

広帯域テラヘルツ時間分解分光法による有機半導体薄膜の 電荷キャリアダイナミクス

(神戸大学分子フォト¹, 神戸大院理², 奈良先端大物質³, CREST, JST⁴)

○太田 薫¹, 平岡 翔², 田村 悠人³, 山田 容子^{3,4}, 富永 圭介^{1,2}

Charge carrier dynamics in organic semiconductor thin films studied by
time-resolved broadband terahertz spectroscopy

(Kobe Univ.¹, NAIST², CREST, JST³) ○Kaoru Ohta¹, Sho Hiraoka², Yuto Tamura³, Hiroko Yamada^{3,4}
and Keisuke Tominaga^{1,2}

[序] 近年、低コストや加工の容易さから有機半導体をベースとした電界効果トランジスタや太陽電池に関する研究が盛んに行われている。このような研究で用いられている有機半導体のうち、テトラベンゾポルフィリン(BP)は優れた光学特性を持つ低分子系材料の一つとして知られている。BP は一般的な有機溶媒に不溶であるが、可溶性前駆体を 150～200℃で加熱することで BP に変換することができ、溶液塗布により薄膜素子を作成することができる[1, 2]。このような有機薄膜太陽電池を開発するうえで、光から電気エネルギーへと変換するメカニズムを解明することは変換効率の向上に向けた分子設計に有用な指針を与える。特に可視、近赤外領域での時間分解分光法は光励起後のダイナミクスを実時間で追跡することができ、生成した電荷キャリアの移動や緩和過程についての知見を得ることができる手法である。しかし、観測している過渡スペクトルの変化は直接、電荷キャリアの動きを直接反映しているとはいえず、有機薄膜太陽電池の電荷キャリアのダイナミクスの詳細については不明な点も多かった。また、これまでの時間分解分光法による研究はポリ(3-ヘキシルチオフェン)などの高分子系材料を対象としたものが多く、低分子系のポルフィリン薄膜を対象としたものはほとんどなかった。本研究では、広帯域テラヘルツ時間分解分光法により、ベンゾポルフィリン薄膜の電荷キャリアダイナミクスを測定した。テラヘルツ領域の過渡スペクトルを解析することにより、光励起により生成した電荷キャリアの伝導率の周波数依存性や局在化の度合いといったユニークな情報を得ることができる。

[実験] 光源にはチタンサファイア再生増幅器(中心波長 800 nm、繰り返し 1 kHz)を用いた。再生増幅器の出力を 3 つに分け、1 つを励起光(400 nm)、残りをテラヘルツ光発生、検出に使用した。テラヘルツ光は 800 nm の基本波と 400 nm の 2 倍波を窒素ガスに集光することにより発生させた。テラヘルツ光の検出は窒素ガスを非線形光学媒質としたエアバイアス干渉検出法を用いた。励起光、テラヘルツ発生、検出用のパルス光のそれぞれの遅延時間を変化させながら、テラヘルツ光の時間波形を計測することにより、過渡伝導率スペクトルの時間変化を求めることができる。ここではより簡便に過渡伝導率スペクトルの時間変化の平均的な振る舞いを求めるために、励起光の遅延時間を変えながら、テラヘルツ光の時間波形のピークでの透過率の時間変化を計測した。試料は可溶性前駆体の溶液を石英基板上にスピコートし、加熱することにより、作成した。また、電子受容体としてフェニル C61 醜酸メチルエステル(PCBM)を 1:1 の割合で混合したバルクヘテロ接合型の薄膜試料も合わせて測定した。

[結果と考察] 図1にBP薄膜の光励起後のテラヘルツ光時間波形のピークでの透過率の時間変化と励起光強度依存性を示す。実験結果から過渡テラヘルツ信号は 0.5 ± 0.1 ps と 6.0 ± 1.6 ps の時定数で減衰していることがわかった。また、図1(c)より過渡テラヘルツ信号のピーク強度は0.7のべき乗で表される励起光強度依存性を示している。これらの結果から、光励起直後、局所的に多数の励起子が生成され、励起子間の消滅過程により、電荷キャリアが素早く生成することが示唆される。過渡テラヘルツ信号は電荷キャリアの再結合過程により減衰し、0.5 ps と 6.0 ps という2つの時間スケールで特徴づけられることがわかった。図2にBP薄膜の遅延時間0.4 ps と 1.2 ps における複素伝導率スペクトルを示す。伝導率スペクトルの実部は高波数側に行くにつれ、値が大きくなり、虚部は負の値を持っていることがわかる。このような振る舞いはバルク半導体の電荷キャリアの光学応答で観られるドルーデモデルから予想されるものとは大きく異なっている。原子間力顕微鏡やX線構造解析などの研究により、BP薄膜では局所的なドメイン構造を持ち、不均一に分布していることがわかっており、このような系の電荷キャリアの伝導度は空間的な局在性を現象論的に取り入れたドルーデ・スミスモデルで記述することができる。講演では、ドルーデ・スミスモデルによる解析やバルクヘテロ接合型の薄膜試料で得られた結果と合わせて議論する。

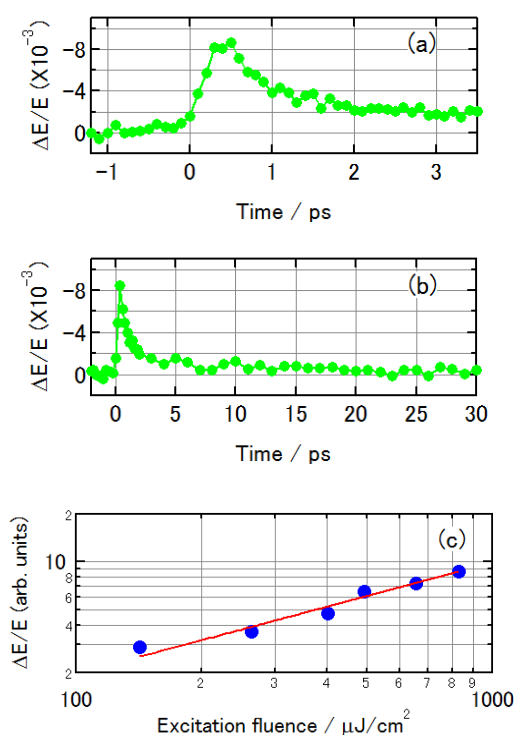


図1 (a), (b) BP薄膜の光励起後のテラヘルツ光時間波形のピークでの透過率の時間変化 (c) テラヘルツ光時間波形のピーク値の励起光強度依存性

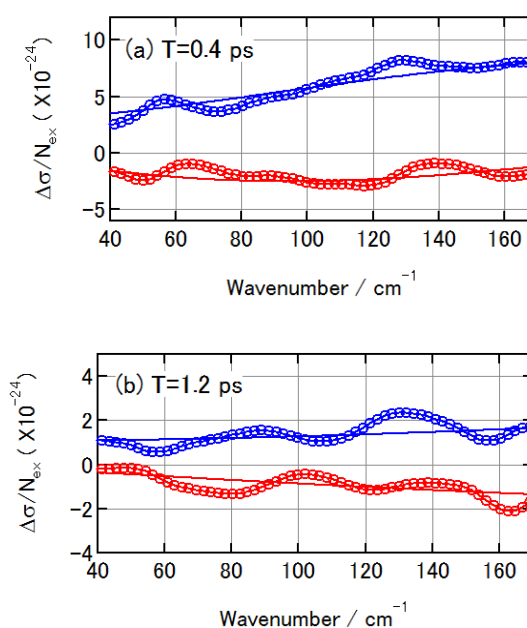


図2 遅延時間(a) 0.4 ps、(b) 1.2 ps におけるBP薄膜の複素伝導率スペクトル (青丸：実験結果の実部 赤丸：実験結果の虚部 青線、赤線はドルーデ・スミスモデルによる解析結果を表している。)

[参考文献]

- [1] Y. Matsuo *et al.*, J. Am. Soc. Chem. **131**, 16048-16050 (2009)
- [2] Y. Tamura *et al.*, Chem. Comm. **50**, 10379-10381 (2014)