

1C08

Bleaching 信号からみたポリ 3 ヘキシルチオフェン薄膜の光励起ダイナミクス

(大阪市大院理*, CREST/JST**) ○鐘本勝一***, 安井基晃*, 小澄大輔***, 橋本秀樹***, 唐沢力*

【序論】 π 共役ポリマーはすぐれた電子機能・光機能を有し、かつ加工が容易であることから、次世代オプトエレクトロニクス材料として期待されている。特に、有機EL素子や光伝導素子など、半導体素子への応用が注目されている。それら π 共役ポリマーの中でも、ポリ 3 ヘキシルチオフェン（以下、P3HT）は、薄膜状態で自己組織的に層構造を形成することが知られ、FET材料としても注目されている [1]。さらに、P3HTは、一般のアモルファスポリマー薄膜内に存在する凝集相のモデルとしても捉えることが出来る。そのことから、P3HT薄膜の光励起ダイナミクスを明らかにすることは、 π 共役ポリマーの基礎物性を解明するために不可欠な課題である。本発表においては、P3HT薄膜に対して、cw励起および100fsパルス励起の光誘起吸収(PIA)分光を行った結果について報告する。特に、そのダイナミクスを調べるのに、PIAのBleaching成分に注目することが有効であることを示す[2]。

【実験】 ガラス基板上にP3HT-RRのクロロベンゼン溶液をスピコートして薄膜を作成し、各測定に用いた。定常的PIA(cwPIA)の測定では、励起光源にAr⁺レーザー(cw; 488nm)を、プローブ光源にタングステンランプを用いた。励起光を変調し、同期する透過光変化をロックイン検出した。過渡的PIA(fsPIA)では、100fsのチタンサファイアレーザーによる測定系を用いた。基本波(800nm)を分岐させ、一方を光パラメトリック増幅器で波長変換(480nm)させ励起光とし、もう一方はサファイア板に通し白色変換させプローブ光とした。実験は、室温で真空中もしくは窒素雰囲気下で行った。

【結果と考察】 cwPIA スペクトルを図1に示す。透過光が増える成分(Bleaching 成分)と減る成分(吸収成分)が観測されている。1.2eV と 1.8eV 付近にみられる二つの吸収ピークは、過去に報告されたポーラロンキャリアの吸収遷移に一致し、ここでもポーラロンキャリアに由来すると考えられる。注目すべき特徴は Bleaching 信号にみられるスペクトル構造である。この Bleaching 信号はキャリアに転換される species の電子状態を反映するが、吸収スペクトルとは形状が異なる、三つの比較的シャープな遷移が観測されている。

続いて fsPIA スペクトルを図2に示す。吸収成分は弱いながらも、明瞭な Bleaching 信号が観測されている。時間経過につれて、

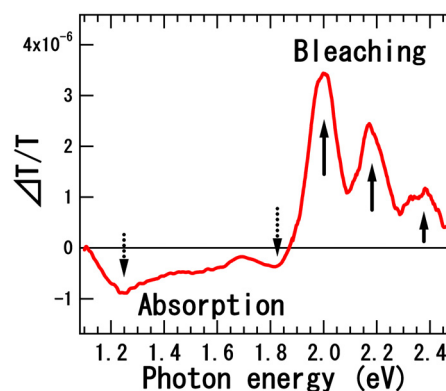


図1 P3HT の CW-PIA スペクトル

Bleaching スペクトルは、形状が変化するとともに、遷移エネルギーが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。次に、2.02eV における fsPIA 信号の時間変化を、図 3 に示す。信号は励起直後から速やかに減衰するが、10ps あたりから上昇に転じていることがわかる。FsPIA におけるこれらの結果は、薄膜内で励起状態の高エネルギー側から低エネルギー側への移動が起こっていることを示唆する。それと関連して、これまで、P3HT と類似した薄膜において、光励起発光が低エネルギー側に移動する migration が、数 10~200ps の時間領域で観測されることが報告されている[3]。そのことから、図 2 における Bleaching のスペクトル変化は、励起子の migration と関係していると考えられる。それは、光励起状態の大部分は、励起子として存在していることを意味している。

当日は、光励起ダイナミクスの詳細について報告する。

【参考文献】

- [1] H. Sirringhaus, et al., Nature **401**, 685 (1999).
- [2] K. Kanemoto, M. Yasui, D. Kosumi, A. Ogata, M. Sugisaki, T. Karasawa, I. Akai, and H. Hashimoto, Phys. Rev. Lett., **103**, 187402 (2009).
- [3] T. Kobayashi, J. Hamazaki, M. Arakawa, H. Kunugita, K. Ema, K. Ochiai, M. Rikukawa, and K. Sanui, Phys. Rev. B **62**, 8580 (2000).

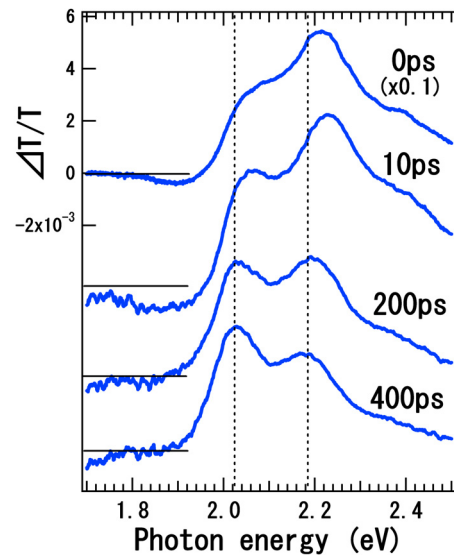


図 2 P3HT の fsPIA スペクトル。点線は 400ps のスペクトルのピーク位置を表わす

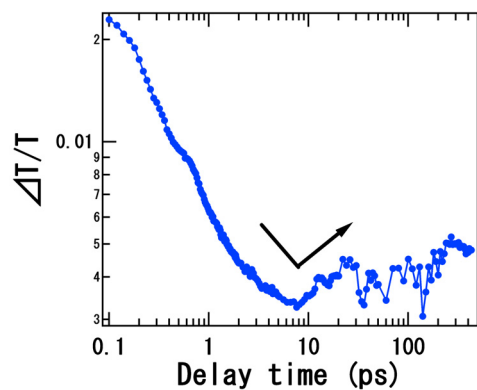


図 3 2.02eV における fsPIA スペクトルの時間変化。