

自己組織化ヘキサベンゾコロネンナノチューブにおける 光生成キャリアスピンドイナミクス

(新潟大院自然¹, JST さきがけ², JST ERATO-SORST³, 理研⁴, 東大院工⁵)

○脇川祐介¹, 生駒忠昭^{1,2}, 山本洋平³, 福島孝典^{4,5}, 相田卓三^{3,5}

[序] 現在、低分子や高分子化合物を利用した有機エレクトロニクスに関する研究開発が、盛んに行われている。有機電子デバイスの機能向上には、機能性有機分子の開発とキャリアダイナミクスの基礎的な理解が必須である。これらの観点から、我々は飛行時間型光誘起電荷測定法を用いた超分子系ナノチューブ(図1)薄膜素子における電荷キャリアスピンドイナミクスの研究を行っている。このナノチューブは、両親媒性鎖で修飾されたグラフェン構造をもつヘキサベンゾコロネン(HBC)分子の自己組織化により、直径 16nm、長さ数 μm の一次元らせん状構造を有する¹。また、チューブ表面を電子受容体であるトリニトロフルオレノン(TNF)で置換することで、良好な光電変換機能と正孔輸送特性を持つ²。今回は、光誘起電荷とそれに対する電場、磁場効果を測定し、速度論的な解析によりキャリア光生成と再結合過程について興味深い結果が得られたので発表する。

[実験] 電極間 5 μm のくし型金電極上にキャスト法でナノチューブ集合体を製膜した。作製した素子の電気容量(C)は 150pF 程度であった。素子に外部抵抗($R=1\text{M}\Omega$)と電場印加用電源を直列に接続し、光誘起電荷測定回路とした。定電場(E)を印加した素子にパルス幅 2ns の Nd³⁺YAG レーザー第三高調波(355nm)を照射し、主にナノチューブを構成する HBC を光励起した。レーザー強度は $\sim 10^{14}\text{cm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ 程度であった。薄膜中に光注入されたキャリアのドリフト移動に由来する電位変化(PC)をオシロスコープで測定した。光誘起電荷の増加率((1)式)を表す磁場効果(MFE)を測定するために、電磁石中に設置した素子に外部磁場(B)を印加、掃引した。式中の t は、レーザー照射後の経過時間を示す。すべての測定は、大気圧、室温下でおこなった。

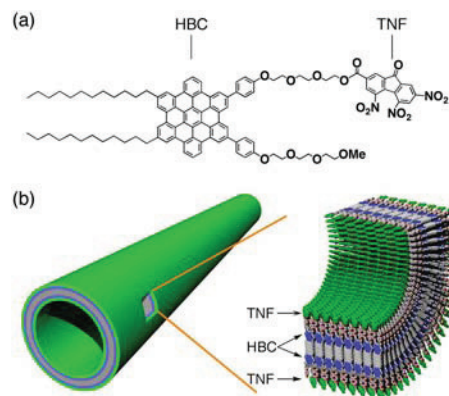


図1 (a) 電子受容体(TNF)を有する HBC 誘導体ならびに(b)自己組織化で形成されるらせん状ナノチューブ構造

[結果と考察] 定電場($E=1.0 \times 10^4 \text{V/cm}$)を印加した HBC-TNF ナノチューブ薄膜素子に光照射して観測された光誘起電荷信号の過渡的時間変化を図 2a に示した。光照射後の急激な立ち上がりは光生成キャリア量に相当し、それ以降の緩やかな信号強度の増加は再結合を伴うホール移動に由来する電荷量である。信号強度は照射光強度、印加電場に線形依存性を示した。ゆえに、ナノチューブ薄膜に注入されるキャリアは一光子過程で光生成し、空間電荷効果の無視できるドリフト電流が流れていると考えられる。また、回路時定数($\tau=RC$)は数百 μs であるために、図の時間領域では外部回路の充電流による信号の減衰は無視できる。

$$\text{MFE}(B,t) = \frac{PC(B,t) - PC(0,t)}{PC(0,t)} \times 100 \quad (1)$$

電場と平行に 50mT の磁場印加した際に観測された MFE の時間変化を図 2b に示した。外部磁場が印加されると電荷量は増加し、MFE は時間変化することがわかった。電場と磁場方向が平行であることから、観測された MFE はホール効果ではなく、電子-正孔(e-h)対機構に由来する。電荷量の増加は、再結合収率の減少を指示しており、再結合前駆体である e-h 対のスピンの状態に依存した再結合を反映している(図 3)。e-h 対密度の定常状態近似のもとで、キャリア密度(n_h)は再結合による二次反応式で表される。

$$\frac{d}{dt}n_h \approx -\frac{k_f}{k_d}k_r(k_{isc}(B), k_s, k_T)n_h^2 = -\beta n_h^2 \quad (2)$$

$$\alpha \equiv \frac{k_s}{k_s + 3k_T} \quad (3)$$

再結合速度 k_r は e-h 対素反応の速度定数の関数となっており、磁場 B と速度比 α ((3)式)に依存する。 α は e-h 対からの再結合のスピンの依存性を表す因子である。(2)式を Runge-Kutta 法および台形法で数値的に解き、非ジェミネート対の MFE 時間変化を計算した。

超微細相互作用に由来した k_{isc} が k_s や k_T より早いと仮定し、計算した結果を図 2b に示した。MFE の時間変化は、 βn_{h0} が大きくなるとともに速くなった。 n_{h0} はキャリア初期濃度を表す。MFE 速度は再結合の速さを反映しており、再結合のスピンの選択性が磁場効果にとって重要であることが分かる。 k_s は k_T よりも早いと仮定すると、 $\alpha=0.288$ のときに観測された MFE をよく再現し、 k_s は k_T の 1.2 倍早いことが示唆された。

[参考文献]

- 1 J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, T. Aida, *Science* **304** (2004) 1481.
- 2 Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Aida, *Science* **314** (2006) 1761.
- 3 F. Ito, T. Ikoma, K. Akiyama, S. Tero-Kubota, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 7208.

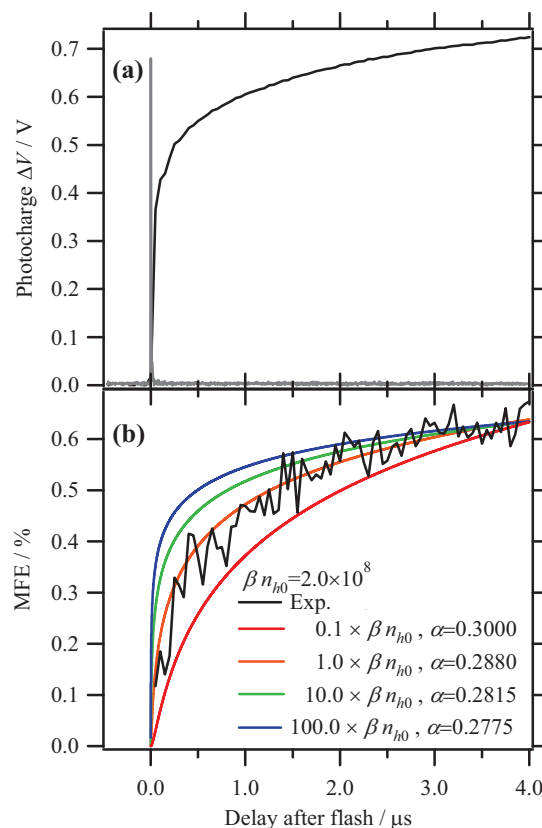


図 2 (a) HBC 選択励起により観測された光誘起電荷信号(黒線)、照射光強度(灰線)および(b) 観測された MFE とシミュレーションの時間変化。

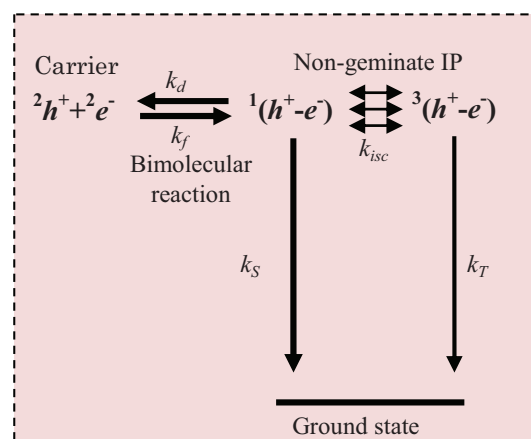


図 3 電荷キャリアダイナミクス概略図