

結晶性共役高分子薄膜における一重項励起子異方性拡散

Anisotropic singlet exciton diffusion in crystalline conjugated polymer films

京大院工 °玉井康成, 村田恭大, 山口賢人, 大北英生

Kyoto Univ., °Yasunari Tamai, Yasuhiro Murata, Kento Yamaguchi, Hideo Ohkita

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

[緒言] 有機薄膜太陽電池において光子が電荷キャリアに変換されるためには、光励起により生成した一重項励起子が電子ドナー/アクセプター界面まで拡散する必要があるため、励起子の拡散ダイナミクスは重要な基礎物性の一つである。我々はこれまでの研究により結晶性共役高分子 P3HT(図 1a) 薄膜では励起子は結晶相内を一次元的に拡散することを明らかにした¹。本研究では同じくチオフェンを主骨格とするが、H-会合体性の P3HT とは異なり J-会合体的性質を示す PNOz4T(図 1b) 薄膜に対して、励起子拡散ダイナミクスの結晶形態に対する依存性について検討した。

[実験] P3HT および PNOz4T のクロロベンゼン溶液を石英基板上にスピンキャストし薄膜試料を作製した。これらの薄膜に対して結晶相吸収端を選択的に励起して過渡吸収測定を行うことで種々の温度における励起子密度の減衰ダイナミクスを観測した。励起子の二分子消滅反応速度係数 $\gamma(t)$ の時間依存性から拡散の次元性を評価した¹。

[結果と考察] $\gamma(t)$ の時間依存性は拡散の次元性によって異なることが知られている¹。図 2 に例として室温下での PNOz4T の $\gamma(t)$ の時間発展を示す。P3HT では $\gamma(t)$ は一次元拡散の特徴である $t^{-0.5}$ の依存性を示したのに対し¹、PNOz4T ではより高次元の拡散を示唆する t^α ($\alpha < 0.5$) となることがわかった。別途行った過渡吸収異方性測定において PNOz4T の励起子吸収は長時間異方性を保っていることから、PNOz4T 薄膜内に生成した励起子は結晶内を二次元的に拡散していると考えられる。

本研究で用いた共役高分子はいずれもチオフェンを主骨格とすることから、拡散定数を決定づける分子鎖内移動積分 t_{intra} の大小は主に主鎖の平面性によって決定されと考えられる。平面性が低いと t_{intra} も小さくなり、分子鎖間励起子カップリング J_{inter} に支配された H-会合体的性質を示す²。したがって H-会合体である P3HT では J_{inter} が分子鎖内励起子カップリング $J_{\text{intra}} (\propto t_{\text{intra}}^2)$ に比べ十分大きく、 π スタック方向に一次元拡散すると考えられる。一方、主鎖平面性の向上に伴い t_{intra} (J_{intra}) が大きくなり、同時に J_{inter} は小さくなるため³、薄膜は J-会合体的性質を示す⁴。その結果 J-会合体性の PNOz4T では π スタック方向と主鎖方向の拡散が競合し、二次元的に拡散していると考えられる。以上より、共役高分子結晶相内での励起子拡散ダイナミクスは、主鎖の平面性や π スタック間距離といった数 Å~数 nm の局所構造に支配されることがわかった。

[謝辞] PNOz4T をご提供頂いた広島大学大学院工学研究科の尾坂格先生に厚く御礼申し上げます。

[参考文献] [1] Y. Tamai *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 399. [2] F. C. Spano *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 074904. [3] W. Barford, *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, 134905. [4] H. Yamagata *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **2012**, 136, 184901.

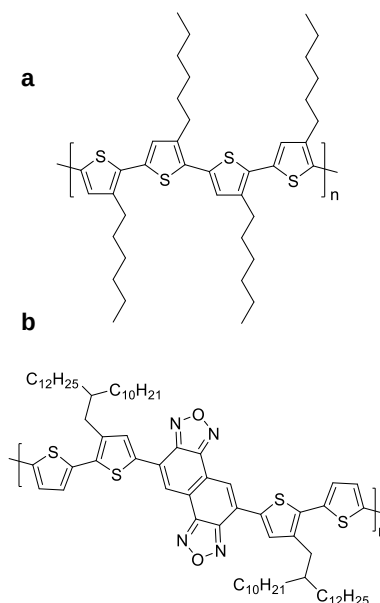


Figure 1. Chemical structures of (a) P3HT and (b) PNOz4T.

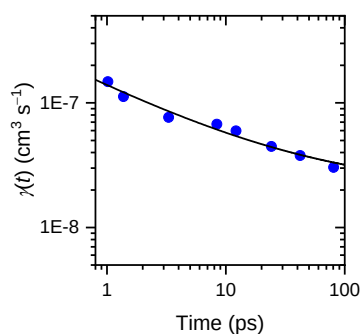


Figure 2. Time-dependence of the $\gamma(t)$ for the PNOz4T film. The solid line is just a guide to the eyes.