

Ni-dmit 錯体の高い光伝導の光応答機構

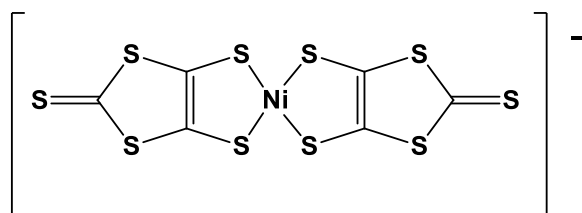
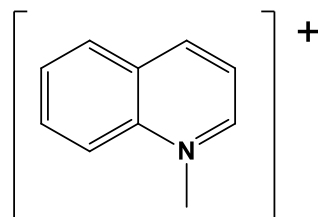
(愛媛大・院理工) ○長山直樹、小原敬士、山本 貴、内藤俊雄

Mechanism of Large Photoconductivity of Ni-dmit Complexes

(Ehime Univ.) ○Naoki Nagayama, Keishi Ohara, Takashi Yamamoto,
Toshio Naito

[序論]

我々は光による分子性結晶の伝導性と磁性の制御を試みている。特に、安定なラジカルイオンになるジチオレン錯体と感光性を有する芳香族アミン誘導体とからなる電荷移動錯体に注目している。それらの系の中でも図 1 と図 2 で示した $\text{NMQ}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ ($\text{NMQ} = N\text{-methyl quinolinium}$, $\text{dmit} = 1,3\text{-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato}$) は、紫外線 (375 nm) に選択的に応答し、電流値が未照射のときに比べて 880 倍 (200 K) 増大することを報告した[1]。また、電流値が光強度に対して三次関数的に増大することも報告した[1]。ある特定の波長に選択的に応答することや、光強度に対して三次関数的に電流値が増大することは従来の光伝導体にはない特徴である。そのため、 $\text{NMQ}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の光伝導メカニズムは興味深い。今回は、光を照射した部分と端子間の距離を変えて光伝導度の測定を行い、 $\text{NMQ}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の光伝導メカニズムについて考察した。

図 1. $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ 図 2. NMQ^+

[結果と議論]

電気伝導度の測定は直流二端子法で一定電圧 (10 V) を掛けて行った。その際、図 3 で示したように結晶上の電極間の距離 (L) は結晶の大きさや金ペーストの付け方によって任意の値に調節した。この際、未照射の段階で (L) を変えても、活性化エネルギー E_a (≈ 0.28 eV) と比抵抗 ($\approx 2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$, RT) は変わらないことを確認した。その距離 (L) と照射した光の直径 ($2r$) の差 ($L - 2r \equiv d$) を変えたところ、 $\text{NMQ}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ の光電流の値が変化した。

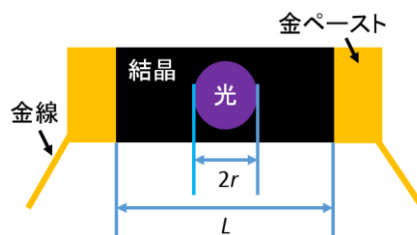


図 3. 測定サンプルの模式図

次に、 d を変化させ、それぞれの値での光強度 (I_0) 依存性を測定した (図 4)。その結果、光電流 (I_{ph}) の値は (式 1) に従って増大していくことがわかった。ここで I_{dark} は暗電流である。

$$\frac{I_{ph}}{I_{dark}} = aI_0^2 + bI_0 + c \cdots \text{(式 1)}$$

定数項 c は $d (=L-2r)$ の値に無関係に、ほぼ正確に 1.0 となった。これは得られた実験結果と (式 1) を仮定した解析によって、暗電流と光電流の切り分けが矛盾なくされていることを意味する (後の図 5 も参照)。さらに、(式 1) の係数の d に対する依存性を調べた (図 5)。その結果、 I_0 に関し高次の係数ほど、 d に大きく依存することが判明した。1 つの関数で統一的に説明できることから、 d の値に関係なく光伝導のメカニズムは共通であると示唆される。 d の値によって観測される光電流が変化した理由は、 d の値が大きい場合、光で生じたキャリアが電極に到達するまでに緩和してしまうためと考えられる。そこで、照射時と未照射時の電流値の比 (I_{ph}/I_{dark}) を d に対してプロットした (図 6)。これに対して以下の (式 2) のような指数関数を仮定したところ、うまくフィットできた。

$$\frac{I_{ph}}{I_{dark}} = y_0 + A \exp\left(\frac{-d}{\tau}\right) \cdots \text{(式 2)}$$

(y_0 : offset, A : Amplitude, τ : I_{ph}/I_{dark} の値が $1/e$ 倍に減衰する距離 [mm])
 d の増加とともに指数関数的に光電流が減衰していることがわかる。

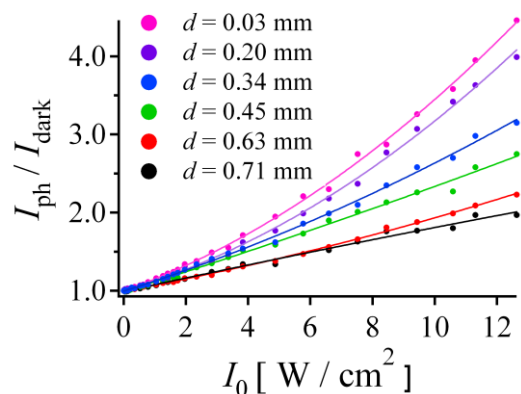


図 4. 光電流の光強度依存性
 プロット：実測値，実線：近似曲線 (式 1)
 (298 K, 光の波長：375±5 nm)

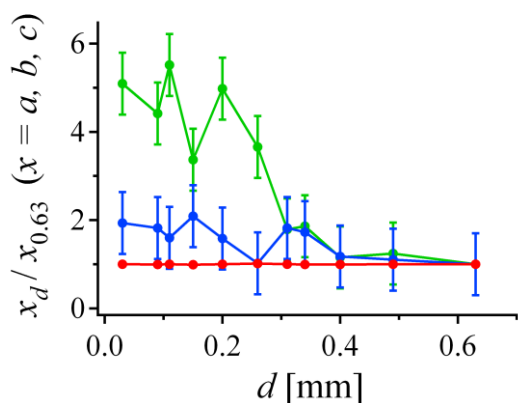


図 5. (式 1) の係数と d の関係
 縦軸は係数 x ($x = a, b, c$) を $d = 0.63$ mm
 のときの x で規格化した値
 (緑： a , 青： b , 赤： c)

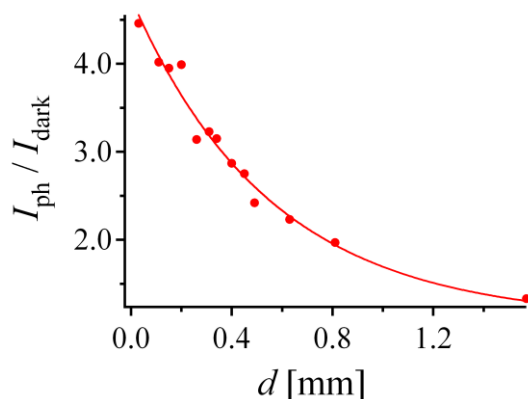


図 6. 光応答と d の関係
 プロット：実測値
 実線：(式 2)に基づく近似曲線
 (298 K, 光強度：12.6 W/cm²)
 ($y_0 = 1.08$, $A = 3.65$, $\tau = 0.56$ mm)

[結論]

d の値に関係なく、光電流の光強度依存性は (式 1) に従うことがわかった。そして (式 1) の係数 a, b は d に対して異なる依存性を示した。今後、温度を変えて同様の実験を行い、光伝導のメカニズムについてさらに議論していく予定である。

[参考文献]

- [1] T. Naito, N. Nagayama et al., Eur. J. Inorg. Chem., DOI: 10.1002/ejic.201402035(2014) .