

## 弱い電荷移動錯体の蒸着膜における光電導性と磁場効果

<sup>1</sup>阪市大院・理, <sup>2</sup>阪市大院・工

○萩彰吾<sup>1</sup>, 加藤賢<sup>1</sup>, 樋下万純<sup>1</sup>, 仕幸英治<sup>2</sup>, 手木芳男<sup>1</sup>

### Photoconductivity and Magnetoconductance Effect on

### Vacuum Vapor Deposition Films of Weak Charge-Transfer Complexes

○Shogo Hagi<sup>1</sup>, Ken Kato<sup>1</sup>, Masumi Hinoshita<sup>1</sup>, Eiji Shikoh<sup>2</sup>, Yoshio Teki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Osaka City Univ., Japan

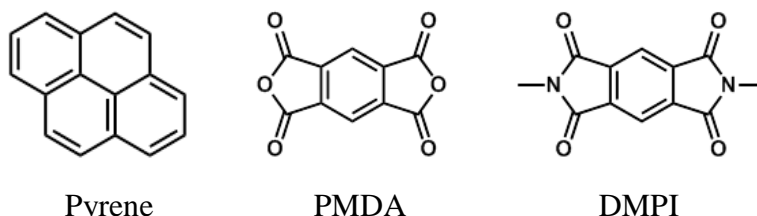
<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Osaka City Univ., Japan

**【Abstract】** Thin films of weak charge-transfer (CT) complexes (pyrene/pyromellitic dianhydride or pyrene/dimethylpyromellitimide) were prepared on an interdigitated platinum electrode by vacuum vapor deposition. Their photoconductivity and magnetoconductance (MC) effects were investigated, and mobile triplet excitons (probably CT excitons) were detected by time-resolved ESR (TRESR) at room temperature. The MC effect on the photocurrent was observed and analyzed by quantum-mechanical simulation assuming two types of collision mechanisms and mobile carriers. A successful simulation was achieved when the parameters ( $g$ ,  $D$ ,  $E$  and polarization) determined by TRESR and the effective hyperfine splitting estimated from an ab initio molecular-orbital calculation were used.

**【序】** 有機電荷移動(CT)錯体は有機半導体の一つとして古くから研究されている[1]。有機半導体における光電流の磁場効果(MC)を測定することでスピンを持つキャリアの挙動を知ることができ、結晶中でのキャリアダイナ

ミクスの解明に繋がると期待される。弱いCT錯体は光励起によって効率的に電荷分離することが知られており、電荷分離によるキャリアの生成や三重項励起子とキャリアの衝突が磁場効果を示すと予想される。

本研究では弱いCT錯体としてピレン/ピロメリット酸無水物(Py/PMDA)およびピレン/ジメチルピロメリットジイミド(Py/DMPI)を選択した。Py/PMDAは古くから研究されている[2]。またDMPIはPMDAよりも弱いアクセプターであるため、Py/DMPIではより効率のよい電荷分離が期待できる。



**Fig. 1.** Molecular structure

**【方法 (実験・理論)】** Py/PMDA および Py/DMPI は溶媒にアセトニトリルを用いて拡散法によりCT錯体の単結晶を作製し、X線構造解析を行った。これらの単結晶を用いて、CT錯体の励起状態を見るために532 nm ナノ秒パルスNd:YGレーザーを照

射し、時間分解 ESR(TRESR)測定を行い、スペクトルシミュレーションによりスピンハミルトニアンパラメータを決定した。また、各錯体の結晶を砕いた試料を母材として用いて、真空蒸着により楕形電極に蒸着膜を作製し、窒素雰囲気下、キセノンランプで白色光を照射し、電圧を印加することで光電流の測定を行った。さらに光電流が CT 結晶由来であることを確かめるため、半値幅 50 nm のバンドパスフィルターを用いて励起波長依存性の測定を行い、拡散反射吸収スペクトルと比較した。光電流の磁場効果は磁場を 0–200 mT で可変して 10 往復して得られた測定結果を平均化して調べた。

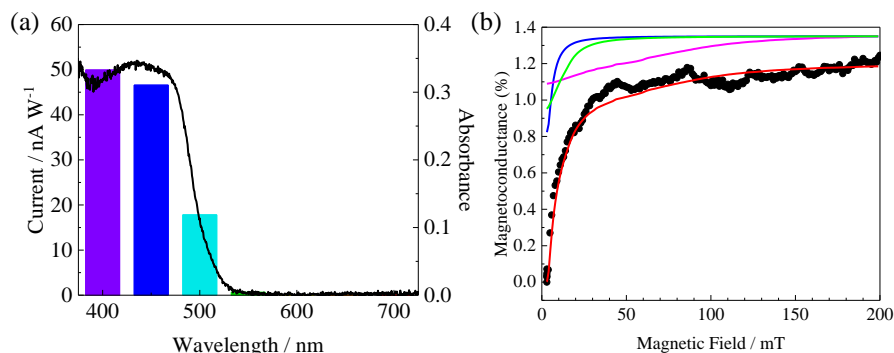
**【結果・考察】** 両錯体において光電流が観測され、励起波長依存性の測定より CT 錯体由来であることを確認した (Fig. 2.a) [3]。さらに 200 mT の磁場を印加することで Py/DMPI においては光電流が約 1.2% 増加することを見出した。この磁場効果の

磁場強度依存性は(1) トラップされた三重項励起子とキャリアの衝突によりキャリアがトラップされる過程と(2) 電荷分離状態からホールと電子が生成し、拡散していく過程を Stochastic Liouville 方程式により量子力学的にシミュレーションし、それらを重ね合わせるによりよく再現できた (Fig. 2.b) [3]。この際、粉末試料の TRESR (Fig. 3 には Py/DMPI の結果を示した) によって求めた電荷分離状態と三重項励起子の  $g$  値、 $D$  値、 $E$  値、動的スピン分極、および分子軌道計算から推定された超微細結合定数を用いた。

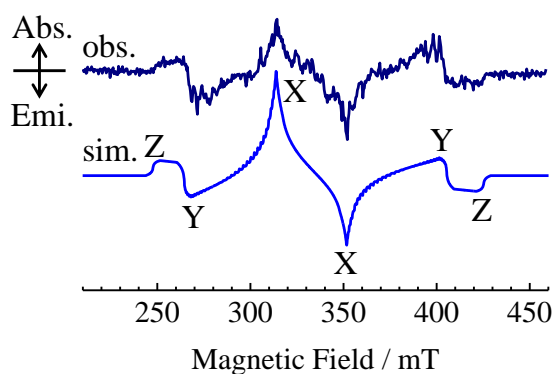
Py/PMDA においても同様な結果が得られたが、これについては当日、報告する。

### 【参考文献】

- [1] H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 131-133 (1954).
- [2] F. H. Herbstein, R. E. Marsh, S. Samson, *Acta Cryst.*, **B50**, 174-181 (1994).
- [3] K. Kato, S. Hagi, M. Hinoshita, E. Shikoh and Y. Teki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 18845-18853 (2017).



**Fig. 2.** The maximum values of the photocurrent divided by the light power after each band-path filter are shown for Py/DMPI (a). Model calculation of the MC effects (b). The black curve was observed, the blue was obtained by the DD mechanism and the green and purple curve were simulated by the TD mechanism. The red was sum of the blue, the green and the purple.



**Fig. 3.** Typical TRESR spectra. Observed and simulated spectra of Py/DMPI. Triplet TRESR is simulated by using  $g$  value, zero-field splitting parameters ( $g = 2.0050$ ,  $D = 0.0830$ ,  $E = 0.0160$ ) and zero-field polarization ( $X = 0.00$ ,  $Y = 0.92$ ,  $Z = 0.08$ ).