

ESR 法を用いた Bathocuproine/金属界面における界面準位の研究

ESR study of interface states at bathocuproine/metal interfaces

筑波大院数物¹, 産総研ナノシステム², JST さきがけ³○松尾 圭浩¹, 孫 東鉉¹, 下位 幸弘², 丸本 一弘^{1,3}Univ. of Tsukuba¹, NRI-AIST², JST PRESTO³○Y. Matsuo¹, D. Son¹, Y. Shimoi², K. Marumoto^{1,3}

E-mail: s-matsuo@ims.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

はじめに：電子輸送材料 Bathocuproine (BCP) は、電子輸送層として有機層と金属電極の間に挿入すると素子特性が向上する。仕事関数が 4.3 eV 以下の金属材料と接触させると界面準位が生成することが光電子分光法 (UPS) で観測されており、界面準位の生成が電子注入に影響することが報告されている [1]。我々はこれまで、電子スピン共鳴 (ESR) 法を用い、化学ドーピングした電子輸送材料 Alq₃ 薄膜中の電荷キャリア状態を観測し、報告してきた [2]。今回、BCP/金属界面における界面準位に注目し、BCP/金属の積層試料を作製し、ESR によるマイクロ評価を行ったので報告する。

実験：BCP の積層試料は真空蒸着法により作製した。3×30 mm の石英基板を 2-プロパノールとアセトンを用いて超音波洗浄し、その上に、BCP を 100 nm、金 (Au) またはアルミニウム (Al) を 50 nm の膜厚で 4×10⁻⁴ Pa 以下の真空度で成膜し、石英/BCP/metal 構造の積層試料を作製した。4×10⁻⁵ Pa の真空度で排気後、真空下あるいはヘリウムガス置換して ESR 試料管に封入し、ESR 測定を行った。

結果：Fig. 1 に BCP 薄膜、BCP/metal 積層試料の ESR 信号を示す。BCP/Al 試料の ESR パラメータは $g = 2.00291$ 、ピーク間 ESR 線幅 $\Delta H_{pp} = 0.86$ mT である。得られた g 値は密度汎関数法で求めた BCP アニオンの理論計算の主値 $g = 2.0032, 2.0027, 2.0014$ と近い値となった。一方、BCP 薄膜、BCP/Au 試料からは ESR 信号が観測されなかった。従って、BCP/Al 試料では界面準位が生成して電荷移動が生じ、スピンの生成していることが分かる。この結果は櫻井らの結果と対応する。また、BCP/Al 試料での 1 分子あたりのドーピング濃度を計算すると、薄膜全体に均一なドーピングと仮定した場合は約 1.0%、界面 1 分子層と仮定した場合は約 43% となった。Fig. 2 に BCP/Al 試料の逆スピン磁化率の温度依存性を示す。キュリー的な振舞いを示した。BCP の界面準位のスピン状態について当日詳しく議論する。

[1] T. Sakurai, S. Toyoshima, H. Kitazume, S. Masuda, H. Kato, and K. Akimoto, *J. Appl. Phys.* **107**, 043707 (2010).

[2] D. Son, K. Marumoto, T. Kizuka, and Y. Shimoi, *Synth. Met.* **162**, 2451 (2012).

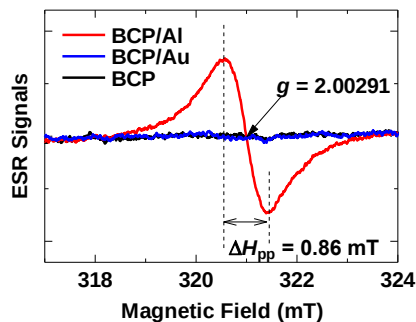


Fig. 1. ESR spectra of BCP/metal samples.

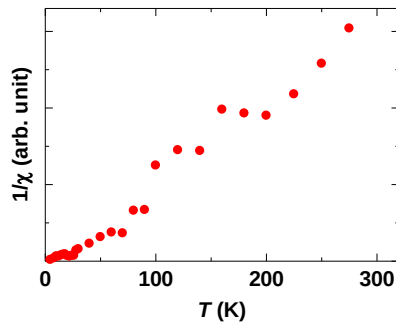


Fig. 2. Temperature dependence of inversed spin susceptibility of BCP/Al .