

令和元年6月25日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14527

研究課題名(和文)平面ヘテロ接合場における電荷ダイナミクス

研究課題名(英文)Charge dynamics in planar heterojunctions

研究代表者

玉井 康成(Tamai, Yasunari)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：30794268

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：過渡吸収分光法により電子ドナー/アクセプター界面における電荷生成・再結合ダイナミクスを調べたところ、電荷分離は主に非緩和電荷移動状態から進行していることが分かった。また、電荷分離の競合過程である無輻射的対再結合の速度を調べたところ、ドナーおよびアクセプターの結晶性・凝集性が低下すると、無輻射失活速度が一桁以上速くなることが分かった。さらに、自由電荷の二分子再結合機構についても検討したところ、膜の結晶性が向上するほど二分子再結合が抑制されることが分かった。以上のことから、電荷ダイナミクスは界面近傍の結晶性に強く依存することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの研究により材料の結晶性が電子ドナー/アクセプター界面における電荷生成・再結合ダイナミクスに影響を及ぼしていると考えられてきたが、その詳細は十分に理解されているとは言い難かった。本研究により多様な分子形態あるいは集合構造によりヘテロ界面での電荷ダイナミクスがどのように変化するのかを明らかにすることができれば、これまで経験則に頼っていた材料設計に対し、科学的基盤に基づいた明確な設計指針を提示することができる。

研究成果の概要(英文)：Charge separation and recombination dynamics at donor/acceptor interface is studied by transient absorption spectroscopy. Charge transfer states (CTS) generated at the interface undergoes either long range spatial charge separation or geminate recombination to the ground state. Charge separation undergoes before thermalization through band-like delocalized valence/conduction bands within sub-ps. Geminate recombination undergoes on ps to ns time scale depending on crystallinity near the interface. At lower crystallinity interface, geminate recombination undergoes 57 ps, while it takes 1.7 ns at higher crystallinity interface. This large difference would be attributable to delocalization of charge wave function near the interface. Crystallinity is also important for re-separation of CTS. Bimolecular charge recombination is more suppressed in higher crystalline film, suggesting that potential energy cascade near the interface would enhance re-separation of the CTS.

研究分野：高分子光物理

キーワード：有機薄膜太陽電池 過渡吸収分光法 電荷分離 電荷再結合

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池(OPV)は、電子ドナー性の共役高分子とフラーレン誘導体などの電子アクセプターからなる膜厚 100 nm 程度の薄膜を、仕事関数の異なる電極で挟んだ構成となっている。OPV の動作原理は、まず共役高分子が太陽光を吸収することで共役高分子ドメイン中に励起子と呼ばれる電子-正孔対が生じる。励起子は有機物の低い誘電率のためクーロン引力により強く束縛されており、自由電荷キャリアとなることはできない。この点が現在主流のシリコン製太陽電池との最も大きな相違点である。一方、励起子は準粒子として膜内を拡散することができ、電子アクセプターとの相分離界面において電荷移動することでアクセプターの LUMO に電子が移動し、共役高分子の HOMO には正孔が残る。しかし、この状態においても電子と正孔は依然クーロン引力により束縛されているため、これらを電流として取り出すためには電子-正孔対を空間的に解離させる必要がある。こうして解離できた自由電荷のみが電極まで拡散し、光電流として回収される。

私はこれまでに、ドナー共役高分子の結晶性が高くなるほど電子-正孔対が解離しやすくなることを過渡吸収分光法により明らかにしてきた。また海外の研究グループも理論・実験両面から材料の結晶性や界面構造が重要な因子であることを指摘している。しかしながら、界面構造が電荷ダイナミクスにどのように影響するかは未だ十分に理解されていなかった。

2. 研究の目的

1 で述べたように、これまでの研究により OPV の電荷ダイナミクスは界面近傍の構造に支配されていると考えられているが、その詳細は未だ完全には理解されていないのが現状である。本研究では、界面構造の異なる種々のドナー/アクセプターヘテロ薄膜について過渡吸収測定を行うことで、電荷ダイナミクスを支配する構造因子を明らかにする。

3. 研究の方法

高感度過渡吸収装置の開発

微弱な過渡吸収信号を検出できるようにするため、従来よりも高感度な過渡吸収分光装置の開発を行う。一般に過渡吸収測定の感度を向上させるためには強く、安定した白色プローブ光が要求される。通常白色プローブ光は、フェムト秒レーザーをサファイア等の非線形結晶に集光し自己位相変調により白色光に変換する。しかし、こうして生成される白色光は微弱なため、高い検出感度は得られない。そこで、本研究では非共軸光パラメトリック増幅(non-collinear optical parametric amplifier, NOPA)を用いて白色プローブ光を増強し、過渡吸収装置の検出感度向上を行なった。

電荷ダイナミクスの測定

界面構造の異なるヘテロ膜に対し過渡吸収測定を行った。

電荷生成過程については、励起子が電荷移動して生じる界面電荷移動状態の無輻射失活過程に着目し、界面構造と無輻射失活速度との相関について検討した。

電荷再結合過程については、自由電荷が界面で対電荷と衝突することで再度形成する界面電荷移動状態の再解離ダイナミクスについて検討した。

4. 研究成果

高感度過渡吸収装置の開発

自作した装置の概略図を図 1a に示す。チタンサファイアレーザから出射された波長 800 nm の基本波をビームスプリッタで 2 方向に分割した。一方は β -Barium Borate (BBO) 結晶を用いて第二高調波を発生させ、波長 400 nm の光に変換する。この光を増幅光源として用いる。また他方はサファイア結晶に集光し、自己位相変調により白色光に変換する。サファイア結晶により生成した白色光は微弱なため、これをそのままプローブ光源に用いると高い検出感度は得られない。そこで白色光と増幅光を BBO 結晶に集光し、光パラメトリック増幅することで白色光を増強する。図 1b に増強された白色光を示す。

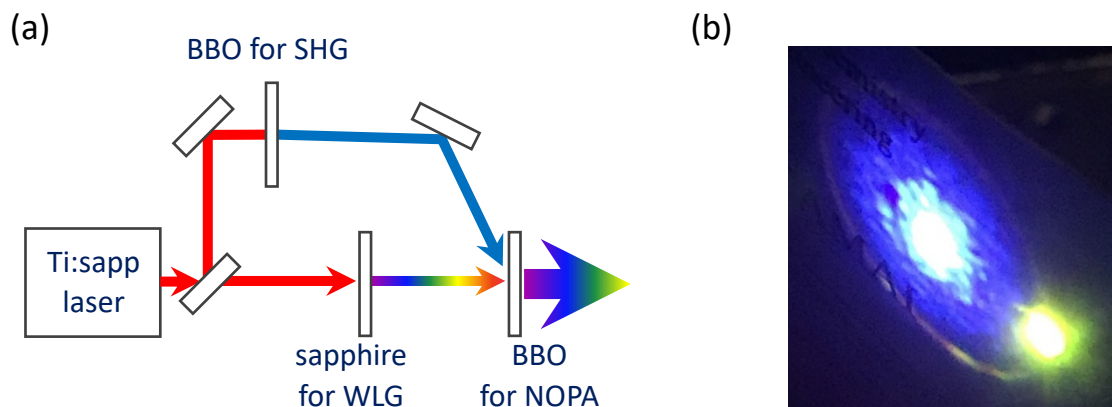


Figure 1. (a) NOPA の概略図。 (b) NOPA による白色光増強の様子。

界面電荷移動状態の無輻射失活速度

図 2 に PTB7-Th/ITIC ヘテロ薄膜の過渡吸収測定結果を示す。ここから界面電荷移動状態の減衰時定数を評価すると約 1700 ps となった。ここで界面電荷移動状態の発光量子収率はほぼ 0 であることから、減衰時定数の逆数を無輻射失活速度 k_{nr} とすると、 k_{nr} は約 $5.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。一方、ドナーを P3HT に変えて同様の測定をすると k_{nr} は約 $1.8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と見積もられ、一桁以上もの大きな差があることがわかった。PTB7-Th/ITIC 系で無輻射失活が抑制された要因は界面近傍におけるドナー/アクセプターの凝集がもたらす波動関数の非局在化により、正孔と電子のカップリングが小さくなったためであると考えられる。

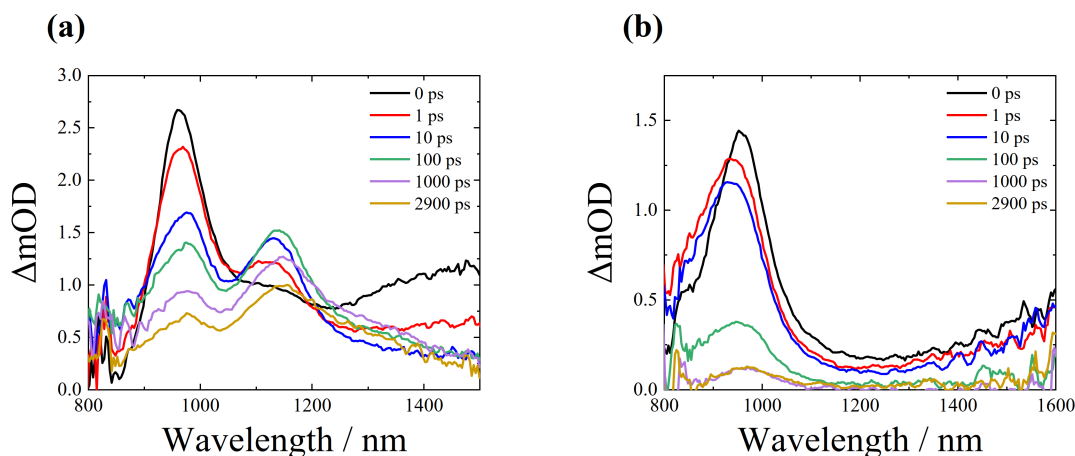


Figure 2. (a) PTB7-Th/ITIC 系および (b) P3HT/ITIC 系のフェムト秒過渡吸収スペクトル。

界面における電荷移動状態の再結合ダイナミクス

図3にP3HT/ITIC系およびP3HT/IDFBR系の二分子再結合ダイナミクスを示す。太陽光照射下に近い電荷密度条件における電荷の半減期を求めるとそれぞれ2.2 μs 、16.6 μs となった。また、ここから拡散律速を仮定した場合の半減期との比から電荷の再結合抑制因子を算出するとそれぞれ 8.6×10^{-2} 、 9.5×10^{-3} となった。これはITIC系では比較的拡散律速に近い二分子再結合が起こっているのに対し、IDFBR系では一旦生成した界面電荷移動状態が再解離することで失活を免れていることを示している。このような電荷再解離の駆動力として、IDFBR系ではアクセプターの凝集により、界面からバルク方向へポテンシャル勾配が形成されていることが示唆される。

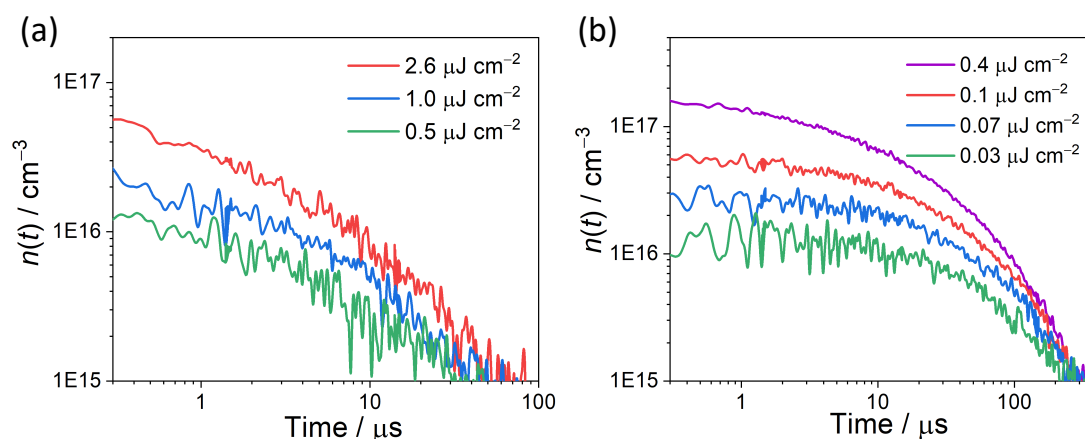


Figure 3. (a) P3HT/ITIC系および (b) P3HT/IDFBR系の電荷再結合ダイナミクス。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

1. Yasunari Tamai, S. Matthew Menke, Yeli Fan, Vincent O. Kim, Kostiantyn Ziabrev, Akshay Rao, Stephen Barlow, Seth R. Marder, Richard H. Friend, “非フラーレン系有機薄膜太陽電池における電荷ダイナミクス”, 第67回高分子学会年次大会, 2018年
2. Yasunari Tamai, S. Matthew Menke, Yeli Fan, Vincent O. Kim, Kostiantyn Ziabrev, Akshay Rao, Stephen Barlow, Seth R. Marder, Richard H. Friend, “非フラーレン系有機薄膜太陽電池における電荷生成ダイナミクス”, 2018年光化学討論会, 2018年
3. 玉井康成, 村田恭大, 山口賢人, 大北英生, “結晶性共役高分子薄膜における一重項励起子異方性拡散”, 第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年
4. Yasunari Tamai, Tomoki Ohmura, Kota Tsujioka, Yukitomo Kasai, Shun Yamaguchi, Hideo Ohkita, “Fast non-radiative decay of singlet excitons in ultra-low-bandgap polymer films”, 2018 MRS Fall Meeting, 2018年

〔図書〕（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.photo.polym.kyoto-u.ac.jp/ja>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。