

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288117

研究課題名(和文)電子スピン共鳴電流を利用した新規有機スピndeバイスの開発と基盤技術の創生

研究課題名(英文)Development of new organic spin devices exploiting currents from electron spin resonance and creation of their basic techniques

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) 14,700,000円

研究成果の概要(和文)：本申請では、最近申請者が発見した、空気処理された有機半導体における電子スピン共鳴誘起電流に対し、その発生機構の解明及び素子展開への技術開発を行った。分光技術を融合させることで、この機能が、トラップサイトに捕獲されたキャリアに由来することを明らかにした。また、これらの系が光照射下において磁場キャパシタンス応答を示すことを明らかにした。空気処理した有機半導体の系においてこの効果が観測されることを示した初めての例である。さらに、電子スピン共鳴操作により、電気容量(誘電率)が変化することを実証した。観測された変化率は0.14%であったが、過去の報告例を遥かに超えるもので最高値であった。

研究成果の概要(英文)：We recently found that a strong ESR-induced current is obtained by air-treating organic semiconductors. This research was dedicated to reveal the origin of the ESR-current effect and consider the method of applying the effect into new spin-based devices. It was revealed that this effect results from carriers in trapped sites inside organic diodes. This system was demonstrated to exhibit magneto-capacitance effects under photoexcitation, being the first result that was obtained from air-treated semiconductors. We further revealed that capacitance of this system varies by ESR. Although the proportion of change was just 0.14%, it is much larger than the previous value from other systems and the highest.

研究分野：物性物理

キーワード：電子スピン共鳴 ESR 変位電流 電流検出ESR トラップ

1. 研究開始当初の背景

近年、半導体スピン物性として、電子スピン共鳴 (ESR) 時に誘起される電流が注目されており、量子情報を含め、様々な系への展開が世界的規模で図られている。申請者はこれまで、電流計測と ESR 測定を融合させ、で ESR が起こった際の電流変化に注目して研究を進めてきた。そこで、ポリマーダイオードを空気処理により改変することによって、従来の最高値をはるかに凌ぐほどに ESR 時の電流を増強させることに成功した。このような電流は、従来の ESR 時の電流に対する解釈の枠組みでは説明できないものであり、新たな機構の出現及び、新しい応用の可能性も秘めている。本申請では実際にその可能性を追求する研究に着手した。特に、最近、磁場によって誘電率が変化する現象が、光励起された有機半導体で報告され、応用の観点からも注目を集めている。そのため、その効果についても注目して研究を行う。

2. 研究の目的

本申請では、上記研究背景を基に、その成果を発展させ、新しい概念のスピン트로ニクス素子実現に向けて、その基盤技術習得、並びに機構解明に取り組んだ。

(1) それまでの研究から、観測された強い ESR 電流は、光照射によって、ESR 時にスパイク状で発生することが分かっていた。また、空気処理により、その電流が増強されることも分かっていた。それらの効果と、電流の増強因子のさらなる考察を経て、どのような機構で ESR 電流が発生するかを明らかにすることを目指した。

(2) 観測された ESR 電流を素子に応用する研究に取り組んだ。特に、発生するスパイク電流から、その起源は、誘電率変化に伴われる変位電流であることが示唆された。その場合、ESR によって、誘電率変化を誘起できる可能性を示唆している。そのため、本申請では、その可能性について追及し、さらには、対象としている系が、新規の磁気キャパシタンス効果を示すかについても検討を行った。

(3) 有機物質では、多くの水素核を含んでいるため、観測 ESR 電流は、核磁気共鳴でも制御できる可能性を有する。そのため、共鳴ラジオ波照射効果についても、検討を行う。

3. 研究の方法

MEH-PPV 及び、Super Yellow-PPV (SY-PPV) の 2 種類の有機半導体を試料として使用し、それぞれサンドイッチ構造のダイオードを作製した。それぞれの試料とも、測定に際しては、大気暴露を行った。ESR 電流測定では、X-band の μ 波ユニットと、 μ 波を変調するための μ 波スイッチを使用し、電圧変調によるスイッチ操作を行った。光励起には 473nm 半導体レーザーを用い、得られる光電流を増幅した後、スペクトルの測定にはロックインアンプを、時間依存性の測定にはオシロスコー

プを使用し、信号を計測した。また、インピーダンスの測定では LCR メータを使用した。測定は、励起光強度を 40mW、 μ 波強度を 200mW に設定し、室温かつ窒素雰囲気下で行った。

4. 研究成果

(1) 試料間の電流特性の比較

ESR で発生する光電流の大きさとしては、ピークと積分強度で見方が異なる。種々の資料において比較を行った結果、分子材料の場合にはピークが大きい場合もあるが、概ね積分強度が低かった。一方でポリマー型の場合、概ね積分強度が大きいものが得られた。その比較結果を、典型的な ESR 電流のスパイク波形とともに図 1 に示す。

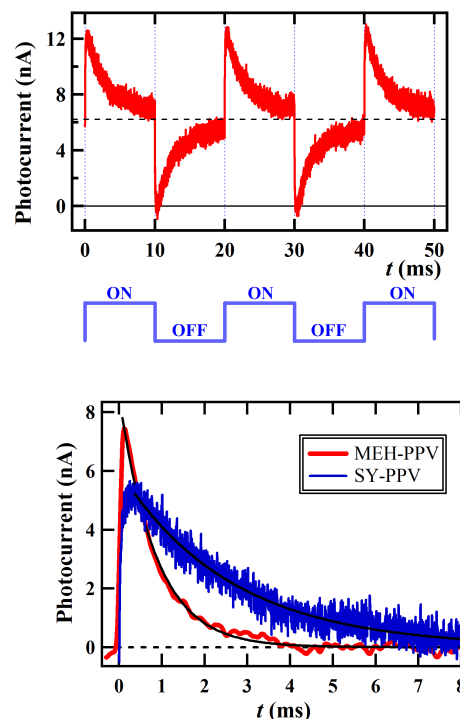


図 1 典型的な ESR 電流のスパイク波形 (上) とポリマー半導体におけるスパイク波形の比較 (下)

図に示す通り、ピーク強度は MEH-PPV の方が大きく観測されているが、波形を積分した結果、SY-PPV の方が 2 倍程度大きいことがわかった。ここで、電流強度が ESR 時の分極変化に起因する変位電流だと考えると、その分極変化に寄与するスピン量は、電流の積分量に比例することになる。そのため、積分量の大きい SY-PPV の方が、寄与するスピン量が大きいことが推定された。また、スパイク波形の特定数は、それぞれ 1ms に近い遅いものであった。応答がこのような遅いこと、さらにはスパイク電流が空気処理により増強されることから、空気処理でトラップサイトが形成され、そのサイトにおける吸脱着過程によりスパイク電流が影響されていることが示唆された。

(2) スパイク電流発現機構の解明

前節で、スパイク状 ESR 電流がトラップキャリアの形成によって引き起こされることが推測されたが、実際にキャリアがトラップされているという確証を得るために、分光計測を行った。まず、素子内に発生したキャリアの分光信号の特徴を明らかにするため、素子印加と同期させた分光計測を実施した。その結果を図 2 に示す。

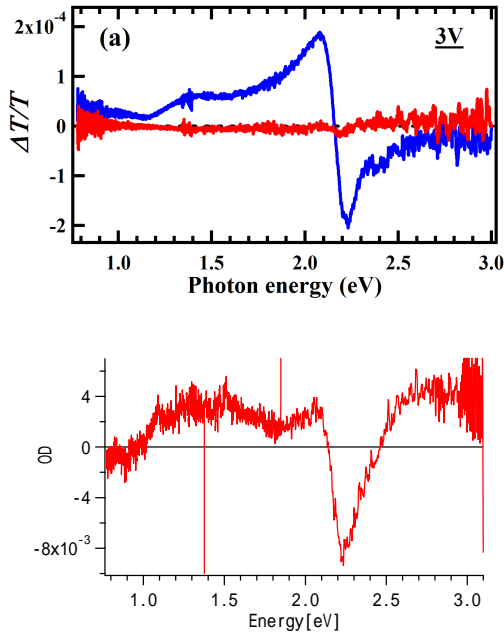


図 2 分光を利用したキャリアの計測。3V 印加した際のキャリアのスペクトル(上)と長時間光照射した際に発生する状態のスペクトル(下)。試料は MEH-PPV

3V 印加時のスペクトルでは、1.3eV と 2.2eV 付近にキャリア由来の吸収が観測され、これらがキャリアの特徴と推測される。一方で、トラップキャリアがトラップサイトに捕獲され平衡に至るまで長い時間を要すると推定される。そのため、光照射後 10 分ほど経過した後に分光信号を計測した。その結果が図 2 の下図である。結果では、3V 印加の結果と、スペクトルピークの強度比は異なっているものの、類似した場所にピークが観測された。このことから、実際にトラップキャリアが形成されると結論した。また、観測されたトラップキャリアの分光信号と ESR 電流の関係を、時間変化として追跡した結果を図 3 に示す。この結果から、分光信号と電流が強い相関をもつことがわかる。以上より、ESR 誘

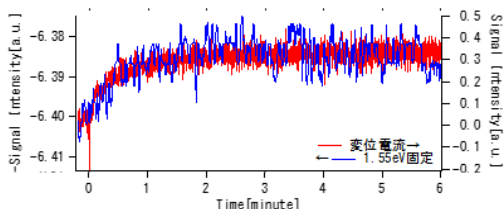


図 3 ESR 誘起電流と分光信号の関係

起電流では、トラップキャリアが起源であることが確定した。

これまで ESR で誘起される電流では、キャリア間のペアが形成され、その応答が電流に寄与すると考えられてきた。それを基に、信号の発現機構を以下にまとめた。まず、空気処理によりデバイス内にトラップサイトが形成される。これは、デバイス内が部分的に酸化され、電子が捕獲されやすくなる。そこに光キャリアの電子がトラップされ、さらにホールもトラップされることで、キャリアペア状態を生成する(図 4)。そのペアにはスピンの向きにより、singlet と triplet、2つの状態が存在する。そこで ESR スピン遷移が起ると、2つの状態間の遷移が発生する。さらに、それぞれのペアでは、キャリアへの解離速度が異なると予想され、デバイス内部にとどまるペア数が変化する。それが誘電率の変化として現れ、変位電流を発現させる。

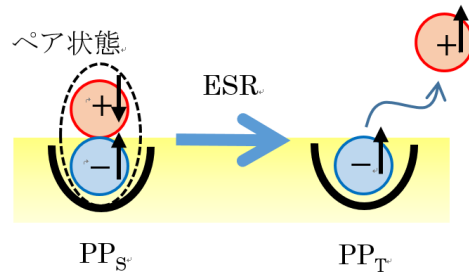


図 4 ESR 電流の発生機構。PP はキャリアペアを表し、PP_S、PP_T はスピンの違いを示す。

(3) キャパシタンス効果

観測された ESR 誘起電流の応答を考えるにあたり、当初は磁気センサーとしての活用を検討していた。しかし、最近、磁気キャパシタンス効果が、ドナー・アクセプターペアをもつ有機半導体系で観測され、注目を集めているため、今回の系で同様な効果を生じさせることに重点をおいた。

まず、空気処理したポリマー半導体における光照射時のキャパシタンス計測を行った結果を図 5 に示す。光照射時には、通常通り、キャパシタンスは周波数に依存せず一定であるが、光照射することにより、付加的な

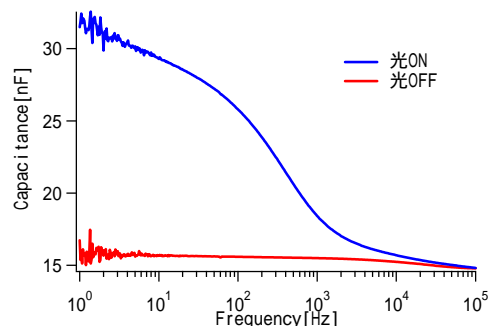


図 5 SY-PPV デバイスにおけるインピーダンス計測の結果

分が発生し、周波数増加とともに減少することがわかる。これは、正に、光照射により、トラップキャリアが発生し、その遅い吸脱着過程により、交流周波数への追従が制限されることを示している。すなわちこれまでの考察と非常によく対応する。この系に対して、0~1000Gaussでの電気容量の磁場依存性を測定した。その結果を、光照射・非光照射それぞれについて図6に示す。

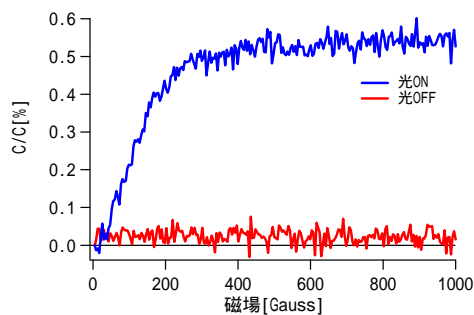


図6 電気容量の磁場依存性

非光照射下ではほとんど磁場依存性が観測されていないが、光照射下ではその効果が発現し、磁場とともに正の応答が見られることがわかった。上述の通り、ドナー・アクセプター型の有機混合膜素子において同様な磁場効果が報告されたが、空気処理した有機半導体の系においてこの効果が観測されたのは初めての例である。

続いて、**エラー! 参照元が見つかりません。**

7に、ESR発生条件の共鳴磁場近傍における光照射下での電気容量の磁場依存性を示す。ESR発生条件の共鳴磁場(3308Gauss)近傍で電気容量が減少する結果を得た。この応答は複数の素子でも確認され、再現した。すなわちこの結果は、ESRによるスピン操作により電気容量(誘電率)が変化することを実証している。観測された変化率は0.14%である。その変化自体は、一見小さいが、過去にSi系の素子についても同様な変化が報告されたが、その際の変化は 10^{-5} 程度に過ぎなかった。今回の結果はその先行結果を遥かに超えるもので、最高値である。

(4) 核スピン変調の効果

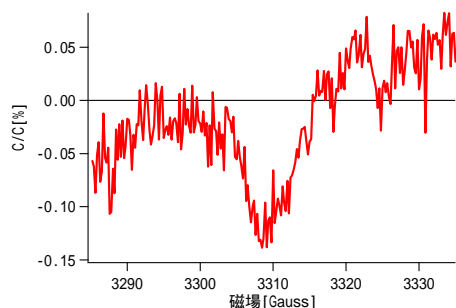


図7 ESR発生条件の共鳴磁場近傍での電気容量の磁場依存性

最後に、以上のトラップ系のESR電流システムに対して、ラジオ波を照射し、核スピン変調の効果調べた結果を記す。実験としては、ESRの共鳴ピーク付近で、ラジオ波の周波数依存性を調べた。実際の実験では、ラジオ波が安定しなかったこともあり、顕著な変化を観測できなかったが、スペクトルとして計測すると、水素核の振動数(13.5MHz)に相当するラジオ波周波数において、線形が変化することが観測された(図8)。現状で、観測された変化の要因は解明できていないが、核スピン変調の影響がこのような系で観測されたのは初めてのものであり、今後の展開が期待される。

以上、得られた研究成果をまとめた。多く

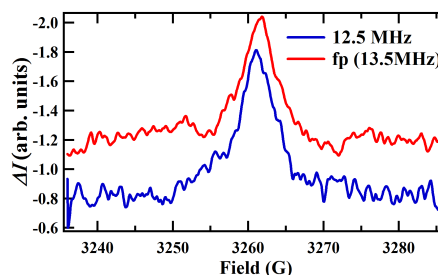


図8 水素核振動数のラジオ波照射によるESR電流スペクトルの変化

の新しい成果が得られたものの、観測された各々の結果がトラップによることを示す証拠を得るのに((2)節)多くの時間を要したことが原因で、論文としての報告ができなかった。そのため、現在、論文準備中である。

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 3件)

Takahiro Takahashi, Katsuichi Kanemoto, Mariko Kanenobu, Yuta Okawauchi, Hideki Hashimoto, "Direct monitoring of bias-dependent variations in the exciton formation ratio of working organic light emitting diodes." *Scientific Reports*, **5**, pp. 15533-1-9 (2015). 査読有, doi:10.1038/srep15533

Katsuichi Kanemoto, Takayuki Nakajima, "Displacement Current Induced by Electron Spin Resonance in Organic Semiconductor" *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **622**, pp.129-133 (2015). 査読有, DOI:10.1080/15421406.2015.1105048

Takahiro Takahashi, Katsuichi Kanemoto, "Spectroscopic Observation of Triplet Exciton Dynamics during Operation in Polymer Light Emitting Diodes" *Molecular Crystals and Liquid Crystals*

Crystals, in press. 査読有,
DOI:10.1080/15421406.2015.1095834

〔学会発表〕(計 12 件)

K. Kanemoto, “A Displacement Current Induced by ESR for Organic Semiconductor Diodes”, 1st Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology (AWEST), Awaji International Conference Center, Awaji Island, Japan. Jun 16-18, 2013. (Invited) (兵庫県姫路市)

K. Kanemoto, and K. Kimura, “Spin Pair States in Polymer Light Emitting Diodes”, The 7th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji International Conference Center, Awaji Island, Japan. November 17-20, 2013. (Invited). (兵庫県姫路市)

K. Kanemoto, “Dissociation of Spin Pairs in Polymer Light Emitting Diodes Revealed by Voltage-Dependent ODMR Signals.”, 2nd Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology (AWEST), Awaji International Conference Center, Awaji Island, Japan. Jun 15-17, 2014. (兵庫県淡路市) (Invited)

Katsuichi Kanemoto, Takayuki Nakajima, “Displacement Current Induced by Electron Spin Resonance in Organic Semiconductor”, KJF-International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Tsukuba International Congress Center (EPOCHAL TSUKUBA), Tsukuba, Japan. September 21-24, 2014. (茨城県つくば市)

Takahiro Takahashi, Katsuichi Kanemoto, “Spectroscopic observation of triplet exciton dynamics during operation in polymer light emitting diodes”, KJF-International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, Tsukuba International Congress Center (EPOCHAL TSUKUBA), Tsukuba, Japan. September 21-24, 2014. (茨城県つくば市)

K. Kanemoto and K. Kimura, “Spin Pairs in Polymer Light Emitting Diodes Studied by Electrically and Electroluminescence Detected Magnetic Resonance Techniques”, 5th International Meeting on Spin in Organic Semiconductors, Himeji, Japan. October 13-17, 2014. (兵庫県姫

路市)

K. Kanemoto and T. Nakajima, “Capacitance Variation Induced by Electron Spin Resonance in Organic Semiconductors.”, 3rd Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology (AWEST), Awaji International Conference Center, Awaji Island, Japan. Jun 14-17, 2015. (兵庫県淡路市) Invited.

K. Kanemoto and T. Nakajima, “Capacitance-Variation Induced by Electron Spin Resonance in Organic Semiconductors”, The 9th Japanese-Russian International Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, Awaji International Conference Center, Awaji Island, Japan. November 8-11, 2015. (兵庫県淡路市) Invited.

高橋崇寛, 鐘本勝一「有機 LED におけるキャリア・励起子生成ダイナミクス分光観測」応用物理学会 2014 年秋季学術講演会、北海道大学 (2014.9.17-20) (北海道札幌市)

中嶋敬幸, 鐘本勝一「ポリマーダイオードにおける電気容量の磁場効果」第 62 回応用物理学会春季学術講演会、東海大学湘南キャンパス (2015.3.11-14) (神奈川県平塚市)

鐘本勝一, 高橋崇寛, 「ポリマー-LED における Singlet-Triplet 生成速度比の電場効果」日本物理学会第 70 回年次大会, 早稲田大学 (2015.3.21-24) (東京都新宿区)

中嶋敬幸, 鐘本勝一「電子スピン共鳴によって誘起されるポリマーダイオードの電気容量変化」日本物理学会 2015 年秋季大会, 関西大学 (2015.9.16-19) (大阪府吹田市)

〔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