

# 光導電性高分子ポリビニルカルバゾール薄膜の発光特性と光誘起 ESR II

大浦啓介、田中悠太、秋元郁子、神野賢一

和歌山大学大学院システム工学研究科

Photo-luminescence and photo-induced ESR of poly(N-vinylcarbazole) film II

Keisuke Ohura, Yuta Tanaka, Ikuko Akimoto, Ken-ichi Kan'no

Faculty of Systems Engineering, Wakayama University

## Abstract

Time-resolved photoluminescence and photoinduced electron spin resonance (ESR) are studied in the poly(N-vinylcarbazole) films with or without dopant of TCNQ. The luminescence lifetime was found to be quickened by doping TCNQ, which indicated that non-radiative transition probability is increased by the presence of acceptor molecules. Paramagnetic species varied according to the kind of doped acceptor molecules was also confirmed by ESR measurement.

## 1.序論

ポリビニルカルバゾール(PVCz)は主鎖上にカルバゾール環をもつ高分子である。その光伝導性と高分子本来の成形加工の容易さから、すでに複写機の感光体などとして実用化されている[1]。

我々は、母体である PVCz 薄膜とアクセプタ分子として TCNQ をドーブした PVCz 薄膜における光吸収と発光スペクトル測定、および光誘起 ESR 測定によって PVCz 薄膜の光伝導へ至る基礎過程について調べている。

今回は、これ等試料で観測される複数の発光帯について、その時間分解発光スペクトル測定と発光寿命測定を行い、また、ドーブするアクセプタ分子を TCNB と C<sub>60</sub> とに変えた場合についても、光照射により生成する常磁性種の ESR 測定を行ったので、その結果を報告する。

## 2.実験方法

### 2.1 試料作製

東京化成社製の PVCz 粉末をクロロホルムまたはジクロロエタン溶媒中に超音波振動器を用いて 40~50°C の温度で溶かし溶液を作製した。同様に

アクセプタ分子として TCNQ、TCNB、C<sub>60</sub> をそれぞれ 1mol% ドーブした PVCz 溶液を作製した。

時間分解発光スペクトル測定と発光寿命測定に用いた膜試料は、スピコート法で 10×10mm の石英基板の上に数 μm オーダーの厚みで成膜した。光誘起 ESR 測定に用いた膜試料は、10×3mm のガラス基板の上に溶液を滴下し、ESR シグナル強度を十分に得るために比較的厚めに成膜した。

### 2.2 時間分解発光スペクトル測定と発光寿命測定

励起光はパルス幅~2ns の KrF レーザー(248nm)を繰り返し周波数 11Hz で用いた。時間分解発光スペクトル測定では、パルス光により励起された試料の発光が減衰し始める瞬間を 0 秒として、10ns の間隔で ICCD を用いてモニターした。発光寿命測定では、分光した光を光電子増倍管で受光しロード抵抗(50Ω~1MΩ)を介してオシロスコープ(Tektronix, TDS3032)で観測した。測定は 4K の温度で行った。

### 2.3 光誘起 ESR 測定

Xバンド領域のCW-ESR(日本電子製 JES-FE3X

G)を使用し、マイクロ波強度は1mWで測定した。励起光源として500W高圧水銀灯を使用し、フィルター-Y-50、UV-D33Sを使用することで365nm(3.4eV)の光、547nm(2.27eV)と579nm(2.14eV)の光を使い分けた。これらはそれぞれPVCzの吸収帯、電荷移動吸収帯を励起する。また、低温での測定を行うために温度可変装置(日本電子製 ES-DVT1)、ないしは液体窒素ガラスデュワー(JEOL, JES-UCD-2X)を使用した。温度可変装置では試料管に入れたサンプルに窒素ガスを吹き付け153Kで測定し、液体窒素ガラスデュワーでは液体窒素にサンプルを試料管ごと浸し77Kで測定した。

### 3.実験結果と考察

#### 3.1 吸収スペクトル

図1にPVCz薄膜と、TCNQ、TCNB、C<sub>60</sub>の3種類のアクセプタ分子をそれぞれドープしたPVCz薄膜の吸収スペクトルを示す。TCNQ、TCNB、C<sub>60</sub>をドープすることによって、それぞれ1.6~2.4eV、2.1~3.0eV、1.5~3.0eVあたりに新たに電荷移動吸収帯が現れた。KrFレーザー(248nm)、フィルターUV-D33Sを使用した水銀灯(365nm)、フィルターY-50を使用した水銀灯(547nm、579n

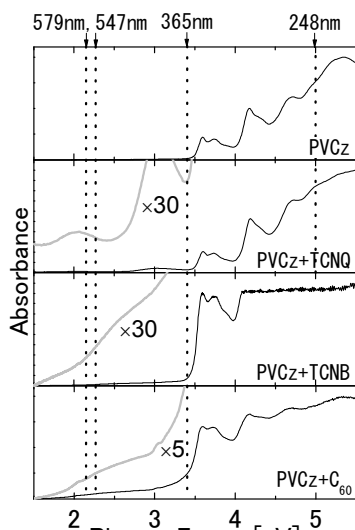


図1. PVCzと3種のアクセプタ分子をドープしたPVCzの吸収スペクトル

m)の励起位置を图中に点線で示す。

#### 3.2 時間分解発光スペクトル

図2(a)はPVCz薄膜の5eVで励起した4Kでの時間分解発光スペクトルである。これらのスペクトルは、早くに減衰する高エネルギー側の成分とゆっくり減衰する低エネルギー側の成分の2種類の発光帯の重ね合わせとして分解できる。寿命の早いスペクトル成分は、約3.3eVにピークを持ち、3.1eVに肩構造が見られる。寿命の遅いスペクトル成分は、2.9eVにピークを有する。

TCNQをドープしたPVCz薄膜についても同様に、5eVで励起した4Kでの時間分解発光スペクトルを図2(b)に示す。このスペクトルについても、寿命の速い成分と遅い成分の2種類に分解できた。これ等のスペクトルの特徴は、PVCz薄膜の分解スペクトルの結果と一致している。

PVCz薄膜とTCNQをドープしたPVCz薄膜の発光スペクトルの形状はほとんど同じであった。これは、TCNQをドープしたPVCz薄膜の5eVの光励起下では、PVCzのカルバゾール環のπ電子遷移のみ起こり、カルバゾール環からTCNQへの電荷移動吸収遷移がほとんど起こらないため、PVCzのエキシマー発光だけが生じた結果だと考える[2]。

寿命の速い成分と遅い成分の2種類の分解スペ

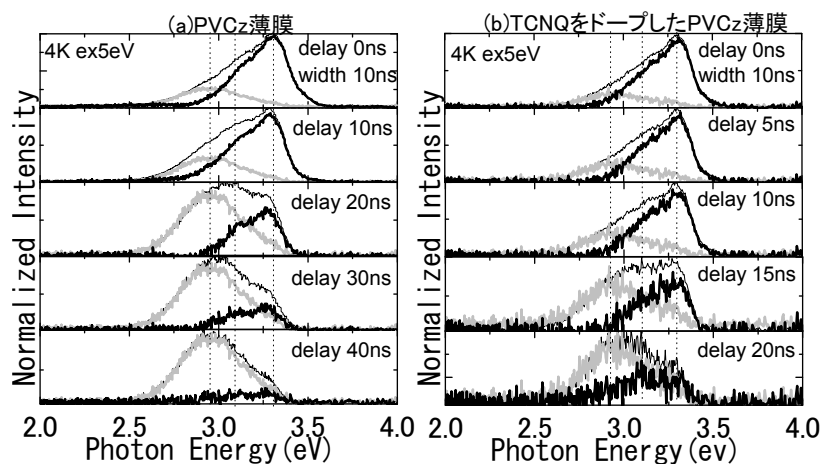


図2. PVCz(a)とPVCz+TCNQ(b)の5eVで励起した4Kでの時間分解発光スペクトル

クトルは、過去に Itaya らの研究グループによって報告されている 2 種類のサイトからのエキシマー発光(サンドイッチ型とセカンド型)とピーク位置がほぼ一致している[3]。

### 3.3 発光寿命

時間分解発光スペクトル測定で観測された寿命の異なる発光について発光減衰曲線を観測した。

4K の 3.4eV、2.7eV での PVCz 薄膜の発光減衰曲線を図 3(a)に示す。3.4eV、2.7eV はそれぞれ寿命の速い成分の高エネルギー側の裾と、遅い成分の低エネルギー側の裾に当たる。この発光減衰曲線のフィッティングから時定数を求めると、2成分の発光寿命は 21ns と 73ns であることが分かった。

同様に、4K の 3.4eV、2.7eV での TCNQ をドープした PVCz 薄膜の発光減衰曲線を図 3(b)に示す。この結果から、2成分の発光寿命は 18ns と 25ns であることが分かった。PVCz 薄膜の場合と比較すると、TCNQ をドープした PVCz 薄膜の発光寿命は明らかに速くなっている。また発光強度においても、TCNQ をドープすることで大幅に減少している。このことから、PVCz に TCNQ をドープすることによってエキシマー発光の始状態からの非

輻射遷移確率が増大することが明らかとなった。

### 3.4 光誘起 ESR スペクトル

図 4、図 5 はそれぞれ PVCz 薄膜と TCNQ をドープした PVCz 薄膜の ESR スペクトルである。図 4(b)と図 5(b)は水銀灯の 365nm の光、図 5(c)は 547nm と 579nm の光で励起した。図 4(b)、図 5(b)(c)とも光照射前では見られなかったシグナルが現れ、TCNQ をドープした PVCz 薄膜については、図 5(b)(c)のように励起する吸収帯によって ESR スペクトルの形状に明確な変化が見られた。図 4(b)のスペクトルは幅の広い 2 つのガウス型にスペクトル分解できるのに対し、図 5 の(b)と(c)のスペクトルは比較的幅の狭いガウス型とローレンツ型を用いて両者の強度比のみを変えることでスペクトル分解できた。ガウス型の分解スペクトルは欠陥に捕獲された局在電子を観測した結果であるが、ローレンツ型の分解スペクトルはアクセプタ分子のドープ効果により生じた電荷移動吸収帯が励起されて、ジェミニート電子正孔対が分離した後の導電性の電子または正孔が関与している可能性が考えられる。

PVCz薄膜とTCNQをドープしたPVCz薄膜のE

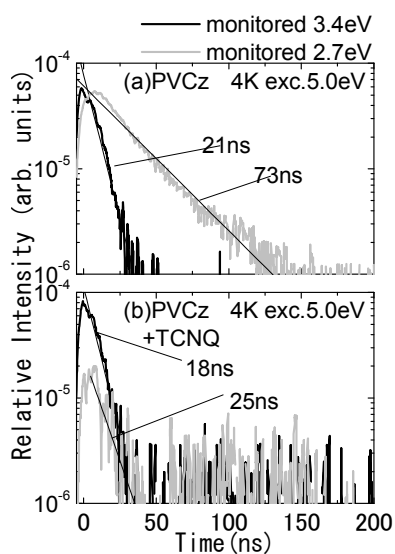


図 3.4K の 3.4eV、2.7eV での PVCz(a) と PVCz+TCNQ (b)の発光減衰曲線

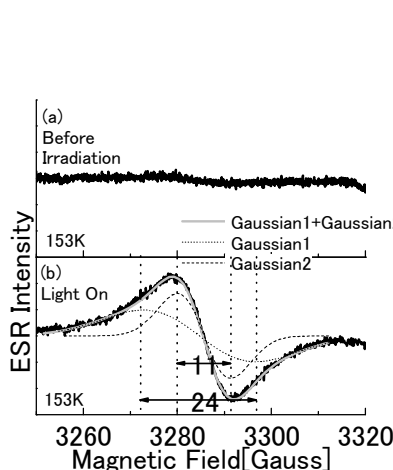


図 4.PVCz の ESR スペクトル (a)光照射前、(b)exc.3.4eV

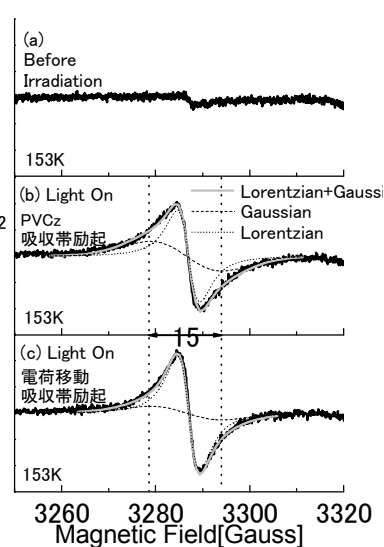


図 5. PVCz+TCNQ の ESR スペクトル(a)照射前、(b)exc.3.4eV、(c)exc.2.27eV、2.14eV

SRシグナル強度の、光照射時間、遮光時間に対する変化を最大強度で規格化し、それぞれ図6(a)(b)に示す。(a)において、遮光後、シグナル強度はほとんど減少しなかった。(b)において、遮光後、徐々に減少する成分とほとんど減少しない成分がみられた。これらのことから、PVCz薄膜では安定な局在電子中心が生成され、TCNQをドープしたPVCz薄膜では安定な電子と準安定な電子が生成されたといえる。

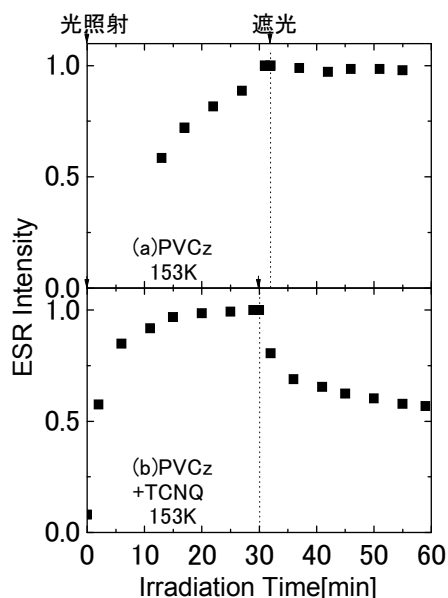


図6. PVCz(a)とPVCz+TCNQ (b)の光照射、遮光時間に対するシグナル強度の変化

TCNQ 以外のアクセプタ分子を PVCz にドープし、ドープ効果の比較を行った。

図7に TCNQ、TCNB、C<sub>60</sub> の3種類のアクセプタ分子をそれぞれドープした PVCz 薄膜の ESR スペクトル(a)(b)(c)を示す。TCNQ、TCNB、C<sub>60</sub> の電子親和力はそれぞれ 2.88eV、2.05eV、2.65eV であり、アクセプタ作用の強さが異なる。3種類とも光照射前では見られなかったシグナルが、照射後に現れた。(a)と(b)のシグナルの g 値は約 1.994 とほぼ同じになったが、(c)のシグナルの g 値は 1.989 と他と異なる値をとる。前述の通り(a)は励起する吸収帯によってスペクトルの形状に変化が

見られたが、(b)(c)は励起波長を変えてもスペクトル形状に顕著な変化は見られなかった。(b)(c)ともにスペクトルに構造が見られる。これは観測している常磁性種が局在しており、周りの環境の影響を受けているためだと考えられる。

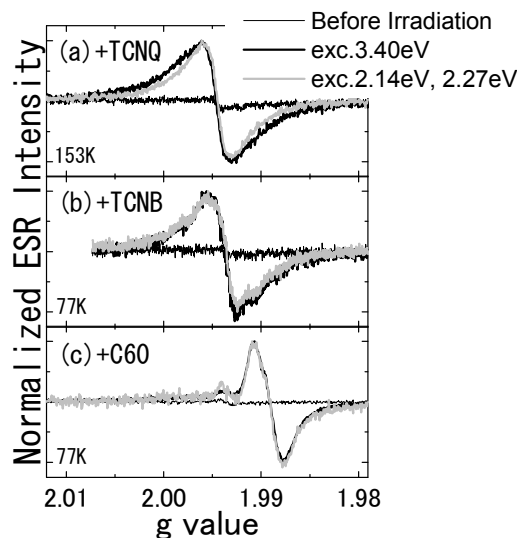


図7.TCNQ、TCNB、C<sub>60</sub>のアクセプタ分子をそれぞれドープした PVCz の ESR スペクトル

#### 4.まとめ

PVCz のエキシマー発光の時間変化を観測し、サイトの違いによって発光寿命が異なることが推定される。また、TCNQ をドープすることによって PVCz のエキシマー発光寿命が大幅に速くなったことから、TCNQ により励起状態からの非輻射遷移確率が増大することが明らかとなった。光誘起 ESR 測定では、ドープするアクセプタ分子によって異なる常磁性種を確認した。

#### 参考文献

- [1]ポリビニルカルバゾール 板谷明著 ぶんしん出版
- [2]H.Sakai,A.Itaya,H.Masuhara:J.Phys.Chem.1 989,93,5351-5353
- [3]A.Itaya,K.Okamoto,S.Kusabayashi:BCSJ.49, 2082(1976)