

4C05 光導電性高分子におけるキャリアのスピンダイナミクスに対する電場効果

(阪大VBL¹・東北大多元研²) 伊藤冬樹¹, 生駒忠昭², 秋山公男², 手老省三²

【序】ポリビニルカルバゾール(PVCz)に代表されるような芳香族ビニルポリマーは光導電性を示すことが知られている。多くのアモルファス有機固体の光電気伝導度に対する外部電場効果の実験から、長距離イオン対がキャリアの生成過程において重要な役割を果たしていることが示されてきた。¹⁾ 近年、我々はジェミネートイオン対のスピンダイナミクスに対する外部磁場効果の実験から、段階的ホール移動によって近距離イオン対から長距離イオン対が生成されることを明らかにしてきた。^{2,3)} 今回は、電子受容体としてドーブしたPVCz薄膜における光誘起電荷量に対する電場および磁場効果を測定し、キャリア生成過程における電場・磁場の影響について再考察を行った。

【実験】平均分子量が 5.7×10^3 の PVCz を再沈法により精製したのち使用した。2 mol% 比の 1,2,4,5-テトラシアノベンゼン(TCNB)を電子受容体として PVCz 薄膜に導入した。キャスト法により膜厚 3.4 μm の TCNB がドーブされた PVCz 薄膜を調整し、62 nm 膜厚の ITO および 160 nm 膜厚の金電極で挟んだサンドイッチ型セルを石英基板上に作成した。これらの電極は PVCz 膜に対してブロッキング電極として働いている。電極面積は 20 mm^2 で試料全体の電気容量 (C) が 147 pF であった。光誘起電荷量を測定するために、試料セルと 0.9 M Ω の負荷抵抗 (R) を直列につなぎ、定電場中における光誘起電位変化をオシロスコープで観測した。電磁石中おかれた試料セルの ITO 電極全面に、パルス幅(FWHM)が 13-23 ns の Nd³⁺YAG レーザー第二高調波 (532 nm) を照射した。532 nm の波長は、電荷移動 (CT) 錯体の吸収帯に相当し、試料表面だけでなく試料の厚さ方向に対し均一に CT 錯体が選択励起される条件 (一様励起条件) で実験を行った。

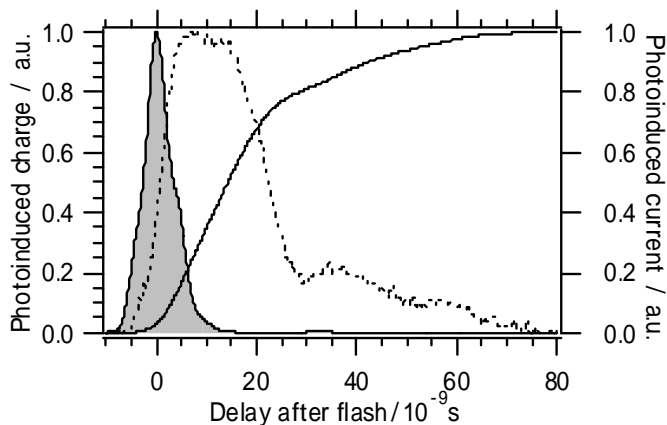


図1 CT 錯体選択励起で観測された TCNB をドーブした PVCz 薄膜の光誘起電荷(実線)および電流(破線)の時間変化。影付曲線は励起光強度のプロファイルを示す。

【結果と考察】TCNB をドーブした PVCz 薄膜の光で誘起された電荷量の過渡的变化を図 1 に示した。80 ns までの時間領域のキャリア移動距離は 15 nm 以下と見積もられるので、3.4 μm の厚さにわたって一様に励起される条件下では、表面近傍で生成したイオンに由来する誘起電荷の寄与は小さく無視できる。したがって、図中の電荷の時間変化は、主にホール移動に伴う電荷の増加と再結合によるキャリア数の消滅に由来するとみなせる。実線で示した

光電荷量の時間変化曲線には、30 ns までの早い立ち上がりとそれ以降のゆっくりした立ち上がりが観測された。実測の電荷曲線に時間微分を施し、光電流の時間変化を得ることができる(破線)。光電流曲線には、励起直後から起こるジェミネート再結合に由来する早い減衰とその後のフリーイオン間の再結合に起因した遅い減衰がみられた。このような時間変化は、以前報告した光電流の測定結果と一致している。³⁾ この比較から、30 ns での電荷量はジェミ

ネット再結合を免れて生成したキャリアの総数に当たることが分かった。

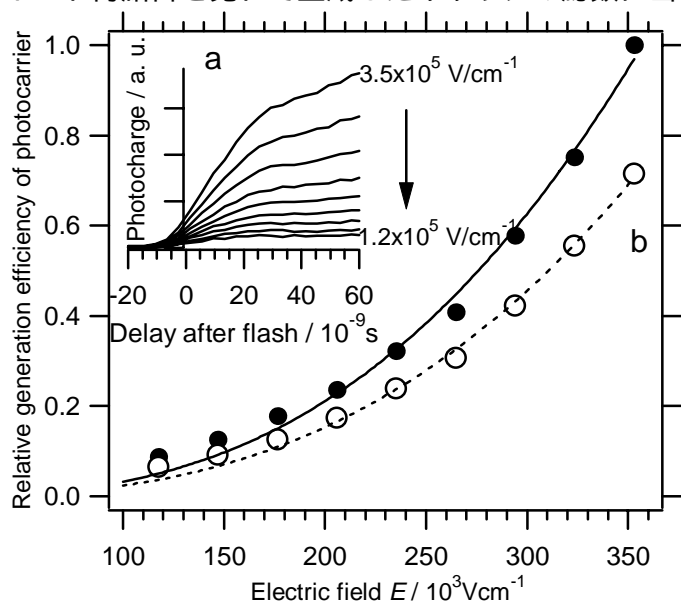


図2 a) TCNBをドーピングしたPVCz薄膜の光誘起電荷に対する電場依存性。b) 0mT(○)および10mT(●)の磁場中で観測された散逸電荷量の電場効果。実線および点線は指数関数($\phi = \alpha E^m$)でフィッティングした結果を表す。

図2bの実線がフィッティングによって得られた曲線であり、指数部パラメータとして $m = 2.7$ が得られた。この値から電場が散逸に影響を与えているジェミニネートイオンの分離距離は1.8-2.0 nmと見積もられた。

一方、10 mTの磁場中でキャリア生成収率に対する電場効果の実験を行った結果も図2bに示した。外部磁場を印加するとキャリア生成収率が減少している。この減少は、2-3 nm以下の分離距離をもつジェミニネートイオン対内の超微細機構による磁場効果^{2,3)}であると帰属される。磁場存在下で測定したキャリア生成収率に対する電場効果を指数関数でフィットしたところ、ゼロ磁場中と等しい m パラメータが得られた。すなわち、電場効果を受けるイオン対の分離距離は磁場の有無に関係なく約2 nmであることが分かった。さらに、キャリア生成収率に対する磁場効果量の電場依存性を詳細に調べた結果、ほとんど電場の影響を受けないことも明らかとなった。キャリア生成収率の電場効果は磁場と独立して取り扱え、磁場効果も電場に依存しないという事実は、光導電性有機固体内のジェミニネートイオン対ダイナミクスに対する電場および磁場効果には加性が成り立ち顕著な相乗効果がないことを示している。このことから、電場と磁場はそれぞれ違う分離距離をもつイオン対のダイナミクスに対して別々に影響を与えていると結論される。

参考文献

- ¹ P. J. Melz, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1694 (1972); M. Yokoyama, Y. Endo and H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1538 (1976); M. Yokoyama, Y. Endo, A. Matsubara and H. Mikawa, *J. Chem. Phys.*, **7**, 30065 (1981); M. Yokoyama, S. Shimokihara, A. Matsubara and H. Mikawa, *J. Chem. Phys.*, **76**, 724 (1982).
- ² F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, Y. Kobori and S. Tero-Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4722 (2003).
- ³ 伊藤冬樹・生駒忠昭・秋山公男・手老省三・渡辺 明、2003年度光化学討論会 講演要旨集、pp. 83.
- ⁴ L. Onsager, *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938); *J. Chem. Phys.* **2**, 599 (1934).

光誘起電荷曲線の印加電場依存性の測定結果を図2aに示した。電場が強くなるにしたがって電荷量が増加している。30 nsで検出されているキャリア総数($Q(30 \text{ ns})$)を電場に対してプロットすると、図2bに示したような非線形的な変化であることが分かる。ジェミニネート再結合を免れたキャリア総数(Q_{esc})は、キャリア生成収率($\phi(E)$)に比例するので、観測された $Q(30 \text{ ns})$ の非線形的電場依存性は、 ϕ の電場効果で用いられてきたOnsager理論で解釈できる。⁴⁾ 10^{-5} V/cmの電場領域における電場変化は指数関数(αE^m)で近似できる。¹⁾ 図2bの実線がフィッティングによって得