

電子スピン/誘電損失同時測定による有機半導体キャリアダイナミクス解析 Evaluation of Carrier Dynamics in Organic Semiconductor by Combined Microwave Spectroscopies of Paramagnetic and Dielectric Resonance

京大院工¹ °岡本 悠¹, 筒井 祐介¹, 崔 旭鎮¹, 酒巻 大輔¹, 櫻井 庸明¹, 関 修平¹

Kyoto Univ.¹, °Haruka Okamoto¹, Yusuke Tsutsui¹, Wookjin Choi¹,

Daisuke Sakamaki¹, Tsuneaki Sakurai¹, Shu Seki¹

E-mail: seki@moleng.kyoto-u.ac.jp

【緒言】我々が展開している時間分解マイクロ波伝導度 (TRMC) 測定法は、マイクロ波の誘電損失の時間分解測定により材料本来の電気伝導度を非接触・非破壊で迅速に評価する手法である。一方で、TRMC 測定法単体では材料中のキャリア移動度の直接定量を行うことはできない。本研究では電荷キャリアであるラジカル種がスピンを持つことに着目し、電子常磁性共鳴 (EPR) 法を用いて電子スピン密度を、TRMC 測定法を用いて局所伝導度を同時測定し、完全実験的にキャリア移動度の定量とそのスピン状態の評価を行う複合分光法の開拓を目指した。代表的な p 型高分子半導体である立体規則性 poly(3-hexylthiophene) (rr-P3HT) をヨウ素蒸気下で化学ドーブし、伝導度と電子スピン密度の時間変化を評価した。

【実験・結果】空洞共振器中に EPR 管を導入する X バンドマイクロ波回路を設計した (Figure 1)。大きさ 4.9×49.8 mm、厚さ 0.5 mm の石英板に、0.125 wt% の rr-P3HT クロロベンゼン溶液 50 μ L をキャストし乾燥させて試料とした。これを Figure 1 に示す測定系内に設置し、誘電損失と電子スピン数の経時変化を測定した。ヨウ素ドーブ開始からの経過時間 t の増加に対して、まず EPR 信号が増大 (電子スピン数が増加) し、追って伝導度変化 $\Delta\sigma$ の増加が見られた (Figure 2a)。得られた EPR 信号に対して曲線回帰したところ、伝導度の増加が見られない時間領域 ($t < 2.5 \times 10^4$ s) では Gauss・Lorentz 両関数の重ね合わせ近似が有効であった (Figure 2b)。この時間領域において Gauss 関数回帰成分は局在化スピン、Lorentz 関数回帰による成分は伝導に寄与するスピンと推定される^[1]が、先に述べた通りこの時間領域では大幅な伝導度変化は見られず (figure 2a)、この伝導スピンによる伝導度は小さいと考えられる。一方で連続的な伝導度の増加が見られる時間領域 ($t > 2.5 \times 10^4$ s) では、線幅の異なる二種の Lorentz 関数近似が有効であった (Figure 2c)。広線幅の関数で回帰される成分は束縛下で伝導するスピン対、狭線幅で回帰される成分は独立した伝導スピンであると示唆される。これらの結果から、rr-P3HT に対するヨウ素ドーブにおいて異なる電子伝導特性を示す複数のスピン状態が存在することが明らかとなった。

【参考文献】 [1] K. A. Muller, *Synthetic. Metals*. **1988**, 22, 317

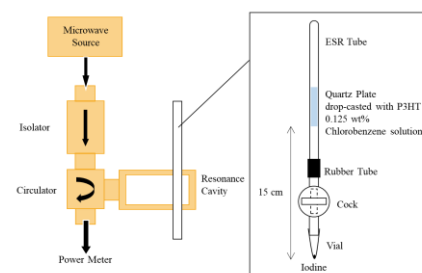


Figure 1. Schematic diagram of microwave dielectric loss measurement system.

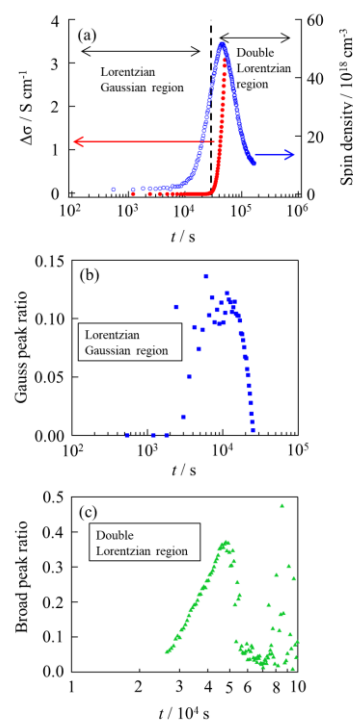


Figure 2. Time course of (a) the change in microwave conductivity $\Delta\sigma$ (red) and the spin density (blue) estimated by TRMC and EPR measurement, respectively. Contributions on the spin density from (b) Lorentzian and Gaussian components and (c) double Lorentzian components.