時間分解光第二次高調波発生法を用いた C_{60}/CuPc 界面における励起子およびキャリアダイナミクス評価

Study on exciton and carrier dynamics at C_{60}/CuPc interface by using time-resolved optical second harmonic generation technique

東工大・工　°松尾 魁士，田口 大，間中 孝彰
Tokyo Tech, °Kaito Matsuo, Dai Taguchi, Takaaki Manaka
E-mail: manaka@ome.pe.titech.ac.jp

はじめに　有機薄膜太陽電池ではドナー・アクセプタ(DA)界面にて励起子分離がなされるため，界面近傍における励起子およびキャリアダイナミクスの評価がデバイス特性向上に不可欠といえる．これまで我々は，DA 界面で発生する電界の過渡変化に関して時間分解光第二次高調波発生(TR-SHG)法が有効であることを示してきた．本発表では，銅(Ⅱ)フタロシアニン(CuPc)とフラーレン(C_{60})の積層構造素子に対してピコ秒からナノ秒の時間スケールで TR-SHG 測定を行うことにより，励起子・キャリアの振る舞いと DA 層の膜厚・励起光強度の関係について評価を行ったので報告する．さらに，パルス光吸収後の励起子およびキャリアダイナミクスについて，励起子拡散とキャリアの拡散・ドリフトを考慮した一次元シミュレーションを行い，励起子の拡散定数や励起子寿命，および電子移動度等の物性値と SHG 挙動の相関について調べた．

実験　Fig. 1 に TR-SHG 測定の概略図を示す．CuPc(ドナー，D)の吸収ピークに対応する波長 640 nm のポンプ光を照射し，その後に可動ステージを用いた光遅延器によって適当な時間差をつけてプローブ光を入射する．プローブ光波長は C_{60}(アクセプタ，A)由来の電界誘起 SHG 信号が支配的となる 800 nm に設定した．この光遅延器を用いることで，ピコ秒からナノ秒領域にわたる TR-SHG 測定が可能となる．ポンプ光とプローブ光は真空チャンバーに導入されており，DA 層製膜後に真空を保ったまま測定が可能になるよう構築してある．実験ではドナー層およびアクセプタ層の膜厚を変化させたサンプルについて，ポンプ光強度依存性を含めて測定を行った．

結果・考察　Fig. 2 に SiO_2/C_{60}(10 nm)/CuPc(5 nm)における TR-SHG 測定の結果を示す．ポンプ光照射により SH 強度が大きく減少しており，励起子生成が確認できる．その後，SHG は時間とともに増大するが，これはキャリア生成による界面近傍の電界発生を示している．また，ポンプ光強度に従って励起子・キャリア数が増加する様子も確認できた．Fig. 3 はポンプ光照射時における SH 強度の飽和値の平方根を取ったものであり，各層のバルクと DA 界面における非線形分極項の和に相当する．二次および三次の非線形分極項を考慮したフィッティング結果から，膜厚が厚くなると，発生した励起子の一部は，キャリア生成に寄与しなくなることがわかった．

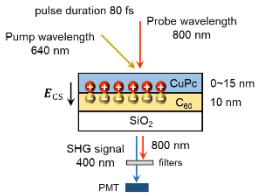

Fig. 1: Experimental arrangement of the TR-SHG measurement. All measurements are conducted in vacuum (< 10^{-3}Pa).

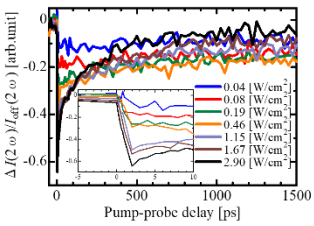

Fig. 2: TR-SHG spectra obtained from a 5 nm CuPc/10 nm C_{60} bilayer sample as the different pump light intensity.

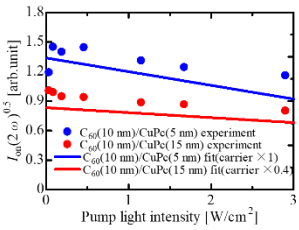

Fig. 3: The square root of SH intensity averaged from the pump-probe delay 1.2 ns to 1.5 ns.

© 2019年 応用物理学会