

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655177

研究課題名(和文)熱刺激赤外分光法の開発と有機半導体薄膜におけるキャリアトラップの分子構造解析

研究課題名(英文)Thermally stimulated infrared spectroscopy and its application to molecular structure analysis of carrier traps in organic semiconductor thin films

研究代表者

古川 行夫 (Furukawa, Yukio)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50156965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池材料であるPEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜に関して、532 nm光を60分間照射することにより、赤外スペクトルの変化が観測された。観測されたスペクトルは、トラップされた正ポーラロンと光化学反応種に由来する可能性が考えられる。これらの化学種は室温において安定に存在した。昇温により大きな赤外スペクトル変化が観測されたが、PEDOT:PSSの赤外スペクトルの温度効果であることが分かった。活性化エネルギーを昇温により求めることは困難であり、幾つかの温度において、定温でスペクトル変化の速度を測定して、その温度変化から活性化エネルギーを求める方法が適当と考えられる。

研究成果の概要(英文)：We have studied infrared spectral changes of PEDOT:PSS/P3HT:PCBM films, which are active materials of organic thin film solar cells, upon irradiation of 532 nm light. Spectral changes were observed upon 60 min irradiation. The observed spectra are likely attributed to the overlaps of the bands due to trapped positive polarons in P3HT and chemical species generated by light irradiation. They are stable at room temperature. Large spectral changes were observed with increasing temperature, which are attributed to the changes of spectrum of PEDOT:PSS. Thus, it is difficult to obtain the activation energy of the trapped polarons. We will obtain the activation energy by measuring the rate of the reactions at several temperatures.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：赤外分光 有機半導体 トラップ P3HT PCBM 有機薄膜太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機発光ダイオード、薄膜トランジスタ、薄膜太陽電池などの有機電子デバイスでは、活性層における有機半導体薄膜における電荷の輸送過程が、デバイスの性能を決める大きな要因である。使用されている有機半導体薄膜は、アモルファス状態や多結晶であり、電荷輸送において、キャリアトラップの存在が重要な問題となっている。キャリアトラップの研究法として、熱刺激電流法が知られており、トラップの活性化エネルギー(トラップの深さ)を得ることができる。最近では、電子スピン共鳴法を用いた研究も行われているが、申請者の知る限り、キャリアトラップの分子構造(例えば、分子種、官能基、異性体など)を明らかにする研究は、これまで行われていない。キャリアトラップの分子構造が明らかになると、化学合成や薄膜形成法により、トラップの分子構造を変えることにより、性能の改善を図ることが可能となり、材料開発を大きく進めることが可能となる。したがって、キャリアトラップの分子構造を明らかにする測定方法を開発することが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、有機薄膜太陽電池の代表的な材料として、多くの研究が行われているポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)(図 1a)と C_{60} の誘導体である [6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM)(図 1b)との混合物(バルクヘテロ接合とよばれている)を対象として、熱刺激赤外分光法ともいふべき、キャリアトラップの分子構造を測定する実験方法を開発することを目指して、 BaF_2 /P3HT:PCBM 単層膜とバッファ層として poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) (図 2)を用いた BaF_2 /PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の 2 層膜に関して、次の項目について研究を行う。(1) キャリアトラップの生成とキャリアトラップの赤外吸収スペクトルの測定、(2)昇温過程の赤外吸収スペクトルの測定、(3) 観測された赤外吸収スペクトルの帰属。以上の結果を総合して、キャリアトラップの分子構造を解明する。

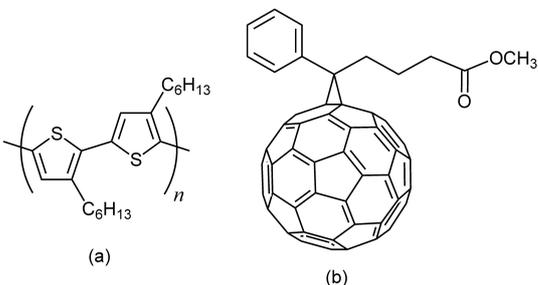


図 1 (a) P3HT と (b) PCBM

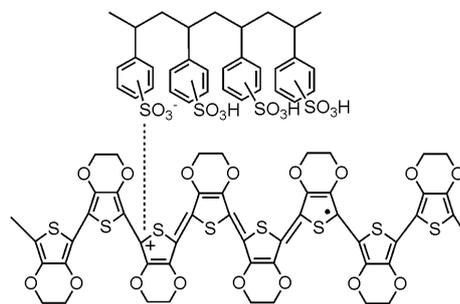


図 2 PEDOT:PSS

3. 研究の方法

(1) 試料

ピアーオプティクス株式会社より購入した BaF_2 を基板として使用した。 BaF_2 基板は、EL 級アセトン、EL 級 2-プロパノールの順でそれぞれ 5 分間ずつ超音波洗浄を行った後、30 分間の UV オゾン処理を行った。

洗浄した BaF_2 基板の上に、PEDOT:PSS 水溶液 (Heraeus 社, Clevious PVP A14083) からスピンコート法により、薄膜を作成した。この薄膜を、大気中、ホットプレート上で $140^\circ C$ 、10 分間の加熱処理を行った。

次に、位置規則性 P3HT (Aldrich, regioregular P3HT Plexcore OS2100, 98% head-to-tail, Mn: 45,000-65,000) と PCBM (フロンティアカーボン社, E100H, 純度 99.5%) それぞれ 20 mg を、クロロベンゼン 1.0 mL にいれて、 $60^\circ C$ で 3 時間攪拌し、完全に溶解させて、混合溶液を得た。PEDOT:PSS 薄膜の上に、この溶液から、スピンコート法によって、P3HT と PCBM 混合物の薄膜を成膜した。この膜を、ホットプレート上で $140^\circ C$ 、10 分間の加熱処理を行った。

(2) キャリアトラップの生成と赤外吸収スペクトルの測定

赤外吸収スペクトルは、Digilab 社の FTS-7000 分光計で測定した。照射の光源には、P3HT の電子吸収帯内に位置する波長 532 nm の連続発振 Nd:YAG レーザーを使用した。また、Oxford Instruments 社製の真空型液体窒素クライオスタットに、試料を取り付けてスペクトル測定を行った。同社の温度制御装置により、温度を 77 ~ 400 K の範囲で制御した。

4. 研究成果

(1) BaF_2 /PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の 2 層薄膜に関して、室温における照射とともに赤外スペクトルの変化

BaF_2 /PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の 2 層薄膜に関して、室温 ($298 K$) で、60 分間、照射を行った。照射前と照射中(直後)、照射中(60 分後)の赤外スペクトルを、図 3 に示した。

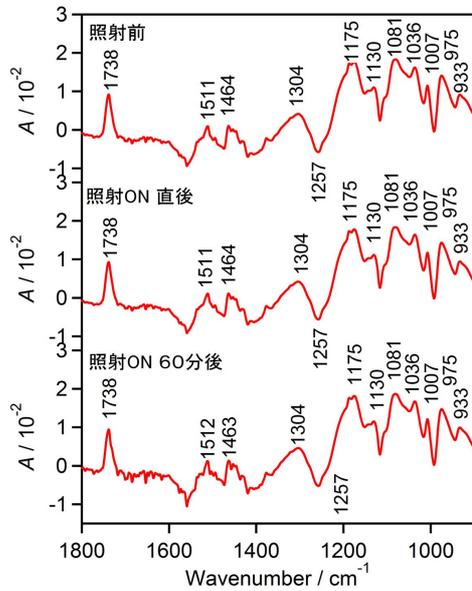


図3 BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜に関して、照射前と照射中（直後）、照射中（60分後）の赤外スペクトル．室温（298 K）．

大きなスペクトル変化は観測されなかったため、照射中（直後）または照射中（60分後）のスペクトルから照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを図4に示した．また、照射を止めて、その直後と30分後の赤外吸収スペクトルから照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを図5に示した．

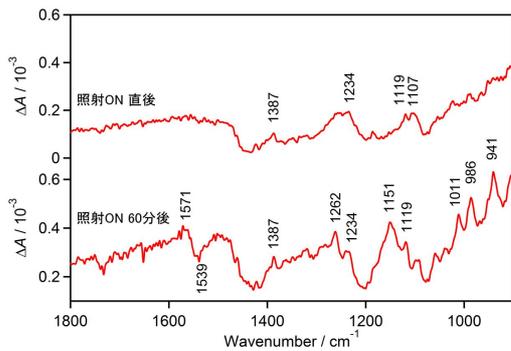


図4 BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜に関して、照射中（直後）または照射中（60分後）と照射前の赤外差スペクトル．室温（298 K）．

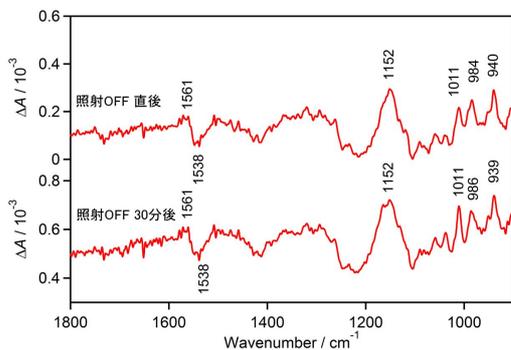


図5 BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄

膜に関して、60分の光照射をやめて、直後または30分後と光照射前の赤外差スペクトル．室温（298 K）．

図4の光照射60分後で光照射しながら測定したスペクトルと図5の光照射を止めて測定したスペクトルでは、新しいバンドが観測されており、光照射により、新しい化学種が生成したことが分かる．また、光照射を止めて、30分後でスペクトル変化がほとんど観測されず、このことから、光照射により新しく生成した化学種は、室温で安定に存在することが分かった．観測波数領域全体に幅広いバンドが観測されており、P3HTの正ポーラロンの赤外吸収と類似しており、トラップされた正ポーラロンのバンドが見えている可能性がある．また、986や941 cm⁻¹バンドのようにシャープなバンドは化学反応による分子構造の変化による可能性が考えられる．

(2) BaF₂/P3HT:PCBMの単層薄膜に関して、室温における光照射にともなう赤外吸収スペクトルの変化

室温（298 K）において、BaF₂/P3HT:PCBMの単層薄膜に関して、照射直後と60分後のスペクトルから照射前の赤外吸収差スペクトルを引いた差スペクトルを図6に示した．

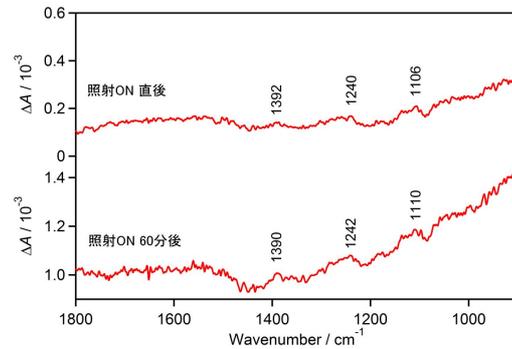


図6 BaF₂/P3HT:PCBMの単層薄膜に関して、照射中（直後）または照射中（60分後）と照射前の赤外差スペクトル．室温（298 K）．

また、光照射60分で照射を止めて、その直後と30分後の赤外差スペクトルの時間変化を観測し、図7に示した．

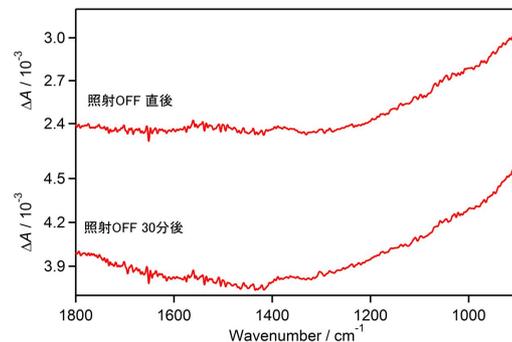


図7 BaF₂/P3HT:PCBMの単層薄膜に関して、60分の光照射をやめて、直後または30分後と光照射前の赤外差スペクトル。室温(298 K)。

図6ではBaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜に関して、光照射により新しく現れたスペクトルは、観測されなかった。これらの実験結果は、BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜に関して光照射により新しく現れた化学種は、PEDOT:PSS由来か、PEDOT:PSSとP3HT:PCBM界面に生成した化学種であることを示している。

(3) BaF₂/PEDOT:PSSの単層薄膜に関して、室温における光照射にともなう赤外吸収スペクトルの変化

室温(298 K)において、BaF₂/P3HT:PCBMの単層薄膜に関して、光照射中で、照射直後と60分後のスペクトルから光照射前の赤外スペクトルを引いた差スペクトルを図8に示した。

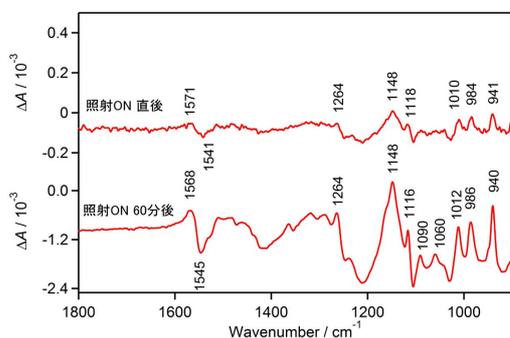


図8 BaF₂/PEDOT:PSS単層薄膜に関して、光照射中(直後)または光照射中(60分後)と光照射前の赤外差スペクトル。室温(298 K)。

また、光照射60分で照射を止めて、その直後と30分後の赤外差スペクトルを図9に示した。

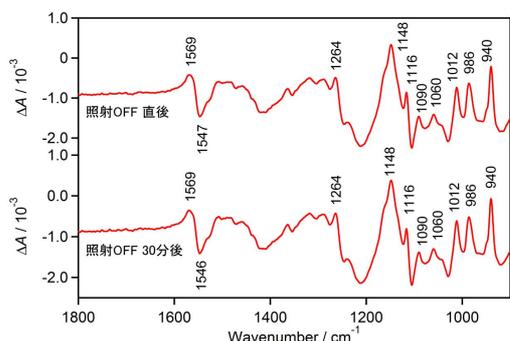


図9 BaF₂/PEDOT:PSS単層薄膜に関して、60分の光照射をやめて、直後または30分後と光照射前の赤外差スペクトル。室温(298 K)。

図8の光照射60分後で光照射しながら測定したスペクトルと、図9の光照射を止めて測定したスペクトルでは、新しいバンドが観

測されており、光照射により、新しい化学種が生成したことが分かる。光照射を止めて、30分後でスペクトル変化がほとんど観測されず、光照射により新しく生成した化学種は、室温で安定に存在することが分かった。

PEDOT:PSS単層で観測されたスペクトルは、PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜で光照射により生成したスペクトルと基本的に一致しており、スペクトル変化は、PEDOT:PSS層またはPEDOT:PSS層とP3HT:PCBM層の界面に生成した化学種であるといえる。

(4) BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜に関して、78 Kにおける光照射にともなう赤外スペクトルの変化

78 Kで、BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜に60分間、光照射を行った。光照射中(直後)または光照射中(60分後)の赤外スペクトルから光照射前のスペクトルを引いた差スペクトルを図10に示した。

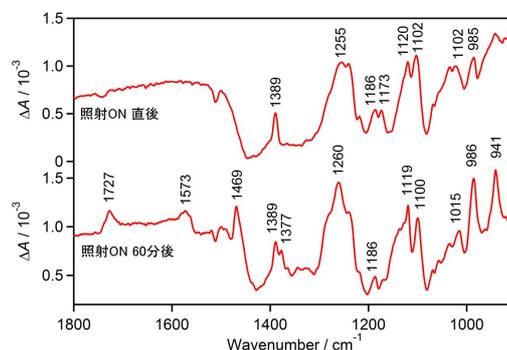


図10 BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜に関して、光照射中(直後)または光照射中(60分後)と光照射前の赤外差スペクトル。78 K。

また、光照射を止めて、その直後と30分後の赤外差スペクトルを図11に示した。

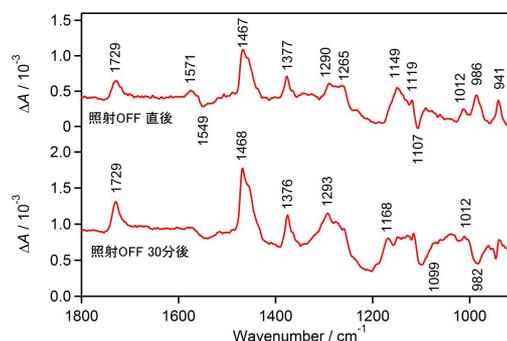


図11 BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBMの2層薄膜に関して、60分の光照射をやめて、直後または30分後と光照射前の赤外差スペクトル。78 K。

図10で、光照射中(光照射60分後)と光照射前の赤外差スペクトルにおいて、P3HTの正ポーラロンの微細構造をもつ幅広い吸収

のほかに, 1727, 1469, 1377, 986, 941 cm^{-1} にバンドが観測された. 光照射をとめると, 図 11 上のスペクトルとなり, 正ポーラロンスペクトルが消えて, 正ポーラロン以外に由来するバンドが観測された. これらのバンドのうち, 1149, 1012, 9869, 941 cm^{-1} などのバンドは, 室温で光照射により生じたバンドと同じである. その他の 1729, 1467, 1377, 1290, 1265 cm^{-1} などのバンドの由来は, 現段階では, 不明である.

(5) BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の 2 層薄膜に関して, 78 K における光照射にともなう赤外スペクトルの変化と昇温効果

(4) で新しく光照射により生成したバンドが, 昇温により, 変化するかどうか調べた. 78 K と 100, 200, 300, 400 K における差スペクトルを図 12 に示した.

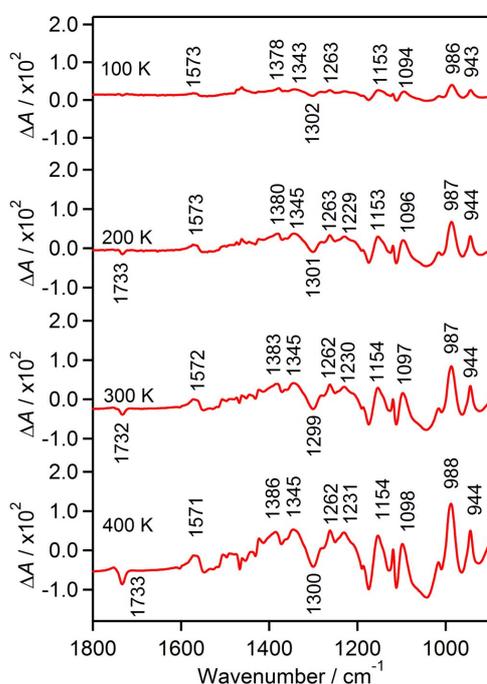


図 12 BaF₂/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の 2 層薄膜に関して, 60 分の光照射をやめて, 直後の温度変化に伴う赤外差スペクトル.

図 12 において, 各温度のスペクトルはほぼ同じであるが, 昇温にともない強度がかなり強くなっている. これらのスペクトルは, PEDOT:PSS 膜の温度変化によるスペクトル変化と同じであった. 2 層膜における昇温変化は, 2 層膜を構成する PEDOT:PSS 層の赤外スペクトルの温度変化に起因するといえる. この結果は, 昇温操作により活性化エネルギーを求める方法は, PEDOT:PSS が関係した物質系には適用できないことを示している.

【まとめ】

PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の 2 層膜に関して, 60 分の光照射により, 赤外吸収スペクトルに変化が観測され, 室温でも安定な化学種が生成することが分かった. 今後, この構造がキ

ャリアトラップとなっているかどうか確認することが必要である. また, 熱刺激電流法では, 昇温により, トラップの活性化エネルギーを求めているが, 赤外分光法ではスペクトルの温度変化の効果が大きく, 活性化エネルギーは昇温ではなく, 例えば幾つかの温度において, 定温で反応速度を測定して活性化エネルギーを求める方法が適当と考えられる.

なお, 本研究の実験は, 大学院生の吉田大樹君が行った.

2014 年度も研究を継続しており, 成果が出ているので, 今後, 応用物理学会学術講演会などで発表する予定である.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 件)
なし

〔学会発表〕(計 件)
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 行夫 (FURUKAWA, Yukio)

早稲田大学理工学術院・教授

研究者番号: 50156965