熱刺激電流による LB 膜の分極測定

正員 日野 太郎 (東京工業大)

正員 権 寧 守 (東京工業大)

正員 姜 道 烈 (東京工業大)

1. ま え が き

最近 Langmuir-Blodgett (LB) 膜は分子デバイスの構築素材として期待され、また、極めて薄い良好な絶縁膜としても応用が考えられ⁽¹⁾、研究が急速に活発化している。しかし、この膜はその累積原理からみて、成膜分子の両端を親水化と疎水化しなければならない、この分子は必然的に永久双極子能率をもつことになる。従ってこの分子が一方に平行整列した LB 膜は非常に大きな分極をもつであろう。いま、我々がこの膜を電子デバイスに利用しようとするれば、その大きな分極はデバイスの電気特性にかなりの影響を及ぼすことが明らかに予想される。それゆえ、膜のもつ分極を測定することは特性の研究に欠かせない事からであろう。

筆者らは LB 膜の諸特性を研究している途上、分極の方向とその大きさを測定して膜内に生じる電界を評価したいと考え、熱刺激電流による研究を行ってきた。しかし、焦電流ともみられるこの熱刺激電流の測定はそれほど単純ではない。すなわち、電極によって挟まれた LB 膜には原因の十分明らかにされていない起電力の発生することが多く⁽²⁾、しかもこの起電力は温度によって変化する。また、回路に熱起電力の発生することもある。よって焦電流を起電力による伝導電流と区別しなければならない。更に LB 膜中の双極性分子の規則正しい配列は加熱によって簡単にランダム化しないこともあり、通常のような熱刺激脱分極電流がえられない場合もある。

本論文では以前から用いられているアラキシン酸 LB

膜と最近の新しい材料である TCNQ (Tetracyanoquinodimethane) LB 膜について分極の方向 (正負の極性) を定めるとともに、累積膜の各層で成膜分子が同じ方向を向く Z 形の TCNQ の LB 膜についてその分極の大きさを評価しようと試みた。この Z 形膜は隣接層で成膜分子が互に逆平行となるアラキシン酸 LB 膜のような Y 形膜よりも累積膜の分極は大きく、この分極は膜の電気特性にも影響するところが大きいと考えられる。

2. 測定方法

(2.1) 試料 本研究で用いた試料はアラキシン酸および長鎖アルキル基を加付した TCNQ (C_{12} TCNQ) を成膜分子とする 2 種類の LB 膜である。これらの分子の構造を図 1 に示す。アラキシン酸は末端基の $-COOH$ の端が親水性で他端が疎水性である。 C_{12} TCNQ では長鎖アルキル基 (C_{12}) の方が疎水性で、TCNQ が親水性となっている。分子長はアラキシン酸が約 27.5 Å, C_{12} TCNQ は 20 Å であり、膜内配列をした場合も膜 1 層の厚さがほぼこの理論値通りになっていることが確

図 1 LB 膜成膜分子の構造

Fig. 1. Structures of molecules in the LB films.

Measurements of Polarization in LB Films by Thermally Stimulated Current. By Taro Hino, Member, Young Soo Kwon, Member (Department of Physical Electronics, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology) & Dou Yol Kang, Member (Visiting Research Worker in Tokyo Institute of Technology-Hong Ik Univ. KOREA).

日野太郎: 正員, 東京工業大学工学部電子物理工学科

権 寧守: 正員, 東京工業大学工学部電子物理工学科

姜 道烈: 正員, 東京工業大学客員研究員 (弘益大学校・韓国)

図 2 LB 膜内の分子配列

Fig. 2. Molecular arrangements in the LB films.

図 3 LB 膜試料の概略図

Fig. 3. Schematic diagram of the LB film sample.

かめられている⁽³⁾。LB 膜の累積は前報⁽¹⁾と同じ方法で行われ、成膜分子を水面上に展開して作製した。膜累積では第 1 層の親水性端が、まず下部電極面につき順次累積が行われる。累積後膜をよく乾燥してからその上に直径 5 mm の円形の Al 上部電極を蒸着した。なお下部電極は顕微鏡スライドガラス基板上に蒸着された Al 膜である。図 2 には分子の膜内配列を示し、図 3 には試料の概略図を示す。また、下部 Al 電極は膜累積前に空气中にさらされ、自然酸化によってその上に Al_2O_3 の層が形成されている。

〈2・2〉測定回路 熱刺激電流の測定では起電力による伝導電流と脱分極電流を区別するために外部回路の抵抗を切り換えて測定した。図 4 に測定回路の略図を示す。試料は一定速度で昇温され、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min} \sim 40^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲で変えられた。 $R_1 \sim R_3$ は回路挿入抵抗である。この場合 1 回の昇温過程で繰返し抵抗が切り換えられた。伝導電流は抵抗値に直接依存するが、脱分極電流は抵抗値よりも脱分極量に直接依存するので、抵抗の切り換えによって両電流が区別

図 4 熱刺激電流測定回路

Fig. 4. Circuit for measuring thermally stimulated current.

図 5 LB 膜の累積層数と静電容量との関係

Fig. 5. Relation between number of monolayer and capacitance in LB films.

されと考えられる。

3. 測定結果

〈3・1〉膜累積層数と静電容量 測定にあたって膜が正しく累積されていることを確かめるために膜の累積回数と容量との関係をしらべた。図 5 は C_{12}TCNQ -LB 膜の結果である。容量 C の逆数と累積層数 n との直線関係は良好な膜の累積を示し、 $1/C$ 軸の切片 $1/C_0$ は Al_2O_3 膜の容量によるものである。 Al_2O_3 の比誘電率を 8 として計算すると⁽⁴⁾、この膜の厚さは約 $30 \text{ \AA}$ となる。また、アラキシン酸 LB 膜試料についても図 5 と同様な結果であった。

〈3・2〉アラキシン酸 LB 膜 (Y 形) 図 6 にアラキシン酸 LB 膜の 5 層累積試料についての結果を示す。電流方向はそう入図に示すようにとっており、まず 1st run では 100°C 近辺に負方向のピーク電流が観測された。しかし、2nd run ではこのピーク電流は完全に消えており、ピーク電流はアラキシン酸 LB 膜の脱分極電流とみられる。ピークの斜線部をのぞいた電

図 6 アラキン酸 LB 膜 (5 層) の熱刺激脱分極電流

Fig. 6. Thermally stimulated depolarization current of arachic acid LB films (5 monolayers).

流は試料内や測定系に発生する起電力によるものと考えられるが、特に外部回路抵抗をそう入して測定はしていない。この電流の 1st run と 2nd run との差は 1st run で試料が高温にさらされ、多少特性が変わったためと考えられる。アラキン酸の融点は 100°C くらいで、LB 膜でもこの程度の温度で膜の秩序配列が完全にくずれるので⁽⁵⁾、ピーク電流はアラキン酸 LB 膜のほぼ完全に近いランダム化による脱分極電流とみてよいであろう。

この脱分極電流の方向と図 2 のアラキン酸 LB 膜の配列方向からみて、その成膜分子は親水基端が正極であるような双極子能率をもっていることになる。そしてこの膜は Y 形であるから、結局 1 層分の脱分極が測定されたことになる。他の奇数累積層についてもピーク電流の発生する温度とその方向は同じであった。また、図の斜線部の面積より求められる電荷量を用い、 Al_2O_3 とアラキン酸 LB 膜の厚さだけを考慮して成膜分子の双極子能率を概算すると大体 3 デバイス程度となる。また、この LB 膜は Y 形であるので、偶数累積層数の膜では 100°C 近辺のピーク電流は当然みられず、図 6 の 2nd run の電流と同様であった。

〈3・3〉 $\text{C}_{12}\text{TCNQ} \cdot \text{LB}$ 膜 (Z 形) 図 7 に示すように、 C_{12}TCNQ の熱刺激電流には A と B の二つのピークがみられた。この測定では昇温中に外部回路の抵抗を切り換えてくり返し測定し、図のように電流が落着いたところを点線 (または破線) のように結んで、抵抗が異なる場合の 3 本のカーブが得られている。A ピークでは抵抗増大とともに電流は減少し、起電力による伝導電流と考えられる。なお、この試料の電圧-電流特性の直線部分から求められた抵抗は、 $5 \times 10^{10} \Omega$

図 7 $\text{C}_{12}\text{TCNQ} \cdot \text{LB}$ 膜の伝導電流 (A) と熱刺激分極電流 (B)

Fig. 7. Conduction current (A) and thermally stimulated depolarization current (B) on $\text{C}_{12}\text{TCNQ} \cdot \text{LB}$ film.

図 8 $\text{C}_{12}\text{TCNQ} \cdot \text{LB}$ 膜 (4 層) の熱刺激脱分極電流

Fig. 8. Thermally stimulated depolarization current on $\text{C}_{12}\text{TCNQ} \cdot \text{LB}$ film (4 monolayers).

程度である。しかし、B ピークでは電流が負方向となり、その上抵抗による差がみられなくなって、これは脱分極電流と考えられる。A と B のピークでは電流のオーダが違い、B の方が 1 けた大きく、B ピークの中にも多少の伝導電流は含まれていると考えられる。

しかし、この C_{12}TCNQ 分子の粉末の融点を測定したところ 120°C 程度であり、B ピークの温度はこれより相当高い。アラキン酸の場合には、この融点と LB 膜の熱刺激脱分極電流とはよく合っていた。更に $\text{C}_{12}\text{TCNQ} \cdot \text{LB}$ 膜は 2nd run でも図 8 に示すように B ピークはまたあらわれる。250°C に昇温することによって脱分極は発生するが、降温によって再び分極をとりもどしているとみられる。このこともアラキン酸 LB 膜の場合との顕著な差異である。

図 9 は B ピークの初期立上りの比較的低温の部分で昇温と降温を繰返し測定した結果である。各測定で条件は同じである。図によるとまず昇温によって脱分極

図 9 $C_{12}TCNQ \cdot LB$ 膜 (4 層) の熱刺激脱分極電流の初期立上り特性

Fig. 9. Initial rise in thermally stimulated depolarization current on $C_{12}TCNQ \cdot LB$ film (4 monolayers).

図 10 種々の昇温速度による $C_{12}TCNQ \cdot LB$ 膜 (4 層) の熱刺激脱分極電流初期立上り特性

Fig. 10. Initial rise in thermally stimulated depolarization current on $C_{12}TCNQ \cdot LB$ film (4 monolayers) in various heating rates.

が生じる (実線) が、冷却によって電流が反転し (点線), 逆に分極が形成されてゆくとみられる。また、昇降温を繰返しても、これらの電流の値はほとんど変化しない。従って、B ピークの初期立上りの比較的低温の範囲では、昇降温によって試料の脱分極と分極がほとんど可逆的に繰返されていると考えられる。

しかし図 7~9 によると、とにかく $C_{12}TCNQ \cdot LB$ 膜の脱分極電流とみられる B ピークの電流方向は負であり、図 2 に示した成膜分子の方向と併せて考え、この分子は親水性端が正極となる双極子能率をもっていることになる。そして、これはアラキシン酸分子と同じ方向である。

更に B ピークの初期立上り部分に注目し、昇温速度 β を変えてこれを測定したのが図 10 である。図にみ

図 11 熱刺激脱分極電流の昇温速度依存性

Fig. 11. Relation between thermally stimulated depolarization current and heating rate.

図 12 熱刺激脱分極電流の初期立上り

Fig. 12. Initial rise in thermally stimulated depolarization current.

られるように β を大きくするにつれて電流が増しているが、これは脱分極電流の特徴である。この場合にも降温時の反対方向の電流がみられる。更に脱分極電流をもっと正確に求めるために、図の電流から前述した伝導電流を除くことを試みた。つまり $\beta=0$ における電流を除くのであるが、この電流を図に $\beta=0$ として示した。求め方は次のようである。

図 10 の各温度における電流値を温度をパラメータとして β に対して示すと図 11 のようになる。電流 $\sim \beta$ の関係は直線的であるが、これは脱分極電流の特性である。これらの直線を延用して $\beta=0$ となる電流軸の切片 I_0 を伝導電流としてとりあげ、これをプロットしたのが図 10 の $\beta=0$ の曲線である。従って図 10 において、各 β の電流値から上述の I_0 を差し引けば、より正確な脱分極電流が得られるであろう。これを図 12 に示した。また、この特性を $\log(\text{電流}) \sim 1/T$ (T : 絶対温度) にしたものが図 13 である。それぞれ平行であり、この平行直線の傾斜から計算された活性化エ

図 13 $\log(\text{熱刺激脱分極電流}) \sim 1/T$ 特性
Fig. 13. Characteristics of $\log(\text{thermally stimulated depolarization current}) \sim 1/T$.

図 14 熱刺激脱分極電流の初期立上りより求めた活性化エネルギー

Fig. 14. Activation energies obtained from the initial rise in thermally stimulated depolarization current.

エネルギーはほぼ 0.48 eV であった。累積層数の異なった試料についての同様なプロットをいくつか図 14 にあげた。

4. 熱刺激脱分極電流の活性化エネルギー

前節に示した C_{12} TCNQ・LB 膜の脱分極を示す熱刺激脱分極電流が相当高温にみられ、一定の活性化エネルギーを与えている。また、前節で述べたように、一度脱分極した試料も低温にもどすと再び分極する。このことより、昇温によって脱分極しても分子配向が無秩序化してしまっているとは考えにくい。そこで TCNQ 分子のアクセプタとしての性質によって分子内から TCNQ の部分へ電子が移り、双極子能率の変化が生じて脱分極を示すと考えてみる。アクセプタとドナの各部分より成る LB 膜成膜分子の分子内電子遷移によるこのような能率変化はすでに議論されている⁽⁶⁾。

C_{12} TCNQ 分子の双極子能率を長鎖アルキル基 C_{12} の主鎖方向に向いているとし、その大きさを μ_g とする。前章の実験から脱分極電流の方向はアルキル基の方から TCNQ の方へ電子が移る方向を示している。この電子移動は昇温によって起こり、双極子エネルギーは増加していることになる。よってこれら双極子の分極で形成される内部電界 E_i はアルキル基の方から TCNQ の方向に向かい、 μ_g の方向と同じである。TCNQ へ電子移動がおきた状態の能率を μ_e とし、一応、 μ_g と反対方向とする（同じ向きであってもよいことはあとで示す）。 μ_g の双極子の E_i に対するポテンシャルエネルギー U_g は

$$U_g = -\mu_g E_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 $\mu_g = 0$ と仮定したときのエネルギーを基準にしている。昇温によって μ_g から μ_e に移る双極子が熱刺激脱分極電流の初期立上りでは少ないと考えられ、 E_i をほぼ不変とみて μ_e のエネルギー U_e は

$$U_e = \mu_e E_i \quad \dots\dots\dots (2)$$

よって双極子が μ_g , μ_e となる確率 $f(U_g)$, $f(U_e)$ は A を定数として

$$f(U_g) = A e^{\mu_g E_i / kT}, \quad f(U_e) = A e^{-\mu_e E_i / kT} \quad \dots\dots\dots (3)$$

全双極子の密度を N とし、各々の能率をもつ双極子の密度を n_g , n_e とすると、 $n_g = N f(U_g)$, $n_e = N f(U_e)$ であるから、これら双極子による分極を q とすると

$$q = n_g \mu_g - n_e \mu_e \\ = N \frac{\mu_g e^{\mu_g E_i / kT} - \mu_e e^{-\mu_e E_i / kT}}{e^{\mu_g E_i / kT} + e^{-\mu_e E_i / kT}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 $f(U_g) + f(U_e) = 1$ を用いた。

そこで次のような μ_g と μ_e の平均値 μ_v と $\Delta\mu$ を考える。

$$\left. \begin{aligned} \mu_g + \mu_e &= 2\mu_v \\ \mu_g - \mu_e &= 2\Delta\mu \end{aligned} \right\} \therefore \left. \begin{aligned} \mu_g &= \mu_v + \Delta\mu \\ \mu_e &= \mu_v - \Delta\mu \end{aligned} \right\} \dots\dots (5)$$

なお μ_g と μ_e が平行であっても反平行であっても以下の議論にはさしつかえない。

(5)式によって(4)式の μ_g , μ_e を μ_v と $\Delta\mu$ に変換すると、簡単な計算によって

$$q = N \left(\frac{\mu_v e^{\mu_v E_i / kT} - e^{-\mu_v E_i / kT}}{e^{\mu_v E_i / kT} + e^{-\mu_v E_i / kT}} + \Delta\mu \right) \\ = N (\mu_v \tanh a + \Delta\mu), \quad a = \mu_v E_i / kT \quad \dots\dots\dots (6)$$

熱刺激脱分極電流は昇温による分極平衡値の変化とこの変化の緩和時間であらわされるが、電子移動の緩和時間は相当小さいと考えられ⁽⁷⁾、平衡値の変化だけを用いてよいであろう。しかし分極は上式の双極子によ

るものだけではなく、 q によって生じる巨視的電界による分極分も加わる。しかし、これもあとに示すように q に比例するものである。よって比例定数を C とすれば電流 I は

$$I = C \beta \frac{dq}{dT} = C \beta N \mu_v \frac{-4a/T}{(e^a + e^{-a})^2} \\ \simeq -4C \beta N \frac{\mu_v^2 E_i}{kT^2} e^{-2\mu_v E_i/kT} \quad \dots\dots\dots (7)$$

電流の大きさだけを考えると、温度依存性が指数関数項に主としてあるとみれば

$$\ln I = \ln D - \frac{2\mu_v E_i}{kT} \\ D = 4C \beta N \frac{\mu_v^2 E_i}{kT^2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし、 a を 1 より相当大きいとして $e^a \gg e^{-a}$ としてある。上式は図 13, 14 の実験結果と同じ $\ln I \sim 1/T$ の直線関係を示すものであり、活性化エネルギーは $2\mu_v E_i$ を指すとみられる。この関係を用いて次章で μ_v の評価を行う。

5. C₁₂TCNQ の能率とその LB 膜内の電界

本研究の試料では、図 5 の実験結果が示すように下部 Al 電極上には空气中自然酸化による Al₂O₃ の誘電体膜がある。そしてそのうえに C₁₂TCNQ・LB 膜が累積されており、試料の両電極が短絡されると図 15 に示すように、(6)式により生じる分極電荷 $\pm q$ によって両電極に $\pm Q$ の電荷が誘起され、これらの電荷によって C₁₂TCNQ・LB 膜と Al₂O₃ 膜内には巨視的電界 E , E' が発生するであろう (E は内部電界 E_i ではないが、キャリアの輸送など電荷の巨視的移動は E による)。両膜の界面 S から両電極までの電位差は相等しいので、C₁₂TCNQ・LB 膜の厚さを $20n\text{\AA}$ (n は累積層数)、Al₂O₃ のそれを $d\text{\AA}$ とすると

図 15 Al₂O₃ 誘電体膜の存在による膜内巨視的電界の発生

Fig. 15. Generation of macroscopic electrical field by Al₂O₃ dielectric film.

$$\frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon_{ra}} d = \frac{q-Q}{\epsilon_0 \epsilon_{rt}} 20n \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで ϵ_0 は真空誘電率、 ϵ_{ra} と ϵ_{rt} はそれぞれ Al₂O₃ と C₁₂TCNQ・LB 膜の比誘電率である。Al₂O₃ の単位面積当りの容量 C_0 は図 5 の測定結果より

$$\frac{1}{C_0} = \frac{d}{\epsilon_0 \epsilon_{ra}} = 0.44 \times 10^6 \text{ (F}^{-1}\text{cm}^2\text{)} \quad \dots\dots\dots (10)$$

また、C₁₂TCNQ・LB 膜 1 層当りの容量 C についてはやはり同図より

$$\frac{1}{C} = \frac{20 \times 10^{-8}}{\epsilon_0 \epsilon_{rt}} = 0.512 \times 10^6 \text{ (F}^{-1}\text{cm}^2\text{)} \\ \therefore \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_{rt}} = 0.256 \times 10^{13} \text{ (F}^{-1}\text{cm)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

(10), (11)式を(9)式に用いて

$$Q = \frac{1.28n}{1.1 + 1.28n} q \quad \dots\dots\dots (12)$$

測定によると⁽⁹⁾、C₁₂TCNQ 1 分子の膜面内占有面積は 40 Å² であり、 a は 1 より相当大きく、 $\Delta\mu$ を小さいとして無視すると(6)式より

$$q = \frac{1}{40 \times 10^{-16}} \cdot \frac{\mu_v}{20 \times 10^{-8}} = 1.25 \times 10^{21} \mu_v \\ \text{(C/cm}^2\text{)} \quad \dots\dots\dots (13)$$

よって(11), (12), (13)式より C₁₂TCNQ・LB 膜中の巨視的電界 E は

$$E = \frac{q-Q}{\epsilon_0 \epsilon_{rt}} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_{rt}} \cdot \frac{1.1}{1.1 + 1.28n} q \\ = \frac{1.1}{1.1 + 1.28n} \cdot 0.525 \times 10^{13} q \\ = \frac{0.352}{1.1 + 1.28n} \times 10^{34} \mu_v \text{ (V/cm)} \quad \dots\dots\dots (14)$$

C₁₂TCNQ 分子の双極子に作用する電界は内部電界 E_i であって、これを巨視的電界 E と分極 p に比例する電界 $\gamma p/\epsilon_0$ との和と考えよう。 γ は内部電界定数である。いまは外部から電界が印加されていないので両者の電界は方向が反対であり

$$E_i = \frac{\gamma p}{\epsilon_0} - E = \frac{\gamma p}{\epsilon_0} - \frac{q-Q}{\epsilon_0 \epsilon_{rt}} \quad \dots\dots\dots (15)$$

C₁₂TCNQ の比誘電率は(11)式に示す実験結果から 4.4 となるので、 γ を 1/3 のローレンツ電界に近いとみて $\gamma \simeq 1/\epsilon_{rt}$ とすると

$$E_i = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_{rt}} \{p - (q-Q)\} \quad \dots\dots\dots (16)$$

また巨視的電界 E による分極 p' は

$$p' = \epsilon_0 (\epsilon_{rt} - 1) E = \epsilon_0 (\epsilon_{rt} - 1) \frac{q-Q}{\epsilon_0 \epsilon_{rt}}$$

表 1 LB 膜の特性と成膜分子の永久双極子能率
Table 1. Characteristics of LB films and permanent dipolar moment of molecules in the films.

試料	累積膜の型	累積層数 n	双極子の向き	双極子能率 μ_v (Debye)	膜内の巨視的電界 E (10^7 V/cm)
C ₁₂ TCNQ LB 膜	Z型	2	親水性端が正極	15.2	0.45
		3		12.9	0.31
		4		11.5	0.22
		5		12.2	0.20
		6		13.8	0.18
		7		13.5	0.16
		8		13.2	0.14
アラキシン酸 LB 膜	Y型	1~8	親水性端が正極	3.0	—

$$= \frac{(\epsilon_{ri} - 1)}{\epsilon_{ri}} \cdot \frac{1.1}{1.1 + 1.28n} q \dots\dots\dots (17)$$

ただし、(12)式の関係を用いて、 $\epsilon_{ri} = 4.4$ を用い

$$p = q - p' = \frac{0.25 + 1.28n}{1.1 + 1.28n} q \dots\dots\dots (18)$$

よって(16)式の E_i は(14)、(18)式を用いて

$$E_i = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_{ri}} \cdot \frac{1.28n - 0.85}{1.28n + 1.1} q$$

$$= \frac{0.32(1.28n - 0.85)}{1.28n + 1.1} \times 10^{24} \mu_v \dots\dots\dots (19)$$

ここで熱刺激脱分極電流から求めた活性化エネルギー H が(8)式の $2\mu_v E_i$ であるとする、上の(19)式より

$$H = 2\mu_v E_i = \frac{0.64(1.28n - 0.85)}{1.28n + 1.1} \times 10^{24} \mu_v^2$$

$$(\text{C} \cdot \text{V}) \dots\dots\dots (20)$$

活性化エネルギー H を eV であらわすと μ_v は

$$\mu_v = 5.0 \times 10^{-27} \sqrt{\frac{1.28n + 1.1}{1.28n - 0.85}} H \text{ (C} \cdot \text{cm)}$$

$$\dots\dots\dots (21)$$

μ_v をデバイ単位であらわすと

$$\mu_v = 15.0 \sqrt{\frac{1.28n + 1.1}{1.28n - 0.85}} H \text{ (デバイ)} \dots\dots\dots (22)$$

測定で得られた H の値を用いて上式より μ_v を計算すると約 13 デバイ程度が得られる。これを表 1 に示す。また、更に(14)式によれば、 μ_v の値を用いて巨視的電界 E の評価ができる。求めた値を用いて計算すると 10^6 V/cm オーダの値が得られる。これも表 1 に示した。

6. 検 討

双極子能率 μ_v や巨視的電界 E を評価するために、分極 p に比例する $\gamma p / \epsilon_0$ を含む内部電界を用いたが、このローレンツ内部電界は双極子の大きさにくらべて

十分厚い試料に適用する場合に正確なものであるから、本研究のように薄い試料ではかなりの近似になるかとも思われる。けれども有極性物質の内部電界を取扱ったオンサガーの理論のように、求める電界の作用する 1 個の双極子をのぞいた他の双極子集団を巨視的に取扱うならばローレンツ電界もある程度の近似を与えられる。ここに得られた C₁₂TCNQ 分子の能率 $\mu_v = (\mu_o + \mu_e)/2$ の約 13 デバイという大きさは他の報告⁽⁶⁾にもみられる LB 膜成膜分子の値と同程度である。 μ_o と μ_e の大きさについては確たる実験結果はまだ得られていない。しかし、図 8 に示したように、250°C くらいまで昇温すると脱分極の熱刺激電流ピークが観測される。アラキシン酸 LB 膜のときと同じように単純にこのピーク面積から能率を求めると、20 数デバイ程度となる。 μ_e が μ_o と同程度の大きさで方向が反対であると思しめるデータである。また、多数層累積した試料を用いた方が、内部電界を適用するには合理的であるが、C₁₂TCNQ の場合、累積層数が多くなると、昇温途上で突然電流が変化してしまう現象が多々生じ、測定が極めて困難であった。

(14)式に μ_v を与えて評価される膜内の巨視的電界は $(1 \sim 5) \times 10^6$ V/cm 程度となり、また、別に作製されたアラキシン酸と C₁₂TCNQ の LB 膜によるヘテロ構造では、作製後電極を短絡したとき数秒かなり大きな電流が流れ、電極からのキャリアの注入と思われる現象もみられていて、膜内にかなりの高電界が形成されているとも考えられる。このキャリアの注入があれば膜内電界はひずめられるとは思われるが、13 デバイ程度の能率をもつ双極性分子を反対方向に向けて 2 重のヘテロ膜を形成すれば、 3×10^7 V/cm 程度までの巨視的電界を膜内に発生する可能性が考えられる。このような高電界になれば膜の障壁は相当薄くなり、キャリアのトンネル現象が予測されるが、上記のアラキシン酸と C₁₂TCNQ 2 重ヘテロ LB 膜では、電圧印加による電流が室温から液体窒素温度までほとんど変化せず、トンネルと考えられる現象も観測されている。これら諸種の特性については後日報告したい。

最後に測定で評価された値 $\mu_v = 13$ (デバイ)、 $E_i = 0.84 \times 10^7$ V/cm ($n=3$ の試料のデータを(19)式に用いて計算)、 $N = (1/800) \times 10^{24}$ (1/cm³) (C₁₂TCNQ についての値)、 $\beta = 0.5$ (30°C/min)、 $C = 0.83$ ($n=3$ として(18)式より求めた $p/8$ の値)を用い、熱刺激脱分極電流の初期立上り温度を $T = 400$ K として(7)式より電流 I を計算すると大体 10^{-11} A のオーダーの値となるが、本実験で示した熱刺激脱分極電流はこのオーダーのものである。また、 $a = \mu_v E_i / kT$ は同様に

上記の測定データを用いると約 6.6 程度となり、やはり (7) 式での仮定のように $e^+ \gg e^-$ とできる値である。

7. ま と め

LB 膜の電気特性を調べるためには膜のもつ分極を知ることが必要と考え、その測定を熱刺激電流によって研究した。この場合、通常に分極測定と異なって、LB 膜は累積によって十分分極しているので、電圧印加で分極させる必要なく、この意味で本研究の測定はいわゆる焦電流測定である。アラキン酸 LB 膜と長鎖アルキル TCNQ (C_{12} TCNQ) の LB 膜を試料としたが、いずれも成膜分子の双極子能率の方向は親水性端が正極であった。また、Z 形膜である C_{12} TCNQ 分子の能率を概略的に評価したが、その大きさは 13 デバイ程度となった。この能率の大きさは LB 膜中に 10^7 V/cm に及ぶ高電界を形成する可能性があり、膜の電気特性に大きく関与すると考えられる。我々はアラキン酸と C_{12} TCNQ の膜を累積したヘテロ LB 膜の研究途上で、膜の分極の方向とその大きさを知る必要にせまられて本研究を始めたのであるが、累積膜各

層の成膜分子がすべて同じ方向を向く C_{12} TCNQ のような Z 形の LB 膜の分極は膜の電気特性にとって特に重要であると考えられる。

(昭和 61 年 12 月 15 日受付)

文 献

- (1) 鈴木・岩本・日野・柿本・今井:「4 Å 厚ポリイミド LB 超薄膜の作製とその累積膜の特性」, 電学論 A, 106, 435 (昭 61-9)
- (2) W.L. Procarione & J.W. Kauffman: "The electrical properties of phospholipid Bilayer Langmuir films", *Chemistry and Physics of Lipids*, 12, 251 (1974)
- (3) 岩本・鈴木・日野:「エリブソメトリーによる LB 膜の評価」, 真空, 28, 9, 693 (昭 60)
鈴木・柿本・岩本・今井・日野:「長鎖アルキル TCNQ の合成その LB 膜の作製及び電気的特性」, 電気学会研究会資料 EIM-85-115, EFM-85-48 (昭 60)
- (4) S.P.S. Arya & H.P. Singh: "Conduction properties of thin Al_2O_3 films", *Thin solid films*, 91, 363 (1982)
- (5) 杉・斎藤・福井・飯島:「ラングミュア膜」, 応用物理, 52, 7, 567 (昭 58)
- (6) S. Nishikawa, Y. Tokura, T. Koda & K. Iriyama: "Optical Characterization of merocyanine Langmuir-Blodgett layers", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, 9, L701 (1986)
- (7) T. Kobayashi, E.O. Degenkolb & P.M. Rentzepis: "Lifetime measurements of 4-dimethylamino-4'-nitrostilbene fluorescence by picosecond optical amplification", *J. Appl. Phys.*, 50, 5, 3118 (1979)