

光ポンプ-テラヘルツプローブ分光法による バルクヘテロ接合型有機半導体における電荷キャリアダイナミクス

¹神戸大院理, ²神戸大分子フォト, ³奈良先端大物質

○平松 優一¹, 太田 薫^{1,2}, 高橋 功太郎³, 山田 容子³, 富永 圭介^{1,2}

Charge carrier dynamics in bulk heterojunction organic semiconductor by optical-pump terahertz-probe spectroscopy

○Yuichi Hiramatsu¹, Kaoru Ohta^{1,2}, Kotaro Takahashi³, Hiroko Yamada³, Keisuke Tominaga^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Kobe University, Japan

² Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

¹ Graduate School of Materials Science, NAIST, Japan

【Abstract】 Organic photovoltaic solar cells have attracted much attention because they are cost-effective and environmentally friendly. In order to design organic solar cells with better energy conversion efficiency, it is important to gain insight into generation and relaxation processes of charge carriers in such devices. As is well known, charge carriers have characteristic absorption in the terahertz (THz) region. We used optical-pump THz-probe spectroscopy to investigate charge carrier dynamics in bulk heterojunction (BHJ) thin films, which consist of diketopyrrolopyrrole-linked tetrabenzoporphyrin (DPP-BP) and fullerene derivative (PCBM). We found that the transient THz signals decay on two different time scales. Compared to the previous result of BP:PCBM, transient THz signals in DPP-BP:PCBM BHJ films have residual components, which indicates the existence of long-lived mobile charge carriers. Furthermore, the amplitudes of the fast decaying components in the transient THz signals depend on the excitation intensity. We considered that these components are due to the annihilation of the charge pairs.

【序】 有機薄膜太陽電池などの有機半導体素子は、軽量で、環境に優しく、低コストであるため、大きな注目を浴びている。有機半導体素子における電荷キャリアダイナミクスを明らかにすることは、デバイス性能を向上させるうえで重要である。電荷キャリアはテラヘルツ帯に特徴的な吸収を持ち、光ポンプ-THz プローブ(OPTP)分光法を用いることで光励起により生成した電荷キャリアの挙動を明らかにすることができる。我々はこれまで低分子系 p 型半導体であるテトラベンゾポルフィリン(BP)と n 型半導体であるフラーレン誘導体 PCBM (図 1) をバルクヘテロ接合(BHJ)させた薄膜について OPTP 分光法により電荷キャリアダイナミクスを調べてきた[1]。ジケトピロロピロールの誘導体(DPP)を連結した DPP-BP は BP に比べて可視から近赤外領域にわたる広範囲の吸収帯を持つため、太陽光のエネルギーを有効利用することが可能である (図 1)。今回我々は DPP-BP:PCBM の BHJ 薄膜試料について OPTP 測定を行い、BP-PCBM の測定結果と比較を行うことにより、電

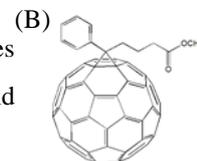
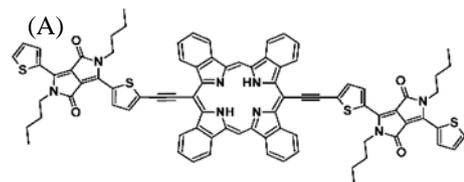


Figure 1. Structures of DPP-BP (A) and PCBM (B).

荷キャリアダイナミクスを調べてきた[1]。ジケトピロロピロールの誘導体(DPP)を連結した DPP-BP は BP に比べて可視から近赤外領域にわたる広範囲の吸収帯を持つため、太陽光のエネルギーを有効利用することが可能である (図 1)。今回我々は DPP-BP:PCBM の BHJ 薄膜試料について OPTP 測定を行い、BP-PCBM の測定結果と比較を行うことにより、電

荷キャリアダイナミクスの違いを明らかにした。

【方法】 OPTP 分光法では、チタンサファイア再生増幅器から出た波長 800 nm のパルス光を励起、プローブ、検出用の 3 つに分けた。励起光として波長 800 nm の近赤外光を、プローブ光としてエアプラズマ法によって発生させた THz 光を用いた。また、THz 光の検出にはエアバイアスコヒーレント法を用いた。各パルス光間の遅延時間を変化させることで、THz 光電場の透過率の時間変化、透過 THz 光の時間分解スペクトルを得た。また、励起光の強度を変化させて測定を行うことで、信号の励起光強度依存性についての考察を行った。今回の測定で用いた DPP-BP:PCBM BHJ 薄膜は既存の手法で合成・成膜されたものを使用した[2]。

【結果・考察】 図 2 は DPP-BP:PCBM BHJ 薄膜における光励起後の THz 電場の透過率の時間変化を示したものである。この信号は電荷キャリアの密度と移動度の積に比例している。励起直後に信号の急激な立ち上がりが観測され、光励起による電荷の生成に対応している。その後時間の経過とともに電荷キャリアのトラップや電子とホールの再結合に伴う信号の減衰が観測された。光励起後 100 ps においても信号が観測されることから、長寿命の電荷キャリアが存在していることが確認された。減衰成分を 2 つの指数関数の和でフィッティングを行った結果、得られた時定数は、0.4 ps、14 ps であった。

図 3 は異なる励起光強度に対して得られた THz 光電場の透過率の変化を示している。励起光の強度が大きくなるにつれて速い減衰成分の寄与が大きくなっていることが分かる。このことから速い時間スケールにおける緩和過程は、電荷キャリア間に生じる相互作用による消滅過程であることが分かった。

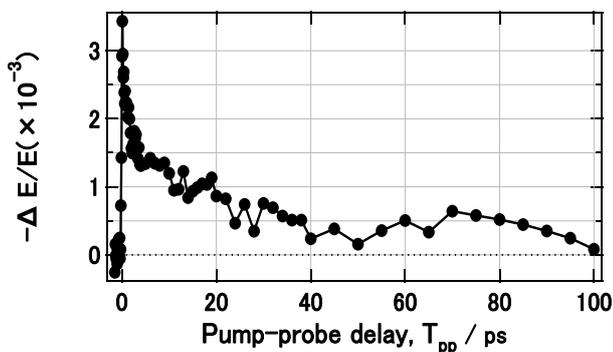


Figure 2. Change of the peak amplitude of THz transmission as a function of optical-pump/ THz-probe delay.

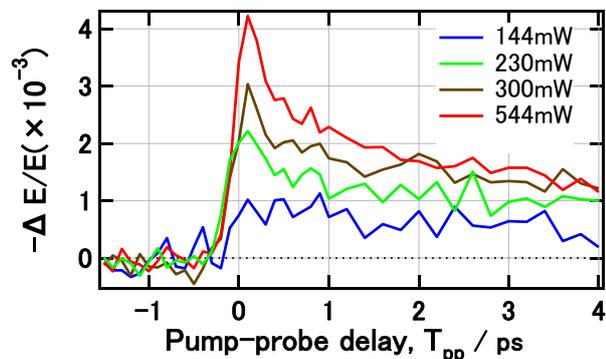


Figure 3. Change of the peak amplitude of THz transmission at four different excitation fluences.

【参考文献】

- [1] K. Ohta, S. Hiraoka, Y. Tamura, H. Yamada, and K. Tominaga, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 183302 (2015).
- [2] K. Takahashi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 14003 (2017).