

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05048

研究課題名(和文) 可視超短パルスレーザーを用いた有機半導体デバイスの過渡光電流分光

研究課題名(英文) Transient photocurrent spectroscopy of organic semiconductor devices using visible ultrashort pulse laser

研究代表者

寺本 高啓 (Teramoto, Takahiro)

大阪大学・放射線科学基盤機構・特任講師(常勤)

研究者番号：40467056

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：有機材料では特有のしなやかさ、スプレー塗布可能性などの液状化によるコストの抑制など無機材料では成し得ない特性が注目されている。有機半導体材料では光を照射することにより励起子が生成する。励起子の緩和ダイナミクスとして、数fs～psの時間スケールで電子・正孔対の電荷再結合または電荷分離が起こる。この電荷分離過程の分岐比が光電変換の効率を主に支配する。また電子遷移の余剰エネルギーが核の振動に散逸されると、光電変換効率は低下する。このような有機半導体における光励起初期過程の詳細を明らかにするために、本研究では超短パルスレーザーを用いた過渡光電流分光システムの開発を行なった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では可視超短パルスレーザーを用いた過渡光電流分光システムの開発を行なった。それをDTDCPB、C70をそれぞれアクセプター、ドナーとした有機薄膜太陽電池デバイスに適用した。その結果過渡光電流信号に480cm<sup>-1</sup>の分子振動が変調として現れることが明らかとなった。この振動モードはDTDCPB内のベンゼン環の面外偏角振動モードでありC70に近づこうとするモードである。このように光電流の効率化あるいは損失と関係する分子振動モードを特定することによって、より光電変換効率の高い新規材料の合成に対する指針を提示することができる。

研究成果の概要(英文)：Organic materials are attracting attention for their unique flexibility, ability to be spray-coated, and other properties that are not possible with inorganic materials, such as cost containment due to their liquid form. In organic semiconductor materials, excitons are generated by light irradiation. As the relaxation dynamics of excitons, charge recombination or charge separation of electron-hole pairs occurs on a time scale of a few fs to ps. The branching ratio of this charge separation process mainly governs the efficiency of photoelectric conversion. If the excess energy of the electronic transition is dissipated in the nuclear oscillation, the photoelectric conversion efficiency decreases. In order to clarify the details of the initial process of photoexcitation in organic semiconductors, we have developed a transient photocurrent spectroscopy system using ultrashort laser pulses.

研究分野：物理化学

キーワード：超高速分光 太陽電池 超短パルスレーザー

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、有機材料を用いた電子材料(例えば有機薄膜トランジスタや太陽電池)が注目を集めている。これは、有機材料特有のしなやかさ、スプレー塗布可能性などの液状化によるコストの抑制など無機半導体材料では成し得ない特性を有しているためである。有機半導体材料では光を照射することにより励起子が生成する。励起子の緩和ダイナミクスとして、数 fs~ps の時間スケールで電子・正孔対の電荷再結合または電荷分離が起こる。この電荷分離過程の分岐比が光電変換の効率を主に支配する。また電子遷移の余剰エネルギーが核の振動に散逸されると、光電変換効率は低下する。このような有機半導体における光励起初期過程の詳細を明らかにするためには、フェムト秒レーザーを用いた超高速分光が必要となる。

有機半導体における光励起後の励起子からキャリア対への解離プロセスについての知見を得るため、Fledman らは pump 光と probe(push)光を用いてそれらに起因する過渡光電流を検出した(J.Muller *et al.*, Phys.Rev.Lett, 88,147401(2012))。この実験では過渡吸収分光および過渡燐光分光から同じ励起子ダイナミクスが観測できたが、過渡光電流計測からはこれらと異なる短い寿命成分が検出された。すなわちキャリア対の生成(電荷分離過程)には重要な暗状態が存在し、それは過渡光電流という計測手法でしか観測できないということを示している。

申請者はこれまでにサブ 5fs の超短パルス光源を用いた超高速分光を行ってきた。超短パルスレーザーのパルス幅(<5fs)が分子の振動周期(例えば 1000cm<sup>-1</sup> の場合、振動周期は 30fs)より短い場合、光照射により分子振動が励振される。そのため時間分解過渡分光を行うと電子励起に伴う電子状態の緩和過程に加えて、それに関与する分子振動に関する情報も同時に得られる。それにより、申請者は有機半導体材料である *trans*-polyacetylene や細胞蛍光標識色素 Cy3 分子の超高速光応答ダイナミクスを明らかにしてきた。さらに申請者はカリフォルニア州立大学バークレー校で 2 次元電子振動分光法の開発に携わり、Betaine30 分子の光励起による逆電荷移動過程を観測し、電子遷移に関する電子-分子振動の相関を明らかにした。このように申請者は、超短パルスレーザーを用いて、電子励起状態における超高速ダイナミクス、とくに電子-分子振動の相互作用について深い知見を得てきている。

過渡光電流分光法を用いれば、有機半導体材料の励起子ダイナミクスに関する電子状態の情報を得ることができる。しかしこれまで比較的長いパルス幅(100fs 程度)のフェムト秒レーザーが使用されており、時間分解能が低く詳細なダイナミクスは不明である。また一般的に半導体材料では電子-格子(分子)振動相互作用が強い。光励起による余剰エネルギーが格子(分子)振動へとエネルギー移動が起これば光電変換効率の低下が懸念されるが、これまで暗状態に関する分子振動ダイナミクスおよび光電変換効率との関係は一切報告されていない。

超短パルスレーザーを用いたポリジアセチレンの超高速分光から電子状態の緩和とともに構造緩和に由来する分子振動周波数のチャープが観測されている(M.Ikuta *et al.*, PRB., 70, 214301 (2004))。また超短パルスレーザーを用いた超高速分光からは分子振動の初期位相の情報が得られ、それを用いれば電子状態ごとの振動核波束ダイナミクスが明らかできる(Y.Yuasa, *et al.*, PRB., 72, 134302 (2005))。このように超短パルスを用いれば、有機半導体材料における励起子ダイナミクスを高時間分解能で追跡でき、それに関与する分子振動モードや電子-格子(分子)振動相互作用についてのより詳細な知見が得られる。この手法を過渡光電流分光法に適用すれば、励起子ダイナミクスの暗状態が明らかになると期待できる。さらにこの有機半導体材料をデバイスとして実装し、その応答特性を調べれば実用的な高効率光電変換デバイスの開発へとつながると期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では超短パルスレーザーを用いて有機半導体材料およびそのデバイスの過渡光電流検出システムを構築する。本手法を用いて有機半導体材料の励起子ダイナミクスを精査するとともに、デバイスレベルでの動作時における励起子ダイナミクスの詳細を調べる。さらに分子振動モード毎の光電流変換効率の測定を行い、新規材料開発のための指針を示す。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 有機薄膜太陽電池デバイスの制作

有機薄膜太陽電池デバイスとして、本研究では push-pull 型低分子である 2-[(7-{4-[N,N-Bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)methylene]propanedinitrile (DTDCPB) をアクセプター、フラーレン C<sub>70</sub> をドナーとして選んだ。真空チャンパー内での蒸着および窒素パージ下でガラス封入作業を行ない、デバイス作成を行なった。太陽電池の構成

は ITO,50/MoO<sub>3</sub>,30/DTDCPB,7/DTDCPB:C70,40/C70,7/BCP,10/Ag,150 となっている。各数値は厚み(単位 nm)である。

### 3.2 可視超短パルスレーザーシステム

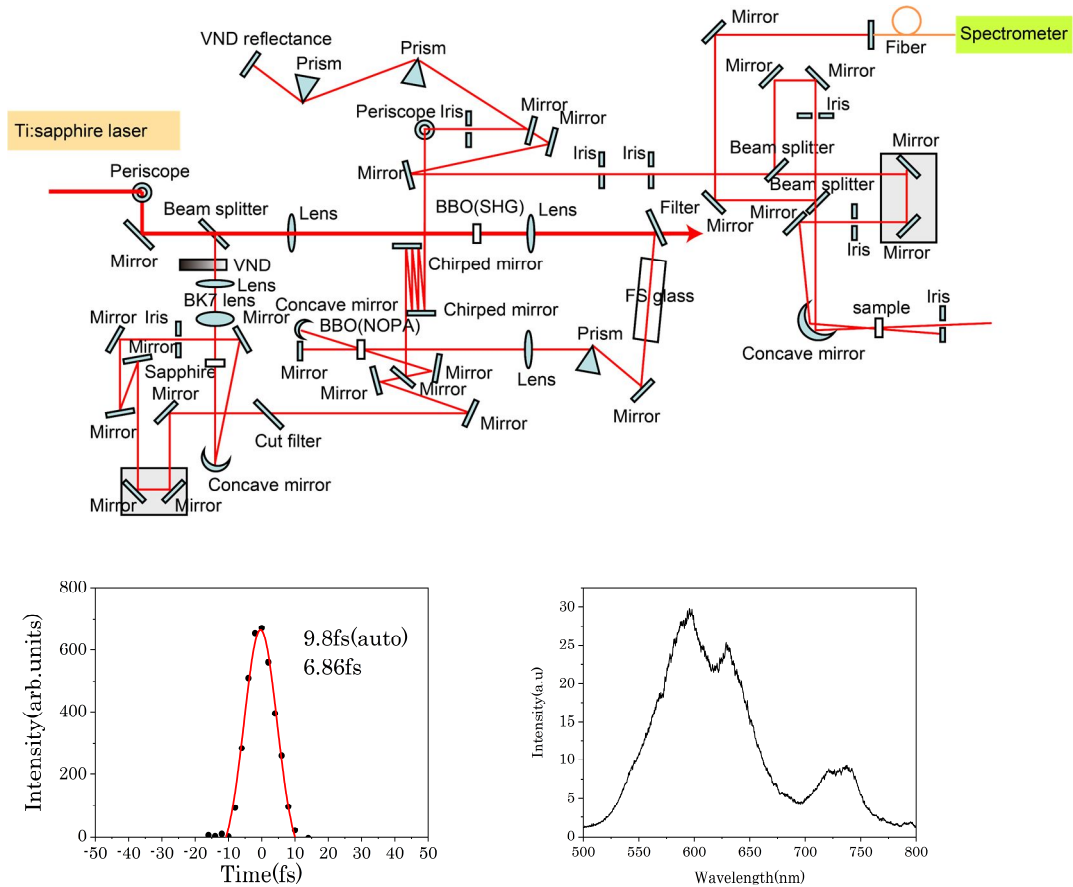


図2 可視超短パルスレーザーシステム。

レーザーシステムの概略を図2に示す。フェムト秒再生増幅器(波長800nm,繰返周波数1kHz,パルス出力1mJ)の出力を2つに分岐し、1つをサファイア板で白色発生を行ないしード光として用いた。もう片方をBBO結晶に導入し、2倍波発生を行ない、ポンプ光として用いた。この2つのlaser光をBBO結晶に非同軸で入射し、パラメトリック増幅を行なう。2段増幅を行なった後、チャープミラー対とプリズム対を用いてパルス圧縮を行なう。自己相関計測により、パルス幅は6.86fsであった。そのときのスペクトルとともに図に示す。

### 3.3 過渡光電流分光システム

過渡光電流分光法を行なうために構築した実験系の概略を図3に示す。太陽電池デバイスを図のサンプル位置に固定し、レーザー照射により流れる電流計測を行なうことにより、過渡光電流測定を行なう。過渡測定を行うにあたり、ポンプ光とプローブ光の両方に由来した信号を抽出する必要がある。しかし太陽電池デバイスにポンプ光とプローブ光のどちらかのレーザー光が照射されても光電流が流れてしまい、バックグラウンドとなってしまう。そこで本研究ではそれぞれの光路にチョッパーまたはシャッターを置いて変調を行ない、2重に変調した成分のみを抽出することを試みた。検出デバイスとして、ロックインアンプを採用しダブルロックイン検波法により信号復調を試みた。これは1つ目のロックインアンプで高周波数成分と同期した信号成分を抽出し、それを次のロックインアンプに入力し低周波数の成分と同期した信号をロックイン検波する。

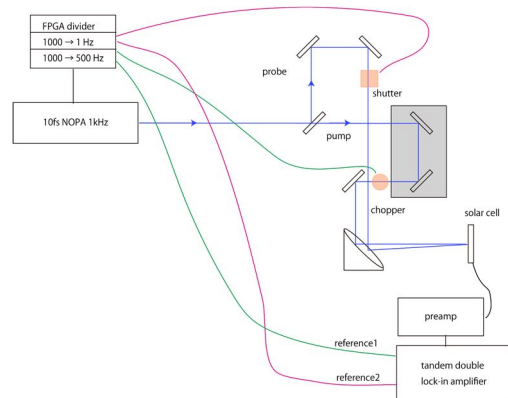


図3 過渡光電流分光システムの概略図

## 4. 研究成果

4.1 有機薄膜太陽電池デバイスの光電変換率  
ソーラーシミュレーターを用いて、電流密度-電圧曲線を評価した(図4)。印可電圧 0.55V で最大出力電力が  $3.90\text{mW}/\text{cm}^2$  となった。入射光強度  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  より、作成した太陽電池の光電変換効率は 3.90%となる。

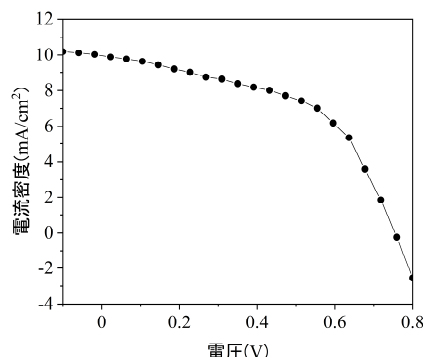


図4 太陽電池デバイスの電流密度電圧応答曲線

4.2 有機薄膜太陽電池の過渡光電流分光  
ポンプ光とプローブ光にそれぞれ 500Hz、1Hz の変調を行なった。太陽電池デバイスの出力をプリアンプにより増幅しそれをロックインアンプに導入した。1 段目の参照周波数を 500Hz として、時定数を 1s としてロックイン検波した。その出力を次のロックインアンプに導入し、参照周波数を 1Hz としてロックイン検波した。このときの時定数は 2s である。0.2fs ステップで-100fs から 600fs までポンプ光とプローブ光の相対遅延時間を変えて過渡光電流信号を計測した。図5にその結果を示す。本測定では 600fs までの時間データしかないため、正しく評価できないが、指数関数でフィットすると 1.3ps の時定数を持つことがわかった。これは励起子の寿命と考えられる。

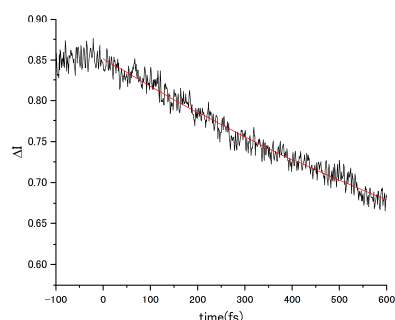


図5 過渡光電流分光データ

次に得られたデータをフーリエ変換することにより、寄与している振動モードを調べた。図6にその結果を後述する量子化学計算と比較して示す。

赤で示した量子化学計算の結果と比較し、いくつかの振動モードが実験結果とよい一致を示すのがわかる。量子化学計算ではラマン活性な振動モードを現している。一方実験結果は、過渡光応答に寄与しているラマン活性な振動モードを現している。フーリエ変換の窓関数の影響などにより信号強度についての議論は一概には難しいが、よい一致を示していると考えられる。

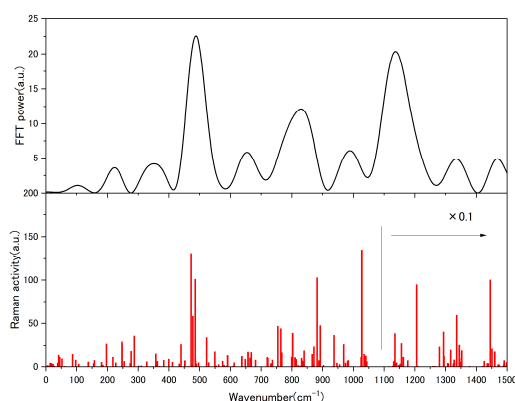


図6 過渡光電流分光で得られた分子振動モード(上)と量子化学計算(下)

### 4.3 量子化学計算による評価

図7に量子化学計算により求めたDTDCPB:C<sub>70</sub>の最適化された分子構造を示す。

図6に示したが  $500\text{cm}^{-1}$  以下の振動数に分子間、 $1500\text{--}2000\text{cm}^{-1}$  にDTDCPBの分子内振動モードが含まれている。これらの分子振動が電荷移動に影響していると考えられる。

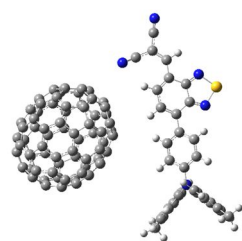


図7 DTDCPB:C<sub>70</sub>分子対の最適化構造

## 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 1件）

1. 著者名 Teramoto Takahiro, Ohoyama Hiroshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Evidence of Direct Dissolution of CO <sub>2</sub> into the Ionic Liquid [C <sub>4</sub> min] [NTf <sub>2</sub> ] during Their Initial Interaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 8331 ~ 8339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jp cb.0c05172	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 Gong Chen, Kawayama Iwao, Murakami Hironaru, Teramoto Takahiro, Tonouchi Masayoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Intensity-dependent self-induced dual-color laser phase modulation and its effect on terahertz generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 498-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-80105-7	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 Teramoto Takahiro, Washida Nobuaki, Imamura Takashi, Inomata Satoshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Rate Constants for Reactions of HCCO and HCCO Radicals with O <sub>2</sub> over the Temperature Range 243 - 423 K	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 4006 ~ 4014
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c01322	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 Ota Chikashi, Matsumoto Akifumi, Hidaka Tsubasa, Sugihara Keita, Teramoto Takahiro, Nagasawa Yutaka	4. 巻 125
2. 論文標題 Ultrafast Dynamics of a Solvatochromic Dye, Phenol Blue: Tautomerization and Coherent Wavepacket Oscillations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 10832 ~ 10842
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jp cb.1c07501	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 Gong Chen, Teramoto Takahiro, Tonouchi Masayoshi	4. 巻 42
2. 論文標題 Observation of the Terahertz Pulse Shaping Due to Intensity-Induced Additional Phase in Two-Color Filaments	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves	6. 最初と最後の頁 647 ~ 655
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10762-021-00797-4	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 Minemoto S, Teramoto T, Majima T, Mizuno T, Mun J H, Park S H, Kwon S, Yagishita A, Toffoli D	4. 巻 54
2. 論文標題 Photoelectron angular distribution studies for two spin-orbit-split components of Xe 3d subshell: a critical comparison between theory and experiment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics	6. 最初と最後の頁 105003 ~ 105003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6455/abf7ce	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 -

〔学会発表〕 計6件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 寺本高啓、永井哲郎、藤本和土、大山浩
2. 発表標題 イオン液体界面近傍における CO <sub>2</sub> 分子の初期溶解過程の研究
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 峰本 紳一郎, 寺本, 高啓, 間嶋, 拓也, 水野, 智也 Mun Je Hoi, Park Sang, Han Kwon Soonnam, 柳下 明, Decleva Piero Sterner Mauro, 水流 翔太
2. 発表標題 軟X線自由電子レーザーを用いたX線光電子回折による ヨードベンゼンの局所構造解析
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺本高啓, 徳永英司, 小林孝嘉
2. 発表標題 可視超短パルスレーザーを用いた過渡光電流分光法の開発
3. 学会等名 第17回AMO討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 MINEMOTO, Shinichirou, TERAMOTO, Takahiro, MAJIMA, Takuya, MIZUNO, Tomoya, MUN, Je Hoi, PARK, Sang Han, KWON, Soonnam, YAGISHITA, Akira, TOFFOLI, Daniel
2. 発表標題 Photoelectron angular distribution of two spin-orbit-split components of Xe 3d subshells
3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamic (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 TERAMOTO, Takahiro, MINEMOTO, Shinichirou, MAJIMA, Takuya, MIZUNO, Tomoya, MUN, Je Hoi, PARK, Sang Han, KWON, Soonnam, YAGISHITA, Akira, DECLEVA, Piero, STERNER, Mauro, TSURU, Shota
2. 発表標題 Probing local structure of iodobenzene molecules with photoelectron diffraction using to a soft X-ray free-electron laser
3. 学会等名 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamic (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chen Gong, Takahiro Teramoto, Masayoshi Tonouchi
2. 発表標題 Self-induced nonlinearity modulates the THz waveform generated by the two-color laser filament
3. 学会等名 2021年度第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------