

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390061

研究課題名(和文) 近接場過渡吸収イメージング分光装置の開発と次世代有機太陽電池への応用

研究課題名(英文) Development of near-field transient absorption imaging spectrometer and its application to next-generation organic solar cells

研究代表者

松崎 弘幸 (MATSUZAKI, HIROYUKI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・分析計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：80422400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：近接場光学顕微鏡技術を始めとする光学顕微分光技術とフェムト秒過渡吸収分光技術を組み合わせて、高い空間分解能を有する過渡吸収イメージング分光装置の開発を進め、測定ソフトウェアを含む個々の要素技術の開発とシステムの構築が完了し、実材料やデバイスへの適用段階に至った。また、特に信号検出感度の観点で、既存装置の10倍以上の高感度化を達成し、世界最高レベルの微弱な光誘起吸収度変化(以下)の計測に成功した。この高感度性を活用して、従来装置では困難であった微弱光照射下での有機薄膜太陽電池のフェムト秒過渡吸収計測に成功し、電荷生成過程の詳細を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：By combining the optical microscopy including near-field optical microscopy and femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy, I have performed the development of the transient absorption absorption imaging spectrometer with high spatial resolution, and I am now in the phase of its application to real materials and devices. In particular, I have achieved the development of the high-sensitive system which can detect very weak transient absorption signal ( $< 5 \times 10^{-5}$ ). By utilizing such high sensitivity, I have succeeded in performing the femtosecond time-resolved transient absorption measurements of the organic thin-film solar cell under very low excitation density. Based on the result, I have clarified the details of charge generation processes in the organic thin-film solar cell.

研究分野：光物性物理学

キーワード：フェムト秒過渡吸収分光 有機薄膜太陽電池 バルクヘテロ接合 顕微分光

## 1. 研究開始当初の背景

近年の精密微細加工技術の急速な進展に伴って、量子ドットに代表される半導体ナノ構造や金属ナノ微粒子などのナノスケールの構造を有する光学材料が数多く開発され、ナノスケールでの材料の光学的性質・機能性の詳細を明らかにし、実用化に向けて性能向上につなげたいという要求が高まっている。このような材料のナノスケール領域の光学的性質を直接検出する手法の代表例が、近接場光学顕微鏡技術である。同手法は、光波長の数分の一程度の空間分解能を有し、これまでに様々な材料のナノスケールの光学応答の研究に利用されてきた。しかしながら、同手法で得られる情報は、時間的に平均化されたものであり、ナノスケールでの材料の光学的性質・機能性を深く理解し、制御へと繋げるためには、その空間情報だけでなく、時間情報も同時に評価し、より多くの知見を得ることが極めて重要である。そのような観点から、最近、国内外において、光の回折限界を超える空間分解能を持つ近接場光学顕微鏡技術と、高い時間分解能(10-100 フェムト秒)を有するフェムト秒時間分解分光技術を融合させる試みがなされ、ナノスケールの微小領域での電荷や励起子等の素励起の振る舞いを実時間で直接観測することが可能になってきている。この計測手法では、一般に、一つの先鋭化光ファイバー探針に励起光(ポンプ光)と検出光(プローブ光)の両方を導入させ、探針先端においてポンププローブ分光測定を行う方法が採られてきた。この場合、原理的に励起光と検出光の空間位置が同一となるために、光励起状態の励起位置依存性を評価することは可能である。しかしながら、一方で材料の機能性を理解する上で、より重要な、光生成した電荷や励起子等の時空間ダイナミクス、すなわち光照射した微小領域から、それらの素励起が時間を追って、空間的にどのように散逸・伝播していくのかといった動的空間情報を捉える事は困難であった。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記の問題点を解決するために、励起と検出の空間と時間を共に分離した測定が可能な近接場(顕微)過渡吸収イメージング分光装置の開発を行う。さらに、実際に開発した分光システムを、有機ナノ構造体の一つであるバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池材料に適用する。同太陽電池は、p型とn型の有機材料がナノスケールで絡み合った構造を有するが、その複雑さから、空間構造と電池性能の相関が不明確であるのが現状である。これら太陽電池内における、光生成した電荷や励起子の挙動を時間・空間の両面でアプローチし実証的に把握することで、性能向上を阻む要因を解明することが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

上で述べた研究目的を達成する為に、以下の点に焦点を絞り、研究を進めることとした。

### (1) 励起・検出の時間・空間を制御した顕微過渡吸収イメージング分光装置の開発

励起光と検出光を空間的に分離する方法として、本研究では両者を対向配置とし、共焦点集光光学系を採用する。両者の空間位置を高精度・高安定に独立に制御することで、数百 nm オーダーの空間分解能を有する顕微イメージング分光装置の開発を目指す。また、有機薄膜太陽電池における励起子生成から電荷収集までの過程を統一的に捉えるために、励起光はフェムト秒パルス光(パルス幅: ~100 fs)、検出光はフェムト秒パルス光もしくはレーザーダイオード連続光とし、時間領域で検出方式を適宜切り替える事で、~100 フェムト秒からミリ秒の広い時間領域で、一貫して測定可能な分光装置の構築を目指す。

### (2) バルクヘテロ接合型有機太陽電池における素過程の時空間ダイナミクスの解明

バルクヘテロ接合型有機太陽電池材料として、PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM 混合薄膜をターゲットとし、開発した顕微過渡吸収イメージング分光装置を用いて、過渡吸収信号の時間・空間分解イメージを測定する。これと薄膜のナノ構造等を総合的に比較検討することで、有機薄膜太陽電池における光電変換機構の詳細を明らかにすることを目標とする。

## 4. 研究成果

### (1) 励起・検出の時間・空間を制御した顕微過渡吸収イメージング分光装置の開発

高感度・高空間分解能・広時間領域で追跡可能な過渡吸収イメージング分光装置の開発を目指して、これまで要素技術の構築・システム開発を行ってきた。図1上に、開発した分光装置の概略図を示す。再生増幅チタンサファイアレーザー(Coherent, RegA9000, 波長: 800 nm, パルス幅: 150 fs, 出力: ~800 mW, パルス繰返周波数(可変): 10~100 kHz)からの出力光を光源としている。出力光をビームスプリッターで2つに分割し、それぞれを2台のOPA(光パラメトリック増幅器, Coherent, 励起光: OPA9400(480~700 nm), 検出光: OPA9800(1200~2400 nm), 検出光は外部のBBO結晶との組み合わせで、600~1200nmの発生も可)に入力して波長変換し、励起光と検出光を得ている。3 ns以下の時間領域では、励起光を可変光学遅延ステージに導入し、その光路長を変えることで、検出光との間の時間差を制御している。光検出には、図のように2つのフォトダイオード(Detector1, 2)を使用し、強度揺らぎの低減化を図っている。一方、通常の光学遅延方式で

は困難な時間領域(3 ns ~ 100  $\mu$ s)では、検出光源として、市販のレーザーダイオード(連続光)、光検出には高速フォトダイオード(Detector1)と高速オシロスコープ(Tektronix, 3052B, 500 MHz)を用いた。検出光側の対物レンズを piezo 可動ステージ(PI, P-562.3CD)に組み込み、検出光の集光位置制御を行っている。また、CCD カメラを導入し、試料観察も可能にしている。これら個々の要素技術の開発の他、測定ソフトウェア(図 1 下)の開発も完了しており、今後実材料、デバイスに適用していく予定である。

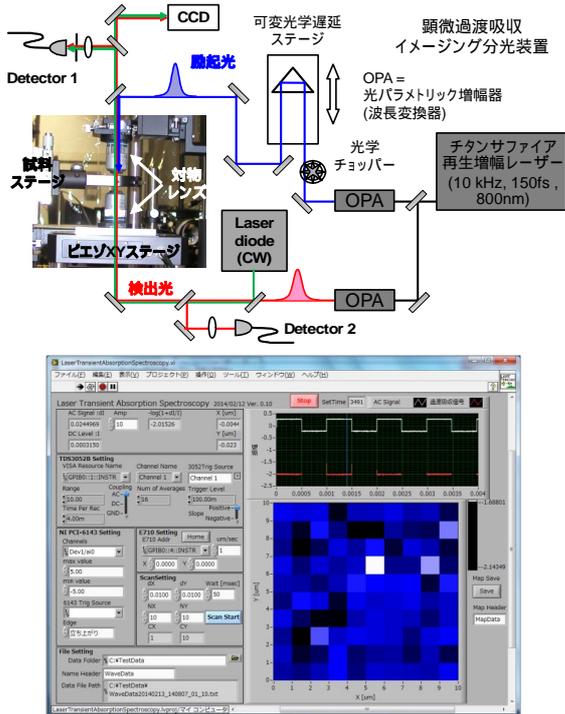


図 1. 顕微過渡吸収イメージング分光装置の概略図(上)と開発測定ソフトウェア(下)

## (2) バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池における光電変換過程の解析

p 型(共役高分子 etc)と n 型(フラーレン誘導体 etc)の有機材料からなるバルクヘテロ接合型有機太陽電池では、p 型材料として、従来の P3HT から近赤外光域で光吸収可能な D-A 型コポリマー[電子供与性(D)部位と電子受容性(A)部位が交互に結合した高分子]へと材料開発の重点が移り、10%を超える高い光電変換効率が報告されている。また共役高分子とフラーレン誘導体の相分離構造は、共役高分子の結晶性に加えて、溶媒・アニール・添加剤等の試料作製条件の違いによって大きく変化し、変換効率が異なることが知られている。ここでは、上記装置の開発に向けて向上させた、信号検出感度の高感度性を活用して、シンガポール国立物質材料工学研究所(IMRE)物質材料解析グループと連携して、有機薄膜太陽電池材料の光電変換過程の解析を行った。具体的には、同グループから提供を受けた、D-A 型コポリマー PDPP-TNT(図 2

挿入図)と PC<sub>71</sub>BM のバルクヘテロ接合型有機太陽電池をターゲットとして研究を行った。ジケトピロロピロール(Diketopyrrolopyrrole: DPP)骨格を有する D-A 型コポリマーは、低バンドギャップ(~1.5 eV)に由来する広帯域の光吸収性から、p 型材料として注目されている。試料である PDPP-TNT 薄膜と PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM 混合膜(重量比 1:2)は、材料を溶媒に溶解させ、スピコート法によりガラス基板上に作製した。PDPP-TNT 薄膜では溶媒にクロロホルム(CF)、PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM 混合膜ではクロロホルムまたはクロロホルム/オルソジクロロメタン混合溶媒(Mix)(体積比 4:1)を用いた。

図 2 に、PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM 混合膜(溶媒: クロロホルム)の吸収スペクトルを示す。740 nm の吸収ピークは、DPP 部位からナフタレン部位への電荷移動遷移によるものである。フェムト秒過渡吸収分光では、ポンプ光を 650 nm、プローブ光を 740 nm とし、基底状態の吸収減少であるブリーチ信号を観測した。また相補的な情報を得るために、ストリークカメラを用いたピコ秒時間分解発光分光により、発光の減衰挙動を評価した。

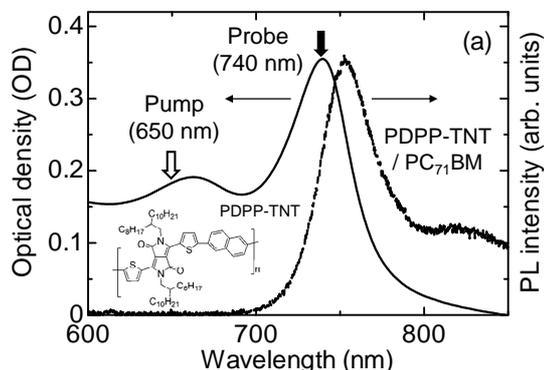


図 2. PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM 混合膜の吸収スペクトルと PDPP-TNT 薄膜の発光スペクトル

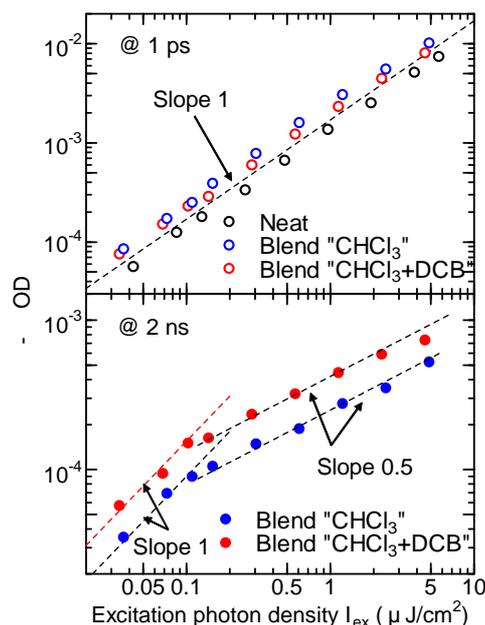


図 3. PDPP-TNT 薄膜と PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM 混合膜の過渡吸収信号の励起光密度依存性

図3は、PDPP-TNT 薄と PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM 混合膜(CF, Mix)について、励起直後(1ps)と 2ns における過渡吸収信号( $\Delta OD$ )強度を、試料に吸収された励起光密度( $I_{ex}$ )に対してプロットしたものである。各試料において、励起直後の信号強度は、ほぼ  $I_{ex}$  に対して線形である。これは、時間分解能( $\sim 200$ fs)以下の時間スケールでの励起状態の緩和が生じていないことを意味している。一方で、強励起下では、混合膜において、2ns での信号強度は  $I_{ex}^{0.5}$  に比例しており、高密度励起による励起状態間の2次反応によって減衰が生じていることを示している。2次反応の効果を排除して、励起状態のダイナミクスを議論するために、弱励起下での( $\sim 0.1 \mu J/cm^2$ )での  $\Delta OD$  の時間変化を図4に示した。

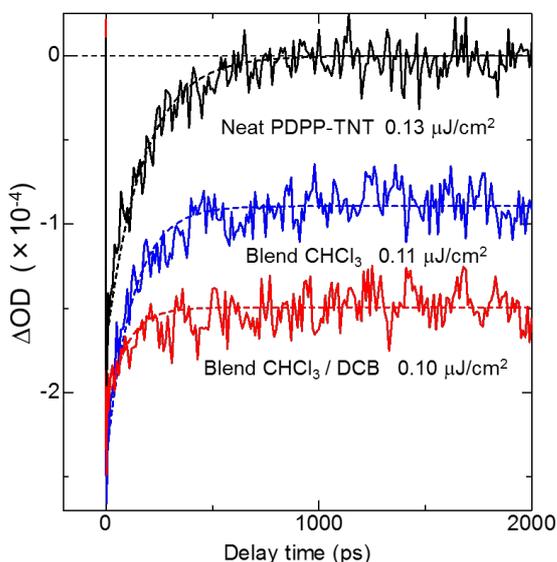


図4. PDPP-TNT 薄膜と PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM 混合膜(CF, Mix)の弱励起下( $\sim 0.1 \mu J/cm^2$ )での過渡吸収信号の時間プロファイル

PDPP-TNT 薄膜では、 $\Delta OD$  の減衰は、単一の指数減衰関数(破線、時定数 175ps)で良く再現され、時間分解発光測定による発光寿命( $\sim 180$ ps)の値にほぼ等しい。すなわち PDPP-TNT 薄膜単体では、電荷分離や項間交差による(長寿命の)三重項励起子は生じず、一重項励起子の生成と緩和過程のみが観測されていると考えられる。一方、混合膜では、同様な高速な減衰成分に加えて長寿命の信号成分( $\gg 2$ ns)が観測されている。混合膜では効率な電荷分離が起こっていることを考慮すると、長寿命の信号成分は、電荷分離によって生じたキャリアに由来するものと考えるのが妥当である。長寿命成分を定量的に見積もるために、減衰プロファイルを単一の指数減衰関数と定数の和で解析した結果が図の破線である。装置の高感度性を活用して、 $\Delta OD$  にして  $10^{-5}$  オーダーの信号を検出できていることがわかる。混合膜では、減衰時定数  $\tau_d$  と定数  $C$  は、CF 膜:  $\tau_d = 124$  ps,  $C = 0.9 \times 10^{-4}$ , Mix 膜:  $\tau_d = 92$  ps,  $C = 1.5 \times 10^{-4}$  と見積もられた。定数  $C$  の値は、Mix 膜の方で大きく、また  $\tau_d$

の値は Mix 膜の方が小さく、両者は良く相関している。この結果は、一重項励起子の大部分が、混合膜では D-A 界面において電荷分離をしていることを示している。解析結果をもとに、励起直後における信号強度全体に占めるキャリアによる成分の割合、すなわち電荷分離効率を見積もると、Mix 膜でおおよそ 0.7、CF 膜で 0.37 となる。これは、混合膜における消光の割合(Mix 膜:  $\sim 0.7$ , CF 膜:  $\sim 0.3$ )と良く一致する。また、デバイスで求められた IPCE (@ 650nm)の値(Mix 膜:  $\sim 0.6$ , CF 膜:  $\sim 0.2$ )とも矛盾しない結果である。さらに、この結果は膜のモーフロジーの結果とも矛盾しない。AFM や SEM 測定の結果から、CF 膜では、PC<sub>71</sub>BM が PDPP-TNT を介して敷石状(ドメイン直径 $\sim$ 数 100nm)に分離した構造を有しているのに対して、Mix 膜では、PDPP-TNT がナノファイバー(直径 $\sim 10$ -15nm, 長さ  $< 300$  nm)を形成し、PC<sub>71</sub>BM マトリックス中として分布している様子が確認されている。これらの結果は、Mix 膜では CF 膜と比較して PC<sub>71</sub>BM と PDPP-TN がより接合面積を大きくするように混合することで、励起子はその寿命以内に D-A 界面に到達し、より高効率に電荷分離できていることを明確に示している。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 18 件)

H. Matsuzaki, M. Ohkura, Y. Ishige, Y. Nogami, H. Okamoto, "Photoinduced switching to metallic states in the two-dimensional organic Mott insulator dimethylphenazine-tetrafluoro tetracyanoquinodimethane with anisotropic molecular stacks", *Physical Review B* **91**, 245140:1-10 (2015). (査読有), DOI:10.1103/PhysRevB.91.245140

H. Matsuzaki, H. Nishioka, H. Uemura, A. Sawa, S. Sota, T. Tohyama, H. Okamoto, "Ultrafast charge and lattice dynamics in one-dimensional Mott insulator of CuO-chain compound Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> investigated by femtosecond absorption spectroscopy", *Physical Review B* **91**, 081114:1-5 (2015). (査読有), DOI:10.1103/PhysRevB.91.081114

R. B. Singh, H. Matsuzaki, Y. Suzuki, K. Seki, T. Minegishi, T. Hisatomi, K. Domen, A. Furube, "Trapped State Sensitive Kinetics in LaTiO<sub>2</sub>N Solid Photocatalyst with and without Cocatalyst Loading", *Journal of the American Chemical Society* **136**, 17324-17331 (2014). (査読有), DOI:10.1021/ja5102823

H. Matsuzaki, M. Iwata, T. Miyamoto, T. Terashige, K. Iwano, S. Takaishi, M. Takamura, S. Kumagai, M. Yamashita, R. Takahashi, Y. Wakabayashi, H. Okamoto, "Excitation-photon-energy selectivity of photoconversions in

halogen-bridged Pd-chain compounds: Mott insulator to metal or charge-density-wave state”, Physical review letters **113**, 096403:1-5 (2014). (査読有), DOI:10.1103/PhysRevLett.113.096403

H. Matsuzaki, T. N. Murakami, N. Masaki, A. Furube, M. Kimura, S. Mori, “Dye aggregation effect on interfacial electron-transfer dynamics in zinc phthalocyanine-sensitized solar cells”, The Journal of Physical Chemistry C **118**,17205-17212 (2014). (査読有), DOI: 10.1021/jp500798c

H. Matsuzaki, Y. Matsui, R. Uchida, H. Yada, T. Terashige, B. S. Li, A. Sawa, M. Kawasaki, Y. Tokura, H. Okamoto, “Photocarrier dynamics in anatase TiO<sub>2</sub> investigated by pump-probe absorption spectroscopy”, Journal of Applied Physics **115**, 053514:1-8 (2014). (査読有), DOI: 10.1063/1.4864219

H. Matsuzaki, A. Furube, R. Katoh, S. P. Singh, P. Sonar, E. L. Williams, C. Vijila, G. S. Subramanian, S. Gorelik, J. Hobley, “Excited-state dynamics in diketopyrrolopyrrole-based copolymer for organic photovoltaics investigated by transient optical spectroscopy”, Japanese Journal of Applied Physics **53**, 01AB11:1-5 (2014). (査読有), DOI:10.7567/JJAP.53.01AB11

C. Vijila, S. P. Singh, E. L. Williams, S. P. Sonar, A. Pivrikas, B. Philippa, R. White, E. N. Kumar, S. G. Sandhya, S. Gorelik, J. Hobley, A. Furube, H. Matsuzaki, R. Katoh, “Relation between charge carrier mobility and lifetime in organic photovoltaics”, Journal of Applied Physics **114**, 184503:1-6 (2013). (査読有), DOI: 10.1063/1.4829456

J. Tsutsumi, H. Matsuzaki, N. Kanai, T. Yamada, T. Hasegawa, “Charge Separation and Recombination of Charge-Transfer Excitons in Donor-Acceptor Polymer Solar Cells”, The Journal of Physical Chemistry C **117**, 16769-16773 (2013). (査読有), DOI:10.1021/jp404094e

E. L. Williams, S. Gorelik, I. Y. Phang, M. Bosman, C. Vijila, G. S. Subramanian, P. Sonar, J. Hobley, S. P. Singh, H. Matsuzaki, A. Furube, R. Katoh, “Nanoscale phase domain structure and associated device performance of organic solar cells based on a diketopyrrolopyrrole polymer”, RSC Advances **3**, 20113-20124 (2013). (査読有), DOI: 10.1039/C3RA42636J

〔学会発表〕(計 67 件)

松崎弘幸, 大倉真明, 石毛 悠, 野上由夫, 岡本 博, 「Photoinduced switching to metallic states in a two-dimensional organic charge-transfer complex di methylphenazine-tetrafluorotetracyanoquinodimethane with anisotropic molecular stacks」, Pacifichem 2015, 2015 年 12 月 17 日, ホノルル

松崎弘幸, 古部昭広、加藤隆二, S. P. Singh, P. Sonar, E. L. Williams, C. Vijila, G. S. Subramanian, S. Gorelik, J. Hobley, 「Photoexcited-State Dynamics in Organic Solar Cells Utilizing Diketopyrrolopyrrole-Based Copolymer Investigated By Transient Optical Spectroscopy」, The 227th ECS Meeting, 2015 年 5 月 26 日, シカゴ

松崎弘幸, 村上拓郎、正木成彦, 古部昭広、木村 睦, 森 正悟, 「Dye Aggregation Effect on Interfacial Electron-Transfer Dynamics in Zinc Phthalocyanine-Sensitized Solar Cells」, IPS-20, 2014 年 7 月 29 日, ベルリン

松崎弘幸、堤 潤也, 長谷川達生, 「電荷移動錯体 DBTTF-TCNQ 結晶のフェムト秒ポンブプロブ分光」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 2013 年 9 月 26 日, 徳島大学常三島キャンパス

松崎弘幸, 寺重 翼, 宮本辰也, 岡本 博, 熊谷翔平, 高石慎也, 山下正廣, 岩野 薫, 高橋 亮, 若林裕助, 「一次元臭素架橋 Pd 錯体における励起光波長による選択的光相制御: モット絶縁体 - 金属転移とモット絶縁体 - 電荷密度波相転移」, 日本物理学会第 70 回年次大会, 2015 年 3 月 21 日, 早稲田大学早稲田キャンパス

松崎弘幸, 西岡大毅, 上村紘崇, 澤 彰仁, 曾田繁利, 遠山貴巳, 岡本 博, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 「一次元銅酸化物 Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> における超高速電荷・格子ダイナミクス」, 2015 年 9 月 19 日, 関西大学千里山キャンパス

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 多層膜の評価方法

発明者: 松崎弘幸, 東 遥介, 高橋永次, 藤原 豊

権利者: 国立研究開発法人産業技術総合研究所, 株式会社住化分析センター

種類: 特許

番号: 特願 2015-231084

出願年月日: 2015 年 11 月 26 日

国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松崎 弘幸 (HIROYUKI MATSUZAKI)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・分析計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号: 80422400