

弱い電荷移動錯体の蒸着膜における EDMR測定と光電流の低磁場効果

¹阪市大院理, ²阪市大院工

○萩彰吾¹, 加藤賢¹, 樋下万純¹, 仕幸英治², 手木芳男¹

Magnetoconductance Effect of Photocurrent and EDMR Measurement on Vacuum Vapor Deposition Films of Weak Charge-Transfer Complexes

○Shogo Hagi¹, Ken Kato¹, Masumi Hinoshita¹, Eiji Shikoh², Yoshio Teki¹

¹ Graduate School of Science, Osaka City University, Japan

² Graduate School of Engineering, Osaka City University, Japan

【Abstract】 Thin films of weak charge-transfer (CT) complexes (pyrene/dimethylpyromellitimide) were prepared on an interdigitated platinum electrode by vacuum vapor deposition. We reported magnetoconductance (MC) effects of photocurrent and analyzed by quantum-mechanical simulation assuming two types of collision mechanisms and mobile carriers. In this work, three issues are remained. One is that the behavior of MC effect under 3 mT is unknown. Second is that only second closest contact electron-hole pair is considered in the simulation. Third is that the weakly interacting electron-hole pair is assumed without the direct evidence. To solve these issues, we have observed MC effect with Helmholtz coil in the range of 0-10 mT. We have introduced a carrier hopping model among donors or acceptors in the MC effect simulation. We have also obtained the direct evidence of the weakly coupled electron-hole pair by using electrically detected magnetic resonance (EDMR) technique.

【序】 現在、半導体性の有機物は有機 EL や有機太陽電池などの材料として多岐に渡って研究が進められている。当研究室の以前の研究で弱い電荷移動錯体である Pyrene/DMPI (ピレン/ジメチルピロメリットジイミド、Fig.1) の光電流とその磁場効果の挙動およびその機構について報告した[1]。しかし、以前の

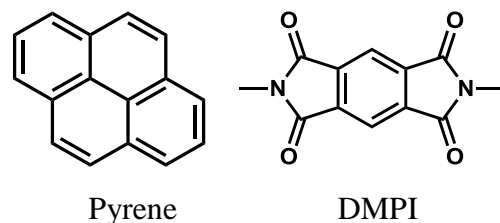


Fig.1. Molecular structure

の研究においては 3 mT 以下の低磁場でのデータの欠如や、磁場効果のシミュレーションにおいてドナー、アクセプターの 2 番目の隣接サイトのみを考慮しているといった問題点、さらに、磁場効果のシミュレーションで仮定した弱く相互作用した電子-正孔対の存在に対する実験に基づく証拠が欠如しているといった点が残されていた。

そこで本研究では、以前の研究におけるこれらの残された課題の解決のため、光電流の低磁場効果の測定や、光励起で生成した電子と正孔が結晶内をホッピング機構で移動して相互作用し、その後解離して光電流に寄与するキャリアホッピング機構を取り入れた詳細なシミュレーションを試みた。また、電気的検出磁気共鳴法 (EDMR) を用いて、弱く相互作用した電子-正孔対の実験的証拠を得る事を目的とした。

【方法 (実験・理論)】 Py/DMPI 試料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、それを砕き真空蒸着によって白金楕形電極 (楕間隔 10 μm) に蒸着を行った。光電流測定は窒素雰囲気下、キセノンランプで白色光を楕形電極の裏から照射し、ヘルムホルツコイルを用いて磁場を 0-10 mT で可変して、電圧を印加

しながら電流値を測定することで行った。磁場効果の解析ではキャリアがサイト間を移動するモデル[2]を仮定し、Stochastic Liouville 方程式を用いた弱く相互作用した電子-正孔対が磁場に依存した系間交差を経てキャリアとして別れる過程 (DD ペアメカニズム) をシミュレーションした。EDMR 信号は電圧を印加しながら光照射し、マイクロ波を ON/OFF 変調して印加することでマイクロ波に応答する電流を Lock-in 検出して測定した。また、今後、ITO 基板を用いた縦型積層デバイスの光電流も同様に測定を行う予定である。

【結果・考察】 以前 200 mT の磁場を印加することで光電流が約 1.2% 増加することを見出したが、今回の 0-10 mT での光電流の測定結果を合わせることで図 2 に示したように 200 mT の磁場を印加することで増加した光電流は約 3.7% であることを見出した。詳細な DD ペアメカニズムを用いた光電流の磁場効果のシミュレーションは現在検討中であるため、当日に報告する予定である。図 3(a) に EDMR 測定の結果を示す。そのスペクトルの形状は Lorentz 型であったため、この EDMR 信号は結晶内を移動しているキャリアによるものである事がわかる。相互作用していない電子キャリアまたは正孔キャリアは、マイクロ波印加による ESR が起こっても電流の変化を引き起こさないと期待される。一方、図 3(b) に示したように弱く相互作用した電子-正孔対では、ESR が起こり、その後それらが解離して光電流に寄与するとき、電流の変化を引き起こすと期待でき、EDMR 信号を生じる。今回、EDMR 信号が観測されたことから、DD ペアメカニズムで用いた弱く相互作用した電子-正孔対の存在が実験的に証明できた。

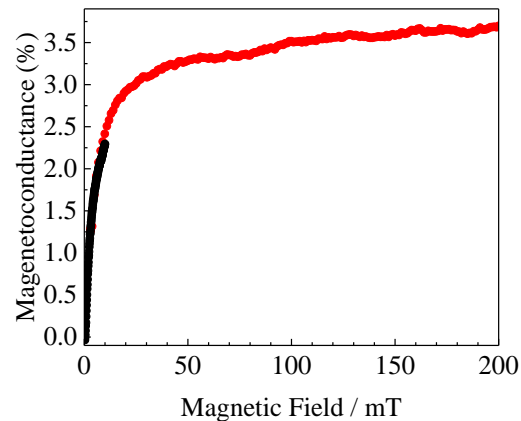


Fig. 2. Magnetoconductance effect of photocurrent on vacuum vapor deposition film of Py/DMPI. The black curve was observed with Helmholtz coil in the range of 0-10 mT, the red was observed with ESR magnet in the range of ~3-200 mT.

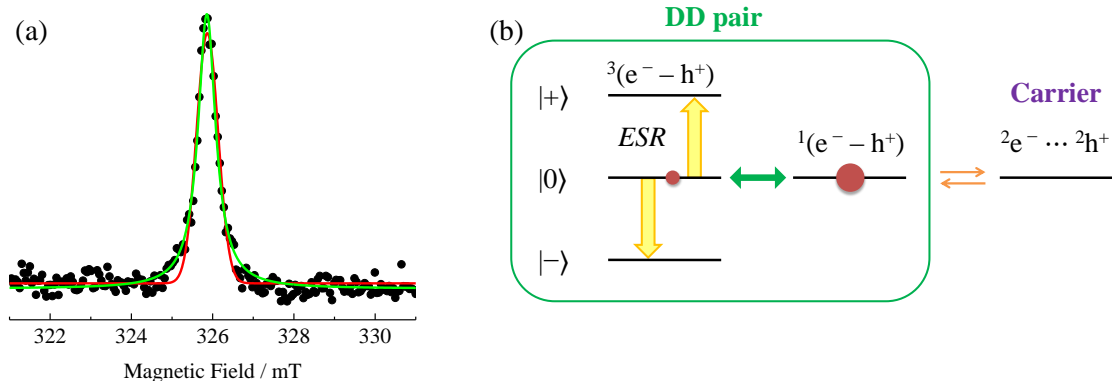


Fig. 3. (a) EDMR spectrum on vacuum vapor deposition film of Py/DMPI. The black curve was observed, the red was fitting curve with Gaussian function, and the green was fitting curve with Lorentzian function. (b) Mechanism of EDMR signal generation in weak interacting

【参考文献】

[1] K. Kato, S. Hagi, M. Hinoshita, E. Shikoh and Y. Teki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 18845-18853.
 [2] (a) M. Wakasa, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 25840. (b) S. Tero-Kubota, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4722