

光電変換物質  $\pi$ -共役ポリマーの電場吸収・電場発光測定

(北大電子研<sup>1</sup>・台湾国立交通大学<sup>2</sup>) Mehata Singh Mohan,<sup>1</sup> Hsu Chain-Shu,<sup>2</sup>  
Lee Yuan-Pern,<sup>2</sup> ○太田信廣<sup>1</sup>

「序」 $\pi$ -共役ポリマーであるポリフルオレン (PF0) やポリフェニレンビニレン (PPV) は、効率的な光電変換材料として良く知られており、発光ダイオード、薄膜トランジスタ、太陽電池、レーザー発振、等への応用も含めて多くの研究がなされている。これらの物質を電界発光素子や太陽電池作成のための光エネルギー変換材料として考えた場合、電子励起状態の電子構造やダイナミクスが電場印加時にどのような振舞をするかを分子レベルで調べることは、エネルギー変換効率や反応機構および物質の安定性を考える上で非常に重要である。ここでは、PPV の誘導体である poly(2,3-diphenyl-5-hexylphenylene vinylene), (DP6-PPV) および poly[2-(phenyl)-3-(4'-(3,7-dimethyloctyloxy)phenyl)-1,4-phenylenevinylene-co-2-(11'-decylsulfanylundecanyloxy)-5-methoxy-1,4-phenylene vinylene], (S3-PPV) を対象に、電場吸収および電場発光測定を行い、これら  $\pi$ -共役ポリマーの電子励起状態における電子構造および電場印加時の電子励起状態におけるダイナミクスを調べた。DP6-PPV および S3-PPV の分子構造は図 1 に示してある。

「実験」台湾のグループが合成したこれらの試料をトルエン溶媒に溶かし、それを透明電極 ITO が蒸着された石英基板上にスピンキャスト膜を作成するか、もしくは溶媒中にこれらの試料とポリメタクリル酸メチル (PMMA) を同時に溶かして、試料が PMMA にドープされたもののスピンキャスト膜を作成し

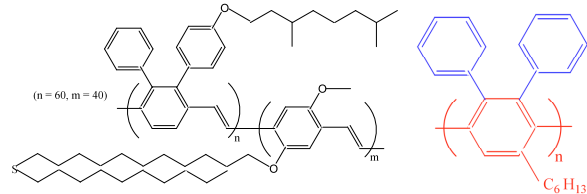


図 1、S3-PPV (左) および DP6-PPV (右) の分子構造。

た。キャストしたポリマー膜の上からアルミ (Al) を蒸着し、ITO と Al を電極として電場を印加している。電場吸収スペクトルおよび電場発光スペクトルの測定は、自作の電場吸収・電場発光同時測定装置を用いて行った [1]。一定周波数の交流電場を印加し、二倍の周波数に同期した変調成分をロックイン・アンプを用いて測定している。電場吸収測定では、電場の方向と励起光の偏光方向のなす角 ( $\chi$ ) をいろいろ変えて行っている。発光強度は吸収強度にも依存することから、電場発光測定は、通常は電場による吸収強度の変化のない励起波長を選択して行っている。蛍光減衰曲線の電場印加による変化も自作の装置を用いて行っている [2]。電場発光スペクトルはこれまでほとんど測定されておらず名前が定まっているわけではないが、電界発光のエレクトロルミネッセンス (EL) と区別して、エレクトロフォトルミネッセンス (E-PL) と我々は最近よんでいる。

「結果と考察」どちらのポリマーも電場吸収スペクトルは、吸収スペクトルの 1 次微分と 2 次微分の線形結合として再現することができる。2 次微分の寄与が大きく、光励起に伴って電気双極子モーメントが大きく変化することを示している。すなわちこれら  $\pi$ -共役ポリマーの電子励起状態は電荷移動状態と考えられる。

E-PL スペクトルはどちらのポリマーも励起波長に依存する。例えば、S3-PPV の 471、388、

300 nm 励起における E-PL スペクトルが図 2 に示してある。いずれも発光スペクトルの零次微分と 1 次微分の線形結合として再現することができる。零次微分の寄与は、発光強度が電場により変化（強度増加もしくは減少）することを示している。長波長励起では、電場により発光強度が増加し、短波長励起では減少（電場消光）することがわかる。DP6-PPV の場合も励起波長に依存するが、どの波長励起でも電場消光が観測され、その消光の大きさは短波長励起になるほど大きくなる。すなわち、どちらも励起エネルギーを大きくするにつれて電場消光が顕著になる。E-PL スペクトルの励起波長依存性は、PF0 の場合にも観測されるが、光誘起電子移動反応を示す電子供与体と受容体をドーピングした系、例えばエチルカルバゾールとテレフタル酸メチルの場合は観測されず、 $\pi$ -共役ポリマーに特有なもののようなものである。発光強度の変化として二つの理由が考えられる。一つは、電場により無輻射遷移速度が変化する場合であり、他方は発光状態の濃度が電場により変化する場合である。そこで、発光減衰曲線の電場効果を測定した所、電場消光を示す励起波長では、例えば図 3 に示すような結果が得られた。励起直後の蛍光強度が電場印加時に大きく減少することを示している。すなわち、光励起により電荷分離状態が生成し、その状態から電場印加によりイオンへの解離が起こっていると考えられる。この電場により誘導される解離は、励起エネルギーが大きい程より効率的に起こるようになり、発光状態の生成量が減少することになる。この減少は、どの  $\pi$ -共役ポリマーにも共通のように思われる。ちなみに、S3-PPV の長波長励起における蛍光の電場増強は、電場により蛍光寿命が長くなることから、無輻射遷移速度が電場により減少するためであり、電荷状態の解離がそれほど起こらないことも相まって観測されたと推測される。上で述べたように、このような励起エネルギーに依存した電子励起状態からの電場誘起のイオンへの解離は  $\pi$ -共役ポリマー特有であり、効率的な光電変換素子としての機能と密接に関係していると考えている。

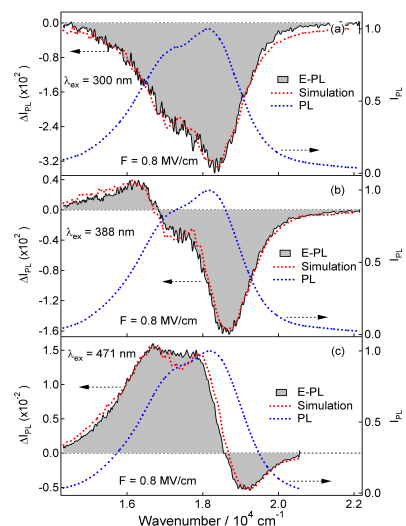


図 2、S3-PPV の発光スペクトル (PL) および E-PL スペクトルの励起波長依存性。赤は 1 次微分と零次微分によるシミュレーション。

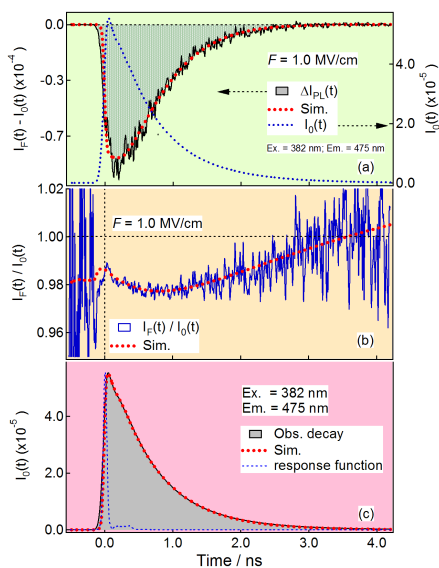


図 3、DP6-PPV の蛍光減衰 (下)、電場の無い場合に対する有る場合の減衰の比 (中) および差 (上)。

- [1] S. Umeuchi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Murakami, M. Yamashita, N. Ohta, Thin Solid Films, 311, 239 (1997).
- [2] M. Tsushima, T. Ushizaka, N. Ohta, Rev. Sci. Instrum., 75, 479 (2004).
- [3] M. S. Mehata, C.-S. Hsu, Y.-P. Lee, N. Ohta, J. Phys. Chem. C 113, 11907 (2009); J. Phys. Chem. B 114, 6258 (2010).