

令和元年6月5日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13819

研究課題名（和文）周期構造を有する有機材料における新規テラヘルツ光学応答の探索

研究課題名（英文）Novel terahertz responses in organic materials having periodic structure

研究代表者

岸田 英夫（KISHIDA, Hideo）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：40311633

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：周期構造を有する有機材料として、ドナー性分子（D）およびアクセプター性分子（A）の交互構造を有するDA型共役系高分子に着目し、電子状態と光学応答の関係およびテラヘルツ領域の光学応答について研究を行った。DA型共役系高分子に化学ドーピングを行うと単一種の構成ユニットからなる共役系高分子と類似のポーラロン状態が得られた。DA型共役系高分子のテラヘルツ応答は単一種の構成ユニットからなる共役系高分子の応答と類似しているが、局在性の強い応答が観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

複数種の構成ユニットからなり周期的な電子系を持つ共役系高分子は、電子状態の高い制御性、光吸収帯が長波長領域に広がっていることなどから種々の用途に応用される可能性がある。そのような周期構造を有する共役系高分子の伝導状態について、その電子状態をテラヘルツ領域のスペクトル測定などにより光学的に明らかにしたことには意義があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：We investigated the optical properties and the terahertz responses of donor-acceptor (DA) type conjugated polymers with a periodic structure, in which donor molecules and acceptor molecules are alternately arranged. In the doped states of the DA type conjugated polymers, the polaron states are observed, as is the case with single-component type conjugated polymers. The terahertz response of the DA polymers is similar with those of the single-component polymers, although the degree of localization in the DA polymers is higher.

研究分野：光物理工学

キーワード：テラヘルツ 共役系高分子 周期構造 ポーラロン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機電子材料はその化学的組成の多様性から様々な用途に合わせて種々の物質が合成されている。例えば代表的な共役系高分子ポリチオフェンに着目してみると、側鎖の制御により、立体規則構造などが制御され、その構造を反映した電子物性や光学応答が報告されている。一方で、ポリチオフェン主鎖上に他の共役系分子を導入することで、主鎖の電子状態に変調を与えることが可能になっている。研究代表者は、立体規則性が制御されたポリチオフェンや主鎖上にチオフェン以外の共役系分子が導入された共役系高分子について、これまでその非線形光学応答を明らかにしてきた[1-3]。複数の構成ユニット(モノマー)からなる共役系高分子においては、構成ユニットごとのイオン化ポテンシャルあるいは電子親和力の違いからユニットごとにドナー性、アクセプター性が生じ、ドナーアクセプター(DA)型の共役系高分子が形成される。DA型の共役系高分子においては、光学ギャップエネルギーが構成ユニット分子のエネルギー構造に依存する。このことは、共役系高分子の光学応答が構成ユニットの組み合わせにより制御可能であることを意味しており、光学特性の制御の手法として重要である。DA型にすることによって、光学ギャップのみならず、その光励起状態の性質も変化する。上述の非線形光学応答の研究[1]においても、光励起状態は電荷移動性を帯び、励起状態の空間的な広がりが単一構成ユニットからなるポリチオフェンなどとは異なることに由来すると考えられる結果が得られている。本研究課題では異なる構成ユニットの交互繰り返し構造によって特徴づけられる物質を“周期構造を有する有機材料”と位置づけその光学応答に関する研究を行った。

上述のような周期構造を有する有機材料としていくつかの共役系高分子について研究がなされ始めていた。例えば、フルオレン系共役系高分子である poly[(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl)-*alt*-(benzo[2,1,3]thiadiazole-4,8-diyl)] (F8BT)はポリフルオレンにベンゾチアジアゾールを導入した構造を取っている。ベンゾチアジアゾールを導入していないホモポリマーの poly(9,9-di-*n*-octylfluorenyl-2,7-diyl) (F8)と比較すると光学ギャップエネルギーが低下していることがわかる。このF8BTを化学的にドーピングすると光学ギャップ内にポーラロンに由来した準位が現れる。このポーラロンが伝導と関係していると考えられるが詳細は明らかではなかった。

共役系高分子の伝導状態はポーラロン、バイポーラロンなどと関係していると考えられている。ポーラロンなどの存在や振る舞いは光学的には主に赤外領域の分光によって議論されてきた。一方、テラヘルツ分光が共役系高分子に適用されてきており、実際に研究代表者を含むグループにおいてもいくつかの物質について測定を行ってきた[4-6]。ポリチオフェンについてドーピング濃度を変化させ、テラヘルツ領域の複素伝導度測定を行った例においては、いずれの場合においてもキャリアが局在していることが示されている[4]。Drude-Smithモデルによる解析によれば、キャリアの局在性を示すパラメータ  $C$  がおよそ-1から-0.7程度までキャリア密度の増加に伴い変化するが、依然として局在していることが示されていた。さらに、ポリアニリンにおいては、ドーピングが十分に行われると  $C$  の値が-0.5を超えて、局在領域から非局在とみなしうる領域に区分されることが示された[5]。このときには複素伝導度の虚部が正になり、金属的であると言える。この例は、伝導性を示す共役系高分子においても多くの場合は、キャリアは局在性を示しており、十分にドーピングが進んだ限定的な場合のみ金属的であることを示している。また、ポリアニリンではテラヘルツ領域のスペクトロスコピーで直接的に金属的であることが明確に示された点も重要である。さらに、テラヘルツ測定においては、そのキャリアの詳細な情報についても得られることが示されている[6]。ポリチオフェンの主鎖方向を制御した配向薄膜について、テラヘルツ領域においても主鎖の方向に大きな伝導度を示すことが報告されている。さらにその伝導度の主鎖方向と直交方向の比は、直流伝導度の比とよく一致している。このことは、テラヘルツ領域の特性と直流の伝導特性が直接結びついていることを示している。

このように、DA型の共役系高分子の研究が進む一方で、分光手法としてテラヘルツ領域のスペクトロスコピーが進み、DA型など周期構造を有する有機材料のテラヘルツ領域の特性の研究を行うのに十分な状況になっていた。そこで本研究を提案するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究では、周期構造を有する有機材料としてドナー性部位とアクセプター部位の交互構造を有する共役系高分子の電子状態の理解とテラヘルツ領域の新しい光学応答現象の探索を目的とした。

### 3. 研究の方法

- (1) 周期構造を有する共役系高分子の伝導状態における光学応答の解明のために、化学的あるいは電気化学的にドーピングを行い、そのスペクトル測定を行う。
- (2) 周期構造を有する共役系高分子を化学的にドーピングし、テラヘルツ領域複素伝導度スペクトルの測定を行う。さらに、得られたスペクトルの解析を行う。
- (3) 共役系高分子からのテラヘルツ電磁波発生の機構について考察を行う。

#### 4. 研究成果

(1) 周期構造を有する有機材料の電子状態の中でも特にポーラロンなど伝導を担う電荷に関する理解を深めることを目的に、そのドーピング状態について光学的に研究を進めた。ドーピング状態を効率よく生成し、分光研究を行いやすくするためにイオン液体を用いたドーピングを行った。イオン液体ドーピングセルを作製し、ポリチオフェンなどを対象に分光手法を構築した。分光研究を行うためには光路上はなるべく簡単な試料構造となっていることが望まれる。そこで、平面型のセルによって実験を行った。基板上に一对の透明電極を設け、その一方の上に試料薄膜を形成する。さらにイオン液体で薄膜を覆い、電極間に電圧を印加してドーピングを行った。このような平面型のセルにおいてもドーピングが可能であり、共役系高分子のポーラロン形成を明らかにすることができた。このような手法を用いて共役系高分子 poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene] (PBTTT-C14)のドーピング状態について研究を行った。この高分子は、テトラデシルチオフェンとチエノ[3,2-*b*]チオフェンからなる交互結合型の構造を有する。この PBTTT-C14 は結晶性の高い高分子であるがドーピングによってできるポーラロン状態は通常のアシルチオフェン poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) と類似していることが明らかになった。交互構造を持った物質の場合、ポーラロンの局在性などに影響が出る可能性が考えられたが、実際にはドーピングに対する光学応答の変化の概要は P3HT とほぼ同様であることが分かった。

(2) 周期構造を有する共役系高分子 poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4*H*-cyclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]dithiophene)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT)のドーピング状態の詳細を研究するために、テラヘルツ透過測定を行った。テラヘルツ測定には比較的厚い膜状試料が必要である。他の共役系高分子と異なり、この高分子の厚い膜状試料はもろいため取り扱いが難しい。そのため、ドーピング状態の確認を光学的に行った。過塩素酸銅のアセトニトリル溶液に試料を浸しドーピングを行った。厚い試料にドーピングを行うと赤外領域の透過測定が難しくなり、ドーピング状態の確認が難しい。そこで、反射スペクトル測定によりドーピング状態を確認した。反射スペクトルにおいてもポーラロン吸収帯に対応した構造が観測され、ポーラロンの形成が確認できた。未ドーピング試料およびドーピングした試料についてテラヘルツ透過測定を行った。未ドーピング試料では明確な吸収が観測されず、ドーピングした試料ではドーピング濃度を増加させるのに従い、吸収強度が大きくなった。そこで、複素伝導度スペクトルを求めると、ドーピング濃度の増大に伴い複素伝導度の実部、虚部ともにその絶対値は増加することが分かった。さらに、このスペクトルを Drude-Smith モデルを用いて解析した。キャリアの局在性を表すパラメータ  $C$  は -1 に近い値であった。このことは、ほぼ局在状態であることを意味している。同様の手法でドーピングしたポリチオフェンと比べても局在度合いは高いと言える。電子状態の違いのみならず、膜中の高分子のモルフォロジーやドーパントの侵入の様式が影響している可能性もあり、PCPDTBT における局在性の高さの原因については、さらに検討が必要である。

(3) 共役系高分子からのテラヘルツ電磁波放射の機構について検討した。共役系高分子 P3HT、poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV)および F8BT の膜状試料表面につけた一对の電極間に電圧を印加し、その電極間に時間幅 120fsec のレーザーパルスを照射すると電磁波が放射される。その電磁波の時間波形について詳細に検討した。これらポリマーから放出される電磁波波形は互いに類似している。しかし励起強度依存性は3つのポリマーで異なっていた。特に MEH-PPV と F8BT においてはテラヘルツ電場が入射光強度の 1.8~2.0 乗に比例し、2 段階の過程が含まれていることを示唆している。また、波形は瞬時的な分極形成を意味しているが、その起源としては二つの可能性があると考えた。一つは、電子-正孔対(励起子)の形成である。もう一つは光整流の過程である。起源の最終的な同定にはさらなる研究が必要である。

#### <引用文献>

- [1] H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, B.-L. Lee, H. Kokubo, T. Yamamoto, and H. Okamoto, Phys. Rev. B **70**, 115205 (2004).
- [2] H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, H. Okamoto, H. Kokubo, and T. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **87**, 121902 (2005).
- [3] H. Kishida, K. Hirota, H. Okamoto, H. Kokubo, and T. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **92**, 033309 (2008).
- [4] T. Unuma, K. Fujii, H. Kishida, and A. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **97**, 033308 (2010).
- [5] T. Unuma, N. Yamada, A. Nakamura, H. Kishida, S.-C. Lee, E.-Y. Hong, S.-H. Lee, and O-P. Kwon, Appl. Phys. Lett. **103**, 053303 (2013).
- [6] T. Unuma, A. Umamoto, and H. Kishida, Appl. Phys. Lett. **103**, 213305 (2013).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

Takeya Unuma, Naruki Yamada, and Hideo Kishida,

"Terahertz emission from biased conjugated polymers excited by femtosecond laser pulses",  
Applied Physics Express **9**(12), 121601-1 – 121601-4 (2016). 査読有  
DOI: 10.7567/APEX.9.121601

〔学会発表〕(計2件)

Takaya Goto, Yuto Nakamura, Takeshi Koyama, and Hideo Kishida,  
"Optical anisotropy of polaron states in polyfluorene derivatives",  
KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016  
(KJF-ICOMEF 2016), 2016年

岸田 英夫、松野 泰己、後藤 貴哉、吉田 翔、中村 優斗、小山 剛史、  
共役系高分子の陰イオンドーパ状態の光学的研究、  
第26回日本MRS年次大会、2016年

## 6. 研究組織

(1)研究分担者：なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：小山 剛史

ローマ字氏名：(KOYAMA, Takeshi)

研究協力者氏名：中村 優斗

ローマ字氏名：(NAKAMURA, Yuto)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。