

共役高分子/非フラーレン分子ブレンド薄膜における界面電荷移動状態の無輻射ダイナミクス

Nonradiative Decay Dynamics of Charge Transfer State in Conjugated Polymer/Nonfullerene Blend Films

京大院工¹, JST さきがけ² ○夏田 慎一郎¹, 齊藤 俊晴¹, 玉井 康成^{1,2}, 大北 英生¹

Kyoto Univ.¹, JST PRESTO², ○Shinichiro Natsuda¹, Toshiharu Saito¹, Yasunari Tamai^{1,2}, Hideo Ohkita¹

E-mail: natsuda18s@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

【緒言】近年、非フラーレン電子アクセプター (NFA) を用いた有機薄膜太陽電池 (OSCs) で変換効率が 17% を超える系が多く報告されている。一方、シリコンに代表される無機系太陽電池には未だ効率面で遅れをとっており、OSCs の更なる高効率化のためには素子内部における電荷生成・再結合のメカニズムを理解することが必要である。中でも電荷生成・再結合の中間状態である電荷移動状態 (CT 状態) の無輻射失活を抑制することができれば、電荷生成効率の向上および電荷再結合によるエネルギー損失の抑制が見込まれるため、CT 状態の無輻射失活ダイナミクスを検討することは極めて意義深い。本研究では種々の共役高分子ドナー/NFA ブレンド薄膜内に生成した CT 状態の無輻射失活ダイナミクスについてフェムト秒過渡吸収分光法を用いて検討した。フェムト秒過渡吸収分光測定により CT 状態の無輻射失活速度定数 k_{nr} を評価したところ、 k_{nr} は CT 状態のエネルギー E_{CT} にはあまり依存せず、むしろ材料の凝集形態に大きく影響されることが明らかになった。

【実験方法】代表的なドナー高分子である 3 種の共役高分子 (P3HT, PDCBT, PTB7-Th) に NFA (ITIC, O-IDFB, O-IDTBR, IEICO-4F, IDT-2BR) を 1 種ずつ混合した各種ブレンド薄膜を石英基板上に作製し、フェムト秒過渡吸収測定を行うことで CT 状態の減衰時定数 τ を算出した。また、3 種の donor/ITIC 薄膜に対して定常吸収スペクトルを測定し、ブレンド中でのアクセプターの凝集形態について検討した。

【結果と考察】代表例として PTB7-Th/O-IDFB ブレンド膜の過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。励起直後に観測される 1500 nm 付近の吸収帯は PTB7-Th 一重項励起子に、長時間域に観測される 1150 nm 付近の吸収帯は PTB7-Th の正孔ポーラロンの吸収に帰属されている¹。スペクトル分割を行った後、正孔ポーラロンの減衰時定数 τ を求めたところ、1 ns と見積もられた。ここで τ は CT 状態の輻射失活速度定数 k_r と無輻射失活速度定数 k_{nr} の和の逆数であるが、CT 状態の k_r は k_{nr} に比べて無視できるほど小さいため²、 k_{nr} を τ の逆数として算出すると、 $9.8 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。同様にその他の系に対しても k_{nr} を求め、別途算出した共役高分子の HOMO と NFA の LUMO のエネルギー差である E_{DA} に対してプロットすると図 2 のようになった。

ここでフェルミの黄金律から、 k_{nr} は振電相互作用行列要素 β と Franck-Condon 因子 FC を用いて以下のように表される (式 1)。

$$k_{nr} \propto \beta^2 FC \sim \beta^2 \exp(-\gamma E_{DA}) \quad (1)$$

ここで弱カップリング下では FC は CT 状態のエネルギー E_{CT} の増加に対して指数関数的に減少するが、CT 対間のクーロン束縛による安定化エネルギーがほぼ一定とみなすことで E_{DA} を用いた式 1 のように表すことができる。ここで γ は分子構造に依存する定数である。しかし、図 2 から明らかなように NFA 系の k_{nr} は E_{DA} にあまり依存しておらず、同程度の E_{DA} でありながら k_{nr} は一桁以上異なる系が存在した。この結果は k_{nr} にはエネルギーギャップ以外の寄与が大きいことを示している。

次に、ITIC 系ブレンド薄膜について定常吸収スペクトルを測定した (図 3)。 k_{nr} の大きい P3HT/ITIC 系の ITIC ピークは ITIC の溶液状態に近いのに対し、 k_{nr} が小さい PDCBT/ITIC および PTB7-Th/ITIC 系では ITIC 単一膜に近いピークがみられた。また、熱アニールによって k_{nr} が大きく減少する P3HT/O-IDTBR 系についてもアクセプターの吸収スペクトルが顕著にシフトしており、熱アニール処理を施した膜では凝集性が大きく向上していることが分かった。これらのことから、donor/NFA 系の k_{nr} はエネルギーギャップに対する依存性だけでなく、材料の凝集形態に大きく依存することが考えられる。つまり、材料が結晶・凝集することで波動関数が非局在化し、その結果式 1 の振電相互作用項が小さくなっていると推察される。

[1] Y. Tamai et al., *ACS Nano*, **2017**, *11*, 12473.

[2] T. Saito et al., *Solar RRL*, in press (DOI: 10.1002/solr.202000255).

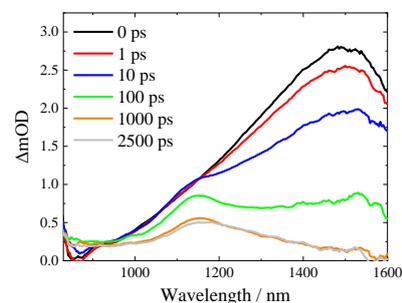


Figure 1. Transient absorption spectra of a PTB7-Th/O-IDFB blend film.

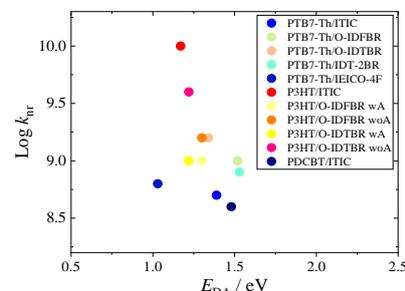


Figure 2. Nonradiative recombination rate k_{nr} plotted against E_{DA} for donor/NFA blend films.

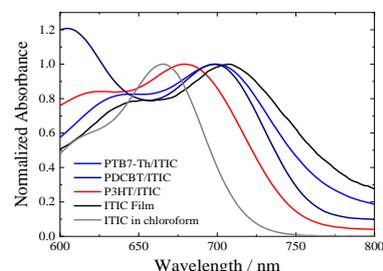


Figure 3. Absorption spectra of ITIC-based blend films. Absorption spectra of a pristine ITIC film and ITIC in a chloroform solution are also shown as references.