

オリゴチオフエン超分子集合体における光伝導

(¹新潟大学院自然,²JST CREST,³千葉大院工)○脇川祐介¹, 生駒忠昭^{1,2}, 野口拓也³, 矢貝史樹^{2,3}

Photoconductivity in Supramolecular Self-Assemblies of Oligothiophenes

(Niigata Univ.¹, JST-CREST², Chiba Univ.³)Yusuke Wakikawa¹, Tadaaki Ikoma^{1,2}; Takuya NOGUCHI³; Shiki YAGAI^{2,3}

【序】オリゴチオフエン誘導体(OT)からなるロッド状自己組織体の薄膜における光伝導機構を明らかにする目的で、光キャリアの飛行時間型(Q-TOF)測定を行った。OT誘導体(図1)の超分子集合体[1]は末端に修飾されたバルビツール酸の多重水素結合によって形成され、自己組織体の構造はチオフエン環数に依存する。偶数のチオフエン環を有するOT誘導体はロッド状の構造体を形成し、奇数OT誘導体はテープ状の構造体を形成する。本研究では、光伝導の電場、磁場および温度効果から、OT超分子集合体におけるキャリアダイナミクスを検討した。

【実験】電極間5 μmのくし型電極上にOT超分子集合体をキャスト法で製膜し、50 pF程度のキャパシタ素子(C)を作成した。試料素子に外部抵抗($R=1M\Omega$)と電場印加用電源を直列に接続し、定電場(E)を試料に印加した。HBCを主に励起するために、パルス幅2 nsのNd³⁺YAGレーザーの第二高調波(532nm)を用いた。励起光の光子密度は $\sim 10^{14}$ photon cm⁻² pulse⁻¹程度で、薄膜全体を一様に励起した。薄膜中に光生成したキャリアのドリフト移動で電極に蓄積する電荷の時間変化をオシロスコープで測定した。光誘起電荷信号($\Delta V(t)$)の外部磁場依存性を測定するために、電磁石中に素子を設置し、外部磁場(B)を E と平行から印加した。

【結果と考察】図2に $E = 2.0 \times 10^5$ V/cmのもとで観測されたQ-TOF信号の時間変化を示した。光励起直後の急激な立ち上がりは生成したキャリア量に対応し、信号成長速度の低下は電荷再結合過程を反映している。すべてのOT超分子集合体薄膜において、励起直後Q-TOF信号強度は照射光強度に対して一次線形性を示したことから、キャリアは一光子過程で生成することがわかった。

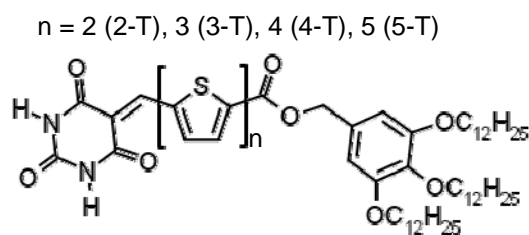


図1 OT誘導体の構造。

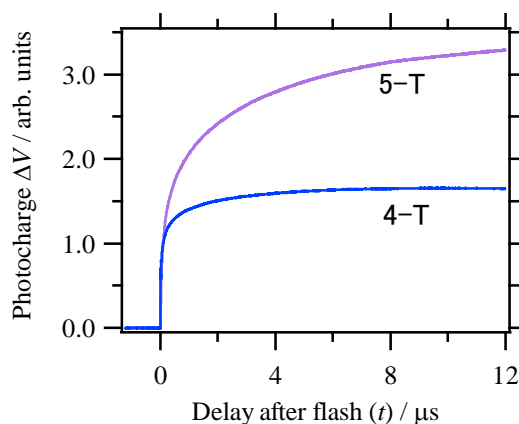
図2 4-T, 5-T 薄膜における $\Delta V(t)$ 時間変化。

図 3 a は照射後 100 ns における磁場効果(MFE)である。MFE は Q-TOF 信号の増加率を表し、(1)式で定義される。

$$\text{MFE}(B, t) = \frac{\Delta V(B, t) - \Delta V(0, t)}{\Delta V(0, t)} \times 100 \quad (1)$$

MFE はチオフェン環数に依存し、三重項励起子(^3ex)生成の量子収率(ϕ_T)と関連していることが分かった。観測された MFE は 10mT 程度の低磁場で急激に増加した。これは、キャリア前駆体であるジェミニート電子正孔(e-h)対のスピ副準位占有比がゼーマン相互作用で変化し、再結合量が変動することに由来する。高い ϕ_T [2]を考慮すると、ジェミニート再結合において一重項 e-h 対から基底一重項状態(1g)への逆電子移動が支配的であると言える。また 5-T 超分子集合体薄膜の低磁場 MFE は最も小さい。5-T では一重項励起子から生成するジェミニート e-h 対の割合が増加したと考えられる。

一方、高磁場領域では減少傾向を示す MFE が観測された。ホール効果の寄与が無視できる $B \parallel E$ 配置であるから、観測された高磁場 MFE は、トラップサイトに捕捉されたキャリア(c_t)が ^3ex との衝突によって脱トラップする過程(ex- c_t 脱トラップ過程)を反映していると考えられる(図 2 b 参照)[3]。

ex- c_t 脱トラップ過程を調べるために、MFE 時間変化の温度依存性を測定した(図 3)。観測された MFE 時間変化は温度の減少に伴い顕著になった。これは ^3ex の寿命を反映していると考えられる。発表では燐光寿命の温度変化を含め、ex- c_t 脱トラップ過程について詳細に議論する。

[1] S. Yagai, *et al*, *Chem. Eur. J.* **15**, 9320 (2009). [2] R. S. Becher, *et al*, *J. Phys. Chem.* **100**, 18683 (1996). [3] B. Hu, *et al*, *Adv. Mater.* **21**, 1500 (2009).

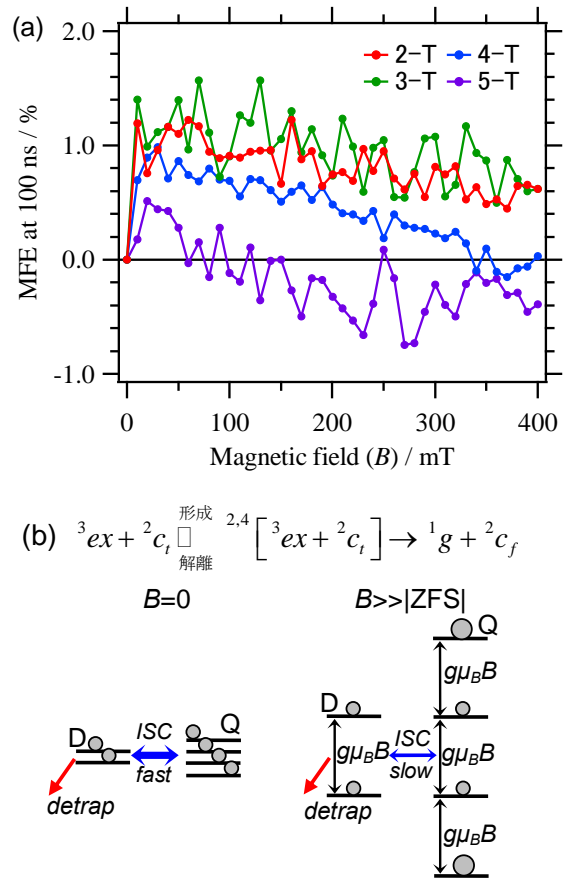


図 2 照射後 100ns における MFE(a)と ex- c_t 過程(b)に対する外部磁場依存性。

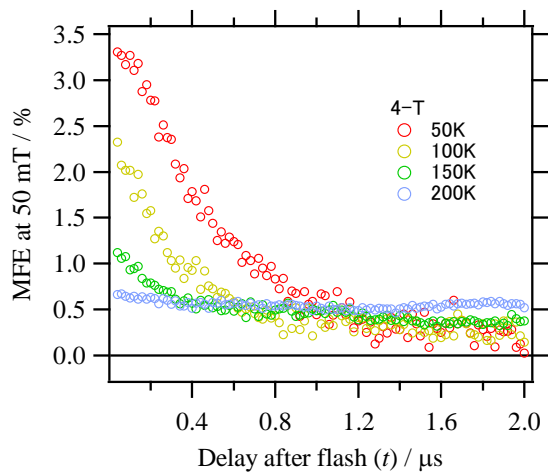


図 3 4-T 薄膜で観測された $B=50\text{mT}$ における MFE 時間変化。