

2D-GIXD による次世代型太陽電池における分子配向状態の精密測定 Molecular Alignment in Next-generation Photovoltaic Measured by 2D-GIXD

加治屋 大介^a, 齋藤 健一^{ab}
Daisuke Kajiya^a, Ken-ichi Saitow^{a,b}

^a広島大学自然科学研究支援開発センター, ^b広島大学大学院理学研究科
^aN-BARD Hiroshima Univ., ^bGraduate School of Science, Hiroshima Univ.

Poly(3-hexylthiophene)の薄膜の二次元微小角入射 X 線回折測定(2D-GIXD)を行い、薄膜の配向状態と結晶性を面内・面外で解析した。その結果、1)配向処理した薄膜では、poly(3-hexylthiophene)分子が面内に一軸配向し、面外に Face-on 配向する、2)薄膜にシリコンのナノ粒子を混ぜると、膜の結晶性が増加することが明らかとなった。

キーワード： 有機/無機ハイブリッド太陽電池, 配向, 電荷輸送, GIXD

背景と研究目的：

世界的にエネルギー源の多極化が必要とされ、太陽光発電の重要性も益々増加している。太陽電池の普及には、末端価格におけるワット当たりの単価を下げるのが急務であり、材料、製造法、変換効率、モジュール化などの様々分野での低コスト化の研究が行われている。また、コスト以外にシリコン太陽電池なみの変換効率と安定性も要求される。しかし、有機太陽電池を含めた次世代型の太陽電池には、これらの要求をみたすためのいくつかのブレイクスルーが必要とされている。我々は、有機高分子と無機半導体のナノ粒子からなる次世代型のハイブリッド太陽電池を開発し、次世代型太陽電池の研究の推進を行っている。これまでの研究により、有機薄膜太陽電池でよく用いられる高分子 poly(3-hexylthiophene)(以降、P3HT)において、分子の配向と結晶化による薄膜中の電荷移動度の増加を確認している。具体的には、1)配向による移動度増加、2)シリコンナノ粒子の添加による移動度の 50 倍増加、3)異方性基板を用いたマイクロ溶液成長法による分子配向である[1]。しかしながら、これら薄膜中での高分子の配向に関する定量的な結果が得られていない。そこで本課題では、二次元微小角入射 X 線回折測定(2D-GIXD)により、薄膜の結晶性や配向などの構造解析を面内・面外で行い、薄膜中の分子配向状態の精密測定・精密構造決定を行う。また、得られた結果をデバイスにフィードバックし、ハイブリッド太陽電池や有機太陽電池の高効率化に反映する。

実験：

試料は、P3HT の薄膜(配向膜, シリコンナノ粒子を添加した薄膜)である。この薄膜は、酸化インジウムスズ(ITO)膜付きガラス基板上に成膜されている。実験方法は、BL19B2 における 2D-GIXD 測定である。使用装置は、HUBER 社多軸回折計、PILATUS300K 二次元検出器である。測定条件は、12.39 keV の X 線、実験ハッチ内の 4 象限スリットで 0.1 mm×0.1 mm に入射 X 線を成形、入射角 0.12°, カメラ長 174.7 mm、試料からの回折 X 線を PILATUS300K で検出、露光時間は 60 秒(30 秒測定で 2 枚測定)である。複数の試料では、入射角依存性や Φ スキャンの測定も行った。また、基板の種類を変えて成膜した薄膜の測定も実施した。以上、信号強度が弱い高分子薄膜においても、極めて短い測定での実験が可能となり、まさに放射光を用いた測定でのみ可能となっている。

結果および考察：

図 1 に、配向処理前と配向処理後の P3HT 薄膜の 2D-GIXD 測定結果を示す。これらの結果は、in-plane 方向と out-of-plane 方向における P3HT の(100)と(010)ピークを示している。これらの結果より、処理前の膜では edge-on 状態であり、処理後の膜では face-on 状態であることがわかる。P3HT

が face-on 状態になると, 基板に対して垂直方向の電荷輸送が高効率化することが知られている[2]。したがって, 配向処理により高い電荷移動度を示す状態が形成されることが明らかとなった。

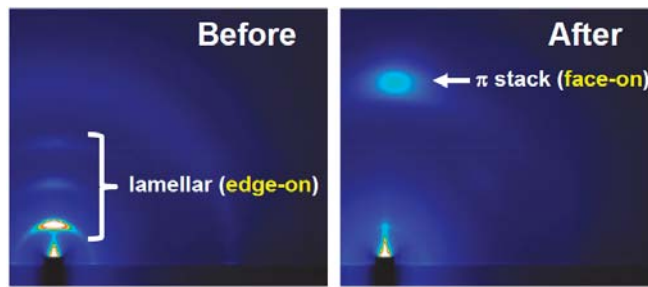


図 1. 配向処理前(左)と処理後(右)の P3HT 薄膜の GIXD 測定結果

次に, 別の系での測定結果として, シリコン(Si)のナノ粒子を添加した P3HT 薄膜と, 添加していない P3HT 薄膜の 2D-GIXD 測定結果を示す(図 2)。ナノ粒子を添加することにより, P3HT 薄膜の結晶構造を示すピーク強度が増加し, ナノ粒子の添加による P3HT の結晶性増加が示された。

一方, ピーク位置は添加前後で大きく変化しておらず, 添加による配向状態の変化は小さいことがわかる。

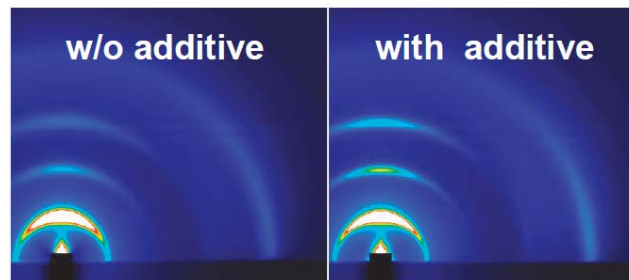


図 2. ナノ粒子の添加前(左)と添加後(右)の P3HT 膜の GIXD 測定結果

今後の課題 :

P3HT の配向メカニズムの解明や, ナノ粒子との界面状態の解明が必要である。また, 耐久性の観点から, 光や熱などによる膜中の構造変化の理解が不可欠となる。さらに, より薄い膜で簡便な転写法による高配向膜が最近得られており, 詳細な構造解析が新たに必要である。そのためには, 放射光を用いた短時間での精密なその場測定が, 極めて有効であり, 次の申請を行い継続したい。

参考文献 :

- [1] D. Kajiya, K. Saitow, submitted (2014).
- [2] H. Sirringhaus et al., *Nature* **401**, 685 (1999).