高分子太陽電池における電荷生成・再結合のエネルギーギャップ依存性
Energy Gap Dependence of Charge Geneartion and Recombination in Polymer Solar Cells

1 京大院工　2 JST さきがけ ○齋藤宗祐[1]，　和泉谷勇太[1]，　大北英生[1,2]，　辨天宏明[1]，　伊藤紳三郎[1]
Kyoto Univ.[1], JST PRESTO[2] ○Sosuke Saito[1], Yuta Izumiya, Hideo Ohkita[1,2], Hiroaki Benten[1], Shinzaburo Ito[1]
E-mail: saito@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

［緒言］ 高分子太陽電池の電荷生成には、図 1 に示すような、励起子から電荷へ直接解離する機構と、界面 CT 状態を形成後に自由電荷へ解離する機構が考えられている。本研究では、電子アクセプター材料に 4 種類のフラーレン誘導体を用いてアクセプターの LUMO が異なるブレンド膜を作製し、ドナー・アクセプターの LUMO エネルギー差 ΔE_{LUMO}、界面 CT 状態のエネルギー準位 E_{CT} を系統的に変化させ、過渡吸収分光法によって、励起子から直接生成する電荷解離する効率 η_{CD}^{EX} と、界面 CT 状態の再結合速度 k_{rec} を評価した。

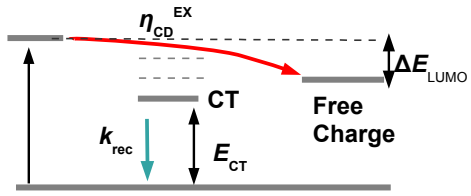

Fig. 1. Energy diagram of charge generation and recombination in polymer solar cells.

［実験］ ドナー材料に PCPDTBT、アクセプター材料に C_{60}, PCBM, bis-PCBM, ICBA を用いた。ドナー:アクセプターの重量比が 1 : 1 のクロロベンゼン溶液を調製し、基板上にスピンコートを行い 4 種類のブレンド膜を作製した。これらのサンプルに対して波長 700 nm の励起光(5 μJ cm^{-2})を用いて過渡吸収測定を 77 K および 293 K にて行った。

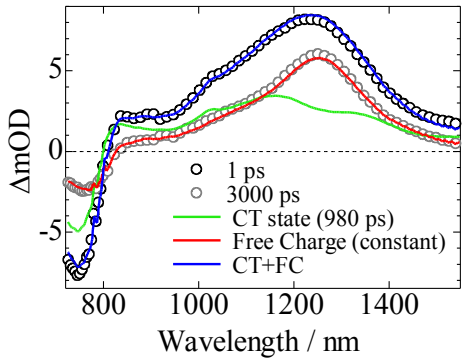

Fig. 2. Transient absorption spectra (circles) and two spectra (lines) extracted from the global analysis of PCPDTBT/PCBM blend films at 77 K excited at 700 nm.

［結果と考察］ 図 2 に 77 K における PCPDTBT/PCBM ブレンド膜の過渡吸収スペクトルを示す。1250 nm 付近に観測される吸収は PCPDTBT の正孔ポーラロン(PCPDTBT^{+})に帰属されるが、励起直後と長時間領域ではスペクトル形状が変化した。グローバル解析によりスペクトル分割を行った結果、980 ps の時定数で減衰する成分と、減衰しない定数成分が存在することが分かった。減衰しない成分は長時間領域のスペクトルに一致することから、励起子から直接解離した自由電荷に帰属した。減衰成分は基底状態退色の回復時定数に一致することから界面 CT 状態に帰属した。振動緩和に競合して励起子から直接解離する成分は温度依存しないと仮定し、η_{CD}^{EX} は 77 K における定数成分の分率から評価した。図 3 に示すように、η_{CD}^{EX} は ΔE_{LUMO} によらずほぼ一定値を示すことから、励起子から直接電荷解離する機構は、速度論よりも界面でのモルフォロジー的要因に支配されると考えられる。一方、界面 CT 成分の減衰速度 k_{rec} を E_{CT} に対してプロットすると、図 4 に示すように、低分子系の Compact Ion Pair と同様に $k_{rec} = \alpha \exp(-\beta E_{CT})$ で記述されるエネルギーギャップ則[1]にしたがうことが分かった。

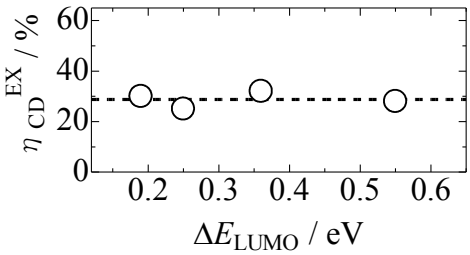

Fig. 3. Relationship between η_{CD}^{EX} and ΔE_{LUMO} in PCPDTBT/fullerene blend films.

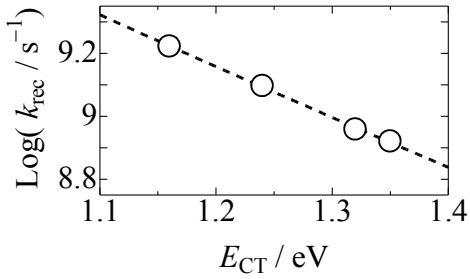

Fig. 4. Relationship between logk_{rec} and E_{CT} in PCPDTBT/fullerene blend films.

[1] 又賀昇, レーザー研究, **22**, 817 (1994).

© 2015年 応用物理学会