

平成 21 年 6 月 2 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006 年度～2008 年度
 課題番号：18350070
 研究課題名 (和文) 生体物質およびその関連物質を用いた発光ダイオードの作成、物性測定
 研究課題名 (英文) Fabrication and characterization of organic light-emitting diodes using biomolecular compounds and their related materials
 研究代表者
 氏名 (アルファベット) 田島 裕之 (TAJIMA HIROYUKI)
 所属機関・所属部局名・職名 東京大学・物性研究所・准教授
 研究者番号 60207032

研究成果の概要：電界発光測定がこれまでほとんど行われていない生体関連物質を対象として、電界発光測定 (および関連した研究) を行った。その結果、スピנקロスオーバー錯体に混入したクロロフィル *a* (チュウ - インガム等に入っている植物由来の生体関連物質) の示す電界発光が、スピנקロスオーバー転移に伴って消失 - 出現する、新規なスイッチング現象を見出した。また極低温・強磁場中の有機薄膜デバイスの光電流測定に初めて成功し、新規な磁場効果を発見した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
18 年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
19 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
20 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：有機電子物性

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：有機発光ダイオード、有機太陽電池、スピン転移、巨大負磁気抵抗、有機スピントロニクス

1. 研究開始当初の背景

本研究課題は、光励起では発光しない生体関連たんぱく質 cytochrome *c* を用いた超薄膜接合に、電流を流すと微弱な電界発光が生じることを、申請者を含むグループが発見したことに起因する。申請者らは、研究開始時点で cytochrome *c* 以外にも chlorophyll *a*、あるいは高スピン状態の Hemin (ヘムを含む低分子) を含む接合においても電界発光を観測したが、これらと較べると、cytochrome *c* を含む接合で観測される電界発光はきわめて幅が広いという特徴があった。

2. 研究の目的

本研究の第一の目的は、この cytochrome *c* を用いた超薄膜接合で観測される、幅の広い発光スペクトルの起源を明らかにすることにあった。また、スピン状態と電界発光が関連するかどうかなど、生体物質およびその関連物質を用いた電界発光の解明をめざした。

本研究の第二の目的は、有機半導体を用いた超薄膜デバイスに適用できるさまざまな物性測定手法を開発し、生体関連物質を含むさまざまな物質系に適用することにあった。特に極低温あるいは強磁場下の電気物性測

定はこのような有機薄膜デバイスに対して適用された例がなく、新しい現象の発見を目指した実験を行うことにした。

3. 研究の方法

本研究で主に用いた手法は、第一に電界発光測定である。研究期間中に温度依存性および時間分解測定が可能のように装置を改良した。また、電極依存性を調べるとともに、スピン状態の異なる各種の生体関連物質を用いた超薄膜接合を作成し、電界発光測定を行った。さらに電圧印加に伴う分子配向変化を調べるために、電流-電圧特性と偏光吸収との同時測定を行う手法を研究期間中に開発した。

本研究では、また、電界発光の逆プロセスである光電流測定も行った。光電流測定のための光源としては、波長可変パルスレーザー、LEDを用いた変調（あるいは連続）単色光等を中心に用いた。

4. 研究成果

(1) 生体物質およびその関連物質の電界発光測定

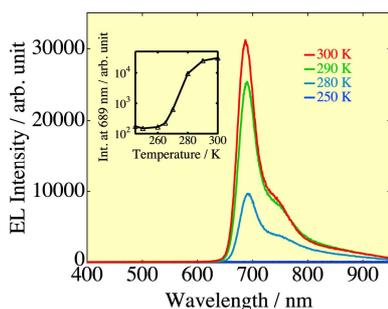


図1 ITO/[Fe(dpp)₂](BF₄)₂:Chlorophyll a/Al 接合の電界発光スペクトル温度依存性

cytochrome *c* を用いた超薄膜接合で観測されていた幅の広い電界発光は、その後の詳細な研究で、透明電極 (ITO) に由来する電界発光であることが判明した。しかしながら、高スピン状態にある生体関連物質 hemin においては、電圧印加によりスペクトル形状が変化することにヒントを得て、スピン転移を起こす鉄錯体 ([Fe(dpp)₂](BF₄)₂) に Chlorophyll *a* を混ぜて、超薄膜接合を作成した。その結果、スピン転移に伴って電界発光が消失・出現する新現象 (図1: 業績 14、16、20、) を見出した。この現象は可逆である。この成果に基づき、所属部局である東京大学から、現在特許出願を行っている。

また hemin で観測された電界発光スペクトルの非可逆な変化を解明するために、偏光吸収と電流-電圧特性を同時測定する装置を作成した。この装置では、偏光吸収スペクトルの解析により分子配向を求めることがで

きるため、電流-電圧特性でしばしば観測される異常なヒステリシスループが分子配向変化を伴うかどうかを精度よく検出することができる。図2にはこの装置を用いて導電性高分子 P3HT に電流を流したときのヒステリシスループを示す。図2aは、電流-電圧特性、図2b、図2cは電流測定と同時に測定した、光偏光度、光強度の電圧依存性を示す。図の解析から、2aで観測される電流-電圧特性のヒステリシスループは、高分子の分子配向変化を伴うことが明らかになった。(業績 9、10、16) この測定装置は汎用性が高く、有機デバイスの研究に有用と考えられる。

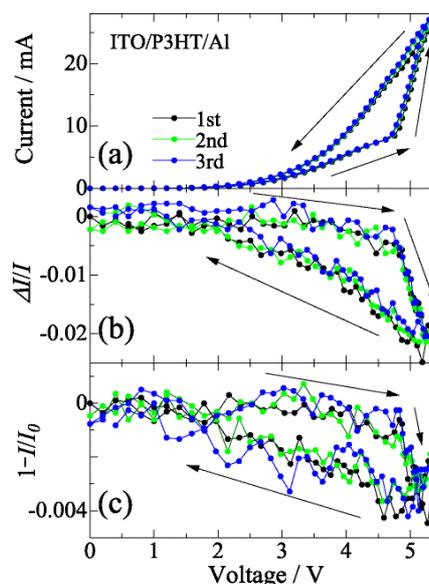


図2 P3HT の電流-電圧特性と偏光吸収の同時測定

(2) 極低温における光電流磁場効果の発見

有機薄膜デバイスは、多結晶あるいは非晶質有機物からなり、一見すると極低温で電気測定を行うのは難しく思われる。しかしながら、膜厚が数 10nm の超薄膜では、光を照射すると電流を流すことができることを見出した (業績 3, 17)。図3は、20 Hz および 20 kHz で変調した光を照射したときに流れる光電流を、ゼロ磁場および磁場中で測定した結果である。興味深いことは、磁場印加によって光電流が減少すること、さらにはこの効果が変調周波数に大きく依存することがわかった。この現象の起源に関しては現在調査中である。

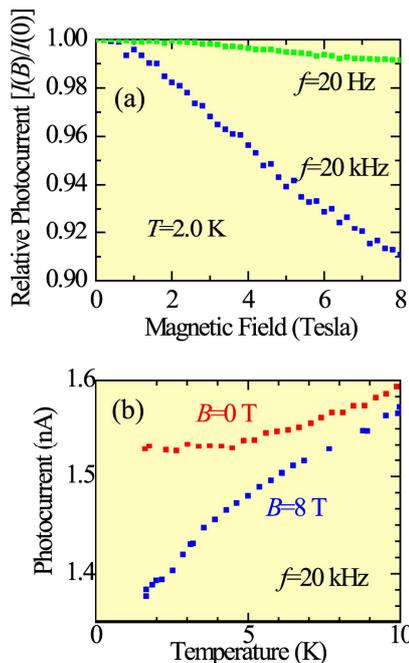


図3 ITO/PEDT:PSS/P3HT:PCBM/Alの構造を持つ有機薄膜接合で観測された光電流磁場依存性

(3)伝導性鉄フタロシアニン塩の磁気物性

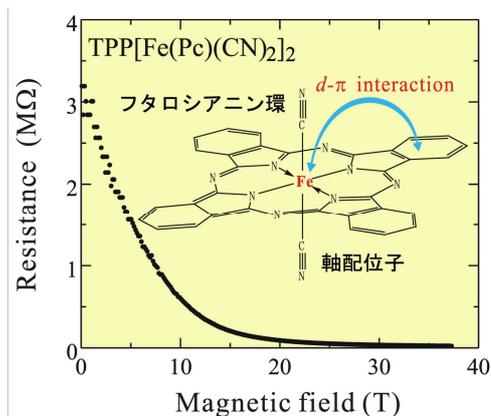


図4 伝導性フタロシアニン塩で観測された巨大負磁気抵抗

CN基を軸配位子として持つ鉄フタロシアニンは、ヘムと類似した電子構造を持つ分子であり、軌道磁気モーメントが分子レベルで消失していないという特徴がある。申請者を含む研究グループは、この分子を含む伝導性鉄フタロシアニン塩が、巨大負磁気抵抗を示すことを見出した(図4:業績25)。さらに磁気トルク測定法を用いて、磁気構造を明らかにすることに成功した。この研究成果は、科学新聞等にも掲載された。固体物理誌に解説がある(業績15、24)。また磁気構造に関する詳細な研究はPRB誌に掲載されている(業績1、11)。

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 32件)

- 1) "Magnetic torque and magnetic susceptibility (AC and DC) measurements on $PTMA_{0.5}[Fe(Pc)(CN)_2] \cdot CH_3CN$: The origin of spontaneous magnetization in $[Fe(Pc)(CN)_2]$ molecular conductors"; H. Tajima, G. Yoshida, M. Matsuda, J. Yamaura, N. Hanasaki, T. Naito, T. Inabe, *Phys. Rev. B*, in press. [査読有]
- 2) "Highly Coplanar Polythiophenes with -C(triple bond)CR Side Chains: Self-assembly, Linear and Nonlinear Optical Properties, and Piezochromism"; T. Yamamoto, T. Sato, T. Iijima, M. Abe, H. Fukumoto, T. Koizumi, M. Usui, Y. Nakamura, T. Yagi, H. Tajima, T. Okada, S. Sasaki, H. Kishida, A. Nakamura, T. Fukuda, A. Emoto, H. Ushijima, C. Kurosaki, and H. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press. [査読有]
- 3) "Photovoltaic Effect of Organic Devices at Low Temperature and under High Magnetic Field"; H. Tajima, M. Miyakawa, M. Yasui, N. Suzuki, M. Matsuda, *Thin Solid Films*, in press. [査読有]
- 4) "The Fabrication Method of Unsubstituted Planar Phthalocyanine Thin Films by a Spin-Coating Technique"; T. Komino, M. Matsuda, H. Tajima, *Thin Solid Films*, in press. [査読有]
- 5) "Variable magnetotransport properties in the TPP[Fe(Pc)L₂]₂ system (TPP=tetraphenyl phosphonium, Pc=phthalocyaninato, L=CN, Cl, and Br)"; D. E. C. Yu, M. Matsuda, H. Tajima, A. Kikuchi, T. Taketsugu, N. Hanasaki, T. Naito, T. Inabe, *J. Mater. Chem.*, **19**, 718-723 (2009). [査読有]
- 6) "Dielectric function analysis of superstoichiometric samarium dihydride films"; M. Sakai, T. Nanbo, Y. Tanji, O. Nakamura, M. Endo, H. Tajima, *J. Appl. Phys.*, **105**, 083512 (2009). [査読有]
- 7) "Optical properties and piezochromism of π -conjugated polythiophene with HH-P3 substituent"; T. Sato, T. Yagi, H. Tajima, T. Fukuda, T. Yamamoto, *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 369-375 (2008). [査読有]
- 8) "Electroluminescence Quenching Caused by a Spin Crossover Transition"; M. Matsuda, H. Isozaki, H. Tajima, *Chem. Lett.*, **37**, 374-375 (2008). [査読有]
- 9) "A relationship between Molecular Orientation and Current-Voltage Characteristics in Poly(3-hexylthiophene) Thin Film"; T. Komino, H. Tajima, M. Matsuda, *Chem. Lett.*, **37**, 690-691(2008). [査読有]

- 10) "An Attempt in Simultaneous Measurement of Molecular Orientation and Current-Voltage Characteristics in Thin Films"; T. Komino, H. Tajima, M. Matsuda, *Thin Solid Films*, **517**, 1358-1361 (2008). [査読有]
- 11) "Magnetic torque and heat capacity measurements on TPP[Fe(Pc)(CN)₂]₂"; H. Tajima, G. Yoshida, M. Matsuda, K. Nara, K. Kajita, Y. Nishio, N. Hanasaki, T. Naito, T. Inabe, *Phys. Rev. B*, **78**, 064424 (8 pages), (2008). [査読有]
- 12) "Intrinsic Carrier Doping in Antiferromagnetically Interacted Supramolecular Copper Complexes with (Pyrazino)tetrathiafulvalene (Pyra-TTF) as the Ligand, [Cu^{II}Cl₂(pyra-TTF)] and (Pyra-TTF)₂{Cu₃Cl₄(pyra-TTF)}"; S. Ichikawa, S. Kimura, K. Takahashi, H. Mori, G. Yoshida, Y. Manabe, M. Matsuda, H. Tajima, J. Yamaura, *Inorg. Chem.*, **47**, 4140-4145 (2008). [査読有]
- 13) "Evidence of the Chemical Uniaxial Strain Effect on the Electrical Conductivity in the Spin-Crossover Conducting Molecular System: [Fe^{III}(qna)₂][Pd(dmit)₂]₅. Acetone"; K. Takahashi, H. Cui, Y. Okano, H. Kobayashi, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6688-6689 (2008). [査読有]
- 14) "Reproducible on-off switching of the light emission from the electroluminescent device containing a spin crossover complex"; M. Matsuda, H. Isozaki, H. Tajima, *Thin Solid Films*, **517**, 1465-1467 (2008). [査読有]
- 15) 「金属フタロシアニン錯体」, 稲辺保, 武次徹也, 松田真生, 田島裕之, 花咲徳亮, 固体物理特集号, 2008年11月号, pp103-116(795-808). [査読有]
- 16) 「スピン転移と電界発光」 松田真生, 小簗剛, 田島裕之, 化学工業, 2008年9月号, pp39-45(703-709). [査読無]
- 17) "Observation of Magneto-photocurrent Effect at Low Temperature in Polymer Solar Cell", N. Suzuki, M. Miyakawa, M. Matsuda, H. Tajima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, 023709 (4 pages) (2007). [査読有]
- 18) "Proton Migration in -N...H...O-Hydrogen-bonded Complex of (Chloranilic acid)-(1,2-Diazine)₂ Studied by Dielectric Response and Infrared Absorption Spectra"; H. Suzuki, H. Mori, J. Yamaura, M. Matsuda, H. Tajima, and T. Mochida, *Chem. Lett.*, **36**, 402-403 (2007). [査読有]
- 19) "Magnetotransport properties in near-stoichiometric hydride films of YH_{2+δ} under weak fields"; M. Sakai, T. Nanbo, O. Nakamura, H. Tajima, Y. Uwatoko, *J. Appl. Phys.*, **101**, 103713 (2007). [査読有]
- 20) "Thin Film of a Spin Crossover Complex [Fe(dpp)₂](BF₄)₂"; M. Matsuda and H. Tajima *Chem. Lett.*, **36**, 700-701 (2007). [査読有]
- 21) "Galvanomagnetic properties of super and substoichiometric yttrium dihydrides"; M. Sakai, T. Nanbo, Y. Tanji, N. Miyazak, O. Nakamura, Y. Uwatoko, H. Tajima, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, e59-61 (2007). [査読有]
- 22) "Polarized optical reflection study on single crystalline β-FeSi₂"; H. Udono, I. Kikuma, H. Tajima, K. Takarabe, *J. Materials Science-Materials in Electronics*, **18**, S65-S69 (2007). [査読有]
- 23) "Melt growth and characterization of Mg₂Si bulk crystals"; D. Tamura, R. Nagai, K. Sugimoto, H. Udono, I. Kikuma, H. Tajima, I. J. Ohsugi, *Thin Solid Films*, **515**, 8272-8276 (2007). [査読有]
- 24) 「磁場によって電気抵抗が激減する分子性物質」; 松田真生, 田島裕之, 花咲徳亮, 内藤俊雄, 稲辺保, 固体物理, 2007年2月号, pp45-54(123-132). [査読有]
- 25) "Giant Negative Magnetoresistance Reflecting Molecular Symmetry in Dicyano(phthalocyaninato)iron Compounds"; N. Hanasaki, M. Matsuda, H. Tajima, E. Ohmichi, T. Osada, T. Naito, T. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 033703 (4 pages) (2006). (JPSJ Editor's Choice). [査読有]
- 26) "A Voltage Induced Transition of Hemin in BIODIE (Biomolecular Light-Emitting Diode)"; H. Tajima, K. Shimatani, T. Komino, M. Matsuda, S. Ikeda, Y. Ando, and H. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 549-554 (2006). [査読有]
- 27) "Light-emitting diodes fabricated from biomolecular compounds"; H. Tajima, K. Shimatani, T. Komino, S. Ikeda, M. Matsuda, Y. Ando, and H. Akiyama, *Colloids and Surfaces A*, **284-285**, 61-65 (2006). [査読有]
- 28) "Thermal conductivity of (DMe-DCNQI)₂Li_{1-x}Cu_x (x=1 and x=0.75): anomalous temperature hysteresis depending on Cu Concentration"; K. Torizuka, H. Tajima, and T. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 074604 (5 pages) (2006). [査読有]
- 29) "Antiferromagnetic Interaction Achieved by a 3-D Supramolecular Cu^{II} Complex with Pyrazino-Fused TTF as the Ligand, [CuCl₂(BP-TTF)]", S. Ichikawa, S. Kimura, H. Mori, G. Yoshida, H. Tajima, *Inorg. Chem.*, **45**, 7575 (2006). [査読有]
- 30) "Charge Disproportionation in Highly One-dimensional Molecular Conductor TPP[Co(Pc)(CN)₂]₂"; N. Hanasaki, K. Masuda, K. Kodama, M. Matsuda, H. Tajima, J. Yamazaki, M. Takigawa, J. Yamaura, E. Ohmichi, T. Osada, T. Naito, T. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **75**, 104713 (5pages) (2006). [査読有]
- 31) "Phthalocyanine conductors: New trend for crystal and functionality design", T. Inabe, M. Ishikawa, T. Asari, H. Hasegawa, A. Fujita, N. Matsumura, T. Naito, M. Matsuda, H.

Tajima, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **455**, 87-92 (2006). [査読有]

- 32) "Electron Spin Dynamics in (DMe-DCNQI)₂M (M=Li_{1-x}Cu_x (x<0.14, Ag)); M. Hiraoka, H. Sakamoto, K. Mizoguchi, R. Kato, T. Kato, T. Nakamura, K. Furukawa, K. Hiraki, T. Takahashi, T. Yamamoto, H. Tajima, *J. Low Temp. Phys.*, **142**, 617 (2006). [査読有]

[学会発表](計 9 件)

- 1) "Photovoltaic Effect of Organic Devices at Low Temperature and under High Magnetic Field", H. Tajima, M. Miyakawa, M. Yasui, N. Suzuki, M. Matsuda, Salt Lake City, Utah, USA, 2009. 2. 5. (口頭発表).
- 2) "Photovoltaic Effect of Organic Devices at Low Temperature and under High Magnetic Field", H. Tajima, M. Miyakawa, M. Yasui, N. Suzuki, M. Matsuda, International Conference on Nano-molecular Electronics, 神戸ポートピアホテル, 2008. 12. 18. (口頭発表).
- 3) 「有機薄膜デバイスの光電流磁場効果の実験」, 物性研短期研究会「物性化学のフロンティア 2007」, 物性研究所, 2007. 11. 22. (依頼講演)
- 4) "Magneto-photocurrent Effect at Low Temperature in MIM junctions", China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, 北京, 友誼賓館, 2007. 10. 29. (招待講演)
- 5) 「物性科学の観点で見た有機光デバイス」, 化学会関東支部部会, 首都大学東京, 2007. 9. 28 (依頼講演)
- 6) 「有機ナノ電子物性 - 新たなパラダイムへの挑戦 - 」, 分子科学研究所セミナー「物性分子科学の新展開」, 2007. 3. 11 (依頼講演)
- 7) 「バイオードの研究」, 名大総長裁量経費研究会, 名大, 2006. 10. 16, (招待講演)
- 8) "Electroluminescence Study on Biomolecules", International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena, Hong Kong, 2006. 8. 9 (口頭発表)
- 9) "Light-emitting diode fabricated from heme proteins and related compounds", *International Conferences of Synthetic Metals (ICSM)*, Dublin, 2006. 7. 4 (招待講演)

[産業財産権]

出願状況(計 1 件)

産業財産権の名称: 電子素子、ディスプレイ装置、記憶素子、光センサ、ガスセンサおよび電子素子製造方法

発明者: 松田真生、田島裕之

権利者: 国立大学法人 東京大学

産業財産権の種類、番号: 特願 2008-51295

出願日: 平成 20.2.29

国内・国外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田島 裕之 (TAJIMA HIROYUKI)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号: 60207032

(2) 研究分担者

松田 真生 (MATSUDA MASAKI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号: 80376649