

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 AMBE CHRISTOPHER ESCABARTE  
学位 博士 ( 理学 )  
学位記番号 新大院博 (理) 第 377 号  
学位授与の日付 平成 25 年 9 月 20 日  
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当  
博士論文名 Studies on the Magneto-sensitive Photoelectric Conversion in Organic Semiconductor (有機半導体の磁気感受性を有する光電変換の研究)

論文審査委員 主査 教授 ・ 生駒 忠昭  
副査 教授 ・ 大鳥 範和  
副査 准教授 ・ 丸山 健二  
副査 教授 ・ 長谷川 英悦  
副査 准教授 ・ 古川 貢

博士論文の要旨

本論文は、「Studies on the Magnetosensitive Photoelectric Conversion in Organic Semiconductor」と題し、次世代太陽電池の材料として期待される有機半導体の光電変換における素過程を研究した成果について英文で記述され、全六章から構成されている。

近年、非磁性有機半導体薄膜における電気伝導の磁気応答（有機磁気伝導効果）が室温で観測され、新しい有機エレクトロニクス技術を開く新物性として注目されている。有機磁気伝導効果の発現機構にとって、キャリアの電子スピンの重要な役割を果たしている。有機半導体の光電変換においても種々の常磁性素励起が関わっており、磁気感受性を有するキャリア動力学の可能性があり、新しい有機デバイスの創出が期待される。そこで、本論文では、太陽電池材料の磁気光伝導効果の観測を試み、キャリア動力学との関係について調べた。トラップサイトの多い n 型半導体薄膜において新規な磁気光伝導効果が観測され、詳細な実験から可動性の三重項励起子が関与したキャリアの脱トラップ反応に由来することを初めて明らかにした。また、特異な三重項励起子生成過程を有する半導体薄膜において、興味深い磁気光伝導効果の時間変化が観測され、三重項励起子の電子スピン偏極との関係が考察された。各章の概要は下記の通りである。

第一章（序論）では、本研究の背景と目的が記述されている。また、有機半導体における光電変換について概説し、研究対象として取り上げた化合物群の特徴について述べられている。

第二章（基本原理と理論）では、本論文で得られた結果を理解するために必要な二重項-二重項対ならびに三重項-二重項対機構の理論について述べている。これは、衝突反応における遷移状態のスピン動力学に相当する。さらに、本論文で用いた時間分解光伝導実験の原理についても解説している。

第三章（実験）では、薄膜素子の各種作製方法ならびに光伝導測定方法について記述されている。なお、素子を封止することで化合物の空気酸化が抑制され、安定な光電変換信

号が観測されることを示す比較実験の結果も掲載されている。

第四章（本論）では、フラーレン誘導体（PCBM）の薄膜におけるキャリア動力学に対する加熱処理効果の研究成果が記述されている。加熱処理で薄膜が結晶化すると外部キャリア生成効率が著しく減少し、多光子吸収によるキャリア生成チャンネルが開くことが明らかにされた。結晶化にトラップ形成が付随すると結論付けられている。さらに、トラップ形成は線幅の広い負性磁気伝導効果を誘起することを見出しており、トラップが関与するキャリア動力学との関連が指摘されている。

第五章（本論）では、枝分かれ側鎖をもつペリレンビスイミド誘導体（ST-PBI）を用いた磁気伝導効果の研究成果について述べている。ST-PBI 薄膜の光伝導において、線幅の狭い正性磁気伝導効果と線幅の広い負性磁気伝導効果が観測された。磁気伝導効果の時間変化、電場依存性、ドーピング依存性から、線幅の広い負性磁気伝導効果の原因は、可動性三重項励起子とトラップ電子の衝突で起こる脱トラップ反応であることを明らかにした。

第六章（本論）では、特異な三重項励起子生成経路を有するペンタセンならびにキノキサリン誘導体の磁気伝導効果について行った研究成果について言及している。

第七章（総括）では、本論の内容についてまとめ、今後の展望について述べている。

## 審査結果の要旨

再生可能エネルギーの有効利用が望まれている近年、有機太陽電池はその経済性からだけでなく、低環境負荷材料を使用している電子デバイスとして注目を浴びている。本論文は、高効率有機太陽電池の材料として注目されている幾つかの化合物について、その光電変換機能に関わるキャリア動力学を調べた基礎研究であり、下記二項目が特筆すべき成果として挙げられる。

1. n型半導体である PCBM ならびに ST-PBI 薄膜において新規な磁気伝導効果を見出し、三重項励起子によるキャリアの脱トラップ過程に起因することを明らかにした。
2. 特異な励起子緩和過程を有するペンタセンならびにキノキサリン誘導体をドーピングした広い禁止帯を有する有機半導体を用いて、三重項励起子からのキャリア生成の磁気応答に対するスピン偏極効果の可能性を示すことができた。

本研究で得られた成果は、有機磁気伝導効果に関する新しい知見を与えるもので、次世代の技術である分子スピントロニクス確立に寄与することが期待される。

よって、本論文は博士（理学）の博士論文として十分であると判定した。