

低バンドギャップ高分子 PTB7 およびその混合物薄膜の 時間分解近赤外吸収および誘導ラマン分光計測

(学習院大・理*, 早大院・先進理工**)

○高屋智久*, 藤松賢詩*, 榎田一平**, 古川行夫**, 岩田耕一*

Time-resolved near-IR absorption and stimulated Raman measurements of low-bandgap polymer PTB7 in pristine and blend films

(Gakushuin Univ.*, Waseda Univ.**)

○Tomohisa Takaya*, Satoshi Fujimatsu*, Ippei Enokida**,
Yukio Furukawa**, Koichi Iwata*

【序】導電性高分子を光励起したとき、どのような機構で、いかに効率よく荷電励起状態が生成するかを明らかにすることは、導電性高分子の電子・分子構造の理解および高効率な有機薄膜太陽電池の開発の両面において重要である。近年、分子内に電子供与的部位と電子求引的部位を交互に持つ低バンドギャップ高分子を用いた有機薄膜太陽電池が、高い光電変換効率を示すとして注目を集めている。しかし、低バンドギャップ高分子に光生成する荷電励起状態の構造情報はきわめて不足している。本研究では、

低バンドギャップ高分子のひとつである PTB7 (図 1) と、PTB7 とフェニル-C₇₁-酪酸メチルエステル (PC₇₁BM) の混合物薄膜を試料とし、時間分解近赤外吸収および共鳴誘導ラマンスペクトルを測定して荷電励起状態の構造について検討した。

【実験】フェムト秒チタンサファイアレーザーの再生増幅出力 (波長 800 nm, パルス幅 100 fs) を 3 つに分け、それぞれポンプ光 (波長 700 nm), 狭帯域なラマンポンプ光 (波長 1190 nm, 線幅 3 cm⁻¹), 広帯域なプローブ光 (波長 900~1550 nm) に変換した。時間分解吸収測定[1]では、ポンプ光を試料に照射した後、遅延時間をおいてプローブ光を試料に照射し、試料を透過したプローブ光の強度を InGaAs 検出器 (512 素子) で測定した。時間分解誘導ラマン測定[1,2]では、ポンプ光による光励起から遅延時間をおき、ラマンポンプおよびプローブ光を同時に試料に照射した。

試料の PTB7 薄膜および PTB7:PC₇₁BM 混合物薄膜 (質量比 1:1.5) をスピンコート法により作製した。波長 700 nm における吸光度がおよそ 1 となるようにそれぞれ膜厚を調節した。

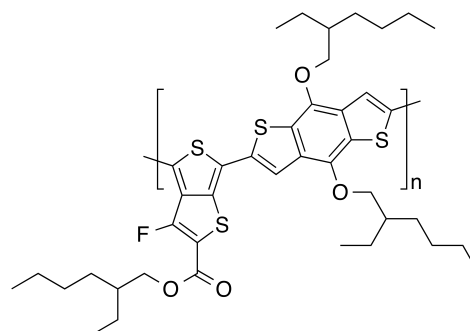


図 1 PTB7 の構造式. 左の縮合環はチエノチオフェン, 右の縮合環はベンゾジチオフェンである.

【結果と考察】 まず、PTB7 薄膜の定常近赤外誘導ラマンスペクトルを測定した。結果を図 2 に示す。波数 1488 cm^{-1} に鋭く強いバンドが観測された。このバンドはベンゾジチオフェン部位の環 C=C 伸縮振動に帰属される[3]。波数約 1580 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 670 cm^{-1} に強度の小さいバンドが観測されたが、その帰属に関しては不明である。

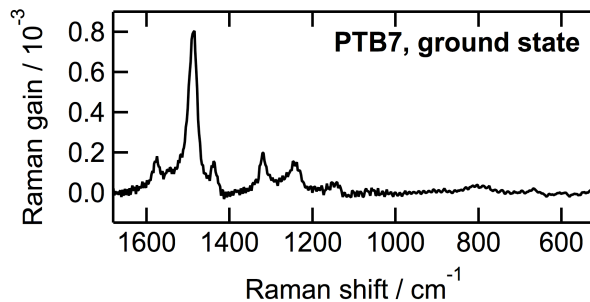


図 2 PTB7 薄膜の近赤外誘導ラマンスペクトル。

PTB7 薄膜および PTB7:PC₇₁BM 混合物薄膜の時間分解誘導ラマンスペクトルを測定したところ、ともにベンゾジチオフェン環の伸縮振動バンドが基底状態に比べて低波数に観測された。結果を図 3 に示す。ベンゾジチオフェン環の伸縮振動バンドの位置は PTB7 薄膜で 1477 cm^{-1} 、PTB7:PC₇₁BM 薄膜で 1470 cm^{-1} と見積もられた。また、PTB7:PC₇₁BM 薄膜では波数約 1320 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} , 660 cm^{-1} にバンドが観測されたが、PTB7 薄膜では波数 1400 cm^{-1} 以下にバンドは観測されなかった。以上の違いは、PTB7 薄膜で PTB7 の一重項励起子状態、PTB7:PC₇₁BM で PTB7 の正ポーラロン状態が主に生成することを示唆している。正ポーラロン状態において、ベンゾジチオフェン環の伸縮振動バンドの位置が基底状態や一重項励起子状態に比べ低波数シフトしたことから、正電荷は主にベンゾジチオフェン環に分布すると考えられる。

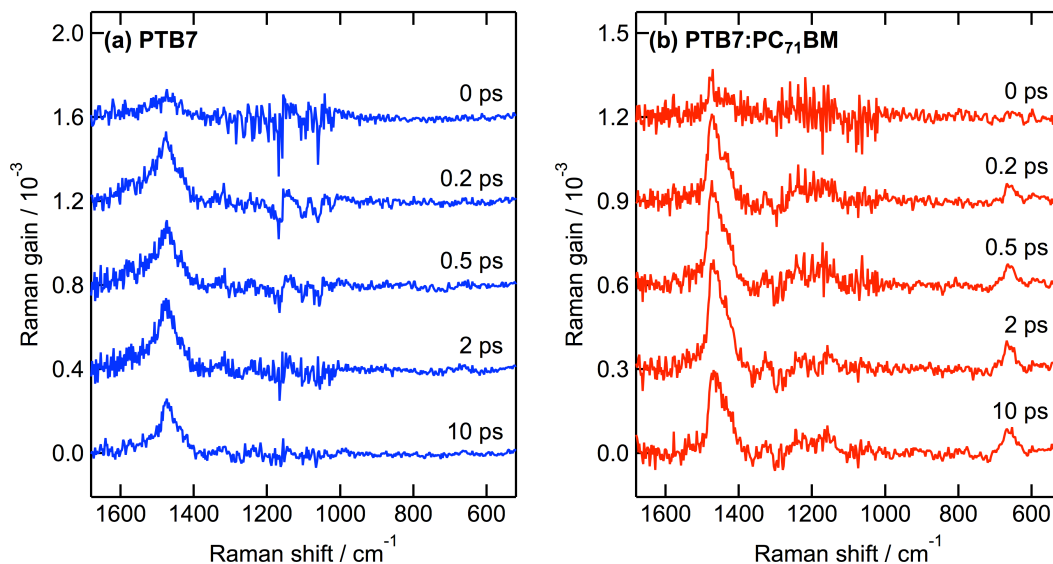


図 3 (a) PTB7 薄膜および (b) PTB7:PC₇₁BM 混合物薄膜のフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマンスペクトル。基底状態のスペクトルの寄与は差し引いてある。

【参考文献】

- [1] T. Takaya and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* **118**, 4071 (2014).
- [2] T. Takaya and K. Iwata, *Analyst* **141**, 4283 (2016).
- [3] J. Razzell-Hollis, J. Wade, W. C. Tsoi, Y. Soon, J. Durrant, and J.-S. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2**, 20189 (2014).