

## ピレン-安定ラジカルの蒸着膜における光電流

<sup>1</sup>阪市大院理, <sup>2</sup>阪市大院工  
○加藤賢<sup>1</sup>, 仕幸英治<sup>2</sup>, 手木芳男<sup>1</sup>

### Photoconductivity of Vacuum Vapor Deposition Films of Pyrene-Stable Radical

○Ken Kato<sup>1</sup>, Eiji Shikoh<sup>2</sup>, Yoshio Teki<sup>1</sup>  
<sup>1</sup> Graduate School of Science, Osaka City University, Japan  
<sup>2</sup> Graduate School of Engineering, Osaka City University, Japan

**【Abstract】** Thin films of pyrene-oxoverdazyl (PyrOV) radical and its precursor were prepared on an interdigitated platinum electrode by vacuum vapor deposition. These thin films showed the bias voltage dependence of the photocurrent, which was linear to the applied bias. The wavelength dependence was measured using the band pass filters at CWL 400, 450, 500, 550, 600, 650 and 700 nm, which compare between the absorption spectra and the action spectra, in which the photocurrent magnitude divided by the light intensity. The action spectra were corresponding well to the absorption spectra, meaning that the origin of the matter. The much larger photocurrent was detected in PyrOV than that in precursor.

**【序】**近年、エレクトロニクス／マテリアル分野において光や磁場に応答する伝導性を有する機能材料の開発が進められている。光に応答する伝導性物質はフォトレジスタ等の電子部品として利用可能である。これまでに無機材料を用いられることが多かったが、有機物は分子設計により分子の吸収波長等を変化させたり、複合機能を持たせたりすることができる。さらに、希少元素を使わないため環境に対して低負荷であり、資源の少ない我が国の元素戦略において不可欠な技術になりうると考えられる。本研究では、有機物の光伝導度変化のラジカル置換基による効果の解明を目的として、有機ラジカルを用いた薄層デバイスを楕形電極上に作製し、その光物性と光伝導性を明らかにした。研究対象としてピレンの1位にオキソフェルダジルラジカルを結合した化合物 (PyrOV) を選択した。PyrOV は凍結ガラスに希釈した試料で時間分解 ESR により励起四重項状態が観測されている[1]。ピレンの単結晶およびオキソフェルダジルラジカル誘導体の液晶相は共に光伝導性を示すため[2,3]、PyrOV においても光伝導性の発現が期待される。また、PyrOV は合成が簡便であるため比較的大量の合成が可能であり、デバイス作製において経済的負荷が小さく普及が期待できる。比較のために不対電子を持たない前駆体化合物 (PyrOVpre) についても同様に研究した。

**【方法 (実験・理論)】**楕形電極に真空蒸着装置を用いて PyrOV または PyrOVpre をそれぞれ 20 nm、41 nm 成膜し (Fig.1)、電圧印加・光照射条件において電流値を測定した。光源にはキセノンランプを用いた。光電流の波長依存性は中心波長 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 nm、波長幅 50 nm の7種類のバンドパスフィルターを用いて、10V 印加条件下で測定した。それぞれの蒸着膜の光電流の電圧依存性はキセノンランプ

(~450 mW) 照射下で印加電圧を変化 (1, 2, 4, 6, 8, 10V) させて測定した。また、PyrOV の良質な単結晶が得られたため X 線結晶構造解析を行った。

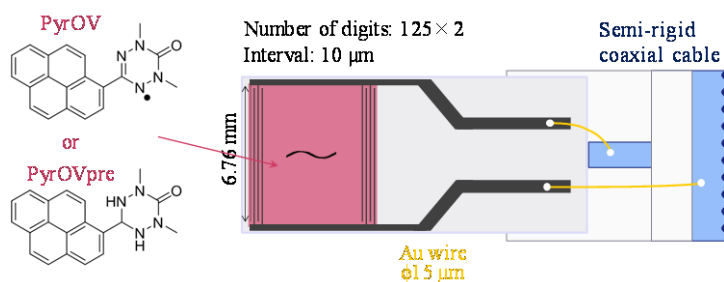


Fig. 1. Experimental set up details.

**【結果・考察】** 光電流の波長依存性を Fig.2 に示す。照射した光の強度依存性を除くため、光電流値を光強度で除算した。この光電流の波長依存性が PyrOV の吸収スペクトルと一致したことより、その由来を PyrOV に帰属することができた。PyrOV とその前駆体の光電流の電圧依存性を Fig.3 に示す。この V-I グラフの傾きからそれぞれの試料の光伝導度を決定した。PyrOV の光伝導度は PyrOVpre と比較して 50 倍以上増加した。X 線結晶構造解析より得られた PyrOV の結晶構造はピレン同士が  $\pi$  スタッキングした構造を示していた。薄膜状態でのスタック構造との関係は現在のところ、不明である。PyrOV の光伝導度の増加はピレンに安定ラジカルを結合することにより、ラジカルの SOMO 軌道がドナーまたはアクセプターの役割を担い、電子または正孔を捕捉することで光励起に伴う電荷分離が促進された結果であると考えられる。これらの軌道のエネルギーを分子軌道計算によって見積もった。この系の光伝導のキャリアダイナミクスの知見を得る目的で、PyrOV の光電流の磁場効果測定も行ったが、明確な磁場効果は観測されなかった。また、スピコート法で成膜した薄膜についても同様の光電流の測定を行った。それらの詳細は当日講演にて述べる。今後は、ピレンの 1 位にアクセプター置換基を導入した分子を合成し、同様の実験を行うことで置換基の効果を明らかにする予定である。

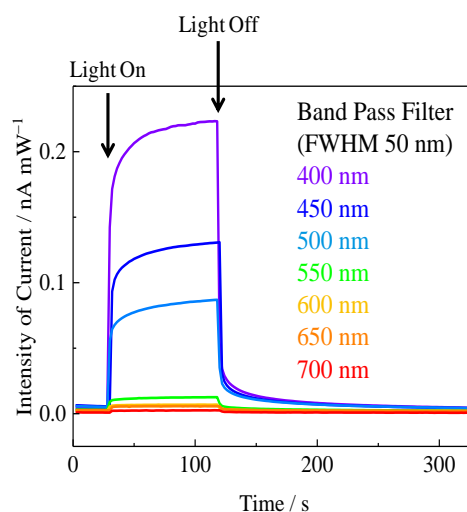


Fig. 2. Photocurrent response for the light irradiation of PyrOV.

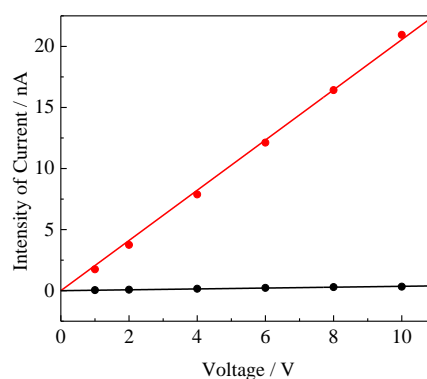


Fig. 3. The bias dependent photocurrent of PyrOV (red) and PyrOVpre (black).

### 【参考文献】

- [1] Y. Teki *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 95 (2004).
- [2] H. Inokuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 131 (1954).
- [3] P. Kaszyński *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 2465 (2012).