

1P-046

Sub-20fs過渡吸収および顕微過渡吸収分光法による poly(3-hexylthiophene) (P3HT) - PCBM 固体薄膜系に おける電子移動反応ダイナミクスと熱アニール効果

(阪大院・基礎工¹、極限研究センター²、JST-PRESTO³) 片山 哲郎^{1,2,3}, 宮坂 博^{1,2}

Thermal annealing effects of electron transfer dynamics in P3HT - PCBM thin films system as revealed by sub - 20 fs transient absorption and transient absorption microscopy

(Osaka University¹, Center for Quantum Science and Technology under Extreme
Conditions², JST-PRESTO³) Katayama, Tetsuro^{1,2,3}; Miyasaka, Hiroshi^{1,2}

【序】 π 共役系高分子および高分子ブレンドフィルムの中には熱や溶媒アニールにより、試料の形態や局所的な結晶性が変化し、その物性が変化するものが数多く存在する。その中で有機系薄膜太陽電池の参照系である P3HT-PCBM 薄膜は、熱アニールによってその光電変換効率が向上することが報告されている。これまで、この系では電子受容体分子と電子供与体分子が数十 nm 程度のサイズで不均一に相分離したバルクヘテロ構造を持つため、局所的な励起状態や電荷分離状態の時間挙動の違いなどの直接的な情報は得られなかった。これらの問題を基礎的な観点から解明し、より有用な有機色素系太陽電池の開発を行うためには、空間、時間分解能を有する顕微過渡吸収分光手法を応用し、メカニズムを決定するとともに個々の素過程に対する支配因子を詳細に解明することが有効と考えられる。そこで本研究では、フェムト秒顕微過渡吸収分光を構築し、有機系薄膜太陽電池の参照系である P3HT-PCBM 系の熱アニール効果に対して応用した。

【実験】光源には再生増幅された Ti:Sapphire レーザー(Tsunami, Spitfire, Spectra Physics, 1kHz)を用いた。また観測光と励起光は NOPA (TOPAS - White, Light Conversion)を用いて波長変換し、観測光は光学遅延台を通した。観測光は ND フィルターで減光した後、励起光と同軸の条件で、顕微鏡(Olympus IX71)へと導いた。過渡吸収スペクトル測定では集光に凹面鏡、顕微過渡吸収測定では反射型対物レンズ(x76, Edmund Optics)を用い、群速度分散の影響を小さくした。検出器(Thorlab DET10A)の前にロングパスフィルターを設置し励起光を遮断した。光学遅延台や顕微鏡ステージの制御およびデータ収集には Labview(National Instruments)上の自作プログラムを使用した。

試料の poly(3-hexylthiophene) (P3HT, $M_n=25000-35000$, $M_w/M_n < 2$, 99.995%) および (6,6)-phenyl-C61-butiric acid methyl ester(PCBM, 99.5%)は Sigma-Aldrich,から購入した。

P3HT、PCBM を 1:1 の比率(9mg/ml, 9mg/ml)でクロロベンゼンに溶かし、スピコート(3000rpm の速度で 120 秒間回転)でガラス基板上に薄膜を作成した。熱アニールは窒素雰囲気化で 140°C、30 分間の条件で行った。

【結果と考察】構築した過渡吸収顕微鏡を用い、励起光 590 nm によって P3HT-PCBM (1:1) 薄膜中の P3HT の吸収帯を選択励起し、観測光 990 nm で時間変化を測定した。各観測位置における遅延時間 1 ns の過渡吸光度と、1kHz 遅れたパルス(遅延時間 + 1 ms)の過渡吸光度を取得し、過渡吸光度イメージング像を取得した。P3HT - PCBM 薄膜の電荷分離反応は 8 ps 程度、および P3HT の励起状態寿命は 330 ps 程度[1]である。また、990 nm の観測波長では、P3HT のポーラロン、および PCBM のアニオンの吸収が重なって観測される。すなわち遅延時間 1 ns では生成した電荷分離状態の吸収に対応する。その後、生成した電荷は電荷シフト反応とともに二分子再結合反応で減衰していく。二分子反応による電荷の再結合反応はナノ秒からマイクロ秒にわたり進行するため、遅延時間 1 ms では電荷の再結合反応が比較的遅く進行している微小空間領域のみが観測される。Fig.1 に遅延時間 1 ms における過渡吸光度を遅延時間 1 ns の過渡吸光度で規格化し、初期電荷生成量で規格化した電荷再結合反応量の少ない微小領域、すなわち電荷捕捉サイトに起因した信号のイメージング画像を示す。Fig.1(a)に示すように、空間的に電荷の減衰量が多い領域と、電荷の減衰量が少ない領域では約 5 倍以上の信号強度の差が見られた。Fig.1(b)に熱アニールを加えた系の電荷捕捉サイトイメージング画像を示す。熱アニールを加えていない系 Fig.1(a)に比べ、電荷の減衰量の多い領域と電荷の減衰量の少ない領域の比率がより大きくなっていることが分かる。このことは、現在の所明らかでない点も多いが、熱アニールにより結晶性や形態が変化し電荷易動度が高くなったサイトが増大し、電荷捕捉サイトとの区別がより明確になったことを示唆していると考えられる。発表では Sub-20fs 可視過渡吸収スペクトル測定によるコヒーレントな分子振動の観測と熱アニールに伴った局所的な構造変化による影響についても議論を行う。

[1] J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 6154

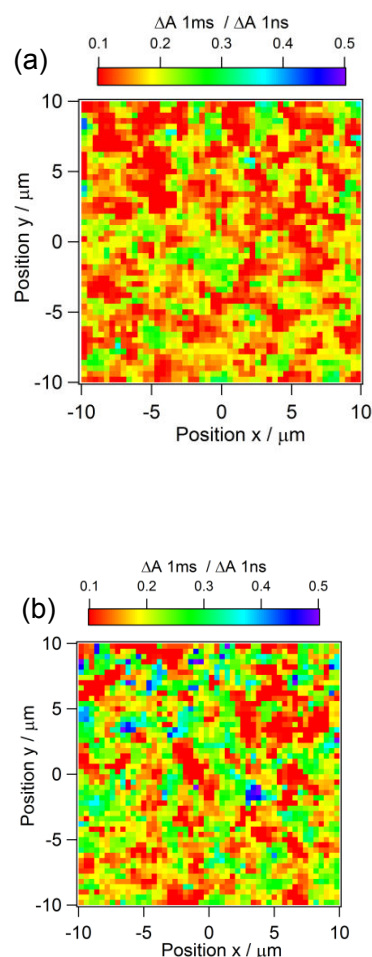


Fig.1 Charge trapped signal imaging in P3HT – PCBM film (a) without thermal annealing and (b) with thermal annealing at 140° (Exc. 590nm, Mon. 990nm).