

Title	分子性結晶の電子状態および電荷輸送過程に関する研 究
Author(s)	金藤, 敬一
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/498
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

# 分子性結晶の電子状態および 電荷輸送過程に関する研究

金藤敬一



## 分子性結晶の電子状態および 電荷輸送過程に関する研究

金 藤 敬

目

次

内	容	梗	概	(3)~(6)
---	---	---	---	---------

第		1		章		緒		論	1
				. •		:	参考	文献	3
第		2		章		分子	性紀	晶における電子状態及びキャリアー輸送の一般的考察	5
§	2	•	1			緒		言	5
§	2	•	2			分子	性紀	晶の励起電子状態	6
§	2	•	3			キャ	リア	一生成、移動過程	12
§	2	•	4			ポリ	7-	(SN)xの金属的性質	14
						:	参考	文献	17
第		3		章		フタ	ロシ	アニン単結晶の螢光及び燐光	20
§	3	•	1			緒		言	20
§	3	•	2			試		料	21
			3	. 2	•	1		フタロシアニンの合成及び精製	21
			3	. 2	•	2		薄膜及び可溶形	22
			3	. 2	•	3		エピタキシャル成長	23
§	3	•	3			実験	方法		25
§	3	•	4			実験	結果	及び検討	26
			3	. 4	•	1		単結晶のルミネッセンス	26
			3	. 4	•	2		結晶形とルミネッセンス	33
. •			3	. 4		. 3		中性子線照射試料のルミネッセンス及び電気伝導	38
§	3	•	5			結		言	40
							参考	文献	41
第		4		章		白金	フタ	ロシアニン単結晶における三重項状態及びその磁場効果	44
§	4	•	1			緒		言	44
§	4	•	2			三重	項状	態のゼーマン効果	45
			4	. 2	•	1		三重項状態のゼーマン効果の理論	45
			4	. 2	•	2		実験結果及び検討	50

§	4		3		Ξį	重項励起子間相互作用とその磁場依存性	59
			4.	3	. 1	三重項励起子間相互作用	59
			4.	3	. 2	三重項励起子間相互作用の磁場依存性	64
§	4	•	4		結	言	66
						参考文献	67
第		5	章	Ì	フ	タロシアニンのレーザー光励起による光電導及び電気伝導	70
§	5	•	1		緒	言	70
§	5	•	2		$\nu$	- ザー 光励起による Zn Pc 単結晶の光電導	70
			5.	2	. 1	N2レーザー装置及び色素レーザー装置	70
			5.	2	. 2	実験結果及び検討	72
§	5	•	3		I	ピタキシャル薄膜の電気的性質	76
§	5	•	4		結	言	78
						参考文献	79
第		6	瑋	Ì	分	子性結晶 (SN) x ポリマーの電気伝導	82
§	6	•	1		緒	言	82
§.	.6	•	2		試	料	83
§	6	•	3		(S	SN) x の電気的光学的性質	86
			6.	3	. 1	(SN)*の電気伝導度及びその温度依存性	86
			6.	3	. 2	反射スペクトルの温度依存性	91
§	6	•	4		結	言	95
						参考文献	106
第		7	章	Ì	分	子性結晶の工学的応用	100
						参考文献	102
第		8	窧	t	結	論	103
		謝			辞·	]	105
		発	表	論	文	]	106
		学	会	発	表-		108

#### 内 容 梗 概

本論文は著者が大阪大学大学院に在学中及び大阪大学工学部電気工学教室に於いて 行なってきた分子性結晶の電子状態及び電荷輸送過程に関する研究の成果をまとめ たもので本文8章及び謝辞から成っている。

以下各章ごとに順を追って内容の概要を述べる。

### 第 1 章 緒 論

本章では分子性結晶の励起電子状態及び電気伝導機構の解明が物性論的に非常に重要な問題であり、電気工学においても重要な意義をもつことを述べ本論文の目的を明らかにしている。本研究では分子性結晶であるフタロシアニン、鎖状高分子の(SN)*x*をとりあげ、それらの電気伝導、光伝導及び発光等の諸現象が固体内の電子状態とどの様に関連しているかを総括的に述べ各章における主題の意義を明らにしている。

## 第 2 章 分子性結晶における電子状態及び キャリアー輸送の一般的考察

本章では従来までの分子性結晶・有機半導体に関する研究報告を総括してフタロシ アニンを中心とする分子性結晶の励起電子に起因する発光機構及びキャリアーの生成 ・移動機構、更に鎖状高分子結晶(SN)\*の金属性の由来を一般的に考察している。

## 第 3 章 フタロシアニン単結晶の蛍光及び燐光

本章ではフォトルミネッセンスを中心とした実験より各種フタロシアニンの励起電 子状態について考察を行なっている。即ち、フタロシアニン単結晶における螢光( $S_1 \rightarrow S_0$ ) は650~900 nm に、また燐光( $T_1 \rightarrow S_0$ )は0.95~1.2  $\mu$ に観測され ることが報告されているが、燐光とされている発光がまさしく三重項状態によるもの かについては確証されていなかった。銅フタロシアニンの1.1  $\mu$ 近傍の発生スペクト ルにおける温度依存性より、この発光が銅原子の不対 d電子とフタロシアニン環の $\pi$  電子との相互作用により、三重項のエネルギー状態がGoutermanらが理論的に指摘 したtripdoublet と quartet に相当する発光であることを述べている。又、 白金フタロシアニン単結晶の0.97 μ 近傍の発光について低温での微細構造及びその 温度依存性等についても言及する。更にフタロシアニンには様々な結晶形が存在する ことから、各結晶形での相違点を発光スペクトルから考察している。またある種のフ タロシアニンでは発光がエキサイマー形になることを示しその関連より可溶形、エピ タキシャル薄膜の発光スペクトルについても述べる。水素フタロシアニン単結晶にお いて中性子線照射によって形成される電子準位について螢光の消光及び電気伝導度の 変化より定性的な考察を行なっている。

## 第 4 章 白金フタロシアニン単結晶における 三重項状態及びその磁場効果

本章では三重項状態のゼーマン効果及び励起子の2分子消光の磁場効果を白金フタ ロシアニン(Pt Pc)の燐光から直接的に観測し励起三重項状態の性質を明らかに している。Pt Pcにおける0.97  $\mu$  近傍の発光は約8.5 cm<sup>-1</sup> 分裂している。この分裂 が励起三重項状態の零磁場分裂に起因するものであることを実証する為、ゼーマン効 果の実験と計算との比較検討よりその起源を明らにした。零磁場分裂定数(D $\simeq$ -7.8  $|E|\simeq 0.7$  cm<sup>-1</sup>)はアントラセンなどの芳香族化合物に較べ約2桁程大きく、又発光の寿 命も非常に短かく数  $\mu$  sec である。これは Pt Pc において中心原子が重金属であるた め、大きいスピン・軌道相互作用によるものと考えて妥当であろうと述べている。

4.2 Kにおけるルビーレーザー励起による燐光強度及び寿命の励起光強度依存性よ り1×10<sup>23</sup> photons/cm sec 以上の励起光強度では三重項励起子間相互作用に よって燐光が消光されることを見い出し、その2分子消光係数 $\gamma$ を1×10<sup>-12</sup>cm<sup>3</sup>/sec と見積った、更にこの2分子消光の磁場依存性よりrは30~50 kGで最大になるこ とを示し、これは零磁場分裂とゼーマン分裂の大きさが、ほぼ等しくなる磁場でrの 最大が現われることをアントラセンと比較して述べている。

## 第 5 章 フタロシアニンのレーザー光励起による 光電導及び電気伝導

本章ではフタロシアニン単結晶中の光キャリアーの生成・移動過程をレーザー光を 用いて、誘起電荷量の励起光強度依存性及びキャリアー走行時間法によって明らかに している。即ち励起光エネルギーが一重項励起状態より大きい場合 Zn Pc( 亜鉛フタロ $シアニン)単結晶中のキャリアーは <math>S_1$  レベルを介した一光子過程で生成され、結晶 中を約0.1cm/V・secの移動度で走行する。そして励起光強度が強くなればキャリア ーは2分子再結合を起こすことが述べられている。

フタロシアニンは結晶形の相違で光学的性質が異なることは前にも述べたが本章で は特に電気的性質について述べる。エピタキシャル薄膜、石英板上の薄膜等について の電気伝導度及び光電導の測定を行い、エピタキシャル薄膜には電気伝導に特有の性 質が現われることを示し、それを結晶の相転移の面から検討を行なっている。

## 第 6 章 分子性結晶(SN)xポリマーの電気伝導

分子性結晶において原子配置が特殊な構造をとると絶縁体及び半導体的性質とは全 く異なった金属的性質を示すものがある。

本章では (SN)x ポリマーの電気伝導度及び反射スペクトル、又それらの結晶軸方向 の依存性より (SN)x が一次元金属的であることを示し、その金属性について検討を 行なっている。即ち絶縁体に近いS,N<sub>4</sub> を銀の触媒中で昇華し、高分子化することに よって得られた (SN)x 単結晶のファイバー方向(b軸)における電気伝導度は室温 で1 $0^3$  ( $\Omega$ cm)<sup>-1</sup> の大きさであり抵抗一温度特性は金属でのいわゆるマチーセン則 に従っている。4.2 K の抵抗は室温の約数十分の一である。 3 0 K 近傍で抵抗が極 小を示し、これはKondo 効果に見られるキャリアーの磁気モーメントを持った粒子 による散乱と考え磁化率の測定より考察を行なっている。反射スペクトルをDrude の自由一電子近似で解析した場合プラズマ周波数、散乱時間はそれぞれ8.3×10<sup>15</sup> sec<sup>-1</sup> 及び1.3×10<sup>-15</sup> sec<sup>-1</sup> であり、これらの値から見積られる電気伝導度は約8 ×10<sup>3</sup> ( $\Omega$ cm)<sup>-1</sup> で4端子法より得られる結果と矛盾しないことを述べており、また有 効質量についても検討を行なっている。

## 第 7 章 分子性結晶の工学的応用

(5)

本章では前章まで述べてきた分子性結晶の特異な性質を充分活用した電子材料素子への応用について考察している。

## 第 8 章 結 論

.

分子性結晶の電子状態及び電荷輸送過程に関する第2章から第7章までの研究結果 を総括して本研究の結論を述べると共に今後の課題について言及している。 分子性結晶及び有機材料は従来物理あるいは化学における研究対象であり、電気工 学の分野では主に絶縁材料として用いられていたにすぎず、材料の複雑さと、又その 応用上の必要性から現象論的な研究の域を脱し得なかった。しかし、有機結晶には無 機半導体には見られない様々な特有な性質があり、それを無機半導体で成功した様に 電子素子の材料として応用しようとする動向が高まってきている。そのためには分子 性結晶を物性的見地から解明して現象の本質を探ることによって始めて効果的に又普 遍的な材料素子として開発できることは云うまでもない。

現在のところ分子性結晶において最もよく研究が進んでいるものは芳香族化合物の アントラセン単結晶<sup>1-4)</sup> ぐらいである。これは比較的分子構造が簡単で zone refining などによる精製が容易なためである。<sup>4)</sup> しかし、このアントラセンでさえ も分子は多数の原子から構成されているため、分子軌道法<sup>5)</sup>により現在のコンピータ ーを駆使しても理論的な面から厳密にそのすべての物性をひき出すことはできず、い まだ実験との比較による試行錯誤の段階である。また実験的な面から見ても、日新月 歩であり、ある時期に得られたデーターはほんの数ヶ月ですべて書き変えられる場合 がしばしばある。

この様に分子性結晶及び有機化合物の物性的あるいは工学的応用面からの研究は本格的に始まったばかりであるが液晶 display<sup>6)</sup> や色素レーザー<sup>7)</sup>の開発等に見られる様に着実に成果を上げており、将来最も多様な素子材料として有望視されている。

さて分子性結晶における様々な物理現象を見る場合、大きく2つの過程、即ち分子 内と分子間相互作用に分けることが出来よう。つまり分子性結晶において分子を構成 するものは主に強い共有結合であるが結晶を形成する分子間の結合は弱いVan Der Waals 力であり、前者の結合エネルギーは後者より数桁大きい。<sup>1)</sup>エネルギー的に 見て光との相互作用は主に分子内の電子状態に関与しており、光学的性質はそのまま 分子の性質が大きく反映されていると考えてよい。<sup>2)</sup>又結晶中の電気伝導及びエネル ギー輸送過程は主に分子を媒体とする分子間相互作用に依存するものである。しかし 厳密には様々な結晶形におけるルミネッセンスの相違<sup>2,8)</sup>に見られる様に上述の分類 が必らずしもあてはまらず系全体として考えなければならないことは勿論のことであ る。有機化合物あるいは分子性結晶における化学及び物理の範ちゅうは化学が主に分 子内の現象を、物理が分子間の現象を追究していたと考えられるが工学的応用の面か

-1-

ら考えると、これらを統合した物性を考える必要があり、今日新らしい分野として分 子性結晶の光物性に代表される研究体系が形成された所以であろう。

本研究の一つは分子性結晶のフタロシアニン単結晶をとり上げその電気的光学的性質を物性論的見地から解明し、現象の起源となる固体内の電子状態及びキャリアー生成機構を究明しようとするものである。フタロシアニンは生体中のクロロフィル及びヘモグロビン等と類似の分子構造をもつ極めて安定な有機化合物であり<sup>1,9)</sup> 比較的大きい単結晶として得られる。そのため生体内でのエネルギー輸送についてモデル物質としての研究対象のみならず、有機半導体としての工業的応用の面からも研究されている。<sup>10)</sup> 即ち生体内でのエネルギー輸送及び変換の高効率<sup>1,5)</sup> を考えると植物における光合成を工業的手段で手中に得るのも夢ではなくなるかも知れない。フタロシアニンにおける電気的光学的性質に関する前駆的な研究<sup>10)</sup>はある程度なされているが特に 三重項状態についての詳細は不明な点が多い。ここではフタロシアニン単結晶における三重項励起状態を更に深く究明している。

分子性結晶の示す多様な性質のうち特殊な組み合わせによって金属的性質を示すことがある。<sup>11)</sup> 例えば最近話題となっている低次元物質TTF-TCNQ<sup>11,12)</sup>KCP(K<sub>P</sub>t (CN)<sub>4</sub> Bro.38H<sub>Q</sub>)<sup>11,13)</sup> 及び (SN)<sup>14)</sup>である。これらの物質は有機化合物による高温での超伝導の可能性を秘めているとして精力的に研究がなされてきた。しかし、高温における超伝導の夢は一応破れたとは云え低次元物質の示す様々な性質は物性のみならず工学的見地からしても非常に興味ある現象で停滞していた分子物性の研究に新風を吹き込んだものと云えるだろう。

ここで取り扱う(SN)<sub>x</sub>はTCNQを中心とする電荷移動錯体及びKCPとは異なり 現在知られている金属ー絶縁体転移を起こさない唯一の低次元伝導体<sup>14)</sup>であり、0.3 Kに到って超伝導となる。<sup>15)</sup>これは非金属ポリマーによる超伝導の最初の発見であり、 これが工学的応用に結びつかないとしても分子性結晶による超伝導への可能性が開か れたと云えるだろう。(SN)xにおける国内の研究は現在理論グループ<sup>14)</sup>を除いて報 告されておらず欧米に較べ実験分野で立ち遅れていることを付記しておく。

第2章では分子性結晶における電子状態及びキャリアーの輸送過程について一般的 見地から述べ特に三重項励起状態についてはこの論文の主題となるため多少詳しく述 べた。又光電導の現象については光励起による分子内の電子遷移からキャリアー生成 及び結晶中の移動過程について述べる。

(SN)rの金属性の起源と現在提唱されているパンドモデルについてその問題を明

-2 -

らかにする。第3章では主にフタロシアニン単結晶の発光、特に燐光の温度依存性並 びに結晶形による発光スペクトルの違いを中心に述べている。

第4章ではPt Pc 単結晶における三重項状態のゼーマン効果を燐光スペクトルの磁 場依存性より明らかにし零磁場分裂定数を評価している。更に三重項状態にある高密 度励起子の励起子間相互作用について燐光の減衰波形より解析を行ない、又その磁場 依存性についても述べている。

第5章では主にフタロシアニン単結晶のレーザー光励起による光電導現象を取り扱い、結晶中のキャリアー生成及び移動機構を明らかにしている。第6章では(SN)xの合成及び電気伝導度の測定より(SN)xが金属的振舞いを示すことを述べ、反射スペクトルより自由電子の散乱時間、有効質量及びプラズマ周波数を評価しており、今後の問題点を明らかにしている。第2章から第6章までに述べたフタロシアニン及び(SN)xに関する工学的応用については第7章に、又本論文のまとめを第8章に揚げている、最後に謝辞及び研究業績を記している。

#### 参考文献

- 1) 井口洋夫、中田一郎、籏野晶弘;有機半導体〔共立出版〕(1966)75.
- R.S.Becker (神田慶也訳); けい光とりん光 (東京化学同人) (1971)
   93.
- 3) P.Avakian & R.E.Merrifield; Molecular Crystals, 5(1968)
  33.
- 4)伊東宇一;アントラセンおよびアントラセン類似化合物の光電導に関する研究 (学位論文)(1973)87.
- 5) 米沢貞次郎他;量子化学入門上〔化学同人〕(1972)40.
- 6)小林駿介;液晶(日刊工業新聞社)(1970)5,立花太郎他;液晶(共立出版)化学ライブラリー1(1976)140.
- 7) 稲場文男他;レーザーハンドブック〔朝倉書店〕(1973)159 .
- 8) 米沢貞次郎;量子化学入門下〔化学同人〕(1972)439.
- 9) F.H.Moser; Phthalocyanine Compounds (1963).

10) 吉野勝美; 有機結晶の電気的光学的性質に関する研究 〔学位論文〕(1971)

11)請井一利;物性 15(1974)134.

- 12) L.B.Coleman, M.J.Cohen, D.J.Sandman, F.G.Yamagishi,
  A.F.Garito & A.J.Heeger; Solid State Commun. 12(1973)
  1125.
- 13) M.J.Minot & J.H.Perlstein; Phys. Rev. Letts. 15(1971) 371.
- 14)上村洗;日本物理学会誌 31(1976)272、応用物理 45(1976)
  616、固体物理 11(1976)237.
- 15) R.L.Greene, G.B.Street & L.J.Suter; Phys. Rev. Letts. 34(1975)577.

.

· .

# 第 2 章 分子性結晶における電子状態 及びキャリアー輸送の一般的 考察。

#### §2.1 緒 言

原子あるいは分子が単位となって規則正しく並んだものが結晶であり、分子が単位 となったものが分子性結晶である。従って分子性結晶のカテゴリーにはアントラセン 等の有機化合物は勿論のことH<sup>2</sup>, N<sup>2</sup> などによって構成される低温での無機結晶も入 る。しかしここでは一般に用いられているいわゆる室温で固相を示す結晶について取 り扱う。分子性結晶がいわゆるGe, Si 等の無機結晶と大きく異なる点は結晶中に おける隣り合う格子間の相互作用が大きいか小さいかであり、分子性結晶のそれは無 機のものに較べはるかに小さい。それは価電子をもつ原子の結合は一般に強いもので あるが、この結合力が分子を単位とした原子団で閉じている場合には結晶全体がこの 力で結合している無機半導体に較べ、隣り合う格子間力は非常に小さくなる。分子性 結晶が一つの固体として存在しているのは分子のもつVan Der Waals力によるも のである。

従って分子性結晶の色々な性質は主に分子自体の個々の性質が強く反映されており 分子間の相互作用が結晶全体としての性質を示す。<sup>1)</sup>

それではここで主に取り扱う分子性結晶の光学的性質や電気的性質は分子性結晶の 何を反映するのであろうか?

厳密には分けられないがほぼ分子性結晶における光学的性質は主に分子内での電子 遷移を反映するものであり、電荷の輸送的性質は分子間の電子遷移を反映するものと 考えられよう。

さて分子性結晶に限らず物性を知るには、物質に何らかの方法で摂動を加えその過渡的あるいは定常的振舞いを観察する訳であるが、今日多種多様の方法が用いられている。物質Mを入力 1,出力Oの変換素子と考えた場合、O=M・1と表わすことができる。例えば 1,Oに光を用いればフォトルミネッセンスあるいはラマン散乱等のいわゆるスペクトル解析であり1に電流Oを光とすればエレクトロルミネッセンスなどである。

この様に入出力の種類を変えることによって始めて固体内の物性を様々な角度から

-5-

統一的に解明することが出来、またそれらの知見が工学的応用への普遍的な基礎となろう。

§2.2 分子性結晶の励起電子状態

分子性結晶の電子状態を知るには、まず個々の分子について正確な電子状態を知り、 次いで結晶全体に拡張してゆく必要がある。しかし現在の段階では、最も簡単な水素 分子を例にとっても量子力学でその電子状態を完全に解くことはできず多くの近似を 入れて計算されている<sup>2)</sup> ましてや多くの原子を含む複雑な分子においては尚更困難 である。とは云っても非常に大まかな近似計算をしても分子の性質はある程度まで説 明できる。それは分子のもつ対称性<sup>2)</sup>や簡単な分子で成功した方法で類推できるため である。更に結晶体として電子状態を求める場合、分子間の相互作用は個々の分子に 比較的小さい摂動として加えることができる。従ってここでは主に分子自体の電子状 態について概念的な記述にとどめておく。

分子の電子状態を取り扱う量子力学的方法には原子軌道法(Valence Bond Method) と分子軌道法(Molecular Orbital) との2つに大別することが できる。<sup>2)</sup>前者のV.B法はHeitler Londonが水素分子に用いた方法で、この方 法の特色は分子を構成する原子の電子構造は原子が単独に存在するときの電子状態と あまり違わないと考えて取り扱うものである。後者のM.O 法は分子全体に広がる軌 道を各電子に割り当てると云う考えに基づいており、複雑な分子の取扱いがV.B 法 より容易である。<sup>2)</sup>分子軌道法には単純なLCAO.MO法(Linear Combination of Atomic Orbital)からLCAO.MO.SCF法(Self Consistent Field)と呼ばれる近似を進めたいろいろな方法がある。

分子性結晶の電子状態のうちこの論文で主に取り扱うπ電子系の励起一重項と三重 項状態がどの様な起源及び性質をもつ電子状態であるか単純なLCAO.MO 法を用い て概念的にみてみよう。

まずN個の原子からなる分子を考え、それぞれの原子から分子結合に寄与している i番目の電子の波動関数をXi (i=1, ••••••, N) とする。これらを一次結合し て分子の波動関数

$$\phi = \sum_{i=1}^{N} Ci \chi i \qquad (2.1)$$

を得る。

系のハミルトニアンΗ, エネルギーをεとすれば電子の波動方程式は

$$\mathbf{H}\phi = \varepsilon\phi \qquad (2,2)$$

となる。但し日は核間反発を無視して

$$\mathbf{H} = \sum_{i} \left\{ -\frac{\Delta i}{2m} - \sum_{i} \left( \frac{e^{2}}{\gamma_{1i}} \right) + \sum_{k} \frac{e^{2}}{\gamma_{ik}} \right\}$$
(2.3)

の形で表わされる。第1項は電子の運動エネルギー、第2項は1番目の核から i 番目 の電子に及ぼす引力、第3項は電子間の反発による斥力のポテンシャルである。

出来るだけ低いエネルギーを与える波動関数を求めるには $C_i$ を変数とする変分法 を用いて(2.2)式の固有値。を最小にすればよい。(2.2)式より $\varepsilon$ は

$$\varepsilon = \int \phi^* H \phi d\tau / \int \phi^* \phi d\tau$$

$$= \sum_{\substack{i,k \\ i+k}} (C_i^2 h_{ii} + 2C_i C_k h_{ik}) / \sum_{\substack{i,k \\ i+k}} (C_i^2 + 2C_i C_k S_{ik})$$

$$(2.4)$$

$$(E \cup h_{ii} = \int \chi_i^* H \chi_i d\tau$$

$$h_{ik} = \int \chi_i^* H \chi_k d\tau$$

$$(2.5)$$

$$S_{ik} = \int \chi_i^* \chi_k d\tau$$

であり $h_{ii}$ ,  $h_{ik}$  及び $S_{ik}$  はそれぞれクーロン積分、共鳴積分及び重なり積分 と呼ばれている。従って  $\epsilon$  を最小にするには $C_i$  で微分して

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial C_{i}} = 0 \qquad (2.6)$$

の連立方程式より得られる。(2.6)式よりCiの係数から得られる永年方程式は

となる。

これはN次の電子エネルギーを与える方程式である。

$$-7-$$

 $\sum_{i}^{2} c_{i}^{2} = 1$ の規格化条件を考慮すれば分子の波動関数  $\phi$  を得ることができるが、それ自体莫大な計算でありしかも $h_{ii}$ ,  $h_{ik}$ 及び $S_{ik}$ すら正確に定められない。 実際には経験的にそれらの値を仮定したり、離れた電子間の相互作用を無視したいろいろな近似法で計算される。

例えば Hükel 法では $h_{ii} = \alpha$ ,  $h_{ik} = \beta$  ( $i = k \pm 1$ ; となり合う原子)  $h_{ik} = 0$  ( $i > | k \pm 1 |$ ; となり合う原子以外)、さらに $S_{ik} = 0$ と大胆な近似をする。それでもある程度うまく電子状態が説明できる。

さてN個の原子から成る分子では (2.7)式よりN個の電子状態 が存在する。1つの電子準位にス ピンを考慮して2つの電子を入れ 低い準位からN個の電子を埋めて ゆくと模式的にFig.2.1に示 す様な電子配置が得られる。基底 状態ではNが偶数のときFig.

 2.1(a)の様にちょうど半分ま
 で電子がつまる。下半分が結合軌
 道(bonding orbital)、上
 半分が反結合軌道(antibonding orbital)と呼ばれてお



Fig. 2.1 N個の原子からなる分子の電子準位(a) N; 奇数(b);偶数

り、Fig. 2 .1(b)のNが奇数の場合、中央の準位は非結合軌道(nonbonding orbital)となる。分子の対称性や異節原子、置換基などにより準位が縮退したり 分裂して実際の場合は更に複雑となる。<sup>2)</sup>また分子を構成する原子の数、種類等によ り準位間隔は変わり、一般に数が多くなる程間隔は狭くなる。

さて外部から電磁波などのエネルギーが分子に与えられると、そのエネルギーに相 当するエネルギー準位間で電子が遷移する場合がある。例えば芳香族化合物等におい ては結合軌道の上端 Fig.2.1(a)の yaと反結合軌道の ybとの間のエネルギー差が ほぼ赤外から紫外領域の光エネルギーに相当する。

この論文の分子と光との相互作用は主にψαとψb間の遷移を問題にするため深い準位や 高い準位についてはここでは述べない。従って分子軌道%なびψが関与する電子状態 について考える。

- 8 -

基底状態で ½ 軌道にあった 2 つの電子 1,2 のうち 1 コが 少かに遷移した状態が最 底励起状態と呼ばれ、スピンを考慮して次の 4 つの電子状態が得られる

$${}^{1}\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_{a}(1) \psi_{b}(2) + \psi_{a}(2) \psi_{b}(1) \right\} \frac{\alpha(1) \beta(2) - \beta(1)\alpha(2)}{\sqrt{2}}$$

(2.8)

$${}^{3}\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \psi_{a}(1)\psi_{b}(2) - \psi_{a}(2)\psi_{b}(1) \right\} \times \begin{cases} \alpha(1) & \alpha(2) \\ \beta(1) & \beta(2) \\ \frac{\alpha(1) & \beta(2) + \beta(1) & \alpha(2)}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

<sup>1</sup> $\psi$ は全スピンS=Oで多重度2S+1=1の一重項状態(Singlet State) であり<sup>3</sup> $\psi$ はS=1で多重度3の三重項状態(Triplet State)と呼ばれている。 一重項及び三重項状態のエネルギーは、この系のハミルトニアンをH として スピン 部分を省略した波動関数を用いて、<sup>3</sup>)

$${}^{1}E = \iint {}^{1}\psi \ \mathbf{H}^{1}\psi d\tau_{1} \ d\tau_{2}$$

$${}^{3}E = \iint {}^{3}\psi \mathbf{H}^{3}\psi d\tau_{1} \ d\tau_{2}$$
(2.9)

と表わされる 但し **H** =  $\mathbf{H}_{a}$  +  $\mathbf{H}_{b}$  +  $g_{12}$  で第1項及び第2項はそれぞれの軌道電 子に対するハミルトニアンであり、第3項は2個の電子間相互作用によるポテンシャ ルである。従って一重項及び三重項のエネルギーは

$$^{1}E = E_{a} + E_{b} + C + J$$

 ${}^{3}E = E_{a} + E_{b} + C - I$  (2.10)

但し
$$E_{a} = \langle \psi_{a} | \mathbf{H}_{a} | \psi_{a} \rangle, E_{b} = \langle \psi_{b} | \mathbf{H}_{b} | \psi_{b} \rangle$$
で  
 $\neg - \Box \rightarrow$ 積分  $C = \langle \psi_{a} (1)\psi_{b} (2) | g_{12} | \psi_{a} (1)\psi_{b} (2) \rangle$   
交換積分  $J = \langle \psi_{a} (1)\psi_{b} (2) | g_{12} | \psi_{a} (2)\psi_{b} (1) \rangle$   
(2.11)

となる。<sup>3)</sup> 多くの場合 J > 0 であるため<sup>3)</sup> 三重項状態は一重項状態より 2 J だけエネ

ルギーは低い。Fig. 2.2の様になる。



重項及び三重項状態を模式的に書くとFig.2.3の様になる。



 (a) 一重項(s), 2S+1=1.スピンの相対配置 が反平行
 (b) 三重項(T), 2S+1=3.スピンが平行配置

分子がこの様に一重項及び三重項状態に励起された状態はあたかも粒子の様に振舞 うため一重項励起子(Singlet exciton)及び三重項励起子(Triplet exciton)と呼ばれている。

これらの一重項、三重項準位は分子内振動や結晶場等の原因によって分裂しており 複雑なエネルギー準位を形成するが、<sup>1-2)</sup> ほぼ上述の概念で考えることが出来る。 一般に一重項状態から基底状態への輻射遷移(luminescence)を螢光(fluorescence); 三重項状態からのそれを燐光(phosphorescence)と呼び区別さ れている。<sup>1)</sup> 一重項(S)三重項(T)間の遷移は元来スピン直交性のため禁制であるが 重原子や常磁性原子の導入によって、スピンー軌道相互作用が増加し、S-T遷移が 可能となる。<sup>1)</sup> 従ってもともと許容遷移である螢光( $S_1 \rightarrow S_0$ )の強度は強く寿命は 短かい(数nsec以下)が燐光( $T_1 \rightarrow S_0$ )は弱く寿命も長い(数n sec以上)。

-10 -

Table 2.1 にベンゼン、ナフタレン、アントラセン及び亜鉛フタロシアニン (Zn Pc)の螢光及び燐光の

発光バンドを示す。<sup>2)</sup> ペンゼンからアントラセン更 にフタロシアニンとなるにつ れて発光波長は長波長側に移 動してゆく。これは先に述べ た様に原子数の増加と共に電 子準位間のエネルギー差が減 少するためであり定性的に理 解できる。



Fig. 2.4 (C)に示す分子構造を持つZn Pcにおいては(a)、(b)で示すナフタ レン及びアントラセンに較べ著しくバンド巾が狭くなり、螢光帯は可視域になり燐光 は近赤外となる。勿論螢光のバンド巾が減少する原因には単に原子数が増すだけでな く化学の立場から云われている着色基や助色団の付加<sup>2)</sup>などがある。フタロシアニン においては中心原子を各種の金属(Cu, Ni, Co, Pt, Pb等)に容易に置換すること ができ、<sup>4)</sup> またその光学的性質は中心金属原子の種類により大きく異なる。<sup>5)</sup> 例えば 重原子及び常磁性金属(Pt, Cu等)が入ると螢光は消光(quench)され、燐光の みが観測される様になる。<sup>5-7)</sup> これはこれらの金属によって増加したスピンー軌道相 互作用によってS-T遷移が許容となった為と解釈されている。<sup>5)</sup> 各種フタロシアニ ン単結晶の螢光及び燐光については第3章及び第4章に詳しく述べる。

emission molecule	fluorescence	phosphorescence
Benzen	250~310	340
Naphthalene	310~350	. 470
Anthracene	370~380	680
Zn-Phthalocyanine	750~950	1120

Table2.1 有機	と合物の蛍光及び燐光帯
-------------	-------------

(unit; nm)

§2.3 キャリアー生成、移動過程

分子性結晶においては元来自由なキャリアーはなく伝導帯と価電子帯間のエネルギ ーギャップは無機半導体に比べ大きく、半導体と云うよりむしろ絶縁体に近い。しか しアントラセンで代表される様にその電気伝導度は非常に小さいながらも電気的性質 が半導体的であるため<sup>8)</sup> 有機化合物の結晶を有機半導体と称している。

さて分子性結晶における電気伝導現象は次の3つのプロセスつまりキャリアーの生成、移動、消滅過程に大別することができよう。光電導を例にとるとそれらのプロセ スに関与する媒質として光励起によるキャリアー生成が結晶中のミクロな分子内にま た移動消滅過程はマクロに結晶全体が関与していると考えることができる。

キャリアー生成には結晶中を自由に移動できる電子あるいは正孔を電界により注入 するか光あるいに熱的に励起する必要がある。ここでは主に光励起について考える。

光によるキャリアー生成には光と分子と何らかの相互作用をする必要があり、分子 内の電子エネルギー準位差に相当する波長の光のみが、主にキャリアー生成に寄与す る。

分子内の電子準位は § 2 . 2 に述べた一重項及び三重項準位があり、これらの準位 と光との相互作用は光の吸収として観測され分子は励起状態となる。

励起子は中性であるため電気伝導には寄与しないが結晶中を広い範囲にわたって移動し結晶の表面や格子欠陥等を介して自由キャリアーとなる。<sup>8,9)</sup> また熱的に励起されたり、<sup>9,10)</sup> 励起子どうしの衝突によって自由キャリアーが生成されることもある。<sup>11,12,13)</sup>

Fig.2.5に光キャリアーの生成機構の代表的な例を模式的に示した。



#### Fig. 2.5 キャリアーの生成機構を示す模式図

- (a) 高い励起準位からエネルギーを失いながら伝 導帯 (CB) へ落ちるかあるいは S 1状態へ落ち (b), (c), (d)の過程を経る。
  - (b) 励起子が結晶中を移動し、表面あるいは格子 欠陥などを介してキャリアーが生成される。
  - (c) 熱的にキャリアーが生成される。
  - (d) 励起子間の衝突によってキャリアーが生成される、あるいは衝突によって(a)の状態へ励起されれるた後キャリアーが生成される。

吸収スペクトルと光電導スペクトルがよく対応していることから定性的には殆んどの場合 Fig. 2.5 に示す様に励起子を介してキャリアーが生成されていると考えられている。<sup>14)</sup> 自由キャリアーは結晶に印加された電界によって移動し、外部回路に電流として観測される。Fig. 2.6 に光電導の測定回路とその過渡的電流形をFig. 2.7に示す。



<sup>?</sup>ig.2.7 過渡的光電導電流波形(a)励起光パルス(b)過渡電流、 トラップがない場合、実線のようにtransit time が識別できるがトラップがあると破線のように波 形はなめらかになる。

吸収係数の小さい波長の光を試料に照射するとキャリアーは結晶全体にほぼ一様に 低密度で生成され光電流も小さく測定は難しい。しかし吸収係数の大きい波長の光の 場合、キャリアーは照射表面のごとく浅いところに高密度に生成され、キャリアーの シートは電界によってドリフトしてゆき光電流は比較的大きく観測される。この場合、 結晶の表面状態がキャリアー生成に大きく影響を及ぼすことを注意する必要がある。 結晶中にトラップがない理想的な試料の場合、その過渡的電流波形はFig.2.7の 実線の様にキャリアーの対向電極へ到達する時間(transit time)がはっきりと 識別できるが、実際の試料では不純物や格子欠陥が捕獲中心(trapping center) となり、波形は破線の様になだらかな曲線になる。ドリフト移動度 $\mu$ は試料の厚さ d 印加電圧V. transit time を Tとして

 $\mu = d^{2}/V \cdot T \quad (c \hbar/V \cdot sec) \qquad (2.12)$ 

から求める。移動度 $\mu$ はその絶対値の大きさ( $\mu \ge 1 c n / V \cdot s e c$ )によって適用限界 があるが、バンド理論において、 $m^*$ を有効質量、電荷量 e、散乱時間<sup> $\tau_s$ </sup> として

$$\mu = e\tau_s / m^* \tag{2.13}$$

-13 -

で与えられるもので結晶中での自由キャリアーの振舞いを知る上で非常に重要な物理 量である。即ち分子性結晶にバンド理論が適用できるかどうか、適用できる場合何ら かの方法で $m^*$ を知れば $m^*=1/\partial \mathfrak{B}(k)\partial k^2$ の関係から結晶中の伝導帯E(k)に関す る情報を知ることができる。

実験的に $m^*$ を求めることは非常に困難ではあるが、最近アントラセン単結晶で光キ \*リアーのサイクロトロン共鳴の実験を行い $m^* \simeq 11m_e$  ( $m_e$ は自由電子の質量) と云う値が報告<sup>15)</sup>されており、また、 $\tau_s$  も評価されている。この様な実験はアントラ センを比較的高純度にすることができるためであって、今日他の有機化合物において は不純物の存在がまず第1の難関となっており $m^*$ , $\tau_s$  の実験による分離は今後の重 要な課題であろう。有効質量が自由電子の約11倍になることはアントラセン単結晶 において伝導電子のバンド巾は非常に狭いと云うよりむしろバンドの概念は適用され ない様である。例え分子性結晶にバンド理論をあてはめたとしても、移動度などの実 験結果から予想されるバンド巾は0.01~0.1 eV と非常に狭く、バンド理論の適用 は難しい。そこでキャリアーの移動はむしろ分子を*siteと*するホッピング伝導<sup>14)</sup>に よるものであろうと考えられているが現在この判定が議論の焦点となっている。

この様に分子性結晶におけるキャリアーの輸送過程がいろいろ議論されているが、 まだ本質的な問題点として試料の純度に大きな課題が残されている様である。

#### §2.4 (SN)<sub>r</sub> ポリマーの金属的性質

(SN) xの金属性について述べる前に現在知られている一次元金属的化合物、

 TCNQ を陰イオンとする各種の 電荷移動錯体<sup>16-17)</sup> (2) K<sub>2</sub>Pt (CN) 。
 Br<sub>0-3</sub> 3H<sub>2</sub>O Krogmann 塩と呼ばれ 略して KCP (Br)<sup>17-19)</sup> について少 し触れておこう。

Fig.2.8(a),(b)はそれぞれ TTF.TCNQ 及び KCP(Br)の結 晶構造を示す。



Fig. 2.8(a) Tetrathiofulvalinium (TTF) - Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)の分子構造 (b)K<sub>2</sub> Pt (CN) <sub>4</sub> Br<sub>0.8</sub> 3 H<sub>2</sub>O (KCP)の分子構造 これらの金属性を示す理由を簡単に述べると(1)の場合、TTFより電子が1個TCNQ に移動して(TTF)<sup>+</sup>(TCNQ)<sup>-</sup>となりしかも(TCNQ)<sup>-</sup>イオンが b軸方向に 一次元の鎖を形成して b 軸方向の一次元伝導に寄与する。<sup>20)</sup> 一方(2) KCP(Br)では Pt は Fig. 2 . 8 (b) に示す様にPt の 5 d 軌道がまわりの 4 つの CNと積み重ねら れた隣りの Pt との間に混成軌道を形成して c 軸方向に伸びる 5 d z<sup>2</sup> が一次元の鎖を 形成する。このままではバンドは全部満され自由電子は存在しないが電気陰性度の高 い Br あるいは を 0.3 0 の割合で添加すると満されたバンドの電子がハライドに吸 収され自金の 5 d z<sup>2</sup> 軌道の一次元鎖は電気伝導に寄与する様になる。<sup>19,20)</sup>

軌道の伸びている方向の電気伝導度は室温でTTF・TCNQの場合10<sup>3</sup> $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup> 程度、KCP(Br)では約 $3\times10^{2}\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup>と金属に近い値を示す。<sup>20)</sup> 更に一次元錯方向とそれに垂直方向との電気伝導度の比 $\sigma_{\mu}/\sigma_{\perp}$ は大きく、TTF. TCNQ では室温で  $10^{2}\sim10^{3}$ ,KCP(Br)では $10^{5}$ に及ぶ、TTF.TCNQの $\sigma_{\mu}$ は温度低下と共に急激に大きくなり約 56 Kで最大値を示し( $\sigma_{56}$  / $\sigma_{ROOM}$  ~20 ~500 に及ぶ)それより低温では急速に小さくなって絶縁体的な性質を示す。<sup>16)</sup> この56 K近傍が金属-絶縁体転移<sup>21,22)</sup>又はパイエルス転移(Peierls transition)と呼ばれ一次元金属に特有の相転移である。KCP(Br)においてもこの Peierls transition が起り一次元金属の特徴を示す。

しかし(SN)x においては0.3 Kで超電導状態に致るまで Peierls transitionを起さず<sup>23-25)</sup>他の一次元金属と非常に性質を異にする(SN)xが Peierls transitionを示さない理由について、関心が寄せられ様々な仮設をたてた理論が 提唱されているが決定的な証拠はあげられていない。現在報告されている(SN)x のパンド構造について代表的な例を2つ上げ簡単にその特徴を述べてみよう。

分子軌道法を用いて Fig.2.9 に示す (SN) x の結晶構造<sup>26)</sup>からバンドを計算 する場合 S 原子の 3 s 3 p 軌道とN 原子の 2 s 2 p 軌道を採る。単位胞中に 4 コの

SN 分子が含まれるから結局16 次元の永年方程式 |Hij --ESij|=0 を解いて一次元のエネルギーバン ドを求める。バンドパラメーター のうちS 原子の3 s とN原子の2 p 状態及びS 原子の3 p とN原子 2 s 状態間の行列要素 H3s.2p及



-15-

びH3**2.**2sに異なった値を採用することによってバンド構造は異なり大きく分けて2つのモデルが提唱されている。

1つはこのs - p混合を支配するバンドパラメーターを小さくしたs - P混合の弱 い場合でKamimura<sup>(3)</sup>およびRajan - Falicov<sup>(3)</sup>らの提唱する overlapping タイプ即ち三次元まで拡張して準一次元タイプと呼ばれるもので一次元に対してFig. 2.10に示すバンド構造が得られる。 overlappingタイプの特徴はフェルミ 準位が 2 つの伝導帯を横切ることである。

この伝導帯は共に p 軌道的性格を、もつが下の伝導体は p 軌道の方向がほ ぼ鎖に垂直で他の鎖方向を向いている( $\pi$  軌道的)のに対し、上の伝導帯で は p 軌道の方向が SN ポンドの方向に向いていて $\sigma$  軌道的である。<sup>20)</sup>

他の一つはs - p混合の強い場合であり  $Parry - Thomas^{30}$ および  $Friesen^{31}$  らの提唱するタイプであり三次元的には半金属タイプと呼ばれるものである。



Fig.2.11にこのタイプの一次元バンド構造を示す。 *s* ー *p* 混合のバンドパラメ ーターを大きくしたため上の伝導体がエネルギーの高い方に押し上げられて 2 つの伝 導帯の重なりが解けて伝導帯は一つになりフェルミ準位は 2 点でバンドを横切る。

以上2つのタイプの一次元におけるバンド構造を示したが2つのバンド構造とも PeierIs変形を起こす歪に対して安定ではなく一次元バンドのままでは(SN)x が極低温まで金属状態を保つことは説明できない。20)しかし SN 鎖間の距離はVan der Waalsの原子間距離よりやや短く弱いながらも鎖間相互作用が働き一次元バ ンドに特有な PeierIs 不安定性を抑止する効果をもっているのである。  $(SN)_x$ を三次元的な立場からバンド構造を計算した第1の over lapping band タイプについてはフェルミ面がFig. 2.12に示す様に異方性の強い一次元 <sup>32)</sup> 金属であることが判る。



(b)フェルミ準位近傍のエネルギーバンド

(SN)x について観測された一次元的振舞いは第1のoverlapping タイプの場 合容易に説明できる様であるが、第2の半金属タイプの場合一次元的振舞いを説明す るには電子または正孔のフェルミ面が極めて大きい異方性をもつ必要があり、この点 に関する詳細な検討はまだ行なわれていない様である。どちらのバンド構造が正しい かについては§1にも述べた様にまだ実験的な確証は得られておらず判定を下すには 自由電子の振舞いに関する詳細な実験が必要であろう。

#### 参考文献

- 1) R.S. Becker (神田慶也訳);けい光とりん光 (東京化学同人) (1971).
- 2) 米沢貞次郎他;量子化学入門(上)(下)[化学同人](1972).
- 3) N.M. Atherton; Electron Spin Resonance, [Halston Press] (1974)150.
- 4) F.H. Mosser; Phthalocyanine Compounds (1963).
- 5) K. Yoshino, M. Hikida, K. Tatsuno, K. Kaneto & Y. Inuishi; J. Phys Soc. Japan. 34(1973)441.

- 6) K. Kaneto, K. Yoshino & Y. Inuishi; J. Phys. Soc. Japan, 35(1973)621.
- 7) K. Kaneto, Y. Ido, K. Yoshino & Y. Inuishi; J. Phys. Soc. Japan, 38(1975)1042.
- 8) 伊東宇一;アントラセンおよびアントラセン類似化合物の光電導に関する研究 (学位論文)(1973).
- 9) R.R. Chance & C.L. Braun; J. Chem. Phys. 59(1973) 2269.
- 10) I. Nakada & Y. Ishihara; J. Phys. Soc. Japan, 19 (1964)695.
- 11) S. Singh, W.J. Jones, W. Siebrand & B.P. Stoicheff,
  W.G. Schneider; J. Chem. Phys. 42(1965)330.
- 12) M.V. Kurik & Y.I. Vertsimakha; Soviet Phys. Semiconductor, 5(1972)1721.
- 13) K. Yoshino, K. Kaneto & Y. Inuishi; Energy and Charge Transfer; Edited by K. Masuda, M. Silver [Plenum Press] (1974)37.
- 14) 井口洋夫、中田一郎、籏野昌弘;有機半導体〔共立出版〕(1966)100.
- 15) D.M. Burland; 7th Molecular Crystal Simposium (1975 Nikko) 121.
- 16) J.P. Ferrais & T.F. Finnegen; Solid State Commun., 18 (1976)1169.
- 17) 請井一利;物性 (1974)134.
- 18) H.P. Geserich, H.D. Hansen, K. Krogmann & P. Stampel; Phys. Stat. Sol. 9(1972)187.
- 19) M.J. Minot & J.H. Perlstein; Phys. Rev. Letts. 26 (1971)371.
- 20) 上村洸;応用物理 45(1976)616.
- 21) 福山秀敏;日本物理学会誌 31(1976)614.
- 22) J.P. Rought, S.K. Khanna R. Comes, A.F. Garito & A.J. Heeger; Phys. Rev. Letts. 37(1976)437.

- 23) R.L. Greene, G.B. Street & L.J. Suter; Phys. Rev. Letts. 34(1975)577.
- 24) W.D. Gill, R.L. Greene, G.B. Street & W.A. Little; Phys. Rev. Letts. 35(1975)1732.
- 25) R.A. Scranton, J.B. Mooney, J.O. McCaldin, T.C. McGill & C.A. Mead, Appl. Phys. Letts. 29(1976)47.
- 26) C.M. Mikulski, P.J. Ruso, M.S. Saran, A.G. MacDiarmid, A.F. Garito & A.J. Heeger; J. Am. Chem. Soc. 97(1975) 6358.
- 27) M. Boudelle; Cryst. Struct. Commun. 4(1975)9.
- 28) H. Kamimura, A.J. Grant, F. Levy, A.D. Yoffe & G.D. Pitt; Solid. Stat. Commun: 17(1975)49.
- 29) V.T. Rajan & L.M. Falicov; Phys. Rev. B. 12(1975) 1240.
- 30) D.M. Parry & J.M. Thomas; J. Phys. C. Solid State Phys. 8(1975)145.
- 31) W.I. Friesen, A.J. Berlinsky, B. Bergesson, L. Weiler & T.M. Rice; J. Phys. C, Solid. State Phys. 8(1975) 3549.
- 32) H. Kamimura, A.M. Glazer, A.J. Grant, Y. Natsume, M. Schreiber & A.D. Yoffe; J. Phys. C, Solid State Phys. 9(1976)291.

;

and the second second

، بالمريحة الم

-19 -

## 第 3 章 フタロシアニン単結晶の螢光 及び燐光

#### §3.1 緒 言

フタロシアニンが有機半導体として多くの研究者によって関心が持たれているのは それが芳香族化合物のアントラセンなど異なり葉緑素中に含まれているクロロフィル 等の生体物質と密接に関連しているためであることは既に§1で述べてきた。

フタロシアニンは青緑色を呈しており化学的に安定な染料として多く用いられてお り、青く見えることは赤を強く吸収しているためである。この吸収はフタロシアニン 中のπ電子系の電子励起状態に起因している。さて§2.2で述べた電子励起状態が フタロシアニンの場合どの様になっているのであろうか? これは光合成における初 期段階である葉緑素中のクロロフィルが太陽光を吸収した後、つづいて起るエネルギ 一輸送及び変換のプロセスを解明する上で重要な意義を持っている。

**Table 3.1** に主なフタロシアニンの溶液<sup>1,2)</sup>及び単結晶<sup>3-6)</sup>の発光パンドを示す。

螢光及び燐光バンドは各フタロシアニンともほぼ同じレベルにあり、螢光は14,000~15,000 cm<sup>-1</sup>(650~720 nm,あるいは eV で表わし1.7~1.9 eV)に燐光は9,100~10,600 cm<sup>-1</sup>(950~1100 nm, 1.1~1.4 eV) にある。水素フタロシアニン(H\_Pc) に於いては燐光は観測されず強い螢光のみであるが中心原子がZn, Cu, Pt等の重金属及び常磁性金属になると螢光と燐光、あるいは燐光のみが観

測される様になる。<sup>3)</sup>これは金属イオンに よって一重項と三重項波動関数を混合する スピンー軌道相互作用が増加したためであ ることは§2.2で述べた。螢光は一般に 広い温度領域でブロードな発光を示し、分 子の振動構造をもつスペクトルとして観測 され、また発光寿命は非常に短かく数*nsec* 以下であるが燐光は低温において微細構造 をもつ鋭い線スペクトルとして観測され寿 命も比較的長く数 $\mu sec$ 以上である<sup>3,5,6)</sup>

燐光の微細構造の一つに零磁場分裂と呼

#### Table3.1 各種フタロシアニン溶液及び単結 晶における蛍光 と燐光帯

Рс	fluo: crystal	rescence solution	phospho crystal	rescence solution
<sup>H</sup> 2	780	699	-	-
Mg	?	*683	?	*1,100
Cu	-	-	1,120	1,064
Zn	750	687	1,150	*1,092
Pd	800	*664	990	*991
Cd	?	*692	?	*1,087
Pt	-	-	971	*946

\* E.R. Menzel et al<sup>7</sup>) (unit; nm)

ばれる三重項準位が内部磁場(磁気双極子)や金属イオンによる不対d電子、更には結晶場によって縮退が解けたものがある。<sup>7-8)</sup> この微細構造については電子スピン共鳴(ESR)<sup>9,10)</sup> やスピンー格子緩和の測定<sup>11)</sup>などによって研究されている。

さて1µ近傍に見られる発光が三重項準位からの輻射遷移によるものとされている<sup>3-6)</sup> がその詳細はよく判っていない。

本章ではこの点を明らかにするため、燐光スペクトルの温度依存性特に液体ヘリウム温度以下での詳細な実験及び検討を行なう。

蒸着薄膜の発光スペクトルは溶液(monomer) 汲び単結晶(β相)とは異なり蒸 着時の基板温度や熱処理によってアモルファス状態、α相、β相を形成する。<sup>12)</sup>この 様な結晶形による発光スペクトルの相違点についてもフタロシアニンの二量体(dimer) 形成を考慮に入れて考察する。

又、単結晶中に中性線を照射することによって故意に格子欠陥を導入し、発光及び電気伝導の中性子線照射効果についても論じる。

§3.2 試 料

3.2.1 フタロシアニンの合成及び精製

フタロシアニンは金属の粉末、酸化物あるいは塩化物とフタロニトリルを混合し、 空気中もしくは真空中で熱することによって合成する。 $^{13,14)}$  ここでは白金フタロシア ニン(Pt Pc)の合成について述べる。 $^{14)}$  1 gの塩化白金と10 g のフタロニトリル

をよく混合しFig.3.1に示す反応装置

に入れる。反応過程は

Pt Cl<sub>2</sub>+4C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>→Pt Pc+2HCl であり、約280°C で熱すると塩化水素を 放出しながら淡い褐色から黄縁色を経て約 5~6時間で暗青色に変わる。

最終的には濃い赤味を呈した紫色になる。 室温に戻してよくエチルアルコールで洗浄 した後、ソックスレーで抽出する。この段 階ではまだ未反応の塩化白金やフタロニト リルを含んでいるためFig.3.2に示す 帯域昇華炉で数回昇華精製を行い発光スペ



Fig. 3.1 PtPcの合成装置

クトルが殆んど精製回数によって変化しなくなるまで行う。

炉はA.B.C の部分に分かれており温度分布はFig.3.2の上部に示す様に調整する。Aの部分に合成した試料を石英製のボートを入れ、キャリァーガスとして高 純度の N<sub>2</sub> ガスを約200~300 ml/minの

割合で導入し5~10 Torn に滅圧して 420 % 前後に熱する。約300 % に保た れたBの部分にフタロシアニンは再昇華し てそれより低温で凝着するフタロニトリル 等はB.Cを通過してL.N<sub>2</sub>トラップに捕 えられる。ボート内のフタロシアニンがす べて昇華した後、再昇華したBの部分が炉 のAにくる様に炉管を左へ移動して第2回 目の昇華に移る。この操作を数回くり返し て高純度の単結晶を得ることができる。

PtPc 単結晶はしゃく銅色を呈した金属光



Fig. 3.2 フタロシアニンの昇華精製及び単結晶成長用炉 (a) 炉の温度分布 (b) 炉の構成

沢をしており、長さ5~6 mm 巾 0.3~0.5 mm 厚さ 0.1~0.2 mmの平らたい針状結晶であ る。他のフタロシアニンについても同様な方法で合成できるが、 Fig.3.1の装置 を用いずパイレックス管に金属の酸化物とフタロニトリルを減圧封入して 250 ~ 300℃に数時間加熱しても得られる。

3.2.2 薄膜及び可溶形

蒸着薄膜の結晶形は基板に用いる材料、基板 温度、蒸着速度に大きく左右される。<sup>12)</sup>基板に アルカリハイライドを用いたエピタキシャル成 長は§3.2.3で述べることにしてここでは 蒸着方法及び可溶形の合成について述べる。

フタロシアニンの粉末あるいは単結晶を Fig.3.3(a)に示す石英製のルツボに入 れる。ルツボの上端には石英のウールを少量軽 く乗せ昇華にムラができない様にする。 更に ルツボ全体が 一定の温度になる様にタンタル



板で熱シールドしその出口は直径10 mm程度の穴をあけておく。上部の基板は $L.N_2$ から200℃まで温度が変えられる様にヒーターと液体窒素の熱交換器をつけておく。 基板温度が均一に保たれる様に銅板でおおう。 ベルジャー内を10<sup>-6</sup> Torr以上の 真空に保ちルツボの温度を420 ℃前後に熱すると約100~500 $A^{\circ}$ /mmの速度で蒸 着される。

フタロシアニンは各種の有機溶媒に非常に難溶であるため溶液の濃度を高くして二 量体あるいは多量体について調べるのは困難である。フタロシアニン分子に SO<sub>2</sub>NH CH<sub>2</sub>O などの基を付加すればアセトンやベンゼン等によく溶ける可溶形を作ることが できる。<sup>12,15,10</sup>

亜鉛フタロシアニンの可溶形は Zickendraht<sup>16)</sup>の方法で作成した。即ち約770 *™*のZn Pcを約70℃に熱したクロルスルホン酸3.5  $\infty$ の中へ約1時間にわたり攪拌 しながら投入する。1時間半の間に約130℃に熱しその温度で約4時間攪拌する。 混合物を80℃に冷して塩化チオニル1.5  $\infty$ を1時間半かけて滴下する。これを75 ℃に温度を下げ更に4時間程攪拌する。室温に下げた後、急激な発熱反応を避けるた め化合物を氷水の中に滴下する。水でよく洗浄した後、12  $\infty$ の水に入れ3-メトキ シプロピルアミン0.5 g と炭酸水素ナトリウム0.4 g を加え35 %の温度で12時間 攪拌する。再び水で洗浄して乾燥させるとFig.3.4に示すZn Pcの可溶形ができ る。得られた試料はアセトン、ペンゼンによく解け(1 mol/ℓ 以上)青緑色を呈す る。吸収ピークは675 nm に現われもとのZn Pc のピーク682 nm より多小短波 長側へずれる。



R:SO2NH(CH2)3CH3O Fig.3.4 Znフタロシアニンの可溶形

3.2.3 エピタキシャル成長

各種フタロシアニンのエピタキシャル成長については*N*. *Uyeda*<sup>17,18)</sup> による詳し い報告がある。基板にはアルカリハライド(KCl, KBr, Na Cl等)あるいは白雲 母のへき開面を用い基板温度を150~250℃に加熱し、ゆっくり蒸着することによ ってエピタキシャル成長させることができる。 Fig. 3.5(a)に KCl へき開面上にエピタキシャル成長させた場合のフタロシアニン分子と KCl 格子との相対関係を示す。<sup>17)</sup>

このときの分子配位は b 軸が基板面に斜に立つ様な斜方 b 軸配位であり基板との接触面ではフタロシアニン分子は一列おきに基板と平行になっている。



つまりフタロシアニンのイソインドール(*isoindole*)核をつなぐブリッジニト ロゲン (*bridge-nitrogen Fig.*3.5(*b*)に示す)で定義される直交分子 軸L.M がアルカリハライドの(001)(010)軸と平行になっている。

今仮りに分子の中央の金属イオンを KCl の Cl イオンの上に重ねてみると Fig. 3.5(a)の様に4個のブリッジニトロゲンは本来ハロゲンイオンがくるべきところ のKイオンの真上にくる。この様な第一番目の分子配置によって b 軸(長軸)が膜面 に一定角度傾斜し、配位の自由度が特定数に限られてくる。

即ちこの分子の上に次の分子が再び平行になって結晶が作られていくがその方向は 少なくともL軸、M軸かが互いに overlapするので4つの重ね合わせが生ずる、こ れで b軸の方向が決まるがそのおのおのに結晶の a または c 軸配向が 2 種類ずつとれ るので全体として 8 種類の結晶形が現われることになる。いずれにせよ、平行 b 軸配 位の場合には各分子が基板面につっ立って b 軸が基板面と平行になる様に結晶が成長 してゆき蒸着面の表面には分子の edgeのみが現われてくるのに対して、斜方 b 軸配 位の場合は膜の表面に  $\pi$  電子軌道の露出した分子面が多く現われてくると予想される<sup>[7)</sup> 実際には基板の白雲母を400°C 前後の温度で一時間程加熱した場合、あるいは基板としてアルカリハライドを用いた場合には斜方 b 軸配位が現われ、白雲母を300°C で加熱した場合には平行 b 軸配位になるとされている。 $^{17,18)}$ 

試料として用いたフタロシアニンは  $H_2Pc$ , ZnPc, CuPc, PbPc 及び Pt Pc の5 種類で昇華法により数回精製した純度の高い粉末もしくは単結晶を用いた。 基板として5×5×1 ma<sup>3</sup>程度のアルカリハライド(NaCl, KCl) 単結晶の新らし いへき開面を用い蒸着する前に300°C以上の高温で1~2時間よく *baking* を行 った後、150°C 前後の温度に下げ通常の方法でエピタキシャル膜を作成した。<sup>20)</sup>

アルカリハライド上のエピタキシャル膜は基板を水の表面にゆっくりと浸してゆく とフタロシアニンの膜はきれいに離れ、水面に浮ぶ、これをガラスあるいは石英板上 にすくい取ることが出来る。

電気伝導を測定する場合はアルカリハライドの影響を避けるためこの方法で得た試 料を用いた。

#### §3.3 実験方法

**Fig.3.6**にルミネッセンス測定装置のブロック図を示す。 励起光源として1kW Xe ランプを用い、水漕及び熱線カットフィルター(IRQ-80)を通した後更に硫酸銅の水溶液によって約5500 A より長波長の光をカットした。

励起光はレンズにより絞り 試料表面に照射した。試料 からのルミネッセンスはレ ンズで集光しフィルター (VR-69)を通した後、 Baush-Lomb 回折格子 で分光しフォトマル(RCA 7102) で検知した。 フォトマルはSN比をよく するため液体窒素温度に冷 却しておいた。



Fig. 3.6 ルミネッセンス測定装置

信号はロックインアンプで増幅しペン書きレコーダーに記録した。

詳しくは§4.3で述べるが発光寿命の測定には光源として半値巾約30nsecの Qースィッチルビーレーザーを用いルミネッセンスはフィルター(コーニング7-69) で強いルビーレーザー光をカットした後回折格子で分光しフォトマルで検知した。 信号の観測にはDual Beam のシンクロスコープを用いてレーザー光強度も同時に 写真に記録した。

低温での測定については液体ヘリウム用クライオスタットを用いて液体ヘリウム温度、更には減圧して得られる温度約1.7Kまで冷却した。

室温から液体窒素温までの温度はアルメルクロメル熱電対、液体窒素から液体ヘリ ウムまでの温度は金コバルト熱電対、液体ヘリウム温度以下ではヘリウムの蒸気圧で 温度を測定した。

§3.4 実験結果及び検討

3.4.1 単結晶のルミネッセンス

フタロシアニンの光学的性質は分子の中央に存在する原子によって大きく変わることは既に述べた。即ちFig.3.7に示す様に水素フタロシアニン( $H_2$  Pc)においては螢光、銅フタロシアニン(CuPc)では燐光のみが観測されZn フタロシアニン(ZnPc)及びパラジウムフタロシアニン(PdPc)では螢光と燐光が観測される。 これは元来禁制遷移であるSinglet - Triplet)(S-T)遷移が重金属及び常



<sup>)</sup>磁性金属インによって許容になった為めであると解釈されている。<sup>3)</sup>

CuPc 単結晶の1 $\mu$  近傍の発光についてその温度依存性を詳しく示したのが*Fig*. 3.8である。発光バンドは大きく分けて 1.12 $\mu$  近傍の鋭いラインバンドと1.09  $\mu$ のブロードなバンドの2つに分かれる。<sup>5,21)</sup> 前者は低温においてのみ観測され高温 では殆んど観測されず後者はその逆である。低温で観される発光ピーク $P_1(1.114\mu)$  $P_2(1.120\mu)及び P_3(1.124\mu)$ の発光強度の温度依存性を*Fig*.3.9に示す。



いずれの発光ピークも温度上昇と共に急速に発光強度は弱くなり15K以上では100 分の1以下になっている。この様な温度依存性を示す発光機構は、発光効率をηとし たとき次式で示される温度特性によく一致する。<sup>4,22)</sup>

$$\eta = \frac{A}{A + s \ exp(-\varepsilon/kT)} \tag{3.1}$$

但し*A*は温度に依存しない輻射遷移の確率、s exp(-e/kT)は温度に依存する無輻 射遷移の確率であり*k*,*T*はそれぞれボルツマン定数、絶対温度 eは発光準位から無 輻射準位までのエネルギー差である。それぞれの発光バンド(*P*<sub>1</sub>,*P*<sub>2</sub> 及び*P*<sub>3</sub>)の温 度依存性によく一致する様に選んだ s/A 及び eの値を図中に示す s/A の値は 3 ~  $5 \times 10^4$ の大きさであり 4.2 K 以下での燐光寿命  $\tau \simeq 1/A$ が 2 ~ 3 $\mu$  sec であるこ とより s および A の値はおおよそ s  $\simeq 2 \times 10^{10}$  sec<sup>-1</sup>,  $A \simeq 5 \times 10^5$  sec<sup>-1</sup> であ る。これは燐光状態における無輻射遷移確率が輻射遷移確率より  $10^4$ ~10<sup>5</sup> 程大 きいことを示しており、その為燐光が高温において観測され難いのである。

1.09 µ のブロードな発光ピークの発光強度は温度と共に約0.02 eV の活性化エ ネルギーで増加する。このエネルギーがほぼ1.114 µと1.09 µ の発光バンドのエ ネルギー差(0.024 eV)に相当していることより、1.09 µ の発光準位へ熱的に励 起される起源となるエネルギー準位は1.114 µ の発光準位によるものと思われる。
さて高温側で現われる  $1.09 \mu$  近傍の発光ピークの寿命はルビーレーザー光の半値幅 (30n sec)よりも短かく恐らく数n sec 以下であろう。

銅原子にある不対d電子はフタロシアニン環の $\pi$ 電子系と相互作用して分子の縮退した電子エネルギー準位を分離させたりあるいは新らたな電子準位を形成する。<sup>21)</sup>常磁性的な性質をもつ三重項状態には強くカップルして三重項状態はFig.3.10に示す $tripdoublet(^{2}T)$ と $guartet(^{4}T)$ に分裂する。





即ち不対 d 電子のスピン  $d_{\uparrow}$ ,  $d_{\downarrow}$  と三重項のスピン状態  $T_{|+1\rangle}$ ,  $T_{|0\rangle}$ ,  $T_{|-1\rangle}$ の組み合わ せは 6 つあり大きく 2 つと 4 つの組に分かれる。 2 つの組は  $d^{\uparrow}T_{|+1\rangle}$ 及び  $d\downarrow T_{|-1\rangle}$ の tripdoubletであり 4 つの組は  $d_{\uparrow}T_{|0\rangle}$ ,  $d_{\uparrow}T_{|-1\rangle}$ ,  $d_{\downarrow}T_{|0\rangle}$ 及び  $d_{\downarrow}T_{|+1\rangle}$ の quartet である。<sup>21)</sup> スピンの配置から直観的に考えても <sup>2</sup>T は <sup>4</sup>T よりエネルギー 的に高くまた不安定であることが判る。以上のことより Cu Pc 単結晶の 1  $\mu$  近傍の 発光バンドの起源について 1.0 9  $\mu$ の以光バンドは <sup>2</sup>T 準位によるものであり、 1.12

μ近傍の発光バンドが <sup>4</sup>T準 位によるものと推定できよう。

Ake, Gouterman ら によっても銅ポリフィリンの 三重項状態が  ${}^{2}T$ ,  ${}^{4}T$ に 分裂することが報告されてい る。 ${}^{21}$ 

Fig.3.11に Pt Pc 薄膜の吸収スペクトル及び光 電導スペクトルを示す。



光応答は500~800 nm (12,000 cm<sup>-1</sup>~ 20,000 cm<sup>-1</sup>)と960 nm(10,400 cm<sup>-1</sup>)近 傍に見られる吸収帯に分 かれておりそれらのエネ ルギー帯から前者は基底 状態から一重項状態への 吸収(S<sub>0</sub> → S<sub>1</sub> 遷移)で



あり後者は後に述べる燐光準位に相当する三重項状態への吸収( $S_0 \rightarrow T_1$ ) 遷移であろう。一般に三重項状態への光吸収は起り難いものであるが 励起光が強い場合<sup>23-25)</sup>あるいは常磁性金属を含む  $Cu Pe^{3}$ と同様にPt 原子の重金属効果によってS - T相互作用が増加したためと考えられる。

Fig.3.12に Pt Pc 単結晶の室温、液体ヘリウム温度における発光スペクト ルを示す。発光は図に示す様に970 nm 近傍のみに現われ HPc 及び Zn Pc で見 られた700~900 nmの螢光に相当する発光は観測されない。<sup>26)</sup> これは Fig.3. 7に示した Cu Pc 単結晶の場合<sup>3)</sup> と同じである。つまり一重項状態の電子が Pt 原 子に起因する大きいS - T相互作用によって速やかに三重項状態へ遷移したためであ り上述の  $S_n \rightarrow T$  遷移の

観測と矛盾しない。

PtPc 単結晶の発光スペクトルはFig.3.8 に示した CuPc 単結晶のものと比較して微細構造が少ない。これはCu 原子が不対 d 電子を有しているのに対し、Pt原子では不対 d 電子がなく閉殻構造をなしており複雑な電子間相互作用が少な



Fig. 3.13 1.7KにおけるPtPc単結晶の発光スペクトル

いためであろう。しかしFig.3.13 に1.7KのPtPc単結晶の発光スペクトルを

-29-

示す様に決して単純ではない。<sup>9)</sup>

1 μ より長波長側のブ ロードな発光の発光強度 は昇華による精製をくり 返すことによってある程 度減少させることが出来 る。従ってこれらは不純 物あるいは格子欠陥によ るものと考えられる。又 1 μ及び1.05 μにある 鋭い発光ピークはエネル ギーに対してほぼ周期的 に並んでいることより振く 動準位によるものであろう。



4.2 K に見られる発光ピーク  $P_2$  の磁場依存性の詳細は第4章で述べるがこ れらは純粋な三重項状態からの発光と考えられる。又1.7 K で見られる発光ピーク  $P_4$ は $P_1$ の発光 バンドとほぼ110 cm<sup>-1</sup>離れており、エネルギー間隔から三重項状態が Jahn - Taller 効果<sup>27)</sup>によって分裂したもう一つの準位と考えてよさそうである が今のところ断定はできない。夫々の発光ピークにおける発光強度の温度依存性を Fig. 3.14 に示す。複雑な温度依存性を示しているが、特徴的な点は発光ピーク  $P_1$ 及び  $P_2$  とも温度減少と共に減少していくことであり  $P_2$  ではその傾向が著しいことである。 又、4.2 K で観測されていなかった高エネルギー側にあるピーク  $P_4$  が観測される様に なることである。温度減少と共に発光強度が弱くなる現象は前に述べた CuPc の場合 と異っている。低温になるに従ってピーク  $P_1$ ,  $P_2$  における発光強度の減少とピー ク  $P_4$  の出現には何か関連がある様に思われる。

3 つの発光準位  $P_1$ ,  $P_2$  及び  $P_4$ について概念的に各準位への電子分布がどの様な 過程に支配されているか考察してみよう。

フォノンのみを介した電子遷移はすべて無輻射遷移となるが、電子遷移のおこるエ ネルギー差がフォノンのエネルギーに較べ非常に大きい場合はマルチプロセスとなっ て遷移確率の温度依存性は(3.1) 式に示した様に活性化過程となる。つまり低温 になるに従って遷移確率は輻射遷移の確率で決まる一定値に近づく。CnPcの場合 4.2 Kのフォノンに相当するエネルギー(~3 $cm^{-1}$ )と微細構造のエネルギー差 (数+ $cm^{-1}$ )からみてこの過程をとることが予想できよう。しかし電子準位間のエネルギ ー差がフォノンと同程度若くは小さい場合、電子遷移の確率は直接フォノンを吸収し たり放出して起こりフォノンのエネルギー云換れば温度に依存する。<sup>28)</sup> これが電子ー 格子間相互作用であり考えている電子準位が三重項準位の様にスピンの関与するもの であればスピンー格子緩和過程<sup>11)</sup> (*spin - lattice relaxation process*) と呼ばれている。スピンー格子緩和過程には3つの過程がある。一つはフォノンを直 接吸収したり放出する直接過程(*direct process*) と第2は別のフォノンを仲 介するラマン過程(*Raman process*)及び共鳴ラマンに相当するオールバック過 程(*orbach process*) でありスピンー格子緩和過程の緩和時間で*sl*は

 $1/\tau_{sl} = AT + BT^{\gamma}(or T^{9}) + C exp(-\Delta E/kT) \qquad (3, 2)$ 

で表わされる $^{11,28}$ 第1項は直接過程で温度に比例、第2項はラマン過程で温度の7乗 あるいは9乗に比例、第3項は orbach process である。

いずれにしても電子準位間の遷移速度は温度減少と共に少さくなる。さて PtPc の発光強度の温度依存性において $P_1$ ,  $P_2$  及び $P_4$ の電子分布は $P_4$  準位から $P_1$  及 び $P_2$  へのカスケード過程を考えれば定性的に次の様に説明できる。即ち、電子は一 旦高エネルギー側の $P_4$  準位を経てしかる後 $P_1$ ,  $P_2$  へと分布されると考える。  $P_4$  準位から  $P_1$ ,  $P_2$  準位への電子遷移はそのエネルギー差が約110 cm<sup>-1</sup> と 4.2 Kにおけるフォノンのエネルギー( $kT_{4.2}$ ~3 cm<sup>-1</sup>) に比べ非常に大きいためスピン ー格子緩和過程よりなしろマルチフォノンによる活性化過程であろう。

4.2 K 及びそれ以上の温度では  $P_4$  準位の電子は速やかに  $P_1$  及び  $P_2$  レベルへ無輻射的に移り発光は  $P_4$  で殆んど観測されず  $P_1$ ,  $P_2$  の発光が強く見られる。 4.2 K 以下の低温になると  $P_4$  から  $P_1$ ,  $P_2$  への無輻射遷移が減少して  $P_4$  準位 からの 発光が見られ始め  $P_1$ ,  $P_2$ の発光強度が減少するのであろう。

-31-

Menzel<sup>3)</sup>らもPtPc溶液における燐光の温度依存性より低温で発光強度が減少 することを報告しており、それは主に三重項準位間のスピン格子緩和によるものとし て解析しており、間接的に三重項状態の零磁場分裂巾を $3 \text{ cm}^{-1}$ 前後と見積ってお り<sup>3)</sup>単結晶の場合と多少異なる様である。

以上定性的に PtPc 単結晶の発光強度の温度依存性について考察してきたが定量 的に考えるには各レベルでの様々な遷移過程を考慮する必要がある。

H<sub>2</sub> Pc 単結晶における螢光スペクトルは4.2K,77K及び300Kで大きく異っ ておりその原因はある温度で急激におこる相転移によるものではないかと考えられて いた。<sup>29)</sup>しかし発光スペクトルの温度依存性をFig.3.15(a)(b)に示す様に 4.2Kで780nmにピークを示していた発光は温度上昇と共に長波長側(低エネルギ ー側)へゆっくりとシフトしていき77Kで最も強く観測される808 nm の発光ピ ークに帰着する。<sup>22)</sup>又、4.2Kで807nmに見られる発光ピークもほぼ同様な温度依 存性を示している。ところが77K以上では発光ピーク763 nm,860 nm 及び 920 nm 等は温度が上昇しても殆んどエネルギーシフトはなく発光強度が減少する



Fig. 3.15 H<sub>2</sub>Pc 単結晶の発光スペクトルの温度依存性 (a)4.2~77K (b)100~300K.

のみである。Fig.3.16に4.2Kで見られる870 nmのピークの各温度における エネルギーシフトと発光強度の変化を示す。温度上昇に伴う発光強度の減少はCuPc 及びPtPcの燐光強度の温度依存性で述べた無輻射遷移の増加による発光強度の低 下で一応説明できるが、ピークの低エネルギー側へのエネルギーシフトは非常に興味 ある現象である。即ち一般的な傾向としては§3.4.2で述べる二量体形成の場合 と同様に温度減少に伴い発光ビークが低エネルギー側シフトするのが普通で理解しや すい。これは低温になるに従って熱攪乱による格子振動が減少するためエネルギー的 により安定な分子配列に落ちつくためである。つまり低温になるに従ってUnit cell

-32-

中の分子間の重なりが実効的に大きくなり、その 分だけ電子準位は低エネルギー側へシフトする。 しかし上に述べた様にH<sub>2</sub> P c 単結晶の場合は全 く逆の結果を与えている。

ともかく実験結果から云えることは、ある温度 で急激に変化する相転移ではなく、むしろゆっく りとした結晶の構造変化であり、発光ピークとし て観測される電子準位は温度減少と共に高エネル ギー側へシフトすることである。このH<sub>2</sub> Pc 単 結晶の温度による発光バンドのエネルギーシフト については目下検討中である。



Fig. 3.16 H₂Pc 単結晶の4.2Kでの発光ピークについて (a)温度による発光強度の関係.

3.4.2 結晶形とルミネッセンス

フタロシアニンの結晶には結晶を成長させる条件により、様々な結晶形が存在する ことが判っている。<sup>4,17)</sup> § 3 . 2 . 3 で少し述べた様に昇華法によって得られる最も 安定な結晶形は単斜晶系のβ型であり一般にフタロシアニンの針状結晶は、これに属 する。

斜方晶形であるα型は室温で蒸着することによって又、濃硫酸溶液を水に滴下する ことによっても得られるが170℃に熱すると相転移を起しすべて安定なβ型に変わ る。又、PtPc において昇華法により得られる針状結晶はβ型より多少分子間の重 なりが大きいr型をしている。<sup>31)</sup>これは白金原子の外殻 d 電子によるものとされてい

る。<sup>31)</sup>更にフタロシアニンの結晶形に は packingの少しずつ異なる  $\partial_{\tau}, \theta, \chi$ など少なくとも 7 種類が存在すること が現在までに知られている。<sup>17)</sup>

さてここではまずCuPc, H<sub>2</sub> Pc 及び ZnPc 薄膜における発光スペク トルの熱処理による変化について相転 移の観点から少し述べてみよう。 *Fig.*3.17に4.2K での CuPc

蒸着薄膜の(a)オリジナル試料と(b)そ



Fig. 3.17 CuPc 薄膜の熱処理による発光スペクトルの変化 (実線β相、破線α相).

-33-

れを真空中で数時間200~250°Cの温度で熱処理した後の発光スペクトルを示す。<sup>5)</sup> オリジナル試料では約1.14 $\mu$ に見られた構造のないブロードな発光スペクトルは熱処 理後にはピークは短波長側にシフトし1.12 $\mu$ 近傍に構造をもつスペクトルに変化する。 *Fig*.3.18(*a*)(*b*)に CuPc 薄膜の熱処理前後における発光スペクトルの温度依 存性を示す。

(a)の熱処理後のものはFig.3.8 に 示した単結晶のものと殆んど変わらない。 又、熱処理前の薄膜における発光スペク トルはピークの位置が熱処理後のものよ り長波長側にあるが温度依存性はほぼ単 結晶の場合と同様である。即ちこれらの 発光ピークの起源は§3.4.1で述べ た CuPc 単結晶の場合と同様に高エネ ルギー側の $1.10 \mu$ の発光がtripd– oublet に又、低エネルギー側の1.14 $\mu$ の発光が quartet に起因するもので あることは容易に推定できよう。

Fig.3.19にH<sub>2</sub>Pc 薄膜の熱処 理前と後の発光スペクトルを示す。 H<sub>2</sub>Pcの場合もやはりオリジナル試料で は長波長側にブロードな発光スペクトル を示しているが熱処理によってFig. 3.15(a)に示す単結晶のものとほぼ 同じスペクトルを示す様になる。

Fig.3.20に ZnPc 蒸着膜の熱 処理による発光スペクトルの変化を示し ておく、この場合も熱処理によってCuPc H<sub>2</sub>Pc と同様な変化をしている $_{0}^{5}$  こ の様なフタロシアニン薄膜の熱処理によ



(a)熱処理後 (b)熱処理前.

る発光スペクトルの変化は次の様に解釈できよう。つまり熱処理前の結晶形は先に述 べた様にα型をしているが熱処理によって安定なβ型に相転移を起こしたためでスペ

-34-

クトルの違いはα型とβ型の違いによるものである。<sup>4,5)</sup> α型の結晶形では Fig.3.21(a)に示す様にフタロシアニン分子の重なりは(b)の β型のものよ り大きく分子間距離は短い。結晶全体としての系のエネルギーの安定性は別として分 子間距離が短かければ分子の重なりは大きくその分だけ重なり積分は大きくなって分



子の基底状態と励起状態のエネルギー差は減少する。従ってα型の結晶形の方がβ型 のものより低エネルギー側に発光ピークが観測されることになる。

しかし、Fig.3.18に示した CuPc 蒸着膜の熱処理前の発光スペクトルにお いて構造が見られないのは単に 4型の結晶であると云う理由だけではなさそうである。 つまり励起二量体 (excimer)では後程述べる様にモノマーにおいて観測される波 長より長波長側に構造のないブロードな発光として観測される<sup>30)</sup>ことを考慮すれば CuPc 蒸着膜の熱処理前の発光は triplet excimer に起因しているのかも知 れない。

Fig. 3.22(a)にアルカリハライド上にエピタキシャル成長させた $H_2$ Pc 薄膜の発光スペクトルを示す。NaCl

の基板温度を150℃にした場合の 発光スペクトルはFig.3.19(a)のH2Pc 薄膜のオリジナル試 料と同じスペクトルを示しているが、 ガラス基板の温度を150℃にして 得られる試料Fig.3.22(a)及 び(b)のNaC1(200℃)とは異 なっている。つまり(b),(c)の発 光スペクトルでは $\beta$ 型の単結晶で見 られた発光ピークと起源が同じであ ると思われる780nm の発光が肩



Fig. 3.21 α及びβ相フタロシアニン結晶における分子の重 なりの相違(a)α相 (b)β相

として見られるが (*a*)の試料においては全く観測されない。これは  $H_2 Pc$  のNaCl の基板温度が 150 °C で得られるエピタキシャル薄膜では発光スペクトルの点から<sup>*a*</sup> 型をしていると考えられるが基板の温度が 200 °C になると、ガラス基板の温度を 150 °C とした場合と同様部分的に $\alpha \rightarrow \beta$  型への相転移が起っているとすれば理解で きる。<sup>20)</sup>

Fig.3.23にH<sub>2</sub>Pcの 4.2KにおけるX型と $\alpha$ 型の 発光スペクトルを示す。 X型の試料は $\alpha$ 型の粉末試料 を粉砕して得られるByrne の方法で<sup>12,32)</sup>作成した。X型 のH<sub>2</sub>Pc の発光スペクトル はFig.3.22に示す $\alpha$ 型 で見られる960nm の発光 は観測されず840,880



 $nm \ge 1 \mu$ のブロードな発光よりなっており  $\alpha$  型及び  $\beta$  型とも異っている。

以上 CuPc, H<sub>2</sub> Pc 及び ZnPc 蒸着膜の発光スペクトルが熱処理によって変化し、 それが $\alpha \rightarrow \beta$ 型への相転移によるものであると説明して来たが次に述べる SnPc 及 び VOPc 蒸着膜においては熱処理によって殆んど発光スペクトルに変化は見られな い。*Fig.* 3.24(*a*)(*b*)に SnPc 及び VOPc 蒸着膜の発光スペクトルの温度依 存性を示す。





-36-

SnPc 薄膜では発光は1µ近傍にピークをもつ構造のないブロードなスペクトルを 示しており、温度上昇と共に発光強度が減少しながらピークは短波長側へシフトして いき、更にスペクトル巾も広がっていく。 VOPc においても発光ピークは930nm と1.03µの2つに分れているがやはりSnPcと同様な温度依存性を示している<sup>12)</sup> SnPc 薄膜に見られるスペクトルの温度依存性はBarks ら<sup>30,33)</sup>がペリレンで観測 した excimer発光と非常によく似た傾向を示しておりSnPc 薄膜の発光機構も excimer形成による発光の可能性が考えられる。

実際フタロシアニン分子がペリレンの様に平面分子であること及び SnPc の発光 がmonomer(単体で見られる発光スペクトル、非常に希薄な溶液の場合これに属す る)や単結晶で見られる螢光(650nm~900nm)より低エネルギー側1000 ~5000cm<sup>-1</sup>で観測されること、更には上で述べた様にその発光が試料の熱処理に よって変化しないことなどを考え合わせるとSnPc及び VOP c薄膜において excimerが形成<sup>12)</sup>される可能性は非常に大きい。

excimer発光は高濃度溶液あるいは低温での溶液においても観測されることが報告<sup>30)</sup>されているため、ZnPcの可溶形を作成(§3.2.2)してその可能性を追求した。

Fig.3.25(a)(b)に ZnPc 可溶形のアセトン溶液における発光スペクトルのそれぞれ濃度依存性及び温度依存性を示す。



Fig. 3.25 ZnPc 可溶形の発光スペクトル(a)4.2Kでの濃度 依存性 (b)濃度 1 ∞10<sup>-2</sup> M / ℓ での温度依存性

図に示す様に構造をもった650~800 nmの発光ピークの他に長波長側にブロー ドな発光が見られる。この長波長側(850~950 nm)の発光強度は濃度が増加(a) あるいは温度が低下(b) するに従って増加しており*Birks* らが指摘している *excimer* 形の発光<sup>30-33)</sup>をしている。

以上のことよりフタロシアニンにおいても種類及び条件によっては excimer形の 発光をすることが一応結論できよう。 SnPc 薄膜における発光スペクトルは非常に 整った温度依存性を示しており excimer 形成の観点から非常に興味ある現象であり 定量的な取り扱いが今後の課題である。

3.4.3 中性子線照射試料のルミネッセンス及び電気伝導

フタロシアニン単結晶に中性子線あるいは7線を照射すれば格子欠陥及び分子自体の破壊<sup>34-35)</sup>による不純物が形成される。放射線の照射によって形成された電子準位が ルミネッセンスや電気伝導にどの様な影響を与えるかよく判っていない。

最近 Fielding ら<sup>34)</sup>によってフタロシアニン単結晶に中性子線を照射した場合、 照射量を増加するにつれて1 # 近傍に新らたな光の吸収が現われてくることが報告さ れている。更に CuPc, ZnPc 等の1 # 近傍の発光の起源が格子欠陥や不純物によ る可能性があると指摘されているが、それらが1 # 近傍の発光中心となり得るかどう か判定する必要があろう。

Fig.3.26(b),(c)に中性子線をそれぞれ  $1.1 \times 10^{17}$  n/cm 及び  $5.8 \times 10^{17}$  n/cm 照射した H 2P c

単結晶の4.2 K における発光 スペクトルを示す。(a) の オリジナル試料に較べ発光強 度は照射量と共に減少するの みであり照射によってスペク トルの変化や1 μ 近傍及びそ れより長波長側に新らたな発 光は全く観測されなかった。 Fig. 3.26(d)は(c) を250℃ で20時間真空中 でannealしたものであるが





-38 -

多少発光強度は回復するがそれ以上長時間行なっても又anneal 温度を変えても発 光強度は元へは戻らなかった。

これらのことより中性子線照射によって形成された格子欠陥や不純物は螢光を消光 するのみでありそれらの電子準位は輻射的な発光に寄与しないと云えるだろう。また anealによって発光強度がある程度回復することは高温による分子の熱分解は別と して、少なくとも中性子性照射によって形成された格子欠陥の一部は anneal で多 少元に戻ると云えよう。

しかし中性子線を $3 \times 10^{13}$  n/cd・sec で80時間( $8.6 \times 10^{18}$  n/cd) 照射 した試料では発光は全く観測されなくなり anneal の効果も見られなくなる。中性 子線 $3 \times 10^{13}$  n/cd・sec  $\times 80$  hour 以上では Pc 分子は殆んど破壊されている かあるいは螢光状態に励起された電子は殆んど多量の中性子線照射で形成された不純 物あるいは格子欠陥によって捕獲されてしまうと考えられる。

中性子線によって形成された格子欠陥及び不純物の電子準位を知るため電気伝導度 の温度依存性を調べた。その結果を、

**Fig.3.27**に示す、電気伝導度 においては発光スペクトル程、中性 子線照射効果は顕著に現われないが 線量  $5 \times 10^{17}$  n/cd 以上では伝導 帯より下 0.65 eV にドナー準位が 形成されていることが判る。未照射 の結晶即ちオリジナル試料での活性 化エネルギー 0.9 eV を価電子帯 と伝導帯とのエネルギー差の半分で あるとすれば、中性子線照射によっ て形成されたドナー準位は価電帯よ り上  $1.1 \sim 1.2 eV$  に存在することになる。



このエネルギー差は波長に換算するとほぼ1µ近傍によりFildingらの指摘した 中性子照射によって増加する1µ近傍の吸収<sup>34)</sup>と同じ起源のものであろう。しかしこ の電子準位は発光中心とはならず螢光を消光するのみであると結論できよう。

## §3.5 結 言

合成して得られた各種フタロシアンの単結晶、薄膜及び可溶形についてのルミネッ センスに関する本章で述べた事項は次の様に要約できる。

- (1) 重金属を含む PtPc 及び PdPc 単結晶においてそれぞれ 0.9 7  $\mu$ 及び 0.9 9  $\mu$ に 弊光が観測された。これは吉野らによって報告されている ZnPc や CuP cの 1.1  $\mu$  近傍の燐光に対応するもので重金属効果によって増加した S - T相互作用に起因 するものと考えられる。また CuPc , PtPc の燐光スペクトルの温度依存性より (2)、(3)に述べる様に燐光状態についての詳細な知見を得た。
- (2) CuPc 単結晶における燐光の温度依存性より燐光準位には低温(4.2~50K) で見られる1.12µ近傍の鋭い発光準位と高温(50K以上)で見られるブロード な発光準位に分かれることを見い出した。これは銅原子中に存在する不対 d 電子と フタロシアニン環のπ電子系が相互作用して三重項状態が <sup>4</sup>T と<sup>2</sup>T に分裂したもの に起因するものである。
- (3) H2Pc及び CuPc単結晶の発光強度の温度依存性は低温になるに従って増加し 極低温では飽和する傾向にあるが PtPc 単結晶の場合は極低温では飽和せず特異 な温度依存性を示す。これは PtPc において燐光状態のエネルギー分裂が H2Pc 及び CuPc に較べ非常に小さいためスピンー格子緩和過程が重要な役割を果して いるためであると考えられる。
- (4) フタロシアニンにおけるルミネッセンスは結晶形によって大きく異なり一般にα 型のものはβ型のものより発光スペクトルは低エネルギー側に見られ、しかも比較 的構造は少ない。これはα型の方が分子間の重なりが大きいためでありd imer あ るいは excimer 形に近い電子エネルギー状態が形成されるためであろう。
- (5) アルカリハライド上のエピタキシャル薄膜におけるルミネッセンスはH<sub>2</sub>Pcの場 合  $\alpha$ 型のスペクトルを示しており蒸着時の基板温度に大きく左右されることが判っ た。またH<sub>2</sub>Pcの  $\chi$ 型のルミネッセンスは  $\alpha$ 型及び  $\beta$ 型とも異っている。
- (6) SnPc及びVOPc 薄膜では発光強度では温度上昇共に減少してゆきしかも発光 ピークは高エネルギー側へシフトしてゆく、いわゆる excimer型を示しているこ とを見い出した。又、ZnPcの可溶形においても発光スペクトルの温度依存性及び 濃度依存性より1µ近傍のブロードな発光がeximer型を示していることが判明し た。

(7) 中性子線照射(10<sup>16</sup>~10<sup>18</sup> *neutrons/ch*)によって導入される H<sub>2</sub> Pc 単結晶の格子欠陥及び不純物準位は、輻射的な準位とはならず螢光を消光するのみであることが判った。又、中性子線照射試料における電気伝導度の温度依存性より伝導帯より下約0.65 eV にドナー準位として形成されることが判明した。

参考文献

- 1) P.S. Vincett, E.M. Voigt & K.E. Rieckhoff; J. Chem. Phys. 55(1971)4131.
- 2) K.E. Rieckhoff, & E.R. Menzel; Phys. Rev. Letts. 28 (1972)261.
  E.R. Menzel, K.E. Rieckhoff & E.M. Voigt; J. Chem. Phys. 58(1973)5726.
- 3) 吉野勝美;有機結晶の電気的光学的性質に関する研究[学位論文](1971)
- 4) K. Yoshino, M. Hikida, K. Tatsuno, K. Kaneto & Y. Inuishi; J. Phys. Soc. Japan, 34(1973)441.
- 5) K. Kaneto, K.Yoshino & Y. Inuishi; J. Phys. Soc. Japan, 35(1973)621.
- 6) K. Kaneto, K. Yoshino & Y. Inuishi; J. Phys. Soc. Japan, 37(1974)1297.
- 7) A. Carrington, A.D. McLachlan; (山本修他訳)磁気共鳴、 (1973)130.
- 8) 米沢貞次郎他;量子化学入門(下)〔化学同人〕(1972)551.
- 9) C.A. Hutchson Jr & B.W. Mangum; J. Chem. Phys. 34 (1961)908.
- 10) W.G. Van Dorp, M. Soma J.A. Kooter & J.H. Van der Waals; Mol. Phys. 28(1974)1551.
- M. Schwoerer, D. Kilpper & Konzelman; 7th Molecular Crystal Symposium (1975 Nikko)85.
- 12) 疋田正和; ブタロシアニン蒸着膜の光学的性質に関する研究 [修士論文] (1971).
- 13) P.A. Barrett, C.E. Dent & R.P. Linstead; J. Chem. Soc.

(London) (1936) 1719.

- 14) P.A. Barrett, D.A. Frye & R.P. Linstead; J. Chem. Soc. (London) (1938) 1158.
- 15) A.R. Monahan, J.A. Brado & A.F. DeLuca; J. Phys. Chem. 76(1972)1994.
- 16) C. Zickendraht & E.J. Koller; U.S. Patent, 2.897.207. (1959).
- 17) N. Uyeda,物性、7(1966)158.
- 18) N. Uyeda, M. Ashida & E. Saito; J. Appl. Phys. 36 (1965)1453.
- 19) S.E. Harrison & J.M. Assour; J. Chem. Phys. 40(1964) 365.
- 20) K. Kaneto, Y. Ido, K. Yoshino & Y. Inuishi; Tech. Rept. Osaka Univ. 26(1976)161.
- 21) R.L. Ake & M. Gouterman; Theoret. Chim. Acta, 15(1969) 20.
- 22) K. Kaneto, K. Yoshino, M. Hikida & Y. Inuishi; Tech. Repts. Osaka Univ. 23(1973)493.
- 23) K. Gamo & K. Masuda; J. Phys. Soc. Japan, 25(1968) 431.
- 24) M.V. Kurik & Y.I. Vertsimakha; Soviet Physics Semicondutor, 5(1972)1721.
- 25) K. Yoshino, K. Kaneto & Y. Inuishi; Energy and Charge Transfer, Edited by K. Masuda & M. Silver (Plenum Press) (1974)37.
- 26) K. Kaneto, J. Yamamoto, K. Yoshino & Y. Inuishi; J. Chem. Phys. in Press.
- 27) I.Y. Chan, W.G. Van Dorp, T.J, Schaafsma & J.H. Van der Woals; Mol. Phys. 22(1971)741.
- 28) B.D. Bartolo; Optical Interactions in Solids (John Wiley & Sons, Inc) (1968)341

-42-

- 29) K. Yoshino, K. Kaneto, J. Kyokane & Y. Inuishi; J. Phys. Soc. Japan, 31(1971)1594.
- 30) J.B. Birks; Photophsics of Aromatic Molecules (John Wiley & Sons, Inc] (1970).
- 31) C.J. Braun; J. Chem. Soc (A) (1968) 2494.
- 32) J.F. Byrne & M. Lardon; U.S. Patent 3,357,989. (1967).
- 33) J.B. Birks & A.A. Kazzaz; Proc. Roy. Soc. A 304 (1968)291.
- 34) J.F. Boas, P.E. Fielding & A.G. Mackay; Aus. J. Chem. 27(1974)7.
- 35) B.R. Payne, Mrs. P. Scargill & G.B. Cook; Radioisotops in Scientific Research Ⅱ (1958)154.

## 第 4 章 白金フタロシアニン単結晶における 三重項状態及びその磁場効果

## §4.1 緒 言

三重項状態は§2.2及び§3.4で述べた様にπ電子系のスピン配置が平行状態 であるため常磁性の性質を示す。そのため磁場と相互作用を起こし縮退していた3つ のスピン副準位は磁場によって分裂する。この三重項状態のゼーマン効果の前駆的研 究はHutchson らのアントラセンにおける電子スピン共鳴(E.S.R)<sup>1)</sup>及びVan der Waals らによるポリフィリンの $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収や燐光スペクトルの磁場依存性 等<sup>2-3)</sup>によってなされているが、ほんの数例にすぎない。

厳密には三重項スピンの磁気双極子やスピンー軌道相互作用などによって三重項状態のスピン副準位は分裂しており、それは零磁場分裂(ZFS)と呼ばれている。4)

芳香族化合分の様に主に磁気双極子が分裂をひき起こす場合はその分裂巾はせいぜい0.1 cm<sup>-1</sup>までであるが重金属や常磁性金属を含む様なポルフィリン、フタロシアニン等においては主にスピンー軌道相互作用によって分裂し、その分裂巾は数cm<sup>-1</sup>に及ぶことがある。<sup>5,6,7)</sup>

ESR法によって測定できるエネルギー巾は用いる電磁波のエネルギーから見て ZFSの大さきがせいぜい $0.1 \sim 1 \text{ cm}^{-1}$ まででありそれ以上の大きさになると非常に 難しくなる。金属を含むポルフィリン等の三重項状態のゼーマン効果の研究がESR 法で行なわれず、直接燐光スペクトルなどの観測によってなされているのはこのため である。§3.4で述べた様にPtPc及びCuPcにおいては三重項状態の零磁場で の発光スペクトルはいずれも数cm<sup>-1</sup>以上分裂した構造をもっており、上述の観点から 見てESR法による研究は難しいが、燐光スペクトルの磁場依存性からゼーマン効果 を研究することは可能であり、しかもESR法では判定の難しいZFSの絶対値を知 ることができる。<sup>2,4)</sup> PtPc 単結晶のゼーマン効果については§4.2に述べる。

三重項状態にある分子は磁気モーメントをもった励起子と考えることが出来、その 寿命が比較的長く、又拡散距離も大きいため、励起子間相互作用が期待できる。励起 子密度が小さい場合、励起子間相互作用はあまり顕著に見られないが、ある密度以上 になると励起子どうしの融合によってエネルギーの高い一重項励起子や自由電子の形 成に寄与することが知られている。<sup>8,10)</sup> これは三重項励起子ー三重項励起子消滅(T - T annihilation) と呼ばれ例えばアントラセン等の芳香族化合物における遅延螢光<sup>8)</sup> あるいは $S_0 \rightarrow T_1$ 吸収に付随する光電導現象<sup>11-12)</sup> をひき起こす。これらは 三重項励起子の消滅過程として高密度励起子の振舞いを知る有力な手段である。

三重項励起子は磁気モーメントをもっているため励起子間の annihilation は スピン状態の選択則によって制約される。<sup>8)</sup> Merrifield,<sup>12,13)</sup> M. Pope らに<sup>14)</sup> よるアントラセンの遅延螢光の磁場依存性はT - T消滅のスピン選択則によってうま く説明されており遅延螢光が三重項励起子間相互作用に起因する<sup>12-15)</sup>根拠を示した画 期的な実験であると云えよう。

T-T消滅は間接的な遅延螢光の他に燐光の非指数関数的減衰からも観測することができるが、Nagakura等の研究 $^{9,16}$ を除いてその報告例は少い。

螢光の見られない PtPc においては燐光の減衰波形から直接 T-T 消滅を観測 することは容易であるが相互作用の起り得る励起子濃度にするには励起密度の高いQ ースィッチルビーレーザーを用いることによってはじめて実現できる。

ルビーレーザー励起によるT-T消滅及びその磁場依存性は§4.3に述べる。

## §4.2 三重項状態のゼーマン効果

4.2.1 三重項状態のゼーマン効果の理論

三重項状態ではスピン磁気モーメントの双極子相互作用によって縮退していたスピン副準位が分裂することは即に述べたがゼーマン効果を取り扱うにあたり理論的<sup>4,17,18)</sup> に少し詳しく述べてみよう。零磁場分裂をひき起こす主な原因にはスピンースピンの 双極子相互作用とスピンー軌道相互作用があるが最終的なハミルトニアンは形式的に は同じであるのでここでは前者について検討する。

厳密にはgテンソルに異方性があるが一般の有機化合物ではその異方性は可成り小 さいので無視し、<sup>4,17)</sup> 三重項状態にある系の 2 つのスピンに対するスピンハミルトン アンをゼーマン相互作用の項とスピン-スピンの双極子相互作用の項で表わすと

 $\mathbf{H} = \mathbf{H}zeeman + \mathbf{H}_D$ 

$$= g\beta \mathsf{H} \cdot (\mathsf{S}_1 + \mathsf{S}_2) + g^2\beta^2 \left\{ \frac{\mathsf{S}_1 \cdot \mathsf{S}_2}{r^3} - \frac{3(\mathsf{S}_1 \cdot \mathsf{r})(\mathsf{S}_2 \cdot \mathsf{r})}{r^5} \right\}$$

$$(4.1)$$

-45-

となる。但し 「 は2個の電子を結ぶベクトルであり $S_1$ , $S_2$ は分子内の2個の電子 に対するスピン演算子である。<sup>4)</sup> 2個のスピン間に相関があるからすべてを全スピン **S**で表わした方が便利である。従って

2

$$S_{j}^{2} = (S_{1j} + S_{2j})^{2} \qquad (j = x, y, z)$$

$$S_{1}^{2}x = S_{1}^{2}y = \frac{1}{4} \quad \text{BUS} \quad S_{1}x \cdot S_{1}y = \frac{1}{2}iS_{1}z \qquad (4.2)$$

などを(4.1)式の展開項に代入するとすべてが全スピンSで表わされた簡単化さ れた双極子相互作用のハミルトニアン

$$H_{D} = \frac{1}{2} g^{2} \beta^{2} S_{x}^{2} \left(\frac{r^{2} - 3x^{2}}{r^{5}}\right) + S_{y}^{2} \left(\frac{r^{2} - 3y^{2}}{r^{5}}\right) + S_{z}^{2} \left(\frac{r^{2} - 3z^{2}}{r^{5}}\right)$$
$$- (SxSy + SySx) \frac{3xy}{r^{5}} - (SySz + SzSy) \frac{3yz}{r^{5}} - (SzSx + SxSz) \frac{3zx}{r^{5}}$$
$$(4.3)$$
  
が得られる<sup>(4)</sup>結局有効双極子ハミルトニアンは次の様になる。

 $\mathbf{H}_{\mathrm{D}} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \tag{4.4}$ 

Dは零磁場分離(ZFS)テンソルと呼ばれ対称テンソルでありその成分は電子の波動 関数についての平均値として与えられる。即ち

$$D_{ij} = \frac{1}{2} g^2 \beta^2 < \frac{r^2 \delta_{ij} - 3ij}{r^5} > \qquad (4.5)$$

但し $\delta_{ij}$ は $\rho_{nxy}$ カーのデルタ( $\delta_{i=j} = 1$ ,  $\delta_{i\neq j} = 0$ )である。 零磁場テンソルを対角化する様な主軸で表わすとハミルトニアンは

$$\mathbf{H}_{\rm D} = -X S_x^2 - Y S_y^2 - Z S_z^2 \qquad (4.6)$$

となり、ここで-X,-Y及び-Zは主値であり次の様に表わされる。

$$X = -\frac{1}{2} g^{2} \beta^{2} < \frac{r^{2} - 3 x^{2}}{r^{5}} >$$

$$Y = -\frac{1}{2} g^{2} \beta^{2} < \frac{r^{2} - 3 y^{2}}{r^{5}} >$$

$$Z = -\frac{1}{2} g^{2} \beta^{2} < \frac{r^{2} - 3 z^{2}}{r^{5}} >$$

$$(4.7)$$

しかしこのX, Y, Zはトレースレス(X+Y+Z=0)であるためZFSを2個の 独立な定数で表わすことができ、一般にD及びEと呼ばれている。従って三重項状態 のスピンハミルトニアンは(4.6)と別の式

$$\mathbf{H}_{\rm D} = D\left(S_{z}^{2} - \frac{1}{3}S^{2}\right) + E\left(S_{x}^{2} - S_{y}^{2}\right) \qquad (4.8)$$

でも表わされる。又D, EとX, Y, Zの関係は

$$D = \frac{1}{2} (X+Y) - Z = -\frac{3}{2}Z$$
  

$$E = \frac{1}{2} (Y-X)$$
(4.9)

である。物理的にはDは分子平面とそれに垂直方向の異方性の度合を示し、Eは分子 平面内の異方性の度合を示すものである。

一般に分子が平面構造をとり、分子面に垂直な方向をz軸とすれば|D| > |E|となる。零磁場分裂の様子を図示するとFig.4.1の様になる。 $^{4)}$ 

以上三重項状態の零磁場のハミルトニアンを磁気相極子の観点から導いて来たが前 にも述べたようにスピン軌道相互作用によって生ずる零磁場のハミルトニアンも形式 的には(4.6)あるいは(4.8)式

三重項状態のスピン関数は(2.8) で示してあり、これと(4.6)式の零 磁場(2F)ハミルトニアン及びゼー マン相互作用のハミルトニアンを用いて エネルギー準位の計算をすることができ る。(2.8)式のスピン項は Sz の固 有関数  $\alpha$ ,  $\beta$ で表わされているのでこれ

と同じ形を示すことが知られている。<sup>17,18)</sup>



zero field splitting (Z.F.S.)



を座標の関数に変換した方が計算が容易になる。従って次の3個のスピン関数 |Tx>, |Ty>, |Tz>に変換す。

$$|Tx> = \frac{1}{\sqrt{2}} |\beta_{1}\beta_{2} - \alpha_{1}\alpha_{2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|-1\rangle - |+1\rangle \}$$
  
$$|Ty> = \frac{i}{\sqrt{2}} |\beta_{1}\beta_{2} + \alpha_{1}\alpha_{2}\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} \{|-1\rangle + |+1\rangle \}$$
 (4.10)

-47-

$$|T z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha_1 \beta_2 + \beta_1 \alpha_2\rangle = |0\rangle$$

この関数ではスピンはそれぞれx,y,z軸に量子化されており ZFのハミルトニ アンは対角化されている。三重項スピン関数は(4.10)式の一次結合

$$\Theta_i = \sum_i C_{ij} | T_j > (i = 1, 2, 3) (4.11)$$
で表わされ、スピン副準位のエネルギーは

$$W_i = \langle \boldsymbol{\theta}_i | H | \boldsymbol{\theta}_i \rangle \tag{4.12}$$

を実際に計算することによって求めることができる。

例えば  $S_z \mid T_x >= i \mid T_y >, S_z^2 \mid T_x >= \mid T_x >$ 

$$S_z | T_y > = -i | Tx > , S_z^2 | T_y > = | Ty >$$
  
 $S_z | T_z > = 0$ ,  $S_z^2 | T_z > = 0$ 

などの関係を用いてハミルトニアニンの行列要素を求めると次の様になる。

 $|Tx\rangle |Ty\rangle |Tz\rangle$   $< Tx | X -ig\beta H_z ig\beta H_y |$   $< Ty | ig\beta H_z Y -ig\beta H_x |$   $< Tz | -ig\beta Hy ig\beta H_x Z |$  (4.13)

まず特殊な例として z 方向に磁場を印加すると  $H_x = H_y = 0$  となるため(4. 13)の行列は簡単になり、固有値は $W_3 = Z$  と永年方程式

$$\begin{array}{ccc} X - W & -ig\beta H \\ ig\beta H & Y - W \end{array} = 0 \qquad (4.14)$$

の解から得られ、その固有値は

$$W = \frac{1}{2} (X+Y) \pm \sqrt{\frac{1}{4} (X-Y)^2 + g^2 \beta^2 H^2} \qquad (4.15)$$

-48 -

となる。従ってこの場合の三重項状態の波動関数とエネルギー準位は次の様にまとめることが出来る。

$$\Theta_{1} = \cos \theta |+1\rangle - \sin \theta |-1\rangle$$

$$W_{1} = \frac{1}{2} (X+Y) + \frac{1}{2} (X-Y) \tan \theta + g\beta H$$

$$\Theta_{2} = \sin \theta |+1\rangle + \cos \theta |-1\rangle$$

$$W_{2} = \frac{1}{2} (X+Y) - \frac{1}{2} (X-Y) \tan \theta - g\beta H$$

$$\Theta_{3} = |0\rangle$$

$$\Theta_{3} = |0\rangle$$

 $W_3 = Z$ 

但し $tan2\theta = (X-Y)/2g\beta H$ である。

ここでX > Y > Zと仮定すれば磁場に対するエネルギーシフトの様子はFig.4.2(a)に示す様になる。 $^{4,16,17}$ 



Fig.4.2(b)及び(c)に磁場をそれぞれ x 方向及び y 方向にかけた場合のエネル

ギーシフトの様子も示しておく。 以上特殊な例として磁場が x , y 及び z 軸の主軸方向にかけられた場合について述

べてきた。実際の単結晶の場合、ふつう単位胞に空間的に配置の異なった2個の分子が存在し<sup>19-21)</sup>厳密に両方の分子に同じ角度から磁場を印加することは不可能である

ため、解析も(4.12)式で表わされる行列について一般的な形で解く必要があり 計算は複雑になる。

理論的には*ZFS* 定数D及びEと磁場の方向が判っていれば磁場中の燐光スペクト ルのシフトの様子を完全に再現することができる訳であるから、逆にスペクトルの磁 場依存性から重要なパラメータD及びEを決定することができる。

次章で述べる PtPc 単結晶のゼーマン効果の目的の一つには§3.4で述べた 970 nm 近傍の発光が正に上述の理論的解析を満たす三重項状態に起因するもので あるかどうかの判定ともう一つはZFSの大きさと絶対値を知ることである。

4.2.2 実験結果及び検討

PtPc 単結晶の燐光スペクトルについては§3.4で述べたがここでは発光ピー  $P_1$ 及び $P_2$  の磁場中での振舞いについて述べる。

Fig.4.3に4.2K以下の10,290 cm<sup>-1</sup> (971 nm)近傍の発光スペクトルを

示す。スペクトルは2つの発光準位 P1

(10,289.1 $cm^{-1}$ )及び $P_2$ (10,297.6 $cm^{-1}$ )の発光スペクトルがガウス型をして部分的に重なった形をしており<sup>22)</sup>温度減少と共に線巾は減してゆき1.7Kでは分裂の様子がよく判る。

発光ピーク $P_1 \ge P_2$ の分裂巾は約 8.5 cm<sup>-1</sup> あり PtPc 単結晶の三重項 状態のZFSに起因するものとして解析 を行う。

§4.2.1で述べた様に磁気双極子 によるZFSはせいぜい0.1cm<sup>-1</sup>程度で





あるのでこの PtPc の大きいZFSは主にスピンー軌道相互作用によるものであろ うと推定できる。ZFでの分裂はFig.4.1に示す様に一般的には3つの準位に分 裂するが、必らずしもすべてが発光として観測されることはなく、3つのうち $D_{4h}$ の対称性をもつフタロシアニン分子では複雑なスピン間相互作用がない限り対称性の ためすくなくとも一つの副準位が無輻射的であることが知られている。<sup>7,23)</sup>従って PtPc 単結晶の燐光スペクトルが発光ピーク $P_1$ 及び $P_2$ より構成されているのは 理解できる。しかしそれらが*ZF*におけるスピン固有関数 $|T_x>$ , $|T_y>$ あるいは  $|T_z>$ のどれに相当するかはゼーマン効果の実験から解析してみないと判定できな い。

 $Fig. 4 \cdot 4(a)$ 及び(b)に4.2K でそれぞれ磁場(H)を Pt Pc 単結晶の b 軸に 平行(H//b)と垂直( $H_{\perp}b$ )に印加した場合の発光ピーク $P_1$ 及び $P_2$ 磁場依存性 を示す。

**Fig.** 4.4(a)のH / / bに示す様に磁場と共に発光ピーク $P_1$ は低エネルギー 側にシフトしてゆき、その発光強度は増加する。一方ZFで強い発光を示していたピーク $P_2$ の発光強度は磁場と共に著しく減少していくことが判る。

Fig.4.4(b)に示す $H_{\perp}b$ の場合も同様な磁場依存性を示している。

 $30 k G 以上ではピーク P_2 は P_1 の肩となり不明瞭となっている。$ 

磁場強度30~50kGで得られる発光スペクトルから $P_1$ の発光をガラス型と仮定して差し引いたスペクトルは例えばFig.4.4(c)に40kGのH//bに示す様



に $P_2$ の他に $P'_2$ の肩をもったスペクトルとして観測される。この $P'_2$ の発光強度は 磁場と共に多少増加する様に見えるが充分高い磁場のもとでもやはりピーク $P_1$ の肩 として弱く観測されるのみである。

-51-

これらのことは磁場強度が $30 \sim 50$ **k**Gのとき三重項状態の $3 \sim 00$ スピン 副準がすべて輻射的になっていること を示している。磁場強度100kGで のピーク $P_1$ のエネルギーシフトは後 で述べる様にH / / bの場合が最も大き く $H \perp b$ の場合は小さい、又 $P_1$ の発 光強度は $H \perp b$ の方がH / / bより

Fig. 4.4(a)(b) に示す様に明ら かに強い。つまり磁場方向に対する単 結晶の異方性が存在することを示して いる。



Fig. 4.5 PtPc 単結晶の結晶構造及び外部磁場の印加方向

~~~o

以上の実験結果を説明するため § 4 . 2 . 1 で述べた三重項状態のゼーマン相互作 用を第一次近似で解析する。まず分子間相互作用は充分小さいとして、 g 因子は等方 的であると仮定し(4.3)式から導かれるハミルトニアンの行列要素(4.13) 式を一般的な形で解く。

まず、結晶中にあるフタロシアニン分子に印加される磁場方向を定める必要があり、 それは $C \cdot J \cdot Brown$ による $\tau$ 型PtPc単結晶の結晶構造<sup>20)</sup>を用いて定めるとFig. 4.5の様になる。

分子面に垂直な法線をz軸と定めx及びy軸をFig.4.5に示す様にとる。フタ ロシアニン分子は $D_{in}$ の対称性を有しているためx, y軸を一義的に定められない。

単位胞中には2つの分子 $M_1$ ,  $M_2$ が存在しており、2つの分子における z 軸は結晶の b 軸に対して同じ角度30.8°傾いている。

印加する磁場の分子座標に対するそれぞれの成分 $H_x$ , $H_y$ , $H_z$ はHを磁場強度としてFig.4.5より

$$H_{x} = H \sin \theta \cos \phi \qquad (4.17)$$

$$H_{y} = H \sin \theta \sin \phi$$

$$H_{z} = H \cos \theta$$

となる但し $\theta$ はb軸と磁場のなす角、 $\phi$ は磁場のx y成分とx軸とのなす角である。  $\eta \varepsilon b$ 軸と磁場とのなす角とすれば任意の磁場方向における $\theta$ のとり得る角度は η > 0 に対して

$$\eta - 3 \ 0^{\circ} < \theta < \eta + 3 \ 0^{\circ} \tag{4.18}$$

である。

さて(4.13)に(4.17)式を代入して永年方程式を展開すると、次の三次 方程式が得られる。

$$W^{3}-3 pW+2 q = 0 \qquad (4.19)$$
  
但し、  $p = -\frac{1}{3}(XY+YZ+ZX) + \frac{1}{3}(g\beta H)^{2}$   
 $q = \frac{1}{2}(g\beta H)^{2}(X \sin^{2}\theta \cos^{2}\phi + Y \sin^{2}\theta \sin^{2}\phi + Z \cos^{2}\theta) - \frac{1}{2}XYZ$   
(4.20)

(4.19)式の根は磁場  $H c \beta$ 子に $\theta$  及び $\phi$ の任意の角度で印加した場合の固有値 を与えるものであり、磁場に対する三重項スピン準位のエネルギーシフトを示すもの である。まず、 $H //b(\eta = 0)$ の場合について発光パンドの磁場強度依存性を計算 してみよう。この場合 $\theta$ は約30°とそれぞれの分子に対して一義的に定まるため H //b以外の場合に較べより正確な計算と実験の比較ができよう。

Fig.4.6にH//b配置における三重項スピン準位のエネルギーシフトを磁場の 関数として示す。図中丸印は実験より

得られた発光ピークのエネルギーシフ トで実線及び破線は計算値である。点 線はZFSパラメーターDを正にした とき最もよく実験結果に近づく様にDEを定めたものであるがD, E及び $\phi$ をどの様に変化させても例えば、図中 に示すD=+8.5 cm<sup>-1</sup>, E  $\simeq$  0 cm<sup>-1</sup>

 $|\theta|=30^\circ, \phi=0^\circ$ と選んだのと 同様に実験との一致はよくない。つま り最も低エネルギー側にある固有値 $W'_1$ の各磁場におけるエネルギーシフトの



Fig. 4.6 三重項状態のスピン副準位の磁場によるエネルギ ーシフト(H/b)

-53-

大きさは実験値よりはるかに小さく、又、W'2 W'3 の磁場依存性も実験値とは程遠 いものである。

一方Dを負にした場合 Fig.4.6の実線 $\phi = 0^\circ$ 及び破線 $\phi = 90^\circ$ で示す様に D及びEパラメータをD=-7.8 cm<sup>-1</sup> E = -0.7 cm<sup>-1</sup>に選ぶと実験結果によく一致 する。 $\phi = 0^\circ$ と90°の場合の計算値が図で示す様にあまり変らず、実験の誤差の範 囲におさまる。このことはフタロシアニン分子のx,y面内での異方性がz成分に較 べ非常に小さいことを示しており、xy軸を入れ変えてもEの絶対値が逆になるだけ でその差は実験誤差内に入ることを示している。

しかし乍らEの絶対値は定めることができる。つまり $|E| = 0.7 \text{ cm}^{-1}$ 以外の値を 用いて計算した場合、80 k G 以上の高磁場での実験と計算の一致は非常に悪い。Dの絶対値については後で述べる様にゼーマンシフトの結晶軸と磁場方向依存性より確 定的にD < Oと定めることができる。

結局 PtPc 単結晶の三重項状態における ZFS パラメータを  $D = -7.8 \pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$ |E| = 0.7 ± 0.2 cm<sup>-1</sup>と評価でき、又発光ピーク  $P_2$  は ZF での三重項スピン副準 位の Z 成分に起因するものであり、 $P_1$  は X あるいは Y 成分によるものと帰着できる であろう。

それぞれの発光ピークの発光強度の磁場依存性をFig.4.7に示す。固有値 $W_1$ に相当する $P_1$ の発光強度は $H // b(\eta = 0^\circ)$ 及び $H \perp b(\eta = 9 0^\circ)$ の場合とも磁場と共に増加し $P_2$ は減少している。



Fig.4.8に示す様に発光ピーク $P_1$ の発光寿命は $\eta = 90$ のとき磁場に対し大

-54-

きく減少しているが $\eta = 0^{\circ}$ ではそれ程大きく変化しない、又、発光ピーク $P_2$ については多少発光寿命が長くなっている様である。

これらの発光寿命の磁場による変化はそれぞれのスピン副準位において異なった遷 移確率をもつスピン関数の割合が変化するいわばスピン関数の混合効果である。

定常励起のもとでは発光強度は i 番目のスピン副準位における発光効率  $\psi i$  と電子 密度  $n_i$  との積で与えられ、発光効率は ki と ki をそれぞれ i 番目の準位の輻射遷 移確率及び無輻射遷移確率として次式で表わされる。

 $\psi_{i} = \frac{k_{i}}{k_{i} + k'_{i}}$  (*i*=1, 2, 3) (4.21)

又、遷移確率  $k_i + k'_i$  は観測された発光寿命の逆数に対応するから、ZFでの発光 寿命はまさに  $k_j + k'_j$  (j = x, y, z)の逆数に相当することになる。

ZFにおける発光寿命はFig.4.8より $P_1$ (Z成分)が $7 \mu$  sec, $P_2$ (Xある いはY成分)が $3 \mu$  sec であることより

 $k_z + k'_z \simeq 3.3 \times 10^5 \, sec^{-1}$ ,  $k_x + k'_x$  or  $k_y + k'_y \simeq$ 

 $1.4 \times 10^{5} sec^{-1}$ と評価できる。

更に磁場が印加されたときのi番目の遷移確率は近似的に

 $k_{i} + k'_{i} = \sum_{i} C_{ii}^{2} (k_{i} + k'_{i})$  (4.22)

と書き表わすことができよう。

但し、 $C_{ij}^2$  は(4.11)式で定義される i 番目のスピン固有関数における i 成分の存在確率である。

先に求めたD及びEの値を用いて $C_{ij}^2$ の値について磁場の関数として計算した結果をFig.4,9に示す。



Fig.4.8に示した発光寿命の磁場依存性は先に述べた様に異なった遷移確率を もったスピン関数の混合効果(Fig.4.7)によって定性的に説明できよう。 例えば発光ピーク $P_2$ を例にとって考えてみると、Fig.4.9に示す様に $\theta_3$ のス ピン関数において $C_{3j}^2$  (j = x, y, z)のうち最も大きい割合を占めているもの は遷移確率の大きいZ成分であるが、これは磁場増加と共に減少している。つまり磁 場増加に伴って $P_2$ の発光寿命は長くなることが予想できFig.4.8の $P_2$ の実験 結果と矛盾しない。

k<sub>i</sub>及びn<sub>i</sub>の定量的な値が判らないため発光強度の磁場依存性について詳しい議論 はできないが少なくとも次のことが云えるであろう。

即ち先に述べた ZF で 2 つの発光が見られしかも Z成分の発光強度が最も強いことより、 $n_z k_z >> n_x k_x$  or  $n_y k_y$  であり、かつ、 $n_x k_x$  あるいは $n_y k_y$ のうち一方は無視できる程小さいと推定できよう。

また50kG以上の高磁場が印加されたとき最も高エネルギー側にある $W_3$ 準位から発光が見られず、 $W_2$ レベルから見られる理由は次の様に解釈できよう。

つまり、*Fig*.4.7に示す様に最も輻射的である | *Tz* > 成分の寄与の割合が磁場 と共にW。準位では減少してゆきW2準位では増加しているためであり、もう一つは 磁場増加と共に拡大するゼーマン分裂のためもし電子の分布が3つのレベル間でボル ツマン分布の熱平衡に支配されているとすれば高エネルギー側にある電子の分布 n 3 は n 2 以上に大きく減少するであろう。

発光ピークP<sub>1</sub>の発光強度とエネルギーシフトの結晶軸と磁場方向依存性は先に求めた*2FS*パラメーターD及びEが妥当な値であることを示している。

*Fig.*4.5の模式図に示した様に結晶の b軸に対して磁場を $\eta$ の角度で印加すると  $M_1$ 及び $M_2$ 分子の分子面に垂直なZ軸と磁 場とのなす角は、*Fig.*4.10の斜線を つけた部分、つまり $\eta$ -30°< $\theta$ < $\eta$ + 30°の範囲に入ることになる。



従ってスピン副準位 $W_1$ のエネルギーシ フトについての磁場角度  $\eta$  依存性を考える場合、*Fig.*4.10の斜線内の分子すべ てについて考慮する必要がある。また、分子の x 及び y 軸の選び方が実験誤差内で あるため 0<sup>0</sup> <  $\phi$  < 90<sup>0</sup>の領域も計算に 入れなければならない。

これらを考慮した場合の $W_1$ 準位の 100kGにおけるエネルギーシフトの 7依存性はD = -7.8,  $|E| = 0.7 cm^{-1} \&$ してFig.4.11(a)の斜線内である。 丸印は実験結果を示すもので $\eta = 0$ でエ ネルギーシフトが最も大きく $\eta = 90^{\circ}$ で小さく(a)のD < 0の場合の計算結果 とよく一致している。Fig.4.11(b)はD > 0に選んだものであるが予想 される相対的なエネルギーシフトの7依 存性は $\eta = 0^{\circ}$ で最も小さく $\eta = 90^{\circ}$ 近傍で大きく、更にエネルギーシフトの 絶対的な大きさも小さく、実験結果との 対応は非常に悪い。

つまりD<0の方が妥当であり実験結



Fig. 4.11 発光ピークP<sub>1</sub>における100 kG印加下でのエネル ギーシフトの η 依存性

果に矛盾しないと云える。尚かつ100kGにおけるD < 0の場合における $W_2$ 準位 のエネルギーシフトのη依存性も発光ピーク $P'_2$ のそれとよく一致しており三重項状 態の $ZFSパラメータがD = -7.8 \text{ cm}^{-1}$   $|E| \simeq 0.7 \text{ cm}^{-1}$ として不合理でないこ とを示している。

**Fig.4.12**(a)に発光ピーク $P_1$ の100kGにおける発光強度の $\eta$ 依存性を 示す。 $\eta = 90^{\circ}$ の発光強度は $\eta = 0^{\circ}$ のときより1.5~2倍程大きくなっている。 この理由は電子密度 $n_1(\eta)$ と発光効率 $\psi_1(\eta)$ に分けて(1) $W_1$ レベルにおいて  $\eta = 90^{\circ}$ の方が $\eta = 0^{\circ}$ より電子密度が高い、(2)輻射選移の確率が $\eta = 90^{\circ}$ で最大になるかの主にどちらかの原因あるいは(1)、(2)両方の原因によると考えら れる。もし(1)の仮定が主な原因とすれば3つの副準位間の電子分布が熱平衡で支配 されていないことになる。つまり**Fig.4.1**1に示す様に $W_1$ 準位における100 kGのエネルギーシフトの大きさは $\eta = 0^{\circ}$ の方が $\eta = 90^{\circ}$ の場合より大きく、電 子の分布密度も、 $\eta = 0^{\circ}$ の方が大きくなることが期待されるから発光強度はむしろ

 $\eta = 0$  の方が強くなるであろう。実際 の場合100kGにおける3つのエネル ギー差から見て分布密度は $\eta$ に対してあ まり変わらない様である。従って(1)の 仮定は実験結果に反しており考え難い。 しかし(2)の仮定が主な原因とすれば発 光強度の $\eta$ 依存性をうまく説明できるで あろう。

Fig.4.12(b),(c)及び(d) に  $W_1$ 準位に寄与するそれぞれのスピン関 数  $|T_x>,|T_y>$ 及び  $|T_z>$ の占める割 合 $C_1^2$ の角度  $\eta$  依存性を示す。

角度 $\theta$ がFig.4.10に示す様に広 い領域をとっているため $C_{ij}^2$ はある角度  $\eta$ に対して一義的に定められないがFig 4.12(b),(c)及び(d)の斜線内に あると考えられる。Fig.4.12(d)



Fig4 4.12 発光ピーク P<sub>1</sub>の100 kGにおける(a)発光強度のη 依存性及び(b), (c), (d); C<sup>2</sup><sub>1</sub> のη 依存性

のC<sup>1</sup><sub>12</sub>と(a)の実験結果とは非常によく似た n 依存性を示しており、先に述べた様に

-58-

|Tz>成分が最も強く発光するスピン副準位とすれば $\eta = 90^{\circ}$ で輻射遷移の確率 も最大となることが予想され実験結果はうまく説明されたことになる。一方Fig.4

.12(b)(c) に示す $C_{1x}^2$ 及び $C_{1y}^2$ のη依存性は $C_{1z}^2$ に較べ(a) の実験結果に近いと 云えない。

結局、ピーク $P_1$ の100kGにおける発光強度の $\eta$ 依存性は主に遷移確率の変化 に起因すると考えられ、それはとりも直さず $W_1$ 準位での $|T_z\rangle$  志成分の占める割合 の変化とみることができよう。

以上のことより、 PtPc 単結晶の三重項状態における*ZFSパラメータはD*ニー 7.8 cm<sup>-1</sup>,  $|E| \simeq 0.7$  cm<sup>-1</sup> であり 3 つの副準位のうち Z成分が最も輻射遷移確率 の高いスピン関数と云えよう。

§4.3 三重項励起子間相互作用とその磁場依存性

4.3.1 三重項励起子間相互作用

PtPc 単結晶における三重項励起状態の定常的な振舞いについては前章で述べて きたが本章では励起状態の過渡的な消滅過程について主に述べる。さて励起状態にあ る分子は無輻射的な格子との相互作用あるいは輻射的な光子の放出によって最終的な 基底状態へと遷移する訳であるが、一般に励起状態にある分子(即ち励起子)の数は 時間に対して指数関数的に減衰してゆく。しかし励起子の密度が非常に高くなると励 起子間相互作用が無視できなくなり励起子の減衰は非指関数的になる。 $^{9,16,24)}$  この様 な励起子間相互作用のうち三重項励起子どうしが関与するものが§4.1で述べたT -T annihilation 呼ばれるものである。

T-T annihilation が現われ始める励起子密度より励起子の拡散距離あるい は相互作用を起し得る起励子間距離などが推定できる。 $^{8,9)}$ 

Fig.4.13に発光寿命の測定に用いた装置のブロック線図を示す。 最高出力数 MW,半値巾30nsecのQースイッチルビーレーザーより放出された励 起光を CuSO4の減衰器を通して液体ヘリウムクライオスタット中の試料に照射する。 試料からの発光はレンズにより集光しフイルター(Corning 社7-69)を通した 後分光してフォトマルで受光する。FETによりインピーダンス変換を経てDual Beamシンクロスコープでレーザー光の出力と共に記録する。

-59-

ルビーレーザー光のエネルギーはほぼフタロシアニンの一重項励起準 $位(<math>S_1$ )に相当す るが前に述べた様 たPtPcの場合 大きいS-T相互 作用に励起電子は三 重位( $T_1$ )に 移る。その $S_1 \rightarrow$ 



Fig. 4.13 液体ヘリウム温度での発光寿命の測定装置。

 $T_1$  遷移に要する時間はこの実験系で制約される時間スケールから見て、即ち発光が ほぼ励起と同時に起こることより恐らく数n sec以下と考えられる。またルビーレー ザー光励起によるPtPc 単結晶の4.2 Kでの燐光の量子効率はおおよそ $5 \times 10^{-4}$ である。<sup>22)</sup>

*Fig.*4.14はPtPc 単結晶の4.2Kにおけるルビーレーザー光励起による発 光スペクトルである。*Fig.*3.12に示した Xe ランプ励起の場合に得られたもの とほぼ同じスペクトルが得られ測定装置が正常に働いていることが確認できる。

この場合もFig.4.14に示す 様にやはり970nm あたりの発光 が最も強く、§4.2で述べた様に 三重項励起子に起因するものである から、この発光ピークについて以下 の考察を行う。

Fig.4.15 に 970 nm の発光ピークにおける発光強度のレーザ一強度依存性を示す。励起光強度が弱いところでは発光強度は励起強度の増加と共にほぼ <math>linearに増加す るが励起光強度が $10^{23}$  photons/cm



Fig. 4.14 ルビーレーザー励起によるPtPc単結晶の4.2K での発光スペクトル

-60 -

sec以上になると Fig.4.
15に示す様にもはやlinear ではなくsublinear な依存性を示す。

励起光強度が $10^{23}$  photons /cft・ sec以下の弱い場合とそれ以 上のときの発光の減衰の様子をそれ ぞれFig.4.16(a)に示す。 (a)の場合厳密には§4.2で述べ た様に寿命3 $\mu$ sec と $7\mu$ sec の2つの成分によって構成されてい るがその発光強度の比は10:3~ 10:2であるため、3~4 $\mu$ sec 以下の時間での、意衰波形は主に3 $\mu$ sec の寿命をもつ成分でほぼ指数 関数的に減衰している。

しかし励起光強度が充分強くなる とFig.4.16(b)に示す様に明らか に減衰波形は guench されており(a) の場合と違って非指数関数的に減衰し見 かけの寿命は短かく観測される。この様 に見かけの寿命はFig.4.17に示す 様に励起光強度が10<sup>23</sup> photons/cm ・sec以上で顕著に減少し始め、こ れはFig.4.15に示した発光強度が 励起光に対して sublinear な依存性 をし始める励起光強度とほぼ同じ強さで おこる<sup>23)</sup> この現象はとりも直さずT-TT annihilation が起っている証拠





Fig. 4.16 PtPc単結晶の970 nm発光ピークにおける(a)レ ーザー強度が10<sup>23</sup> photons / cm S 以下のとき (b)レーザー強度がそれより充分強いとき.



であり定量的には次の様に解析できる。励起子密度をn,指数関数的減衰を示す一分 子再結合係数を $\alpha$ , T - T ann i hilation をひきおこす 2 分子再結合係数を $\gamma$  と するとnの時間的減衰は

$$-\frac{dn}{dt} = \alpha_n + \gamma n^2 \qquad (4.23)$$

で与えられる。T - T annihilation の起っているときの見かけの寿命  $\tau$  は (4.23)式を変形して

$$\frac{dn}{dt} = (\alpha + \gamma n) \cdot n = \frac{1}{\tau'} n$$

$$(4.24)$$

$$(4.24)$$

が得られる。 ゼ は n の 関数となり n の 増加によって 見かけ 上減少する。

T-T annihilation が無視できる励起光強度即ち減衰波形が指数関数時に減 衰するとき得られる発光寿命  $\tau_0$ は  $\alpha$ の逆数と考えることができるから $\alpha = \frac{1}{\tau_0}$ と して(4.24)式より

$$\frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau_0} = rn \qquad (4.25)$$

が得られる。つまり $\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau}$ 。は励起子密度 n あるいは励起光強度に比例す 24) ることになる。

実験より得られた $1/\tau' - 1/\tau_0$ 対励起光強度の関係はFig.4.18に示す様によ は直線性を示している。

*Fig.*4.18 の横軸は励起の フォトン数であるがこれに量子効率~5 ×10<sup>-4</sup>及び吸収係数~10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> を 掛けると励起子密度になり直線の傾きよ りrが評価できその値はほぼ10<sup>-12</sup>cm<sup>3</sup>/sec の大きさになる。

T-T annihilation の別の解析 として、実際に(4.23)式を積分す ることによって得られる次式 9,11から

$$\frac{1}{n} = \left(\frac{r}{\alpha} + \frac{1}{n_0}\right) e^{\alpha t} - \frac{\alpha}{r}$$
(4.26)



Fig. 4.18 1 / τ' -1 / τ'o対レーザー光強度依存性

-62-

 $但しn_0 は t = 0 の時の励起子密度である。$ 

減衰波形を直接解析することができる。

つまり(4.26)式に示す様にある時刻*t*における励起子密度の逆数は $e^{\alpha t}$ に 比例することよりT - T annihilation の起っていることを確かめることができ、 更に $e^{\alpha t} = 0$ における切片より $\tau$ を評価することができる。

この解析方法は煩雑であるが短時間で 実験データを取らなければならない場合 非常に有益である。§4.3.2では主 にこの方法で解析した。

Fig. 4.19にT - T annihilationの起っているときの発光の減衰波 形を(4.25)式に従って解析した結 果を示す。縦軸は各時間における発光強 度から得られる励起子密度の逆数を示し ており横軸は  $e^{\alpha t}$ である。図に示す様に よい直線性を示しており切片より得られ



Fig. 4.19 T-T annihilationが起っているときの減衰 波形から解析した1 / n対e<sup>αt</sup>, 但しα~3.3×10<sup>5</sup> sec<sup>-1</sup>である

る-  $\alpha/r$ から  $\alpha \simeq 3.3 \times 10^{-6}$  sec として  $r \simeq 1.2 \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup>/sec と評価で きる。

アントラセンなどの芳香族化合物で報告されている2分子再結合係数rの値は一重 項励起子及び三重項励起子について10<sup>-8</sup>~10<sup>-15</sup> $cm^3/sec$ の大きさであり、<sup>8,9,16,25)</sup> PtPc 単結晶で得られた10<sup>-12</sup> $cm^3/sec$ の値はほぼ妥当であろうと思われる。

以上の実験結果より大ざっぱに励起子間相互作用の起こり始める励起子間 距離及び拡散係数を大ざっぱに評価してみよう。

フタロシアニン単結晶における分子の密度は約 $1.5 \times 10^{21}$  cm<sup>-3</sup> である。 ところでT - T annihilation の起こり始めるルビーレーザー強度は $1 \times 10^{23}$ photons/cm<sup>-</sup> sであるため一重項状態へ吸収されたフォトンが三重項励起子となる 確率即ち量子効率を測定結果より $5 \times 10^{-4}$ 、ルビーレーザー光での吸収係数を $10^{5}$ cm<sup>-1</sup>と仮定し<sup>26)</sup>またレーザー光の半値巾を30nsecとすればその時の励起子密度 は約 $1.5 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>となる。

つまり分子1万個に対して三重項に励起された分子が1個の割で存在する励起子密
度になると励起子間相互作用が起こり始めることになり、結晶が等方的媒質であると 仮定すれば三重項励起子の拡散距離Lは少なくとも200Å 以上と見積ることがで きる。また拡散距離L、1分子再結合係数α及び拡散係数Dの関係<sup>8)</sup>

$$L = \sqrt{2D/d} \qquad (4.27)$$

より $D \ge 10^{-6}$  cn / sec と評価できる。

室温のアントラセン単結晶における三重項励起子の拡散距離及びa b面での拡散係 数はそれぞれ $L\simeq 10 \mu$ 及び $D\sim 10^{-4}$  cm<sup>4</sup> sec とされており、<sup>8)</sup> PtPc 単結晶 の三重項励起子の拡散距離はアントラセンに較べ短かいと云える。しかし PtPc に おけるS - T相互作用の大きさから見てまず妥当な値であろう。

§4.3.2 三重項励起子間相互作用の磁場依存性

前章では三重項励起子間相互作用について取り扱ってきたがこの章ではその磁場効 果について述べる。

T-T annihilation における外部磁場の印加は§4.2で述べたゼーマン効果によるスピン副準位のエネルギー分裂及びスピン関数の混合によって励起子のペア状態にスピン選択則<sup>4,12-15)</sup>が顕著に働き annihilation の過程は複雑となる。

ここではT - T annihilation が起り得るレーザー光励起のもとで発光の減衰 曲線を(4.26)式から解析しrの磁場依存性を求めた。

**Fig.4.20に**H<u>1</u> bについてのH = 40 kG及び100 kGの磁場のもとにお ける発光の減衰曲線から得られる<sup>1</sup>/n 対 e<sup>αt</sup>の関係を示す。ここでαは磁場を印加 した状態でT - T annihilation の無視できるレーザー光強度のとき得られる発 光寿命の逆数であり、Fig.4.8より求めることができる。それらは 40 kG 及び 100 kG でそれぞれ 2.2×10<sup>5</sup> sec<sup>-1</sup> 及び 3.5×10<sup>5</sup> sec<sup>-1</sup> である。

Fig. 4.21に相対的なT - T annihilation 定数rの磁場依存性を示す。 零磁場でのrの値は§4.3.1 で述べた様に $10^{-12}$  cm<sup>3</sup>/secのオーダーである。<sup>22)</sup>

rの極大値はほぼ磁場強度30~40kGであり零磁場での値より40~50%大 きい。またFig.4.21に示す様にrの磁場依存性に多少の異方性が見られる。<sup>26)</sup>

この r の磁場依存性は三重項スピン状態の磁場依存性即ちペア状態のスピン選択側 より定性的に次の様に理解できよう。 三重項励起子間の相互作用におい てペア状態のスピンは全スピンが一 重項である、|-1,+1>,|0,0>と三重項である|0,-1>,|0,+1>及び五重項である |-1,-1>,|+1,+1>とに分 類することができる。<sup>8)</sup> 例えば遅延螢光に現われるT-Tannihilation は主にペア状態 のうち一重項的な性質をもっている ペアが寄与する訳でこれが云わるス ピン選択則である。



Fig. 4.21 PtPc単結晶の三重項励起子におけるγの磁場依 存性

減りrは磁場増加と共に減少する。<sup>8)</sup>



Fig. 4.20 H⊥bの配置における発光の減衰波形より得られ る1 / n対 e<sup>α t</sup> の関係

さて磁場が印加されると三重項状態のZ FSとゼーマン項の相互作用の相対的大き さによって一重項的性質をもつペア状態の 割合が変化する。つまりrが磁場に依存す ることになる。ゼーマン分裂の大きさがZ FSより小さいかあるいは同じ程度の磁場 のもとでは磁場増加と共にrは増加する。 それ以上の高磁場ではスピン状態は磁場方 向即ち|-1>の状態に量子化され結果と して一重項的性格をもつペア状態の割合は

アントラセン単結晶でのZFSの大きさは約 $0.07cm^{-1}$ であり遅延螢光が最大となる磁場強度はほぼ350Gになることが報告されている。<sup>8,12)</sup>

PtPc 単結晶における ZFSの大きさは  $\{4, 2$ に述べた様に約 8.5 cm<sup>-1</sup> でアントラセンに較べ約 2 桁大きい。つまり PtPc で r 最大の現われる磁場強度はアントラセンの場合より約 2 桁大きいことが予想され実験結果と矛盾しない。

さて発光の減衰波形から得られるrの磁場依存性は遅延螢光から求める場合と違い 三重項及び五重項のペア状態もannihilation に寄与するであろう。しかし高磁 場でも PtPc の場合Fig.4.21に示す様にrが減少することから少なくともペ

-65-

ア状態|-1, -1>は一重項的性格をもつペア状態より*annihilation* する確 率は小さいと云える。<sup>26)</sup>何故なら、高磁場では先に述べた様に三重項励起子は殆んど |-1>に量子化されるためである。

PtPc における r の最大は零磁場のものより  $40 \sim 50\%$  増加しており、アント ラセンの遅延螢光より得られる増加分 5%より可成り大きい。<sup>8,12)</sup> これは螢光の滅衰 波形から見積られる 2分子再結合係数 r には ann i hilation によって一重項励起 子が形成されるのみでなくより高いエネルギーをもつ三重項励起子や自由電子などの 生成も含まれているためと考えられる。

T-T annihilation に起因する螢光及び光電導またrの異方性は興味あるところで目下検討中である。

#### §4.4 結 言

**PtPc** 単結晶の三重項状態におけるゼーマン効果及び三重項励起子間相互作用に 関する実験結果を要約して次に記す。

- (1) PtPc 単結晶における三重項状態のスピン副準位は零磁場で約8.5 cm<sup>-1</sup>分裂した2つの発光ピークP1(発光バンド10,289.1 cm<sup>-1</sup>)とP2(10,297.6 cm<sup>-1</sup>)として4.2K以下で観測される。この零磁場での分裂巾は芳香族化合物の零磁場分裂(ZFS)より1~2桁大きく PtPc の場合強いスピンー軌道相互作用によるものと考えられる。
- (2) 起伝導マグネットによる100kG までの磁場印加によって三重項状態のゼーマン効果を燐光スペクトルから解析を行った。つまり(1)に示した発光ピークP1 は磁場増加と共に発光強度は強くなり低エネルギー側にシフトしていくがP2 の発光強度は弱くなりむしろわずかに高エネルギー側にシフトする結果が得られた。また中間の磁場強度(30~50kG)では燐光スペクトルは3つの発光準位から構成されておりスピン副準位がすべて輻射的となったためで、これはゼーマン効果によって異なった遷移確率をもつスピン関数の混合によるものと解釈できる。
- (3),(2)で述べた PtPc 単結晶の三重項状態におけるゼーマン効果の実験より*ZFS* パラメータD,  $E e D \simeq -7.8 \pm 0.2 cm^{-1}$  |E|  $\simeq 0.7 \pm 0.2 cm^{-1}$  と見積った、この値はスピン副準位のエネルギーシフトの磁場強度依存性及びエネルギーシフトにおける単結晶の軸方向と磁場方向の角度依存性についてのすべての実験結果と矛盾

しない。

- (4) PtPc 単結晶における燐光強度、燐光寿命及び上述のエネルギーシフトの磁場 依存性からスピン副準位  $|T_X >$ ,  $|T_Y >$ 及び  $|T_Z >$ のうち  $|T_Z >$ が最も輻射 遷移確率が高く減衰時間も3×10<sup>-6</sup> sec と短いことが判った。又、  $|T_X >$ ,  $|T_Y >$  準位のうちどちらか一方は輻射的で減衰時間7×10<sup>-6</sup> sec をもつが他 方は非輻射的であると結論できる。
- (5) Q-スイッチルビーレーザーで4.2K OPtPc単結晶を励起した場合、10,290  $cm^{-1}$ 近傍に観測される燐光は励起光強度を10<sup>23</sup> photons/cfd sec 以上にすると発光強度は励起光強度の 1/2 乗に比例し、しかも見かけの発光寿命が減少することを見い出した。これは三重項励起子間相互作用即ちT-T annihilation によるものであり、2分子再結合係数 r を~10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>/sec と見積った。このT-T annihilation の起り始める励起子密度から PtPc 単結晶中の4.2Kにおける三重項励起子の拡散距離 L 及び拡散係数 Dを大ざっぱにそれぞれ L  $\geq 200$  Å及び D  $\geq 10^{-6}$  cfd/sec と評価した。
- (6) r の磁場強度依存性において磁場強度30~40 kG で r が最大になり零磁場のものより40~50%増加することを見いだした。これはアントラセン単結晶の遅延螢光より得られる r の最大を与える磁場強度350G に較べ約2桁大きくアントラセン及び Pt Pc のZFS の大きさから見て妥当であることが判明した。又、Pt Pcの r の磁場強度依存性は<math>T - T annihilation を起し得る三重項励起子のペア 状態における選択則を満たしている。
- 以上三重項状態の励起子に関する本章の実験結果から得られた結論を述べてきたが *ZFSパラメータのE*値及び*T*-*T* annihilation における磁場に対する異方性 更には光電導現象などの詳細な三重項励起子の振舞いは未知な点が多く今後の重要な 課題である。

参考文献

- 1) C.A. Hutchiton Jr. & B.W. Mangum; J. Chem. Phys. 29 (1958)925,32(1960)1261,34(1961)908.
- 2) W.G. van Dorp, G.W. Canters & J.H. van der Waals; Chem. Phys. Letts. 35(1975)450.
- 3) G.W. Canters, J. van Egmond, T.J. Schaafsma & J.H.

van der Waals; Mol. Phys. 24(1972)1203.

- 4) N.M. Atherton; Electron Spin Resonance (John Wiley & Sons Inc) 1974.
- 5) A.J. McHugh, M. Gouterman & C. Weiss Jr.; Theoret Chim. Acta. 24(1972)346.
- 6) R.L. Ake & M. Gouterman; Theoret Chim. Acta. 15 (1969)20.
- 7) E.R. Menzel, K.E. Rieckhoff & E.M. Voigt; J. Chem. Phys. 58(1973)5726.
- 8) P. Avakian & R.E. Merrifield; Mol. Phys. 5(1968) 37.
- 9) P. Avakian & R.E. Merrifield; Mol. Phys. 23(1972) 1211.
- 10) J. Jortner; Phys. Rev. Letts. 20(1968)244.
- 11) K. Gamo, K. Masuda & J. Yamaguchi; J. Phys. Soc. Japan 25(1968)431.
- 12) R.C. Johnson, R.E. Merrifield, P. Avakian & R.E. Flippen; Phys. Rev. Letts. 19(1967)285.
- 13) R.E. Merrifield; J. Chem. Phys. 48(1968)4318.
- 14) N. Geacintov, M. Pope & F. Vogel; Phys. Rev. Letts. 22(1969)593.
- 15) V. Ern & R.E. Merrifield; Phys. Rev. Letts. 26(1968) 609.
- 16) A. Inoue, K. Yoshihara & S. Nagakura; J. Chem. Soc. Japan, 45 (1972) 1973.
- A. Charrington & A.D. McLachlan (山本修他訳);磁気共鳴
   [培風館) (1974)132.
- 18) 米沢貞次郎他;量子化学入門〔化学同人〕(1971).
- 19) C.J. Brown; J. Chem. Soc. (A) (1968)2488.
- 20) C.J. Brown; J. Chem. Soc. (A) (1968)2494.
- 21) S.C. Mathur, J. Singh & D.C. Singh; J. Phys.C, Solid

State Phys. 4(1971)3122.

- 22) K. Kaneto, Y. Ido, K. Yoshino & Y. Inuishi; J. Phys. Soc. Japan, 38(1975)1042.
- 23) I.Y. Chan, W.G. van Dorp, T.J. Schaafsma & J.H. van der Waals; Mol. Phys. 22(1971)741.
- 24) K. Kaneto, K. Yoshino, & Y. Inuishi; J. Phy. Soc. Japan, 37(1974)1297.
- 25) T. Kobayashi & S. Nagakura; Mol. Pkys. 24(1972)695.
- 26) K. Kaneto, K. Yoshino & Y. Inuishi; Chem. Phys. Letts. 40(1976)505.

.

# 第 5 章 フタロシアニンのレーザー光励起 による光電導及び電気伝導

### §5.1 緒 言

1960年代に始まるレーザーの実用化<sup>1,2)</sup>によって分子性結晶における光学物性 の研究は画期的な発展を遂げている。極めて高い単一波長性、コヒーレント性及び高 出力性を活かしたレーザー光学の有機半導体への応用は有機化学と物理学の境界を超 えた一つの新らしい研究分野としてその形体を整えつつあると云えよう。

レーザーの発振波長は真空紫外から遠赤外領域<sup>3)</sup>まで広がっており今後更に拡張され るだろう。また色素レーザーなどによる可変波長レーザーの出現によって殆んどすべ ての可視領域を連続的にカバーできる様になった。この様な可変波長レーザーは上述 のレーザーとしての特徴を備えており分子の電子状態を任意にかつ選択的に励起する ことができるため分子性結晶の励起電子状態の研究は飛躍的に伸展しその前途は洋々 たるものになっている。分子性結晶の光電導に関する一般的考察は§2.3に記述し ているのでここでは省略する。フタロシアニン単結晶の光電導についての研究は*K*. *Yoshino<sup>4)</sup>* によって報告されているがキャリアーの生成機構及び移動過程の詳細は よく判っていない。本章では ZnPc 単結晶のドリフト移動度の温度依存性からキャ リアーの移動過程を究明する。又、N2 ガスレーザーを励起光源とした各種色素レー ザーを用いてフタロシアニン単結晶における光キャリアー生成過程に一考を与える。 §5.8ではフタロシアニンのエピタキシャル薄膜に現われる特異な電気伝導の温度 依存性及び光電導スペクトルについて述べる。

#### §5.2 レーザー光励起によるZnPc 単結晶の光電導

5.2.1 N<sub>2</sub> レーザー装置及び色素レーザー装置

N<sub>2</sub> ガス放電によって得られる3371  $\stackrel{\circ}{A}$ のレーザー発振は*nsec*の短いパルス でしかも高出力が得られる。従って寿命の短い励起状態でもその時間変化が観測でき 更に紫外光であるため多数の物質を励起できることからN<sub>2</sub> レーザーはレーザーとし ての紫外光源及び色素レーザーの励起用として広く用いられている。

Fig. 5.1に試作したN<sub>2</sub> レーザーヘッドを示す。放電部分は横励起形(trans-

verse double discharge type<sup>5)</sup> で放電回路はいわゆる Blumlein circuitを用い ている。放電時間を短かくする ため、回路のインピーダンスは 極力小さくなる様に放電用コン デンサ(セラミック2000pF×19個)は主放電面に近づけ てある。電極は厚さ1 mm、長さ



510 mmのステンレス平板を用い、陽極側は先端を鋭らせ陰極側はステンレスパイプ で丸みをつけている。

*Fig.*5.1では放電ギャップを出力側と反対側に付けてあるがほぼ、ヘッドの中央に配置した方が放電の様子は良好である。

放電部分の断面積は9×25mmで長さは550mmである、出力端より放出されるレ ーザー光は約10×25mm<sup>2</sup> で長方形をしており色素セルを励起するには都合がよい。 得られたレーザー光のパルス巾は約8*n sec*であり、印加電圧20KV,N<sub>2</sub> 圧力 90*Torr*.で約0.2~0.3MW

の出力が得られる。

*Fig*.5.2に色素レーザー 装置を示す。

N<sup>2</sup> レーザーによって色素レー ザー共振器の横方向から励起し、 beam expander で発振ビー ムを広げ回折格子の一点にビー ムが集中するのを防ぐ。 laser light dye cell expander grating half focusing lens N<sub>2</sub> laser beam

Fig. 5.2 色素レーザーの構成図

色素セルは外径12㎜角の石英

セルを用い、セル端面による共

振を避るため約20°励起光のビームに対し斜めにセルを傾けて配置した。 実験に用いた色素と得られた発振波長及びピークのレーザー光強度をTable 5.1 に示す。得られたレーザー光は420 nm の紫より615 nm の赤に至るまでほぼ可 視全域をカバーできる。<sup>6)</sup>色素レーザーの発振効率は励起光強度に大きく依存している 様である。経験的に最大の色素レーザー出力を得るには、色素の飽和溶液から出力が 最大とな

る様に色

素濃度を

**Table 5.1** 色素レーザーの種類及び溶媒と特性

| 薄めてゆ           |                                                    |                    |                    |                    |
|----------------|----------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| くのが簡           | dye                                                | solvent            | wavelength<br>(nm) | peak power<br>(kW) |
| 単である。<br>N2 レー | POPOP<br>(2,2'-p-phenylene-<br>bis 5-phenyoxazole) | Toluene            | 422~432            | 35                 |
| ザー励起           | 4MU (4-methyl-<br>umbelliferone)                   | Ethanol<br>(acid)  | 475~527            | 38                 |
| による色<br>素レーザ   | Fluorescein-Na<br>(Uranine)                        | Ethanol<br>(basic) | 554 <b>~</b> 574   | 3                  |
| ーへの変           | Rhodamine 6GX                                      | Ethanol            | 582~607            | 21                 |
| *シダ<br>換効率は    | Rhodamine B                                        | Ethanol            | 588~615            | 16                 |

非常に高

く、4 - MUでは約20%に及ぶ。また、色素レーザーのスペクトル巾は回折格子で 同調した場合1 A 以下でありパルス巾は約10  $n \sec c$ であった。

## 5.2.2 実験結果及び検討

ルビーレーザーの波長に相当するフタロシアニンの励起状態はほぼ一重項準位であ り、単結晶におけるその光の吸収係数は10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup> と大きく、光は殆んど結晶表面 で吸収される。強いレーザー光による電極からの電子の注入を避けるため電極配置は 表面伝導形とし更に電極に直接励起光が照射されない様配慮した。

つまり、電子が電極から注入されると、結晶中で生成される電子と区別できなくな りキャリアー発生機構を正しく議論できないからである。表面伝導形の試料を用いて いるため、結晶表面の影響を極力避けるため10<sup>-5</sup>torr以上の高真空中で実験を行 なった。

Fig.5.3(a)(b)に ZnPc 単結晶のルビーレーザー光励起による光電導の誘 起電荷波形の一例を示す。(a)はレーザー光強度が弱い場合で波形が飽和し始める時 間から結晶中を走行するキャリアーの走行時間を知ることができる。<sup>7)</sup>これは後で述べ る様に印加する電界の強さに応じて変化しており正しく走行時間を示すものである。 Fig.5.3(b)はレーザー強度が充分強いときに得られる波形で立ち上がり時間は μ sec 以下であり
 印加電界によって殆んど変化しない。これは励起光が強いと高密度のキャリアーが形成され、その大部分が2分子再結合で短時間に消滅するためであると考えられ、<sup>8)</sup>この波形からは
 走行時間は正しく評



Fig. 5.3 ルピーレーザー光励起によるZnPc単結晶の誘起 電荷波形(a)レーザー強度の弱い場合 (b)強い場合

価されない。従って移動度は前者(a)の波形から求めた。

Fig.5.4に誘起電荷量の印加 電圧依存性(schubweg曲線)を示 す、折れ曲り点以上の電界では生成 された殆んどのキャリアーは対向電 極へ到達していると見做せるから、 移動度はこの領域の電界から評価し た。この折れ曲り点より低電界側で はキャリアーは対向電界へ着つまで に消滅している訳であるから折れ曲 り点での電界におけるキャリアーの 寿命と



考えることができる。これより ZnPc 単結晶における室温でのキャリアー寿命は約 0.5 ~ 0.6 m sec 見積ることができる。Fig.5.5に温度をパラメータとしたと きの ZnPc 単結晶における b 軸方向の走行時間 T に対する印加電圧の逆数を示す。 図に示す様によい直線性を示しておりこの直線の傾きより移動度が評価でき、室温で は約 0.1 cm<sup>4</sup> / V • sec である。<sup>4)</sup> a 軸方向の移動度は約 0.0 2 cm<sup>4</sup> / V • sec であり a 軸 b 軸とも移動度は温度が増加するにつれて Fig.5.6に示す様に増加する。 移動度の活性化エネルギーは a, b 軸ともほぼ 0.1 ~ 0.1 5 eV で軸方向によってあ まり差異はない様である。移動度の温度依存性より伝導機構としてトラップ制限 <sup>9,10)</sup>

-73 -

かホッピング伝導 <sup>7,11)</sup>の 2 つが考えられ るが $T \le C$ の測定 <sup>12)</sup>より得られるトラッ プ準位には  $0.1 \sim 0.15 eV$  に相当する ものが見あたらないことより、伝導は主 にホッピングによる可能性が高いと云え よう。

Fig.5.7にN<sub>2</sub> レーザー、色素レ ーザー及びルビーレーザーで励起したと きの誘起電荷量の励起光強度依存性を示 す。色素レーザー(425、500及び 600 nm)で励起した場合の誘起電荷 量は励起光強度のほぼ一乗に比例してい る。またN2 レーザー励起による弱い励 起強度の領域(2kW以下)においてもほ ぼ一乗に比例する結果が得られている。 これは励起フォトン1個に対してキャリ アーが1個生成されている勘定になる。 337,425,500及び600 nm に相当するフォトンエネルギーはそれぞ れ 3.7 , 2.9 , 2.5 及び2.1 eV であり、これらは一重項励起状態のエネ ルギー1.7~2.0 eV より大きく、これ らの光で励起された分子の励起状態は一 応一重項状態あるいはそれ以上の電子励 起状態になると考えることができる。こ の様な分子の電子励起状態から、続いて おこる電子遷移のうちここでは、キャリ アーの生成機構について考察してみよう。

**Fig.5.8に425nmと600nm** 励起における誘起電荷量の温度依存性を 示す。この直線の傾きより得られる活性





化エネルギーは励起波長によって あまり変わらずほぼ 0.3 eV であ る。先に述べた移動度の温度依存 性からキャリアーの移動に要する 活性化エネルギーが約  $0.1 \sim 0.15$  $eV^{12}$  であることを考慮すれば、 キャリアーの生成過程に必要とさ れる活性化エネルギーはその残り の約  $0.15 \sim 0.2 eV$  と考えられ る。このキャリアー生成に必要な エネルギーが初期の励起電子状態 にあまり関係しないことは、つま





りキャリアーの生成には伝導帯より0.15~0.2 eV 下の電子準位(これはエネルギ ー的に見て最低励起一重項状態に相当する)を経ていることになる。

これは最低励起一重項状態より高い電子状態にあった電子がフォノンを介して極め て速やかに遷移をおこし、<sup>7,13)</sup>一旦最低励起一重項状態になると考えられよう。一重項 励起状態はフレンケル型の励起子であるため<sup>7)</sup>それ自体キャリアーとして電荷を運ぶ ことはできない。従って一重項励起子がキャリアー(結晶中を自由に動くことのでき る電子あるいは正孔)として生成されるためには電子あるいは正孔に解離する必要が ある。<sup>14)</sup> この解離に必要なエネル

ギーが先程述べたキャリアー生成 に要する活性化エネルギー0.15 ~0.2 eV であると考えることが できる。以上の結果より ZnPc 単結晶における光キャリアーの生 成機構についてのエネルギー準位 の模式図をFig.5.9に示す。 つまり光により一旦高い電子状態 に励起された電子は速やかに最低 励起一重項状態 $S_1$  に落ちる。 しかる後、活性化エネルギー0.15



 $\sim 0.2 \text{ eV}$  を得て移動度約  $0.1 \text{ cf}/V \cdot sec$  をもつキャリアーとなる。

さてFig.5.7に示す様に $N_2 \nu$ ーザー励起に於いて、励起強度の強い領域で ZnPc 単結晶を励起した場合ルビーレーザーで励起した場合<sup>12)</sup>と同様に誘起電荷 量は励起強度のほぼ<sup>1</sup>/2 乗に比例している。これは誘起電荷量が多くなると自由電 子の間で2分子消滅が起るためと考えれが説明できるだろう。

以上、ZnPc 単結晶における光電導機構について最終的結論を導びくには早計で あるがあえて考察を行なってみた。可変波長レーザーを用いていろいろな励起波長に よる電荷生成、移動、消滅機構の研究は非常に興味あるところで詳しい研究は今後の 課題である。

§5.3 エピタキシャル薄膜の電気的性質

フタロシアニン薄膜の電気伝導についてはガラス板上に蒸着した  $\alpha$  形及び  $\beta$  形フタ ロシアニンに関して多くの報告<sup>14-19)</sup>があるがエピタキシャル薄膜についての報告は 見られない。

 $Fig. 5.10 \ \ PbPc \ \ eKC1$  に蒸着したエピタキシャル薄膜と、ガラス板上 に蒸着した薄膜における電気伝導度の

温度依存性を示す。

ほぼ 0.8 e V の活性化エネルギーで温 度と共に電流は増加している。KC1 上のエビタキシャル薄膜では約10° に小さい電流のピークが見られるがガ ラス基板上に蒸着した薄膜ではこの様 なピークは現われない。又、このピー クは温度を上げる場合も下げる場合に も現われ*S*.*E*. *Harrison*<sup>20)</sup> らの 報告している零囲気が関与する表面状 態によるものではなく、エピタキシャ



ル薄膜特有のものであろう。この電流ピークが現われる原因として(1)高い密度をも つ浅いトラップ準位が存在する(2)エピタキシャル薄膜特有の相転移による、の2つ が考えられるが(1)の場合可能性は小さいと考えられる。つまりトラップ準位からの

-76-

電子放出であれば、丁度*T S C* (熱刺激電流)の様に、温度を上昇するときだけ に現われて温度を下げる場合には現われない筈である。一般にキャリアーが電子の場 合、キャリアーは価電子帯及びドナー準位(ホールの場合はアクセプター準位)から 提供され、その数は温度と共に単調に増加する活性化過程であるから電流も当然単調 に増加することが期待される。しかしエピタキシャル薄膜に見られる、ある温度での 電流ピークの出現はその温度で相転移が起こり特異的にキャリアー数が増加するか、 もしくは移動度が増加するためと考えられる。*Y*.*A*.*Vidadi*<sup>2)</sup> らはフタロシア ニン単結晶において誘電率と *tan δ* の測定から室温近傍で相転移が起ることを報告 している。 PbPc エピタキシャル薄膜に現われる電流ピークも相転移が関与してい るかも知れない。

また最近*Ukei*<sup>23)</sup>らによってPbPc 薄膜の電気伝導度が温度低下と共に単調増加 する現象が報告されている。この様に薄膜における電気的性質の相違は結晶形と関連 しており興味がもたれる。

Fig.5.11にPtPc のエピタキ シャル薄膜における電気伝導度の温度依 存性を示す。やはり60℃前後に電流の ピークが見られ、この場合もPtPc と 同様の機構によって説明できよう。しか しこの様なエピタキシャル薄膜に現われ る特異な相転移についての詳細な機構は 不明である。

Fig.5.12にH<sub>2</sub>Pc, ZnPc 及び
 CuPc のエピタキシャル薄膜における
 電気伝導度の温度依存性を示す。電流は



Fig. 5.11 PtPcエピタキシャル薄膜における電気伝導度の 温度依存性

温度と共に増加するが、図に示す様にほぼ室温から100℃の間で急激に増加する。 また温度の上昇速度によってこの電流対温度の曲線は殆んど変わらない。

この傾きから得られる活性化エネルギーは図中に示してあるが高温側で見られる $H_2Pc$ 及び ZnPc の活性化エネルギーは2 eV 前後であり単結晶 <sup>24,25)</sup>のものとあまり変わらない。しかし CuPc 薄膜においては約 1.1 eV で単結晶のものより小さいがS. E. Harrison らの報告する <sup>21)</sup> ガラス板上の CuPc 薄膜とはよく一致している。 一方低温側で見られる活性化エネルギーは0.03~0.06 eV であり、T S Cよ り得られたトラップ準位( $0.3 \sim 0.4 eV$ )<sup>12)</sup> より可成り浅い。これはエピタキシャル膜特有 のトラップ準位あるいは膜の表面状態に起因す るものであろう。

Fig.5.13に各種フタロシアニンのエピ タキシャル膜における光電導スペクトルを示す。  $H_2Pc, ZnPc, CuPc, PbPc及び PtPccc$ おける光応答は600~800 nm に見られ、 これらはフタロシアニン分子の一重項励起状態 に相当し、単結晶で得られる<sup>25)</sup> ものとほぼ一 致する。更に1 μ 近傍及びそれより長波長側に



Fig. 512 H₂Pc, ZnP及びCuPc エピタキシャル薄膜の電 気伝導度の温度依存性

に見られる CuPc, PtPc, PbPc の光応答はこれら金属原子を含むフタロシアニ ンでの大きいS - T相互作用による三重項状態に起因するものと考えられ、<sup>10,18,25)</sup> §3.4 で述べた燐光帯とよく一致している。結論としてエピタキシャル薄膜におけ る光電導スペクトルは単結晶のものと大きく異ならないと云えよう。



1g. 5.13 H<sub>2</sub>Pc, ZnPc, CuPc, PbPc及びPtPcの エピタキシャル薄膜における光伝導スペクトル

§5.4 結 言

各種レーザー(N<sub>2</sub> レーザー、色素レーザー及びルビーレーザー)を励起光源とし てフタロシアニン単結晶を励起し、誘起された光電導の電界依存性、レーザー光強度 依存性及び温度依存性より結晶中に生成されるキャリアーの生成、移動消滅過程に関 する本章の実験結果を総括すると、

- (1) Q-スイッチルビーレーザー励起による光電導をtime of flight method により ZnPc 単結晶の移動度及びその温度依存性を測定した。その結果、室温に おける移動度はb軸及びa軸方向でそれぞれ約0.1及び0.02cm/V・secであり 温度上昇と共に双方とも約0.15~0.2 eV の活性化エネルギーで増加することが 判明した。この値はバンド理論の適用できる値~1cm/V・secより小さく伝導は 主にホッピング伝導によるものと推定した。
- (2) N<sub>2</sub>、色素レーザー及びルビーレーザー励起による、誘起電荷量の励起光強度依存性及びその温度依存性よりキャリアーはこれらの波長の光(337~700 nm) で励起した場合1光子過程で生成され、しかも最低励起一重項準位を介して生成されると考えられる。又、励起光強度が充分強くなると誘起電荷量は励起光強度の1/2乗に比例する結果が得られるがそれは§4.3に述べた2分子消滅によるものと考えた。(1)、(2)の結果より ZnPc 単結晶におけるキャリアーの生成機構についてのエネルギーモデル図を示した。
- (3) アルカリハライド上にエピタキシャル成長させた PbPc及び PtPc 薄膜において、電気伝導度の温度依存性よりそれぞれ10℃及び60℃前後に電気伝導度の極大が現われることを見い出し、それらはエピタキシャル薄膜特有の相転移によるものと考えた。これはY.A. Vidadiらの報告する相転移に関連した現象と思われる。又H2Pc, ZnPc, CuPc及び PtPcのエピタキシャル薄膜における光電導スペクトルは単結晶のものと殆んど変わらないことが判った。

以上現在までに得られた結果をまとめたが将来可変波長レーザーを用いることによって励起電子状態の選択励起及びその励起光強度依存性等から励起電子状態間のエネ ルギー輸送及びキャリアー生成機構に関する詳細な知見を得ることが期待できる。 また分子性結晶のエピタキシャル成長は分子配列を意図的に構成させることができ、 従来見られなかった分子性結晶の特異な性質を引き出すことができると予想され、今 後大いに発展する課題と思われる。

### 参考文献

- 1) T.H. Maiman; Nature (1960)493.
- 2) A. Javan & W.R. Stevenson; Phys. Rev. Letts. 5(1960) 557.

- 3) 稲場文男他;レーザーハンドブック〔朝倉書店〕(1973).
- 4) 吉野勝美;有機結晶の電気的光学的性質に関する研究[学位論文](1971).
- 5) I. Nagata & Y. Kimura; J. Phys. 6(1973)1193.
- 6) 前田三男、宮副泰;応用物理41(1972)818.
- 7) 井口洋夫、中田一郎、籏野昌弘;有機半導体〔共立出版〕(1966).
- 8) K. Yoshino, K. Kaneto, K. Tatsuno & Y. Inuishi; Tech. Repts. Osaka Univ. 22(1972)585.
- 9) A. Many & G. Rakavy; Phys. Rev. 126(1962)1980.
- 10) K. Gamo, K. Masuda & J. Yamaguchi; J. Phys. Soc. Japan, 25(1968)431.
- 11) Y.A. Vidadi, L.D. Rozenshtein & E.A. Chistyakov; Soviet Phys. Solid State, 11(1969)173.
- 12) K. Yoshino, K. Kaneto, K. Tatsuno & Y. Inuishi; J. Phys. Soc. Japan, 35(1973)120.
- 13) R.S. Becker(神田慶也訳);けい光とりん光 [東京化学同人](1971).
- 14) A. Bergman & J. Jortner; Phys. Rev. B, 9(1974) 4560.
- 15) C.R. Westgate & G. Warfield; J. Chem. Phys. 46 (1976)94.
- 16) G.H. Heilmeir & S.E. Harrison; Phys. Rev. 132 (1963)201.
- 17) N.N. Usov & V.A. Benderskii; Soviet Phys. Semiconductor 2(1968)580.
- 18) S.E. Harrison; J. Chem. Phys. 50(1969)4739.
- 19) G.H. Heilmeir & G. Warfield; J. Phys. Chem. 38 (1963)163.
- 20) G.A. Cox & P.C. Knight; J. Phys. C, Solid State Phys. 34(1973)1655.
- 21) S.E. Harrison & K.H. Ludewig; J. Chem. Phys. 45 (1966)343.
- 22) Y.A. Vidadi, E.A. Chistyakov & L.D. Rozenshtein;

Soviet Phys. Solid State. 11(1970)1945.

- 23) K. Ukei, T. Takamoto & E. Kanda; Phys. Letts. 45A (1973)345.
- 24) P.E. Fielding & A.G. Mackay; Aus. J. Chem. 17(1964) 750.
- 25) K. Yoshino, K. Kaneto, J. Kyokane & Y. Inuishi; Tech. Repts. Osaka Univ. 21(1971)549.

# 第6章 分子性結晶 (SN)xポリマーの電気伝導

# §6.1 緒 言

(SN) x は 1 9 1 0 年 F.B. Burt<sup>1)</sup>によって始めて合成された、その後 Goehing 6<sup>2)</sup>による化学的性質とその分子構造に関する報告があるが、1962年になって始 めてその電気伝導度の測定がなされた。<sup>3)</sup>その報告では室温における電気抵抗が0.013  $\Omega^{cm}$ と非常に小さいが温度減少と共に抵抗が増加する、いわゆる半導体的な振舞いを 示すものであった。1970年頃から高い電気伝導度を示す有機化合物の金属的な振 舞いに関心がもたれ、更に有機材料による超伝導の可能性が TTF.TCNQ 錯体な どで議論され始めたころ(SN) xの電気伝導度について詳しい研究が V.V. Walatka<sup>4)</sup> らによってなされた。彼らの報告では(SN) xの電気伝導度は室温で数百 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ に も達し、更に温度低下と共に増加するいわゆる金属的性質を示すものであった。この 帮告を契かけとして(SN) x に関する研究は爆発的になされ、今日多くの研究グルー プによって各方面からその物性及び応用について研究されるに致っている。しかし残 念なことに国内における(SN) xの研究は現在東大グループ<sup>5)</sup>と著者のグループのみ で行なわれているのにすぎず西欧に比べ実験面での立ち遅れが淋しいところである。 これは(SN) x の合成において、中間生成物S4N4及びS2N2の爆発性が<sup>6,7)</sup>一因を なしているのかも知れない。

(SN) x の物性及びバンド構造などについては § 2 . 4 で述べており、又、最近詳 しい報告書<sup>5)</sup>も出ているので、本章では (SN) x の合成及び電気伝導度の温度依存性 を中心に述べる。

さて (SN) x の鎖方向の電気抵抗は温度と度に単調に減少してゆくが初期に得られ た試料では不純物及び格子欠陥が多く30~50Kで極小を示し、更に低温では再び 抵抗が増加する特徴が見られた。<sup>4,8)</sup> その後試料の精製及び高分子化の技術が進歩する につれて電気抵抗に極小値を示さない試料<sup>9,10)</sup>が得られる様になり、この極小の現象 については詳しく調べられなかった。(SN) x 単結晶の質の目安として電気的には室 温と液体ヘリウム温度とにおける電気抵抗の比 $\rho_{\rm R}$   $/ \rho_{4,2}$  が一般に用いられており、 初期のものは 3~20<sup>4)</sup>であったが最近では 100を超える様になった。<sup>9,10)</sup>この値が 40~50以上になると抵抗は極小を示さない様である。筆者が最初に合成して得られた (SN) # 単結晶においては、わずかに抵抗の極小は現われたが、現在では $\rho_R / \rho_{4,2}$ が200に近いものが得られ抵抗の極小値も現われず西欧のものと質的には同じ程度の単結晶が得られる様になった。

現在までに(SN)\*について報告されている代表的な研究とその文献を総括しておく。

S<sub>4</sub> N<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>及び(SN)xの合成

1,2,6,7,11,12,13,14

② 電気伝導度等の温度依存性(比熱を含む)及び超伝導

3,4,8,10,15,16,17,18,19

③ 反射スペクトル及び電子線スペクトル

9,20,21,22,23,24,25

④ バンドの理論計算

26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38 (5) *Review* 及びその他

5,39,40,41

§6.2 試 料

(SN) は S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>を重合して得られるが、S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>は市販されておらず Arnoldらの 方法で合成した。<sup>12)</sup> Fig.6.1に S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>の合成装置を示す。市販の S<sub>2</sub>C<sub>12</sub> は純度 があまりよくないので一度減圧蒸留した後、使用した。

要点はほぼ10:1のCHC1<sub>3</sub>:S₂C1 あるいはNaC1)の寒剤で−10℃前後 に冷した後、乾燥したアンモニアガスを 通して反応させる。

フラスコ内がオレンジ色から茶褐色の 黒い塊になった頃寒剤より取り出す。こ の反応中は温度が急上昇しない様ガス流 は少なめの方が好ましい。寒剤より取り 出した後はガス流を少し多めにし、よく 振りまぜながら50℃以上にならない様 適時水で冷す。30分程で黄土色から柿

要点はほぼ10:1のCHC1。:S2C12 溶液を三角フラスコ内に入れ氷と塩(KC1



-83-

色に変わり、発熱反応は終わる。全体が 紅ザケ色になるまで更に30分程アンモニア ガスを通すとS4N4, S, NH4C1等の 混合物が得られる。この反応過程で特に重要 な点は(1)アンモニアガスを通す前にクロロホルムと一塩化イオウの溶液を充分冷し ておくこと(30分以上)(3)寒剤からフラスコをとり出すタイミング(3)最後の段 階で反応物が紅ザケ色になるまで、アンモニアガスの流量を多めにし充分反応させる ことである。

得られた混合物をクロロホルムで充分ろ過すると固体の塩化アンモニウム(NH<sub>4</sub>C1) からクロロホルムに溶けた S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>及び Sに分離することができる。このクロロホルム 溶液を約 $^{1/2} \sim ^{1/3}$  になるまで濃縮した後、多量のメチルアルコール中に投入する と S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>とイオウの沈澱物が得られる。S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>とイオウの沈澱物をろ過して得られた 粉末から二硫化炭素でイオウを抽出し、クロロホルムでS<sub>4</sub>N<sub>4</sub>を再結晶させ、更に昇 華法によって精製する。S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>の単結晶は鮮やかなオレンジ色をした針状結晶であり、

高純度のものでは、機械的ショックや 急激な熱刺激で爆発する様である。<sup>6,7)</sup> また1ヶ所に1g以上蓄積すると危険 である。

S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>から(SN) x への高分子化は A.G. MacDiarmid の方法<sup>11)</sup>に従った。Fig.6.2に用いた反応装置 を示す。図中Bの銀綿は直径 30~40  $\mu$ の銀線を約1gほぐして一様な綿状 にしたものである。この銀綿の詰め方 は(SN) x の性質に微妙な影響を与え る様である。約0.5gの精製したS<sub>4</sub>N<sub>4</sub> をAの部分に入れ10<sup>-5</sup> torr 程度の 真空中で80℃前後の温度で昇華させ る。

S4N4ガスは250 C 前後に熱した 銀綿の触媒中Bを通過し上の液体窒素 温度に冷したフィンガートラップCの 表面にS2N2の形で凝着する。約6~



7時間で昇華は完了する。

フィンガートラップ中の液体窒素を自然に蒸発させ、ほぼ室温になったところでU型 トラップDを0℃に保ちコックIを閉じる。この状態で約40時間放置すると、フィ ンガートラップに凝着していた S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> はU型トラップに黒鉛色をした最大2~3 mm 角の S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 単結晶として成長する。気温が高いと S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> がU型トラップへ移り終らな いうちにフィンガートラップ表面で高分子化が進み金色に見え始める。ここで高分子 化が起こるとU型トラップ中の単結晶はそれ以上成長しない。コックIを閉じてU型 トラップを室温に上げ約60時間以上かけて高分子化を行う。最近この過程を10週 間程行なって電気抵抗の比 $\rho_{R} / \rho_{4,2}$  が200以上に及ぶ試料が得られたと報告されて いる。<sup>10)</sup> 高分子化を行なった後コックIを開いて再び真空引きをし未反応のS<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 等 を脱気する。

高分子化への反応時間が比較的長いためガラス器具の真空気密が充分に保たれてい る必要があり、しばしば起る失敗の原因は殆んど真空漏れによるものであった。従っ て反応に用いるガラス器具は出来るだけすり合わせやコックの数を極力減らす様工夫 した。色々な方法で試みたがPennsilvania 大学で用いられている直角トラップ<sup>11)</sup> (Fig.6.2のDに相当する部分)は必らずしも必要ではなく、また出来上った試

料の大きさから見て反応系を双胴にしなくても よさそうである。得られた(SN)x単結晶の顕 微鏡写真Fig.6.3に示す。 試料の元素分析の結果S:68.32,N: 30.95 Wt %は計算値S:6959,N:

30.41%とよく合っている。

Imm

表面は金色をしており滑らかに見えるが顕微 鏡で見ると*Fig.*6.3に示す様に数 μ 程度の

Fig. 6.3 (SN) × 単結晶の顕微鏡写真

繊維で構成されている。鋭い針先などで単結晶をへき開すると、太さ数 μ ほどの繊維 状に裂くことができ、その繊維は綿毛の様に柔らかい。

繊維の長い方向が b 軸である。試料の長さには限界があるため、( $2 \sim 3$  mm)電気 抵抗を測定する際、出来るだけ細くして抵抗を大きくする必要がある。しかし技術的 に難しく、太さを数  $\mu$ 程度にするのが限度であり、この場合電圧電極間距離、数百  $\mu$ で室温において数+ $\Omega$ の抵抗をもつ試料が得られる。この太さ数  $\mu$ 、長さ1 mm程の繊 維に銀ペースト(DuPont 4922)で4つの電極を顕微鏡を見ながら付け直流4端 子法で電気抵抗を測定した。電流電極については (SN) # 試料の端面をシルパーペー ストが均一におおう様特に特に注意する必要がある。

(SN) x の単結晶あるいは粉末を真空中で150℃前後に熱することにより昇華さ せ室温以下に冷却したガラス基板あるいはポリマー薄膜上に蒸着させることができる。<sup>40)</sup> また延伸したポリマー上に蒸着した場合は延伸した方向に(SN) x の b 軸が配向する。 薄膜<sup>40)</sup> でもやはり反射光は金色であり、配向した薄膜においては光の偏光特性は単 結晶と同じであるが電気伝導度は可成り小さい。

§6.3 (SN)xの電気的光学的性質

6.3.1 (SN) x の電気伝導度及びその温度依存性

(SN) \* の電気伝導度を述べる前に S2N2→(SN) \* 過程における電気伝導度の時

間的変化について述べる。*Fig*.6.4 に S 2 N 2 → (S N ) *x* 薄膜が形成される過 程での電気伝導度の測定装置を示す。

金電極を蒸着した基板上に、§6.2 で述べた方法によってS<sub>2</sub>N<sub>2</sub>を凝着させ る。基板温度を液体窒素温度から自然に 室温まで上昇させる過程で電気伝導度を 測定した。液体窒素温度から0℃近傍ま では抵抗は非常に大きく電極間 距離約 1~2 mmでS<sub>4</sub>N<sub>4</sub>を約0.05 gを昇華さ せた場合、抵抗は10<sup>12</sup> Ω以上である。 しかし温度が室温近傍になると*Fig*.



その後、試料表面がゆっくりと青くなってゆくに従って電気伝導度は更に十数時間 かかって1~2桁増加する。現段階では現象からの推定にすぎないが、最初の数分間 に急激に電気伝導度が増加する過程はガラス基板の温度が室温に近づくにつれて $S_2N_2$ がラジカルになり short range で分子量の少ない (SN) x になりつつある過程と考

-86-

えられる。その後ゆっくりした増加は それらが*long range* で高分子化が起 っていると考えられよう。

最終的にこの場合の電気抵抗は  $10^6 \sim 10^5 \Omega$ になる。

Fig.6.6に電気伝導度が時間に対し ほぼ飽和した段階で、真空引きを止めた 場合と再び真空引きを始めたときの電気 伝導度の変化の様子(a)及び温度依存性 (b)を示す。

空気の導入による伝導度の低下は酸素等のガスの吸着によるものと考えられる。 薄膜の電気伝導度の温度依存性は金属的ではなく約0.1 eVの活性化エネルギー



Fig. 6.5 S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>→ (SN)<sub>X</sub> 過程の電気伝導度の時間的変化

をもつ半導性を示している。これは部分的に形成されている短かいSN 鎖間をキャリ アーが hopping するのに必要な活性化エネルギーであろうと思われる。ガラス基板 上に S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> を蒸着した場合、分子配列はランダムで (SN) x の分子の長さも比較的短 かく電気抵抗も単結晶に較べ4~5桁程大きい。§6.2で述べた延伸したマイラー 上の oriented filmについてもやはり分子の長さは単結晶とは比較にならない程 短かい様である。

更にFig.6.4の方法で得られる (SN)x薄膜は光に対して敏感でありわず かな光で伝導度は増加する。この現象につ いての詳細は目下研究中である。

(SN) x 単結晶の繊維方向の電気伝導度 gr (SN) x 単結晶の繊維方向の電気伝導度 gr ( は室温で約3×10<sup>3</sup>  $\Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup> であり繊維と (ST) 垂直方向ではそれより約1桁小さい。V – I 特性は Fig. 6.7 に示す様に広い範囲 にわたって比例しており (SN) x が全くオ = ミックであることを示している。



-87 -

試料直径が約10μの場合数mAの 電流、電流密度にして数千A/cnlで 焼失する。

**Fig.6.8**に電気伝導度の試料 断面積依存性を示す。

細い試料程、見かけ上大きい伝導度 が得られている。本来等方媒質にお いては伝導度は試料形状に依存しな い筈であるが、(SN) xの様に極端 に異方性の大きい試料では形状効果 が現われる。この現象の解釈として (1) 電流端子における電極と試料間 の接触の不完全により見かけ上、伝 導度が小さく評価される。(2)高伝 導率を有する表面層の存在が考えら れるが(2)についてその存在は確か められていない。(1)については試 料が一次元的であるため電流接面の 不完全さがそのまま試料中を流れる 電流の不均一性になり、太い試料程 電流値が過小評価されるためと考え られる。つまり電流電極となるし軸 端が太さ数µの繊維の終端で粗いた



め銀ペーストの表面張力によって電極接面が不均一になるのであろう。

Fig.6.9(a)は真空中で4.2Kから370Kの間の熱サイクルを連続的に行なったときの固有抵抗と温度の関係を示したものである。一旦高温にした試料では低温で見られる不純物散乱の割合が多少増加する。しかし上げる温度を室温までに止めれば抵抗は殆んど増加しない。

アルゴンガス中でも真空中とほぼ同じ傾向である。Fig.6.9(b)は(a) とは 異なった試料であるが熱サイクルを空気中で行なった場合の温度対固有抵抗の履歴曲 線である。真空中のものより抵抗の増加は著しく、また50K以下で再び抵抗が増加 する現象が顕著に現われてくる。

以上の実験結果を定性的に理解するため極小値の現われる温度(30~50K)を 境に低温側と高温側に分けて考えてみよう。(SN)xの電気伝導はいわゆる金属にお



けるマチーセン則に従っていると考え低温側での電子散乱は主に不純物、格子欠陥に よるもので、高温側では温度に依存するフォノンあるいは電子によって散乱されると 考える。まず低温側について考えてみよう。先に述べた様に不純物の多い試料や空気 中で熱処理した試料において低温で抵抗が増加する原因として、半導体で見られる  $T^{-3/2}$ に依存する荷電不純物(charged impurity)による散乱、<sup>(2)</sup> あるいは - 1 nT に依存するKondo 効果が上げられる。<sup>(3)</sup>

前者については (SN) x の場合、半導体に較べ数桁キャリアー密度<sup>11)</sup> が大きいた め荷電不純物は自由キャリアーによりシールドされ実効的な散乱中心になり得ないと 考えられる。実際固有抵抗  $\rho$  と温度 T の両対数 プロットより得られる傾きは  $-\frac{1}{20}$  近 くになり (SN) x の異方性が大きいとしてもこの可能性は小さい。 Fig. 6 . 1 0 は Fig. 6 . 9 (b) の 3 0 K 以下での  $\rho$  と 1 n T を プロットしたものであり比較的よい 直線性を示している (1),(2),(3) と熱処理回数を増してゆく程傾きは大きくなり、 Kondo 効果における磁気モーメントを持った不純物濃度が増加したのと同じ現象 である。

Fig.6.11に(SN)x単結晶の帯磁率の温度依存性を示す。

-89-

(a) 抵抗minimumを示さないオリジナル試料であり帯磁率は約 $0.1 \sim 0.2 \times 10^{-6}$ 

emu/gで、パウリ常磁性である。 $パウリ帯磁率 <math>\chi_p = \mu_B^2 D(E_F)(\mu_B)$ はボーア磁子、 $D(E_F)$ はフェルミ準 位の状態密度)からフェルミ準位の状態 密度を自由電子及び分子内の反磁性を一 応無視して評価するとほぼ $D(E_F)\simeq$ 0.14±0.6 states/(eV.spin molecule)となり低温での比熱の測 定から得られる値<sup>19)</sup>とほぼ一致する。 オリジナル試料における電気抵抗の温度 依存性をFig.6.12(a)に示す様に低 温で抵抗に極小は現われない。





Fig. 6.11(b)はr線を $10^{7}R$ 照射した(SN) x 単結晶の帯磁率である。帯磁率は温度の逆数にほぼ比例しておりキュリー・ワイス則に従った常磁性を示している。 直線の傾き即ちキュリー定数から見積られる磁気双極子密度は約 $2.5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>である。又、r線を照射した試料の電気抵抗はFig. 6.12(b)に示す様に $30 \sim 40$ 



Kで極小を示し、先に述べた熱処理による抵抗の変化と同様である。以上のことを総合すると、真空中、アルゴンガス中で加熱あるいはr線照射によって、主に SN 鎖が

熱分解あるいは切断され伝導チャンネルが減少して固有抵抗が永久的に増加すると考 えられる。そして切断されたSN 鎖の端が dangling bondとなり降りの SN 鎖を 移動する電子にあたかも磁気モーメントをもった不純物の様に相互作用を及ぼし Kondo 効果に似た現象をひき起こしているのかも知れない。空気中で熱処理した場 合は伝導チャンネルの切断に加え酸素の影響が相乗されKondo 効果が顕著に現われ るのではないかと考えられる。

しかしSN鎖の切断及び酸素等の存在がどの様な形で磁気モーメントを持つ不純物 に特徴的なKondo 効果に似た現象をもたらすのか、あるいは別の散乱機構によるも のかは、更に詳しい実験と解析が必要であるため現在帯磁率の低温領域の測定を検討 中である。

次に電気抵抗の高温(T>30K)領域についてマチーセン則 $\rho = \rho_0 + \rho(T)$ ( $\rho_0$ 残留抵抗)の $\rho(T)$ が温度にどの様な形で依存しているか考察する。*Fig.6.9*(*a*)に おける $\rho$ 対Tの曲線では約150~300Kにおいてはほぼ比例の関係が見られ、こ れは単純にいわゆる等方的な金属における自由電子のフォノン散乱に起因するものと 考えてもよさそうである。

しかし一次元に近い大きい異方性をもつ(SN) x について は等方媒質と同じ解釈はできないであろう。

1n {  $(\rho - \rho_0) / (\rho_R - \rho_0)$  } 対1nT  $(\rho_R$ は室温  $\rho_0 dFig.6.9(a)$ でT→0に外挿した固有抵抗)をプロ ットするとFig.6.13に示す様に30~ 300Kの広 い領域で傾き2.3~2.5のよい直線性が見られる。最近 (SN)xの単結晶の抵抗の温度依存性から $\rho(T) \propto T^2$  に従 うとして電子の散乱はフォノンよりむしろ電子散乱によるび 過程 (Umkrap process)によるものであると云う報告 がなされている。筆者の用いた試料においてもFig.6.13



び室温の固有抵抗

に示す様に $\rho(T) \propto T^{2.3 \sim 2.5}$  と 2 乗より大きい依存性を示す。しかし異方性の大きい (SN) x の散乱機構を結論づけるには更に詳しいデータのもとに検討する必要があろう。

6.3.2 反射スペクトルの温度依存性. Fig.6.14に反射スペクトル測定に用いた装置のブロック図を示す。

-91 -

分光した光は optical guideにより W-lamp 試料面にできるだけ入射角を小さくして 照射できる様にし、試料 holder は液 体へリウムに浸すことができる様工夫し た。 optical guideを通過する光は 偏光特性が失なわれるため偏光板は試料 直前に入れる必要があり、また偏光板は 温度によって透過率が変化するため注意 を要する。 reference として100 L. %反射に近いアルミ板と0%の黒体を用 Fig. 6.い、得られたスペクトルから試料の反射 率を計算して求めた。



Fig. 6.14 液体ヘリウム温度での反射スペクトルの測定装置

Fig.6.15(a)(b)に(SN) # 単結晶の反射率の室温と液体ヘリウム温度にお けるプラズマ端付近のスペクトルを示す。

反射スペクトルに見られるプラズマ端はE //b (E:光の電界)の場合 2.6 ~ 2.7 eV に現われるが $E \perp b$ の場合全体に反射率は小さく1~3 eV の範囲では殆んど変



Fig. 6.15 室温及び4.2Kにおけるプラズマ端近傍の反射スペ クトル

化していない。つまり (SN) # 単結晶の反射率にも大きい異方性が見られる。E //b に現われるプラズマ端近傍の反射スペクトルを次式で示すドルーデの一電子近似で解析した 5,22)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \qquad (6.1)$$

-92-

但し $\omega_{\beta} = \frac{4 \pi n e^2}{m^*}$ ,  $\epsilon_{\infty}$  は高周波における誘電率、  $\tau$  は電子の散乱時間、 n は自由電子の密度である。

又反射率は

$$R = \frac{1+|\varepsilon|-(2(|\varepsilon|+\varepsilon_1))^{1/2}}{1+|\varepsilon|+(2(|\varepsilon|+\varepsilon_1))^{1/2}}$$
(6.2)

で表わされ、未知のパラメータ  $\epsilon_{\infty}$ ,  $\omega_{p}$ ,  $\tau$  を実験より求めた反射スペクトルに一 致する様に選んだ。*Table* 6.1に室温におけるドルーデのパラメータ  $\epsilon_{\infty}$ ,  $\omega_{p}$ ,  $\tau$  及び $\sigma_{opt} = \frac{\omega_{p}^{2} \tau}{4 \pi}$ の関係より得られる光の周波数での電気伝導度、又結晶構造<sup>22)</sup> から見積られる自由電子密度  $n \ge 3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  と仮定して得られた自由電子の有 効質量も合わせて掲げておく。

反射スペクトルに現われるプラズマ端は著者ら、 $Penn^{22}$ ,  $Karlsruhe^{20}$ 及び  $IBM^{9}$ のグループ間においてほぼ 2.7 eV であり殆んど差異はないがドルーデのパラメータに多少の違いが見られる。

|           | €∞   | $\omega_{p} (sec^{-1}) = \frac{1}{x10^{15}}$ | $	au_{	ext{x10}}^{	ext{(sec)}}$ | $\mathcal{O}_{\text{opt }}_{x10^{3}}^{(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})}$ | m*/me |
|-----------|------|----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-------|
| Ours      | 4.4  | 8.3                                          | 1.3                             | 7.9                                                                 | 1.3   |
| Penn      | 1.46 | 3.6                                          | 1.9                             | 3                                                                   | 5.2   |
| Kar1sruhe | 6.5  | 4.1                                          | 2.6                             | 2.5                                                                 | 0.9   |
| IBM       | 3.6  | 7.2                                          | 1.0                             | 5                                                                   | 2     |

Table 6.1 (SN) x の反射スペクトルより得られるドルーデ のパラメータ 但しm<sub>e</sub>は自由電子の質量

上村らの理論計算 5,27,39 によると § 2 . 4 で述べた様にフェルミ面は 2 つのバンド によって横切られており、フェルミ面に現われる電子は有効質量  $1.0.0 m_e$  と  $0.2.5 m_e$  ( $m_e$  は自由電子の質量)の 2 種類が存在すると予想されている。

*Karlsruhe* の報告を除いていずれも自由電子のものより大きい。これはドルー デ近似において自由電子密度を $3 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> とした一電子モデルで計算を行なっ たためであろうとされている。<sup>5)</sup>

見かけのプラズマ端は  $\epsilon_p / \sqrt{\epsilon_{\infty}}$  で与えられ <sup>5,39)</sup>*Table* 1 の結果によれば約2.62 e V となり反射スペクトルとよく一致している。この値は波長で約4700Å に相 当し、その波長より短い光は透過され長い光は反射される。つまり (SN) *x* 薄膜の透 過光が青く見えるのはこのためである。 また $E_{\perp b}$ の光はE //bの場合程Fig.13に示す様に波長依存性はなく長波長側の反射率も小さいため約4700Å より長波長の反射光は強い偏光特性をもっている。

|                                                          |                                     | 300 K         | 4.2 K     |               |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------|-----------|---------------|
| દ∞                                                       |                                     | 4.4           | 4.4       | 4.2           |
| $\omega_{p}$                                             | x10 <sup>15</sup> sec <sup>-1</sup> | 8.3           | 8.6 ± 0.1 | 8.3           |
| 1                                                        | eV                                  | 5.5           | 5.7 ± 0.1 | 5.5           |
| て                                                        | x10 <sup>-15</sup> sec              | $1.3 \pm 0.1$ | 1.9 ± 0.2 | $2.2 \pm 0.1$ |
| $\sigma_{\rm opt} \times 10^3 \Omega^{-1} {\rm cm}^{-1}$ |                                     | 7.9           | 12.4      | 13.4          |
| m*/m <sub>e</sub>                                        |                                     | 1.3           | 1.2       | 1.3           |

Table6.2 室温及び4.2Kにおける(SN)xの反射スペクトル より得られるドルーデのパラメータ.

Table 6.2 に室温で得られたドルーデのパラメータと4.2 Kで得られたものと を比較して掲げる。4.2 K では見かけのプラズマ端はFig.6.13(b)に示す様に 多少高エネルギー側にシフトしており、又 edge も急峻になっている。 edge が急峻 になるのはTable 6.2 に示す様に電子の散乱時間が長くなるためであるが edge の blue シフトには 2 つの解釈ができつまり  $\omega_p$  の増加があるいは  $\varepsilon_\infty$  の減少と見る ことができる。広い波長領域で反射スペクトルを測定すればどちらか判定できるであ ろうが、現段階で得られているスペクトルからは判定できないためTable 6.2 に は $\omega_p$  及び  $\varepsilon_\infty$  をそれぞれ室温の値に仮定して解析した結果を掲げる。低エネルギー 側のfit からはむしろ  $\omega_p$  が増加していると考えた方が多少実験結果に近い様であ る。 $\omega_p$  の増加は有効質量の減少につながるが、これは上村らの提唱するバンドモデ  $\nu^{27,39}$  において 2 つのバンド間の相対的な電子分布が低温になるに従って変化した ためかも知れない。

さて四端子法で測定した直流の電気伝導度は室温と4.2K ではほぼ2桁以上の差が あるが光学的に測定した場合その変化はせいぜい2倍程度であり大きく異っている。 これは直流の電気伝導に寄与する自由電子と反射のプラズマ端に現われる自由電子の 起源が異なるためかも知れない。

つまり (SN) x に 2 種類の自由電子が存在するとしてプラズマ周波数 $\omega_p = (4\pi n e^2 / m^*)^{1/2}$ と伝導度 $\sigma = n e^{2\tau} / m^*$ を考慮するとプラズマ端には  $(n / m^*)^{1/2}$ の大きい方が実効的に現われるが電気伝導度には  $n e^2 / m^*$ と  $\tau$  との積で大きい方が

効いてくると考えれば上述の実験結果は一応説明できる。しかしこれは仮説であって 定量的な裏付けを得るためには2種類の自由電子の有効質量、密度更には散乱時間を 分離して求める必要があろう。これらは(SN)xの物性を探るキーポイントであり又 §2.4で述べた理論より導かれた2つのパンドモデルに判定を下す重要な物理量で ある。

現在パンド構造及び自由電子の振舞いについてトンネル分光、磁気抵抗効果、ホー ル効果、マイクロ波による反射及び損失、再に超伝導等の実験を検討中である。

#### §6.4 結 言

非金属 S, Nからなるポリマー (SN) \* の電気的光源的性質が低次元の金属的性質 を示すことは欧米の研究者らによって華々しく報告された感はあるがその物理的な本 質はまだ正確に把握できていない。又、ここで述べた (SN) \* の合成及び電気伝導等 の測定が現在国内における超伝導ポリマーの前駆的な研究であるがこれを契期として 飛躍的な研究が望まれる。

本章で述べた(SN) x の合成及び電気伝導度、反射率等の基礎的な実験結果を要約 すると次の様になる。

- (1)  $S_2 C1_2 \ge NH_3 \le 0 S_4 N_4$  を合成しそれを重合することによって (SN) x を 合成することができた。単結晶は金色をしておりその電気伝導度は室温で約3 ×10<sup>3</sup>  $\Omega^{-1}$  cm<sup>-1</sup> と高くその 温 度 依 存 性 は 金 属 的 で あ る。又、ファ イバー方向とそれに垂直な方向とでは伝導度に1桁以上の差があり大きい異方 性を示している。
- (2) 結晶性の悪い試料及び(SN)x単結晶を60℃以上に熱するかあるいはr線を 照射すると電気抵抗はある温度で極小を示し、これがKondo効果に似た現象 であることを見い出した。これは恐らくSN鎖の熱分解による切断によるもの であろうと推定できる。
- (3) 反射スペクトルをドルーデの自由一電子モデルで解析して、その結果ファイバ 一方向における自由電子のプラズマ周波数 $\omega_p$ ,散乱時間  $\tau$  及び有効質量 $m^*$   $e \omega_p \simeq 7.9 \times 10^{-15} sec^{-1}$ ,  $\tau \simeq 1.3 \times 10^{-15} sec$ ,  $m^* \simeq 1.3 m_e$ と 評価した。又4.2 Kにおける反射スペクトルも測定し、見かけのプラズマ端が わずかに高エネルギー側へシフトしかつ散乱時間が室温の約1.6 倍になること

-95-

を見い出した。

(4) 純度の高い (SN) x 単結晶の帯磁率はほぼ $10^{-7} emu / g$  でパウリ常磁性の 性質を示している。帯磁率からフェルミ準位の状態密度を評価すると $0.1 \sim 0.2$ states /  $(eV \cdot spin molecule)$ であった。 また抵抗極小を示す試料 においては常磁性的な温度依存性を示しており、Kondo 効果に似た現象と関 連しているものと考え詳しい検討を行なっている。

以上述べた実験結果はまだ基礎的なデータであるがこれらをもとに現在更に高純度 の単結晶を合成し、その電気磁気効果、トンネル分光及び磁気プラズマ等の研究を進 めている。

参考文献

- 1) F.P. Burt; J. Chem. Soc. (1910)1171.
- 2) M. Goehring & D. Voigt; Naturwissenschaften, 40 (1953)452.
- 3) P.L. Kronick, H. Kaye, E.F. Chapman, S.B. Mainth &
   M.M. Labes; J. Chem. Phys. 36(1962)2235.
- 4) V.V. Walatka Jr. & M.M. Labes; Phys. Rev. Letts. 31(1973)1139.
- 5) H. Kamimura;応用物理 45(1976)616, 日本物理学会誌 31(1976)272.
- 6) M.V. Blanco & W.L. Jolly; Inorg. Synthesis, 9 (1967)98.
- 7) H.G. Heal; Advance Inorg. Chem. Radiochem. 15 (1972)375.
- 8) C.H. Hsu & M.M. Labes; J. Chem. Phys. 61(1974) 4640.
- 9) P.M. Grant, R.L. Greene & G.B. Street; Phys. Rev. Letts. 35(1975)1743.
- 10) C.K. Chiang, M.J. Cohen, A.F. Garito, A.J. Heeger,
  C.A. Mikulski & A.G. MacDiarmid; Solid State Commun.
  18(1976)1451.

- 11) C.M. Mikulski, P.J. Russo, M.S. Saran, A.G.
  MacDiarmid, A.F. Garito & A.J. Heeger; J. Am. Chem.
  Soc. 97(1975)6358.
- 12) M.H.M. Arnold, J.A.C. Hugill & J.M. Hutson; J. Chem. Soc. (1936)1645.
- 13) J. Bragin & M.V. Evans; J. Chem. Phys. 51(1969) 268.
- 14) G.B. Street, H. Arnold, W.G. Gill, P.M. Grant & R.L. Greene; Mat. Rev. Bull. 10(1975)877.
- 15) R.L. Greene, G.B. Street & L.J. Suter; Phys. Rev. Letts. 34(1975)577.
- 16) W.D. Gill, R.L. Greene, G.B. Street & W.A. Little; Phys. Rev. Letts. 35(1975)1732.
- 17) L.J. Azevedo, W.G. Clark, G. Deutscher,
  R.L. Greene, G.B. Street & L.J. Suter; Solid State
  Commun. 18(1976)1205.
- 18) R.L. Civiak, C. Elbaum, W. Junker, C. Gough, H.I. Kao & L.F. Nichols & M.M. Labes; Solid State Commun. 18(1976)1205.
- 19) R.L. Greene, P.M. Grant & G.B. Street; Phys. Rev. Letts. 34(1975)89.
- 20) W. Möller, H.P. Geserich & L. Pintschovius; Solid State Commun. 18(1976)791.
- 21) L. Pintschovius, H.P. Geserich & W. Möller; Solid State Commun. 17(1975)477.
- 22) A.A. Bright, M.J. Coken, A.F. Garito, A.J. Heeger,
  C.M. Mikulski, P.J. Russo & A.G. MacDiarmid; Phys.
  Rev. Letts. 34 (1975) 206.
- 23) L. Ley; Phys. Rev. Letts. 35(1975)1796.
- 24) P. Mengel, P.M. Grant, W.E. Rudge, B.H. Schechtman; Phys. Rev. Letts. 35(1975)1803.

- 25) C.H. Chen, J. Silcox, A, F. Garito, A.J. Heeger &
   A.G. MacDiarmid; Phys. Rev. Letts. 36(1976)525.
- 26) W.E. Rudge & P.M. Grant ; Phys. Rev. Letts. 35 (1975)1799.
- 27) H. Kamimura, A.J. Grant, F. Levy, A.D. Yoffe & G.D. Pitt; Solid State Commun. 17(1975)49.
- 28) D.E. Parry & J.M. Thomas ; J. Phys. C, Solid State Phys. 8(1975)L. 45.
- 29) A.A. Bright & P. Soven ; Solid State Commun. 18 (1976)317.
- 30) W.I. Friesen, A.J. Berlinsky, B. Bargersen, L. Weiler
  & T.M. Rice; J. Phys. C. Solid State Phys. 8 (1975)
  3549.
- 31) H. Kamimura, A.M. Glazer, A.J. Grant, Y. Natsume, M. Schreiber & A.D. Yoffe; J. Phys. C: Solid State Phys. 9(1976)291.
- 32) C. Merkel & J. Ladik ; Phys. Letts. 56A(1976)395.
- 33) V.T. Rajan & L.M. Falicov; Phys. Rev. B, 12(1975) 1240.
- 34) D.R. Salahub & R.P. Messmer ; J. Chem. Phys. 64 (1976)2039.
- 35) R.H. Baughman, R.R. Chance & M.J. Cohen; J. Chem. Phys. 64 (1976) 1869.
- 36) A.J. Epstein & N.O. Lipari ; Phys. Letts. 56A (1976)235.
- 37) M. Sehlüler, J.R. Chelikowsky & M.L. Cohen; Phys. Rev. Letts. 35(1975)869.
- 38) A. Zunger; J. Chem. Phys. 63(1975)4854.
- 39) 上村洸;固体物理 11(1976)237, Proceeding of the 13th Int. Conf. Phys. Semiconductor (Roma 1976).
- 40) R.A. Scranton, J.B. Mooney, J.O. McCaldin, T.C.

-98-

McGill & C.A. Mead ; Appl. Phys. Letts. 29(1976) 47.

- 41) A.A. Bright, M.J. Cohen, A.F. Garito, A.J. Heeger, C.M. Mikulski & A.G. MacDiarmid; Appl. Phys. Letts. 26(1975)612.
- 42) 青木昌治;電子物性工学[コロナ社](1973)295.
- 43) J. Kondo ; Prog. Theor. Phys. 32(1964)37.
- 44) M. Boudeulle; Cryst, Struct. Commun. 4(1975)9.
## 第7章 分子性結晶の工学的応用

分子性結晶そのものを工学的に応用して電子素子材料として用いるには無機半導体 に較べ熱的にも化学的にも不安定であるため現在無機化合物ほど広く用いられていな い。しかし無機半導体が真空管にとって変わるには長い歴史があり、ほんの十数年前 には現在のLSIやその応用に見られる超小型コンピューターの出現などは夢だにし らなかったであろう。

分子性結晶あるいは有機半導体も違った意味で新らしい電子素子材料として活躍し うることは容易に予想できる。例えば液晶に見られるディスプレイ<sup>1)</sup>や各種有機色素 の可変波長レーザー<sup>2)</sup> あるいはカラー写真の増感剤など着実な成果を上げていると 云えよう。この様な分子性化合物の応用はその研究がほんの始まったばかりの産物で あり今後の成果が大いに期待できよう。

さて多少奇抜で冗長的であるかも知れないが分子性結晶及び有機化合物の工学的応 用について述べてみよう。

有機化合物は無限に近い原子配列の可能性がありしかもその電子エネルギー状態も広 い領域にわたっているためその励起電子間の遷移を利用してエネルギーを変換するこ とができる。これはまさしく色素レーザーの原理であるがどうしても劣化の難点はの がれられない。これは入射のエネルギーがあまりにも高く、分子内の共有結合を解離 する以上のエネルギーが投入されるためであり、又光が化学反応をおこすひき金とな るためである。現在では劣化の影響を少なくするために色素溶液を高速に循環する方 法がとられている。しかし入射される励起エネルギーでも分解しない強い共有結合を もった媒体をバッファーとして用いバッファーからレーザー発振体へ、うまくエネル ギーが輸送される様に、電子状態を設計すれば有機色素の固体レーザーも可能であろ う。つまり色素の固体化を単なる媒質として用いるのではエネルギー準位の観点から 設計するものである。

又、§1で述べた様に生体内でのエネルギー輸送が高効率に行なわれかつ全く無駄の ないことは見逃せない。これは自然の与えた全く理想的で神秘的と思われる程分子間 の電子状態の設計がなされているためであり、今後の工業活動はこの見地から考える 必要があろう。例えば太陽電池にしても従来はエネルギーを電気的なエネルギーとし て蓄積することに主眼をおいて開発してきた。むろんエネルギーを取り出す場合には

-100 -

電気的なエネルギーとして取り出した方が、容易であるが蓄積する点においては如何 なる形でもよく光合成に見られる澱粉や蛋白質の様に化学結合として蓄積した方が効 率が非常に高いと思われる。また取り出す際も太陽電池を別として現在の様に単に燃 焼させる方法によらず別の方法で活性化エネルギーを与え高効率に取り出すことがで きるであろう。人類がこの高度な技術を手中に納めるには今後数百年あるいは数千年 の歳月を必要とするかも知れないが決して諦めてはならないだろう。

三重項状態の励起子は一般に寿命が長く従来までは色素レーザーにとって螢光を消 光する電子準位として働き積極的にレーザーの発振準位としては用いられなかった。 しかし§3及び§4で述べた様に重金属及び常磁性金属を添加することによって燐光 のみが見られしかもその寿命は著しく減少することが明らかになった。即ちうまく重 金属、常磁性効果を利用して燐光を積極的にレーザー発振させることは可能と思われ る。燐光準位は従来用いられている、螢光準位に較べ低エネルギー側にあるため色素 レーザーを更に長波側へ拡張できるであろう。また三重項励起子のゼーマン効果を併 用すれば磁場によるチューニングも可能と思われる。

三重項状態の励起子の寿命が長い点を利用するものとして遅延素子が考えられる。 これは三重項励起子の拡散を用いるもので結晶の純度を充分高くすれば素子として応 用できる程拡散距離や速度を増加させることができよう。つまり拡散速度は温度に依 存するものであるから温度を変化させることによって励起子の拡散速度をコントロー ルし光信号あるいは電気信号を結晶中で遅延させることができる。

またアントラセン等で見られる遅延螢光や2分子消滅による分子内での2光子吸収 を応用すれば低エネルギーフォトンを高エネルギーフォトンに変換することができよう。

分子性結晶のエピタキシャル成長は人為的に分子配列をコントロールできる点で今 後大いに期待できる分子設計である。

つまりエピタキシャル薄膜は結晶のサイズを大きくするだけではなく§3.4で述 べた様に分子性結晶の特異な性質をひき出すことが出来る。

例 え ば 基板と蒸着する分子性化合物を適当に選ぶことによって、分子の π 電子をエピ タキシャル表面に露出させることが出来るであろうし、励起子の二次元的振舞いが期 待できよう。この様な分子性化合物のエピタキシャル成長についての研究は殆んどな されておらず今後更に基礎的な研究が望まれる。

原子力発電及びMHD発電が叫ばれている今日絶縁材料の放射線劣化は関心の的に なっている。又放射線の生体への影響も究明されなければならない。これらの観点か

-101 -

ら分子性結晶の放射線照射効果の研究は重要であり、かつ、これらの知見は被曝に対 処する指針を与えるであろう。例えば被曝線量に対する電気伝導度の関係及び被曝に よって形成される電子準位の位置は絶縁能力を知る目やすになるであろうし、又逆に それらを応用することも出来よう。

(SN) \* の物性は現在ようやく理解され始めているがその低次元性<sup>3)</sup>及び大きい 電気陰性度<sup>4)</sup>は従来の金属に見られなかったものであるため応用面も広いであろう。 例えば延伸したポリマー上の薄膜及び単結晶の透過光及び反射光は大きい偏光特性を 持っているため偏光子として応用できる。

また大きい電気陰性度を示しているため半導体、絶縁体あるいは金属に (SN) \* を蒸 着して界面現象を応用することが出来よう。例えば半導体に蒸着してフォトセルとし て用いることが出来るかも知れない。

しかし(SN) \* の持つ最も重要な意味はそれが工学的に応用し得る点にあるのでは なくむしろ非金属ポリマーで超伝導が見い出されたことであり、今後の分子性化合物 に新らしい期待を持たせたことにあろう。

これは例えば生体内における高効率のエネルギー輸送過程にも関連して室温での超 電導が実現できる可能性を含んでいると云えよう。

#### 参考文献

- 1) 小林畯介;液晶(日刊工業新聞社)
- 2) 稲場文男他;レーザーハンドブック〔朝倉書店〕
- 3) 上村洸;応用物理、 45(1976)616.
- 4) R.A. Scranton, J.B. Mooney, J.D. McCaldin, T.C. MacGill & C.A. Mead; Appl. Phys. Letts. 29(1976) 47.

# 第8章 結 論

本論文の第3章から第6章に至るフタロシアニン及び(SN)xに関する電気的及び 光学的手段により得られた実験結果を要約して総括すると以下の様になる

- 中心原子として重金属を含むフタロシアニン(PdPc, PtPc)はCuPc同様 構造のみが観測されることが見い出された。
- (2) CuPc 単結晶における燐光の温度依存性より1.09 $\mu$ と1.12 $\mu$ の発光バンドに分裂していることが観測され、それは銅原子の不対d電子によって三重項状態が  ${}^{2}T$ と ${}^{4}T$ に分裂したためであると解釈した。
- (3) フタロシアニンにおけるルミネッセンスは結晶形によって異なり薄膜の熱処理 による発光スペクトルの変化は $\alpha \rightarrow \beta$ 相への変化によるもと説明した。又、CuPc 薄膜においても  ${}^{2}T$ ,  ${}^{4}T$  からの発光を観測し、熱処理前の薄膜においては *triplet excimer* 形成の可能性があることを指摘した。
- (4) SnPc及び VOPc 薄膜においてそのルミネッセンスの温度依存性は excimer 形の特徴を備えていることを見い出し、又、ZnPcの可溶形においても同様な結果が得られた。
- (5) H<sub>2</sub>P c単結晶の中性子線照射により形成された電子準位は発光に寄与せず螢光 を消光するのみであることを示した。
- (6) Pt Pc 単結晶の三重項状態のゼーマン効果を燐光スペクトルの磁場依存性より調べ、その結果三重項状態の零磁場分裂定数D及びEをDニー7.8 cm<sup>-1</sup> 及び |E| ニ0.7 cm<sup>-1</sup>と見積った。また零磁場での燐光バンドは10,289.1 cm<sup>-1</sup> 及び10,297.6 cm<sup>-1</sup>の2つが観測されそれぞれの発光寿命は7µsec及び3µ sec であった。
- (7) ゼーマン効果の結晶軸依存性及び磁場強度依存性よりPtPc 単結晶における
  三重項スピン副準位 |Tx >, |Ty > 及び |Tz >のうち最も発光強度の強い準位は |Tz >であり |Tx >あるいは |Ty >の一方は無輻射的であると判明した。
- (8) 4.2 Kでの Pt Pc 単結晶においてQ-スイッチルビーレザー強度が10<sup>23</sup> *photons/cm<sup>2</sup> sec* 以上の励起強度でT-T消滅を起すことを見いだし2分子 再結合係数 r を約10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>/secと見積った。これより三重項励起子の拡散係 数を10<sup>-5</sup> cn/sec 以上と評価した。

-103-

- (9) PtPc 単結晶におけるrの磁場依存性より30~40 kGでrに最大が現わ れることを見い出しそれは三重項励起子のペア状態における消滅のスピン選択則 によるものと解釈した。
- (10) ZnPc 単結晶をQ-スイッチルビーレザーで励起した場合得られる誘起電荷 波形より結晶中におけるキャリアーのドリフト移動度及びその温度依存性を求め た。室温でのb軸方向の移動度は0.1cm/V・sec あり温度と共に活性化エネル ギー0.15~0.2 eV で増加することを見い出した。
- (11) N2 及び色素レーザーで励起した場合の誘起電荷量の励起波長依存性及び励起 強度依存性より337~700 mmの波長領域では一光子過程でしかも一旦最低励 起一重項状態を経てキャリアーが生成されるものと推定した。
- (12) P b P c 及び P t P c のエピタキシャル薄膜において電気伝導度は室温近傍で ピークを示すことを見い出しそれはエピタキシャル薄膜特有の相転移によるもの であろうと考えた。
- (13) (SN) x 単結晶を合成し b 軸方向の室温での電気伝導度が $10^3 \Omega^{-1}$  cm  $^{-1}$  であり、 電気的にも光学的にも低次元の金属的性質を有していることを示した。また熱処 理をした試料及び r 線を照射した試料において電気抵抗が低温で極小を示す現象 を帯磁率の測定と併わせ Kondo 効果の観点から解析を行ない、それが主に SN 鎖の切断によるものであろうと考えた。
- (14) (SN) \* 単結晶の反射スペクトルをドルーデの一電子近似によって解析し自由 電子の b 軸方向における室温でのプラズマ周波数 ω<sub>p</sub> , 散乱時間 τ、有効質量 m\*をω<sub>p</sub> ≃ 7.9×10<sup>15</sup> sec<sup>-1</sup> τ ≃ 1.3×10<sup>-15</sup> sec 及び m \* ≃ 1.3 m<sub>e</sub> と評価した。又 4.2 K での反射スペクトルの測定も行ない電気伝導度の温度依存 と併せて自由電子の散乱機構を考察した。

以上本論の結論を述べたが今後の主な課題として

- (1) 可変波長レーザーによる分子の励起状態及びキャリアーの生成移動、消滅機構の更に詳細な研究
- (2) (SN) \* に関する自由電子の振舞い及びバンド構造の解明などが残されている。

-104-

本研究を結ぶにあたって、終始御指導、御鞭撻を賜った大阪大学犬石嘉雄教授に衷心 より感謝の意を表わすと共に実験の遂行、論文の作成にあたり御懇切な御指導を戴い た吉野勝美講師に心から感謝の意を表します。

また、筆者が大阪大学大学院工学研究科に在籍中御指導を頂いた大阪大学木下仁志 教授、西村正太郎教授、川辺和夫教授、山中千代衛教授、藤井克彦教授、鈴木胖教授、 三川礼教授及び横山昌弘教授に深く感謝の意を表します。

筆者が在籍する研究室においては白藤純嗣助教授、低温センター山本純也助手には 有益な御討論を頂き深く感謝の意を表します。また直接試料の作成、実験解析等に御 協力を戴いた同僚の故疋田正和氏を始めとする 大学院生井門喜信君、谷村勝已君卒 業研究生辰野恭一君、吉田康夫君、柏谷裕君、奈良高専京兼純助手並びに実験の過程 において有益な御討論を戴いた井上正崇助手、田口常正助手を始めとする犬石研究室 の諸氏に深く感謝の意を表します。また本研究を遂行するにあたり終始無言で協力し てくれた妻富江に感謝します。

### 研究業績

#### 主な発表論文

- 1) Fluorescence Spectra of Phthalocyanine Single Crystals. J. Phys. Soc. Japan, 31 (1971) 1594.
- 2) Emission Specta of Phthalocyanine Crystals

J. Phys. Soc. Japan, 34 (1973) 441.

3) Photoconductivity of Zinc Phthalocyanine Induced by Ruby and Glass Lasers.

J. Phys. Soc, Japan, 35 (1973) 120.

4) Temperature Dependence of Phosphorescence Emission in Phthalocyanine Crystal

J. Phys. Soc. Japan, 35 (1973) 621.

- 5) Electroluminescence in polyethylene Terephthalate J.J. Applyed. Phys. 13 (1974) 1023.
- 6) Phosphorescence in Platinum Phthalocyanine Single Crystals Excited by Ruby Laser

J. Phys. Soc. Japan, 37 (1974) 1297.

7) Behavior of Triplet Excitons in Platinum Phthalocyanine Single Crystals

J. Phys. Soc. Japan, 38 (1975) 1042.

- 8) Effects of Magnetic Field on Triplet-Triplet Annihilation in Pt-Phthalocyanine Single Crystal at 4.2K. Chem. Phys. Lett. 40 (1976) 505.
- 9) Effects of Magnetic Field on Triplet State of Pt-Phthalocyanine Single Crystal.

J. Chem. Phys. in Press.

10) Electrical Conductivity of (SN)x Polymer.

Chem. Phys. Lett. submitted

11) (SN) x の合成と電気伝導、

-106 -

応用物理 46. ん3 (1977) 299.

- 12) Temperature dependence of Electrical Resistivity and magnetic susceptibility in (SN)x Single crystal Solid State Commun. (in press)
- 13) Temperature dependence of Reflectance Spectru of (SN)x Single Crystal.

J. Phys. Soc. Japan, Submitted

14) Electrical Properties of (SN)x Film Evaporated on Low Temperature

Japan J. Appl. Phys. Submitted

その他の発表論文

 Electrical and Optical Properties of Phthalocyanine Single Crystals [].

Technol. Rept. Osaka. Univ. 21 (1971) 549. 2) Electrical and Optical Properties of Phthalocyanine Single Crystal W.

Technol. Rept. Osaka Univ. 22 (1972) 585. 3) Emission Spectra of Phthalocyanine in Thin Film and Solution.

Technol. Rept. Osaka Univ. 23 (1973) 171. 4) Emission Spectra of Phthalocyanine I.

Technol. Rept. Osaka. Univ. 23 (1973) 493. 5) Electrical and Optical Properties of Phthalocyanine Crystals. Part N. Phosphorescence of PtPc Single Crystals.

Technol. Rept. Osaka. Univ. 25 (1975) 43. 6) Electrical Conduction in Epitaxial Films of Phthalocyanines. Technol. Rept. Osaka Univ. 26 (1976) 161. 7) 燐光状態のゼーマン効果

大阪大学低温センターだより 6.13 (1976) Janu. 4.

- 8) Electrical Properties of Polymeric Sulfur Nitride (SN)x
- Technol. Rept. Osaka. Univ. 26 (1976) 455. 9) Anisotropy of Carrier Mobility and Electro-Optical effects in Smectic Liquid Crystal

Technol. Rept. Osaka Univ. 26 (1976) 445.

国際学会、シンポジウム発表

1) Photoconduction and Emission of Phthalocyanine in the Near Infrared.

U.S.- Japan Seminer on Energy and Charge

Transfer in Organic Semiconductors.

Osaka. Japan August 1973.

2) Behavior of Triplet exciton in Phthalocyanine Single Crystal.

7th Molecular Crystal Symposium

Nikko Japan. Scpt. 1975.

3) フタロシアニン中の励起子

日本物理学会、名古屋 1976. April (5 pR4).

4) (SN) x の電気抵抗の温度依存性及び帯磁率

物性研短期研究会(パイエルス転移) 東京 1976. Nov.

### 学会一般講演

1) フタロシアニンの電気的光学的性質 I

-108 -

|     | 日本物理学会 S.46.4                   |
|-----|---------------------------------|
| 2)  | フタロシアニンの電気的光学的性質 II             |
|     | 日本物理学会「S.46.10」(30pE1)          |
| 3)  | フタロシアニンの電気的光学的性質                |
|     | 日本物理学会 S.47.4 (4 a M 4 )        |
| 4)  | フタロシアニンの電気的光学的性質 V              |
|     | 日本物理学会「S.47.10」(10as9)          |
| 5)  | フタロシアニン薄膜の発光スペクトル               |
|     | 日本物理学会 S.47.10 (10aS10)         |
| 6)  | フタロシアニンの電気的光学的性質 VI             |
|     | 日本物理学会 S.48.4 (3pD8)            |
| 7)  | フタロシアニン薄膜の発光スペクトル 『             |
|     | 日本物理学会 S.48.4 (3pD9)            |
| 8)  | フタロシアニンの電気的光学的性質 Ш              |
|     | 日本物理学会 S.48.10 (25aK12)         |
| 9)  | フタロシアニンの螢光と燐光                   |
|     | 日本物理学会 S.49.4 (5pK12)           |
| 10) | 白金フタロシアニンの triplet excitonの振舞い  |
|     | 日本物理学会 S.49.10 (12 a N 10)      |
| 11) | エピタキシャル、フタロシアニンの電気的光学的性質        |
|     | 日本物理学会 S.49.10 (12 a N 1)       |
| 12) | 白金フタロシアニンのtriplet excitonの振舞い I |
|     | 日本物理学会 S.50.4 (3aN8)            |
| 13) | エピタキシャル成長フタロシアニンの電気的光学的性質 Ⅱ     |
|     | 日本物理学会 S.50.4 (2pM3)            |
| 14) | 白金フタロシアニンに於ける三重項励起子のスピンー格子緩和    |
|     | 日本物理学会 S.50.10 (12pA12)         |
| 15) | エピタキシャル成長フタロシアニンの電気的光学的性質 🏾 🏾   |
|     | 日本物理学会 S.50.10 (12 p A 13)      |
| 16) | 液晶の電気伝導・                        |

日本化学会、液晶討論会 S.50.10 (3BO8)

-109-

| 17) | 三重項励起子間相互作用の磁場依存性・                                  |
|-----|-----------------------------------------------------|
|     | 日本物理学会 S.51.4 (5aR6)                                |
| 18) | (SN)xの合成及び電気的、光学的性質 (5 a R 1 0 )                    |
|     | 日本物理学会 S.51.4                                       |
| 19) | S4N4 の電気的光学的性質 (6 <i>p R</i> 1 )                    |
|     | 日本物理学会 S.51.10                                      |
| 20) | (SN)*の磁気抵抗効果及びホール効果(6 # R 3 )                       |
|     | 日本物理学会 S.51.10                                      |
| 21) | (SN) * の電気伝導度の温度依存性 (6 p R 2)                       |
|     | 日本物理学会 S.51.10                                      |
| 22) | ポリマー (SN)*の一次元金属伝導 (5G・37)                          |
|     | 電気関係学会関西支部連合大会 S.51.11                              |
| 23) | (SN) # 単結晶作成過程についての一考察 $''$ $(SN)$ # 蒸着膜の電気的性質 $''$ |
|     | 日本物理学会 S.52.4 (6aP8)                                |
| 24) | (SN)×の抵抗極小と帯磁率                                      |
|     | 日本物理学会 S.52.4 (6aP9)                                |
| 25) | (SN)x単結晶の反射スペクトルの温度依存性                              |
|     |                                                     |

日本物理学会 S.52.4 (6aP10)

