

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 7 日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22740235

研究課題名（和文）分光・磁気共鳴技術の融合による有機半導体デバイスのスピン物性発現機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of occurring mechanism for spin properties in organic semiconductor devices using combining techniques of spectroscopy and magnetic resonance

研究代表者

鐘本 勝一（KANEMOTO KATSUICHI）

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：40336756

研究成果の概要（和文）：有機半導体デバイスのスピン物性の発現機構を明らかにするために、半導体デバイス動作と分光技術の融合分光法に、磁気共鳴技術を新たに融合させた計測法の構築を目指した。実際に、ESR 装置内にて分光信号を取り込むシステムを構築することに成功した。デバイス動作の分光信号の ESR 応答を確認するために、さまざまな工夫を凝らしたが、デバイス変調信号の信号確認には残念ながら至らなかった。原因としては、信号を与えるキャリア自体の量が少ないことであると結論付けた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to reveal the occurring mechanism for spin properties of organic semiconductor devices by developing a new analytical technique combining magnetic resonance with a combination technique of semiconductor device operation and a spectroscopic technique. We indeed succeeded in developing a system enabling to observe spectroscopic signals in an ESR apparatus. In order to identify the presence of the ESR response in the signals from device modulation measurements, we attempted several experiments. However, we were not able to observe such signals, unfortunately. We concluded that the reason would be because the amount of carriers contributable to the signals was smaller than expected.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 II

キーワード：スピニエレクトロニクス、光物性、磁気共鳴、ポリマーデバイス

1. 研究開始当初の背景

近年有機物半導体デバイスへの注目が高まり、産官学ともに実用レベルに向けた研究が加速している。中でも、電界発光（EL）素子やソーラーセルといった光エレクトロニクス素子及び FET の開発競争が過熱している。一方で、

これまで以上に実用化を推進させるには、技術面を一層向上させるための新たな展開が求められる。一つには、電流・電圧特性等のマクロな物性のみを目を向けてきた従来の評価手法に加えて、分子レベルに立ったマイクロな評価技術を新たな視点として取り入れる必要

がある。申請者は、その手段として、デバイス動作と分光技術を融合させたデバイス変調分光法を開発し、 π 共役ポリマーのダイオードに適用させ、素子への印加電圧とともにキャリアや励起子の電子状態が変化の様子を分光技術により初めて明らかにした。

ところで最近、これら有機半導体デバイスにおいて、数 10%にも及ぶ巨大磁気抵抗効果が報告され、この分野における新しい潮流として脚光を浴びている。一方で、それら巨大磁気抵抗効果の発現要因については、解釈が混迷している現状で、ほとんど明らかではない。このような背景の下、申請者は、有機半導体における磁気抵抗を含めたスピン物性の起源を、申請者が得意とする分子レベルの評価手法に磁気共鳴を融合させた新規測定法から解明することを着想した。申請者が提案する研究は、用いる分光技術もさることながら、磁気共鳴を融合させるための高度な技術が要求されるため、世界中で実現できているグループは全く存在しない。特に有機物デバイス及びその磁気・電気特性と、多岐にわたる物性の理解が求められる難しさ故、それに取り組もうとしたグループの兆候すらない。

2. 研究の目的

近年有機半導体において巨大磁気抵抗効果が発見され、非常に注目を集めている。本申請では、申請者が発展させた、半導体デバイス動作と分光技術の融合分光法に、磁気共鳴技術を新たに融合させることで、磁気抵抗効果を含めた有機半導体デバイスのスピン物性の発現機構を明らかにする。さらにはその機能発現に内在する新規物理現象を探る。ポリマー半導体を中心に、LED、光起電力素子、さらには FET に対して測定を実施した後は、最適な有機半導体物質の選定及びデバイス作成条件の決定を経て、従来の報告値を超える磁気応答有機半導体デバイスの開発を行う。

3. 研究の方法

本申請研究では、有機半導体デバイスのスピン物性の発現機構を、申請者が新規に開発する分光と磁気共鳴の融合技術を用いて解明する。さらには、最適な有機半導体物質の選定及びデバイス作成条件の決定を経て、従来の報告値を超える磁気応答有機半導体デバイスの開発を行う。計画の前半では、現在申請者が取り組んでいる、デバイス動作と分光計測を結びつけた、デバイス変調分光法に、電子スピン共鳴 (ESR) を融合させるシステムの構築に重点を置く。特に、測定を実現させるための ESR キャビティの改造に力を入れる。その結果から、巨大磁気抵抗が発現されるプロセスを明らかにする。最後には、機

能発現に最適なデバイスの実現を目指す。

4. 研究成果

本申請の目的は、申請者が発展させた、半導体デバイス動作と分光技術の融合分光法に、磁気共鳴技術を新たに融合させることで、磁気抵抗効果を含めた有機半導体デバイスのスピン物性の発現機構を明らかにし、さらに、その機能発現に内在する新規物理現象を探ることである。初年度は、ポリマー半導体における EL 素子動作と分光実験の融合であるデバイス変調分光法の、ESR 応答を観測するシステムの開発に重点を置いた。まずは、ESR 装置内にて分光信号を取り込むシステムを構築することに成功した。その装置の概略図を以下に示す。

この装置の作成においては、光の取り込みをできるだけ効率よくするために、キャビティを改造した。また光の取り込みにはファイバーを用いた。この ESR 応答の有無を確認す

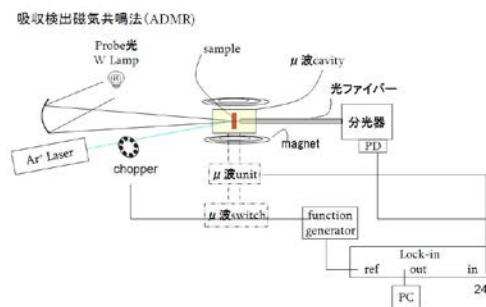


図 1 吸収検出磁気共鳴装置の概略図

るために、レーザー励起の光励起状態の分光信号における ESR 応答を確認した。その材料として、ポリマーLED材料として最も知られている MEH-PPV を用いた。得られた測定結果を図 2 に示す。

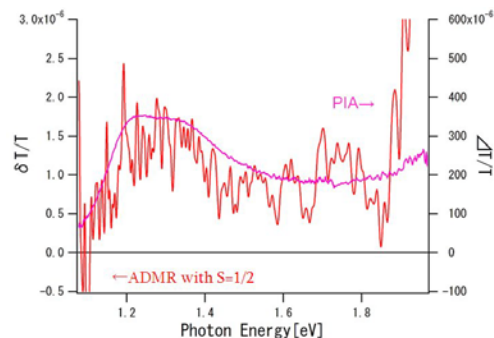


図 2 MEH-PPV に対する分光と ESR の融合計測システムの結果

結果として、実際に、光励起の分光信号が ESR によって変化することを確認し、その ESR スペクトルの計測を実現させた。この手法は、過去に報告されたものであるが低温領

域において観測例があるのみである。しかしながら今回、室温にて信号計測を実現させ、高感度検出システムの構築が行えた。

23年度においては、デバイス変調信号の ESR 応答を確認するために、さまざまな工夫を凝らした。特に信号の検出系をアンプなどを含め最適化した。その効果は、レーザー励起の光励起状態の分光信号における ESR 応答から確認した限りでは数倍の感度向上として確認できた。しかしながら、デバイス変調信号の信号確認には残念ながら至らなかった。原因としては、感度自体は十分であったものの、思った以上に、信号を与えるキャリア自体の量が少ないことであると結論付けた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

1. **Katsuichi Kanemoto**, Atsushi Fukunaga, Motoaki Yasui, Daisuke Kosumi, Hideki Hashimoto, Hirota Tamekuni, Yuichi Kawahara, Yohei Takemoto, Jun Takeuchi, Yozo Miura, Yoshio Teki, "Ultrafast photoexcitation dynamics of π -conjugated bodipy-anthracene-radical triad system: electron transfer, energy transfer and charge-separated ion-pair state toward a uniquely electron-polarized photo-excited quartet state", *RSC Advances*, **2**, pp. 5150-5153 (2012). 査読有

2. **Katsuichi Kanemoto**, Motoaki Yasui, Tatsuya Higuchi, Daisuke Kosumi, Ichiro Akai, Tsutomu Karasawa, and Hideki Hashimoto, "Spectroscopic investigation of excitons, photocarriers and bias-induced carriers in regioregular poly(3-alkylthiophene)." *Physical Review B*, **83**, 205203 (2011). 査読有

3. **Katsuichi Kanemoto**, M. Yasui, D. Kosumi, M. Sugisaki, T. Karasawa, H. Hashimoto, "Morphology dependent exciton formation in regioregular poly(3-alkyl)thiophenes" *Physica Status Solidi (c)*, **8**, pp.88-91 (2011). 査読有

4. Daisuke Kosumi, Satoshi Maruta, Ritsuko Fujii, **Katsuichi Kanemoto**, Mitsuru Sugisaki, and Hideki Hashimoto, "Ultrafast Excited State Dynamics of Monomeric Bacteriochlorophyll *a*", *Physica Status Solidi (c)*, **8**, pp. 92-95 (2011). 査読有

[学会発表] (計11件)

1. 上田裕二郎, 竹本圭佑, 松岡秀展, **鐘本勝一**「 π 共役ポリマーを用いた有機ダイオードにおけるスピンペアの役割の解明」日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学 (2012.3.24-27)
2. 竹本圭佑, 上田裕二郎, 松岡秀展, **鐘本勝一**「有機半導体デバイスにおける ESR 誘起分極電流の発現機構の解明」日本物理学会第 67 回年次大会, 関西学院大学 (2012.3.24-27)
3. **鐘本勝一**, 松岡秀展, 上田裕二郎, 竹本圭佑「有機半導体ダイオードの ESR によって誘起される分極電流」電子スピンスサイエンス学会 2011、仙台国際センター (2011.11.16-18)
4. 上田裕二郎, **鐘本勝一**, 橋本秀樹「発光及び光電流検出 ESR を用いた π 共役ポリマーにおけるスピンペアの研究」日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学 (2011.9.21-24)
5. 金信真理子, **鐘本勝一**, 橋本秀樹「デバイス変調吸収分光法からみたポリマー EL デバイスの一重項と三重項励起子の関係」日本物理学会 2011 年秋季大会、富山大学 (2011.9.21-24)
6. 松岡秀展, **鐘本勝一**, 橋本秀樹「有機薄膜デバイスにおける光電流の巨大電子スピン共鳴応答」日本物理学会第 66 回年次大会、新潟大学 (2011.3.25-28)
7. 金信真理子, **鐘本勝一**, 橋本秀樹「デバイス変調分光法によるポリマー EL デバイスの動作過程についての研究」日本物理学会第 66 回年次大会、新潟大学 (2011.3.25-28)
8. **K. Kanemoto**, M. Yasui, D. Kosumi, M. Sugisaki, H. Hashimoto and T. Karasawa, "Morphology dependent excitons and carriers in the diode of regioregular poly(3-hexyl)thiophene", 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), December 15-20, 2010, Honolulu, USA
9. **鐘本勝一**, 安井基晃, 小澄大輔, 橋本秀樹, 唐沢力「Bleaching 信号からみたポリ 3 ヘキシルチオフェン薄膜の光励起ダイナミクス」第 4 回分子科学討論会、大阪大学 (2010.9.14-17)
10. **Katsuichi Kanemoto**, Motoaki Yasui, Daisuke Kosumi, Mitsuru Sugisaki, Tsutomu Karasawa and Hideki Hashimoto, "Morphology dependent exciton formation in regioregular poly(3-alkyl)thiophenes" (1P03), 11-16 July, 2010, Brisbane, Australia
11. **K. Kanemoto**, A. Ogata, D. Kosumi, H. Hashimoto, "Photocarrier Dynamics of The

P3HT/PCBM Composite Photovoltaic Device as Revealed by Bleaching Spectroscopy", International conference on science and technology of synthetic metals 2010 (ICSM 2010), July 4-9 2010, Kyoto, Japan.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

1. 名称：電流制御方法および電流制御装置
発明者：鐘本勝一、松岡秀展
権利者：鐘本勝一、松岡秀展、公立大学法人
大阪市立大学
種類：特許
番号：PCT/ JP2011/ 64031
出願年月日：23年6月20日
国内外の別：国際特許

2. 名称：磁気読取装置、磁気読取方法および磁気記録再生装置
発明者：鐘本勝一
権利者：鐘本勝一、公立大学法人大阪市立大学
種類：特許
番号：特願2011-286828
出願年月日：23年12月27日
国内外の別：国内特許

[その他]

ホームページ等

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/phys/ppes/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鐘本 勝一 (KANEMOTO KATSUICHI)
大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：40336756

(2) 研究分担者 無

(3) 連携研究者 無