



|              |   |
|--------------|---|
| 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          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/498">https://hdl.handle.net/11094/498</a> |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

|         |                                  |      |    |                   |
|---------|----------------------------------|------|----|-------------------|
| 氏名・(本籍) | 金                                | 藤    | 敬  | 一                 |
| 学位の種類   | 工                                | 学    | 博  | 士                 |
| 学位記番号   | 第                                | 4013 | 号  |                   |
| 学位授与の日付 | 昭和                               | 52年  | 6月 | 24日               |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当                     |      |    |                   |
| 学位論文題目  | <b>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</b> |      |    |                   |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授                       | 犬石   | 嘉雄 |                   |
|         | (副査)<br>教授                       | 藤井   | 克彦 | 教授 西村正太郎 教授 鈴木 胖  |
|         | 教授                               | 木下   | 仁志 | 教授 横山 昌弘 教授 山中千代衛 |
|         | 教授                               | 三川   | 礼  |                   |

### 論文内容の要旨

本論文は分子性結晶の電子状態及び電荷輸送過程を解明するためになってきた研究の成果をまとめたものである。

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。即ちフタロシアニン(以下Pcと呼ぶ) ( $SN_x$ ) 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述べた。

#### 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

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、Pc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 ( $SN_x$ ) が低次元の金属的振舞いを示す機構を概略的にまとめた。

#### 第3章 フタロシアニン単結晶の蛍光及び燐光

Pcの発光は波長  $0.65 \sim 0.9 \mu m$  の蛍光 ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) 及び  $0.95 \sim 1.2 \mu m$  の燐光 ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) に分かれているが、後者の詳細は明らかでなかった。本章では主にフォトルミネッセンスの温度依存性を中心とした実験より燐光(三重項)状態について究明を行なった。

銅Pcにおける  $1.1 \mu m$  近傍の発光スペクトルが大きく2つに分裂していることを見い出し、これは銅の不对  $\alpha$  電子とPc環の  $\pi$  電子との相互作用により三重項状態が分裂したtripletとquartetに

起因することを明らかにした。

白金Pc単結晶では $0.97\text{ }\mu\text{m}$ 近傍に寿命数 $\mu\text{ sec}$ の燐光が観測され、又4.2K以下の発光スペクトルよりこの発光は $8.5\text{ cm}^{-1}$ 分裂していることを見い出した。この分裂は重金属効果による三重項準位の零磁場分裂であると考え、第4章に述べる実験を行なった。

各種Pcにおいて結晶形による発光スペクトルの相違を示し、特にSnPc及びVOPc蒸着薄膜では発光がエキサイマー形になることを見い出した。

#### 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

白金Pc単結晶の燐光における零磁場分裂の起源を明らかにするため100kG起伝導マグネットを用いたゼーマン効果の実験より燐光スペクトルの磁場依存性を計算と比較検討を行なった。

その結果、三重項状態の零磁場分裂定数を $D = -7.8 \pm 0.2\text{ cm}^{-1}$ , IEI $= 0.7 \pm 0.2\text{ cm}^{-1}$ と評価しアントラセン等の芳香族化合物に較べ約2桁大きいことを見い出し、これは白金原子の重金属効果による大きいスピントランジスト相互作用によるものと考えた。また単結晶の異方性について燐光強度及び寿命の点から実験結果の検討を行なった。

ルビーレーザ光で白金Pc単結晶を励起した場合、 $1 \times 10^{23}\text{ photon s/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上の光強度で燐光が消光されることを見い出した。これは三重項励起子間相互作用によるもので、2分子再結合定数 $\gamma$ を約 $1 \times 10^{-12}\text{ cm}^3/\text{sec}$ と見積った。また $\gamma$ の磁場依存性より磁場強度30~50kGで $\gamma$ が最大になることを明らかにし、2分子再結合が三重項励起子のスピントランジスト選択性則に支配されていることを示した。

#### 第5章 フタロシアニンのレーザー光励起による光伝導及び電気伝導

Pc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の走行時間法によって明らかにした。

即ち励起光エネルギーが一重項励起準位より大きい場合、ZnPc単結晶中のキャリアーは一重項準位を介した一光子過程で生成され、結晶中を約 $0.1\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ の移動度で走行することを明らかにし、又移動度の温度依存性より光伝導機構を考察した。

各種エピタキシャル成長Pcの薄膜についても電気伝導及び光伝導の測定を行ない単結晶と比較を行なった。

#### 第6章 分子性結晶 (SN)<sub>x</sub>ポリマーの電気伝導

(SN)<sub>x</sub>単結晶を合成し、そのb軸方向における室温での固体抵抗は $10^{-3}\text{ }\Omega\text{cm}$ の大きさであり、又b軸に垂直な方向の抵抗はそれより約1桁大きく、異方性は、他の低次元良導体TTF-TCNQやKCP程大きくないことを示した。

b軸方向の抵抗は温度と共に単調に減少するが、60°C以上に熱した試料及び $\gamma$ 線を照射した試料では30~50Kで抵抗極少が現われることを見い出した。

高純度の単結晶における磁化率はパウリ常磁性を示し、帯磁率からフェルミン準位の状態密度を0.1~0.2state/(eV·spin molecule)と評価した。一方抵抗に極小が現われる試料では常磁性の性質を示すことを見い出し、抵抗極小は局在した磁気モーメントを持った粒子により伝導電子が散乱されるためであろうと考えた。

反射率の測定から自由電子のプラズマエネルギーを約5.5eV, 散乱時間を $1.3 \times 10^{-15}$  sec及び有効質量を $1.3me$  (キャリアー濃度を $3 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ と仮定して)と評価した。更に低温での反射スペクトルより散乱時間の温度依存性を直流の電気伝導度と合わせて考察した。

分子性結晶の特異な性質を充分活用した電子素子材料への応用については第7章に、又本論文を総括して第8章にまとめた。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は比較的理理解のおくれている分子性結晶内の電子状態を究明するために光物性や電子輸送過程を実験的に研究し、その結果を、物性理論的に検討したものである。その主な知見を述べると次の様である。

まず葉緑素などの生体物質と関連しているフタロシアニン単結晶を種々の中心金属原子を入れて作成しその光ルミネッセンスから三重項励起子の電子状態や光学せん移に関する研究を行い強磁場ゼーマン効果などからそのスピン・ハミルトニアンの異方性定数をはじめて決定した。ルビー・レーザー光による測定から三重項励起子間の相互作用とその磁場効果を明らかにしている。さらに窒素レーザー光励起によるパルス光電導から電子ドリフト移動度とその異方性を求めキャリアの発生機構を明らかにしている。

また最近高分子金属・超電導体として注目されている $(SN)_x$  単結晶を我国で初めて製作することに成功し電気伝導度、赤外反射、帯磁率等の測定からその電子物性、特に低温電子輸送における電子のスピン依存散乱の重要性を初めて明らかにしている。

以上述べたように本論文は分子性結晶の電子状態を明らかにするための多くの新しい知見を得て居り電気物性工学の進展に寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。