

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：33803

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05011

研究課題名（和文）ゼロ磁場ESRの分光的・電氣的計測法の確立と有機デバイスの三重項ハーベスト研究

研究課題名（英文）Study of triplet exciton harvesting in organic devices using zero-field optically and electrically detected magnetic resonance

研究代表者

脇川 祐介（Wakikawa, Yusuke）

静岡理工科大学・理工学部・講師

研究者番号：90708512

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：低炭素社会の実現を背景に実用化が期待されている有機光電変換素子の開発において、三重項励起子の有効利用（三重項ハーベスト）が素子高性能化への鍵として注目されている。しかし、動作中の有機電子デバイスにおいて（オペランド）、三重項ハーベストを確かめ、その反応機構を調べる有効な計測手段は確立されていない。本研究では、三重項ハーベストをオペランド観測する新しいスピン計測法としてゼロ磁場における発光・電流検出磁気共鳴法を開発し、有機デバイス中の電荷キャリア再結合やテトラセン多結晶粉末のシングレットフィッションの機構解明に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発したゼロ磁場における発光・電流検出磁気共鳴法を用いれば、有機デバイス中の電荷キャリア再結合と三重項ハーベストへの応用が期待されるシングレットフィッションのダイナミクスを区別して直接検出できることを実証した。三重項ハーベストの計測法を確立した本研究成果の学術的意義は極めて大きく、三重項ハーベストを志向した有機光電変換素子の開発に寄与できると期待される。

研究成果の概要（英文）：In the development of organic photoelectric devices, which are expected to contribute to the realization of a low-carbon society, triplet exciton harvesting is a key issue for increasing device efficiency. However, the dynamics of triplet harvesting in organic devices under operating conditions is difficult to elucidate even by high-resolution optical spectroscopic techniques. In this study, we developed zero field optically and electrically detected magnetic resonance with parallel static and oscillating magnetic fields as a new spectroscopic method for observing the dynamics of triplet harvesting, and successfully elucidated the mechanisms of charge recombination in organic devices and singlet fission in tetracene polycrystalline powder.

研究分野：物理化学

キーワード：発光検出磁気共鳴 電流検出磁気共鳴 シングレットフィッション 三重項ハーベスト 三重項励起子
有機半導体 電荷再結合

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、研究者個人に帰属します。

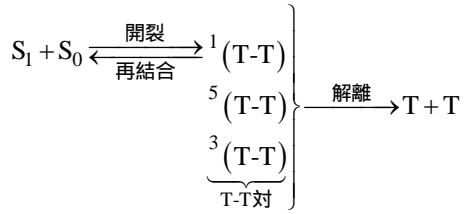
様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機光電変換素子の開発において、三重項励起子の有効利用(三重項ハーベスト)が変換効率向上の強力な手段として注目されている。中でも、有機素子の変換効率を劇的に引き上げる反応として期待されているのが、シングレットフィッション(SF)である(図1a)。SFは、光生成した一重項励起子(S_1)と基底状態(S_0)の隣接分子から2つの三重項励起子(T)を作り出す反応である。1光子から2つの電荷キャリアを生成できるため(最大電荷生成効率:200%)、SFを応用した有機素子の研究が盛んに行われている。この反応では、反応中間体であるT-T対のスピンの挙動が収率を左右する。したがって、三重項ハーベストによる有機素子の高性能化の実現にはT-T対ダイナミクスの解明が不可欠である。

T-T対を検出する手段として、電子スピンをプローブとした磁場効果や電子スピン共鳴(ESR)法が用いられてきた。しかし、外部磁場下で電子スピン計測する従来法では、T-T対だけでなく、電荷キャリアの再結合(図1b)を引き起こす電子正孔(e-h)対の情報が含まれているため、T-T対を選択的に検出することが困難であった。

(a)シングレットフィッション



(b)電荷再結合

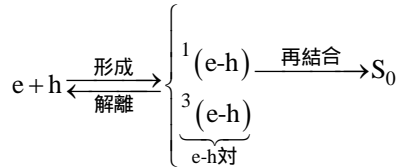


図1 SF(a)および電荷再結合の模式図

2. 研究の目的

本研究では、e-h、T-T対の選択的検出法として、ゼロ磁場におけるESRを分光的・電氣的に計測する方法(ODMR・EDMR)を確立する。また、有機素子・有機結晶粉末におけるe-h、T-T対ダイナミクスを解明し、その支配因子を明らかにする。

3. 研究の方法

- (1) 電荷キャリア再結合を支配するe-h対ダイナミクスの選択的その場観察法として、図2aに示すゼロ磁場近傍のEDMR測定装置を構築し、p型高分子Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT)薄膜を用いた有機素子でテストした。
- (2) シングレットフィッションを支配するT-T対ダイナミクスの選択的検出法として、図2bに示すゼロ磁場近傍のODMR測定装置を構築し、典型的なSF材料であるテトラセン(Tc)多結晶粉末でテストした。

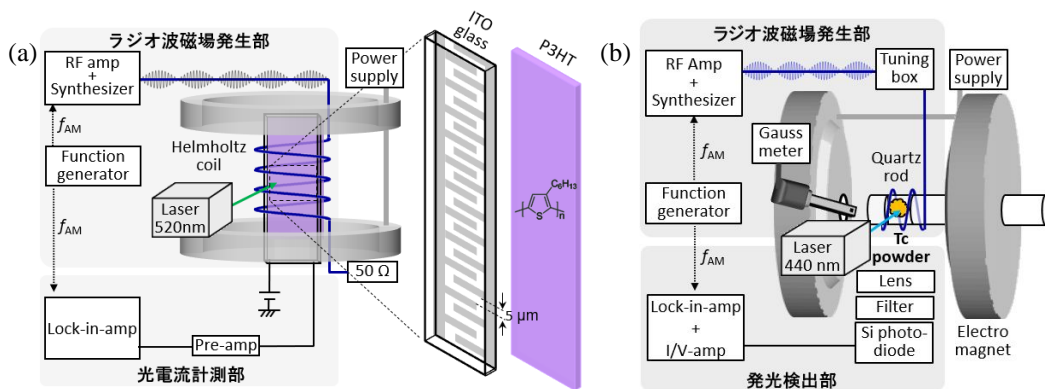


図2 EDMR装置と試料素子(a)およびODMR装置(b)の模式図

4. 研究成果

- (1) 電荷キャリア再結合を支配するe-h対ダイナミクスの解明

図3に、ラジオ波磁場(B_1)と静磁場(B_0)が平行($B_1 \parallel B_0$)と垂直($B_1 \perp B_0$)の配置で観測した10 MHzのEDMRスペクトルを示す。垂直配置では、 $B_0 = \pm 0.36$ mTと $B_0 = 0$ mTにおけるEDMR信号が観測された。平行配置では $B_0 = 0$ mTのEDMR信号のみ観測されたことから、 $B_0 = \pm 0.36$ mTの信号はゼーマン相互作用によってエネルギー分裂したe-h対のESRで誘起された電流減少であると考えられる。e-h対の寿命(τ_{e-h})よりも周期が長いラジオ波を照射すると、 B_1 はe-h対のスピンダイナミクスに対して静磁場として寄与する。したがって、 B_1 と B_0 の配置に依存性を示さない $B_0 = 0$ mTのEDMR信号は、超微細相互作用によってエネルギー分裂したe-h対の電子-核スピン状態間のESRだけでなく、 B_1 が静磁場と

して e-h 対に寄与する疑似磁場効果に由来すると考えられる。

$B_0 = 0$ mT の EDMR 信号の特性を調べるために、ラジオ波周波数依存性を測定した (図 4)。 $B_0 = 0$ mT の EDMR 信号強度は 5 MHz 付近で最大となり、その後ラジオ波周波数の増加とともに減少した。また、終端抵抗におけるラジオ波電力 ($P_{50\Omega}$) の増加に従い、EDMR 信号が増加した。観測された光電流減少のラジオ波周波数依存性に対して、密度行列を用いた電荷キャリア濃度変化 (Δn) の理論計算による解析を試み、e-h 対の τ_{e-h} を求めた。 $\tau_{e-h} = 20$ ns とした計算曲線は実験値を良く再現した。得られた τ_{e-h} は、EDMR 信号に対するラジオ波の振幅変調周波数依存性から求めた電荷キャリア再結合の寿命 13 μ s よりも著しく短いことが分かった。このことから、電荷キャリアの衝突による e-h 対の形成が、電荷キャリア再結合の律速過程であることが明らかとなった。P3HT 薄膜における e-h 対の遅い形成速度は、希薄な電荷キャリア濃度 ($\sim 10^{14}$ cm $^{-3}$) と低いキャリア移動度 (10^4 cm 2 / V \cdot s $^{-1}$) が原因であると考えられる。

(2) シングレットフィッションを支配する T-T 対ダイナミクスの解明

図 5a に、500 MHz における ODMR スペクトルを示す。測定に使用したラジオ波パワーの範囲では、スペクトルのパワーブロードニングは観察されなかった。 $B_0 = 0$ mT の ODMR 信号は光強度に対して線形に依存したことから、SF によって生成した T-T 対のスピ状態間の ESR に起因すると考えられる。ゼロ磁場における T-T 対は、ゼロ磁場分裂相互作用 (ZFS) によってエネルギー的に分裂している。ESR 可能なスピ状態間のエネルギー差 ($\Delta\varepsilon$) は、ZFS 定数 (D, E) を用いて $|D-E|, |D+E|, 2|E|$ で表され、Tc 結晶では 557.6, 929.4, 1487 MHz に相当する。以上より、観測された 500 MHz の ODMR 信号は、T-T 対のスピ状態間の ESR で誘起された蛍光減少であると結論した。一方、 $\Delta\varepsilon$ と一致しない 85, 114 MHz で観測された ODMR スペクトルは、500 MHz と同様に $B_0 = 0$ mT で蛍光減少を示したが、信号強度は 500 MHz よりも一桁程度小さい。また、85, 114 MHz のスペクトルの形状に差異はなく、 $B_0 \sim 5$ mT で蛍光減少から増加に転じた。これらの ODMR スペクトルは、 B_1 が静磁場として T-T 対に寄与する疑似磁場効果に由来すると考えられる。観測された ODMR スペクトルに対して、密度行列による理論計算を用いた解析を試みた。理論計算曲線は実験値を良く再現し (図 5b)、理論計算から、T-T 対の解離速度と再結合速度はそれぞれ 6.0×10^8 s $^{-1}$, 1.2×10^8 s $^{-1}$ であることを明らかにした。

本研究では、電荷キャリア再結合およびシングレットフィッションに対するゼロ磁場近傍のラジオ波照射効果を実験的・理論的に明らかにするとともに、e-h 対および T-T 対の寿命を見積もることに成功した。本研究で開発したゼロ磁場近傍の EDMR・ODMR は、異なるラジオ波周波数を使用することで e-h 対および T-T 対を区別して検出することが可能であり、三重項ハーベスト志向した有機素子の開発に必須である e-h 対および T-T 対ダイナミクスの解明に対して有用な手法であることを実証した。

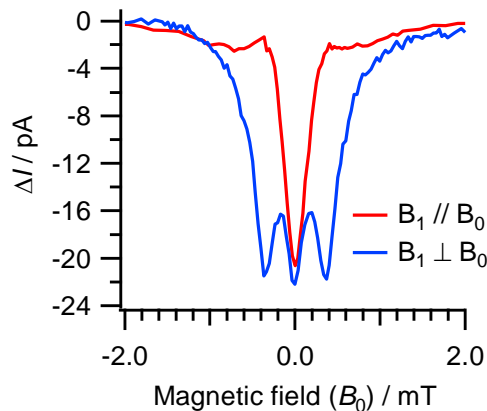


図 3 10MHz の EDMR スペクトル。 ΔI は B_1 照射による光電流変化を表す。

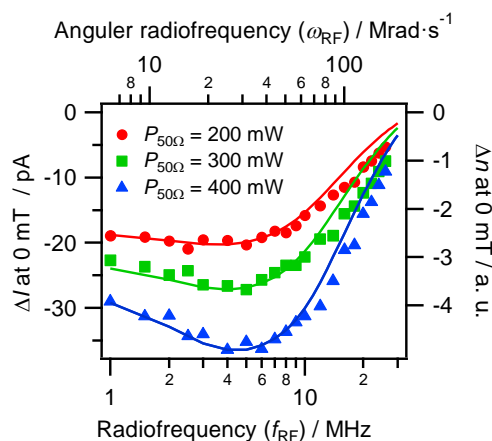


図 4 $B_0 = 0$ mT における EDMR 信号のラジオ波周波数依存性。実線は密度行列を用いた計算したキャリア密度変化の理論曲線を示す。

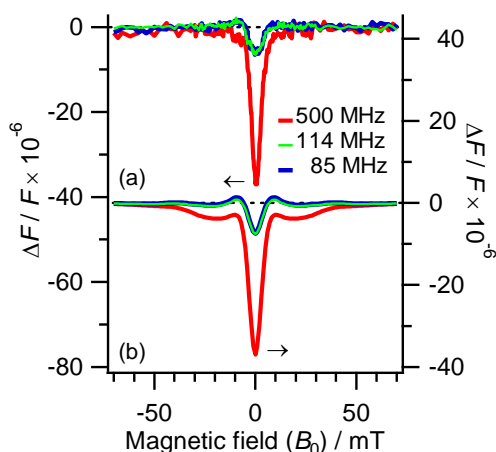


図 5 Tc 多結晶粉末で観測された ODMR スペクトル(a)と理論計算スペクトル(b)。 ΔF は B_1 照射による蛍光強度変化を表す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Wakikawa Yusuke, Ikoma Tadaaki	4. 巻 14
2. 論文標題 Radio-wave Effect on Singlet Fission in Polycrystalline Tetracene near Zero Magnetic Field	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3907 ~ 3911
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00341	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 脇川祐介	4. 巻 41
2. 論文標題 有機光電変換デバイスの電荷再結合およびシングレットフィッションに対するラジオ波効果	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 電子スピサイエンス	6. 最初と最後の頁 101 ~ 106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nanzai Ben, Mochizuki Akimitsu, Wakikawa Yusuke, Masuda Yusuke, Oshio Tadashi, Yagishita Kazuhiro	4. 巻 95
2. 論文標題 Sonoluminescence intensity and ultrasonic cavitation temperature in organic solvents: Effects of generated radicals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 106357 ~ 106357
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultrsonch.2023.106357	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 脇川祐介	4. 巻 20
2. 論文標題 有機半導体材料およびデバイスにおける電荷キャリア・励起子のスピダイナミクス研究	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電子スピサイエンス	6. 最初と最後の頁 13-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Wakikawa Yusuke, Ikoma Tadaaki	4. 巻 125
2. 論文標題 Radiowave Effects on an Electron?Hole Pair in a Poly(3-hexylthiophene) near Zero Magnetic Field	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26613 ~ 26618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07807	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 脇川祐介, 生駒忠昭
2. 発表標題 P3HT薄膜における光キャリア再結合のラジオ波効果
3. 学会等名 第61回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 疋田和也, 脇川祐介, 南齋勉
2. 発表標題 有機溶媒中におけるフッ素系界面活性剤の超音波分解
3. 学会等名 第31回ソノケミストリー討論会 2022年10月
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 脇川祐介
2. 発表標題 有機光電変換デバイスにおけるキャリア再結合の電流検出磁気 共鳴研究
3. 学会等名 第23回高柳健次郎記念シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 脇川祐介
2. 発表標題 有機半導体材料およびデバイスにおける電荷キャリア・励起子のスピンドYNAMICS研究
3. 学会等名 第60回電子スピサイエンス学会年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------