

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05139

研究課題名(和文)量子ビームを用いた巨大応答ナノドメインの階層的空間・時間相関の研究

研究課題名(英文)Correlation of domain structure revealed by quantum beam

研究代表者

久保田 正人(Kubota, Masato)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 物質科学研究センター・研究副主幹

研究者番号：10370074

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：機能性材料が示す物性の発現メカニズムを研究する際に、材料が結晶か非晶質かの違いにより、物性自体が大きく影響を受ける。現実には、結晶性を示す材料においてもユニットセル内の物性を解明しただけでは、その材料がマクロに示す機能を正確には制御できないことが多い。このことは、物性の理解には、物質の階層性を考慮する必要があることを意味する。本課題では、局所的な物性と共に、マクロな物性にとって重要である機能性材料のドメイン構造に関する研究を実施した。

研究成果の概要(英文)：In a single crystal, physical features such as a configuration of atoms, an electronic state, and a magnetism in a unit cell generally bring a passway to understand a mechanism of functionality. However, there are some cases, where a crystallinity and a domain size greatly reflect on physical properties in a macro scale. In this report, studies on a domain structure in a typical material, which play an important role in functionality, are summarized, as well as physical properties in a local site.

研究分野：数物系科学

キーワード：機能性 階層組織

1. 研究開始当初の背景

単結晶材料では、ユニットセル内における原子配置や電子状態・磁性を解明することにより、マクロな物性のメカニズムに迫れることが多い。一方、同じ材料であっても(理想的な単結晶試料ではない場合には)結晶性やドメインサイズによって、物性が大きく異なることがある。そのような場合には、ユニットセルの原子配置や電子状態・磁性を明らかにしただけでは、物質が示す機能性を把握することができないために、階層構造(ドメイン構造)の解明も併せて行っていく必要がある。

本研究では、ユニットセルだけでなくドメイン構造も機能にとって重要であると考えられる有機太陽電池材料に主に着目し研究を遂行した。有機薄膜太陽電池は、軽量かつフレキシブルで設置も簡便であり、屋外および屋内問わず様々な所で発電に用いられるため、新たな市場の創出が期待されている。また、塗布印刷などの常温常圧プロセスによる低エネルギー化・低コスト化が可能であり、低環境負荷および資源性に優れた時代に即した太陽電池と言える。現在、事業化に向けて企業が動き出しているものの、更なる変換効率の向上が求められている。

2. 研究の目的

有機太陽電池材料は、ドメイン状態が機能性に密接に影響を及ぼす。従って、物質内部のドメイン状態と機能性の相関を明らかにする上で有機太陽電池材料はモデルサンプルとして適している。

次世代低コスト太陽電池として注目される有機薄膜太陽電池は、光照射により生成した励起子の電荷分離を促進させ、ドナー(電子供与体)/アクセプタ(電子受容体)界面面積を増やすために、光電変換層にはドナー材料とアクセプタ材料の混合膜(バルクヘテロ

接合)が使われている。有機太陽電池のバルクヘテロ接合層では、自己組織的なドメイン構造を形成していて、太陽電池特性と深い相関を持つ可能性がある。この相関を理解するために、ドメインの大きさ、相関長や配向状態に加えて、局所的な電子状態に関する物性情報を捉える取り組みを行った。その際に、非破壊的に薄膜内のドメインの大きさ、配向、電子状態を解明することが重要であるので、積極的に軟X線共鳴散乱手法を活用することとした。

3. 研究の方法

有機太陽電池薄膜試料として、クロロホルムサンプルとジクロロベンゼンサンプルを用いた。poly(3-hexylthiophene)分子内には、硫黄S原子が存在していることに着目し、本研究では、硫黄原子のK吸収端のエネルギー範囲の放射光を用いて、共鳴軟X線散乱や吸収スペクトルのXAS(x-ray absorption spectroscopy)の測定を行った。また、バックグラウンドを下げることにより、高次反射まで回折プロファイルを観測した。

(cf. 一般的なラボラトリーにおける小角X線散乱実験では、ドナー、アクセプタ材料ともに有機分子の場合、組成に対する散乱因子の差が小さくドメイン情報を捉えるのは、困難である。また、透過電子顕微鏡を用いた場合でも弱いファンデルワールス力で有機分子が凝集するため結晶構造が乱れやすく定量的な構造物性評価が難しい。)

4. 研究成果

有機薄膜太陽電池を高効率化するためには、適切なドメイン相分離構造形成、並びにその物性評価が重要である。本研究試料の可視・紫外分光測定により、ジクロロベンゼンサンプルの吸収強度のスペクトルがレッドシフ

トを示すことが分かった。

放射光の入射方向に対して実験試料を回転させることにより、吸収スペクトルの入射角依存性の測定を行った。クロロホルムサンプルでは、入射角依存性は見られなかったが、ジクロロベンゼンサンプルでは、入射角依存性があった。ジクロロベンゼンサンプルにおいて、垂直方向入射の時、メインピーク強度が強く、微小角入射では強度が弱かった。poly(3-hexylthiophene)の主鎖方向であることを考慮すると、主鎖は、基板に平行になっていることを明らかにできた。一方、入射角依存性がないクロロホルムサンプル内では、ドメイン成長サイズが小さいだけでなく、poly(3-hexylthiophene)分子の配向もそろっていない様子を捉えることができた。

また、 θ - 2θ スキャンプロファイルを比較すると、ジクロロベンゼンサンプルの方がピーク位置が高角側に出現し、線幅が狭いことが明らかになった。このことは、ジクロロベンゼンサンプル内の P3HT 分子鎖間の長さは、クロロホルムサンプルの P3HT 分子鎖間よりも短く、格子定数の分布は、ジクロロベンゼンサンプルはクロロホルムサンプルよりも小さいことを意味する。P3HT 分子鎖間の距離が約 17 Å よりも短くなると構造だけでなく電子状態も大きな変化が生じることを明らかにした。P3HT は、c 軸方向に連なるチオフェン環(main chain)を有し、a 軸方向に side chain が伸びている。P3HT の特徴的な分子構造では、a 軸方向の結合が強くなると、P3HT の chain 方向の結合も強くなると考えられる。太陽電池性能を考慮すると、ジクロロベンゼンサンプルの P3HT 分子内でチオフェン環の整列化やパッキングの発達が示唆される。

更に、両サンプルでは、硫黄の非共鳴エネルギー位置と共鳴エネルギー位置のスペクトル強度差が大きく異なり、局所的な硫黄サイト周辺の電子状態が異なっていることが

示唆された。このことは、P3HT 内の硫黄サイト周辺の 2 重共鳴状態の安定化度の相違が要因として考えられる。今後、詳細については、第一原理計算を今後行う必要があると考えている。

通常、有機太陽電池材料では、可視・紫外分光測定により有機太陽電池材料全体としての電子物性を捉えることが多く、局所的な情報を捉えるのには限界がある。構造に関しても、ラボの X 線回折実験では、高次の反射を検出することが難しいことが多い。有機太陽電池薄膜に関して共鳴軟 X 線散乱実験を遂行することにより、ドメイン構造や局所的な電子状態に関して、詳細な情報を明らかにすることができた。特に、片方の有機分子材料に存在する元素に着目することにより、太陽電池性能を高めるためにドメイン構造内における適正な有機分子鎖間の距離やドメイン成長の条件を解明した。また、局所的な電子状態の変化が、ドメイン構造の発達状況に影響を及ぼす可能性があることについても明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

① M. Kubota, T. Sakurai, T. Miyadera, H. Nakao, T. Sugita, and Y. Yoshida,

「Domain structure and electronic state in P3HT:PCBM blend thin films by soft X-ray resonant scattering」 Journal of Applied Physics, 120 (2016) 165501-1 -165501-5.

② Y. Sakaguchi, H. Asaoka, Y. Uozumi, Y. Kawakita, T. Ito, M. Kubota, D. Yamazaki, K. Soyama, G. Sheoran, and M. Mitkova,

「Processes of silver photodiffusion into

Ge-chalcogenide probed by neutron reflectivity technique,」

Phys. Status Solidi A 213, No. 7, (2016) 1894-1903.

③ Y Sakaguchi, H Asaoka, Y Uozumi, Y Kawakita, T Ito, M. Kubota, D Yamazaki, K Soyama, M Ailavajhala, M R Latif, K Wolf, M Mitkova and M W A Skoda,

「Dynamics of silver photo-diffusion into Ge-chalcogenide films: time-resolved neutron reflectometry」

Journal of Physics: Conference Series 619 (2015) 012046-1-4.

④ Y. SAKAGUCHI, H. ASAOKA, Y. UOZUMI, Y. KAWAKITA, T. ITO, M. KUBOTA, D. YAMAZAKI, K. SOYAMA, M. AILAVAJHALA, K. WOLF, M. MITKOVA, M. W. A. SKODA,

「Measurement of Transient Photo-induced Changes in Thin Films at J-PARC - Time-resolved Neutron Reflectivity Measurements of Silver Photo-diffusion into Ge-chalcogenide Films」

JPS Conf. Proc. , 8 (2015) 031023-1-6.

〔学会発表〕 (計 3 件)

①有機太陽電池薄膜の作製溶媒が電子状態へ与える影響;

久保田正人

2017 年度量子ビームサイエンスフェスタ;
第 9 回 MLF シンポジウム/第 35 回 PF シンポジウム 2018 3.2-4 (茨城県水戸市)

②軟 X 線共鳴散乱による有機太陽電池薄膜の構造と電子状態の研究;

久保田正人, 桜井岳暁, 宮寺哲彦, 中尾裕則, 杉田武, 吉田郵司

2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ;
第 8 回 MLF シンポジウム/第 34 回 PF シンポ

ジウム 2017 3.14-15 (茨城県つくば市)

③マンガン酸化物超格子薄膜における磁性の研究;

久保田正人、山田浩之、澤彰仁、中尾裕則、村上洋一

日本中性子科学会第 15 回年会
2015 12.10-11 (埼玉県和光市)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

久保田 正人 (Kubota Masato)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・

原子力科学研究部門物質科学研究センター・

研究副主幹

研究者番号：10370074

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()