

■受領No.1334

高効率・長寿命な有機太陽電池の開発と素子特性劣化機構のマイクロ解明

代表研究者

丸本 一弘 筑波大学・数理物質系物質工学域 准教授



1. 研究目的

有機エレクトロニクスは21世紀の革新技術として期待されている。有機EL素子、有機太陽電池(OPV)、有機トランジスタが代表的なデバイスである。これらのデバイスの中で、最近、実用化の観点からOPVの研究が再注目されている。最近の鉛ペロブスカイト太陽電池(PSC)は高効率で注目されている。しかし、鉛使用の点で環境負荷による実用化に難点があり、鉛フリーPSCでは変換効率が約8%にとどまり、課題が残されている。一方、OPVに関しては、特に、低バンドギャップの π 共役系有機半導体高分子を用いたOPVでは、認証値で13%を超える変換効率や長寿命が注目され内外で研究が盛んである。最近では時間分解過渡光吸収分光や光電子分光の測定等により、光照射時の初期に生じる電荷形成・分離過程やエネルギー準位構造の理解が進みつつある。他方、電荷トラップ等による電荷蓄積等の効果も含めた長寿命の電荷状態の全体的な描像はまだ十分得られていない。この観点から素子の特性や寿命に深く関連する長寿命の電荷状態の研究も着目されている。しかし、これまでは主にJ-V特性やインピーダンス分光等による電気的手法が用いられていた。

本研究では、有機太陽電池を作製し、スピンを持つ電荷をオペランド電子スピン共鳴(ESR)分光で検出すると共に、太陽電池特性を調べ、その系統的な研究により、素子中の分子集合体構造や長寿命の電荷状態などのマイクロ特性と、太陽電池

特性との相関を解明する。特に、素子作製時の電荷形成や素子動作時の電荷蓄積を分子レベルで直接観測し、同一素子で同時に測定した素子特性の劣化との相関を調べる。そして、高効率有機太陽電池素子の本質的かつ内因的な素子劣化機構を解明し、高効率長寿命な素子の作製指針をマイクロな観点から得て素子改良を行い、変換効率と素子耐久性の向上を目指す。

2. 研究内容

高分子太陽電池の素子構造は主に順構造と逆構造に分類される。これらの構造の違いについての研究は盛んに行われており、逆構造の素子は変換効率や性能安定性の面で順構造の素子よりも優れていることが明らかになってきている。我々は光誘起ESR分光法を用いて動作中の太陽電池内の電荷蓄積という観点から性能劣化機構について研究を行ってきた。しかし、先行研究は順構造の高分子太陽電池を用いて行われており、逆構造の高分子太陽電池における素子劣化機構についての詳細な議論は行われていない。また、高分子太陽電池の高性能化のために素子構造の違いが性能の劣化機構に与える影響を知ることは重要であると考えられる。

本研究では高分子太陽電池の素子構造の違いが素子性能や動作中の素子内部における電荷蓄積に及ぼす影響を調べるために、p型半導体材料 Poly(4,9-bis(4-(2-decyltetradecyl)-5-(thiophen-2-

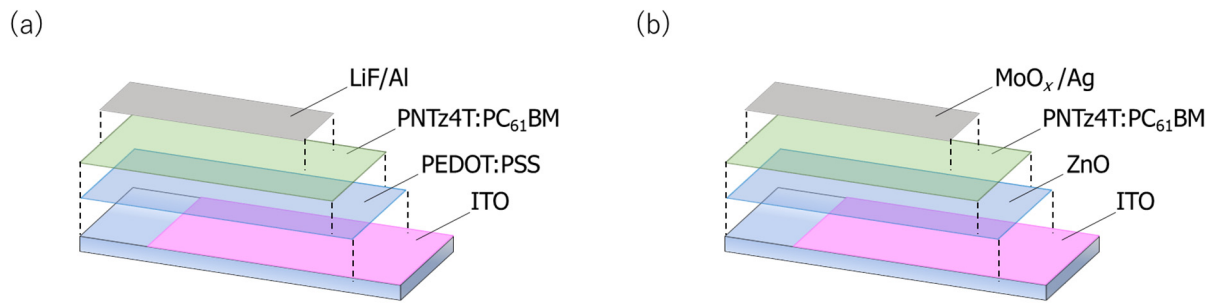


図 1 素子構造の概略図。(a) 順構造素子。(b) 逆構造素子。

yl)thiophen-2-yl)-naphtho[1,2-c:5,6-c']bis[1,2,5]thiadiazole) (PNTz4T) と n 型半導体材料 [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester (PC₆₁BM) を用いて順構造、逆構造の高分子太陽電池を作製し、光誘起 ESR 法を用いて電荷蓄積の観点から性能劣化原因の解明を試みた。また、素子構造の違いが動作中の太陽電池内での電荷蓄積や素子性能に及ぼす影響についても研究した。

順構造の高分子太陽電池として ITO/PEDOT:PSS/PNTz4T:PC₆₁BM/LiF/Al、逆構造の高分子太陽電池として ITO/ZnO/PNTz4T:PC₆₁BM/MoO_x/Ag を作製した。完成した素子は ESR 試料管に N₂ 雰囲気下で封止した。これらの素子の概略図を図 1 に示す。

本実験では室温と低温 (20 K) における光誘起 ESR 測定を行った。測定方法としては光照射前の状態 (暗状態)、素子動作状態 (光照射中)、もう一度暗状態の順で測定した。素子動作状態の測定ではソースメータを用いて素子性能値 (短絡電流、開放電圧) の同時測定も行った。これらの測定で得られた ESR 信号のパラメーターである g 因子、ESR 線幅、スピン数については、標準 Mn²⁺ マーカー試料を用いて、その絶対値を更正した。

順構造素子の光誘起 ESR 測定では、図 2(a) のような ESR 信号が観測され、図 2(b) の最小二乗法による Fitting 解析から Signal A ($g = 2.0026 \pm 0.0001$ 、 $\Delta H_{pp} = 0.51 \pm 0.02 \text{ mT}$) と Signal B ($g = 1.9995$

± 0.0001 、 $\Delta H_{pp} = 0.28 \pm 0.03 \text{ mT}$) の 2 成分の信号で構成されていることがわかった。Signal A の起源は積層試料 (quartz/PNTz4T:PC₆₁BM) の光誘起 ESR 測定と密度汎関数理論 (DFT) 計算から p 型半導体材料 PNTz4T に蓄積した正孔、Signal B の起源は先行研究の結果から PCBM と Li⁺ の錯体に由来する信号であると同定した。さらに図 2(c,d) に示した順構造素子の性能と各成分 (Signal A, Signal B) の蓄積電荷の経時変化から、それぞれの挙動に相関がみられた。

逆構造素子の光誘起 ESR 測定では単一成分の ESR 信号が得られた (図 3(a))。この ESR 信号は、Signal A と類似した g 因子を示したことから PNTz4T に蓄積した正孔に由来する信号であると同定した。さらに、図 3(b) に示す逆構造素子の性能と蓄積電荷の経時変化から、それぞれの挙動に相関がみられた。

以上の結果から、素子動作中の電荷蓄積が素子性能の低下に寄与していることが示された。つまり、蓄積電荷による電荷散乱によって、素子性能の低下が生じたと考えられる。また、蓄積電荷数は順構造と逆構造で大きな差はないが、素子性能は順構造素子の方が大きく減少した。これは、電荷蓄積の空間的な分布が異なっているからであると考えられる。これによって、電荷散乱の影響に順構造素子と逆構造素子で差が生じたと考えられる。

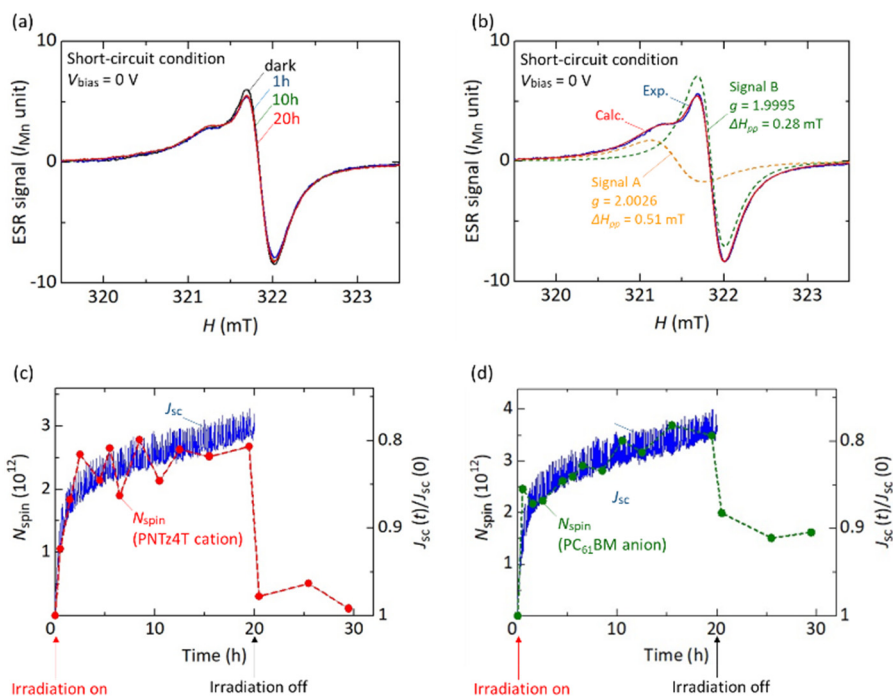


図 2 (a) 順構造素子における ESR 信号の光照射時間依存性。(b) 順構造素子における ESR 信号の Fitting 解析結果。(c) PNTz4T カチオンのスピンの数と短絡電流密度の時間変化。(d) PC₆₁BM アニオンのスピンの数と短絡電流密度の時間変化。

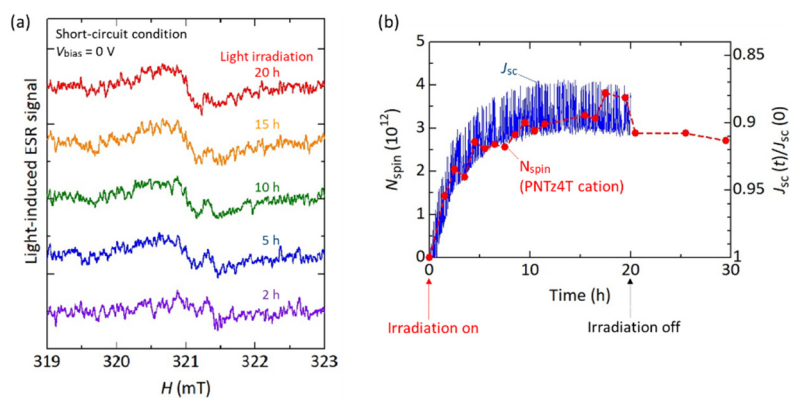


図 3 (a) 逆構造素子における ESR 信号の光照射時間依存性。(b) 逆構造素子で観測された ESR 信号のスピンの数と短絡電流密度の時間変化。

3. 発表 (研究成果の発表)

1. T. Kubodera, M. Yabusaki, V.A.S.A. Rachmat, Y. Cho, T. Yamanari, Y. Yoshida, N. Kobayashi and K. Marumoto, "Operando Direct Observation of Charge Accumulation and the Correlation with Performance Deterioration in PTB7 Polymer Solar Cells", *ACS Applied Materials & Interfaces* **10** (31) 26434-26442 (2018).
2. M. Yabusaki and K. Marumoto, "Investigation of Charge Accumulation States in Polymer Solar Cells using Light-Induced Electron Spin Resonance Spectroscopy", *Journal of Photopolymer Science and Technology* **31** (2) 169-176 (2018).

3. K. Marumoto, "Operando Direct Observation of Organic and Perovskite Solar Cells using Electron Spin Resonance Spectroscopy", The International Conference on Chemical Sciences in New Era (ICCSNE2018), Pacific Academy of Higher Education and Research University, Udaipur, India, October 6, 2018. <Invited>
4. K. Marumoto, "Operando Direct Observation of Charge States in Organic and Perovskite Solar Cells", The Third Joint Conference of the Asia-Pacific EPR/ESR Society and The International EPR (ESR) Society (IES) (APES-IES2018), The University of Queensland, Brisbane, Australia, September 24, 2018. <Invited>
5. K. Marumoto, "Operando Direct Observation of Charge States in Organic-based Solar Cells using Electron Spin Resonance Spectroscopy", The International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings (ThinFilms2018), Venus Royal Hotel, Shenzhen, China, July 20, 2018. <Invited>
6. M. Yabusaki and K. Marumoto, "Investigation of Charge Accumulation States in Polymer Solar Cells using Light-Induced Electron Spin Resonance Spectroscopy", The 35th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-35), International Conference Hall Makuhari Messe, Chiba, Japan, June 29, 2018. <Invited>