

1P036

赤外・ラマン分光による P3HT:PCBM バルクヘテロ接合薄膜の固体構造に関する研究
(早大院・先進理工) ○福田文彦, 古川行夫

【序論】近年, 活性層に p 型材料である位置規則性 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と n 型材料である [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) との混合物 (バルクヘテロ接合とよぶ) を使用する有機薄膜太陽電池の研究が進められている。太陽電池では, 固体構造 (結晶, アモルファス状態) の違いが変換効率に大きな影響を及ぼすと考えられているが, 不明な点が多い。本研究では, 混合物の構成物質を選択的に観測できる共鳴ラマン分光法および赤外分光法により, P3HT:PCBM 混合物薄膜の構造を明らかにすることを目的とした。

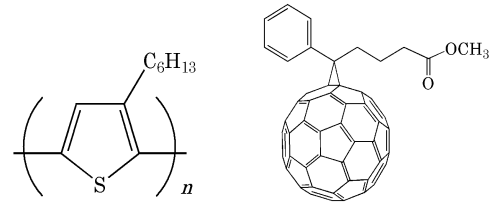


図 1 P3HT (左) と PCBM (右) の分子構造

【実験】紫外・可視吸収, ラマンスペクトル測定用の P3HT, PCBM, それらの混合物の薄膜 (重量比, 1:1) は, それぞれのクロロベンゼン溶液を石英基板上にスピネクヤストして作成した。赤外吸収測定用の PCBM 薄膜は, トルエン溶液を KRS5 基板上に, また, 混合物薄膜 (重量比, 1:1) は, クロロベンゼン溶液を BaF₂ 基板上に, それぞれスピネクヤストして作成した。P3HT と PCBM の薄膜, 混合物薄膜の紫外可視吸収スペクトルを測定した。また, 532, 442, 325 nm の励起波長でラマンスペクトルを測定した。PCBM の溶液, 粉末, 薄膜及び混合物薄膜について赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】P3HT:PCBM 混合物, P3HT, PCBM の薄膜の紫外・可視吸収スペクトルを図 2 に示す。混合物では 211, 268, 332, 498 nm に吸収が観測された。211, 268, 332 nm 吸収は PCBM に, 498 nm 吸収は P3HT に帰属される。P3HT の吸収は混合することにより, 短波長側にシフトし, 振動プログレッションに由来するショルダーに変化があり, 混合により P3HT の構造が変化していることを示している。短波長側にシフトしたことから, 混合物薄膜中の P3HT 高分子鎖

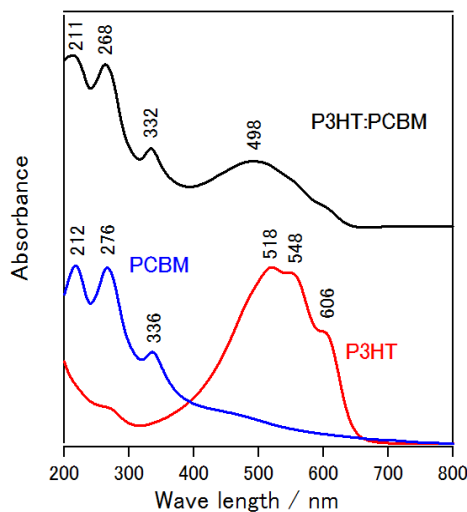


図 2 P3HT, PCBM, 混合薄膜の紫外・可視吸収スペクトル

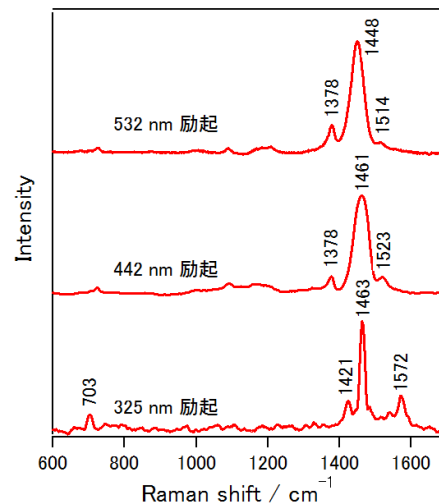


図 3 P3HT:PCBM 薄膜のラマンスペクトル

は、単体の薄膜に比べて有効共役鎖長が短い、すなわち、ねじれた構造になっていると考えられる。P3HT:PCBM 混合膜のラマンスペクトルを図 3 に示す。532 と 442 nm 励起のスペクトルは類似しており、325 nm 励起とは大きく異なっている。P3HT と PCBM 単体のスペクトルから、532 と 442 nm 励起のスペクトルは P3HT に、325 nm 励起は PCBM に帰属される。532 と 442 nm は P3HT の吸収帯内に位置するので、共鳴ラマン効果により P3HT のスペクトルが選択的に観測されている。同様に、325 nm は PCBM の吸収帯内にあり、PCBM のスペクトルが選択的に観測されている。1450 cm^{-1} のバンドは P3HT のチオフェン環の C=C 対称伸縮振動に帰属されている。混合物の 1450 cm^{-1} バンドの半値全幅は、532 nm 励起では 39.1 cm^{-1} 、442 nm 励起では 46.3 cm^{-1} である。P3HT 単体では、粉末で 30.3 cm^{-1} (532 nm 励起)、34.3 cm^{-1} (442 nm 励起)、薄膜で 34.6 cm^{-1} (532 nm 励起)、43.3 cm^{-1} (442 nm 励起) であり、混合物薄膜のバンド幅は、532 と 442 nm 励起ともに、P3HT 薄膜より広い。一般に、バンド幅は結晶状態よりもアモルファス状態で広くなることが多く、X 線回折測定の結果から粉末は結晶状態、薄膜はアモルファス状態であることが確認されているため、PCBM と混合することで、P3HT 単体の薄膜よりも、固体構造が乱れていると考えられる。これらの結果は、紫外・可視吸収スペクトル変化と矛盾しない。

PCBM の溶液、粉末、薄膜、混合物薄膜の赤外スペクトルを図 4 に、その拡大図を図 5 に示す。X 線回折の測定から、PCBM の粉末は結晶、薄膜はアモルファスであった。DFT による赤外スペクトルの計算結果から、各バンドは次のように帰属された。1740 cm^{-1} : C=O 伸縮、1428 cm^{-1} : CH₂ はさみ、1250 cm^{-1} : CH₂ 縦揺れ + C-O-C 逆対称伸縮、1187, 1174, 1159 cm^{-1} : C-O-C 対称伸縮 + C-C 伸縮、700 cm^{-1} : ベンゼン CH 面外変角、528 cm^{-1} : C₆₀ 伸縮。赤外スペクトルには、側鎖に由来するバンドが多く観測されている。

1740 cm^{-1} 赤外バンドのスペクトル波形は、溶液、アモルファス薄膜、混合物薄膜では左右対称であるのに対して、結晶粉末のバンドでは、低波数側にショルダーが観測された。この分裂は、結晶場によると考えられ、PCBM の結晶/アモルファス状態のマーカとなる。混合物薄膜では結晶場の分裂が見られなかったことから、混合物薄膜中の PCBM は単体の薄膜と同様に、アモルファス状態になっていると考えられる。

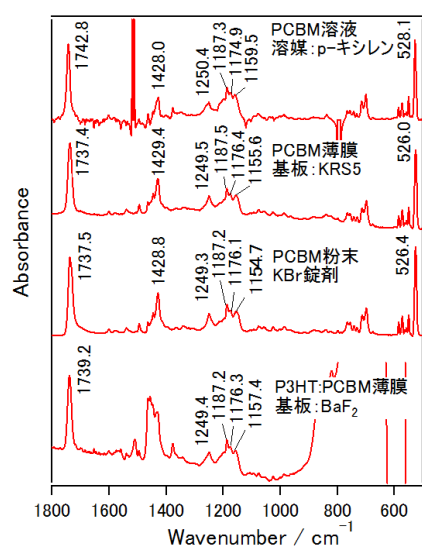


図 4 PCBM 溶液、薄膜、結晶粉末、混合物薄膜の赤外スペクトル

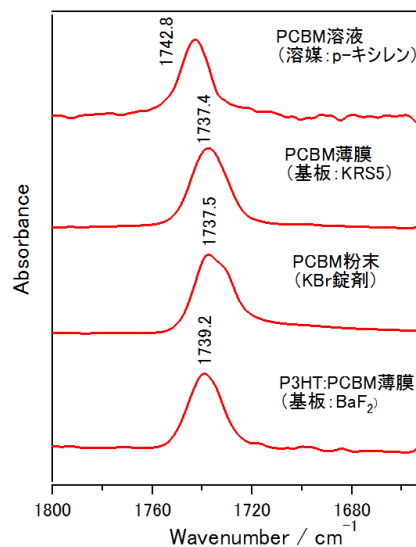


図 5 図 4 の拡大図