

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03135

研究課題名(和文) ESR誘起電流による有機素子の新規スピンプローブ技術の開拓

研究課題名(英文) Development of novel spin-probe techniques for organic devices by ESR-induced currents

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では有機半導体の素子において電子スピンを反転させた際に発生する電流変化を利用する技術開拓を行った。有機EL素子ではその電流変化を与えるのは電子正孔対のスピンの反転であることを明らかにした。その電子正孔対は電圧を増加させると減少することがわかった。その減少によりELプロセスは電圧に応じて、ペア蓄積領域、ペア解離・再結合領域、非ペア形成領域の3つの領域に分類されることがわかった。またその電子正孔対の性質が有機EL素子の磁場応答性を決定することを明らかにした。金属二層薄膜の強磁性共鳴にて生じる起電力についても調べ、共鳴による励起電力と起電力の関係を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機物質を代表とする半導体や導体には電子スピンをもつキャリアやその複合体が存在しているが、そのスピンを磁気共鳴操作を用いて反転した際に素子にどのような影響が生じるか調べることは、新しいデバイスへの応用やデバイス内の物性を調べる手段を模索する意味で重要である。この研究ではその技術開拓を行うことを主眼とし、研究を行った結果、電子スピンの反転による電流変化を与える電子状態の起源を明らかにでき、さらには新たなスピン物性の開拓及び応用展開を行える手掛かりを得ることができた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed techniques to utilize the current change that occurs when the electron spin is reversed in organic semiconductor devices. We found that the current change in OLEDs is caused by the spin reversal of electron-hole pairs. The electron-hole pairs were found to decrease with increasing voltage, and the EL process was classified into three regions depending on the voltage: the pair accumulation region, the pair dissociation/recombination region, and the non-pair formation region. It was also found that the nature of the electron-hole pairs determines the magnetic field responsivity of the OLEDs. We also investigated the electromotive force generated by ferromagnetic resonance in metal bilayer thin films, and clarified the relationship between the excitation power and the electromotive force due to the resonance.

研究分野：物性物理学

キーワード：EDMR ODMR 有機デバイス ESR

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年電子スピン共鳴(ESR)時に誘起される電流(以下 ESR(誘起)電流)が半導体のスピン物性として注目を集めている。その理由は、電子スピン反転により電流が発生するという現象としての面白さに加え、スピン状態を電気信号として直接表現できる特性が、新しい物性の開拓や新規スピンデバイスの開発に活用できる例が示されてきたからである。今後この性質を利用して、新たにスピン物性プローブとして用いたり、応用展開を行うためには、その電流が発生するメカニズムを解明することが求められる。特に有機分子を利用した半導体素子では、過去から ESR 信号の方向はなされていたものの、信号を与える物性の起源については諸説あり、その整理がなされていなかった。その起源を明らかにすることで応用展開への展望も開けると期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では以上の背景のもと、ESR 電流に関係する新たなアプローチの開拓を目指した。その方向性としては、大きくは以下の二つに分けられる。

(1) 代表的な有機素子として、ポリマー型有機電界発光(EL)素子(Organic light emitting diode: OLED)とポリマー半導体のダイオードに焦点を絞り、ESR 電流を与える電子状態の起源を明らかにする。またその発生メカニズムとデバイス物性との関係を明らかにする。特に ESR 電流の発生とともに生じる EL 発光量変化の発生メカニズムについても同じく追求する。

(2) ESR 電流を有機素子における物性評価として利用する一つとして、有機素子における ESR 電流等と磁場誘起物性の関係を明らかにする。

(3) ESR 電流の延長として、最近磁性金属等における強磁性共鳴(FMR)に伴い、起電力が発生することが知られている。その起電力を、磁気共鳴エネルギーの吸収から生じたエネルギー伝達として活用できるかを検証した。

### 3. 研究の方法

電磁石中央に配置された X バンド ESR 測定用キャビティ内に素子をセットし、直流正バイアスを印加して駆動させる。その際に発生する電流は直列挿入した抵抗を介して計測され、EL 強度はキャビティ正面から挿入した光ファイバを介してフォトダイオードで計測される。マイクロ波発生器内に組み込んだスイッチにより ESR 用マイクロ波を AM 変調して OLED に照射する。ESR 応答した電流成分と EL 成分は、AM 変調に同期した交流信号として発生し、それぞれロックイン計測から検出される。ここでの電流応答は Electrically-detected magnetic resonance (EDMR) とよび、EL 応答信号は EL-detected magnetic resonance (ELDMR) 信号とよぶ。以上の測定に加え、レーザー照射による定常光励起の下、光電流(Photocurrent: PC)および光励起発光(Photoluminescence: PL)に対して ESR 応答が測定され、それぞれ PCDMR および PLDMR とよぶ。実際の計測では、素子の経時変化の影響を避けるため、電流と EDMR 強度及び EL 強度と ELDMR 強度の 4 計測、または光電流と PCDMR 強度及び PL 強度と PLDMR 強度の 4 計測はそれぞれ同時に行った。尚、今回示す結果は全て室温かつ真空排気下にて行ったものである。また、FMR による起電力計測では、強磁性金属と常磁性金属の積層からなる二層薄膜素子において、FMR 励起と同期させた起電力の測定を、上述の EDMR 測定と同じ原理で測定した。

### 4. 研究成果

#### (1) ポリマー-OLED 及びダイオードにおける EDMR と ELDMR の起源と物性

まず EDMR 信号の起源を考察するために、キャリアが正孔のみまたは電子のみとなる素子(それぞれ正孔 only 素子、電子 only 素子)及び OLED における EDMR スペクトルの測定を比較した(図 1)。測定は同程度のバイアス電流量 J の下で行われ、縦軸はその規格値 ( $\Delta J/J$ ; 以下  $\Delta$  は ESR 時の変化量を表す)で示されている。正孔 only 素子ではわずかに信号が観測されたが、電子 only 素子では信号が観測されず、OLED では顕著な  $\Delta J/J < 0$  の信号が観測された。この結果は電子または正孔の一方のみからの電流では信号はほとんど観測されず、両キャリアが共存することが信号発生の主要件であることを示す。それと並行し、同じ OLED においては、EDMR と ELDMR の同時測定を行った結果、ほぼ同一のスペクトルが得られた。これは、ESR によるスピン間の遷移が電流と EL 両方の変化を誘発することを示す。そのため、この OLED の EDMR 及び ELDMR 信号は、e-h 対における ESR 遷移を介して発生することがわかった。ま

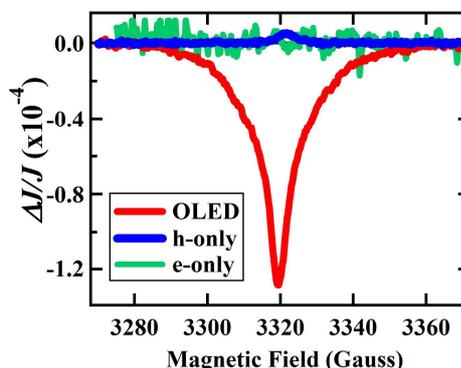


図 1 正孔 only 素子、電子 only 素子) 及び OLED における EDMR スペクトル

た、正孔 only 素子で観測された EDMR 信号は、正荷電 Polaron の反応 2Polaron Bipolaron が ESR 活性である可能性を示唆しており、その反応のプロープに利用できると考えられる。なお、有機ダイオードの EDMR 信号強度が、わずかな大気暴露により増大することを確認した。その場合、信号は、純粋な e-h 対ではなく、大気暴露でできたトラップサイトに捕獲されたキャリアの関与が示唆されるが、同時に、信号の増強には大気暴露が簡易的な手段であることも示唆される。一連の計測結果から、有機素子の EDMR や ELDMR 信号の起源には素子作成環境の影響が大きく、その環境の違いがこれまでのグループ間による EDMR 信号の解釈の相違の原因だということが示唆された。

次に、EDMR と ELDMR 信号が、バイアス電圧の変化に対してどのような変化を示すかを調べた。図 2(a)(b) は、電流強度および EL 強度で規格化した EDMR 強度、及び ELDMR 強度である(それぞれ  $\Delta J/J$  及び  $\Delta I_{EL}/I_{EL}$ ) が、ともに 2.5V 付近でピークを示した後、急速に減少するのがわかる。この減少は中間状態である電子正孔対が電場作用下で解離することに起因することがわかった。その結果から EL の電圧依存性として以下のモデルが推定された(図 3)。まず電圧を上げると、電子と正孔が注入されると同時に、電子正孔対が発生し、それが素子内に蓄積する一方で、電場のアシストが不十分なきには EL は生じない。そこから電圧を上げると、電場による電子正孔対の解離と発光励起子への再結合による EL が並行して生じる。さらに電圧を上げると、電子正孔対の存在寿命が極端に短くなり、キャリアが事実上電子正孔対を介さず励起子へと直接転換するとみなせる。

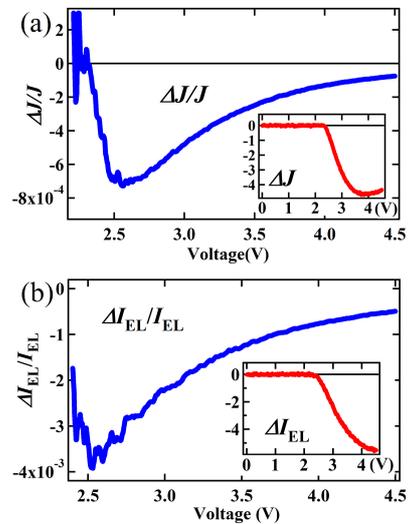


図 2 電流強度および EL 強度で規格化した EDMR 強度、及び ELDMR 強度である(それぞれ  $\Delta J/J$  及び  $\Delta I_{EL}/I_{EL}$ )の電圧依存性

まず電圧を上げると、電子と正孔が注入されると同時に、電子正孔対が発生し、それが素子内に蓄積する一方で、電場のアシストが不十分なきには EL は生じない。そこから電圧を上げると、電場による電子正孔対の解離と発光励起子への再結合による EL が並行して生じる。さらに電圧を上げると、電子正孔対の存在寿命が極端に短くなり、キャリアが事実上電子正孔対を介さず励起子へと直接転換するとみなせる。

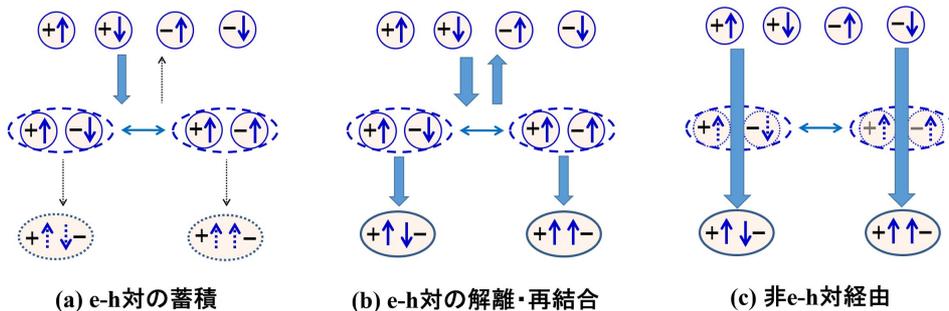


図 3 EL 動作と電子正孔対 (e-h 対) の関係

## (2) ESR 電流及び ELDMR と磁場効果の関係

OLED では、伝導度と EL 発光量が磁場によって変化することが知られており、その変化量  $\{A(B)-A(0)\}/A(0)$  ( $A$  は物理量で  $B$  は磁場) は、0.1 - 20% 程度から 100% を超えるものまで幅広い。実際に今回用いたポリマー OLED でも、値は小さいながら磁場効果が観測された。そこで、20 Gauss の磁場下において磁気伝導と磁気 EL の印加バイアス依存性を測定した結果が図 4(a)(b) である。印加バイアスによって値が大きく変化することがわかるが、重要な点は、図 2(a)(b) における  $\Delta J/J$  及び  $\Delta I_{EL}/I_{EL}$  と、符号が逆ながら非常に似た電圧依存性を示している。この結果は、これらの磁場効果が EDMR や ELDMR の場合と同じく電子正孔対を介して発現することを示す。また符号の違いについては、ESR 遷移が Zeeman 効果で生じた分布を減少させるように作用すると捉えれば、磁場効果とは逆に働くことになるため、よく対応することがわかった。

## (3) 強磁性共鳴励起電力の伝達過程

金属 2 層薄膜の強磁性電極を FMR 励起することで、

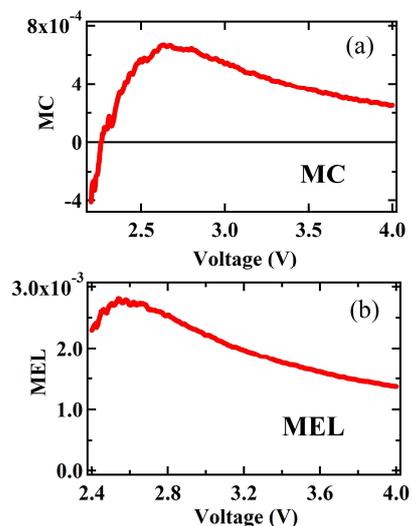


図 4 20 Gauss の磁場下における磁気伝導(a)と磁気 EL(b)の印加バイアス依存性

常磁性電極側にスピン流が発生し、そのスピン流が電流に転換されることで起電力が発生する。その効果は逆スピンホール効果とよばれる。そこで発生する起電力は、電力をもつので、このプロセスを FMR により吸収された電力がスピン流を介して電極にて電力として到達すると捉えると、励起エネルギーのスピン流を介した伝播とみなすことができる。その考えのもと、まずは強磁性薄膜における吸収エネルギーを見積もるために、アンテナを利用したマイクロ波吸収量の読み取り計測システムを、株式会社 JEOL RESONANCE の鈴木貴之氏の協力のもとで構築し、実際に計測量の見積もりに成功した。その吸収量が常磁性薄膜にどれだけ伝わるかについては、強磁性層単独と金属 2 層薄膜での強磁性層の FMR スペクトルの線幅比較から推定した。以上を経て、最終的に、常磁性層に注入された電力が電極上に伝わる割合は  $4.2 \times 10^{-8}$  であるを見積もることができた。その結果を図 5 にまとめる。この値自体は小さいが、入射マイクロ波エネルギーとともに出力エネルギーが比例して増加することを示唆する結果も同時に得た。

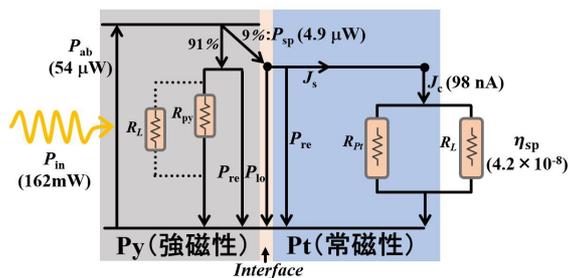


図 5 FMR 励起からの電力伝搬の流れ

## 5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Kousuke Iwamoto, Yuto Hayakawa, Shuto Hatanaka, Takayuki Suzuki, and Katsuichi Kanemoto	4. 巻 123
2. 論文標題 Electron-Hole Pairs Generated in the Crystalline Phase of Polymer Diodes Studied by Electrically Detected Magnetic Resonance Techniques	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26116-26123
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.9b07796.	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 鐘本勝一、鈴木貴之	4. 巻 1
2. 論文標題 有機半導体素子に対するEDMR及びODMR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 応用物理学会誌	6. 最初と最後の頁 25-29
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11470/oubutsu.89.1_25	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 Shuto Hatanaka, Keigo Kimura, Takayuki Suzuki, Katsuichi Kanemoto	4. 巻 2
2. 論文標題 Exploring the behavior of electron-hole pairs in working organic light emitting diodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 115201
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevMaterials.2.115201	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 Katsuichi Kanemoto, Shuto Hatanaka, Takayuki Suzuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Correlation between bias-dependent ESR signals and magnetic field effects in organic light emitting diodes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 125501
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5084216	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 Nakahashi Kenta, Takaishi Kohei, Suzuki Takayuki, Kanemoto Katsuichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Quantifying Power Flow Processes Mediated by Spin Currents	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1663 ~ 1670
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c01138	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11件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 鐘本勝一
2. 発表標題 有機半導体素子における磁場効果と磁気キャパシタンス
3. 学会等名 日本磁気学会第224回研究会 磁気キャパシタンス効果の新展開 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuichi Kanemoto, Kousuke Iwamoto, Shuto Hatanaka, Takayuki Suzuki
2. 発表標題 Origin of Electrically-Detected Magnetic Resonance Signals in Organic Semiconductor Diodes
3. 学会等名 the 13th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中橋 健太, 鐘本 勝一, 鈴木 貴之
2. 発表標題 高強度マイクロ波パルス照射下における逆スピンホール効果
3. 学会等名 応用物理学会 2019年秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鐘本勝一, 中橋健太, 鈴木貴之
2. 発表標題 高強度マイクロ波パルス照射下における逆スピンホール効果
3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会年会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鐘本勝一, 中橋健太, 鈴木貴之
2. 発表標題 高強度パルス $\mu$ 波励起による逆スピンホール効果の特性
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中橋健太, 鐘本勝一, 鈴木貴之
2. 発表標題 有機半導体におけるスピン流発生時の素子電流測定
3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 岩本晃典, 鐘本勝一
2. 発表標題 有機ダイオードにおける電流電圧特性とEDMR強度の関係
3. 学会等名 電子スピンサイエンス学会2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鐘本 勝一, 畑中 秀人, 岩本 晃典, 鈴木 貴之
2. 発表標題 有機LED中の電子正孔対に対する電流検出及びEL検出磁気共鳴
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuichi Kanemoto, Shuto Hatanaka
2. 発表標題 Field-Induced Dissociation of Electron-Hole Pairs in Organic Light Emitting Diodes Monitored Directly from Bias-Dependent Magnetic Resonance Techniques
3. 学会等名 5th Awaji International Workshop on "Electron Spin Science & Technology (AWEST) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 畑中秀人、鐘本勝一
2. 発表標題 発光検出ESRから探る有機LED動作下の電子-正孔ペア
3. 学会等名 第56回電子スピンスイエンス学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Katsuichi Kanemoto, Shuto Hatanaka
2. 発表標題 Electron-Hole Pairs in Organic Light Emitting Diodes Monitored by Bias-Dependent Magnetic Resonance Techniques.
3. 学会等名 The 11th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji International Conference Center (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 スペクトル測定装置、スピン流デバイス測定システム及びスピン流デバイス測定方法	発明者 鐘本勝一、鈴木貴之	権利者 日本電子株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、2020-142653	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究協力者	鈴木 貴之  (Suzuki Takayuki)		

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
---------	---------