

軟 X 線顕微鏡を用いた有機薄膜太陽電池中の分子混合の観測

守友浩¹, 櫻井岳暁^{1,2}, 安田剛³, 武市泰男⁴, 米澤宏平¹
菅大暉⁵, 高橋嘉夫⁶, 吉田郵司⁷, 井波暢人⁴, 間瀬一彦⁴, 小野寛太⁴
筑波大学¹, PRESTO², NIMS³, KEK/PF⁴, 広島大学⁵, 東京大学⁶, AIST⁷

Molecular mixing of organic photovoltaic device as investigated by scanning transmission X-ray microscopy (STXM)

Yutaka MORITOMO¹, Takeaki SAKURAI^{1,2}, Takeshi YASUDA³, Yasuo TAKEICHI⁴, Kouhei YONEZAWA¹
Hiroki SUGA⁵, Yoshio TAKAHASHI⁶, Yuji YOSHIDA⁷, Nobuhiko INAMI⁴, Kazuhiko MASE⁴, Kanta ONO⁴

¹Univ. of Tsukuba, ²PRESTO, ³NIMS, ⁴KEK/PF, ⁵Hiroshima Univ., ⁶Univ. of Tokyo, ⁷AIST

Abstract

軟 X 線顕微鏡 (Scanning Transition X-ray microscope: STXM) は、各元素の吸収端スペクトルの形状より結合状態・電子状態の空間分布を可視化できる官能基顕微鏡である。我々は BL-13A に建設された Compact-STXM を利用して、エネルギー変換効率 (PCE) を最適化した有機薄膜太陽電池の活性層 (F8T2/PC₇₁BM 混合膜) の各ドメインの内部構造を評価した。その結果、fullerene-rich ドメインのフラレン重量分率は 71%, fullerene-poor ドメインの分率は 33% であることが分かった。我々は、このドメイン内分子混合に有機薄膜太陽電池の高い電荷分離効率の秘密が隠れている、と考えている。

1. はじめに – 何が分かって何が分からないのか –

有機薄膜太陽電池は高いエネルギー変換効率 (>10%) を示し、また、ロールツーロール等の製造が可能であるため、次世代太陽電池として期待されている。有機薄膜太陽電池の標準的な素子構造は、アルミ集電極とインジウム錫酸化物 (ITO) で活性層を挟み込んだ構造をとる。透明電極である ITO 側から光を照射し、光エネルギーを電気エネルギー (電流) に変換する。この時、集電極から回収される電子の数を吸収された光子数で割ったものを内部量子効率と呼ぶ。実デバイスにおける内部量子効率は、0.9 - 1.0 に達している。有機薄膜太陽電池の活性層は、ドナー性の高分子とアクセプター性のフラレン誘導体から構成されている。この活性層は、主に、活物質を有機溶媒に溶解 / スピンコートし、熱処理によって相分離の程度を最適化し、形成される。このようにして作られた活性層はバルクヘテロジャンクション (BHJ) と呼ばれており、ドナー高分子とアクセプター分子がナノレベルでヘテロ接合を形成している、と考えられている。

しかしながら、『ドナー高分子とアクセプター分子のナノレベルでヘテロ接合』に対する evidence は乏しい。ナノドメイン構造自体は、電子顕微鏡 [1] で確認されている。しかしながら、ドメインの内部構造に関しては、研究者によって意見が分かれる。Ade のグループ [2] は、軟 X 線顕微鏡等で各ドメインの内部構造を系統的に研究してきた。その結果、多くの活性層のドナー領域において、かなりのフラレン誘導体の混合が観測されている。ここで注意し

なければならないことは、エネルギー変換効率 (PCE) を最適化した活性層のドメインサイズ (<10 nm) は小さすぎて空間分解できない、ことである。このため、彼らの研究ではドメインサイズを大きくするために高温アニール処理をおこなっている。したがって、PCE を最適化されたドメインの内部構造は明らかにされていない。もちろん、ドメインの内部構造と内部量子効率との相関も明らかになっていない。

他方、光物性的見地からは、1 に近い内部量子効率の理由も未解明のままである。一般に、有機半導体では屈折率が低いため、光誘起された電子とホールはクーロンポテンシャルで強く束縛され励起子を形成している。この励起子の束縛エネルギーは 0.3 eV 程度であり、室温の熱エネルギーよりはるかに高い。さて、励起子から電子-正孔ペアへの変換は、ドナー励起子がドナー / アクセプター界面に移動 → 電子がアクセプター側に移動 → 電子が界面から離脱、といったプロセスを経ると考えられている。最後のプロセスでは、電子は余剰エネルギー $\Delta = (\text{電荷ペアのエネルギー}) - (\text{励起子エネルギー})$ を利用してクーロン束縛を断ち切る、という考え方が主流である。この描像の evidence は、電荷生成効率と Δ との間に正の相関があること [3] である。最近、守友ら [4] は電荷生成効率の絶対値を決定する方法を提案した。そして、有機薄膜太陽電池の電荷生成効率が 300 K と 80 K でほぼ一致していることを見出した。この結果は、電荷分離プロセスは量子力学的な波束の運動として捕らえるべきであること (原子位置変移

を伴ったマーカス理論で理解すべきでないこと)を示している。しかしながら、実験的に得られている高い電荷生成効率(~ 1)は定量的には理解することは困難である。中山らは、一次元モデルで波束の運動をシミュレートし、ドナー/アクセプター界面における電荷生成効率を評価した。電子と正孔のクーロン束縛を取り込んだ場合、電荷生成効率は最大でも0.5を超えることはない。

2. 軟X線顕微鏡とは

軟X線顕微鏡(Scanning Transition X-ray microscope: STXM)は、文字通り、軟X線領域の走査型透過顕微鏡である。フォトンファクトリーのBL-13AにCompact-STXM[5]が建設され、S型課題(2013S2-003「走査型透過X線顕微鏡(STXM)を用いたサステナブル科学の推進」代表:高橋 嘉夫)として測定が始まっている。このCompact-STXMの最大の特徴は、試料走査機構にピエゾ素子を採用し、装置自体を小型・軽量化した点にある。除振台の上にちょこんと置かれたCompact-STXMは、筆者の持っていた軟X線装置という概念を破壊するに十分な小ささであった。

さて、軟X線顕微鏡の最大の特徴は、各元素の吸収端スペクトルの形状より結合状態・電子状態の空間分布を可視化できること、である。炭素は、生物系や有機系材料の主要元素であり、かつ、さまざまな結合形態を示す元素である。したがって、炭素K吸収端付近のX線を利用すれば、STXMを官能基顕微鏡と捉えることができる。つまり、STXMは-COOH、-CH₃、等の空間分布を可視化できるのである。もちろん、STXMは高分子とフラーレン誘導体の空間分布を可視化できる。そこで、我々は、STXMを利用して、有機薄膜太陽電池の活性層の各ドメインの内部構造を解明することにした。

3. 結果と考察

3-1. 試料の選択

アメリカのAdeのグループはAPSの軟X線顕微鏡を駆使して、有機薄膜太陽電池の活性層の各ドメインの内部構造を系統的に調べ、活性層のドナー領域にかなりのフラーレン誘導体が混入していることを明らかにしていた。この分野の研究では、APSが突出しており、ESRFを含め、他の追従を許さない状況であった。彼らの研究の唯一の弱点は、エネルギー変換効率を最適化した活性層のドメインの内部構造を見ていない点である。こういった世界情勢の中、我々は、(1)PCEを最適化されたドメインの内部構造を解明すること、そして、(2)ドメインの内部構造と内部量子効率との相関を実験的に明らかにすること、を短期目標に掲げ、2013年の10月より、フォトンファクトリーで有機薄膜太陽電池の活性層の測定を開始した。装置改良と測定を並行し、翌年2月で原著論文に耐えうるデータを取得[6]し、目的の前半を達成した。後半に関しては鋭意進行中であり、別の機会でご報告したい。

さて、『PCEを最適化されたドメインの内部構造を解明』

するには、最適化された活性層のドメインサイズが大きく(>10 nm)なければならない。我々は、そんな都合のよい試料を持っていた!液晶性を有する半導体高分子F8T2[poly(9,9-dioctylfluorene-cobithiophene)]とPC₇₁BM[[6,6]-phenyl C71-butyric acid methyl ester]分子から形成される混合膜は、200°C以下でアニールしても周期的なナノ構造を維持[7]する。PCEは、アニール温度(T_{an})ともに系統的に変化する。PECは、T_{an}=80°Cで最大(=2.28%)になり、T_{an}=150°Cで1.40%まで低下する。さらに、T_{an}=240°Cでは、純粋なF8T2領域と純粋なPC₇₁BM領域に分離する。我々は、研究の第一歩として、PCEを最適化した混合膜(T_{an}=80°C)の各ドメインの内部構造を調べた。実験データの解析では、同時に測定した完全相分離した混合膜(T_{an}=240°C)の炭素K吸収端スペクトルを用いた。

3-2. 炭素K端における吸収像

Fig. 1(a)-(d)に、完全相分離した混合膜(T_{an}=240°C)の炭素K吸収端付近における軟X線吸収像を示す。(a)282.0 eVや(c)290 eVでは像は観測されないが、(b)284.6 eVや(d)300 eVでは顕著な明暗が観測される。この明暗は、PC₇₁BM分子とF8T2高分子の吸収スペクトルの違いによるものである。Fig. 1(e)に、PC₇₁BM分子(赤)とF8T2高分子(青)の吸収スペクトルを示す。PC₇₁BM分子では、284.6 eV、285.5 eV、286.7 eVに鋭い吸収帯が観測される。X線のエネルギーをフラーレン誘導体特有の吸収帯(=284.6 eV)に合わせることで、フラーレンの濃度の空間分布を可視化[Fig. 1(b)]できる。この膜は完全相分離しているため、明るい領域はPC₇₁BMに、暗い領域はF8T2に対応する。

Fig. 2(a)に、40°Cでアニールした混合膜の軟X線透過

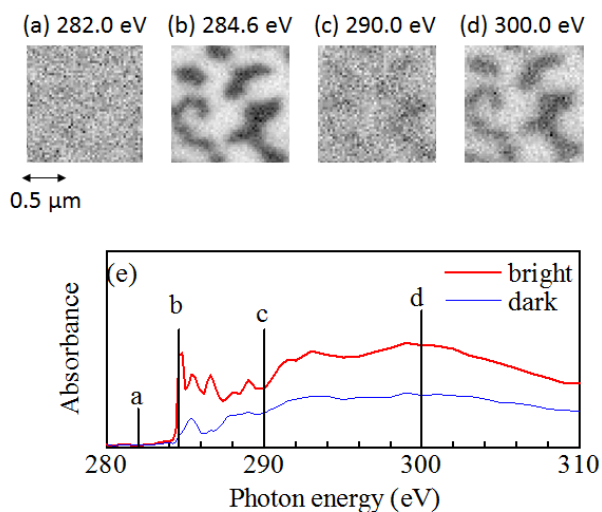


Figure 1 (a)-(d) STXM images of F8T2/PC₇₁BM blend film annealed at 240°C at (a) 282.0, (b) 284.6, (c) 290.0, and (d) 300.0 eV. The brightness represents the absorbance at the respective photon energies. (e) Carbon K-edge absorption spectra in the bright and dark regions of (b).

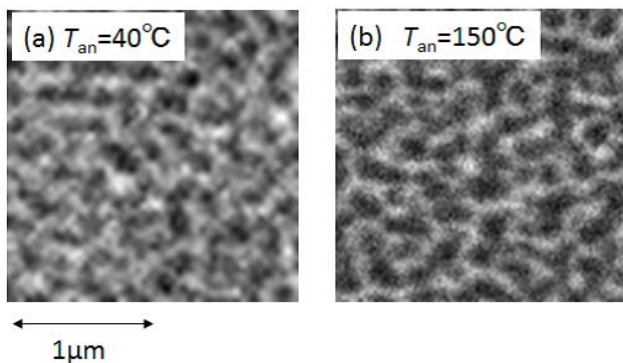


Figure 2 STXM images of F8T2/PC₇₁BM blend film annealed at (a) 40°C and (b) at 150°C at 284.4 eV. The brightness represents the transmission.

像を示す。X線のエネルギーはフルーレン誘導体特有の吸収帯 (= 284.4 eV) に合わせてある。暗い領域は PC₇₁BM 重量分率が高く、明るい領域は PC₇₁BM 重量分率が低い。Fig. 2(b) は、150°C でアニールした混合膜の軟X線透過像を示す。アニール温度が 100 度も異なるにも関わらずドメインサイズ・分布に大きな差がないこと、に注目して欲しい。つまり、この物質系のアニール温度による PEC の違いは、ドメインサイズではなく、ドメインの内部構造に起因するのである。

3-3. スペクトル分解による分子混合比の決定

Fig. 3(a) の白丸は、PCE を最適化した混合膜 ($T_{an}=80^\circ\text{C}$) の PC₇₁BM 重量分率が高い領域 (以後、fullerene-rich ドメイン) の炭素 K 吸収端スペクトルの例を示す。フルーレン誘導体特有の三本の吸収帯が明瞭に観測される。Fig. 3(b) の白丸は、PC₇₁BM 重量分率が低い領域 (fullerene-poor ドメイン) の炭素 K 吸収端スペクトルの例である。フルーレン誘導体特有の三本の吸収帯が消失している。

各ドメインのフルーレン重量分率を評価するため、実験的に得られたスペクトル (ϕ_{exp}) を PC₇₁BM 分子および F8T2 高分子の吸収スペクトルに分解した。まず、線形結合スペクトル ($\phi_{cal} = C_A \phi_A + C_D \phi_D$) を定義した。ここで、 ϕ_A および ϕ_D は、それぞれ、PC₇₁BM 分子および F8T2 高分子の吸収スペクトル [Fig. 1(e) 参照] である。そして、評価関数

$$F(C_A, C_D) = \sum \phi_{exp} (\phi_{exp} - \phi_{cal})^2$$

が最小になるように係数 C_A と C_D を決めた。異なった位置の 10 のスペクトルに対して係数を決定し、平均値を評価した。その結果、fullerene-rich ドメインでは $C_A=0.65/C_D=0.23$ 、fullerene-poor ドメインでは $C_A=0.36/C_D=0.64$ が得られた。PC₇₁BM 分子および F8T2 高分子の密度は、それぞれ、 1.25g/cm^3 および 1.12g/cm^3 であることを考慮すると、fullerene-rich ドメインのフルーレン重量分率は 71%、fullerene-poor ドメインの分率は 33% となる。

このように、PCE を最適化した混合膜では、両ドメインでかなりの分子混合が観測された。他方、Ade のグループは、活性層のドナー領域ではフルーレンが混入している

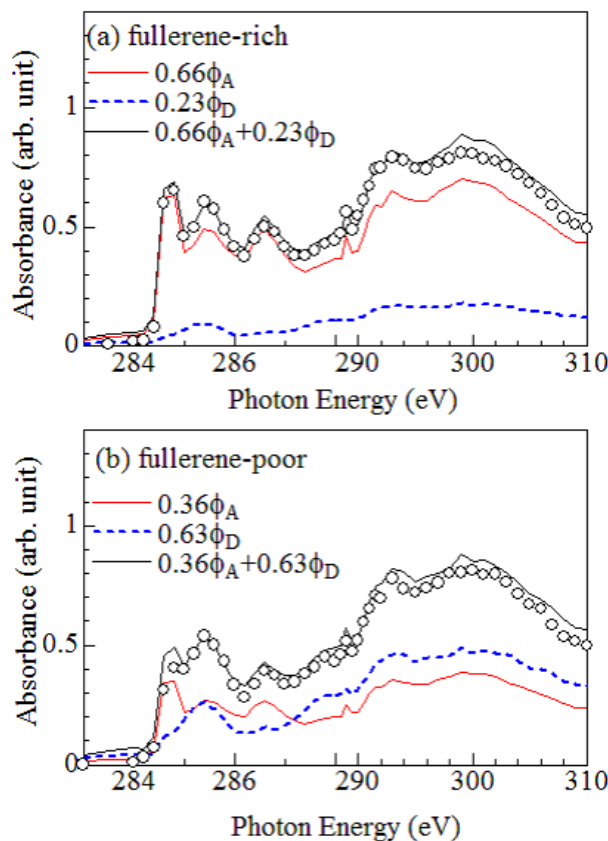


Figure 3 (a) Carbon K-edge spectra (open circles) of the fullerene-rich region of F8T2/PC₇₁BM blend film with $\phi_{cal} = C_A \phi_A + C_D \phi_D$. ϕ_A and ϕ_D are the absorption spectra of PC₇₁BM and F8T2, respectively. (b) Carbon K-edge spectra of the fullerene-poor region of F8T2/PC₇₁BM blend film with ϕ_{cal} .

ものの、アクセプター領域では高分子の混入はないと報告している。これは、我々の混合膜が低温で熱処理されたものであり、高温で熱処理された混合膜に比べて相分離が抑制されているため、と考えられる。大切なことは、エネルギー変換効率が最適化された混合膜では両ドメインでかなりの分子混合が観測される、ということである。

4. おわりに

「fullerene-rich ドメインの分率は 71%、fullerene-poor ドメインの分率は 33%」という結果に先入観を排除して向き合くと、教科書に書かれている『ドナー高分子とアクセプター分子のナノレベルでヘテロ接合』という描像は正しいのか疑問に思えてしまう。筆者には、この分子混合の問題と理論的に説明の困難な高い電荷生成効率の問題とが、表と裏の関係にあるように思える。はっきりと言えることは、STXM 等による有機薄膜太陽電池の活性層の研究が、電荷分離機構解明の鍵となるデータを提供するであろう、ということである。

引用文献

- [1] L. F. Drummy , R. J. Davis , D. L. Moore , M. Durstock , R. A. Vaia ,J. W. P. Hsu , Chem. Mater. **23**, 907 (2011).
- [2] B. A. Collins, Z. Li, J. R. Tumbleston, R. Gann, C. R. McNeill, and H. Ade, Adv. Energy Mater. **3**, 65 (2013).
- [3] S. D. Dimitrov and J. R. Durrant, Chem, Matrer. **26**, 616 (2013).
- [4] Y. Moritomo, K. Yonezawa, and T. Yasuda, Appl. Phys. Lett. **105**, 073902 (2014)
- [5] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, K. Ono, and Y. Takahashi, Chem. Lett. **43**, 373 (2014).
- [6] Y. Moritomo, T. Sakurai, T. Yasuda, Y. Takeichi, K. Yonezawa, H. Kamioka, H. Suga, Y. Takahashi, Y. Yoshida, N. Inami, K. Mase, and K. Ono, Appl. Phys. Express **7**, 052302 (2014).
- [7] T. Yasuda, K. Yonezawa, M. Ito, H. Kamioka, L. Han, and Y. Moritomo, J. Photopolym. Sci. Technol. **25**, 271 (2012).

(原稿受付日：2014年8月26日)

著者紹介

守友 浩 Yutaka MORITOMO

筑波大学数理物質系 教授

〒305-8571 茨城県つくば市天王台 1-1-1

TEL: 029-853-7787

FAX: 029-853-7787

e-mail: moritomo.yutaka.gf@u.tsukuba.ac.jp

略歴：1992年東京大学理学研究科物理学専攻博士課程終了，1996年名古屋大学理工科学研究センター助教授，2005年筑波大学数理物質化学研究科教授。博士（理学）。最近の研究：ナトリウムイオン電池，有機薄膜太陽電池，イオン貯蔵，エネルギー・環境分野の学理構築。

櫻井岳暁 Takeaki SAKURAI

筑波大学数理物質系 准教授

e-mail: sakurai@bk.tsukuba.ac.jp

安田剛 Takeshi YASUDA

物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 主任研究員

e-mail: YASUDA.Takeshi@nims.go.jp

武市泰男 Yasuo TAKEICHI

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 助教

e-mail: yasuo.takeichi@kek.jp

米澤宏平 Kouhei YONEZAWA

筑波大学数理物質科学研究科 博士課程在学

e-mail: s1330098@u.tsukuba.ac.jp

菅大暉 Hiroki SUGA

広島大学大学院理学研究科 修士課程在学

e-mail: hiro-suga@hiroshima-u.ac.jp

高橋嘉夫 Yoshio TAKAHASHI

東京大学大学院理学系研究科 教授

e-mail: ytakaha@eps.s.u-tokyo.ac.jp

吉田郵司 Yuji YOSHIDA

産業総合研究所 環境・エネルギー分野研究企画室・研究企画室長

e-mail: yuji.yoshida@aist.go.jp

井波暢人 Nobuhiko INAMI

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特任助教

e-mail: nobuhito,inami@kek.jp

間瀬一彦 Kazuhiko MASE

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 准教授

e-mail: mase@post.kek.jp

小野寛太 Kanta ONO

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 准教授

e-mail: kanta.ono@kek.jp