

共役系高分子半導体におけるキャリアの構造とダイナミックスの研究

A study of structure and dynamics of carriers in conjugated polymer semiconductors

代表研究者 東京大学大学院理学系研究科助教授 古川 行 夫
Assoc. Prof., Dept. of Chemistry, Sch. of Science, The Univ. of Tokyo
Yukio FURUKAWA

The outline of phase-modulation infrared spectroscopy is described. The relationship between the frequency-domain response from phase-modulation experiments and the time-domain response from time-resolved experiments is derived. The microsecond dynamics following photoexcitation in *trans*-polyacetylene has been studied by phase-modulation infrared spectroscopy. The magnitude and phase (or in-phase and quadrature components) of the photoinduced infrared band at 1367 cm^{-1} have been measured at 78 K with modulation frequencies between 600 Hz and 10.5 kHz by using an experimental setup based on a continuous-scan Fourier transform infrared spectrophotometer. The magnitude of this band shows an approximately $\omega^{-0.6}$ dependence for frequencies below 9 kHz and a rapid decrease above 9 kHz. These results are inconsistent with a unimolecular decay which should show a dependence of the form ω^{-1} .

研究目的

共役系高分子半導体は、導電材料や太陽電池、トランジスタ、ダイオードなど多方面への応用が研究されている新素材である。このような応用の根本には、共役 π 電子系に特有な性質がある。特に、電圧の印加や光照射に伴うキャリアの注入と再結合過程は、太陽電池、高分子半導体素子（トランジスタやダイオード）の機能発現において主な役割を果している。また、理論的考察によると、共役 π 電子系では電子-正孔対生成後ただちにソリトンやバイポーロンなどと呼ばれている構造変化を伴う局在状態が生成すると考えられており、無機半導体の場合と事情が全く異なっている。しかし、実験事実に基づく検証が十分ではなく、キャリアの特性は明らかにされていない。本研究の目的は、光照射により生成するキャリアの再結合過程に焦点を絞り、(1)位相-変調赤外分光法を開発し、(2)共役系高分子半導体におけるキャリアの構造とマイクロ秒ダイナミッ

クスを明らかにすることである。

研究経過

本研究では、(1)連続走査型フーリエ変換赤外分光光度計をもとにして、位相-変調赤外分光システムを組み立て、(2)このシステムを用いて共役系高分子半導体の代表であるトランスポリアセチレン $[(\text{CH}=\text{CH})_n]$ に関して光照射により生成するキャリアの赤外スペクトルとそのマイクロ秒ダイナミックスを研究した。

(1) 位相-変調赤外分光の開発

a. 位相-変調法の原理

連続発振レーザーの強度、 $L(t)$ 、が次式のように正弦的に変調されたと考えられる。

$$L(t) = a + b \sin \omega t \quad (1)$$

ここで、 a は定数、 b は振幅、 ω は角振動数であり、 $\omega = 2\pi f$ (f , 振動数) である。

正弦変調されたレーザー光照射により誘起される赤外吸収、 $\Delta A(\nu, \omega, t)$ 、は次式で表される。

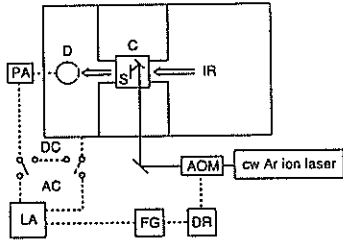


図 1. 位相-変調赤外分光光度計.

IR, 赤外光; C, クライオスタット; S, 試料; D, 検知器; PA, プリアンプ; LA, ロックインアンプ; AOM, 音響光学変調器; DR, ドライバー; FG, 関数発生器.

$$\begin{aligned} \Delta A(\bar{\nu}, \omega, t) &= \Delta A(\bar{\nu}, \omega)' \sin \{\omega t - \phi(\bar{\nu}, \omega)\} \\ &+ \Delta A(\bar{\nu})'' \quad (2) \\ &= \Delta A(\bar{\nu}, \omega)^{90} \sin \omega t \\ &- \Delta A(\bar{\nu}, \omega)^0 \cos \omega t \\ &+ \Delta A(\bar{\nu})'' \quad (3) \end{aligned}$$

ここで,

$$A(\bar{\nu}, \omega)' = \sqrt{\{\Delta A(\bar{\nu}, \omega)^{90}\}^2 + \{\Delta A(\bar{\nu}, \omega)^0\}^2} \quad (4)$$

$$\phi(\bar{\nu}, \omega) = \arctan \{\Delta A(\bar{\nu}, \omega)^0 / \Delta A(\bar{\nu}, \omega)^{90}\} \quad (5)$$

$\Delta A(\bar{\nu}, \omega)'$ は振幅であり, $\phi(\bar{\nu}, \omega)$ は位相遅れ, $\Delta A(\bar{\nu})''$ は定数項である。 $\Delta A(\bar{\nu}, \omega)^{90}$ と $\Delta A(\bar{\nu}, \omega)^0$ はそれぞれ同位相, 90 度位相成分である。また, 振幅 $\Delta A(\bar{\nu}, \omega)'$ は同位相と 90 度位相成分の絶対値になっている。(2) 式の第一項を AC 項, 第二項を DC 項と呼ぶ。AC 項の同位相と 90 度位相成分 (または, 絶対値と位相遅れ) は減衰関数とフーリエ変換で結ばれており, キャリヤーのダイナミクスに関する情報を含んでいる。詳細は発表論文 1 を参照されたい。一般に線形形のダイナミクスを測定する手法として, 時間領域の方法と周波数領域の方法があるが, 時間分解法は前者に属し, 位相-変調法は後者に属する。

$\Delta A(\bar{\nu}, \omega)'$ は実際に観測される強度スペクトルから次式により求めた。

$$\begin{aligned} \Delta A(\bar{\nu}, \omega)' &= \log \{B(\bar{\nu}) / \{B(\bar{\nu}) + \Delta B(\bar{\nu}, \omega)'\} / k\} \\ &\cong -0.434 \Delta B(\bar{\nu}, \omega)' / \{k B(\bar{\nu})\} \quad (6) \end{aligned}$$

ここで, $B(\bar{\nu})$, レーザーを照射していないときの強度スペクトル; $\Delta B(\bar{\nu}, \omega)'$, 光照射により誘起された AC 項由来の強度スペクトル; k , ロックインアンプの増幅率。

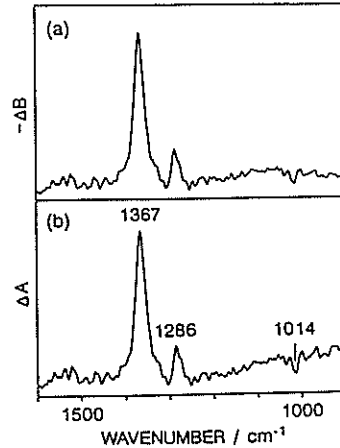


図 2. 光誘起赤外スペクトル: (a) 強度; (b) 吸光度; 変調周波数, 1 kHz; 位相角, 46 度.

b. 位相-変調赤外分光光度計の組み立て

図 1 に測定システムの構成を模式的に示した。連続発振アルゴンイオンレーザー (波長, 514.5 nm) の強度を音響光学変調器 (AOM) で正弦的に強度を変調 (変調周波数, 600 Hz 以上) したのち, 連続走査型フーリエ変換赤外分光光度計の試料部に導き, 試料に照射した。試料はクライオスタットに装着して 78 K に冷却した。また, 光源赤外光の波数領域は光学フィルターにより約 1650 cm^{-1} 以下とした。MCT 検知器からの信号をプリアンプで増幅したのち, ロックインアンプを通し, 分光計の信号処理回路に戻した。ロックインアンプの参照信号は AOM を駆動する関数発生器から供給した。可動鏡の移動速度は 0.01 cm s^{-1} としたので, 変調を受けないインターフェログラムに含まれる最高周波数は 33 Hz である。ロックインアンプの位相を外部変調と同位相, 90 度位相に設定し, それぞれ測定を行った。これらの測定から, 光誘起吸収の AC 項 (同位相と 90 度位相成分, または, 絶対値と位相遅れ) を求めた。このような測定を多くの変調周波数に対して行い, 光誘起吸収の変調周波数依存を測定した。ロックインアンプと検知器, プリアンプの周波数特性を考慮すると, 本装置ではマイクロ秒より長い寿命をもつキャリヤーの検出が可能である。

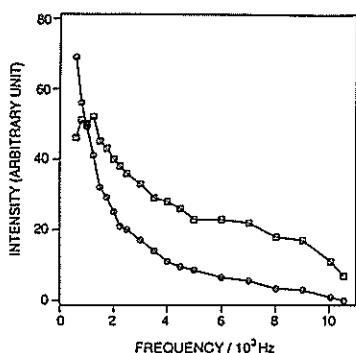


図3. 1367-cm⁻¹バンドの同位相(○)と90度位相(□)成分の変調周波数依存性.

(2) トランスポリアセチレンの光誘起赤外吸収

アセチレンを重合してトランスポリアセチレンの薄膜を合成し、赤外透過材料であるKBr板上にすくいあげて乾燥させた。膜厚は1μm以下と見積った。この試料をクライオスタットに装着して、上記システムで光誘起赤外スペクトルを測定した。

研究成果

トランスポリアセチレンに関して、図2にAC項に由来する赤外スペクトルを示した。これはすでに報告されている光誘起赤外差スペクトルと一致しており、光誘起種のスペクトルが得られたことがわかった。1367 cm⁻¹バンドについて、600 Hz~10.5 kHzの変調周波数に対する同位相と90度位相成分を図3に示した。キャリアの緩和過程が単分子過程であるとして、緩和時間を90度位相成分の極大から計算すると130 μsとなる。しかしながら、同位相と90度位相成分の波形は単分子過程から導かれるローレンツ波形ではなく、キャリアの緩和は単分子過程ではないことがわかる。絶対値を変調周波数に対してプロッ

トすると、この点がより鮮明になる(図は示していない)。変調周波数が600 Hzから9 kHzの範囲では、絶対値は変調周波数の0.5乗に比例して減少し、9 kHz以上では急速に減少した。単分子過程では、変調周波数の1乗に比例して減少するので、キャリアは単分子過程で減衰するのではないということが確認された。光照射により生成したキャリアは拡散して対消滅したり、トラップに捕捉されて消滅するために、このような緩和過程を示すと解釈される。

今後の課題と発展

本研究により、共役系高分子半導体におけるキャリアの構造とダイナミックスの研究手法の一つとして位相-変調赤外分光法が有力な方法であることを示すことができた。今後の課題としては、光誘起赤外スペクトルの帰属を行い光照射により生成したキャリアの種類と構造に関する情報を明らかにする必要がある。

位相-変調赤外分光法はトランスポリアセチレン以外の高分子半導体に適用することが可能であり、キャリアの構造とダイナミックスに関する情報が飛躍的に増えると期待できる。このような知見は、高分子半導体素子やセンサの設計や作成に貴重な情報をもたらすと考えられる。

謝辞 本研究を遂行するに当たり、ご支援をいただいた東京大学大学院理学系研究科田隅三生教授に心から感謝いたします。

発表論文リスト

- 1) Y. Furukawa: Phase-Modulation Infrared Spectroscopy and Its Application to Measurements of Photoinduced Absorptions from *trans*-Polyacetylene. *Applied Spectroscopy*, **47**, 1405 (1993).