

時間分解テラヘルツ分光法によるジケトピロロピロール連結 テトラベンゾポルフィリン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)

○太田 薫¹, 床次 俊郎², 高橋 功太郎³, 田村 悠人³, 山田 容子³, 富永 圭介^{1,2}

Charge carrier dynamics in diketopyrrolopyrrole-linked tetrabenzoporphyrin
thin films studied by time-resolved terahertz spectroscopy

(Kobe Univ.¹, NAIST²) ○Kaoru Ohta¹, Shunrou Tokonami¹, Kohtaro Takahashi², Yuto Tamura², Hiroko Yamada², and Keisuke Tominaga¹

[序] 溶液塗布型の有機薄膜太陽電池は低コストや加工の容易さに加え、環境に対する負荷の低さから研究開発が盛んに行われている。このような太陽電池に用いられ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注目を集めている[1, 2]。光励起直後の電荷キャリアの生成や消滅、再結合過程を実時間で解明することは太陽電池の光電変換効率の向上を検討する上で重要な研究課題の一つである。様々な時間分解分光法のうち、テラヘルツ領域のプロブ光を用いる分光法は電荷キャリアの数密度や移動度を直接反映するというユニークな特徴を持つ。我々は昨年の本討論会において、広帯域テラヘルツ時間分解分光法により BP 薄膜の電荷キャリアダイナミクスを測定した結果について報告した。過渡テラヘルツ信号の減衰から電荷キャリアの移動度の減少、その消滅過程が 0.5 ps と 6.0 ps という時間スケールで起こっていることが明らかになった[3]。しかし、BP はポルフィリンに特徴的なソーレー帯 (400–500 nm)、Q 帯 (600–700 nm) と呼ばれる強い吸収を持つが、それ以外の波長では吸収が小さく、様々な波長の光を効率的に捕集するという点では問題があった。本研究では、このような欠点を改善するために合成されたジケトピロロピロール連結テトラベンゾポルフィリン (DPP-BP) を用いた有機薄膜を対象に時間分解テラヘルツ分光法による測定を行い、電荷キャリアダイナミクスについて検討した。

[実験] 時間分解テラヘルツ分光法では励起光として可視 - 近赤外パルス光、検出光としてテラヘルツパルス光が必要となる。実験ではチタンサファイア再生増幅器の出力を 3 つに分け、1 つを励起光、残りをテラヘルツ光発生、検出に用いた。励起光の波長は 400 nm と 800 nm である。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

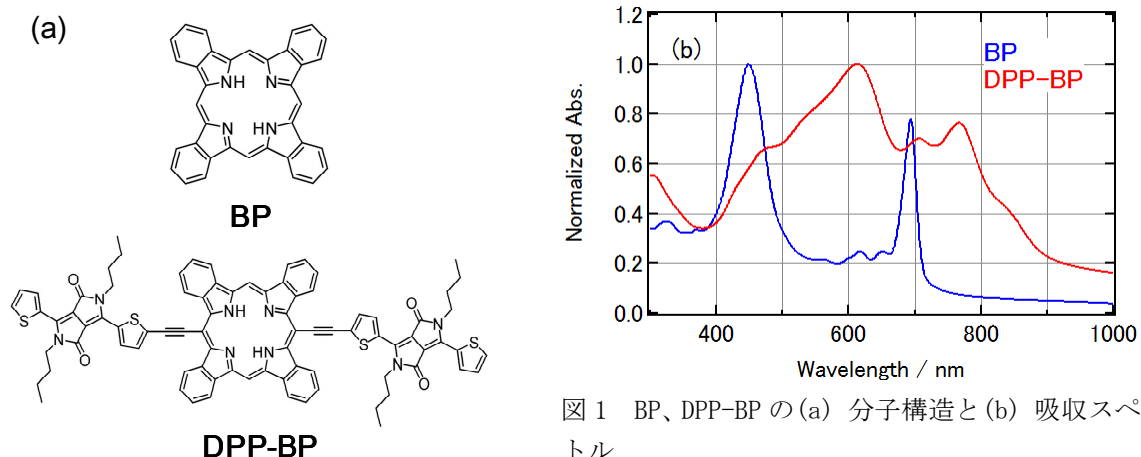


図1 BP、DPP-BP の(a) 分子構造と(b) 吸収スペクトル

り発生させた（エアプラズマ法）。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コヒーレント検出法を用いた。励起光、テラヘルツ発生、検出用のパルス光間の遅延時間を変化させることにより、テラヘルツ信号の時間変化や過渡伝導率スペクトルを測定することができる。試料は DPP-BP の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。

[結果と考察] 図 1 に BP 薄膜と DPP-BP 薄膜の吸収スペクトルを示す。DPP-BP 薄膜では BP の場合とは異なり、可視 - 近赤外領域に幅広い吸収を持つことがわかる。図 2 に光励起後（波長 800 nm）のテラヘルツ光の透過率の時間変化を示す。この測定では、テラヘルツ光の時間波形のピークでの電場振幅変化を測定しており、その変化の大きさは電荷キャリアの数密度と移動度の積に比例している。実験結果からこの過渡テラヘルツ信号は 1.5 ± 0.5 ps と 19 ± 13 ps の時定数で減衰していることがわかった。この信号の減衰は BP 薄膜と同様に、電荷キャリアの移動度の減少、その消滅過程を反映していると考えられる。また、100 ps の遅延時間で見られる信号のオフセットは再結合せずに残っているフリーな電荷キャリアの割合を反映している。DPP-BP 薄膜の電荷キャリアの振る舞いを調べるために、複素伝導率スペクトルを測定した。励起光との遅延時間 0.4 ps での結果を図 3 に示す。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。このようなスペクトルの特徴は電荷キャリアの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。このモデルによる解析結果から、電荷キャリアの散乱時間は 10 fs 以下であることがわかった。また、キャリア伝導の局在性を示すパラメーター値は -0.98 で -1 に非常に近いことから、結晶ドメインの界面で後方に散乱され、電荷キャリアの動きが非常に制限されていることが示唆された。講演では、波長 400 nm の励起光で行った測定結果と合わせて、DPP-BP 薄膜の電荷キャリアダイナミクスについて議論する。

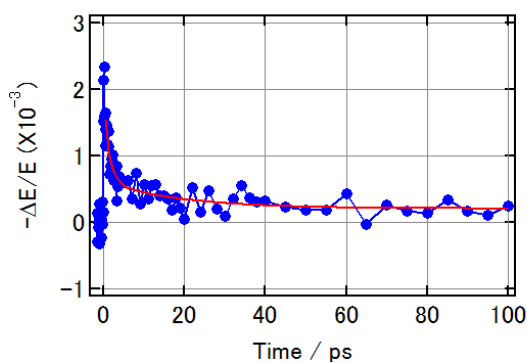


図 2 DPP-BP 薄膜の光励起後（波長 800 nm）のテラヘルツ光時間波形のピークでの透過率の時間変化

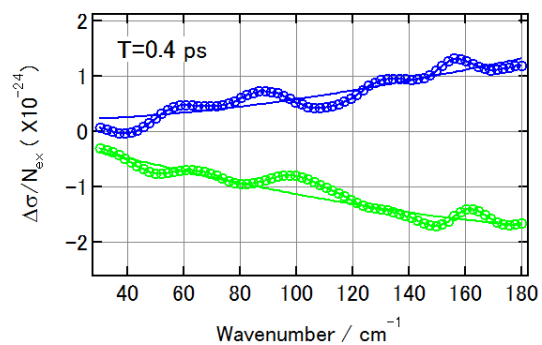


図 3 DPP-BP 薄膜の複素伝導率スペクトル（青丸：実験結果の実部 緑丸：実験結果の虚部 青線、緑線は ドルーデ・スミスモデルによる解析結果を表す）

[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)
- [3] K. Ohta *et al.*, Appl. Phys. Lett., **107**, 183302 (2015)