

有機デバイスにおける電荷キャリアの ESR 観測

(名大院・工) 黒田新一

1. はじめに

近年、有機薄膜デバイスの開発が盛んに行われている。代表的なものは、電界発光 (EL) 素子、電界効果トランジスタ (FET)、太陽電池などがある。デバイス用の材料として導電性高分子、フラーレン、有機低分子などが、種々の薄膜形成法を用いてデバイス化されている。これらのデバイスの機能を発現するのは、正・負の電荷キャリアであり、そのマイクロな評価は、デバイスの動作機構を理解し、高効率化を計る上で、重要な課題となっている。

電子スピン共鳴 (ESR) はキャリアのスピンを高感度に検出する手法であり、高分子のソリトンやポーラロンの研究などに用いられて来た。本講演では、有機電界効果デバイスの界面に注入されたキャリアのスピンを、はじめて ESR 法により観測した例について紹介する [1-4]。はじめに ESR 観測が行われたのは、高移動度を示す高分子材料である、立体規則性ポリアルキルチオフェンを用いた MIS (金属-絶縁体-半導体) 構造 である [1]。次に高移動度低分子材料であるペンタセンの MIS-FET 構造の実験に成功した [2,3]。いずれの場合もデバイスは、ESR 信号を出さない石英基板とアルミナ (Al_2O_3) 絶縁膜を使用している。その後、低ドーパ量の Si 基板と SiO_2 絶縁膜を用いたデバイスの測定にも成功した [4]。これらの ESR 研究により、キャリアが存在する有機活性層における、キャリアのスピン・電荷関係、波導関数の空間的な広がり、さらには、絶縁膜界面上における局所的な分子配向など、他の手法では得られない有機活性層に関するマイクロな知見が得られた。

2. ペンタセン FET の ESR

ペンタセン FET の構造を示す (図 1)。注入されたホールキャリアの ESR 信号の g 値 (2.0024) から、ペンタセンの π 電子による信号であることが確認される (図 2)。さらに、挿入図に示すように、注入された電荷数とスピンの数はよく一致し、キャリアがスピンを持つことがわかった。また、ESR 信号は π 電子固有の異方性を示すことが確認され、超微細相互作用にもとづく線幅の大きさから、キャリアの波動関数の広がりが 10 分子程度であることが明らかとなった。これはバンド的な伝導を支持する結果であり、最近のホール伝導度などの

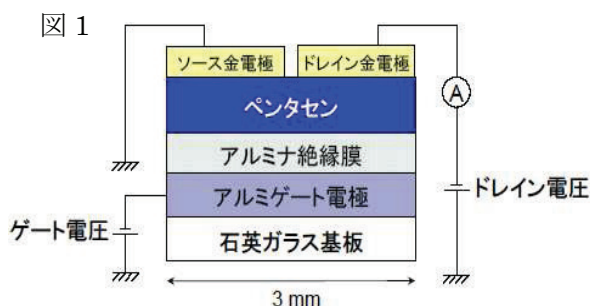
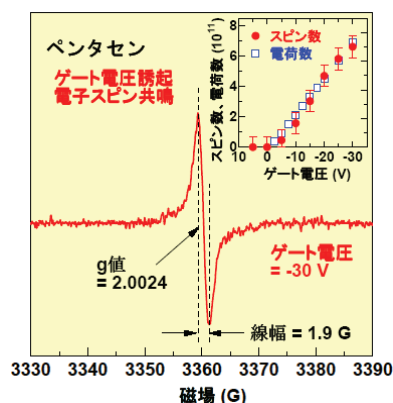
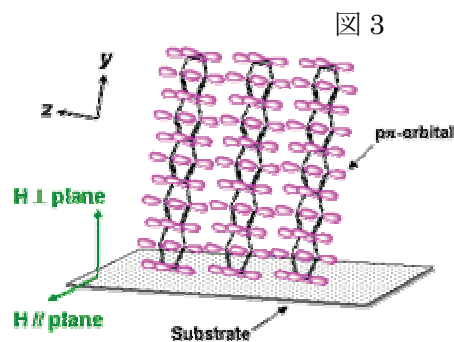


図 2



輸送特性の研究結果とも符合する。また、絶縁層界面におけるペンタセン分子の配向（図 3）を直接明らかにすることも成功した。これらの結果は、ペンタセンにおけるホールキャリアの高い移動度について、そのミクロな起源を示すものである。なお、最近では、絶縁膜として有機高分子を用いたペンタセンデバイスの ESR 研究が産総研グループにより報告され、キャリアのダイナミクスに関する知見が得られている[5]。



3. 導電性高分子 FET の ESR

立体規則性ポリアルキルチオフェンの MIS デバイスでも明瞭な電場誘起 ESR 信号が観測される[1,4]。ESR 信号の g 値から高分子の不對 π 電子（ポーラロン）による信号であることが確認できる。低分子系との著しい違いは、高濃度に電荷を注入した場合（電荷濃度約 0.2%）、電荷キャリアがスピンを持つポーラロンからスピンを持たないバイポーラロン（あるいはポーラロン対）へ移り変わる様子が見られる点であり、高分子特有の電荷状態として注目される。一方、低分子系と同様に絶縁層界面における分子配向が確認され、高分子のラメラ構造とよく符合することが ESR スペクトルシミュレーションにより示されている[1]。

4. 有機デバイスの ESR—今後の展望

上記の FET の ESR はドレイン電圧を印加しない状態で行われた。ごく最近、ドレイン電圧印加状態、すなわち、FET 駆動状態における ESR 観測が行われ、ドレイン電圧とともに注入電荷量の明瞭な変化が観測された[6]。FET チャンネル内の誘起電荷数は、ゲート電圧とドレイン電圧との大小関係で、線形領域と飽和領域にわかれることはよく知られており、ケルビンプローブ顕微鏡でも観測されているが[7]、ESR の結果は FET の理論予測とよく一致し、誘起電荷キャリアの起源がデバイス界面の有機分子によることをミクロに裏付けた。

この他、高分子・フラーレン複合体デバイスにおける正・負の両極性キャリアの観測や、高移動度を示すフルレン単結晶 FET 中のキャリアの ESR 観測なども始まっている。今後、デバイスのマイクロ評価や、さらには有機デバイス界面における新しい物性現象の研究などで、ESR 法が新しい知見を与えることが期待される。

- [1] K. Marumoto et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1673. *ibid*, **74** (2005) 3066.
- [2] K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu and Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett* **97** (2006) 256603
- [3] 丸本一弘、黒田新一、日本物理学会誌 **62** (2007) 851.
- [4] S. Watanabe et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** (2007) L792.
- [5] K. Matsui et al, *Phys. Rev. Lett* **100** (2008) 126601.
- [6] H. Tanaka, S. Watanabe, H. Ito, K. Marumoto and S. Kuroda, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 103308.
- [7] L. Bürgi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2913.