効率の低下の問題を抱えている。その本質的な原因となる化学反応過程は試料の不均一性により明らかでなく、光劣化や大面積化に伴う光電変換効率の低下を抑えるような合理的分子設計指針は提出されていない。

2. 研究の目的

本研究はこの不均一性を克服する超解像技術を組み合わせた過渡吸収分光法により、100 nm 以下のバルクヘテロ接合層の相分離構造を持つ共役高分子における電荷捕捉、光退色の反応因子を明らかにし、光耐久性と大面積化に伴う光電変換効率の低下の問題を解決することを目的とし、超解像過渡吸収顕微鏡の装置開発を行う。

3. 研究の方法

光を用いた測定には電子顕微鏡と比べて非侵襲で有機物試料を観測できるという大きな利点がある。一方で、光（電磁波）には回折限界が存在し、波長の半分以下に集光することは原理的には不可能である (Abbe, 1873)。そのため可視光を用いた場合には 200 nm 程度が最小の集光サイズとなる。超解像技術は、このサイズを下回るための光学的な手法であり、光物理過程をうまく組み合わせることにより飛躍的な空間分解能の向上ができる系もある。例を挙げると、光物理過程をうまく組み合わせた手法としてドーナツ型の脱励起光を励起サイトに照射し、誘導放出で強制的に励起状態を失活させ、ドーナツの中心のみを発光空間にする STED (Stimulated emission depletion) 法 (Hell, *Opt. Lett.*, 1994) と、励起光を縞模様 (モアレ) に構造化し、励起空間を固定することで、発光部位を特定する SIM (Structure illumination microscopy) 法 (Gustafsson, *J. Microsc.*, 2000) がある。しかし、これらすべての手法は励起状態の発光を観測しており、比較的発光収量の高い分子 (蛍光ラベル) のみしか観測できず、得られる情報は試料の構造に限られる。一方、顕微過渡吸収測定手法は励起状態だけでなく、カチオン、アニオン、ラジカルなどのすべての化学種を観測可能であり、

試料の構造のみならず試料内の微小領域における光化学反応を直接観測できるという大きな利点があり、手法開発は分光手法の裾野を広げるだけでなく、基礎化学の発展にも寄与することが期待される。そこで SIM を過渡吸収顕微鏡に応用可能である装置の開発を行う。

4. 研究成果

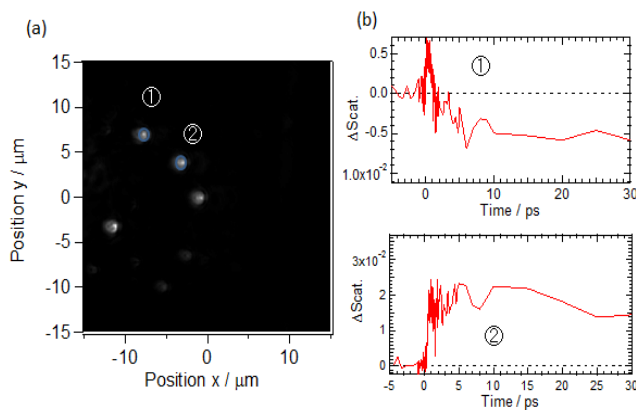


図 1. (a) 全反射散乱顕微鏡を用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ NPs の散乱イメージング (b) それぞれの点の過渡吸光度の時間変化 ($\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 515 \text{ nm}$).

とでレーザー波面の位相を変調し、対物レンズで集光した場合、特徴的な回折格子像を製作する。

実際の画像を図 3 に示す。図 3(a) は集光している光であり、(b)-(d) は位相変調した励起光である。集光点から左下の位置に回折光が観測され、回折光の位置は位相により変化を示した。

図 1 に光の回折限界以下のサイズの試料である $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ナノ粒子をスライドガラス上に散布した試料に対する顕微鏡下における全反射散乱像および時間分散散乱ダイナミクスを示す。ナノ粒子系の励起ダイナミクスは事前に分散液中で測定および報告を行っている [T. Katayama et al. *JPC.C* 2018]。信号強度からこの時の時間分解能は約 120 fs、空間分解能は約 1 μm 程度であった。各点における励起状態ダイナミクスは異なっており、信号の正負の違い粒径によるスペクトル形状の違いが直接観測された。

次に導入した位相変調器を用いた光学系を示す (図 2)。この光学系では励起光を位相変調器に反射させること

この回折光を図2に示す形状で集光し過渡吸収測定を図1で示したペロブスカイト試料に対して行った。しかし、回折光は通常用いている励起光と比べ50分の1以下の強度であるため、十分な信号強度が得られず、現在、高感度C-MOS検出器を導入することでS/Nを向上し、有機薄膜系、および有機微粒子系に対しても応用可能とすべく装置を改良している。

S/N比向上の方針として、現在の問題点としては、

検出器の暗電流の大きさ。信号に対して暗電流が100分の1程度あるため、この暗電流を除く必要がある。対応として今後はさらに高感度の検出器を導入し、信号のS/N比を向上させていく。
測定時間の短縮化。測定時間が長くなるにつれ、本実験手法では、複数枚の画像データを取得し、その後その画像データから回折限界を超えた超解像画像を取得する。現在の1枚の画像取得に要する時間が1分程度であるが、その間に励起光の揺らぎなどがあるため、高速でデータ取得する必要がある。対応としては、さらに高速にデータを読み込み可能な検出器を用いて、光源の揺らぎを抑制する。

と今後はこれらの点を改善し、微小領域における光化学反応ダイナミクスの解明へと応用していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

1. Li Wang, Kouhei Nonaka, Tomoki Okuhata, **Tetsuro Katayama**, Naoto Tamai, "Quasi-Type II Carrier Distribution in CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots with Type I Band Alignment" *J. Phys. Chem. C* 査読有, 122, 2018, 12038-12046.
2. **Tetsuro Katayama**, Harunobu Suenaga, Tomoki Okuhata, Sadahiro Masuo and Naoto Tamai, "Unravelling the Ultrafast Exciton Relaxation and Hidden Energy State In $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C* 査読有, 122, 2018, 5209-5214.
3. Yukihide Ishibashi, Miya Arinishi, **Tetsuro Katayama**, Hiroshi Miyasaka, Tsuyoshi Asahi, "Femtosecond Excited-State Dynamics of Fullerene- C_{60} Nanoparticles in Water.", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 20, 2017, 958-966.
4. Shinya Tajima, Yoshiki Kuroshima, **Tetsuro Katayama**, Naoto Tamai, Kazuki Sada, Kenji Hirai, "Solid-Solution Coordination Polymers as Precursors for $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S/C}$ Composite Nanowires.", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 査読有, 2017, 2017, 2444-2449.
5. Hikaru Sotome, Tatsuhiro Nagasaka, Kanako Une, Soichiro Morikawa, **Tetsuro Katayama**, Seiya Kobatake, Masahiro Irie, Hiroshi Miyasaka, "Cycloreversion Reaction of a Diarylethene Derivative at Higher Excited States Attained by Two-Color Two-Photon Femtosecond Pulsed Excitation." *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, 139, 2017, 17159-17167.

〔学会発表〕(計 4 件)

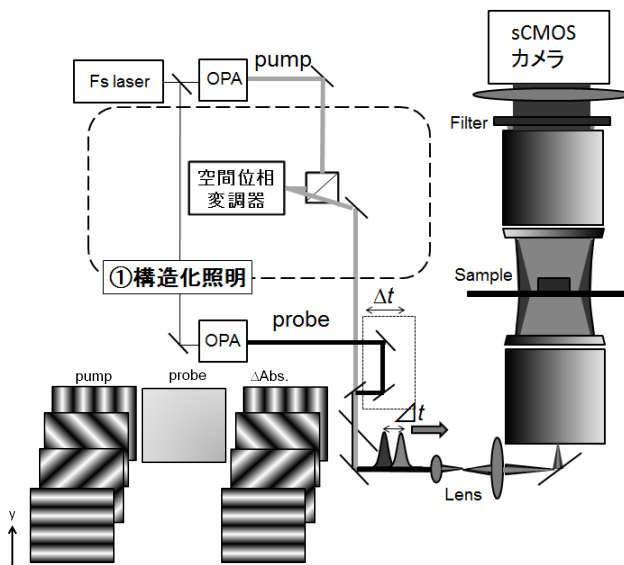


図2. 空間位相変調器を導入した広視野フェムト秒光過渡吸収顕微鏡の装置図

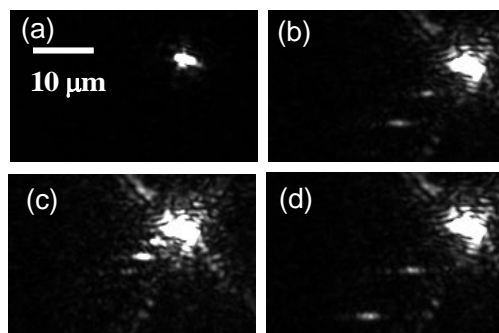


図3. 空間位相変調器を用いたフェムト秒レーザー光(400 nm)の光散乱画像

1. **Tetsuro Katayama**, Naoto Tamai, “Direct observation of carrier dynamics in an organic–inorganic perovskite crystal by femtosecond transient absorption microscopy”, 27th IUPAC on Photochemistry, Dublin, Ireland, 2018
2. **片山哲郎**, 末永晴信, 玉井尚登, フェムト秒顕微過渡吸収測定法を用いた有機-無機ペロブスカイト結晶における非線形発光機構の解明, 日本化学会第 98 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2018 年
3. **片山 哲郎**, 末永晴信, 奥畑智貴, 玉井尚登, フェムト秒過渡吸収分光法を用いた半導体ナノ粒子-フォトクロミック分子系の励起子ダイナミクス, 2017 年光化学討論会, 東北大学青葉山キャンパス, 2017 年
4. **片山 哲郎**, 末永晴信, 奥畑智貴, 玉井尚登, 広視野フェムト秒光散乱顕微分光を用いた有機-無機ペロブスカイト微粒子系の励起子ダイナミクス, 日本化学会第 97 春季年会, 慶応義塾大学・日吉キャンパス, 2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。