

高分子太陽電池における界面 CT 励起子の解離機構

Charge Dissociation from Interfacial CT Excitons in Polymer Solar Cells

京大院工¹,[○]奥山 拓夢¹, 玉井 康成¹, 大北 英生¹, 辨天 宏明¹, 伊藤 紳三郎¹Kyoto Univ.¹,[○]Takumu Okuyama¹, Yasunari Tamai¹, Hideo Ohkita¹, Hiroaki Bente¹, Shinzaburo Ito¹

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

[緒言] 高分子太陽電池では電子ドナー/アクセプター界面において、光励起により生じた励起子は、緩和した界面電荷移動 (CT) 状態を経て、あるいは余剰エネルギーを保持した非緩和状態から自由電荷へ解離すると考えられている。これまでの研究では、ポリマー吸収帯を励起することで励起子からの電荷解離過程を観測しており、界面 CT 状態が電荷解離にどのように関与しているか十分に理解されていない。本研究では、ドナーに regiorandom poly(3-hexylthiophene) (RRa-P3HT, 図 1a)、アクセプターに [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM, 図 1b) を用いたドロップキャスト膜に対して、CT 吸収帯を直接励起することで、CT 励起子の余剰エネルギーと電荷解離効率(η_{CD})の関係を評価した。

[実験] クロロベンゼンに RRa-P3HT と PCBM を重量比 1:1 で溶解した。得られた溶液をガラス基板上にドロップキャストすることで厚さ数 μm のブレンド膜を作製した。得られた厚膜に対してポリマー吸収帯 (3.1 eV) から CT 吸収帯 (1.41 eV) まで励起波長を変えて過渡吸収測定を行った。

[結果と考察] RRa-P3HT/PCBM ブレンド膜を励起波長 400 nm (3.1 eV) で励起することで得た過渡吸収スペクトルを図 2 に示す。励起直後に見られる 1100 nm 付近の吸収帯は一重項励起子に帰属されている。一重項励起子の減衰後には 800 nm と 2000 nm に吸収帯を持つ CT 励起子のみが観測された。今回、他の過渡種と吸収帯が重ならない 2000 nm の波長を用いて CT 励起子のダイナミクスを評価した。減衰成分はいずれの励起波長でも時定数約 1 ns 程度で励起光強度依存を示さなかったため、CT 状態からの対再結合により失活することがわかった。ナノ秒領域でも減衰せず残っている成分は CT 状態から電荷解離することで生じた自由電荷と考えられる。図 3 に CT 準位 (1.58 eV) と励起エネルギーの差に対して電荷解離効率をプロットしたものを示す。自由電荷への解離効率は、RRa-P3HT または PCBM 吸収帯励起では 2 割程度で一定であるものの、CT 吸収帯励起では励起エネルギーの低下とともに減少することがわかった。これは、緩和 CT 状態に近づくにつれ電荷解離効率が大幅に低下することを示す。以上の結果より、この系では緩和 CT 状態からの自由電荷解離は起こらず、余剰エネルギーを持った非緩和状態からのみ自由電荷が生成することがわかった。

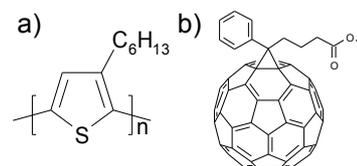


Figure 1. Chemical structures of a) RRa-P3HT and b) PCBM.

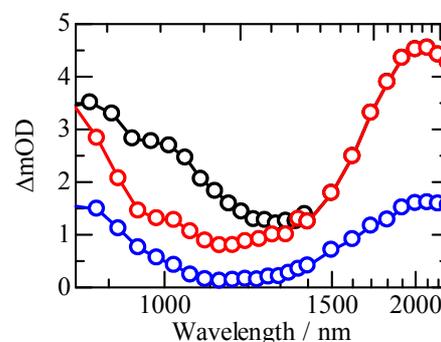


Figure 2. Transient absorption spectra of a RRa-P3HT/PCBM film measured at 0 (black), 1 (red) and 5000 ps (blue) after the photoexcitation.

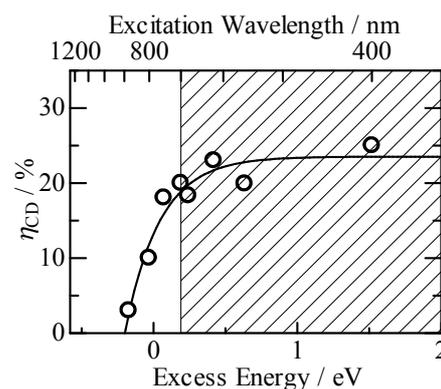


Figure 3. Free charge dissociation efficiency of the RRa-P3HT/PCBM film plotted against the energy difference between the excitation photon energy (upper) and the CT state. The hatching area indicates the RRa-P3HT or PCBM absorption region.