

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05373

研究課題名（和文）高感度時間分解THz分光法の開発と光エネルギー変換材料への応用

研究課題名（英文）Development of highly sensitive time-resolved terahertz spectroscopy and application to photoenergy conversion materials

研究代表者

太田 薫 (Ohta, Kaoru)

神戸大学・分子フォトサイエンス研究センター・学術研究員

研究者番号：30397822

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：近年、光エネルギー変換素子として有機薄膜太陽電池に注目が集まっている。このような系では、電荷キャリアがどのくらい速さで移動するかという移動度を知ることが不可欠である。電荷キャリアはテラヘルツ（THz）領域に特徴的な吸収を持つため、時間分解THz分光法を用いることにより、移動度を測定することができる。本研究では、THz光の電場波形計測の高感度化と高速化を組み合わせた時間分解THz分光法の計測系を開発し、電荷キャリアダイナミクスの計測に応用した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

時間分解テラヘルツ（THz）分光法は光励起により生成した電荷キャリアの移動度を測定できるユニークな手法であるが、いくつかの欠点が存在し、その応用範囲は限られていた。構築した測定系により、GaAsの電荷キャリアの移動度スペクトルを感度良く、短時間で測定することができた。我々は気体を非線形光学媒質としたTHz光の発生、検出にもステージの連続スキャンによる測定を応用した。ポルフィリン系低分子系バルクヘテロ接合型薄膜試料では、電荷キャリアの局所的な移動度が分子配列やモルフォロジーに依らないことを明らかにした。このことは電荷キャリアの移動度が観測する空間スケールに大きく依存することを意味している。

研究成果の概要（英文）：Organic photovoltaics have attracted much attention in recent years as a next generation energy conversion device. In such a system, it is important to know how fast the charge carriers move in the device. Time-resolved terahertz (THz) spectroscopy is known to be a useful tool to quantify the mobility of the charge carriers because the charge carriers have a characteristic absorption in the THz region. In this work, we develop the setup for time-resolved THz spectroscopy with high sensitivity by combining a new detection scheme of THz pulses based on optical heterodyne detection and continuous fast scanning of delay stage. We apply this setup to measure the charge carrier dynamics in semiconductor.

研究分野：物理化学

キーワード：テラヘルツ分光法 有機太陽電池 電荷キャリア 移動度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、溶液塗布による作製できる光エネルギー変換素子として有機薄膜太陽電池に注目が集まっている。太陽電池を開発するうえで、光エネルギー変換のメカニズムを解明することは、変換効率の向上に向けた分子設計に有用な指針を与え、極限的な性能を持つ材料探索に新たな道筋を開くことができる。このような系では、電荷キャリアの生成、消失過程だけではなく、電荷キャリアがどのくらい速さで移動するかという移動度を知ることが不可欠である。一般的に、半導体内で生成される電荷キャリアはテラヘルツ(THz)領域に特徴的な吸収を持ち、その吸収スペクトルは局所的なキャリアの移動度を反映する。時間分解 THz 分光法を用いることで、光励起直後、サブピコ秒の時間分解能で電荷キャリアの移動度を測定することが可能となる。時間分解 THz 分光法は光励起により生成した電荷キャリアの移動度を測定できるユニークで非常に強力な手法であるが、いくつかの欠点が存在し、その応用範囲を限られたものになっている。第一に、プローブ光の強度変化から THz 光電場波形を測定するため、レーザーの揺らぎが信号に重畳し、微弱な変化の測定には長時間の積算が必要なことである。第二に、時間分解 THz 分光法で測定される物理量は電荷キャリアの数密度と移動度の積であるため、両者のダイナミクスを区別することが必ずしも容易ではない点である。さらに、これまでの研究の多くは、 100 cm^{-1} 以下の狭い波数領域での測定に限られていた。これらの欠点を改善すると状況は一変することが期待されるが、いまだ発展途上である。

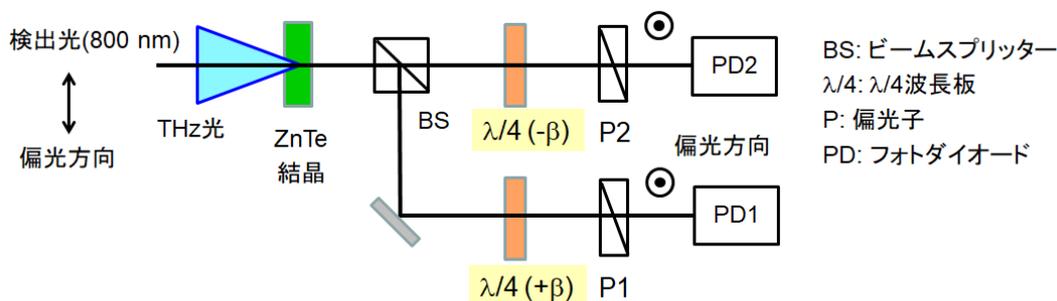
2. 研究の目的

本研究課題では、紫外、可視光ポンプ - 広帯域 THz プロブの時間分解分光法の計測系を先鋭化し、感度の向上や測定時間の短縮を目指す。さらに可視、近赤外領域での過渡吸収分光法は電荷キャリアのポピュレーションの時間変化を検出できるため、電荷キャリアの移動度の時間変化と区別することが可能となる。THz の光検出光学系の構築では、偏光条件を利用した光ヘテロダイン検出法と組み合わせることにより、時間分解 THz 分光法の信号の測定感度を大幅に向上させる。この改良で、測定時間の大幅な短縮も期待できる。光励起後に生成した電荷キャリアの移動度スペクトルを実時間かつ幅広い波数領域で追跡することで、電荷分離や再結合、余剰エネルギー緩和過程の微視的なメカニズムの詳細を明らかにする研究を加速させることができる。さらに、可視、近赤外領域での過渡吸収の計測系を整備し、電荷キャリアのポピュレーションダイナミクスについて測定を行う。これらの実験結果から、有機薄膜太陽電池などの電荷分離や再結合、余剰エネルギー緩和過程の微視的なメカニズムの詳細を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

高感度時間分解テラヘルツ分光法の開発と電荷キャリアダイナミクス計測への応用

時間分解 THz 分光法で用いる THz 光は ZnTe 結晶を用いた光整流法によって発生させた。THz 光の測定感度の向上させるための計測系では、従来のバランス検出法ではなく、偏光条件を工夫し、バックグラウンドとなる検出光の強度を最小化する光ヘテロダイン検出法を利用する(図1)。この手法では、ZnTe 結晶透過後、 $\lambda/4$ 波長板を微小角度(+ β)だけ回転させることにより、検出光の偏光と直交した方向に局所発振光を導入する。局所発振光の強度は検出光に比べて非常に小さいため、バックグラウンドを最小限に抑えることができる。さらにホモダイン成分を取り除くために、 $\lambda/4$ 波長板を微小角度(- β)だけ反対方向に回転させた場合の信号強度を同時に測定することにより、局所発振光の2乗に対応する項を引き去ることができる。このような工夫をすることで、局所発振光と THz 光により回転した偏光成分の交差項を検出することができ、その信号強度は THz 電場波形そのものに比例する。我々はこの手法と THz 発生、検出パルス光間の遅延時間 τ を変える電動ステージを連続的にスキャンさせ、THz 光の電場波形計測の高感度化と高速



$$\underbrace{|E_{THz} + E_{LO}|^2}_{\text{PD1からの信号}} - \underbrace{|E_{THz} - E_{LO}|^2}_{\text{PD2からの信号}} = 2 \operatorname{Re}(E_{THz} E_{LO}^*) \propto E_{THz}$$

図1 光ヘテロダイン検出と組み合わせたTHz光検出系の概要

化を行い、時間分解 THz 分光測定に応用した。

4. 研究成果

図1に示した光学系を構築し、THz光の時間領域での電場波形の測定を行い、検出感度を評価した。図2に遅延時間 τ をステップスキャンにより計測した波形(スキャン回数2回、計測時間2分)と6.7 ps/秒の速度で前後に5回連続スキャンして積算した結果(計測時間30秒以内)を示す。両者のTHz信号の時間波形は良く一致し、信号雑音(S/N)比の面でも遜色なく測定できていることがわかる。また、周波数領域にフーリエ変換した結果、 90cm^{-1} までの帯域のスペクトル

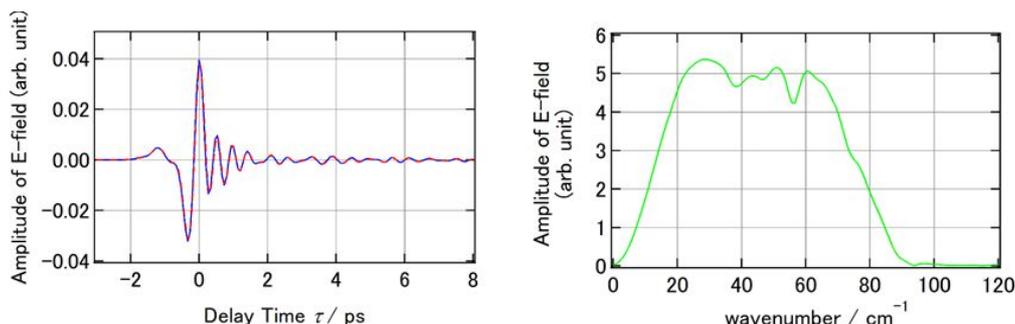


図2(a) ステップスキャン法(青線)と連続スキャン法(赤破線)によって得られたTHz光の時間波形 (b) 連続スキャン法によって得られたTHz光のスペクトル

ルが得られた。次に、波長 800 nm の励起光を導入することにより、時間分解 THz 分光法へ拡張した。ここでは参照サンプルとして、バルクの GaAs 基板の時間分解 THz 信号の測定を行った。GaAs のバンドギャップは 1.42 eV であり、励起光による直接遷移によって、電荷キャリアが生成する。図 3(a) は THz 光電場のピーク ($\tau=0$ ps) において、励起光と THz 光発生用のパルス光の遅延時間 T を変化させたときの過渡 THz 信号の時間依存性を示す(ステップスキャンにより測定)。光励起直後、電荷キャリア生成による吸収により、THz 電場の振幅が減少していることがわかる。図 3(b) は遅延時間 $T=1$ ps において観測された THz 電場波形の電荷キャリア吸収による時間変化を表す。この信号は 6.7 ps/秒の速度で一方向に 50 回連続スキャンして積算したものである。2 分程度の測定時間で数%の過渡 THz 信号が S/N 良く計測できることがわかった。我々はさらに窒素ガスを非線形光学媒質とした THz 光の発生、検出にもステージの連続スキャンによる測定を行った。その結果、上記の検出方法と同様に短時間で S/N 良く THz 電場波形の時間変化を測定することが可能となった。この手法を新規に合成されたイオン液体の THz 領域における吸収スペクトルの測定などに用いた。

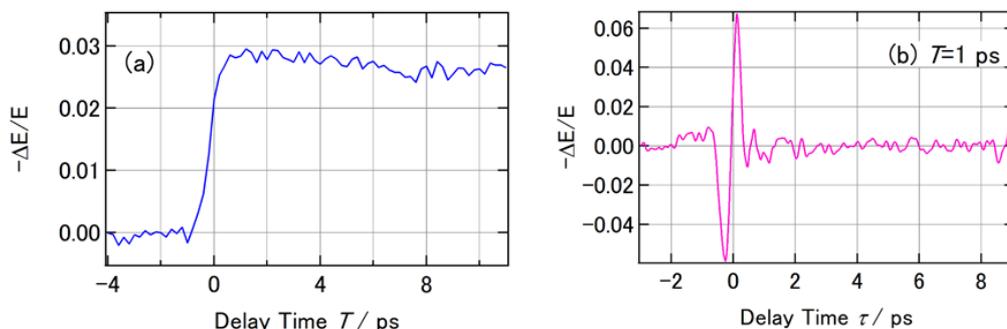


図3(a) GaAs基板の過渡THz信号の時間依存性(ステップスキャンにより測定) (b) 連続スキャン法によって得られた過渡THz光の電場波形変化

ポルフィリン系有機薄膜太陽電池の電荷キャリアのダイナミクス

我々はこれまで、時間分解 THz 分光法を用いることにより、テトラベンゾポルフィリン誘導体をベースとした低分子系バルクヘテロ接合型(BHJ)薄膜試料の電荷キャリアダイナミクスの研究を行ってきた。試料は奈良先端科学技術大学院大学(現 京都大学化学研究所)の山田グループより作成されたものを用いた。THz光を用いた分光測定では、Time-of-Flight法や空間電荷制限電流法とは異なり、薄膜に電極などを接触させることなく、電荷キャリアの移動度を測定できるなどの利点を持つ。本研究課題では可視領域での光を効率的に捕集す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(DPP-BP)とPC₆₁BMとのBHJ薄膜試料を対象に時間分解THz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。DPP-BP を用いた薄膜では、DPP に結合するアルキル鎖長を変えることにより、分子配向が異なり、光電変換効率に大きな影響を及ぼすことが知られている。ここでは特に、THz 光を用いて測定した電荷キャリアの移動度がアルキル基の長さによりどのように変化することに注目した。THz 光の発生、検出には窒素ガスを非線形光学媒質とした手法を用いた。試料はジケトピロロピロール基のアルキル鎖長が 4 の C4-DPP-BP、アルキル鎖長が 10 の C10-DPP-BP と PC₆₁BM との BHJ 薄膜試料について測定し、比較を行った。これまでの研究からの C4-DPP-BP:PC₆₁BM BHJ 太陽電池の光電変換効率は 5.2 % となり、C10-DPP-BP:PC₆₁BM の場合 (0.19 %) よりも大幅に向上していることが分かっている。C4-DPP-BP は基板に対して平行に配列し、縦方向にπ-πスタッキングしやすいため、C10-DPP-BP を用いた薄膜試料に比べて、電流の流れとして寄与する垂直方向の長距離的な電荷輸送が効率的に起こるためだと考えられている(図 4)。一方、THz 光を用いた測定では、その光電場は基板に対して、水平方向に変化するため、垂直方向に配列しやすい C10-DPP-BP:PC₆₁BM BHJ 薄膜試料のほうが、電荷キャリアの移動度が大きくなるのが直感的に予想される。図 4 に時間分解 THz 分光法を用いて得られた C10-DPP-BP:PC₆₁BM BHJ 薄膜試料の電荷キャリア密度と移動度の積を表すスペクトルを示す。C4-DPP-BP を用いた試料の結果と比較すると、両者に大きな違いは観測されなかった。THz 光を用いた測定では電場の振動数が非常に高いため、数ナノメートルレベルの局所的な空間スケールでの電荷キャリアの運動に敏感である。我々の結果は、電荷キャリアの局所的な移動度が分子配列やモルフォロジーに大きく依存しないことを意味している。さらに BHJ 薄膜といった局所的に不均一な系では、電荷キャリアの移動度が観測する空間スケールに大きく依存することをわかった。ポリマー系とは異なり、ポルフィリン系のような低分子を用いた試料では、置換基により分子配向や p-n 接合の相溶性を変えることができるため、BHJ 薄膜における局所構造の違いが電荷キャリアのダイナミクスにどのような影響を与えるかについて議論することが可能となった。

さらに奈良先端大山田グループ、神戸大小堀グループらと共同で亜鉛と含んだ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-ZnBP)と亜鉛を含まない C4-DPP-BP BHJ 薄膜試料の電荷分離状態の構造やダイナミクスと微視的な結晶構造やモルフォロジーとの関係についての研究を行った。我々は上記のサンプルの励起子の緩和や電荷分離状態の生成過程について、可視領域の過渡吸収法により調べ、そのダイナミクスを明らかにした。

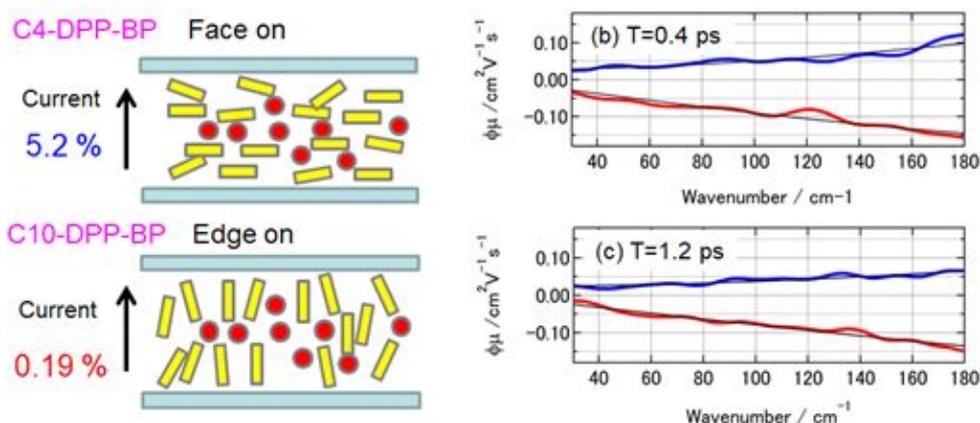


図4(a) C4-DPP-BPとC10-DPP-BP:PC₆₁BMバルクヘテロ接合薄膜試料の分子配向の模式図 (b), (c) C10-DPP-BP:PC₆₁BMバルクヘテロ接合薄膜試料の遅延時間0.4 psと1.2 psにおける移動度スペクトル 青線:スペクトルの実部、赤線:スペクトルの虚部 黒線:Drude-Smithモデルによるフィッティング結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ohta Kaoru, Hiramatsu Yuichi, Suzuki Mitsuharu, Yamada Hiroko, Tominaga Keisuke	4. 巻 50
2. 論文標題 Nature of Local Charge Carrier Motions in Porphyrin-based Bulk Heterojunction Films Revealed by Time-resolved Optical Pump-terahertz Probe Spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1859 ~ 1862
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kaoru Ohta, Yuichi Hiramatsu, Kohtaro Takahashi, Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada, and Keisuke Tominaga	4. 巻 400
2. 論文標題 Dynamic Behavior of Photogenerated Charge Carriers in Diketopyrrolopyrrole-Linked Tetrabenzoporphyrin-Based Bulk Heterojunction Thin Films Probed with Time-Resolved Terahertz Spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 112693_1-8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jphotochem.2020.112693	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ohta Kaoru	4. 巻 30
2. 論文標題 Time-reversal focusing of ultrashort pulses through thin scattering media	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 5486 ~ 5486
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.449585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Ohta Kaoru, Tominaga Keisuke, Ikoma Tadaaki, Kobori Yasuhiro, Yamada Hiroko	4. 巻 38
2. 論文標題 Microscopic Structures, Dynamics, and Spin Configuration of the Charge Carriers in Organic Photovoltaic Solar Cells Studied by Advanced Time-Resolved Spectroscopic Methods	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 7365 ~ 7382
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.2c00290	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ando Masatoshi, Ohta Kaoru, Ishida Tateki, Koido Ryohei, Shirota Hideaki	4. 巻 127
2. 論文標題 Physical Properties and Low-Frequency Polarizability Anisotropy and Dipole Responses of Phosphonium Bis(fluorosulfonyl)amide Ionic Liquids with Pentyl, Ethoxyethyl, or 2-(Ethylthio)ethyl Group	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 542 ~ 556
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c07466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nagatomo Takaaki, Vats Ajendra K., Matsuo Kyohei, Oyama Shinya, Okamoto Naoya, Suzuki Mitsuharu, Koganezawa Tomoyuki, Fuki Masaaki, Masuo Sadahiro, Ohta Kaoru, Yamada Hiroko, Kobori Yasuhiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Nonpolymer Organic Solar Cells: Microscopic Phonon Control to Suppress Nonradiative Voltage Loss via Charge-Separated State	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Physical Chemistry Au	6. 最初と最後の頁 207 ~ 221
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acspchemau.2c00049	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 太田 薫
2. 発表標題 テラヘルツ光で観る有機薄膜太陽電池の電荷キャリアダイナミクス
3. 学会等名 神戸大学先端融合研究環 開拓プロジェクト「階層縦断的アプローチによる革新的光エネルギー変換系の開拓」第1回シンポジウム、神戸大学 瀧川記念学術交流会館 2019年4月16日 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kaoru Ohta
2. 発表標題 Charge Carrier Dynamics in Diketopyrrolopyrrole-Linked Tetrabenzoporphyrin Based Bulk Heterojunction Thin Films Probed by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy
3. 学会等名 DOST-JSPS Collaborators' Meeting and Workshop, September 10-12, 2019, University of the Philippines Los Banos, Philippine (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 太田 薫、富永 圭介
2. 発表標題 高感度時間分解テラヘルツ分光法の開発と電荷キャリア ダイナミクス計測への応用
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019、名古屋大学、2019年9月17日～20日
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kaoru Ohta
2. 発表標題 Time- Reversal Focusing of Ultrashort Pulses through Thin Scattering Media with a Combination of Wavefront and Pulse Shaping Techniques
3. 学会等名 OPIE2022, Sensing and Imaging through Scattering and Fluctuating Field in Biology, Telecommunication and Astronomy (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kaoru Ohta, Mitsuharu Suzuki, Hiroko Yamada, and Keisuke Tominaga
2. 発表標題 Probing Charge Carrier Dynamics in Porphyrin-Based Bulk Heterojunction Thin Films with Time-Resolved Terahertz Spectroscopy
3. 学会等名 241th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 太田 薫
2. 発表標題 散乱体透過条件下での超短パルス光の時間反転波面制御
3. 学会等名 神戸大学次世代光散乱イメージング科学研究センターキックオフシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 太田 薫、鈴木 充朗、山田 容子、富永 圭介
2. 発表標題 時間分解テラヘルツ分光法で観るポルフィリン系有機薄膜太陽電池の電荷キャリアダイナミクス
3. 学会等名 2022年 光化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 太田 薫
2. 発表標題 散乱体透過条件下での超短パルス光の時間反転波面制御法の開発と応用に向けた展開
3. 学会等名 日本光学会年次学術講演会 Optics & Photonics Japan 2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kaoru Ohta, Hiroko Yamada, and Keisuke Tominaga
2. 発表標題 Charge Carrier Dynamics in Bulk Heterojunction Organic Thin Films Studied by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy
3. 学会等名 pLED International Symposium 2023: Exploring Invisible Light Technology (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 太田 薫
2. 発表標題 紫外光ポンプ光THz 波プローブによる励起子 フォノン相互作用の解明
3. 学会等名 2022年度福井大学遠赤外領域開発研究センター共同研究成果報告会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<http://www2.kobe-u.ac.jp/~tominaga/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------