

1P047

過渡吸収分光によるジナフトチエノチオフェン(DNTT)固体の 電子励起状態ダイナミクス

(京都大院・理¹, 阪大産研²) ○石野 雄太¹, 宮田 潔志¹, 渡邊 一也¹, 三輪 一元²
植村 隆文², 竹谷 純一², 松本 吉泰¹

【序】

近年、ジナフト[2,3-b:2',3'-f]チエノ[3,2-b]チオフェン(DNTT) (図 1)[1]が、固体状態における大気中の安定性、合成の容易さなどの利点から注目を受け、高い正孔移動度を有する薄膜トランジスタ[2]や、太陽電池材料[3]などの応用研究が活発に行われている。

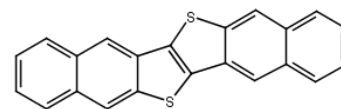


図 1. DNTT の構造式

しかし、DNTT 固体の光励起による電子励起状態ダイナミクスの研究は行われていない。そこで本研究では、可視光領域における過渡吸収分光を用いて DNTT の電子励起状態ダイナミクスの研究を行った。

【実験】

試料として、真空蒸着した厚さ 200 nm の薄膜 DNTT を用いた。チタン・サファイア再生増幅器(800 nm, 1 kHz, パルス幅 170 fs)の出力を 2 つに分け、一方の光を BBO 結晶に入射させて第二高調波(400 nm, 0.3 mJ/cm²)に変換して、ポンプ光として用いた。もう一方は水に集光させて白色光に変換した後、ハーフミラーで 2 つに分けて、一方はサンプルを透過するプローブ光として、もう一方は強度補正としてのリファレンス光として用いた。これらの光をファイバーで集光し、分光器によって分散させ、CCD 検出器でスペクトルを測定した。また、遅延時間の操作はポンプ光側に設置した移動ステージによって行った。

【結果と考察】

図 2 (a)に DNTT 薄膜の基底状態の吸収スペクトルを、図 2 (b)に過渡吸収スペクトルを示す。基底状態の吸収スペクトルの 450 nm のピークが S₁ 励起子への遷移と考えられる。過渡吸収スペクトルには 500 nm から 700 nm にかけてのブロードな吸収と、400 nm から 480 nm にかけての構造が観測された。図 3 に 720 nm と 455 nm における吸収の時間変化を示す。これらの吸収変化を二つの指数関数の和でフィッティングしたところ、時定数は 720 nm で 4±2 ps, 60±20 ps、455 nm で 6±1 ps, 200±28 ps となった。したがって、720 nm の吸収の減衰と 455 nm の褪色の回復挙動の一部は対応しており、720 nm の吸収は S₁→S_n 遷移に対応し、455 nm の褪色の回復には S₁→S₀ の緩和が寄与していると考えられる。

400 nm から 480 nm にかけての構造は 100 ps 以降も変化を続け、1 ns でも観測された。この形状は試料の温度を変化させたときの基底状態の吸収スペクトルの変化

(図 2)と近いことから、緩和過程において発生した余剰エネルギーによって過渡的な温度上昇が起きた効果によるものと考えられる。しかし、温度上昇による効果のみで構造を再現できないことから、電荷分離によるイオンや、励起子の三重項状態などの温度上昇以外の過渡種による吸収があることが示唆される。

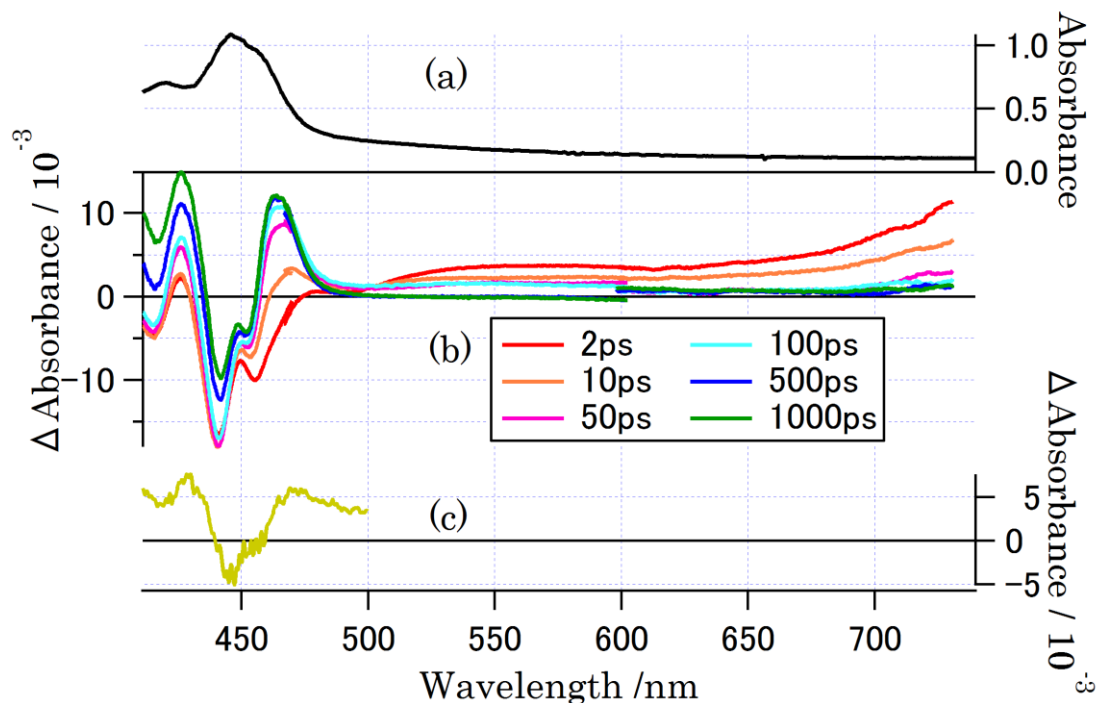


図 2. (a) DNTT 薄膜の基底状態吸収スペクトル
 (b) DNTT 薄膜の過渡吸収スペクトル
 (c) 60°Cの基底状態吸収スペクトルと 20°Cの基底状態吸収スペクトルとの差

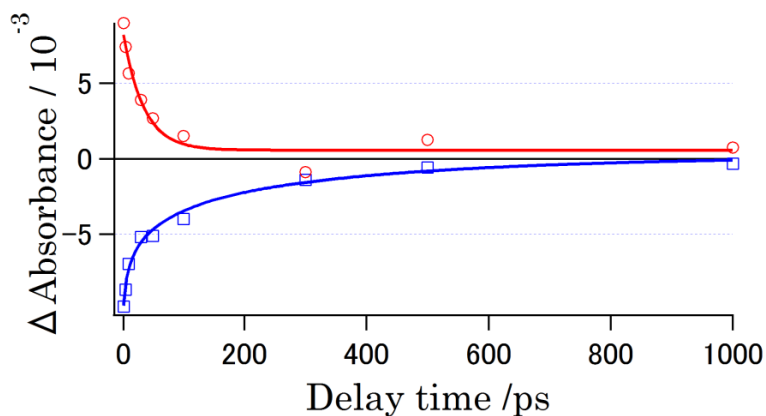


図 3. 遅延時間に対する吸収変化量のプロット(赤：720 nm, 青：455 nm)
 実線はフィッティングの結果

【参考文献】

- [1] Yamamoto. T, Takimiya. K *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2224 (2007)
- [2] Yamamoto. T, Takimiya. K *J. Photopol. Sci. Tech.* **20**, 57 (2007)
- [3] Mori. H, Takimiya. K *Appl. Phys. Exp.* **4**, 061602 (2011)