

共役高分子/フラーレンブレンド系の電荷対再結合

Geminate Charge Recombination in Conjugated Polymer/Fullerene Blend Films

○山本 航平¹・川村 大地¹・辨天 宏明¹・大北 英生^{1,2}・伊藤 紳三郎¹(1. 京大院工, 2. JST さきがけ)○Kohei Yamamoto¹, Daichi Kawamura¹, Hiroaki Benten¹, Hideo Ohkita^{1,2}, Shinzaburo Ito¹

(1. Kyoto Univ., 2. JST PRESTO)

E-mail: yamamoto@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

[緒言] 共役高分子とフラーレン界面での電荷移動状態(charge transfer (CT) state)からの電荷対再結合は、高分子薄膜太陽電池において光電流生成の効率に関わる重要な素過程である。しかし現在、CT 状態からの再結合速度を支配する構造的、エネルギー的要因は十分に明らかにはなっていない。そこで本研究では、これらの要因を解明するため、HOMO 準位の異なるドナー性共役高分子とフラーレンとのブレンド薄膜を作製し、電荷対再結合速度(k_{rec})と CT エネルギー準位(E_{CT})との相関を調べた。

[実験] 図 1 に示す共役高分子(RRa-P3HT, MDMO-PPV, PCPDTBT, PTQ1, PFC)とフラーレン誘導体(PCBM)とのブレンド溶液を調製し、石英基板上にスピッキキャストすることで薄膜を作製した。得られたブレンド薄膜に対して室温と 77 K にて発光スペクトル測定、蛍光寿命測定、フェムト秒過渡吸収測定を行った。

[結果と考察] E_{CT} と k_{rec} の評価

RRa-P3HT ニート膜および RRa-P3HT/PCBM = 50:50 wt%ブレンド膜の発光スペクトルを図 2 に示す。ブレンド膜においては、600 nm 付近にピークを有する P3HT の蛍光がほぼ消光されており、このことから RRa-P3HT と PCBM との間で電荷移動が効率良く起こっていることがわかる。一方で、1000 nm 付近に新たな発光ピークが観測された。この発光を電荷移動により生成した界面 CT 状態からの再結合発光(CT 発光)と帰属し、発光のピーク波長から E_{CT} を求めた。次に活性化エネルギーを持つ CT 状態からの電荷解離が無視できる 77 K にて、この CT 発光の寿命(τ_{CT})を測定し、寿命の逆数(τ_{CT}^{-1})から k_{rec} を得た。同様の測定を、各共役高分子/PCBM ブレンド膜に対して行い、 E_{CT} および k_{rec} を求めた。

 k_{rec} の E_{CT} 依存性

k_{rec} を E_{CT} に対してプロットした結果を図 3 に示す。これより、 k_{rec} は E_{CT} の増加に対して指数関数的に減少しており、このことから、共役高分子/PCBM ブレンド系においては CT の再結合速度が、式(1)に表すような、エネルギーギャップ則にしたがうことが示された。

$$k_{\text{rec}} = \alpha \exp(-\beta E_{\text{CT}}) \quad (1)$$

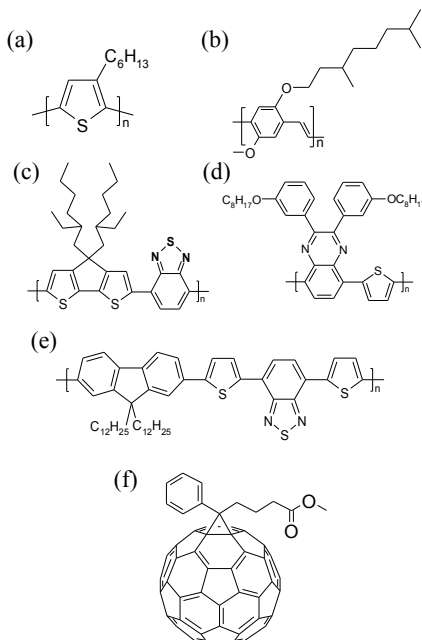


Figure 1. Chemical structures: a) RRa-P3HT, b) MDMO-PPV, c) PCPDTBT, d) PTQ1, e) PFC and f) PCBM

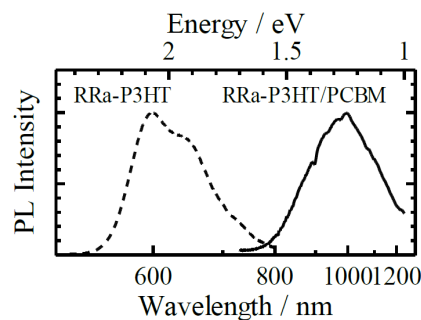


Figure 2. Emission spectra of RRa-P3HT neat (broken line) and RRa-P3HT/PCBM = 50/50 wt% blend (solid line) films.

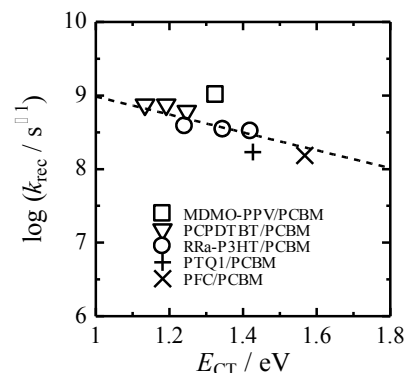


Figure 3. Relationship between k_{rec} and E_{CT}