

Charge Carrier Dynamics and Mobility Measurement In Conjugated Polymer Using In-Situ TRMC-TAS

A. Saeki^{1,A)}, S. Seki^{A)}, Y. Koizumi^{A)}, T. Sunagawa^{B)}, A. Anjali^{A)}, K. Ushida^{C)}, and S. Tagawa^{A)}

^{A)} The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047

^{B)} Fukui University of Technology

3-6-1 Gakuen, Fukui, Fukui 910-8505

^{C)} RIKEN (Institute of Physical and Chemical Research)

2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0106

Abstract

Using in-situ TRMC-TAS (time-resolved microwave conductivity- time-resolved absorption spectroscopy), the dynamics of photo-generated charge carriers and their conductivity in a conjugated polymer was investigated.

In-Situ TRMC-TASによる共役系高分子中での 移動度測定・電荷キャリアダイナミクス

1. はじめに

誘電体中をマイクロ波が通過すると、双極子モーメントとの相互作用により、マイクロ波の吸収（誘電吸収）と位相のずれが生じる^[1]。誘電吸収は、分子の回転のエネルギーに相当し、定常状態で双極子モーメントを持つ分子の回転運動を誘起する。この性質は、励起光や入射放射線によって生じるプラスとマイナスのイオン種対についても同様で、この誘電吸収を測定することでイオン対の双極子モーメントを観測することができる。また、チャープした光を用いることで、ラジカル種の誘電吸収を測定した例も過去に報告されている。

空洞共振器（Cavity）とパルスレーザーを用いることで高感度で誘電吸収の時間挙動を測定できるようになった。このようにマイクロ波を使った時間分解誘電吸収測定は、Time-Resolved Microwave Conductivity（TRMC）と呼ばれる（図1）。この方法を使って、励起三重項状態・励起一重項状態・ラジカル・CT状態などの双極子モーメントが測定されてきた。TRMCでは、通常の光吸収分光では測定できない極性の変化を直接測定できるという特徴があり、過渡種の時間的挙動や構造に対する情報を与えることができる。

ナノテクノロジーで対象とされる構造物は、トップダウン・ボトムアップのいずれの方法にしても、分子一つのサイズを一つの目標としている。例えば、将来の半導体デバイス材料として、カーボンナノチューブを配線や基本素子に用いるといった研究がなされているが、このような状況下では、分子一つの伝導度の評価することが重要な意味を持つ。微細加工技術を用いて作製したギャップに、分子1本

（複数本の場合は、SEM等で直接観察し、分子1つあたりの伝導度を算出する）を橋渡しして電流-電圧特性を測定することができるが、電極とのコンタクトの問題などがあり、分子1本に固有な値を得られるかどうかは試料の製法・条件・確率的要因に依存している。また、TOF法での伝導度測定では、ピンホールのないフィルムを用意する必要があり、複数の材料での比較には、十分に注意する必要がある。

一方、TRMCは電極を作製することなしに、バルクの固体・溶液中で伝導度を測定することが可能である。

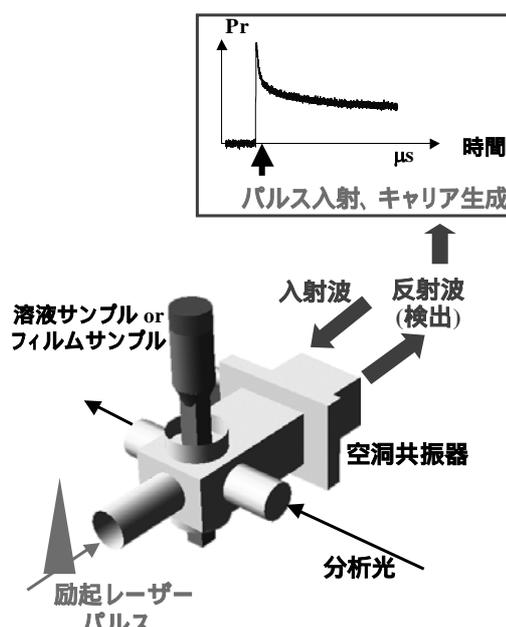


図1: TRMCの測定原理

¹ E-mail: saeki-a@sanken.osaka-u.ac.jp

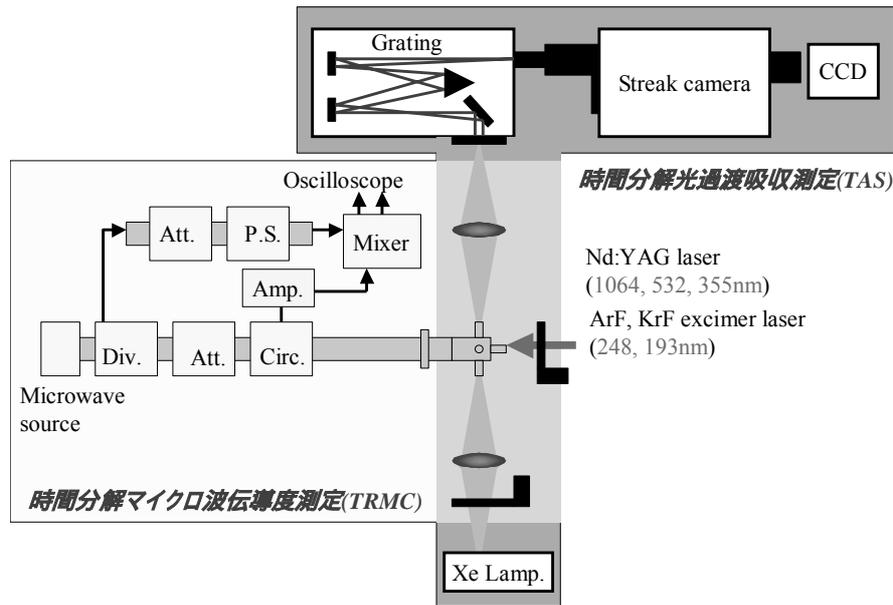


図2: In-situ TRMC-TAS 測定システム

2. マイクロ波立体回路

図2にIn-situ TRMC-TAS測定系を示す。TASはTransient Absorption Spectroscopy (光過渡吸収分光)であり、活性種の電子準位をプローブする方法である。マイクロ波回路(マイクロ電子製)はX-band周波数帯のもので、Gunn Oscillatorから発振されるマイクロ波はメインアームとバイアスアームへと分けられる。メインアームを通るマイクロ波はCirculatorを経て、サンプルセルが装着されたCavity(空洞共振器)内に入射される。入射マイクロ波電力はメインアーム中のAttenuatorにより約3mWに調整されている。Cavityからの反射信号はCirculatorを経てFET Amp.で増幅された後、バイアスアームからの電力と合流し検波される。

マイクロ波Cavityにはある特定の周波数(共振周波数)のマイクロ波を閉じ込めて反射波を出さないようにする性質があり、マイクロ波の周波数が共振周波数からずれたり、空洞共振器内でエネルギー吸収(損失)が起こる(すなわちQ値が減少する)と、空洞共振器からマイクロ波の反射波が生ずる。この現象を模式的に図2に示した。Q値は次式で定義される。

$$Q_0 = f_0 / \Delta f_0 \quad (1)$$

CavityのQ値の変分のみを測定するためにバイアス波の位相波は反射波のそれと同位相になるように設定される。共振周波数シフトの変分を測定するためにはバイアス波の位相波は反射波のそれと $\pi/2$ だけずれるように設定される。

以上述べたように、メインアーム・バイアスアームからなるこの立体回路はホモダイン方式である。また、バイアスアームに導かれたマイクロ波の一部

は、さらにAFC(Automatic Frequency Controller)へ送られる。Gunn Oscillator AFC Arm AFC unit Gunn Oscillatorの閉ループは発振周波数の長時間安定性を保つフィードバックの役割を果たす。ただ、現在のところAFCの調整には実験上の不都合があり、また、誘電吸収測定は1パルスで行われ、活性種の時間挙動も1ms程度以内でベースラインに戻るものがほとんどなので、今のところAFCは使用していない。

3. 解析手法

反射マイクロ波の変化分(ΔP)と伝導度の変化分($\Delta \sigma$)には、その変化量が微小であれば比例関係が成りたつ。さらに、サンプルの形状・空洞共振器の形状(電場)を考慮することによって、TRMCシグナルは、次式のように変換される。

$$\phi \sum \mu = \frac{\pi f_0 \epsilon_0 \epsilon_r}{\mp Q(1/\sqrt{R_0} \pm 1)} \cdot \frac{1}{e \cdot I_0 \cdot F_{\text{Light}}} \cdot \frac{\Delta P_r}{P_r} \quad (2)$$

ここで、 ϕ : 入射レーザーの電荷キャリア生成量子収率、 $\sum \mu$: 電荷キャリアの移動度の和、 f_0 : 共振周波数、 ϵ_r : 空洞共振器内の比誘電率、 Q : 空洞共振器のQ値、 $R_0 = P_r/P_i$ 反射マイクロ波・入射マイクロ波のパワー比、 I_0 : 入射光子密度、 F_{Light} : 空洞共振器・サンプルによって決まるcorrection factorである。式(2)の左辺は、すべて実験と計算で求められる値であり、この式を用いて変換されたTRMCシグナルの縦軸は、量子効率(無次元)と移動度(cm^2/Vs)をかけたもの、すなわち移動度と同じ単位となる。

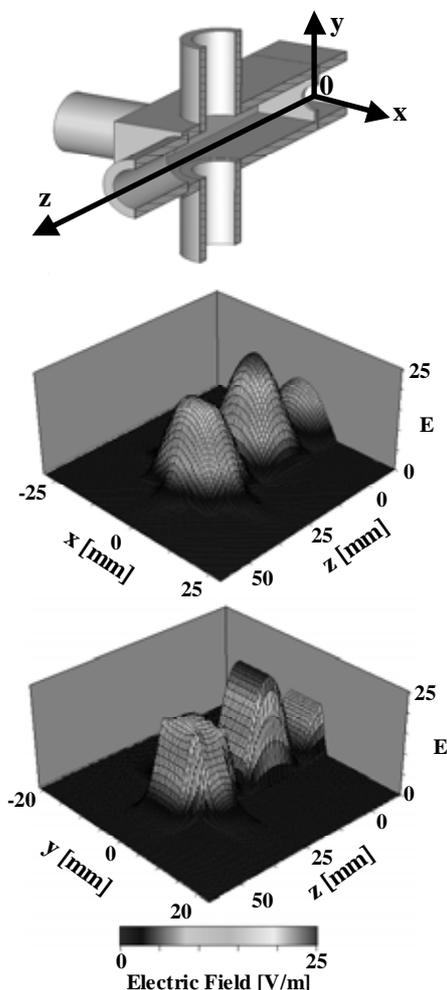


図3: 空洞共振器内での電場分布

図3に用いた空洞共振器の電場計算の結果を示す。この電場分布は、 F_{light} を計算するときに用いられる。

4. 共役系高分子での測定

図4に、regioregular poly 3-hexyl thiophene (RR-P3HT)をサンプルとして用い、得られたTRMCシグナルを示す。RR-P3HTなどの共役系高分子は、将来の有機EL素子として期待されている材料の一つである。

TRMCシグナルは、図に示すように4種類の励起波長のレーザーを照射することで得られた。それぞれ高いエネルギーから、ArF excimer, KrF excimer, THG of Nd:YAG, SHG of Nd:YAGである。RR-P3HTのイオン化ポテンシャルは5.4eV、バンドギャップエネルギーは、2.2eVと報告されており、今回得られたTRMCシグナルは、これらの値と合致している。イオン化ポテンシャルより高いエネルギーである6.39eV励起では、速い減衰と遅い減衰が観測され、バンドギャップより高くイオン化ポテンシャル以下の他の3つの励起では、遅い減衰のみが観測された。イオン化ポテンシャルより高い励起の場合は、電荷キャリアがパルス内で生成し、かつその量子効率はこの励起波長より高い。生成した電荷キャリアは電荷再結合によって消えていく。その後、高分子中に存在する不純物・構造欠陥でのトラップ、電荷再結合によってシグナルは減衰し、これが遅い減衰として観測される。イオン化ポテンシャル以下の励起の場合、伝導体に励起された状態(エキシトン状態)では電荷キャリアとしては働かないが、このエキシトンは、高分子中での構造不正などのサイトでエキシトン解離を起こし、電荷キャリアが生成すると考えられる。

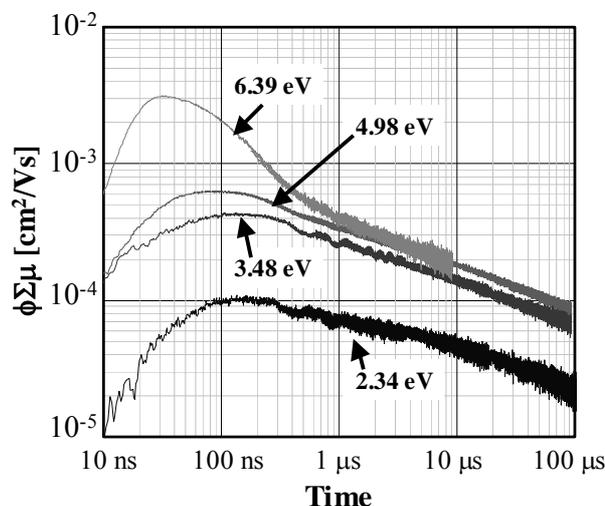


図4: RR-P3HTでのTRMCシグナル

参考文献

- [1] (a)P. P. Infelta, M. P. de Haas, J. M. Warman, *Radiat. Phys. Chem.* **10**, 353 (1977). (b) M. P. de Haas, and J. M. Warman, *Chem. Phys.* **73**, 35 (1982). (c)A.Saeki et al., submitted. (d) A.Saeki, et al., “リニアック技術研究会論文 Proceedings of the 28th Linear Accelerator Meeting in Japan, Ibaraki, 2003.”