

2P051

光導電性ポリビニルカルbazールの極低磁場における磁気抵抗効果

(¹新潟大院自然・²JST さきがけ・³オックスフォード大)

駒形圭亮¹・○生駒忠昭^{1,2}・前田公憲³・Kevin Henbest³

【序】近年のスピンエレクトロニクスの隆盛を背景に、有機半導体薄膜における磁気抵抗 (MR) が盛んに研究されている[1]。観測された種々の MR 効果にとって、電子-正孔 (e-h) 対のスピンダイナミクスが重要であることが指摘されている。キャリアの電子スピンとキャリアを取り巻く核スピンの相互作用 (超微細相互作用(A)) がスピンダイナミクスを支配していると考えられる。本研究では、MR 効果の機構解明を目的に、超微細相互作用より低い磁場 (極低磁場、 $B \leq A$) におけるポリビニルカルbazール (PVCz, Fig. 1) の電荷再結合発光強度に対する磁場効果を調べた。

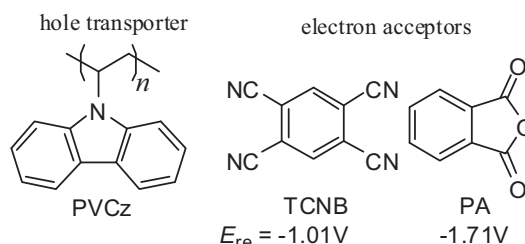


FIG. 1 Molecular structures of the hole transporter and electron acceptors. E_{re} is the reduction potential in MeCN versus Ag/AgCl.

【実験】電子受容体として還元電位 (E_{re}) の異なる 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン (TCNB) および無水フタル酸 (PA) を使用した。数 mol% の電子受容体をドープした PVCz のジクロロメタン溶液を用いて、高純度石英管中に製膜し、脱気後封管した。Fig. 2 に発光の位相検波装置の概略図を示した。励起光源として高輝度 LED (OptoSupply, OSSV8131A, 410nm) あるいは Nd³⁺:YAG ナノ秒パルスレーザー (CRYLAS, FTSS-532 と

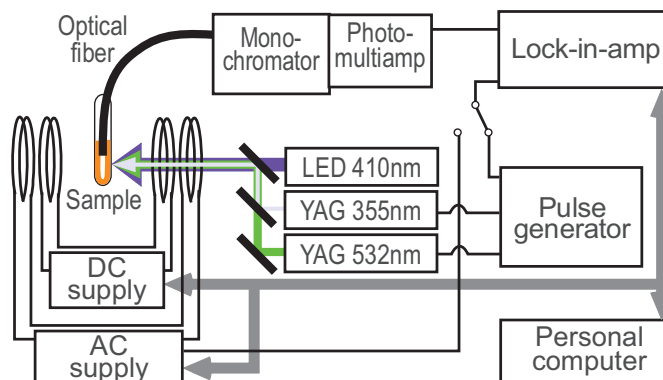


FIG. 2 Block diagram of apparatus the magnetic field effect on the photoemission using a phase sensitive detection system

FTSS-355) の第二、三高周波長 (532, 355nm) を用いた。励起光と垂直方向に置いた光ファイバー (OPTRONSCIENCE, SYUH190S) で発光を分光器(KOUKEN, SG-80)まで導き、分光した後に光電子増倍管(HAMAMATSU, R955)で検出した。空芯ヘルムホルツコイル(自作および TAMAGAWA, TM-AHW55-051.5DC,00105AC)により磁場を印加した。発光強度は、磁場あるいは励起光をそれぞれ 380Hz と 97Hz に変調しロックインアンプ (NF, LI5640) で位相検波した。

【結果と考察】 FIG. 3 に薄膜の吸収および発光スペクトルを示した。3.5eV より高エネルギー側の強い吸収帯および 3.3eV より低エネルギー側のブロードな吸収帯は、それぞれカルbazール (Cz) 側鎖と電荷移動 (CT) 錯体に由来する。CT 錯体は Cz から電子受容体へ部分的に電荷を移動した電子状態を有し、 E_{re} が小さいほど低エネルギーに現れている。3.02eV の光で CT 錯体を選択的に励起すると、低エネルギー側にブロードな蛍光が観測された。TCNB をドープした薄膜における 1.91eV の蛍光と PA 系における 2.26eV の蛍光は、完全電荷分離した状態 (e-h 対) からの発光と

帰属されており[2]、その強度 (I_{re}) は電荷再結合収率 (ϕ_{re}) に比例する。 ϕ_{re} は MR 効果と次の関係にあり、

$$MR = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} = \frac{\phi_{re}(B) - \phi_{re}(0)}{1 - \phi_{re}(B)} \quad \dots(1)$$

再結合発光の磁場依存性から MR 効果を調べることができる。

再結合発光から求めた ϕ_{re} の磁場効果 (MFE_{re})

$$MFE_{re} = \frac{\phi_{re}(B) - \phi_{re}(0)}{\phi_{re}(0)} = \frac{I_{f_{re}}(B) - I_{f_{re}}(0)}{I_{f_{re}}(0)} \quad \dots(2)$$

を FIG. 4 に示す。光変調で測定したところ、

TCNB をドーブした PVCz 薄膜では、 ϕ_{re} の減少を意味する負の変化が 0.5mT 以下の磁場で観測された。それ以上の磁場を印加すると MFE は正に転じ 50mT で約 30% に達した。磁場を反転させても同様な結果が得られ、ゼロ磁場を中心に対称的な変化であることが分かった。0.5mT 以上の磁場で観測された効果はこれまでの結果[2]と一致した。超微細相互作用より Zeeman 相互作用が大きくなるときに e-h 対の S 状態と T_± 状態の項間交差が抑制されることを反映した磁場効果である。極低磁場効果の有無を確かめるために、磁場変調による実験も行った (FIG. 4b)。負の MFE に対応した位相の異なるピークが ±0.5mT 以内で明瞭に現れた。また、PA をドーブした PVCz 薄膜系においても極低磁場で負の変化が観測されたことから、一般性の高い効果と考えられる。 ϕ_{re} の減少は、極低磁場において e-h 対の S-T 交換が促進されたことを示している。長距離分離した e-h 対の 2 つの電子スピンの相対配向は核スピンの無秩序な局所磁場のため相関がない。相互作用軸が無秩序なので、超微細相互作用が e-h 対の効果的 S-T 交換にならない場合がある。しかし、極低磁場を印加すると Zeeman 相互作用がすべての電子スピンの共通した基準軸となることで、無効な S-T 交換が減少すると考えられる。すなわち、観測された極低磁場効果はキャリアのスピン量子効果に由来する現象である。光電流の極低磁場効果の結果も踏まえ発表する予定である。

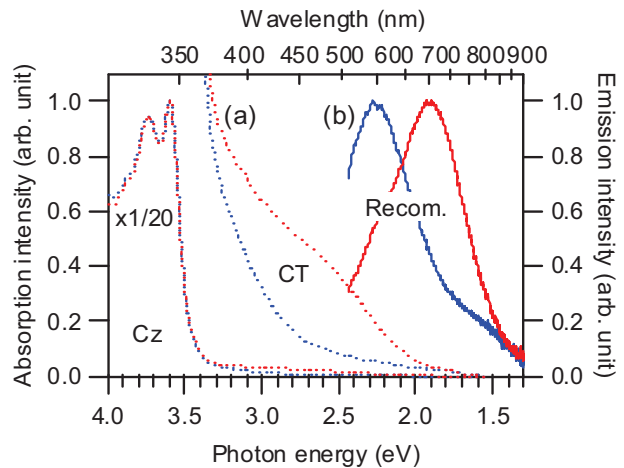


FIG. 3 Absorption (a) and emission (b) spectra of TCNB- (red) and PA- (blue) doped PVCz films. Emissions were observed by exciting at 410 nm.

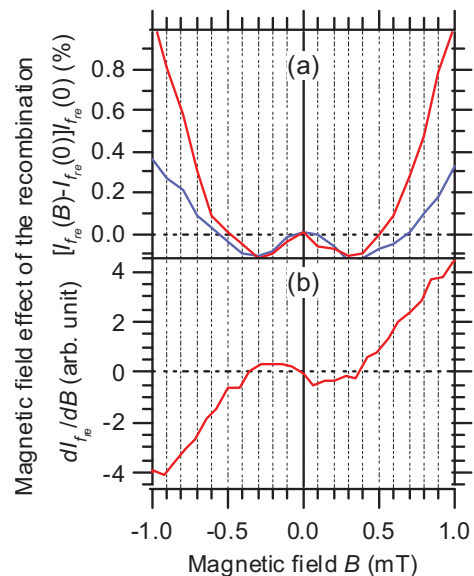


FIG. 4 Magnetic field effect on the recombination yields of TCNB- (red) and PA- (blue) doped PVCz films observed by the field (a) and light (b) modulation methods.

【参考文献】 [1] New J. Phys. 6 (2004) 185; Phys. Rev. B 72 (2005) 205202; Synth. Met. 157 (2007) 930; Phys. Rev. B 74 (2006) 195209; Synth. Met. 156 (2006) 757; Nature Mater. 6 (2007) 985; Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 193309; Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 216801; Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 067201; Phys. Rev. B 74 (2006) 045213; Chem. Phys. Lett. 378 (2003) 380; Phys. Rev. Lett. 101 (2008) 236805; J. Appl. Phys. 102 (2007) 073710; Phys. Rev. B 75 (2007) 094423; Phys. Rev. B. 76 (2007) 235202; Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 153303; Phys. Rev. B 75 (2007) 035202; Y. Wu, Z. Xu, B. Hu, J. Howe, Phys. Rev. B 75 (2007) 035214.
[2] J. Am. Chem. Soc., 125 (2003) 4722; J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 8707; Chem. Lett., 34 (2005) 1424.