

4P080 高感度可視・近赤外過渡吸収分光による 多層構造有機薄膜の電荷分離過程の追跡

(産総研) 渡邊禎之, 村井美紀, 古部昭広, 玉城喜章[†], 加藤隆二[†]
[†]NEDOフェロー

【序】近年、注目を浴びている有機薄膜太陽電池デバイスの最も重要な基礎過程は、界面で起こる電荷分離・再結合反応である。この過程を研究するための新たな計測手法の開発をすすめている。

電荷分離によって生成するイオンや電子を観測するには、過渡吸収分光法が適している。過渡吸収分光法は、光生成した過渡種の

吸収スペクトルや吸収の時間変化を測定する手法であり、過渡種の生成・反応ダイナミクスの情報を得ることができる。しかし、薄膜試料は厚さが 100 nm 程度と非常に薄く、生成する励起分子の数が少なくなるためにこれまでの装置では過渡吸収測定が困難である。また、有機半導体材料は大気中の酸素と反応することによって性質が変わることがあり、特に n 型半導体に大きな影響があることが知られている。さらに、励起状態の吸収や、電荷分離によって生成するイオンや電子の吸収は近赤外領域に現れることが期待され、幅広い波長領域で過渡吸収を測定することが重要となる。

このように多くの実験的困難があるが、すでに開発した高感度可視・近赤外過渡吸収分光計を使って、有機二層膜の光物理過程の研究に着手した。ここでは真空蒸着法により二層膜を作製し、酸素の効果、積層の効果について検討した。

【実験】過渡吸収分光測定は、励起光としてナノ秒パルスの Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波(355 nm)、あるいは Nd³⁺:YAG レーザー励起 OPO の出力光を用い、検出光源には Xe フラッシュランプを用いた。また、検出器に Si と InGaAs 検出器を併用することにより、過渡吸収観測波長領域を可視領域から近赤外領域(400 - 1600 nm)まで測定した。また、酸素の影響を調べるために、雰囲気制御できるセルを作製し、薄膜試料をセル中に封入して測定した。

薄膜試料は真空蒸着法によりガラス基盤上に蒸着して作製した。試料にはフラーレン(C₆₀)、ペリレン誘導体、銅フタロシアニン(CuPc)を用い、単層膜および二層膜を作製した。膜厚は一層あたり 100 - 200 nm 程度である。

【結果と考察】窒素雰囲気下、および大気中での C₆₀ 薄膜の励起直後の過渡吸収スペクトルを図 2 に示す。励起波長は 355 nm である。ここで観測される吸収帯は C₆₀ の励起三重項状態の吸収である。大気中では C₆₀ 薄膜は大気中の酸素の影響を受けて吸収スペクトル、および過渡吸収スペクトルに変化が観測されることから、ダメージを受けているものと思われる。

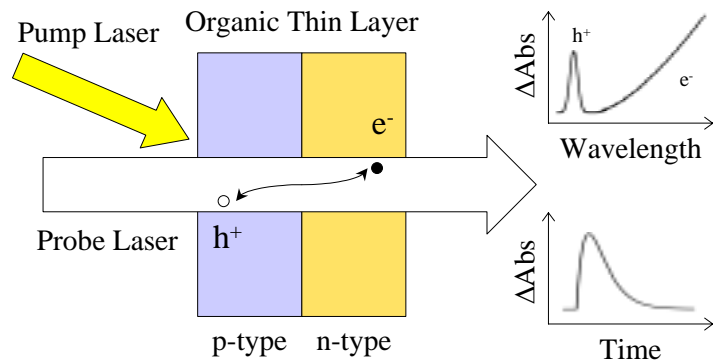


図 1 過渡吸収分光を用いた、有機薄膜界面で起こる電荷分離過程の観測モデル

次に、 C_{60} 薄膜、CuPc 薄膜、及び、 $C_{60}/CuPc$ 二層膜の励起直後の過渡吸収スペクトルを図3に示す。励起波長は355 nm である。CuPc 単層膜の場合は三重項状態の吸収に加えて、550-800 nm に基底状態の強い吸収帯があるためにブリーチングが重なっている。 $C_{60}/CuPc$ 二層膜の吸収スペクトルはそれぞれの吸収スペクトルの足し合わせであらわせるが、過渡吸収スペクトルは、単層膜のそれぞれの過渡吸収スペクトルの足し合わせにはならないことが600 nm 付近のブリーチングや、800 nm 付近の吸収強度の様子からわかる。このことから単層膜では起こらない反応によって別の過渡種が生成していることが考えられる。

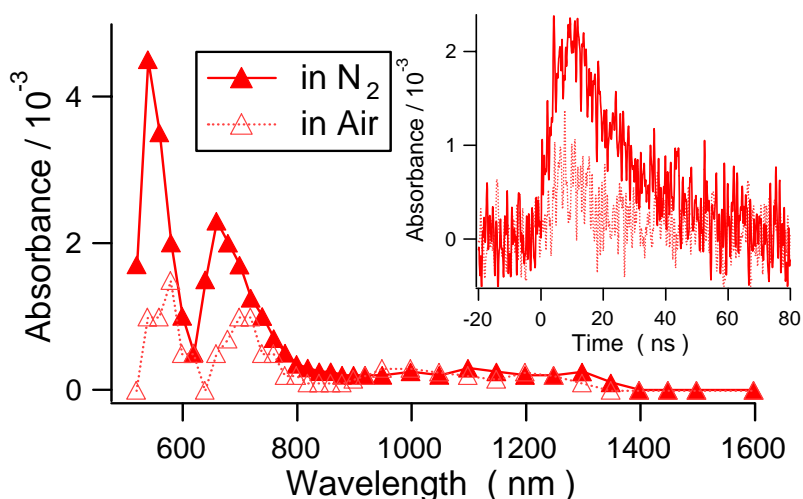


図2 C_{60} 薄膜の過渡吸収スペクトルと660 nm における時間変化

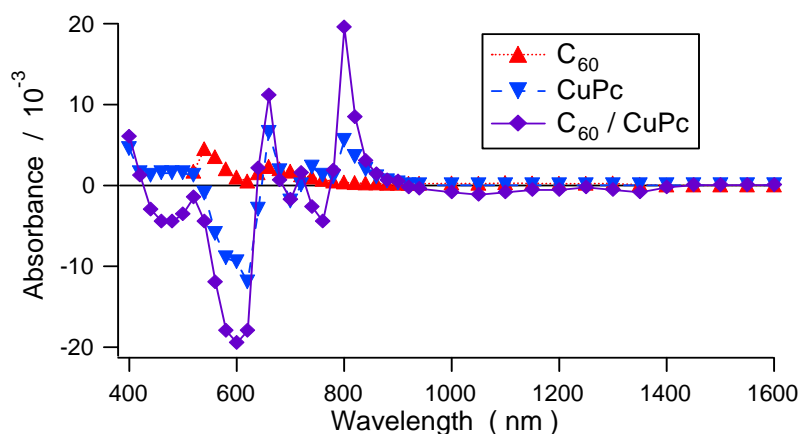


図3 C_{60} 薄膜、CuPc 薄膜、 $C_{60}/CuPc$ 二層膜の過渡吸収スペクトル

それぞれの過渡吸収の800 nm での時間変化を図4に示す。二層膜の過渡吸収は励起パルスより遅い立ち上がりがあり、減衰速度はいずれの単層膜の吸収の減衰速度に比べて遅いことから、単層膜では起こらない反応があり、新たな過渡種が生成していることを示している。

界面での電荷分離が起きていると考え、n 型の C_{60} 層中に存在する電子、p 型の CuPc 層中に存在する正孔による吸収が観測されることが期待される。しかし、今回測定した過渡吸収スペクトルには C_{60} アニオンラジカルに特徴的な1000 nm 付近の吸収帯や、CuPc カチオンの吸収は観測されなかった。これらの結果をふまえて、 $C_{60}/CuPc$ 二層膜の光励起ダイナミクスについて考察する。

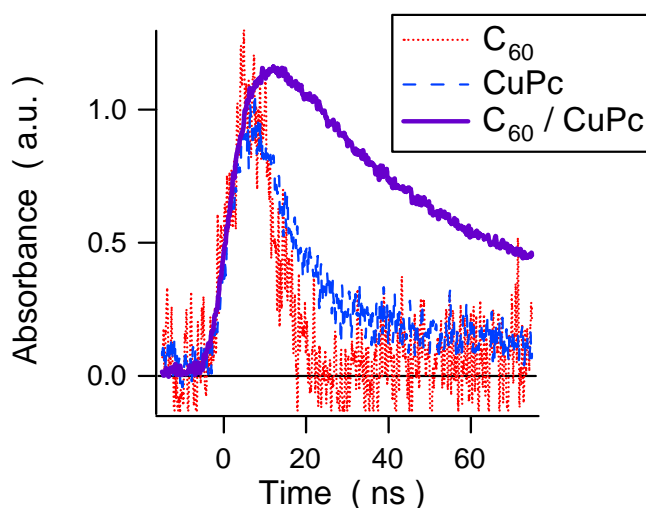


図4 800 nm における吸収の時間変化