

# 時間分解電界誘起光第二次高調波発生法を用いた銅フタロシアニン/MoO<sub>3</sub>界面における励起子およびキャリアダイナミクスの評価

Study on exciton and carrier dynamics at CuPc/MoO<sub>3</sub> interface

by using time-resolved optical second harmonic generation technique

東京工業大学, °(M2)下澤 敬仁, 田口 大, 間中 孝彰

Tokyo Institute of Technology, °Keito Shimosawa, Dai Taguchi, Takaaki Manaka

E-mail: manaka.t.aa@m.titech.ac.jp

## 1. はじめに

有機材料の光電変換は、ドナー/アクセプタ型とショットキー型に分類できる。ドナー/アクセプタ型では2つの材料のバルク中で発生した励起子が拡散によって界面へと輸送され、界面でキャリアに分離することで、電流となる。バルクヘテロ太陽電池に代表される多くの有機太陽電池は、このドナー/アクセプタ型構造を有している。一方、ショットキー型では、材料界面近傍に存在する高電界によって励起子がキャリアへと分離する。そのためショットキー型は励起子の拡散時間を必要とせず、高速化が期待できる。光電変換機構の理解には材料内部の過渡的な電界評価が有効であるが、従来の電気的な測定では応答速度が遅く、困難であった。そこで本研究では、電界誘起光第二次高調波発生(EFISHG)を用いた光学的手法(TR-SHG法)により、psオーダーの時間分解能で電界の過渡的变化を測定することで、銅フタロシアニン(CuPc)/MoO<sub>3</sub>界面におけるショットキー型の光電変換の励起子およびキャリア挙動について検討した。

## 2. 実験

レーザー光のように光の電界  $E$  が大きくなると電気分極  $P$  は  $E$  に比例しなくなり、非線形光学効果が現れてくる。このような場合の応答は非線形感受率  $\chi^{(n)}$  ( $n=1,2,3,\dots$ )を用いて下記のように表される。

$$P = P_0 + \epsilon_0(\chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)}:EE + \chi^{(3)}:EEE + \dots)$$

ここで、 $P_0$  は自発分極である。材料に周波数  $\omega$  を持つ光を入射した際に入射光の2倍の周波数をもつ光が発生する現象をSHGと呼ぶ。これは通常、右辺の第二項に由来する現象であるが、電界を印加することで電子雲が移動し対称性が崩れ、右辺の第三項の3次の非線形光学効果からもSHGが発生する。この効果は

$$P(2\omega) = \epsilon_0(\chi^{(3)}:E(0)E(\omega)E(\omega))$$

と書くことができ、これをEFISHGと呼ぶ。本研究で用いているCuPcは反転対称性を持つが、電気四重極子由来のSHGが観測される場合があり[1]、これを考慮すると、非線形光学効果は以下のように書ける。

$$P(2\omega) = -\epsilon_0\nabla \cdot (\chi^{(2)}:E(\omega)E(\omega)) + \epsilon_0\chi^{(3)}:E(0)E(\omega)E(\omega)$$

TR-SHG測定に用いた試料は、洗浄した合成石英基板上にCuPcもしくはCuPc/MoO<sub>3</sub>を真空蒸着により製膜した。MoO<sub>3</sub>は蒸着後、空気中で300℃60分の熱アニールを施している。

## 3. 結果と考察

TR-SHG測定を行う前に、MoO<sub>3</sub>上に蒸着したCuPcの表面電位を測定し、CuPc/MoO<sub>3</sub>界面近傍に $5.5 \times 10^5$  V/cmの電界が形成されていることを確認した。

図1にCuPc単層サンプルおよびCuPc/MoO<sub>3</sub>積層サンプルに対してTR-SHG測定を行った結果を示す。 $t=0$ でポンプ光を照射し、その後のSHGの過渡変化をSHG変調量  $I_{on}^{SH} - I_{off}^{SH} (= \Delta I^{SH})/I_{off}^{SH}$  としてプロットしている。ここで、 $I_{on}^{SH}$ はポンプ光照射時のSHG強度で、 $I_{off}^{SH}$ はポンプ光を照射していないときのSHG強度である。

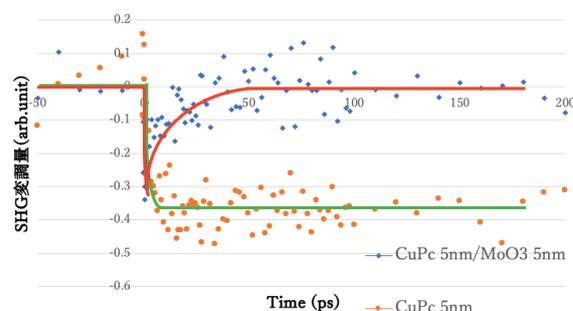


Fig.1 TR-SHG results for CuPc and CuPc/MoO<sub>3</sub>

CuPc単層サンプルではポンプ光照射によるSHGの減少がみられた。これはCuPc層内の分子がポンプ光を吸収して励起状態に遷移することで、SHGの発生源となる基底状態の電子数が減少するためである。一般的に励起子寿命は10 ns程度[2]であるので測定時間内では励起子寿命は影響せず、図に示すようにSHG強度は減少したままである。積層サンプルでも、単層サンプルと同様にポンプ光照射直後にSHGが急激に減少する。しかし、その後40ps程度までSHGの増加を確認できる。ポンプ光照射直後の減少は、単層と同様に基底状態にある分子の減少に由来するが、積層の場合は、 $\chi^{(2)}$ だけでなく $\chi^{(3)}$ も減少する。積層サンプルでは単層サンプルと異なり、光照射によってキャリアが発生し、これが光照射前の初期電界を変化させる。TR-SHGで観測されるSHGの増加は、このキャリアによって発生する電界によるものと考えられる。

## 文献

- [1]. T. Yamada, H. Hoshi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and A. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys., 34,3,L399-302, 1995
- [2]. C. Li, L. Zhang, M. Yang, H. Wang, and Y. Wang, Phys. Rev. A 49, 2,1149-1157, 1994