

# PR0043

## 光誘起赤外分光法を用いたポリ(3-アルキルチオフェン):PCBM 混合薄膜における キャリア再結合過程に関する研究

(早大院・先進理工<sup>1</sup>, 富士フイルム・解析セ<sup>2</sup>)

○江口 潤<sup>1</sup>, 古川 行夫<sup>1</sup>, 藤村 秀俊<sup>2</sup>, 梶山 卓郎<sup>2</sup>

### 【序】位置規則性 poly(3-alkylthiophene) (P3AT)

(図1) と [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) (図2) の混合 (バルクヘテロ接合) 薄膜は有機薄膜太陽電池の活性層として高い変換効率を示す。しかし, P3AT:PCBM 太陽電池における光電変換プロセスについては十分な理解には至っておらず, さらなる効率向上, 耐久性向上に向けて, 分子スケールでの光電変換機構の解明が必要である。本研究では, FT-IR 差スペクトル法を用いて, P3AT:PCBM 混合薄膜の光誘起赤外吸収の温度依存性を測定し, キャリア再結合過程の活性化エネルギーを求め, P3AT の側鎖の違いやアニーリング処理が活性化エネルギーに及ぼす効果について研究した。

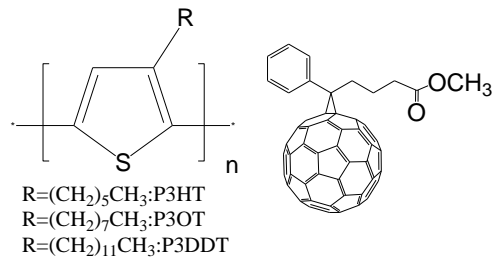


図1 P3AT

図2 PCBM

【実験】P3HT, P3OT, P3DDT と PCBM を重量比 1:0.7 の割合でクロロベンゼンに溶解させ, スピンコート法により BaF<sub>2</sub> 基板 (直径 15 mm, 厚さ 1 mm) 上に薄膜を作製した。膜厚は 100 nm 程度であった。サンプルをクライオスタットに取り付けて, 温度 77~300 K において, 図3に示したように, 532 nm 光 (Nd:YAG レーザー) を照射した状態としない状態で赤外強度スペクトルを測定した。積算回数は 50 回ずつであり, これを 20 セット繰り返した。通常のデータ処理を行い, 光誘起赤外差スペクトルを得た。

【結果と考察】77 K において得られた P3HT:PCBM 薄膜の光誘起赤外スペクトルを図4に示す。このスペクトルは中性スペクトルと大きく異なっており, 赤外領域全体に及ぶ幅広い吸収に, 上向きと下向きの微細構造を有する。この光誘起赤外スペクトルは, 光照射によって P3HT 鎖上に生成した正ポーラロンに帰属されている。微細構造は電子・振動相互作用によるものと考えられる。

P3AT:PCBM 薄膜の光誘起赤外ピーク強度 (1261 cm<sup>-1</sup>) の温度変化 (77~300 K) を図5に示す。温度が上昇するに従って赤外

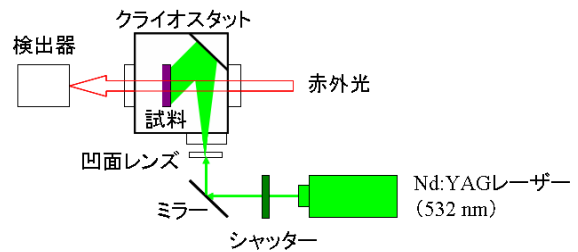


図3 光誘起赤外吸収測定の概略図

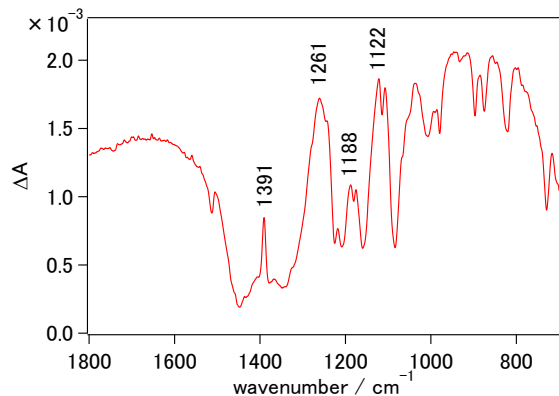


図4 P3HT:PCBM 薄膜の光誘起赤外スペクトル (77 K)

吸収強度が減少した。これは温度上昇に伴って正ポーラロンと PCBM アニオンとの再結合速度が速くなり、正ポーラロン濃度が減少したことに対応する。

赤外吸収強度の温度依存性について考察するために、キャリアの生成・再結合過程のモデルを考える。光励起後の速い（例えば、フェムト・ピコ秒）時間領域で起こる現象の後に、自由な正・負キャリアが生成し、今回の実験では、それらのキャリアの再結合過程を観測している。自由キャリアの再結合は二次反応であり、キャリアの再結合速度定数  $k_r$  は、活性化エネルギー  $\Delta E$  を用いて

$$k_r = Ce^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (1)$$

で表されると考えた。ここで、 $C$ は頻度因子、 $k_B$ はボルツマン定数である。速度方程式を立てて、定常状態近似を用いると、光誘起赤外吸収強度  $A$ は、以下の式で与えられる。

$$\ln \frac{1}{A^2} = -\frac{\Delta E}{k_B T} + \ln \frac{C}{\phi \sigma^2 l^2 \frac{d[E]}{dt}} \quad (2)$$

ここで、 $\phi$ は有効キャリア生成収率、 $[E]$ は励起状態の濃度、 $\sigma$ は吸光係数、 $l$ は膜厚である。

図6に、 $\ln(1/A^2)-1/T$ プロットを示す。P3ATのいずれの試料においても、実測結果は、低温領域（77～120 K）と高温領域（140～300 K）の2本の直線で近似することができ、 $\Delta E$ の異なる二つの並列過程があることを示している。アニール処理をした試料としない試料について求めた $\Delta E$ を表1に示した。すべての試料で、高温領域の $\Delta E$ は低温領域よりも大きい。

二種類の $\Delta E$ が観測された原因は、深さの異なる二種類のキャリアトラップが存在するためと考えた。高温領域の $\Delta E$ は、アルキル側鎖が長くなると、値が大きくなっている。アニール処理により14～29%値が小さくなっており、加熱処理によりP3ATの結晶領域が増加したことが原因と考えられ、高分子鎖のパッキングに由来するトラップといえる。したがって、高温領域の $\Delta E$ は太陽電池の特性に大きな影響を及ぼすと予想される。低温領域の $\Delta E$ は、値が小さく、高分子鎖内に起因するトラップであると考えた。

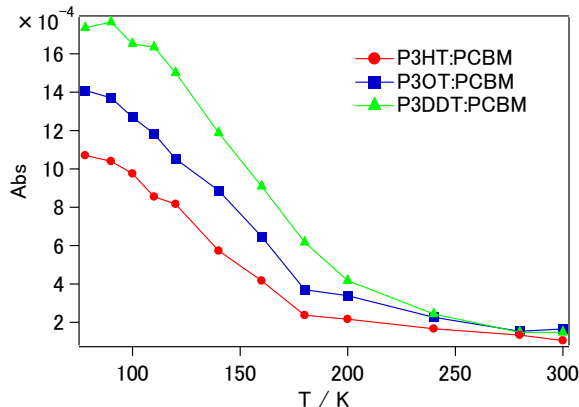


図5 P3AT:PCBM 薄膜における赤外ピーク強度 ( $1261 \text{ cm}^{-1}$ ) と温度の関係

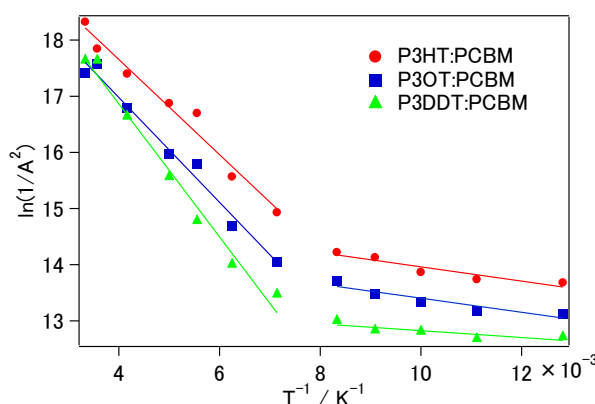


図6  $\ln(1/A^2)-1/T$ プロット

表1. 活性化エネルギー $\Delta E/\text{meV}$  (誤差,  $\pm \sigma$ )

試料	78～120 K	140～300 K
P3HT:PCBM	11±2	73±5
加熱処理 P3HT:PCBM	14±1	63±4
P3OT:PCBM	11±2	80±4
加熱処理 P3OT:PCBM	8.0±2.2	57±3
P3DDT:PCBM	5.3±1.5	102±5
加熱処理 P3DDT:PCBM	7.9±1.5	72±3
加熱処理 P3HT	12	83