

R1016

XAFS による有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ膜構造解析

Local structure analysis of the organic photovoltaics by XAFS

高橋 裕之^a, 藤村 秀俊^a, 石井 秀司^b, 太田 俊明^b
 Hiroyuki Takahashi^a, Hidetoshi Fujimura^a, Hideshi Ishii^b, Toshiaki Ohta^b

^a富士フイルム株式会社 解析技術センター, ^b立命館大学 SR センター
^aAnalysis Technology Center, FujiFilm, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

有機薄膜太陽電池の光電変換層である P3HT/PCBM バルクヘテロ膜表面の組成・配向を明らかにするため C K-edge XANES 測定を行った。単膜スペクトルとの比較により、バルクヘテロ膜の表面には P3HT が偏在していることが分かった。また、X 線の入射角度依存性により、バルクヘテロ膜中の P3HT はエッジオン配向しており、基板面に対するチオフェン環の平均チルト角は 65 ° であることが分かった。

To clarify the surface composition and orientation, we have measured C K-edge XANES spectra of P3HT:PCBM blend film, which is an active layer of an organic photovoltaic. We demonstrate that P3HT is localized on the surface of the bulk heterojunction by comparing spectrum of the blend film and each single film. We conclude that P3HT is oriented edge-on in the film by the angle dependency of XANES spectra and estimate the average tilt angle of the thiophen rings from the film plane is 65 degrees.

Keywords: C K-edge XANES 有機薄膜太陽電池 バルクヘテロ膜 配向

背景と研究目的: 有機薄膜太陽電池は低コスト・フレキシブルの観点から次世代の太陽電池として注目を集めており、盛んに研究が進められている。有機薄膜太陽電池としては、ドナー型の材料とアクセプタ型の材料をブレンドした膜を光電変換層として持つバルクヘテロ構造の素子が有望視されている。素子性能向上のためには、膜構造の理解が欠かせないが、電極や修飾電極との界面構造の制御は特に重要な因子である。最近になり、XAFS 法を用いてバルクヘテロ層/修飾電極界面の組成・配向構造を決定している例[1,2]が報告され始めているものの、研究としては緒についたばかりの段階と言える。本研究では、有機薄膜太陽電池を構成するバルクヘテロ膜(P3HT/PCBM)の表面配向構造をC K吸収端XANESにより解析した。

実験: 実験にはITO付ガラス基板にスピコートにより以下の3種の膜を塗布した試料を使用した。

- (1) poly(3-hexylthiophene) (P3HT)
- (2) [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM)
- (3) P3HT/PCBMバルクヘテロ膜(以下,BH膜)
測定は立命館大学SRセンターBL-2にて試

料電流法により行った。

結果と考察: 図1にP3HT単膜・PCBM単膜とP3HT/PCBM BH膜のC K吸収端XANESスペクトルを示す。Xueらの報告[2]を参考に、BH膜の287 eV付近のピークをP3HTの $1s \rightarrow \pi^*_{C-C}$ 、289 eV付近のピークをP3HTの $1s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$ に帰属した。

また、BH膜のスペクトルを単膜の線形結合でフィッティングすることにより、BH膜の界面(~3 nm)はP3HTが主成分であることが分かった。

BH膜のXANESスペクトルのX線入射角度依存性を図2に示す。入射角度の増加に伴い、P3HT由来の2つのピーク強度($1s \rightarrow \pi^*_{C-C}$ 、 $1s \rightarrow \sigma^*_{C-H}$)が共に減少することから、BH膜中表面のP3HTはエッジオン配向していることが分かった。本結果はXueらの報告[2]とも一致する。さらに、入射角 θ に対してP3HT π^*_{C-C} のピーク強度 I をプロットし、理論式[3]

$$I \propto 1 + \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)(3\cos^2\langle a \rangle - 1)$$

θ : 基板面に対するX線入射角

$\langle a \rangle$: 平均チルト角

を用いてフィッティングすることにより、表面数 nm に存在する P3HT チオフェン環の、基板面に対する平均チルト角は 65° であると見積もることができた。

参考文献

- [1] D. S. Germack *et.al.* *Appl. Phys. Lett.* **94**, 233303 (2009).
- [2] B. Xue *et. al.*, *J. Phys. Chem. C* **114**, 15797 (2010).
- [3] J.Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, 1996).

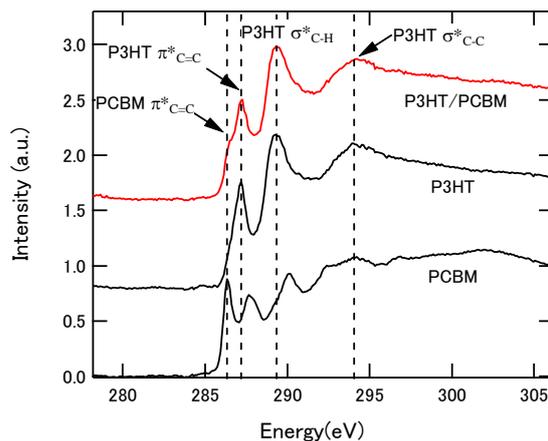


図1 P3HT/PCBM バルクヘテロ膜と P3HT 単膜・PCBM 単膜の C K 吸収端 XANES スペクトル

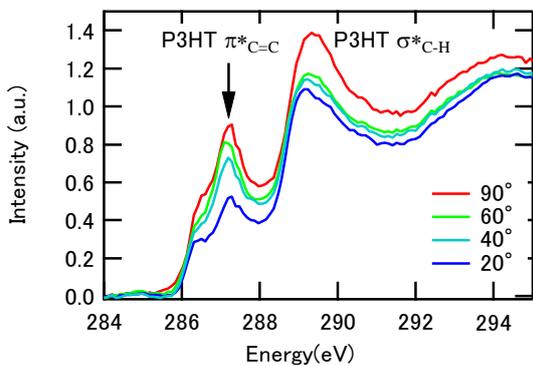


図2 P3HT/PCBM バルクヘテロ膜の C K 吸収端 XANES スペクトル

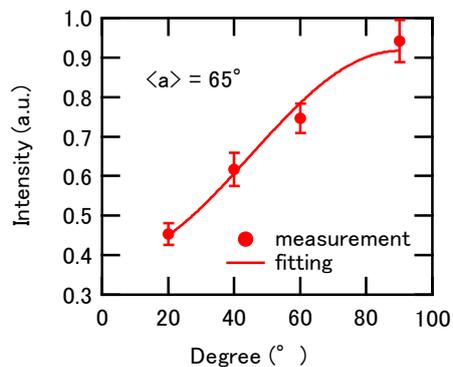


図3 P3HT $\pi^*_{C=C}$ ピーク強度の X 線入射角依存性