

3B-10

## 広視野顕微過渡吸収測定手法によるP3HT-PCBM不均一 固体系の励起子拡散および電子移動反応の直接観測

(JST-PRESTO<sup>1</sup>, 阪大院・基礎工<sup>2</sup>) 片山 哲郎<sup>1,2</sup>, 神野 央<sup>1,2</sup>, 宮坂 博<sup>1,2</sup>

### Visualization of the inhomogeneous exciton diffusion and electron transfer reaction for P3HT - PCBM solid film by means of wide field transient absorption microscopy measurement

(JST-PRESTO<sup>1</sup>, Osaka University<sup>2</sup>) Katayama, Tetsuro<sup>1,2</sup>; Jinno Akira<sup>2</sup>,  
Miyasaka, Hiroshi<sup>2</sup>

【序】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有機系太陽電池に対しては、近年、実用化の一つの壁といわれた 10 %を超える光電変換効率も報告されており、光エネルギー利用の観点からも大きな期待を集めている。しかし、これらのバルクヘテロ構造を持つ系は本質的に不均一性が存在しており、これらの系の機能発現機構の詳細を解明し、より有用な有機色素系太陽電池の開発に対する合理的設計指針の獲得のためには、空間、時間分解能を有する顕微過渡吸収分光手法によるダイナミクスの解明が有効と考えられる。そこで本研究では、数十 $\mu\text{m}$ 程度の励起スポットに対して空間的に広視野で過渡吸光度を観測する顕微測光装置を構築し、有機系薄膜太陽電池の参照系である Poly(3-hexylthiophene) (P3HT) - [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) 系に対して応用した。

【実験】光源には再生増幅された Ti:Sapphire レーザー(Solstice, Spectra Physics, 3.5 W, 1 kHz)を用いた。また励起光は OPA (OPA - 800, Spectra Physics)を用いて 590 nm へ波長変換した。観測光は基本波 800 nm を減光した後、励起光と同軸の条件で、顕微鏡(Olympus IX71)へと導いき、5 倍対物レンズで集光した後、100 倍対物レンズで並行化し、CCD カメラ(Pike-32B, Allied Vision Technologies)で光強度を測定した。検出器の前には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, Mn=25000-35000, Mw/Mn < 2, 99.995 %) および (6,6)-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM, 99.5 %)は Sigma-Aldrich,から購入した。P3HT、PCBM を 1:1 の比率(9 mg/ml, 9 mg/ml)でクロロベンゼンに溶かしガラス基板の上にキャスト法で作成した。

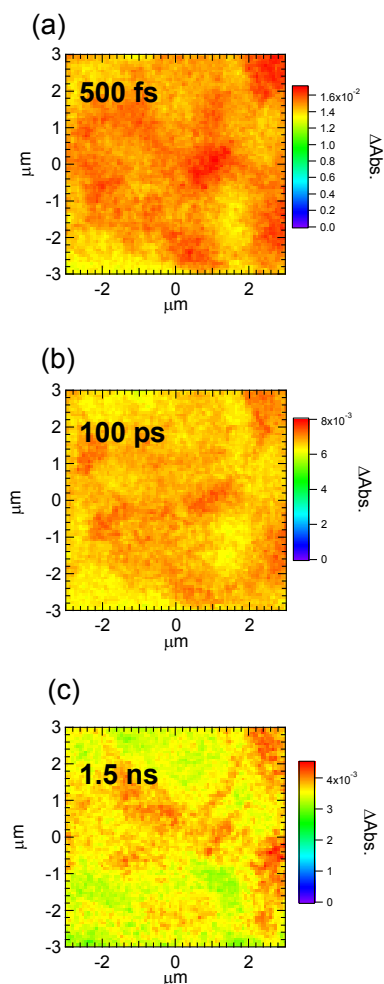
【結果と考察】構築した過渡吸収顕微鏡を用い、励起光 590 nm によって P3HT-PCBM (1:1) 薄膜中の P3HT の吸収帯を選択励起し、観測光 800 nm で過渡吸光度の時間変化を測定した。

測定例として、キャスト法で作成した試料の励起後(a)500 fs、(b)100 ps、(c)1.5 ns の各観測時間における広視野過渡吸収イメージングの測定結果を図 1 に示す。

遅延時間 500 fs では励起一重項状態の吸収に起因される画像が得られた。空間的に一割程度の差異のある過渡吸光度の画像が得られたが、透過像においても同じ空間分布を持った透過光強度の差異があり、図 1(a)の過渡吸光度の空間的な差異は、試料の密度の違いによる基底状態の吸光度の差に起因すると考えられる。次に、励起後 100 ps の結果を図 1(b)に示す。励起後 100 ps における 800 nm の観測波長領域では、電荷分離反応後の P3HT ポーラロンに対応する吸収も生じていると考えられる[1]。100 ps においては、500 fs の画像に比べると空間的な過渡吸光度の差異が 1 – 5 %程度とわずかであるが小さくなった。これは、比較的短い時間内に励起子が拡散し、励起子-励起子消滅が生じることにより、励起子密度の高い空間範囲の励起子が励起子密度の低い領域よりも迅速に減衰したことによると考えられる。

一方、励起後 1.5 ns では、励起後 500 fs および励起後 100 ps の信号と比較すると、空間分布が比較的異なる過渡吸光度画像となった。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。そのため、励起後 1.5 ns では P3HT のポーラロンの吸収のみが信号として観測されていると考えられる。また、100 ps から 1.5 ns における信号強度の空間分布の変化は、電荷再結合によるものと考えられる。すなわち、100 ps と 1.5 ns における画像の違いは、P3HT ポーラロン濃度の電荷再結合による減少量が空間的に異なることを示している。これらの実験結果は、広視野の顕微過渡吸収測定手法を用いることで、空間的に不均一な励起子拡散過程、および電荷再結合過程を可視化可能であることを示している。

発表ではこの開発した広視野顕微過渡吸収測定装置を用いた P3HT-PCBM 系の励起光強度依存性から、電荷分離反応、電荷再結合反応の空間不均一性について詳細に議論する。



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

Fig.1 Wide field transient absorption imaging in P3HT – PCBM film (Exc. 590 nm, Mon. 800 nm).