

熱処理による

PCDTBT:PCBM光電変換層内の構造変化

伊東 卓哉¹, 山成 敏広¹, 小金澤 智之², 吉田 郵司¹

¹ 先端産業プロセス・低コスト化チーム, ² 公益財団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI)

諸言

背景

Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT)は高性能有機薄膜太陽電池の候補材料として報告されているが^{[1][2][3]}、PCDTBT/フラーレン誘導体で構成される光電変換層内の構造と太陽電池特性との関係には未解明な部分が多い。

目的

本研究では、熱処理によるPCDTBT/フラーレン誘導体混合膜の構造変化を研究対象とし、構造変化と光電変換特性との関係を明らかにする。また、耐熱性を決定する要因および熱処理による構造最適化の指針を見出す。

研究

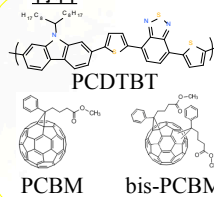
構造評価: 微小角入射X線散乱、走査型プローブ顕微鏡 (DFM)、

エネルギーフィルタ型透過電子顕微鏡 (EF-TEM)

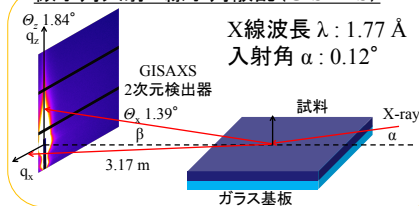
光電変換特性評価: J-V測定

実験

材料



微小角入射X線小角散乱 (GISAXS)



製膜条件

PCDTBT: フラーレン誘導体 (4 mg/ml: 16 mg/ml) のクロロベンゼン溶液を調製し、基板上に平均膜厚 110 nm の混合膜をスピコート法により製膜した。

結果・考察

GISAXS プロファイル

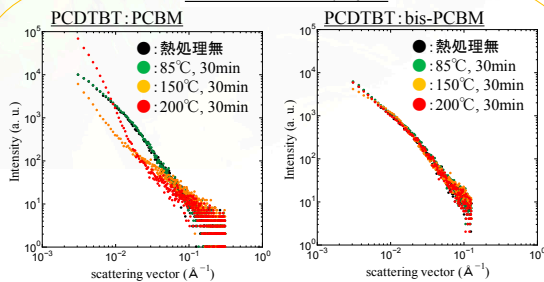


表1. 各熱処理温度における相関長

	熱処理無	85°C	150°C	200°C
PCDTBT : PCBM	168 Å	158 Å	279 Å	336 Å
PCDTBT : bis-PCBM	172 Å	180 Å	144 Å	181 Å

表2. 各熱処理温度における質量フラクタル次元

	熱処理無	85°C	150°C	200°C
PCDTBT : PCBM	1.32	1.24	2.33	2.69
PCDTBT : bis-PCBM	1.40	1.47	1.07	1.48

光電変換特性

素子構造: [ITO/光電変換層 (110 nm)/Al (100 nm)]

PCDTBT:PCBM

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	PCE (%)	FF
熱処理無	7.48	0.87	3.89	0.60
85°C	7.37	0.87	3.77	0.58
150°C	6.25	0.87	2.59	0.48
200°C	5.83	0.81	2.12	0.45

低下

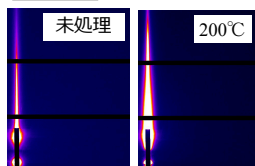
PCDTBT: bis-PCBM

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	PCE (%)	FF
熱処理無	4.23	1.01	1.83	0.43
85°C	4.47	1.02	2.02	0.44
150°C	3.24	1.05	1.37	0.40
200°C	2.55	1.04	0.92	0.35

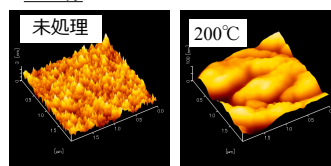
低下

PCDTBT:PCBM

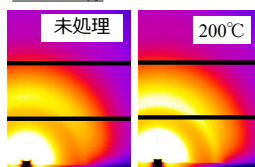
GISAXS像



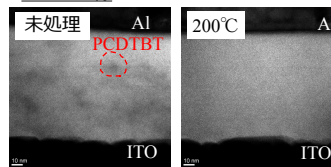
DFM像



GIWAXS像



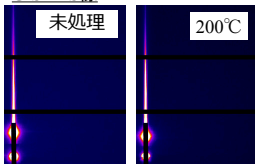
EF-TEM 像



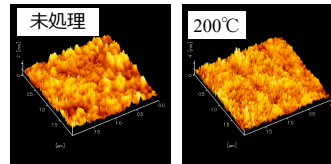
熱処理による結晶化は観測されなかったが、凝集構造が変化

PCDTBT: bis-PCBM

GISAXS像



DFM像



熱処理による凝集構造の変化は無し

熱処理効果

	GIWAXS DSC	GISAXS DFM	J-V curves
	結晶化	凝集	光電変換特性
PCDTBT : PCBM	×	○ (PCBM)	低下
PCDTBT : bis-PCBM	×	×	低下

置換基の立体障害

まとめ

✓ 熱処理により、PCDTBTの結晶化や構造変化は観測されなかったが、PCDTBT:PCBM混合膜ではPCBM凝集体のサイズが増大した。一方、PCDTBT:bis-PCBM混合膜では明瞭な構造変化は観測されなかった。これは、bis-PCBMに付加した置換基の立体障害が顕著になり、bis-PCBMの拡散・凝集が抑制されたためであると考えられる。

✓ 光電変換特性に関しては、熱処理により双方のデバイスで光電変換特性の低下が生じた。この結果は、PCDTBT:bis-PCBM混合膜の構造と光電変換特性の低下には相関がないことを示唆しており、特性低下には材料の分解や反応、小角散乱では観測できない領域の構造変化が関与していると考えられる。

参考文献

- [1] Yanming Sun et al., *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 2226–2230
[2] Shinuk Cho et al., *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1253–1257
[3] Craig H. Peters et al., *Adv. Energy Mater.* 2011, **1**, 491–494

謝辞

- ・本研究は、総合科学技術会議により制度設計された最先端研究開発支援プログラムにより、日本学術振興会を通して助成されたものです。関係各位に感謝いたします。
・GISAXS測定は公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)のご支援のもと、SPring8内 BL46XUで実施された。関係各位に感謝いたします。(課題番号: 2012B1732, 2012B1739)
・EF-TEM観察は住化分析センター(SCAS)のご支援のもと実施された。関係各位に感謝いたします。