

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 東海林 良太
学位 博士 (理学)
学位記番号 新大院博 (理) 第 442 号
学位授与の日付 令和元年 9 月 20 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
博士論文名 ポリチオフェン-フラレン誘導体系太陽電池における磁気伝導効果

論文審査委員 主査 教授・生駒 忠昭
副査 教授・丸山 健二
副査 教授・大鳥 範和

博士論文の要旨

本論文は、有機太陽電池の高性能化に資する有機半導体の荷電キャリアダイナミクスの基礎研究である。有機太陽電池は活性層に有機化合物を利用しているため、軽量性と柔軟性に富み、低コストで大面積化や大量生産ができる。また、資源的な制約もないといった利点を有する。そのため、従来の無機 (シリコン) 太陽電池に代わる次世代の太陽電池として注目を集めており、実用化に向けてしのぎを削って開発が進められている。しかし、有機太陽電池は、エネルギー変換効率が市販されているシリコン太陽電池に比べて低くいうえに耐久性にも欠ける。エネルギー変換効率の向上にとって、励起子・キャリアダイナミクスの解明が必要である。そこで本論文では、低迷するエネルギー変換効率の主要原因である電荷再結合がキャリアの電子スピン角運動量に依存することに着目し、磁気伝導効果より有機太陽電池の再結合を明らかにした。

第 1 章では研究背景と目的が述べられ、第 2 章では本論に深く関わる原理や基礎理論が記述されている。第 3 章では実験に用いた具体的な化合物と素子作製方法が述べられた後、定常状態ならびに過渡磁気伝導の測定方法が詳述されている。

4 章では、pn 接合構造と磁気伝導効果の関係を明らかにするために、標準的 p 型半導体高分子 (P3HT) と n 型半導体低分子 (PC₆₁BM) を用いて単一接合構造の素子とバルク接合構造の素子を作製し、その磁気伝導効果を研究した。この研究の目的は、有機半導体における磁気伝導効果の発現機構の解明である。これまでに提案されている主な発現機構は以下の 3 つである。

- ① 電子正孔対機構：電子スピン選択的電荷再結合反応を示す電子正孔対の項間交差速度が外部磁場によって変化するために、キャリア密度が外部磁場に依存する機構。
- ② バイポーラロン機構：電子スピン選択的バイポーラロン形成反応を示すポーラロン (電子電子あるいは正孔正孔) 対の項間交差速度が外部磁場によって変化するために、キャリア散乱確率が外部磁場に依存する機構。
- ③ 励起子電荷対機構：電子スピン選択的キャリア生成・消滅反応を示す励起子電荷対の項間交差速度が外部磁場によって変化するために、キャリア密度が外部磁場に依存する機構。

著者は、暗状態磁気伝導効果のバイアス電圧依存性、明状態磁気伝導効果の光強度依存性や時間変化から、観測された磁気伝導効果は pn 接合界面に電子正孔対機構に由来することを明らかにした。さらに、電子正孔対ダイナミクスを速度論的に解析することで、一重項再結合が優勢であることが明らかにされ、再結合収率を見積ることに成功した。

5 章では、前章で確立した磁気伝導効果の解析法を用いて、高次構造フラーレンが再結合ダイナミクスにどのような影響を与えるかについて研究した。活性層の PC₆₁BM を高次構造フラーレンである PC₇₁BM に置換すると、三重項再結合が優勢になることを見出した。電荷再結合をマーカス理論に基づいて考察した結果、PC₇₁BM 分子構造の剛直性と π 共役の拡張による再配向エネルギーの減少が再結合速度の大小関係の逆転の原因であると結論付けた。

6 章では、有機太陽電池の高磁場磁気伝導効果について研究した。活性層の pn 混合比の変化やジチオールなどの添加物によって高磁場磁気伝導効果の位相が変化することが知られている。これは、pn 接合界面構造や膜形態が変化で引き起こされた電子正孔対の寿命分布に由来すると指摘されている。そこで著者は、高磁場効果の真の原因を探索する目的で、不均一光励起実験を行った。ガウス分布した光を活性層の一部に照射すると、一様分布光励起では観測されなかった高磁場効果を観測した。横拡散電流に対する磁場効果から新奇な高磁場効果のメカニズムについて考察した。

7 章では本論文全体を総括した。

審査結果の要旨

本論文で報告された有機太陽電池の研究成果は、有機半導体の磁気伝導効果の機構解明に留まらず、有機太陽電池の動作条件における再結合ダイナミクスを非破壊評価できることを実証したところにある。また、磁気伝導効果を切り口にキャリアダイナミクスを体系的に解明した研究はないことから、本研究の特徴である。以下に本論文の特筆すべき具体的成果を挙げる。

1. pn 接合構造が異なる有機太陽電池を用いて、低磁場磁気伝導効果が pn 接合界面における電子正孔対のスピンの選択的再結合に由来することを明らかにした。また、低磁場磁気伝導効果に関して電子正孔対の速度論的解析を行い、電荷再結合の定量的評価を可能にした。
2. n 型半導体として機能する PCBM について、フラーレン高次構造に由来した再配向エネルギーの減少が、再結合を抑制することを明らかにした。
3. 不均一光励起に由来する異常な高磁場磁気伝導効果を初めて観測した。この高磁場効果は電子軌道に対する外部磁場効果に由来する可能性を示した。

上述の研究成果は、有機半導体スピン化学研究に新たな展開をもたらすだけでなく、有機エレクトロニクス開発に応用されることが期待される。なお、審査委員会において、2019 年 7 月 26 日専門雑誌 (Organic Electronics) に公表された東海林氏の論文 (Vol. 75, pp 105383) が博士論文第 5 章の元となる論文であると判定した。

よって、本論文は博士 (理学) の博士論文として十分であると認定した。