

PCBM:P3HT 薄膜界面の二重共鳴 SFG 分光

(産総研) ○宮前孝行・下位幸弘

Doubly-resonant sum-frequency generation spectroscopy of PCBM:P3HT thin films

(AIST) Takayuki Miyamae, Yukihiro Shimoi

【序】p型半導体としての性質を示す Poly(3-hexylthiophene) (P3HT, Fig. 1)と n型半導体としての性質を示す[6,6]-Phenyl C₆₁ butyricacid methylester (PCBM, Fig. 1)の混合薄膜を用いた有機薄膜太陽電池は膜内にナノレベルの相分離による、いわゆるバルクヘテロジャンクション構造を有し、良好な光変換効率を示すことが知られている。この PCBM と P3HT の混合膜を用いた発電層はスピンキャストや塗布により作製され、その後真空蒸着等により薄膜上に電極が形成されるため、PCBM:P3HT 表面の構造、電子状態は太陽電池の性質を大きく左右する。本研究では、PCBM:P3HT 混合薄膜表面について、可視励起光を波長可変化した二重共鳴和周波発生(SFG)分光を用いて測定することにより、その表面構造と熱処理の効果について検討を行った。

【実験】SFGの測定には二波長可変SFG分光装置を使用した。SFGの測定はSSP偏光(SFG光:S、可視光:S、赤外光:P偏光)の組合せで行った。SFGの可視励起波長は441 nmから670 nmを使用し、各波長1300–1600 cm⁻¹の波数領域でSFG測定を行った。レーザー照射による試料のダメージを極力軽減するため、可視光はNDフィルターで5μJ以下に減光して使用した。異なる波長間のSFGスペクトル強度は、Quartzを用いて強度の規格化を行った。PCBM:P3HT薄膜はそれぞれのPCBM:P3HT=0.7:1の重量比で調整したクロロベンゼン溶液をグローブボックス中でシリコン基板上に1200 rpmでスピンキャストし作製した。試料薄膜の加熱処理はグローブボックス中で、150°Cで30分間加熱したものを使用した。

【結果と考察】Fig. 2 に未加熱(a)および加熱処理(b)した PCBM:P3HT 薄膜の SFG スペクトルの励起波長依存性を示す。可視励起波長 532 nm では 1386 cm⁻¹ と 1440 cm⁻¹ にピークが見られるが Gaussian を用いた基準振動解析から、これらのピークは P3HT のチオフェン環の C-C および C=C 伸縮に帰属される。未加熱の薄膜では、可視光励起波長が 650 nm より長波長になると、1440 cm⁻¹ 付近のピークはほぼ消失し、1460、1470 cm⁻¹ 付近に弱い振動ピークが見られる。これらのピークは PCBM のフラレン骨格の振動モードに由来する振動ピークであると考えられる。1470 cm⁻¹ のピークは、C₆₀ 骨格の A_g モードに由来する振動に帰属される¹⁾。C₆₀ においては金属やドナーからの電子供与を受け

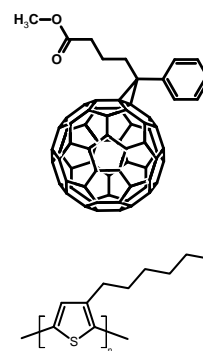


Fig. 1 PCBM と P3HT の化学構造

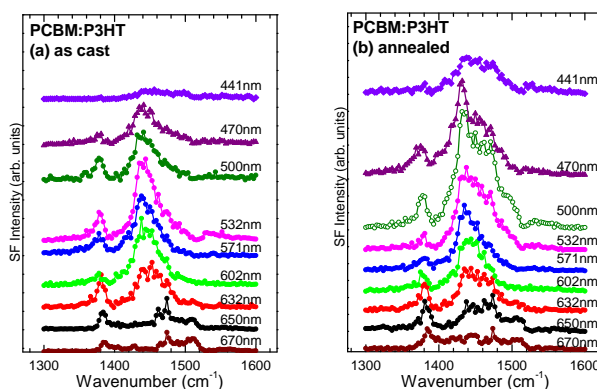


Fig. 2 (a) 未加熱および (b) 加熱処理した PCBM:P3HT 薄膜の SFG スペクトルの可視光励起波長依存性。

ることで電荷移動によりこの A_g モードが低波数にシフトすることが知られている¹⁾。このため 1460 cm^{-1} のピークは薄膜表面において、PCBM と P3HT との間での電荷移動している部位からの信号であると考えられる。

加熱処理した PCBM:P3HT 薄膜の SFG スペクトルでは、 $1440\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ の比較的幅の広いピークとは別に 1438 cm^{-1} に鋭いピークが見られており、かつ可視光励起波長が 670 nm の SFG スペクトルにおいても 1450 cm^{-1} 付近のブロードなピークはまだ強度が残っている。P3HT の共鳴ラマンの結果から²⁾、 1440 cm^{-1} のピークは結晶性の P3HT、 1450 cm^{-1} のピークは非晶性の成分からの振動に由来する振動であると考えられる。

バルクの構造との比較を行うために、P3HT 薄膜および PCBM:P3HT 薄膜の可視紫外吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。P3HT 薄膜の吸収スペクトルでは 523 、 553 、 606 nm に振動プログレッションに由来する構造が明瞭に表れているが PCBM:P3HT 混合膜では P3HT 由来の吸収ピークは短波長側にシフトする。この短波長シフトは混合膜中の P3HT の秩序が PCBM との混合により乱されたことによるものである。一方で混合膜を加熱することにより、長波長側の 600 nm 付近のショルダー構造が強くなるが、これは加熱により膜内の P3HT の結晶性が高くなっていることを示唆しているものと考えられる。

未加熱の試料及び加熱処理した試料のそれぞれの SFG スペクトルの fitting により抽出したピーク強度を SF 光の波長に対してプロットしたものを Fig. 4 に示す。 1440 cm^{-1} のピーク強度の波長依存性に注目すると、未加熱の試料では、 600 nm 付近から 2 重共鳴によるピーク強度の増加が見られているが、加熱処理することによりこの強度増加がより長波長側へシフトしている挙動が見られた。このことは加熱により混合膜表面における P3HT の結晶性が高くなり、 π 共役鎖長が長くなったことを示している。

本研究の一部は、科研費基盤研究 C(23550213)の支援を受けたものである。

- 1) Y. Caudano, C. Silién, C. Humbert, L. Dreesen, A. A. Mani, A. Peremans, and P.A. Thiry, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **129** (2003) 139.
- 2) W. C. Tsoi, D. T. James, J. S. Kim, P. G. Nicholson, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson, and J.-S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 9834.

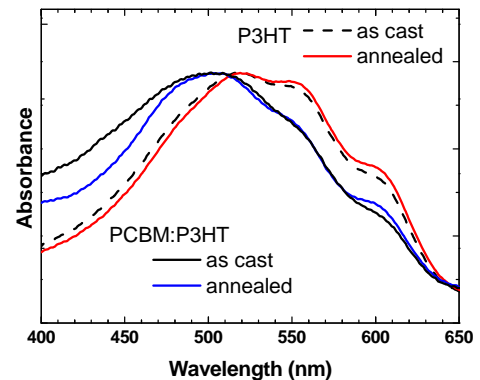


Fig. 3 P3HT および PCBM:P3HT 薄膜の可視紫外吸収スペクトル

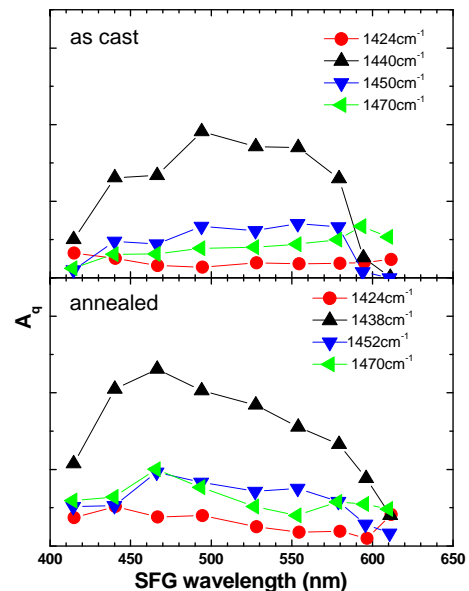


Fig. 4 未加熱及び加熱処理した PCBM:P3HT 薄膜の SFG ピーク強度の波長依存性.