

令和 2 年 7 月 11 日現在

機関番号：33803

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14477

研究課題名(和文)新規電流検出ESR法の開発と有機太陽電池における電荷再結合の複眼的オペランド観察

研究課題名(英文)Development of novel electrically detected ESR and operand observation of charge recombination in organic solar cells

研究代表者

脇川 祐介(wakikawa, yusuke)

静岡理工科大学・先端機器分析センター・講師

研究者番号：90708512

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：電子正孔(e-h)対が前駆体となる電荷再結合は、有機デバイスの性能を左右する重要な素過程である。本研究で開発した光電流・キャパタンス検出電子スピン共鳴法(EDMR, CDMR)を用いて、動作条件下の有機デバイス内部で寿命が異なる2つのe-h対が存在することを解明した。寿命が短いe-h対は、有機薄膜内部で生じる再結合であることが分かった。一方、寿命が長いe-h対はアルミ電極界面に存在する空間電荷の再結合に由来し、CDMRで選択的に検出できることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低炭素社会の実現が求められている中で、有機半導体は軽量かつ安価な電子材料として注目されている。電荷は電気伝導を担う基本単位であり、正と負の電荷が互いに引きつけ合い消滅する再結合は、素子性能を左右する重要な過程である。

本研究では、有機素子の再結合過程を調査するために、電気伝導測定と磁気共鳴法を融合した手法を開発した。本手法によって、これまで素子性能のボトルネックとされていた有機半導体内部の速い再結合だけでなく、電極界面に蓄積した電荷の遅い再結合を初めて明らかにした。蓄積した電荷の解消が高性能素子の実現の糸口になることを見出した本研究成果の学術的意義は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：The carrier recombination through electron-hole (e-h) pair play important roles in the electrical performance of organic polymer based devices. Electrically and capacitively detected magnetic resonance (EDMR and CDMR) that we built up in this study reveal the coexistence of two types of e-h pairs with different lifetimes in the device under operating condition. The short-lived e-h pair is a precursor of the recombination of free carriers in the bulk polymer. The long-lived e-h pair, which is selectively detected by CDMR, is involved in the recombination of space charges at the interface between the polymer and Al electrode.

研究分野：スピン化学

キーワード：有機薄膜太陽電池 電荷再結合 電子スピン共鳴 電流検出磁気共鳴 インピーダンス分光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

低炭素社会の実現が求められている中で、有機薄膜太陽電池は軽量かつ安価な再生可能エネルギー利用素子として注目されている。しかし、有機薄膜太陽電池の開発は、エネルギー変換効率の面で著しく立ち遅れている。変換効率が低い主要原因は、電子正孔対が前駆体となる電荷の再結合であると指摘されている。

有機薄膜太陽電池における材料開発およびデバイス開発では、開発指針を示すために、デバイス動作下で電荷の再結合速度を評価（オペランド観察）することが必要不可欠である。有機太陽電池における電荷挙動の評価技術として、電荷移動を阻害する電荷トラップを評価する手法（熱刺激電流法、変位電流法等）が確立されてきた。一方、電荷の再結合速度を重点的に評価する技術は、未だ確立されていない。インピーダンス分光法が有機太陽電池に適用されているが、観測される誘電率の緩和には電荷キャリアだけでなく、様々な緩和現象が含まれるため、電荷再結合速度の定量化までに至った例はない。そこで、インピーダンス分光法に電流検出電子スピン共鳴法(EDMR)を組み合わせることで、煩雑なシミュレーションを用いることなく、非破壊で電荷の再結合速度をオペランド観察できると考えた。EDMRは電子デバイス動作と電子スピン共鳴を結び付けた手法であり、電子正孔対のマイクロ波吸収・放出による電荷キャリア再結合量の変化に由来した電流値の増減を測定する。以上の経緯から、装置開発と評価法の創出を主体とした本研究課題は、電荷再結合速度の新しい定量評価法となるという着想に至った。

2. 研究の目的

本研究で開発する EDMR を用いて、有機デバイスにおける光生成した電荷の再結合を選択的に評価できる新しい定量分析法を確立する。また、電荷再結合ダイナミクスを解明し、その支配因子を明らかにする。

3. 研究の方法

Indium Tin Oxide (ITO)電極と Al 電極に P 型半導体高分子 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)(P3HT)がサンドイッチされたデバイス構造(ITO|P3HT|Al)と、ITO 電極間に P3HT が挟まれた構造(ITO|P3HT|ITO)を有する二種類の試料素子を作製した。ITO/P3HT/Al 素子の作製では、P3HT のクロロホルム (CHCl_3) ならびにキシレン (xylene) 溶液からスピコート法で P3HT 薄膜 (膜厚 120 nm) を ITO 電極基板に成膜した。有機薄膜上に膜厚 70 nm のアルミニウムを真空蒸着法で積層した。一方、ITO/P3HT/ITO 素子では、電極間 $5\mu\text{m}$ 楕円形 ITO 電極付き石英基板に、P3HT 薄膜をスピコート法で作製した。作製した試料素子は、大気暴露防止のために窒素雰囲気下のグローブボックス内で石英基板を用いて封止し、サンプルチューブに封入した。

EDMR 測定は、周波数可変型の振幅変調 (AM) 法を採用したラジオ波(179 MHz)を用いた装置(図 1a)と静磁場変調型のマイクロ波(9.4 GHz)を用いた装置(図 1b)で行った。一定電圧 (V) を印加した試料素子に波長 520 nm の光を照射して流れる光電流 (I) が、電子スピン共鳴によって変化する光電流変化量(ΔI)を 2 位相ロックインアンプで位相検出した。インピーダンス分光測定から得られる静電容量(C)の電子スピン共鳴測定(CDMR)は、自作したインピーダンス測定装置とマイクロ波を用いた電子スピン共鳴装置を組み合わせて実施した(図 1c)。試料素子に印可した微小変調電圧で位相検波した光電流信号は、磁場変調を参照信号としてロックイン検出し、CDMR 信号を観測した。

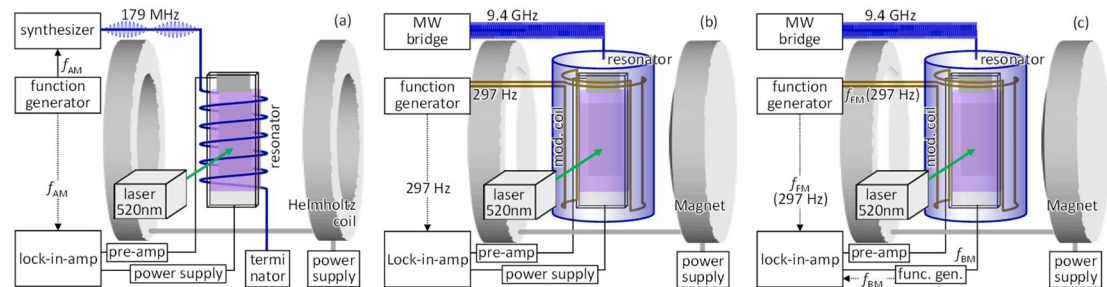


図 1 (a) 振幅変調型ラジオ波 EDMR 装置、(b)静磁場変調型マイクロ波 EDMR 装置、(c)静磁場変調型マイクロ波 CDMR 装置

4. 研究成果

(1) 光照射下における EDMR スペクトルとその起源

図 2 に、短絡条件下ならびに AM 変調周波数 (f_{AM}) 500 Hz におけるラジオ波 EDMR スペクトルの同位相成分を示す。観測されたスペクトルは、試料素子構造による形状の差異はなく、共鳴磁場と線幅の異なる 2 成分 (C_1 , C_2) の信号の重ね合わせによって再現できた。ITO 電極から正孔を P3HT 薄膜に注入する暗条件では、電流検出磁気共鳴信号が検出されなかったことから、観測された EDMR 信号が光生成した電子正孔対のスピン選択的な再結合に由来することがわかった。

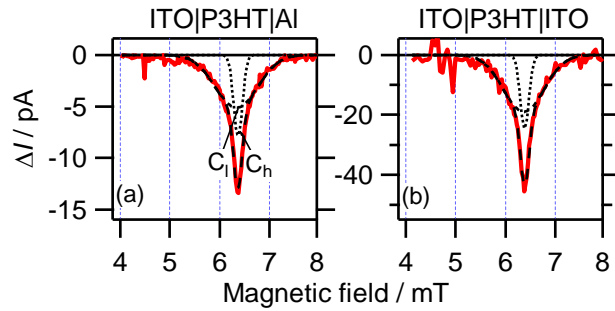


図2 CHCl₃溶液から作成した(a) ITO|P3HT|Al 素子と(b) ITO|P3HT|ITO 素子におけるラジオ波 EDMR スペクトルの同位相成分。破線は C₁, C_h を示す。

観測されたスペクトル構造の起源を解明するために、P3HT 自己組織体の配向依存性を調べた。xylene 溶液から作成した薄膜では、基板に垂直な分子面をもつ組織体 (edge-on 配向) が形成され、CHCl₃ 溶液による薄膜においては edge-on 配向と分子面を基板に平行にした組織体 (face-on 配向) が混在することを薄膜 XRD 実験から確認した。スペクトルの微細構造を測定できるマイクロ波 EDMR 装置を用いて、それぞれの溶媒から作成した ITO|P3HT|Al 素子における EDMR スペクトルを測定した(図4)。スペクトル形状が組織体配向に依存しないことから、スペクトル構造は *g* 因子の異方性に由来せず C₁, C_h 成分の重畳解析が妥当であることがわかった。オリゴチオフェンの硫黄原子上の電子密度は、HOMO よりも LUMO が高い[1]。自由電子の *g* 因子との差 (Δg) が大きい C₁ 成分と Δg が小さい C_h 成分は、それぞれ電子正孔対の電子および正孔の ESR に帰属された。C₁ 成分と C_h 成分の線幅の違いは、正孔の移動度が電子より高いことに由来すると結論した。

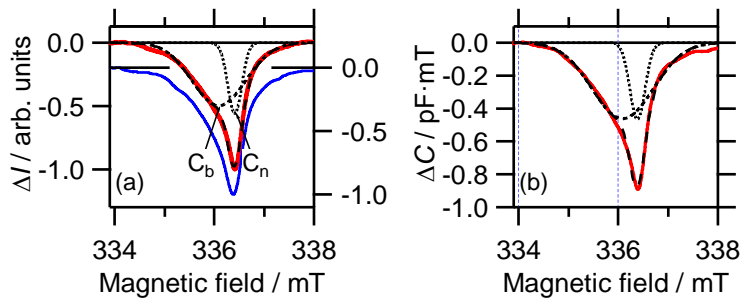


図3 CHCl₃溶液から作成した ITO|P3HT|Al 素子におけるマイクロ波(a) EDMR と(b) CDMR スペクトル。青線は、xylene 溶液から作成した ITO|P3HT|Al 素子における EDMR スペクトルを表す。破線は C₁, C_h を示す。

(2) 電荷再結合ダイナミクスのデバイス構造依存性と速度評価

電荷再結合ダイナミクスを明らかにするために、ラジオ波 EDMR 信号強度の AM 周波数 (f_{AM}) 依存性を測定した。EDMR 測定では、電子スピン共鳴による光電流変化量を位相検波するため、参照信号に対して、位相差 0° の同位相成分と位相が 90° シフトした逆位相成分が観測される。単一の寿命 (τ) を仮定した同位相成分と逆位相成分強度 (F_{in} と F_{out}) の周波数応答は、以下の式で表すことができ、AM 周波数依存性の測定から寿命を求めることができる。

$$F_{in}(f_{AM}) = \Delta I_0 \frac{1}{1 + (2\pi\tau f_{AM})^2}, \quad (1a)$$

$$F_{out}(f_{AM}) = -\Delta I_0 \frac{2\pi\tau f_{AM}}{1 + (2\pi\tau f_{AM})^2}. \quad (1b)$$

図4に、ラジオ波 EDMR の同位相成分と逆位相成分強度の AM 周波数依存性を示す。ITO|P3HT|ITO 素子で観測された周波数応答は、(1)式で再現することができた。(1)式を用いた最小二乗フィッティングから、電子正孔対の寿命 13 μ s を得た。観測された負の同位相成分と正の逆位相成分は、ESR によって電荷再結合が促進され、光電流が減少したことを示している。ITO|P3HT|Al 素子では、寿命と極性が異なる二種類の成分が観測され、それぞれの寿命は、5.1 μ s と 64 μ s であった。寿命が短い成分 (e-h_{lg}) は、素子構造に関係なく観測されており、高分子半導体薄膜の内部で形成される電子正孔対の再結合を反映すると考えられる。一方、寿命が長い成分 (e-h_{sh}) は、その存在が Al 電極の有無に依存することから、P3HT|Al 界面の再結合に起因することが示唆された。

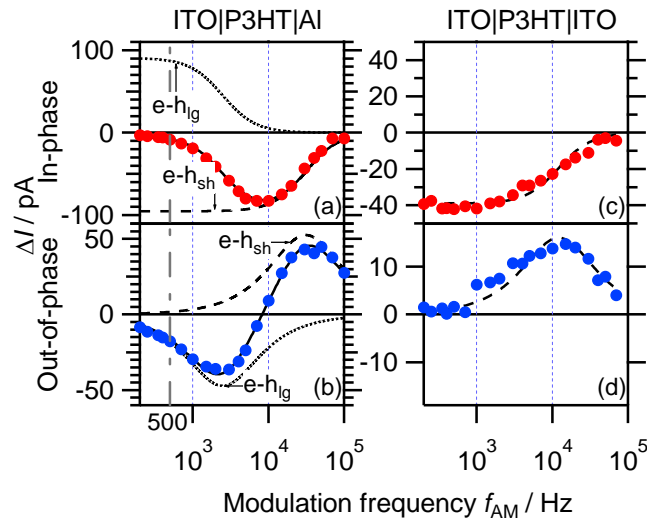


図4 CHCl₃ 溶液から作成した(a), (b)ITO|P3HT|Al 素子と(c), (d)ITO|P3HT|ITO 素子におけるラジオ波 EDMR の AM 変調周波数依存性。●と●は、それぞれ同位相と逆位相成分を示す。破線は(1)式に基づいたフィッティング曲線を表す。

P3HT|Al 界面の寿命が長い再結合を調査するために、静電容量とその電子スピン共鳴の電圧変調周波数依存性を測定した(図5)。インピーダンス分光測定から得られる静電容量は、試料素子に蓄積された電荷量を表し、照射によって静電容量が増加した。電圧変調周波数の増加とともに減少した。これは、照射によって電極界面に蓄積した電荷のトラップ・脱トラップ過程に起因した誘電緩和現象を示している。静電容量は電子スピン共鳴によって減少し、そのスペクトル形状は EDMR と一致したことから(図3(a)青線) 観測された CDMR は、電極界面に蓄積した電荷の再結合に由来すると考えられる。CDMR 信号は、電圧変調周波数の増加とともに減少し、(1a)式を用いたフィッティングから寿命 58μs を得た。この値は、EDMR の AM 変調周波数依存性から明らかになった P3HT|Al 界面における再結合寿命と一致した。このことから、P3HT|Al 界面に蓄積した電荷の再結合が、寿命が長い成分の起源であると結論した。P3HT|Al 界面に蓄積した電荷は、内部電場の歪みの原因となり、電荷移動と電極における電荷回収を妨げ、素子性能の低下を招く。ESR によって、P3HT|Al 界面に蓄積した電荷の再結合が促進されることで、電荷移動・回収効率が増加し、結果として光電流が増加したと考えられる。

以上のように、本研究で開発した EDMR と CDMR の変調周波数依存性の測定から、当初の目的とした高分子半導体薄膜内部の再結合だけではなく、電極界面で蓄積した電荷の再結合を明らかにし、それらの速度の定量的な評価に成功した。しかし、周波数応答から得られた寿命が長い成分の解釈に時間を要したことが原因で、研究期間中に投稿論文として報告することができなかった。現在、論文としてまとめ、国際学術雑誌に投稿中である。

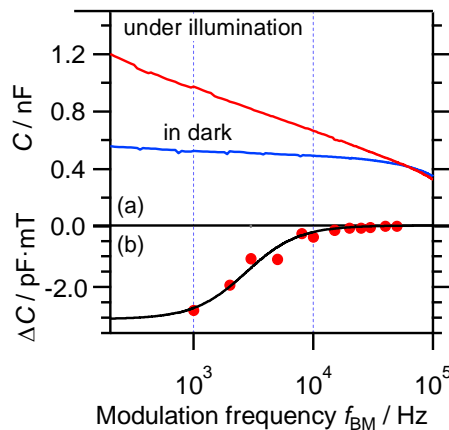


図5 CHCl₃ 溶液から作成した ITO|P3HT|Al 素子における(a)静電容量と電子スピン共鳴による静電容量変化量の電圧変調周波数依存性。黒線は(1a)式に基づいたフィッティング曲線を表す。

引用文献

- [1] F. Wong, *et al.*, *RSC Adv.*, **4**, 3020 (2014).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shoji Ryota, Omori Takuya, Wakikawa Yusuke, Miura Tomoaki, Ikoma Tadaaki	4. 巻 3
2. 論文標題 Magnetoelectronic Study on Nongeminate Recombination in Solar Cell Using Poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9369 ~ 9377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b01746	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yusuke Wakikawa, Tadaaki Ikoma, Yohei Yamamoto, Takanori Fukushima, Kimio Akiyama	4. 巻 2(7)
2. 論文標題 Temperature Dependence of Magnetophotoconductance in One-Dimensional Molecular Assembly of Hexabenzocoronene	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 3260-3266
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.7b00474	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 脇川祐介、生駒忠昭
2. 発表標題 光電流検出磁気共鳴による有機単膜ダイオードの電荷再結合研究
3. 学会等名 第58回電子スピン共鳴サイエンス学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 工藤尚輝, 中島駿, 東海林良太, 脇川祐介, 三浦智明, 生駒忠昭
2. 発表標題 P3HT-PCBM系太陽電池の磁気インピーダンス分光
3. 学会等名 2019年度化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Chika Itagoshi, Syunya Miyazaki, Tomoaki Miura, Sota Kasuya, Yusuke Wakikawa, Tadaaki Ikoma
2. 発表標題 Dynamic Spin Effect on Triplet Fusion of 9,10-Diphenylanthracene
3. 学会等名 APES-IES2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ryota Shoji, Takuya Omori, Yusuke Wakikawa, Tomoaki Miura, Tadaaki Ikoma
2. 発表標題 Magnetoconductance Study on Nongeminate Recombination in Solar Cell using Poly(3-hexylthiophene) and [6,6]-Phenyl C61-butyric Acid Methyl Ester
3. 学会等名 APES-IES2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮崎 駿弥、三浦 智明、粕谷 奏太、脇川 祐介、生駒 忠昭
2. 発表標題 ジフェニルアントラセン三重項融合の溶媒粘度効果
3. 学会等名 2018年度光化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 脇川祐介、生駒忠昭
2. 発表標題 P3HT単膜ダイオードにおける電荷再結合の光電流検出磁気共鳴 研究
3. 学会等名 第57回電子スピン共鳴サイエンス学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 工藤尚輝, 東海林良太, 脇川祐介, 三浦智明, 生駒忠昭
2. 発表標題 磁気インピーダンス分光によるP3HT:PCBM系有機薄膜太陽電池におけるキャリア動力学の研究
3. 学会等名 第56回電子スピン共鳴サイエンス学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 脇川祐介, 生駒忠昭
2. 発表標題 MDMO-PPV単膜ダイオードにおける磁気インピーダンス分光研究
3. 学会等名 第56回電子スピン共鳴サイエンス学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 脇川祐介
2. 発表標題 有機薄膜における磁気インピーダンス分光研究
3. 学会等名 第10回 研究・開発成果発表会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----