

直立配向性 π 共役分子結晶に見られる光学遷移選択則の特異性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2011-09-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 阪東, 一毅 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/6153

直立配向性 π 共役分子結晶に見られる光学遷移選択則の特異性

静岡大学理学部物理学科

阪東 一毅

skbando@ipc.shizuoka.ac.jp

課 題

分子の配向性に特徴がある新しい有機EL材料について基礎光学特性を明らかにする



応 用

- ・有機ELデバイスの実用化
- ・有機半導体レーザーの実現
- ・新しい有機EL材料の設計

1. はじめに

近年、薄型ディスプレイの開発競争が激しく、特に、自発光型及びフレキシブル性などが大きな特長の有機EL材料が、他の材料候補を圧倒する勢いで研究開発が進行中である。特に最近、より優れた物性が期待できる有機結晶への注目度が高まっている。

最近、チオフェンとフェニレンを組み合わせで合成されたオリゴマーの結晶である、(チオフェン/フェニレン) コオリゴマー結晶 (TPCO結晶) が大きな光学利得や高い電子易動度など、優れた应用物性を持つことが示され、 π 共役系材料の中でも注目を集めている。特に最近、発光トランジスタの実用研究へ着手されるようになり、注目度の高い应用材料として認知され始めている。TPCO結晶はこのような应用面で優れた特性を示す一方で、その基礎光学特性が十分解明されているとは言い難い。しかし、これまで特異的な光学特性を持つことが明らかにされた。基礎吸収端付近における下枝ダビドフ励起子の光学遷移選択則が分子中のチオフェン数に依存し、明確に許容と禁制が現れる。そしてこれらは会合体の性質に基づき見事に説明された。一方、有機発光材料として、古くから芳香族アセン系のアントラセン結晶などが良く知られているが、これらは励起子ダビドフ分裂を形成することが知られ、会合体の性質に基づき詳細に調べられてきた。しかし、アセン系結晶ではTPCO結晶に見られるような特異性は現れない。TPCO分子は結晶中でab面に対してほぼ垂直に配向しているために、わずかな傾斜の違い

が明確な光学遷移特異性をもたらす。一方、これに直接関連して上枝ダビドフ励起子の振舞いにも大きな偏光特性の発現が予想されるが、紫外域での精密な光学測定が必要なため、確認に至っていない。本研究ではこの上枝ダビドフ励起子について、その光学遷移特異性を会合体モデルに基づき、明らかにする。

2. 実験方法

TPCOであるBPnT ($n=1-4$) (図1) について、気相成長法により薄膜状の単結晶を作製した。結晶は面内方向のサイズが数mm、厚さが約 $1\mu\text{m}$ である。BPnT ($n=1-4$) 結晶は単斜晶系であり、c軸がab面に対して垂直方向からわずかに傾いている。これらの結晶について、可視から紫外に渡る波長域で吸収スペクトルを測定した。光源は可視領域がハロゲンランプ、紫外領域がキセノンランプを用い、分光器によって分光された光を試料に入射し、その透過光をフォトダイオードでロックイン検出することにより吸収スペクトルを測定した。また、これらの測定では結晶軸に対する偏光と入射角依存性を詳細に調べた。

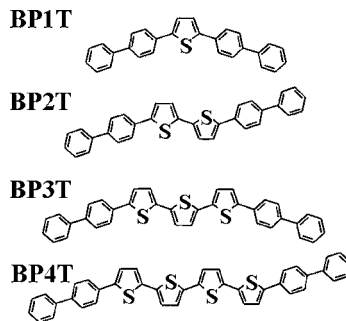


図1 BPnT分子群

3. 測定結果

図1にBP1T結晶の吸収スペクトルの入射角依存性を示し、図2にBP2T結晶の吸収スペクトルの入射角依存性を示す。これらはいずれもac面内に電場ベクトル成分を持つ入射光をp偏光として入射させている。BP1T結晶では4.2eV付近、BP2T結晶では3.8eV付近に同じようなピーク構造(▼)が見られる。これらは両方とも入射角をゼロに減少していくと、その強度は減少していき、入射角ゼロのときにおおよそ強度がほぼゼロとなる。この振る舞いから、このピークの起源の遷移双極子モーメントが試料薄膜に対してほぼ垂直方向に立っていると考えると容易に説明できる。上枝ダビドフ励起子はc軸方向に平行な光学遷移モーメントを持つと予想できるた

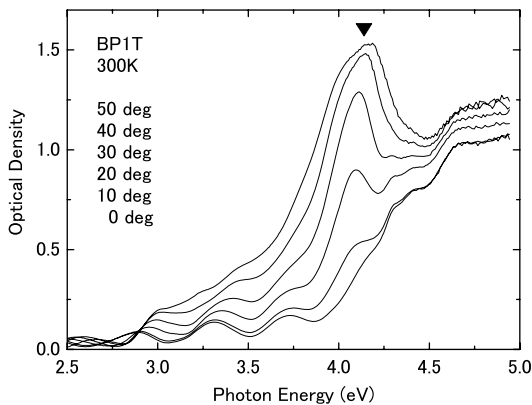


図1 BP1T結晶のp偏光吸収スペクトルの入射角依存性（電場ベクトルはac面内）

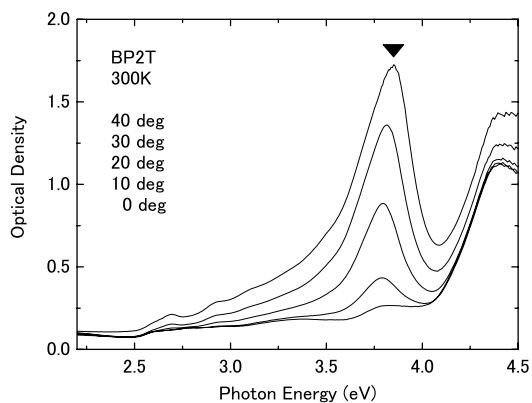


図2 BP2T結晶のp偏光吸収スペクトルの入射角依存性（電場ベクトルはac面内）

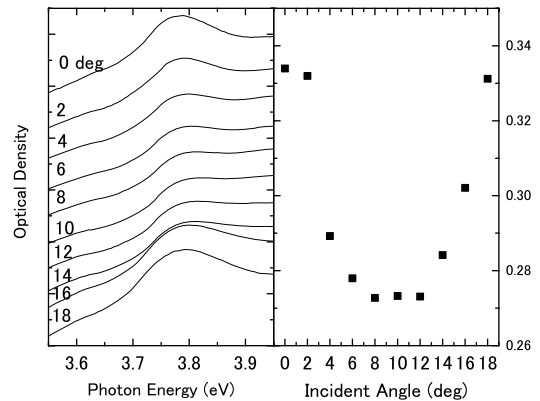


図3 BP2T結晶のp偏光吸収スペクトルの入射角依存性の詳細。左図は3.8eV付近の上枝ダビドフ励起子によるピークのスペクトル。右図は3.8Vにおける光学密度の入射角に対するプロット。

め、結果的にこのピークは上枝ダビドフ励起子によるものと考えられる。また、これらのピークは入射角を増加していくとピーク位置がわずかにシフトしていくのがわかる。

図3にBP2T結晶の上枝ダビドフ励起子付近のスペクトルの詳細を示す。入射角は0°付近で2°間隔で依存性を測定した。左図はスペクトルで右図は3.8eVでの吸収強度（光学密度）を入射角に対してプロットしたものである。図からわかるように0°ではピーク強度が完全には無くならず、約10°付近で最小値をとることがわかる。これは上枝ダビドフ励起子の遷移双極子モーメントが厳密には薄膜に対して垂直に立っているわけではなく、わずかに傾いていることを示唆している。

4. シミュレーション

吸収スペクトルを解釈するには、光学遷移双極子モーメントについて詳細に議論する必要がある。これまで、分子軌道法によって分子の遷移双極子モーメントが計算されている [1]。表1に遷移双極子モーメントの大きさと向きを示す。 θ は分子についての分子軸からの遷移双極子モーメントベクトルのずれ角、 α は結晶中での遷移双極子モーメントのac面内におけるa軸からの傾き、そして $|\alpha - 90|$ はc軸からの傾きである。

表1 BPnT分子の遷移双極子モーメント

	μ (D)	θ (deg)	α (deg)	$ \alpha-90 $
BP1T	12.0	1.7	91.0	1.0
BP2T	12.5	6.7	84.7	5.3
BP3T	13.8	0.7	92.4	2.4
BP4T	14.8	5.2	86.7	3.3

表1からわかるようにBP1T結晶ではc軸からの遷移双極子モーメントの傾きが 1.0° と小さいのに比べ、BP2T結晶での遷移双極子モーメントはc軸からの傾きが 5.3° と無視できない大きさになっている。BP2T結晶では分子の遷移双極子モーメントベクトルが分子軸からのずれがあるため、BP1T結晶と比べ大きな値となっている [1]。ここでは誘電体中の遷移双極子を仮定し、上枝ダビドフ励起子のスペクトル再現を試みる。(1)式はマックスウェル方程式から得られる誘電体の分散関係である。

$$\left| \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{ij}(\omega) - k^2 \delta_{ij} + k_i k_j \right| = 0. \quad (1)$$

ここで、 $\epsilon_{ij}(\omega)$ は誘電テンソルで光の振動数の関数となっている。そして、BPnT ($n=1-4$)結晶は単斜晶系であるため、誘電テンソルは、

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & \epsilon_{xz} \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ \epsilon_{zx} & 0 & \epsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

のように表せる。ローレンツモデルを仮定して遷移双極子モーメントによる誘電関数を、

$$\epsilon_{\parallel}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{f}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (3)$$

と表しておく。ここで、(3)式の遷移双極子モーメントを(2)式へ適用する際に、結晶中での双極子モーメントベクトルの向きを合わせる座標変換を行う。これら(1)–(3)式から、吸収係

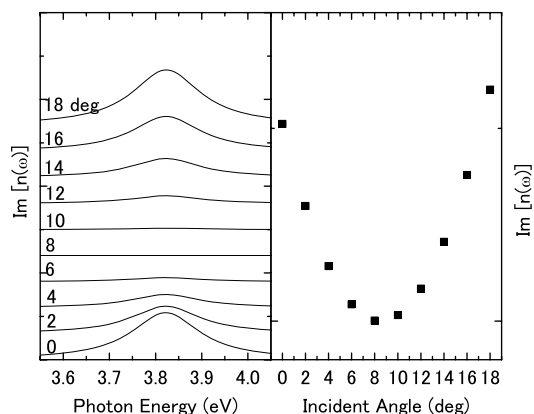


図4 ローレンツモデルを仮定して計算されたBP2T結晶の屈折率虚数成分のスペクトルの入射角依存性

数に対応した複素屈折率の虚数成分のスペクトルを計算した。このときパラメータは $f=13eV^2$ 、 $\hbar\omega_0=3.2eV$ 、 $\gamma=0.05\hbar\omega_0$ 、 $\epsilon_a=1.6^2$ 、 $\epsilon_{c0}=2.8^2$ とした。図4にスペクトルを示す。この結果は図3の実験結果とよく再現しており、約 10° 付近で最小値をとることがわかる。以上のことから上枝ダビドフ励起子によるスペクトル上での様子が明らかとなった。

5. まとめ

本研究ではこれまで明らかとなっていなかった(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー結晶の上枝ダビドフ励起子による光学スペクトルを明らかにすることができた。

6. 参考文献

[1] K. Bando, T. Nakamura, S. Fujiwara, Y. Masumoto, F. Sasaki, S. Kobayashi, Y. Shimoi, and S. Hotta, Phys. Rev. B, **77** 045205-1/6 (2008).