PM6/Y6 系有機太陽電池における電荷生成メカニズム

Charge generation mechanisms in PM6/Y6 blend organic solar cells

京大院工¹, JST さきがけ² ^O玉井 康成^{1,2}, 夏田 慎一朗¹, 齋藤 俊晴¹

城内 嶺¹, 坂本 雄治¹, 大北 英生¹

Kyoto Univ.¹, JST PRESTO², ^oYasunari Tamai^{1,2}, Shin-ichiro Natsuda¹, Toshiharu Saito¹,

Rei Shirouchi¹, Yuji Sakamoto¹, Hideo Ohkita¹

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

【緒言】電子ドナーに PM6、アクセプターに Y6 を用いた有機太陽電池は 15%以上の光電変換効率を示 すことから¹、現在最もよく研究されている材料である。この系の特長の一つは、狭バンドギャップ材料であ る Y6 の一重項励起状態と界面電荷移動(CT)状態のエネルギー差(オフセット)が 0.1 eV ほどしか無い にも関わらず、80%以上の優れた光電変換外部量子収率を示すことである。しかしながら、PM6/Y6 系が 小さなオフセットでも効率よく電荷分離可能なメカニズムについては明らかになっていない。そこで本研究 では過渡吸収分光法により PM6/Y6 系の電荷生成メカニズムについて検討した。

[実験] 石英基板上に製膜した PM6/Y6 ブレンド薄膜について、励起波長 800 nm でフェムト秒過渡吸収 測定を行なった。

[結果と考察] 励起波長 800 nm で狭バンドギャップ材料 Y6 を 選択励起した際の過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。興味深い ことに Y6 を選択励起しているにも関わらず、励起直後から<650 nm の領域に PM6 の基底状態褪色(GSB)に由来する負の信号 が観測された。この結果は PM6/Y6 系はオフセットが 0.1 eV 程 度しかないにも関わらず、界面における正孔移動はサブピコ秒 オーダーの高速で進行していることを示している。一方、PM6 の GSB はその後時間と共に増大する様子が観測されたが、これは Y6 が比較的大きな結晶ドメインを形成するため、ドメイン内部で 生成した Y6 励起子が界面まで拡散するのに時間を要することを 反映している。Y6 の蛍光消光率は>95%なので、ほぼ全ての Y6 励起子は界面まで拡散し正孔移動している。また、この結果は 同時に Y6 励起子の拡散定数が大きいことを示唆している。

一方、680 nm 付近に観測される正の信号は PM6 の過渡電場 吸収(TEA)に帰属される²。TEA の信号強度は CT 状態の電子 -正孔対間距離に依存することから、TEA 強度の時間発展を計 測することで電荷解離速度を実時間観測することができる。図 2 に示すように TEA 信号は励起後ゆっくりと増大していく様子が観 測された。PM6 の GSB 信号や 1000 nm 付近に観測される Y6 の負電荷の吸収の時間発展と比較したところ、TEA の生成時定 数の方が僅かに遅いことがわかった。この結果は正孔移動により 生成した CT 状態が自由電荷に解離するまでにタイムラグが存 在することを意味しており、十分にオフセットが存在する系でこれ



Figure 1. Transient absorption (TA) spectra of the PM6/Y6 blend film excited at 800 nm.





までに観測されている、所謂"hot"機構²とは異なるメカニズムで電荷解離が進行していることを示している。一方、850 nm 付近に見られる Y6 の GSB はピーク位置が時間と共に長波長シフトしている。TEA の 生成時定数がこのピーク変化の時定数と一致していることから、PM6/Y6 系におけるオフセットレス電荷分離は電子が Y6ドメイン内をダウンヒル緩和することで誘起されていると考えられる。

[参考文献] [1]. J. Yuan et al., Joule, 2019, 3, 1140. [2]. Y. Tamai et al., ACS Nano, 2017, 11, 12473.