

4P046

ジナフトチエノチオフェン誘導体 (C₁₀-DNTT) 薄膜の 電子励起状態ダイナミクス

(京大院・理¹、東大院・新領域²、広大院・工³、日本化薬⁴)

田中 駿介¹、宮田 潔志¹、杉本 敏樹¹、渡邊 一也¹、植村 隆文²、姜 明辰³、
瀧宮 和男³、桑原 博一⁴、濱田 雅裕⁴、竹谷 純一²、松本 吉泰¹

The dynamics of the electronic excited states in the C₁₀ - DNTT thin films

(Kyoto Univ.¹, Tokyo Univ.², Hiroshima Univ.³, Nippon Kayaku⁴)

S. Tanaka¹, K. Miyata¹, T. Sugimoto¹, K. Watanabe¹, T. Uemura², M. Kang³,
K. Takimiya³, H. Kuwabara⁴, M. Hamada⁴, J. Takeya², Y. Matsumoto¹

【序】

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)は薄膜状態で高い正孔移動度を示し[1]、また大気中での安定性に優れていることから有機薄膜トランジスタや太陽電池[2]の材料として注目されている。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、一重項励起子、および励起直後の電荷移動型励起子のダイナミクスについて報告してきた[3]。DNTT 分子の両端にアルキル鎖を修飾した誘導体 C₁₀-DNTT (図 1) は薄膜状態で DNTT 薄膜よりさらに高い移動度を示すことが知られている。C₁₀-DNTT 薄膜中では、DNTT 分子がアルキル鎖により隔てられた 2 次元的な層構造をとっているため、励起子のエネルギー移動や電荷移動が層内の 2 次元空間に制限されると期待される。本研究では、分子集合構造の次元性の低下が励起子の緩和ダイナミクスに与える影響を明らかにするため、フェムト秒過渡吸収分光法を用いて C₁₀-DNTT 薄膜の電子励起状態ダイナミクスを調べた。

【実験】

試料は石英基板上に真空蒸着した厚さ 200 nm の薄膜を用いた。チタンサファイアレーザー再生増幅器の第 2 高調波(400 nm, 170 fs, 1 kHz)を励起光とし、フェムト秒白色光(1.8 eV ~ 2.9 eV)をプローブ光とする過渡吸収光学系により測定を行った。また、温度可変真空セルを用いて定常吸収スペクトルの温度依存性を調べた。

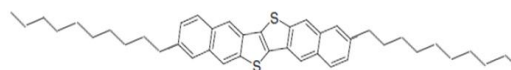


図 1: C₁₀-DNTT 分子構造

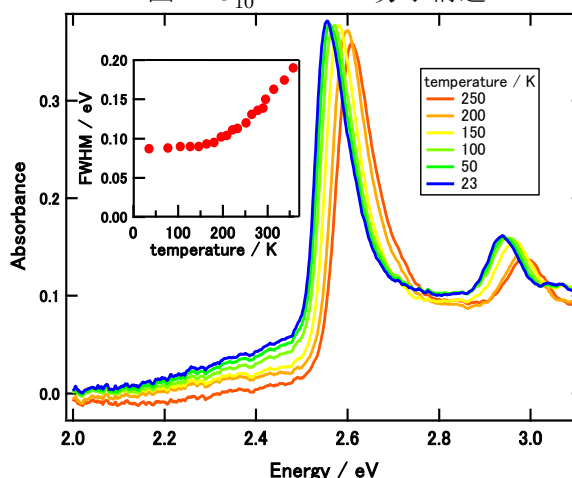


図 2: C₁₀-DNTT 薄膜の吸収スペクトルと 2.6 eV のピークの半値全幅の温度依存性

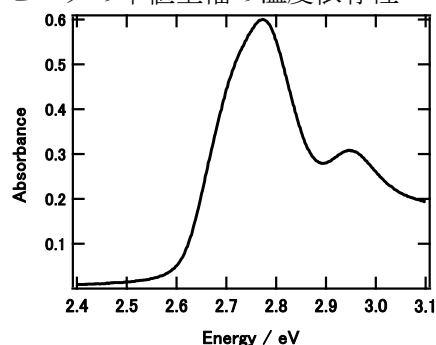


図 3: DNTT 薄膜の吸収スペクトル

【結果と考察】

図2に真空セルを用いて測定したC₁₀-DNTT薄膜の吸収スペクトルの温度依存性、図3にDNTT薄膜の吸収スペクトルを示す。DNTT薄膜においては、振電結合した励起子の生成に伴うブロードな吸収帯が観測されるが、C₁₀-DNTTにおいては2.6 eVと3.0 eVに線幅の狭いピークが観測された。これは、アルキル鎖導入による構造変化により励起子相互作用が増大し、J会合体で観測されるような線幅の先鋭化[4]が引き起こされたと考えられる。温度の低下に伴い、吸収ピークの低エネルギーシフトと吸収線幅の減少が観測された。図2の左上に2.6 eVのピークの半値全幅(FWHM)を温度の関数として示す。線幅の温度依存性は温度のべき乗(べき指数約3)に従うが、これは過去のJ会合体の研究で報告されている[5]、静的エネルギー揺らぎと音響フォノンによる位相緩和の寄与が支配的な場合の励起子線幅の温度依存性に近い挙動である。図4にC₁₀-DNTT薄膜の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3.4 mJ/cm²での過渡吸収スペクトルを示す。1.8~2.5 eVの領域にブロードな正の過渡吸収が観測され、60 ps程度の時定数で減衰した。これはDNTT薄膜で一重項励起子に帰属される吸収とそのスペクトル形状、寿命が近いことから一重項励起子由来の吸収と考えられる。基底状態の吸収が存在する領域(2.5 ~ 2.9 eV)には「分散型」の過渡スペクトルが観測され、この成分については励起直後から1.8 ~ 2.5 eVの領域の吸収の減衰につれて20 psまで減衰する成分と、20 ps以降に増加し、1ns以上残る成分の二種類が存在する。前者はPIC-J会合体等の過渡吸収分光で過去に報告されている励起子の多体効果による信号と同様の起源によるものと考えられる[5]。すなわち、one-exciton状態の飽和による褪色とtwo-exciton状態への新たな吸収によるスペクトル変化と考えられ、サイト disorder を無視した1次元励起子モデルによれば、新たな吸収と褪色ピークのエネルギー差 Δ は励起子のコヒーレンス長Nと $N = \sqrt{3\pi^2|V|/\Delta} - 1$ [6]の関係にある。Vは励起エネルギー移動相互作用である。これを今回の結果に適用すると、C₁₀-DNTT薄膜における励起子のコヒーレンス長は約7分子程度と推定される。また、後者は励起状態の無輻射失活による薄膜の温度上昇によるものと考えられる。当日はC₁₀-DNTT薄膜の発光スペクトルの温度依存性も合わせて励起子ダイナミクスについて議論する。

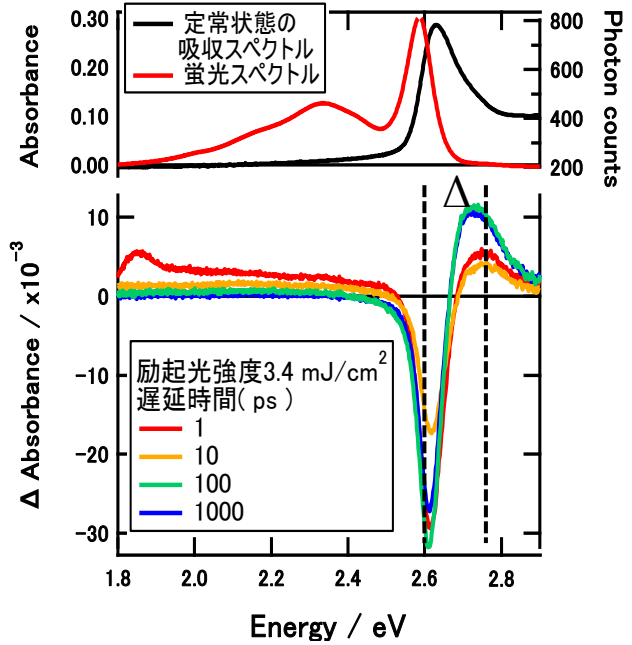


図4: (上) 定常状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトル
(下) 過渡吸収スペクトル

【参考文献】 [1] M. J. Kang *et al.*, *Adv. Mater.*, **23**, 1222 (2011)
 [2] H. Mori *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, **4**, 061602 (2011)
 [3] 石野 他 第6回分子科学討論会 1P042 (2012)
 [4] F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 429 (2009)
 [5] D. J. Heijs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 177402 (2005)
 [6] L. D. Bakalis *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6620 (1999)