

ポリジアセチレン微結晶配向膜における光キャリアダイナミクス

(¹ 東北大多元研, ² 新潟大院自然, ³ JST-PRESTO, ⁴ 山形大院理工, ⁵ 東北大ナノテク融合セ) 高橋裕¹, ○生駒忠昭^{2,3}, 岡田修司⁴, 秋山公男¹, 手老省三⁵

【序】 π 共役高分子であるポリジアセチレン (PDA) は、その立体規則性から一次元的光伝導体材料として期待され、電子的、光学的特性に関する研究が精力的に行なわれてきた[1,2,3]。しかしながら、単結晶状態における研究がほとんどであり、有機デバイス応用[4]の観点から薄膜における基礎研究が要求されている。本研究の目的はPDA薄膜における光導電性機構を明らかにすることである。種々の薄膜を作製し、定常状態および時間分解光伝導測定によりPDA薄膜における光キャリアダイナミクスを研究した。

【実験】PDA 配向膜は摩擦転写された配向Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)膜を用いて作製した。150 °Cに加熱したガラス基盤上にPTFE ブロックを圧延走引しPTFE を配向させた[5]。真空蒸着器を用いて、既報[6]により合成した1,6-di(*N*-carbazolyl)-2,4-hexadiyne (DCHD, 図1参照)を配向PTFE基盤上に積層した。数秒かけて蒸着させた

DCHDはエピタキシャル配向し、膜厚150 nmの結晶薄膜にまで成長した [7]。DCHD 薄膜を窒素雰囲気下、150 °C で24時間加熱して98%以上重合したpolyDCHD 配向膜を得た[6]。電場

(*E*) が主鎖に対して平行または垂直に印加できるように、polyDCHD 配向膜上にトップコンタクトくし型金電極 (総チャンネル長 (*L*) : 90 mm、チャンネル幅 (*d*) : 250 μ m) を真空蒸着法により取り付けました。定常光電流測定用光源として500 W キセノンランプを用い、モノク

ロメーターで分光したのち、薄膜へ導いた。チョッパーで変調された励起光に同期した電流をロックインアンプで検出した。一方、ナノ秒のパルス幅のYAGレーザー (波長532 nm) を用いて、過渡光電荷測定も行った。光キャリア移動に伴う電極電位の時間変化をオシロスコープで観測した。実験はすべて室温においた高純度石英窓付きの減圧プローブ (10^{-3} Pa) 内で行った。

【結果と考察】 図2aはPTFEコート基盤上で成膜した polyDCHD 膜の電子顕微鏡写真である。微結晶は直方体の形状をしており、長軸が摩擦方向に並んでいる。結晶の短軸は 100 ± 10 nm の範囲で揃っているが、長軸の長さには分布が存在している (図2b)。長軸分布図には 190 nm と 430 nm 付近にピークが現われ、平均長は 330 nm と算出された。偏光吸収実験結果との比較から、微結晶長軸は *b* 軸に対応していることが明らかとなった。作製した polyDCHD 配向膜はアスペクト

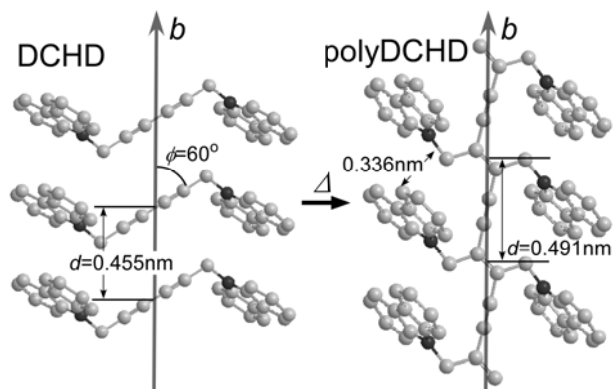


図1 単結晶中の DCHD ならびに polyDCHD の分子構造と結晶構造。

比が 1:3 の微結晶集合体であることが分かった。

polyDCHD 配向膜に 160 V まで電圧を印加しても、pA 以上の電流は検出されなかった。しかし、可視光を照射すると入射光強度に比例した光電流 (I) が観測された。光電流は 6×10^3 V/cm までの領域で電場に対して線形変化を示した。電場に対する線形依存性は、空間電荷の影響がほとんどないことを示している。図 3 に光電流の磁場効果を示した。磁場を印加すると光電流は増加し、30 mT 以上の高磁場では飽和している。この磁場効果は、磁場に対する電場方向に依存しなかった。弱磁場領域で起こる変化と電場方向に対する独立性から、Hall 効果によるものでなくラジカル対機構に由来した磁場効果と帰属された。一方、超微細相互作用による磁場効果の大きさは配向薄膜に流れる電流方向に依存した。微結晶粒界で生成される電子正孔対の寿命の違いが磁場効果の大きさに反映されていると考えられる。過渡光電荷に対する磁場効果の結果も踏まえ、微結晶集合体における光キャリアダイナミクスについて議論する。

【謝辞】小松京嗣博士と馬場耕一博士（東北大多元研）のご協力に感謝いたします。

【参考文献】

- ¹ Sebastian, L.; Weiser, G. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, 46, 1156. Donovan, K. J.; Wilson, E. G. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **1984**, 17, 1247.
- ² Hoofman, R. J. O. M.; Thesis, Ph. D. Delft University of Technology, 2000. U. Seiferheld, B. Ries, H. Bäessler, *J. Phys. C.: Solid State Phys.* **1983**, 16, 5189.
- ³ Ebisawa, F.; Kurihara, T.; Tabei, H. *Synth. Met.* **1987**, 18, 431.
- ⁴ Brabec, C.; Dyakonov, V.; Parisi, J. and Sariciftci (eds.), N. S. “Organic Photovoltaics – Concepts and Realization-”, Springer-Verlag, **2003**, Berlin.
- ⁵ Wittmann, J. C.; Smith, P. *Nature*, **1991**, 352, 414.
- ⁶ Yee, K. C.; Chance, R. R. *J. Poly. Sci. Poly. Phys. Ed*, **1978**, 16, 431.
- ⁷ Ueda, Y.; Kuriyama, T.; Hari, T.; Watanabe, M.; Ni, J.; Hattori, Y.; Uenishi, N.; Uemiya, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, 34, 3876.

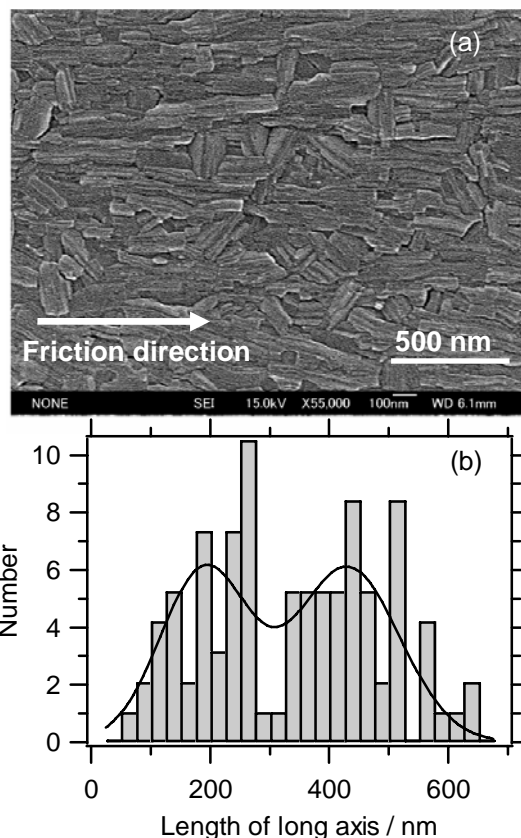


図 2 ナノ微結晶 polyDCHD 配向膜の SEM 像 (a) ならびに結晶長軸 (b 軸) 分布 (b)。

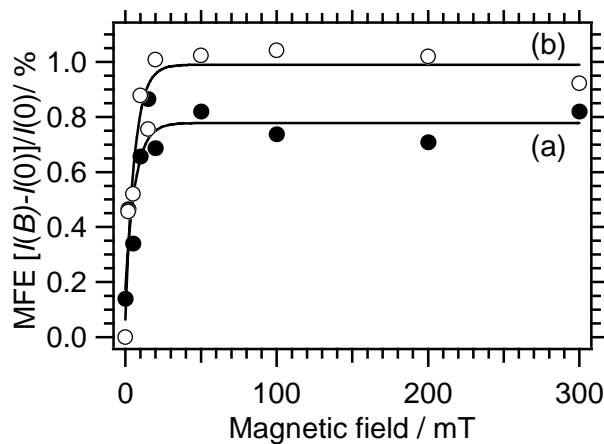


図 3 ナノ微結晶 polyDCHD 配向膜における光電流の磁場依存性(a)。電場 (E) を b 軸に平行(a)および垂直(b)に印加した場合。