

研究課題別評価書

1. 研究課題名

光誘起巨大磁気抵抗を有する分子素子の創出

2. 氏名

生駒忠昭

3. 研究のねらい

光を用いて、室温大気中においても巨大な磁気抵抗効果を発現する新しい分子集合体を創出することにある。

4. 研究成果

近年、有機半導体は新しい光電変換素子の重要な材料として注目されている。キャリア再結合は光電変換において重要な素過程であるが、再結合を観測できる有力な実験手段がなく、長い間ランジュバン再結合を前提に解析されてきた。一方、発表者は再結合における電子スピン選択性に着目した新しい観測法を開発し、有機半導体におけるキャリア再結合の実証的研究を行ってきた。これまでの電荷再結合研究の成果をもとに、さきがけ研究では、光キャリア生成の再結合を制御することで誘起される非磁性有機半導体の磁気抵抗(MR)

$$MR(B) = \frac{\rho_{res}(B) - \rho_{res}(0)}{\rho_{res}(0)} \quad (1)$$

を研究した。本研究の成果はスピントロニクスに資する新しい分子デバイスの創成につながると期待される。MR 効果に対する光誘起スピン偏極の影響を調べるために、分子配向度の異なる次の有機半導体薄膜を研究対象に選んだ。

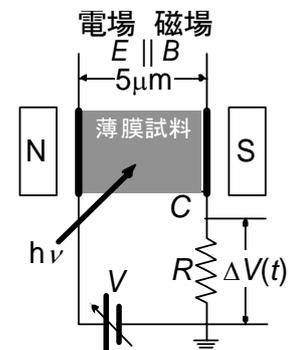


図1 RC 回路とパルス光を用いた TOF 測定装置の概念図

[1] アモルファス膜(ポリビニルカルバゾール、PVCz)

薄膜に透明 (ITO)と金 (Au) 電極を取り付けたキャパシター構造の試料セルにパルスレーザー光を照射して観測される光キャリアの飛行時間型計測を行った(図1)。試料キャパシターと抵抗(R)を直列につないだ RC 回路を電源に接続し、定電場(E)を試料に印加した。膜内を流れるドリフト電流の時間変化(i-TOF)を計測するときは 50 Ω の R を用いた。一方、ドリフト移動で電極に蓄積する電荷の時間変化(Q-TOF)を計測するときは、R を 1 MΩ にして回路の時定数を長くした。光キャリアで誘起される R の両端電圧の時間変化(ΔV(t))をオシロスコープで観測した。電磁石あるいは超伝導磁石を用いて、電荷注入量に対する磁場効果を観測した。すべての測定は室温で行った。

ルミクロム(LCH)をドーブしたPVCz薄膜のMRの磁場依存性を図2に示した。LCHを選択的に光照射すると正孔ドリフト移動に起因した電荷信

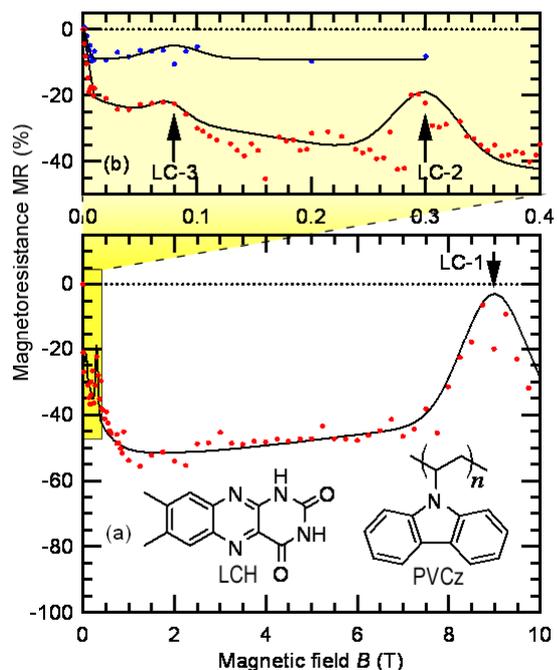


図2 LCH (赤)およびテトラシアノベンゼン(TCNB、青)をドーブした PVCz 薄膜の MR 効果

号が観測された。LCHは薄膜中で光増感剤ならびに電子受容体として働いている。観測されたMR効果は負の値を示した。これは荷電キャリアがLCHの最低励起三重項状態(^3LCH)から生成していることを示している。0.01 T以下の弱磁場では電子正孔(e-h)対機構に由来した電荷量の増加で抵抗率(ρ_{res})の減少がみられる。0.01-1 Tまでの領域においても抵抗率の減少傾向は続き、MR比は最大-55%に達した。テトラシアノベンゼンをドーブしたPCVzの場合に比べて、MR比は著しく大きいことが分かる。1 T以上の高磁場でMR効果はほぼ飽和している。また、9、0.3、0.07 T付近でキャリア注入量の減少を表す異常ピーク(LC-1, 2, 3)も検出された。異常ピークが現れた磁場はほぼ指数関数的に変化していることから、e-h対の交換相互作用と関連していると考えられる(図3参照)。

MR効果の機構を明らかにするため、Liouville-von Neumann方程式を用いて、光注入e-h対ダイナミクスの量子力学的計算を行った。e-h対の密度行列を ρ とすると、e-h対ダイナミクスは次の運動方程式で記述できる。

$$\dot{\rho}(n,t) = \hat{\mathbf{K}}(n) \cdot \rho(n,t) - i\hat{\mathbf{H}}^\times(n) \cdot \rho(n,t) + \hat{\mathbf{R}}(n) \cdot \rho(n,t). \quad (2)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{K}}$ 、 $\hat{\mathbf{H}}$ 、 $\hat{\mathbf{R}}$ はそれぞれ反応演算子、有効スピンハミルトニアン、緩和演算子である。 n は PVCz 高分子鎖を暗示する擬一次元格子上的格子点(サイト)を指す(図3参照)。MR 比は ρ より求めることができる。

$$MR(B) = \frac{1 - \text{trace}[\rho(0, t = \infty)_0]}{1 - \text{trace}[\rho(0, t = \infty)_B]} - 1. \quad (3)$$

電荷ダイナミクス(K項)においては、電子スピン角運動量は保存され、磁場の影響を受けない。一方、コヒーレントスピンダイナミクスを表現するH項は交換相互作用、超微細相互作用およびZeeman相互作用を含む。R項はいわゆるスピン緩和のことであり、Redfieldの緩和演算子を用いて表せる。緩和は、相関時間 τ_c で揺動している局所磁場(δB)によって誘起され、Zeeman相互作用によって単調に抑制される。

図3に計算結果を示した。スピン緩和を考慮しない計算を行ったところ、MRは低磁場で急激に減少するが、15mT 以上で飽和した(図3aの黒線)。これは、e-h 対のhf 機構に由来する。また、70 および 300mT に現れたピークは、e と h の分離距離に依存した交換相互作用によるものである。スピン縦(T_1)緩和に関しては、相関時間 $\tau = 10^{-10}$ s のとき、低磁場MR 効果に加え高磁場領域で緩やかなMR比の変化が現れた。さらに τ が長くなり緩和が加速されるに従い、MR 比の絶対値が顕著に増加しており、これらの緩和が巨大MR効果にとって重要な因子であることが分かった。一方、スピン横(T_2)緩和はMR効果に寄与しないことも分かった。

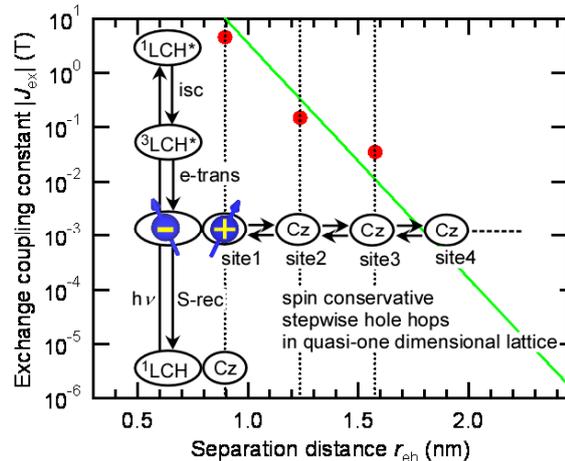


図3 擬一次元格子モデルにおけるe-h対のダイナミクスおよびLCピーク磁場と電子正孔間距離(r)との相関関係。

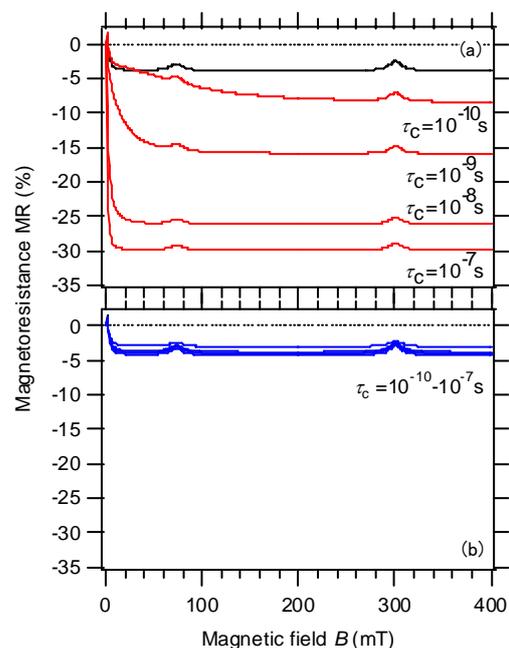


図4 T_1 (a)と T_2 (b)緩和を考慮したMRの計算結果

[II] 自己組織化ナノチューブ(ヘキサベンゾコロネン誘導体)

隣接分子の配向がある程度規定される超分子系ナノチューブ(図5)について研究を行った。このナノチューブは、両親媒性鎖で修飾されたグラフェン構造をもつヘキサベンゾコロネン(HBC)分子の自己組織化により、直径 16 nm、長さ数 μm の一次元らせん状構造を有する。また、チューブ表面をトリニトロフルオレン(TNF)のような電子受容体で被覆することができ、良好な光電変換機能と正孔輸送特性を持つ。

定電場($E=1.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$)を印加したHBC-TNFナノチューブ薄膜素子に光照射して観測された光誘起電荷信号の過渡的時間変化を図6aに示した。光照射後の急激な立ち上がりは光生成キャリア量に相当し、それ以降の緩やかな信号強度の増加は再結合を伴うホール移動に由来する電荷量である。信号強度は照射光強度、印加電場に線形依存性を示した。ゆえに、ナノチューブ薄膜に注入されるキャリアは一光子過程で光生成し、空間電荷効果の無視できるドリフト電流が流れていると考えられる。また、回路時定数(RC)は数百 μs であるために、図の時間領域では外部回路の充電による信号の減衰は無視できる。

電場と平行に 50mT の磁場印加した際に観測された磁気伝導(MC)効果の時間変化を図6bに示した。外部磁場が印加されると電荷量は増加し、MC効果は時間変化することがわかった。電場と磁場方向が平行の場合でも同様なMC効果が観測された。以上のことから、ホール効果ではなく、電子-正孔対(e-h)対機構に由来するMC効果であることが明らかとなった。正のMC効果は、再結合収率の減少を指示しており、再結合前駆体であるe-h対のスピ状態に依存した再結合を反映している(図7)。e-h

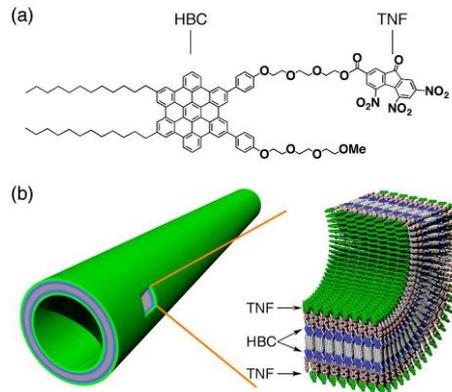


図5 (a) 電子受容体(TNF)を有するHBC 誘導体ならびに(b)自己組織化で形成されるらせん状ナノチューブ構造

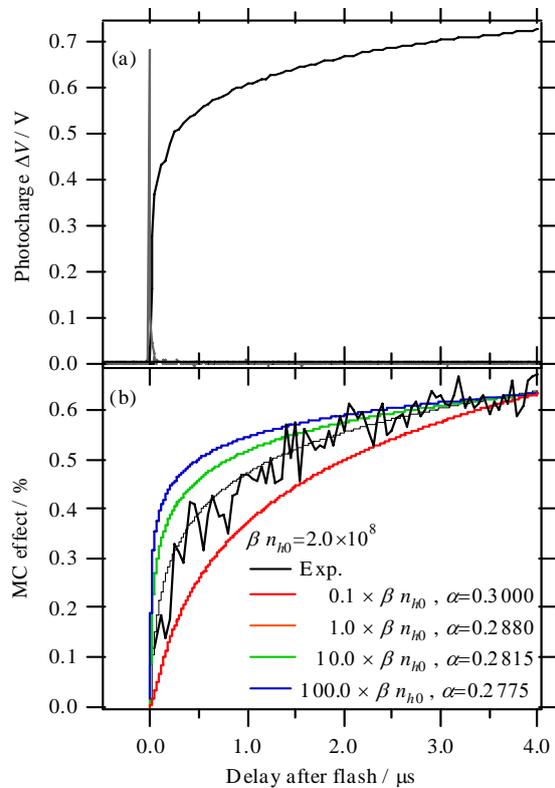


図6 (a) HBC 選択励起により観測された光誘起電荷信号(黒線)、照射光強度(灰線)および (b) 観測された磁気伝導(MC)効果とシミュレーションの時間変化。

対密度の定常状態近似のもとで、キャリア密度(n_h)は再結合による二次反応式で表される。

$$\frac{d}{dt} n_h \approx -\frac{k_f}{k_d} k_r (k_{isc}(B), k_s, k_T) n_h^2 = -\beta n_h^2 \quad (4)$$

$$\alpha \equiv \frac{k_s}{k_s + 3k_T} \quad (5)$$

再結合速度 k_r はe-h対素反応の速度定数の関

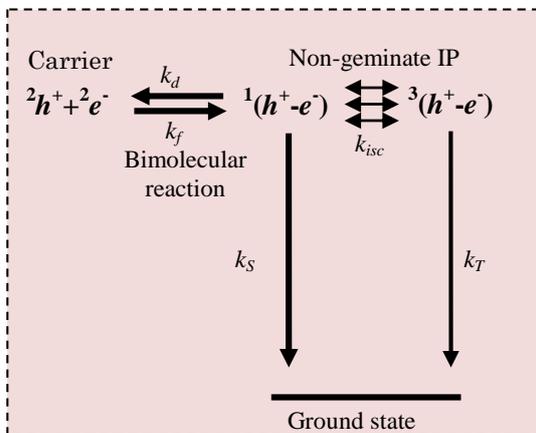


図7 電荷キャリアダイナミクス概略図

数となっており、磁場 B と速度比 α ((5)式)に依存する。 α はe-h対からの再結合のスピンの依存性を表す因子である。(2)式をRunge-Kutta法および台形法で数値的に解き、非ジェミニート対のMC効果の時間変化を計算した。

超微細相互作用に由来した k_{isc} が k_S や k_T より早いと仮定し、計算した結果を図6bに示した。MFEの時間変化は、 βn_{h0} が大きくなるとともに速くなった。 n_{h0} はキャリア初期濃度を表す。MC効果の時間変化は再結合の速さを反映しており、再結合のスピンの選択性がMC効果にとって重要であることが分かる。また、 $\alpha=0.288$ のときに観測されたMFEをよく再現し、 k_S は k_T の1.2倍早いことが示唆された。

5. 自己評価

本研究の目標は、電子緩和中に誘起されるスピンの分極を用いてMR効果を増強することであった。研究期間で巨大MR効果を示す系を見出すことに成功し、目標は達成したといえる。しかしながら、観測された巨大効果の機構を調べたところ、光誘起スピンの分極が原因ではなく、キャリアスピンの緩和が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。当初の目標通りの結論には至らなかったが、非磁性有機半導体の磁気抵抗効果における新しい機構を提案することができた。

6. 研究総括の見解

生駒研究者は、光を用いて室温大気中において巨大な磁気抵抗効果を発現する分子集合体を創出することを最終目標に掲げ、光キャリア生成・再結合過程を制御することで誘起される非磁性有機半導体の磁気抵抗効果を研究した。ポリビニルカルバゾール薄膜及び自己組織化ナノチューブを試料として、光照射により生成したキャリアの振舞いに対する外部磁場効果を詳細に調べ、光照射による巨大磁気抵抗効果の発現を実証した。磁気抵抗効果の実験値の解析とキャリアダイナミックスの量子力学的計算との対比から、磁気抵抗効果の起源は、当初予測していた光で誘起された励起子のスピンの分極ではなく、キャリアスピンの緩和過程への磁場効果であることが判明した。このことは、非磁性有機半導体の磁気抵抗効果の一つの確かな起源を見いだしたことを意味する大きな成果である。

今後、キャリアスピンの緩和のダイナミックスに由来する磁気抵抗効果の発現を観測ツールとして利用することで有機半導体のキャリア発生・移動・消滅を調べる新たな手法が開拓されることを期待したい。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. "Giant Magnetoresistance due to Electron-hole Pair Mechanism in Poly(*N*-vinylcarbazole)." T. Ikoma, T. Ogiwara, Y. Takahashi, K. Akiyama S. Tero-Kubota, Y. Takahashi, T. Suzuki and Y. Wakikawa, *Synth. Met.*, **160(3-4)**, 285-290 (2010).
2. "Magnetic Field Effect on the Photocarriers in Self-assembled Hexabenzocoronene Nanotubes." Y. Wakikawa, T. Ikoma, Y. Yamamoto, T. Fukushima and T. Aida, *Synth. Met.*, **160(3-4)**, 275-279 (2010).

②特許

研究期間累積件数: 1件

発明者: 生駒忠昭、前田公憲、Kevin Henbest

発明の名称: 磁場応答性の分子性素子と磁場測定方法並びに磁場測定装置

出願人: JST

出願日: 平成19年3月16日

③著書

1. “Photocarrier generation in poly(*N*-vinylcarbazole) film: Spin whisperer.” T. Ikoma, in “Radiation Chemistry”. ed. by V. Feldman and D. Stass, 印刷中

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. “Peculiarity in the Electronic Structure of Cu(II) Complex Ferromagnetically Coupled with Bisimino Nitroxides.” T. Ikoma, H. Oshio, M. Yamamoto, Y. Ohba and M. Nihei, *J. Phys. Chem. A* **112**(37), 8641–8648 (2008).
2. “Spin-correlated Radical Pairs in the Synthetic Hairpin DNA.” S. Nakajima, K. Akiyama, K. Kawai, T. Takada, T. Ikoma, T. Majima and S. Tero-Kubota, *Chem. Phys. Chem.* **8**(4), 507–509 (2007).
3. “Visible Light Induced Paramagnetic Sites in Nitrogen-doped TiO₂ Prepared by a Mechanochemical Method.” Y. Yamamoto, S. Moribe, T. Ikoma, K. Akiyama, Q. Zhang, F. Saito, and S. Tero-Kubota, *Mol. Phys.*, **104**, 1733–1737 (2006).

②著書

1. “パルスESR.” 生駒 忠昭、分子科学アーカイブスVol. 3, No. 1, AC0013(2009年)分子科学会(ページ総数:47ページ)
2. “ESR法.” 山内 清語、生駒 忠昭、分担執筆、『第5版 実験化学講座 20-1 巻 分析化学』8章、387–397ページ、日本化学会 編、丸善(2007年)(執筆者総数 67名、ページ総数:720ページ)。