

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)薄膜における超高速励起子緩和

(京大院・理¹, 阪大産研²) 石野 雄太¹, 宮田 潔志¹, 杉本 敏樹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

Ultrafast relaxation of excitons in DNTT thin films

(Kyoto Univ.¹, ISIR Osaka Univ.²) Yuta Ishino¹, Kiyoshi Miyata¹,
Toshiki Sugimoto¹, Kazuya Watanabe¹, Kazumoto Miwa², Takafumi Uemura²,
Jun-ichi Takeya², Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)は薄膜での高い移動度や[1]、大気中の安定性などの利点から、有機太陽電池[2]などのデバイス材料として注目を浴びている。我々はこれまでに DNTT 薄膜のピコ秒領域における過渡吸収分光を行い、可視光領域に現れる過渡種の信号について報告した[3]。本研究では新たに時間分解蛍光測定および励起光強度依存性を調べ、その結果からこれまで不明確であった過渡種の帰属を行い、また励起直後に現れる新たな成分を見出したので報告する。

【実験】

試料には石英基板上に真空蒸着した厚さ 200 nm の薄膜 DNTT を用いた。実験にはチタン・サファイア再生増幅器 (800 nm (1.55 eV), 1kHz, パルス幅 170 fs) の出力を用いた。過渡吸収測定は既報の光学系を用いて行い[3]、BBO 結晶によって得られた第 2 高調波 (400 nm (3.1 eV)) を励起光とし、水中で発生させた白色光をプローブ光として、CCD 付き分光器を用いて測定を行った。

時間分解蛍光測定は CS₂ を媒質とする光カーゲート法を用いて行った。第 2 高調波励起による試料からの発光をレンズで集光し、2 つの直交した偏光子を介してそのスペクトルを観測した。偏光子の間に 2 mm 石英セルに入れた CS₂ を置き、時間遅延をかけたゲートパルス (800 nm) を集光し、光カー効果により透過する蛍光成分をゲートパルスの遅延時間の関数として測定した。測定は全て室温、大気中で行った。

【結果と考察】

Fig.1 に定常状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトル、並びに励起光強度 2 mJ/cm² での過渡吸収スペクトルを示す。過渡吸収スペクトルでは 1.4 から 2.5 eV の領域にブロードな吸収が観測さ

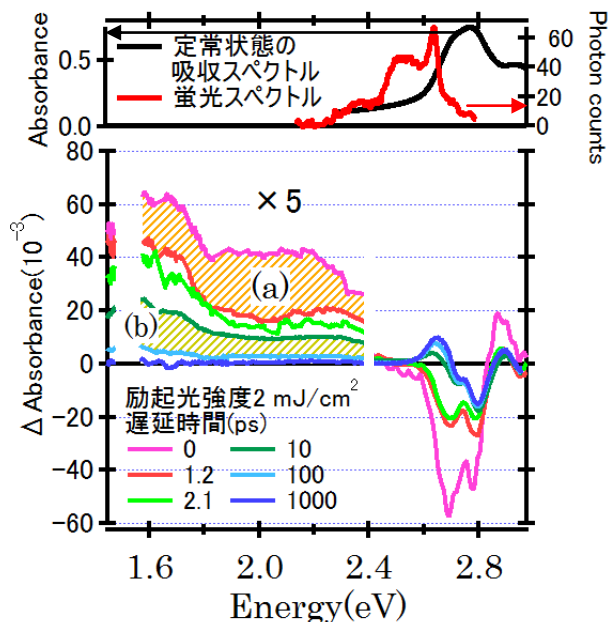


Fig.1 (上) 定常状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトル
(下) 過渡吸収スペクトル
(1.4 ~ 2.4 eV の値は 5 倍されている)

れた。この吸収帯は、励起直後から現れ約 0.6 ps の時定数で消失する 2.1 eV 付近にピークをもつ成分 (成分 a) と、10 ps 以降スペクトル形状を変化させずに 60 ps 程度の時定数で減衰する 1.6 eV 付近にピークを保つ成分 (成分 b) の 2 つの寄与から成る。1.58 eV プロブにおける過渡吸収の減衰挙動を時間分解蛍光の減衰曲線 (2.4 ~ 2.7 eV の平均) と比較したところ (Fig.2)、成分 b の寄与が支配的になると考えられる遅延時間 10 ps 以降において、測定誤差の範囲内で両者は一致した。従って成分 b は蛍光を与える最低一重項励起子の吸収に帰属される。

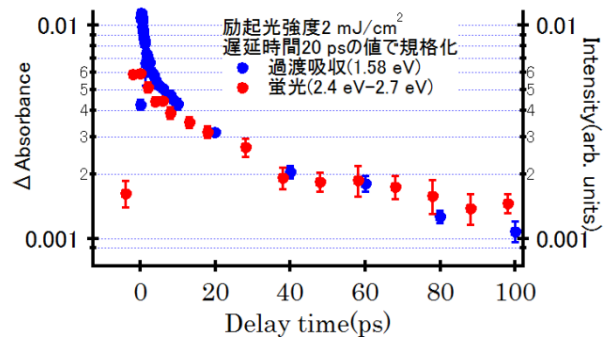


Fig.2 過渡吸収量と時間分解蛍光強度の減衰挙動の比較

一方、成分 a は励起光強度に依存してその相対比率が増大した。Fig.3 に励起光強度 2 mJ/cm² と 4 mJ/cm² における遅延時間 0 ps の過渡吸収スペクトルを示す。4 mJ/cm² において成分 b に対する成分 a の相対寄与が著しく増大している様子が観測された。2.6 eV より高エネルギー側においては、基底状態の分子のブリーチングだけでは説明できない複雑な構造が観測され、特に成分 a の相対比の増大に伴い 2.7 ~ 2.8 eV 付近に大きな負の吸収が現れた。この負の吸収の回復挙動は成分 a の減衰挙動と一致し、また、このスペクトル形状は基底状態の分子の吸収スペクトル、およびその 1 階、2 階微分スペクトルとの線形和でよく再現することが出来た (Fig.3)。

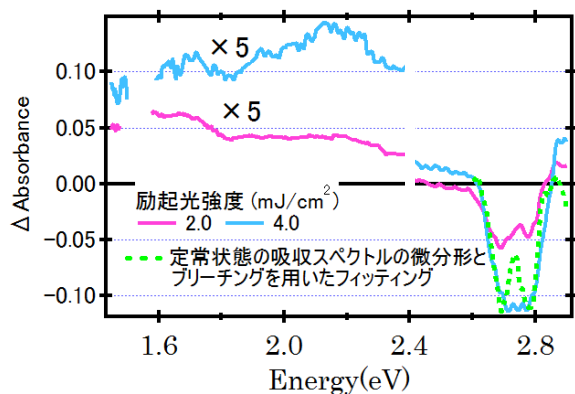


Fig.3 過渡吸収スペクトルの励起光強度依存性 (遅延時間 0 ps)

これは、成分 a の生成が周囲の分子に電場を印加し、その結果周囲の分子の基底状態からの吸収がシュタルクシフトを起こしたとして理解できる。このような電場を発生する過渡種としては電荷移動型の励起子 (CT 励起子) が考えられるため、この結果は励起光強度の増大により CT 励起子の生成が促進されたことを示唆している。すなわち成分 a は CT 励起子の吸収帯と考えられ、生成した CT 励起子がサブピコ秒の時定数で一重項励起子へと失活する過程が捉えられたと考えられる。有機結晶において低エネルギーの励起子と CT 励起子が混合している可能性がいくつかの系で指摘されているが[4]、今回の結果は励起子密度に依存してその結合の程度が変化することを示唆している。

【参考文献】

- [1] Yamamoto, T, Takimiya, K *J. Photopol. Sci. Tech.* **20**, 57 (2007).
- [2] Mori, H, Takimiya, K *Appl. Phys. Exp.* **4**, 061602 (2011).
- [3] 石野 他 2011 年分子科学討論会 1P047.
- [4] Yamagata, H, Norton, J, et. al. *J. Chem. Phys.* **134**, 204703 (2011).