

有機結晶における電荷分離状態・電荷キャリアの

過渡吸収分光による検出の試み

(産総研)○加藤隆二、矢後友暁、古部昭広

【序】有機結晶の光伝導現象、さらには電子状態を理解するために、電荷分離前駆状態（イオン対状態）さらには電荷キャリアの分光学的な検出を目指した研究をすすめている。光伝導現象においては、電荷の輸送は結晶中の電子と正孔が担っている。シリコンなどの無機半導体では、原子の強い相互作用で生じるバンド構造を考えることにより電導性を理解することができる。ところが、有機結晶は分子同士が弱い相互作用で集合化した結晶であるため、光伝導のような、バルク結晶としての物性に分子の個性が強く反映される。つまり、電荷キャリアは、結晶全体に広がるバンドモデルと分子に局在したイオン種との中間の電子状態として考える必要があるといえる。このような電子の局在性を考えることから、分子集合体の光電導現象や電気物性モデルの構築が進むと期待される。ここでは我々が最近進めている、過渡吸収分光の結果を紹介する。

光励起によって電荷キャリアが生じ、光伝導が観測される。芳香族有機結晶では、電荷キャリア生成の収率は0.01以下であり[1]、検出は難しい。特に過渡吸収分光では、同時に生成する中性励起状態の寄与が大きく、信号が埋もれてしまうことが多い。この低収率の原因は電荷分離イオン対状態の初期の再結合（ジェミネート再結合）の効率が高いためである。我々は、このような条件下での電荷分離状態の検出のため、近赤外過渡吸収分光、フェムト秒時間分解分光、マイクロ波過渡吸収分光、を実験技術として用いている。また、結晶中に効率よく電荷キャリアを生成させるために、ドナー・アクセプター二層膜についても検討を行っている。

【近赤外分光による電荷分離前駆状態の検出】

光伝導の前駆状態は、イオン対状態である。基底状態からこのイオン対状態への光遷移は吸収係数が低いという、励起状態への遷移と重なっているため検出が困難である。実験的には電場変調光吸収分光法を用いて、研究されている。過渡吸収法を用いて、励起状態からイオン対状態への光遷移を観測することができれば、その吸収は近赤外波長領域に現れることが期待される。この領域は中性励起状態による吸収が顕著でないため、検出できる可能性が高い。

図1, 2に近赤外領域における、ピレンとペリレン(型)結晶[2]の過渡吸収スペクトルをそれぞれ示す。励起パルスの幅は10nsであるため、平衡に達した励起状態から高い励起状態への光吸収が観測される。近赤外領域に顕著な吸収が観測され、溶液のエキシマーの研究[3]との比較よ

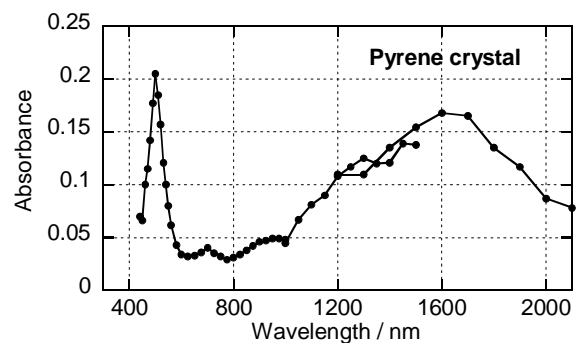


図1 ピレン結晶の過渡吸収スペクトル

り、中性励起状態からイオン対状態への光遷移であると帰属した。イオン対状態のエネルギー位置は、電荷分離のしきい(バンドギャップ)エネルギーよりも、イオン対間のクーロン相互作用によって安定化を受け、低いエネルギー位置に現れることが予想される。そこで、実験的に光伝導測定から見積もられている値との比較を行った。詳細は当日議論する。

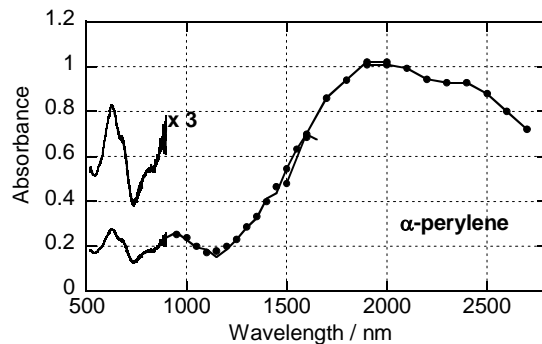


図2 ペリレン結晶の過渡吸収スペクトル

【フェムト秒過渡吸収による電荷分離状態の検出】 励起直後には多くの電荷キャリアが発生し、非常に速い時定数でジェミネート再結合を起こし、大部分の電荷キャリアは消滅する。フェムト秒パルスで瞬間的に励起した場合、その再結合過程を直接観測できる可能性がある。実際にピレン単結晶においてフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトルを測定したところ、時間初期に中性励起状態と大きく異なる過渡吸収信号が観測された。現時、電荷キャリアのジェミネート再結合が直接観測された可能性について検討している。

【マイクロ波過渡吸収分光による電荷キャリアの検出】 電荷キャリアは結晶中を動くことができるため、電気伝導性を与える。マイクロ波をプローブ光とした過渡吸収測定では、マイクロ波による AC 電場によって電荷が動き、マイクロ波を吸収する信号を得ることができる。その信号は、電荷キャリアの“生成量”と“移動度”の積に比例する。ペンタセン薄膜において測定を行ったところ、電荷生成と再結合を反映したと考えることができる信号を得た。

【二層膜試料による電荷分離状態生成】

ドナー性、アクセプター性をもつそれぞれの有機結晶を積層蒸着した試料では、光励起によって界面での電荷分離が起こり、それぞれの結晶中に電荷キャリアが残る。この構造は有機薄膜太陽電池に使われており、高い効率で電荷分離が生じることが知られている。このような試料構成を用いると、ドナー中のカチオン種(正孔)とアクセプター中のアニオン種(電子)の吸収スペクトルの計測が可能になる。ところが実際に C₆₀ フラーレンと銅フタロシアニンの積層膜について検討したところ、顕著なスペクトル変化が観測されなかった。

討論会当日は、それぞれの結果を示し、計測可能性について議論し、得られている結果から有機結晶中の電荷分離状態について考察を行う。

【参考文献】

- [1] 例えば、R. Katoh and M. Kotani, J. Chem. Phys. 94 (1991) 5954.
- [2] A. Furube, M. Murai, Y. Tamaki, S. Watanabe and R. Katoh, J. Phys. Chem A 110 (2006) 6465-6471.
- [3] R. Katoh, S. Sinha, S. Murata and M. Tachiya, J. Photochem. Photobio A 145 (2001) 23-34.