

可溶性フタロシアニン薄膜の光キャリア生成に対する 中心金属効果と電子受容体効果

(新潟大院自然¹, JST-CREST²) ○戸田 貴大¹, 川田 智広¹, 脇川 祐介¹, 生駒 忠昭^{1,2}
臼井 聡¹, 丸山 健二¹

1. 序論 大環状 π 共役系を有するフタロシアニン(Pc)類は可視域に強い吸収帯を有し、種々の金属(M)イオンと錯形成する。金属フタロシアニン(MPc)錯体の配位数は、Mの価数やサイズに依存するため、結晶構造も多形になることが知られている[1]。結晶構造は、電氣的・磁氣的・光学的性質にとって重要な因子である。また、近年、種々の可溶性Pcが合成され、溶液プロセスによるPc薄膜ならびに混合膜の作製が可能となった。本研究では、溶液法で作製したMPc薄膜素子における光キャリア生成機構を明らかにする目的で、図1に示した亜鉛(II)2,9,16,23-テトラ-*tert*-ブチル-29H,31H-フタロシアニン(ZnPc)ならびに銅(II)フタロシアニン(CuPc)錯体薄膜の光キャリアの飛行時間(TOF)測定を行った。

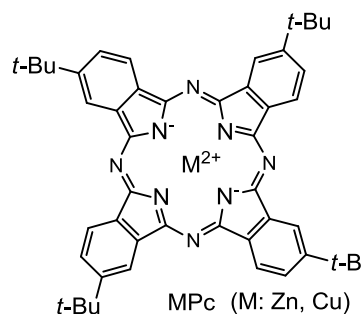


図1 金属フタロシアニン(MPc)の分子構造

2. 実験 ピリジンあるいはクロロホルムを溶媒とした液滴滴下法により、5 μ m 間隔のくし型インジウムスズ酸化物(ITO)電極が蒸着された石英基板上にMPc薄膜を成膜した。必要に応じて成膜後の加熱処理(150 $^{\circ}$ C、1時間)も行った。大気暴露による素子特性の経時変化を抑えるため、ガラス基板と硬化樹脂を用いて有機薄膜を封止した。薄膜素子は50 \pm 10Fの電気容量(C)を有し、1M Ω の抵抗(R)と連結することでRC積分回路を組んだ。RC回路に挿入された直流電源を用いて試料に外部電場(E)を印加した。また、電磁石を用いてEと平行に外部磁場(B)を印加した。ナノ秒パルス励起光源には繰り返し周波数10HzのLED励起YAGレーザー(λ =532nm)を用いた。室温大気中で光注入されたキャリアのドリフト移動に由来するRの電位差($\Delta V(t)$)をオシロスコープで計測した。 ΔV は電極に近づく電荷(Q)に比例する電位差である。また、CuのK α 線(λ =1.5418 \AA)を用いて、石英基板上に成膜したMPc膜のX線回折を測定した。

3. 結果と考察 図2に3.5 $^{\circ}$ <2 θ <10.0 $^{\circ}$ で観測されたMPc膜のX線回折パターンを示した。熱処理前のCuPc膜は、2 θ =5.10 $^{\circ}$ に幅広の強いピークと2 θ =5.85 $^{\circ}$ にシャープなサテライト線を示した。強いピークの回折角と線幅より、CuPc膜を構成している主たる結晶子の格子間隔dと最少の微結晶径Lはそれぞれ1.7nmと8nmと見積もられた。また、サテライト線よりd=1.5nmとL=27nmの微結晶もわずかに混在することが分かった。無置換の銅(II)フタロシアニン薄膜の結果[2]と比較すると、格子間隔の長い主結晶子は α 型構造をもち、格子間隔の短い副結晶子は β 型構造をとっていると帰属された。 α 型結晶構造では隣接

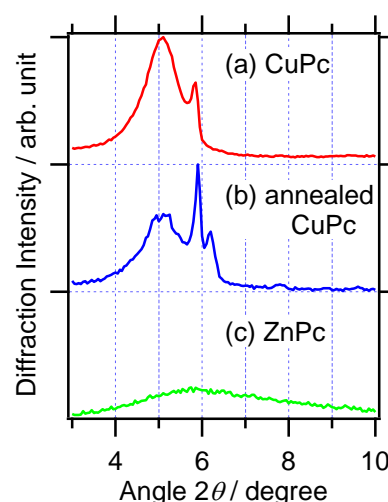


図2 CuPc膜(a)、熱処理CuPc膜(b)およびZnPc膜(c)のX線回折パターン。

CuPc の分子面の重なりは広く面間隔の狭い π - π スタック型のカラム様配列をとると考えられる。また、 β 型結晶では、カラム成長 (b 軸) 方向と Pc 分子面のなす傾き角が小さくなり、カラム間距離が短くなる。一方、 b 軸方向の分子間隔は長くなるので、 π スタックネットワークが二次元的になると考えられる。熱処理を行った CuPc 膜では、低角側の幅広ピークの強度が弱まり高角側のピーク強度が増した。また、 $2\theta=6.20^\circ$ に新たなピークが出現した。高温で $\alpha \rightarrow \beta$ 構造相転移を起し、カラム間距離が異なる ($d=1.4\text{nm}$ と 1.5 nm) 二種類の β 型結晶が存在する。熱処理 CuPc 膜では二次元的ネットワークを有する β 型結晶子の割合が増加することが分かった。一方、ZnPc 膜の X 回折では、明瞭なピークは観測されなかった。ZnPc 膜はアモルファスに近い構造であると推測される。

MPc 薄膜に光照射して検出された Q-TOF 信号の時間変化を図 3 に示した。パルス励起直後に速い立ち上がりの信号(Q_f)が観測され、20ns 以降は信号 (Q_s)がゆっくりと成長した。 Q_f 成分は光キャリア生成過程を反映し、その強度はキャリア収率(ϕ)に比例する。また、 Q_f 成分の強度は照射光強度に比例したことからキャリアが一光子過程で生成することが分かった。一方、 Q_s 成分の時間変化は、指数関数 ($e^{-t/\tau}$, $0 < \tau$) よりも冪乗関数 (t^a , $0 < a < 1$) に近い成長を示した。冪乗関数的成長は、非ジェミネート再結合を表している。また、CuPc 膜の Q_s 成分の成長速度は熱処理の有無にほとんど影響を受けなかった。一方、ZnPc 膜における Q_s 成分の成長は CuPc 膜より早かった。 Q_s 信号成長速度の違いは CuPc 多結晶膜に比べて ZnPc アモルファス膜におけるキャリアの移動度が早いことを示唆している。

Q_f 成分の強度より求めた $\phi(\propto Q_f/E)$ の E 依存性を図 4 に示した。ZnPc 膜の ϕ は電場にほとんど依存しないが、CuPc 膜の ϕ は電場が増加すると著しく増加した。また、熱処理 CuPc 膜では E 依存性が少し緩和した。Onsager 理論に基づいた ϕ の電場依存性のシミュレーションを行ったところ、CuPc 膜の測定結果は、5 nm の分離距離をもつ電子正孔(e-h)対からキャリア生成を仮定すると良く再現できた。一方、熱処理 CuPc 膜の結果は Onsager 理論で再現できなかった。また、ZnPc アモルファス膜の結果は分離距離が著しく長い e-h 対の存在を示唆している。ジェミネート e-h 対からの ϕ に対する E 依存性は π ネットワークの次元性と相関しており、ナノ空間におけるキャリア拡散の次元性が重要な因子であると結論される。

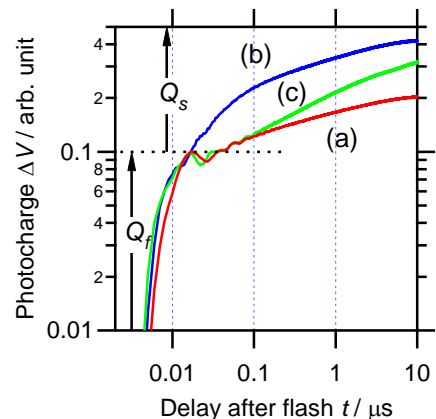


図 3 $E=2 \times 10^5 \text{V/cm}$ で観測された CuPc 膜 (a)、熱処理 CuPc 膜 (b) および ZnPc 膜 (c) の Q-TOF の時間変化。ただし、 Q_f 成分強度を 0.1 に規格化した。

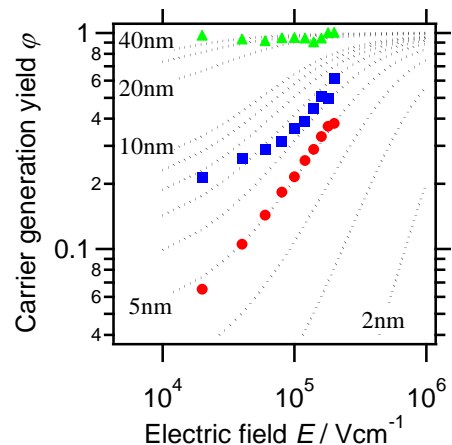


図 4 CuPc 膜 (●)、熱処理 CuPc 膜 (■) および ZnPc 膜 (▲) の ϕ 収率に対する電場依存性とオンサガーシミュレーション ($\epsilon=3.6$)。図中の数字は e-h 対の分離距離。

[1] 白井汪芳, 小林長夫 編, “フタロシアニン-化学と機能-” アイシーピー 1997 年

[2] Jungyoon E, Sunmi Kim, Eunju Lim, Kiejin Lee, Deokjoon Cha, Barry Friedman, Appl.Surf. Sci 205 (2003) 274-279