

時間分解テラヘルツ分光法によるポルフィリン系有機 薄膜の電荷キャリアの生成と緩和過程の研究

¹神戸大分子フォト, ²神戸大院理, ³奈良先端大物質
○太田 薫^{1,2}, 平松 優一², 高橋 功太郎³, 田村 悠人³,
山田 容子³, 富永 圭介^{1,2}

Generation and Relaxation Process of Charge Carriers in Porphyrin-Based Organic Thin Films Studied by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy

○Kaoru Ohta^{1,2}, Yuichi Hiramatsu², Kotaro Takahashi³, Yuto Tamura³,
Hiroko Yamada³, Keisuke Tominaga^{1,2}

¹ *Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan*

² *Graduate School of Science, Kobe University, Japan*

³ *Graduate School of Materials Science, NAIST, Japan*

【Abstract】 Organic semiconductors are important ingredients for the field-effect transistors and solar cells. In order to improve power conversion efficiency of solar cells, it is important to understand underlying relaxation mechanisms of photo-generated charge carriers in organic semiconductors. In this work, we studied the charge carrier dynamics of diketopyrrolopyrrole-linked tetrabenzoporphyrin thin films, abbreviated as C4-DPP-BP. We used time-resolved terahertz (THz) spectroscopy to quantify the photoconductivities of C4-DPP-BP thin films and C4-DPP-BP:PC₆₁BM bulk heterojunction (BHJ) thin films. Following the excitation at 800 nm, we found that the transient THz signals in C4-DPP-BP:PC₆₁BM films decay with the time constants of <1 ps and 10-20 ps with small residual components, showing the existence of the long-lived charge carriers. We also measured photoconductivity spectra of C4-DPP-BP thin films and C4-DPP-BP:PC₆₁BM BHJ thin films. It was found that the spectra of both films can be fitted by the Drude-Smith model, meaning that charge carriers are localized right after photoexcitation.

【序】 有機半導体は電界効果トランジスタや太陽電池の構成材料として盛んに研究が行われている。特に、有機薄膜太陽電池の光電変換効率を向上するためには、光励起直後の電荷キャリアの生成や緩和過程の詳細を理解することが重要となる。電荷キャリアはテラヘルツ領域に特徴的な吸収を持つため、時間分解テラヘルツ分光法を用いることにより、電荷キャリアの生成、緩和過程や伝導率などについての情報を得ることができる。特に、テラヘルツ光を用いた測定では、薄膜に電極などを接触させることなく、伝導度を測定できるなどの利点を持つ。我々は低分子系有機半導体の一つであるテトラベンゾポルフィリン (BP) 薄膜や電子受容体としてフェニルC61 酪酸メチルエステル (PC₆₁BM) を 1:1 の割合で混合したバルクヘテロ接合 (BHJ) 型の薄膜試料について、時間分解テラヘルツ分光法により電荷キャリアダイナミクスの研究を行ってきた [1]。本研究では、可視領域での光を効率的に捕集し、光電変換特性を改善する目的で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 (C4-DPP-BP) 薄膜や PC₆₁BM との BHJ 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、電荷キャリアの生成や緩和過程について調べた結果について報告する。

【実験】時間分解テラヘルツ分光法では励起光、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。テラヘルツ光の発生、検出には窒素ガスを非線形光学媒質としたエアプラズマ法、エアバイアスコヒーレント検出法を用いた[1]。試料はC4-DPP-BPの可溶性前駆体溶液やPC₆₁BMとの混合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[2]。

【結果・考察】図1にC4-DPP-BP:PC₆₁BM BHJ 薄膜の吸収スペクトルを示す。C4-DPP-BPはBPとは異なり、可視 - 近赤外領域に幅広い吸収を持つ。これまでの研究からC4-DPP-BP:PC₆₁BM BHJ 太陽電池の光電変換効率は5.2%とBP:PC₆₁BM (0.02%)よりも大幅に向上していることが分かっている[2, 3]。時間分解テラヘルツ分光法による実験結果から励起直後に電荷キャリア生成に伴う信号の立ち上がりが観測され、その後、電荷キャリアのトラップや再結合過程に由来する信号の減衰(時定数<1 psと10-20 ps)が観測された。C4-DPP-BP 薄膜の場合に比べて、遅い減衰成分の寄与が大きくなっていることがわかった。DPP-BP:PC₆₁BM BHJ 薄膜の電荷キャリアの振る舞いを調べるために、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2に示す。伝導率スペクトルの実部は正の値を持ち、高波数側で値が大きくなっていることがわかる。一方、虚部は負の値を持っており、バルク半導体の電荷キャリアのダイナミクスの解析で用いられるドルーデモデルでは説明することができない。有機半導体のような不均一な系では結晶は局所的なドメイン構造を持っており、キャリアの散乱は等方的ではない。観測された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でき、解析の結果、電荷キャリアの散乱時間は15 fs以下であることがわかった。このことは、電荷キャリアは励起直後に後方に散乱され、局在化することを意味している。

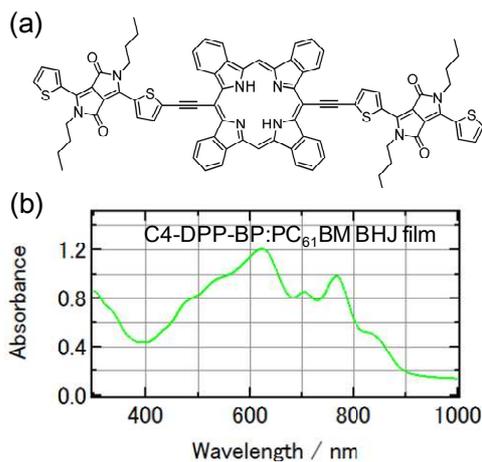


Figure 1. (a) Molecular structure of C4-DPP-BP. (b) Absorption spectrum of C4-DPP-BP:PC₆₁BM BHJ film.

【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).
 [3] Y. Tamura *et al.*, *Chem. Comm.*, **50**, 10379 (2014).

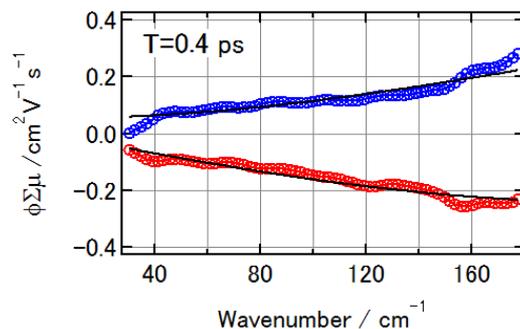


Figure 2. Transient complex conductivity spectrum of C4-DPP-BP:PC₆₁BM BHJ film measured at 0.4 ps. Blue (red) open circles are the real (imaginary) parts of the experimental transient conductivity. The solid black lines are fits to the Drude-Smith model. Excitation fluence was 290 $\mu\text{J}/\text{pulse}$.