

有機半導体の励起子束縛エネルギー

Exciton Binding Energy of Organic Semiconductors

千葉大院工¹, 千葉大分子キラリティ², 千葉大院理工³, 理研⁴, 広大院工⁵

○吉田 弘幸^{1,2}, 杉江 藍³, 寺戸 航佑³, 中野 恭兵⁴, 但馬 敬介⁴, 尾坂 格⁵

Chiba Univ.^{1,2,3}, RIKEN⁴, Hiroshima Univ.⁵

○Hiroyuki Yoshida¹, Ai Sugie³, Kosuke Terado³, Kyohei Nakano⁵, Keisuke Tajima⁵, Itaru Osaka⁴

E-mail: hyoshida@chiba-u.jp

有機半導体の励起子束縛エネルギーは 0.5 ～ 1 eV と大きいため、有機半導体デバイスの動作に大きく影響する。例えば、太陽電池では励起子を分離して電荷生成するから、励起子束縛エネルギーは低いことが好ましく、逆に有機 EL 素子では高い励起子束縛エネルギーが発光効率を向上させる。しかし、励起子エネルギーの信頼できる実験値がなく、議論が発展していない。

励起子束縛エネルギーは、光学遷移から求めた励起子エネルギーと自由電荷状態エネルギーのエネルギー差である。有機半導体では、自由電荷状態エネルギーを光学測定から決めることができないので、イオン化エネルギーと電子親和力の差として測定する。有機半導体のイオン化エネルギーは光電子分光法で決めることができるが、電子親和力の測定が困難であった。我々は、低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) を開発し、電子親和力を 0.1 eV の精度で測定ができるようにした。本研究では、太陽電池材料を中心に有機半導体の励起子束縛エネルギーを精密に測定し、励起子束縛エネルギーを制御する方法を考察する。

試料には、フラーレン系アクセプター(FA)4種類、非フラーレンアクセプター(NFA)15種類、狭バンドギャップポリマー14種類を選んだ。これらをスピコート法や真空蒸着法により製膜した。測定精度を高めるため、電子親和力では、膜厚などの異なる試料について測定波長を変えて複数回の LEIPS 測定を行なった。イオン化エネルギーでは、光電子分光に加えて光電子収量分光を用いた。励起子エネルギーの測定には、光吸収と発光スペクトルの両方を用いた。

決定した励起子束縛エネルギーは、0.2～0.8 eV であった。NFA の分子骨格 (IDT、BTP、PDI、BTA) による違いはなく、また FA と NFA、狭バンドギャップポリマーなど分子種による明確な違いは見られなかった。一方で、励起子束縛エネルギーとバンドギャップは比例関係がみられた (図 1)。これは、有機半導体の誘電率が物質にあまり依存しないこと、有機半導体のバンドギャップが原子核の正電荷と電子のクーロン引力で決まることを考えると理解できる (図 1 直線)。逆に、励起子束縛エネルギーを小さくするには、バンドギャップを狭くすることが有効である。

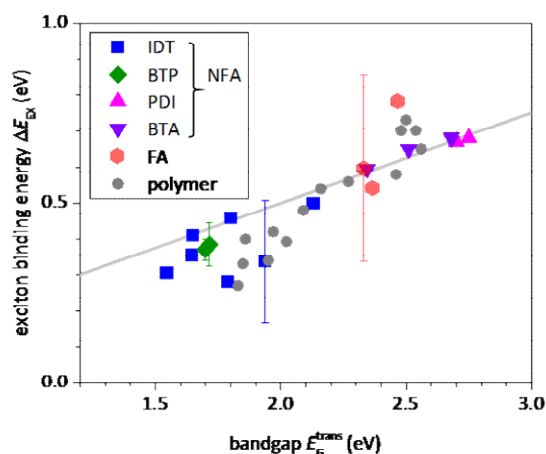


図 1: 励起子束縛エネルギーとバンドギャップの関係。直線はクーロン力モデルによる計算値。