

電子受容体相を有する低次元光伝導性

ヘキサベンゾコロネン自己組織体のキャリアダイナミクス

(¹新潟大学院自然,²JST CREST,³筑波大院数理物質,⁴東工大資源研,⁵東大院工,⁶理研基幹研) ○脇川祐介¹・生駒忠昭^{1,2}・山本洋平³・福島孝典^{4,6}・相田卓三^{5,6}

【序】我々はヘキサベンゾコロネン(HBC)誘導体の低次元自己組織体薄膜の光伝導について、光キャリアの飛行時間型(Q-TOF)測定法を用いて研究している。図1に HBC 誘導体の構造を示した。6本の tetradecyl 基(C₁₄H₂₉)で修飾された HBC-C14 はカラム状に集積する¹。一方、電子受容体(A)である2,4,7-trinitro-fluorenone (TNF)あるいは fullerene (C₆₀)を有する HBC(D)誘導体は、ナノサイズで制御されたD/A 接合構造を実現したらせん状ナノチューブを形成する^{2,3}。本研究で、一次元的に自己組織化した HBC 超分子における光キャリア生成過程はA相の有無に著しく依存することが明らかとなった。

【実験】電極間 5 μm のくし型電極上に HBC 自己組織体をキャスト法で製膜し、150 pF 程度のキャパシタ素子(C)を作成した。試料素子に外部抵抗(R=1MΩ)と電場印加用電源を直列に接続し、定電場(E)を試料に印加した。HBC を主に励起するために、パルス幅 2 ns の Nd³⁺YAG レーザーの第三高調波(355nm)を用いた。励起光の光子密度は~10¹⁴ photon cm⁻² pulse⁻¹程度で、薄膜全体を一様に励起した。薄膜中に光生成したキャリアのドリフト移動で電極に蓄積する電荷の時間変化をオシロスコープで測定した(Q-TOF)。光誘起電荷信号(ΔV(t))の外部磁場依存性を測定するために、電磁石中に素子を設置し、外部磁場(B)を E と平行に掃引した。すべての測定は、大気圧、室温下で行った。

【結果と考察】図2aに E = 1.0×10⁴ V/cm のもとで観測された Q-TOF 信号の時間変化を示した。光励起直後の急激な立ち上がりは生成したキャリア量に対応し、信号成長速度の低下は電荷再結合過程を反映している。A を修飾することで、Q-TOF 信号は 3 桁増加した。これは光キャリア生成効率(φ)の著しい増加を示している。また、すべての HBC 自己組織体薄膜において、励起直後の Q-TOF 信号強度は照射光強度に対して一次線形性を示したことから、キャリアは一光子過程で生成することがわかった。

φに対する電場効果を調べるために、Q-TOF 信号の E 依存性を測定した(図 2 b)。観

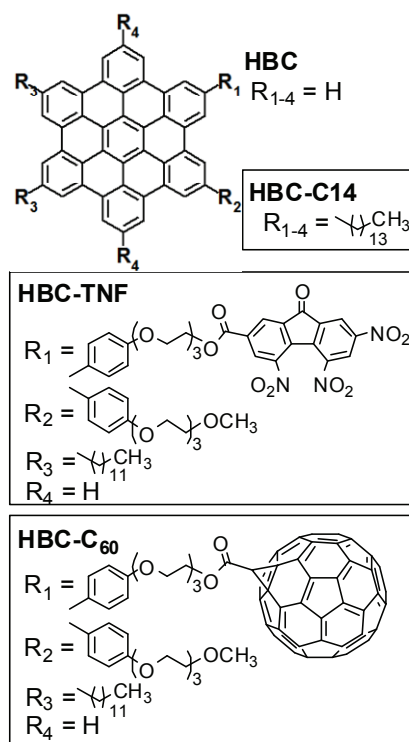


図 1 自己組織体を形成する HBC 誘導体の構造。

測された電場効果を Onsager 理論^{4,5}に基づき理論式で解析し、外部電場で解離が促進されるジェミネート電子正孔(e-h)対(図3)の分離距離(r_0)を求めた。HBC-C14では $r_0=3.7\text{nm}$ となった。一方 HBC-TNF および HBC-C₆₀ ナノチューブでは $r_0>30.0\text{nm}$ となり、A相の導入により再結合よりも解離が支配的になることがわかった。

図2cは、 $B=50\text{mT}$ で観測された磁場効果(MFE)の時間変化である。MFEはQ-TOF信号の増加率を表し、(1)式で定義される。

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

A相の導入は光生成過程における解離を促進することから、HBC-C14素子で光励起直後に観測された負のMFEはジェミネートe-h対の再結合を反映していると考えられる。これは、負のMFEの最大値のE依存性(図2b○)からも支持された。MFEのE依存性は、Eの増加でジェミネートe-h対の解離が促進されたことを反映している。また、ジェミネートe-h対の前駆体は一重項励起子であることを考慮すると、負のMFEから一重項e-h対の再結合が三重項e-h対よりも速いことが分かった。時間経過とともに、非ジェミネートe-h対の再結合が加わり、MFEが正に変化したと考えられる(図3破線囲み)⁵。一方、Aを修飾したHBCナノチューブでは、光励起直後の負のMFEが観測されなかった。これは、A相の導入によってジェミネート再結合が完全に抑制されたことを示している。

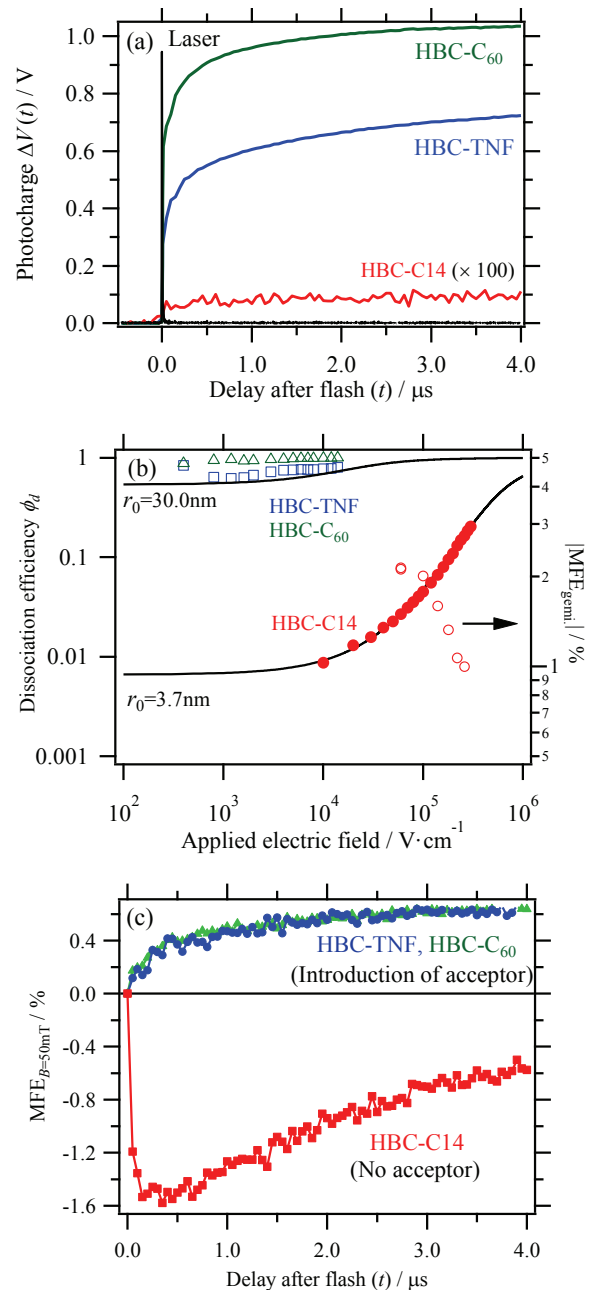


図2 (a) HBC 選択条件で観測された光誘起電荷信号の時間変化。(b) 光キャリア解離効率と負のMFEの最大値(○)の電場依存性。(c) $B=50\text{mT}$ におけるMFE時間変化。

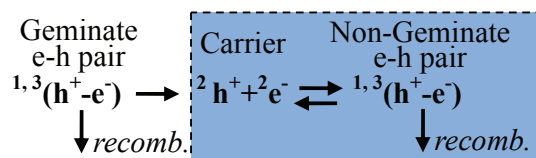


図3 キャリアダイナミクス概略図

[1] J. Wu, *et al.*, *Chem. Rev.* **107**, 718 (2007). [2] Y. Yamamoto, *et al.*, *Science* **314**, 1761 (2006). [3] Y. Yamamoto, *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **106**, 21051 (2009). [4] L. Onsager, *Phys. Rev.* **54**, 554 (1938). [5] P. J. Melz, *J. Chem. Phys.* **57**, 1694 (1972). [5] Y. Wakikawa, *et al.*, *Synth. Met.*, **160(3-4)**, 275 (2010).