

## 薄膜における分子配向変化と電気特性の同時測定を試み

(東大物性研) ○小簗剛、松田真生、田島裕之

有機薄膜における異常な電気特性（ヒステリシスやスイッチング現象）は、これまで多く報告されており、その現象の起源は、キャリアのトラップ、分子の酸化還元、分子配座や配向の変化などであると考えられている。しかしながら、我々の知る限りでは、これらの機構と異常な電気特性の関係を直接示す報告はまだない。

ところで、分子内電子遷移の偏光依存性測定は、分子配向を調べることが可能であり、尚且つ電気特性の測定を同時に行うことができる。そこで我々は、この手法を利用して、薄膜内の分子配向状態と電気特性を同時に測定することを試みた。

薄膜内の分子配向状態を調べるために、図1の装置を作製した。この装置は、任意の入射角 $\theta$ でpおよびs偏光を試料に照射し、両偏光の透過光強度の差( $\Delta I$ )と和( $I$ )を同時に測定するものである。この測定で、式(1)から(4)のように表される量 $\Delta I/I$ および $1-I/I_0$ を求めることができる。式(1)、(2)および式(3)、(4)は、それぞれ棒状分子および面上分子に対応する。ここで、 $\theta$ 、 $\beta$ 、 $d$ 、 $\alpha$ 、 $\gamma$ は、それぞれ入射角、吸収係数、膜厚、配向角( $\alpha$ は基板の法線と遷移双極子とがなす角、 $\gamma$ は基板の法線と分子面の法線とがなす角)であり、A、B、C、Dは、定数である。

$$\frac{\Delta I}{I} = 3 \cos^2 \theta \left( \frac{\beta d \sin \alpha \cos \alpha}{2 \sin \theta} \right) \Delta \alpha + (A - B) \Delta(\beta d) \quad (1)$$

$$1 - \frac{I}{I_0} = (2 \sin^2 \theta - \cos^2 \theta) \left( \frac{\beta d \sin \alpha \cos \alpha}{2 \sin \theta} \right) \Delta \alpha + (A + B) \Delta(\beta d) \quad (2)$$

$$\frac{\Delta I}{I} = (\sin^2 \theta - 2 \cos^2 \theta - 1) \left( \frac{\beta d \sin \alpha \cos \gamma}{2 \sin \theta} \right) \Delta \alpha + (C - D) \Delta(\beta d) \quad (3)$$

$$1 - \frac{I}{I_0} = (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta - 1) \left( \frac{\beta d \sin \alpha \cos \gamma}{2 \sin \theta} \right) \Delta \alpha + (C + D) \Delta(\beta d) \quad (4)$$

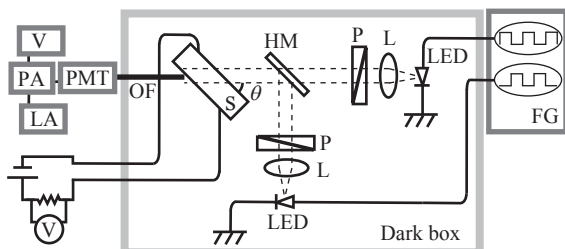


図1 偏光透過測定装置 V, 電圧計; PA, プリアンプ; LA, ロックインアンプ; PMT, 光電子増倍管; OF, 光ファイバー; S, 試料薄膜; HM, ハーフミラー; P, 偏光子; L, レンズ; LED, 発光ダイオード; FG, 関数発生装置.

式(1)–(4)から分かるように、配向の変化( $\Delta\alpha$ もしくは $\Delta\gamma$ )が無視できるときは、比 $(\Delta I/I)/(1-I/I_0)$ は1より小さくなり、スペクトル変化( $\Delta\beta d$ )が無視できるときは、入射角だけの関数(入射角が45度の時、3)となる。

励起光に Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ポリマー主鎖に沿って存在する  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に対応する波長 550 nm の光を使用して、Indium Tin Oxide (ITO)/P3HT/Al 接合

を用いて、電流電圧特性および偏光透過測定を行った。入射角 45 度で測定を行った結果を図 2 に示す。図 2a のように、電流電圧特性にはヒステリシスループが現れた。図 2b および図 2c のようにヒステリシスループは  $\Delta I/I$  および  $1 - I/I_0$  にも現れ、その比は大体 5 であった。これは、42 度の入射角に対応し、 $\Delta I/I$  および  $1 - I/I_0$  の変化が配向変化由来のものであることが分かる。式 (1) から分かるように、配向変化は  $\Delta I/I$  に比例するので、印加電圧を上げる (下げる) ことで P3HT の主鎖が基板に対して立つ (寝る) 方向に配向を変化させることが分かった。

鉄ポルフィリンを含む面状の低分子である hemin (Hm) についても同様の測定を行った。励起光には、この分子面上にある  $\pi-\pi^*$  遷移に対応する 400 nm の波長の光を用いた。ITO/Hm/Al 接合において、入射角 45 度で測定を行ったときの結果を図 3 に示す。図 3a は ITO/Hm/Al 接合の電流電圧特性である。この図のように、1 回目の電圧スイープにのみ、4.5 V 付近にピークが現れた。この時、 $\Delta I/I$  および  $1 - I/I_0$  にも現れ、その比は大体 3 であった (図 3b, 3c)。これは、 $\Delta I/I$  および  $1 - I/I_0$  の変化が配向の変化に由来していることを意味する。式 (3) から分かるように、配向変化は  $\Delta I/I$  に比例するので、この結果から、Hm 薄膜において、4.5 V 以上の電圧を印加することで Hm の分子面が基板に対して立つ方向に配向を不可逆的に変化させることが分かった。

一方で、棒状の色素である Coumarin6 (C6) を Poly(N-vinylcarbazole) 中に分散した薄膜で同様の実験を行ったところ、C6 の分子配向変化を確認することはできなかった。

これらの結果は、分子配向変化と電気特性の関係を調べる手段として、この手法の有用性を示すものである。

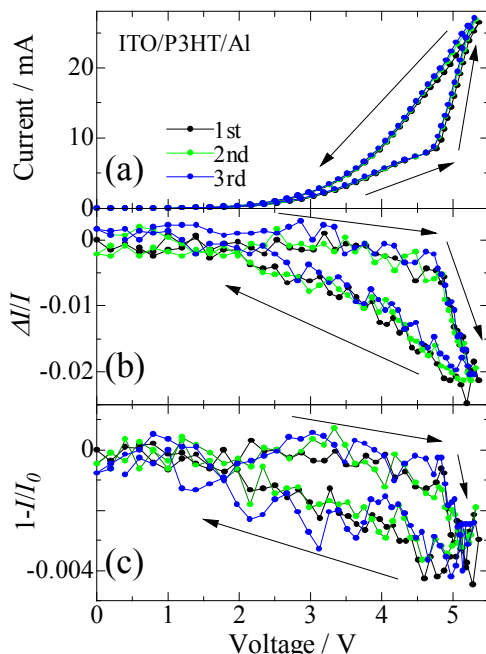


図 2 ITO/P3HT/Al の電流電圧特性 (a) と偏光透過光強度の差 ( $\Delta I$ ) と和 ( $I$ ) の変化 (b), (c).

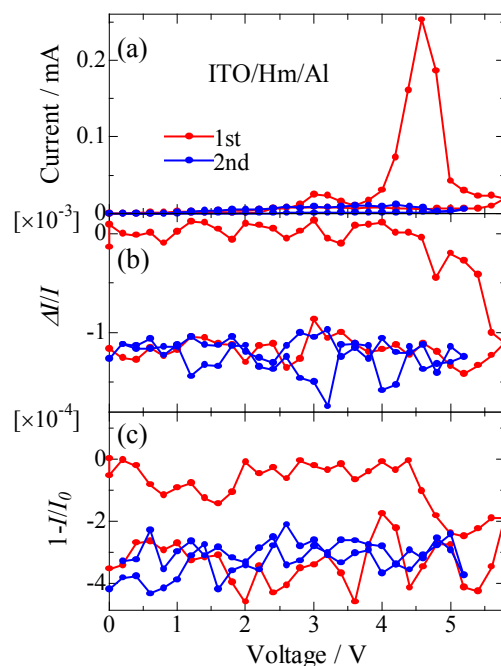


図 3 ITO/Hm/Al の電流電圧特性 (a) と偏光透過光強度の差 ( $\Delta I$ ) と和 ( $I$ ) の変化 (b), (c).