

論文名：有機電子材料の励起三重項状態と光磁気抵抗効果の研究

新潟大学大学院自然科学研究科数理物質科学専攻

氏名：荻原 俊成

有機半導体薄膜における磁気抵抗 (Magnetoresistance: MR) 効果や励起三重項状態の熱活性化で発せられる遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF) は、新記憶素子の創出や高効率電界発光素子の実現に発展する現象として有機エレクトロニクス分野において近年注目されている。そこで第 1 章「序論」では、本研究に関連した学術論文等を引用しながら、MR 効果および TADF に関する研究の現状と問題点を述べた。第 2 章「測定原理と基礎理論」では、研究の基盤となっているラジカル対機構の基本概念ならびに時間分解 ESR 法の原理について記述した。また本論では、巨大 MR 効果と TADF に関する二つの課題を第 3 章と第 4 章に分けて記述した。第 5 章においては、本研究を総括したのち今後の展望について触れた。以下に、本論である第 3 章と第 4 章の概略を述べる。

第 3 章では、光伝導性有機薄膜における巨大 MR 効果について研究した成果をまとめた。PVCz 薄膜に種々の含窒素芳香族化合物あるいは芳香族カルボニル化合物をドープレ、ドーパントを選択的励起したときの MR 効果を調べた。*trans*-アゾベンゼンならびにピリジン誘導体をドープレした薄膜は、既報のルミクロムをドープレした薄膜と同様の巨大負性 MR 効果を示した。また擬一次元格子モデルに基づいた Stochastic Liouville 方程式によるシミュレーションを行い、MR 効果を左右する動的および磁氣的パラメータを明らかにした。 1×10^{-10} s の相関時間で揺動する磁場がスピンを緩和させ、数十 mT 領域の MR 効果を発現させる。また、スピン緩和と超微細相互作用の協同効果によって低磁場 MR 効果の巨大化が起こることを明らかにした。最遠距離 e-h 対が正孔へ解離する速度定数は、低磁場と高磁場 MR 効果の両方に影響を与える。以上の研究成果は、電子正孔対の電荷ダイナミクスが 10^{7-8} s^{-1} 程度であり、電子と正孔の分離距離を変調できる 0.3 cm^{-1} 以下の低振動モードをもつ有機固体には、巨大負性 MR 効果を示す潜在能力があることを示唆している。

第 4 章では、TADF 分子の励起三重項状態について研究した成果をまとめた。外部量子効率(η_{ext})の異なる四種類の TADF 分子(4Cz-IPN, PXZ-TRZ, Cz-T, PIC-TRZ)について 77K で時間分解 ESR 測定を行い、最低励起三重項(T_1)状態を観測した。 T_1 状態のゼロ磁場分裂定数より、TADF 分子の T_1 状態は電荷分離(Charge Transfer: CT)状態と異なることを明らかにした。 η_{ext} が 10% を超える 4Cz-IPN と PXZ-TRX の T_1 状態の電子構造は分子全体に非局在化し、10% 以下の η_{ext} である Cz-T と PIC-TRZ の T_1 状態は、ドナー骨格に励起が局在した電子構造を有する。また、観測された T_1 状態の異常スピン分極より 4Cz-IPN と PXZ-TRX の項間交差 (Intersystem Crossing : ISC) にとって超微細相互作用が重要であり、Cz-T と PIC-TRZ の ISC はスピン軌道相互作用によって誘起されていることが明らかになった。以上の研究成果は、ISC に由来する TADF にとって CT 性を持つ高励起三重項状態が重要な役割を果たしていることを示している。