

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23684021

研究課題名(和文)バルクヘテロ接合型有機太陽電池におけるキャリアダイナミクスの解明

研究課題名(英文)Study on carrier recombination kinetics in bulk-heterojunction solar cells

研究代表者

小林 隆史(Kobayashi, Takashi)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10342784

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 21,700,000円、(間接経費) 6,510,000円

研究成果の概要(和文)：バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池におけるキャリア緩和過程を明らかにするため、実際のデバイスに適用可能な実験手法および解析手法を構築した。また合わせて有機薄膜太陽電池の高効率化を図り、最大で7%の変換効率を持つデバイスを試作し、それらの評価を行った。その結果、開放条件ではキャリアはほぼ理想的な二分子再結合過程で緩和し、短絡条件では結晶化した領域のキャリアに関してはロスなく取り出せていることが分かった。その他、最大動作点付近でのキャリアの振る舞いや、トラップキャリアに関する知見も得た。

研究成果の概要(英文)：We developed experimental and analytical methods that can be applied to working organic solar cells to reveal the carrier recombination kinetics. We also fabricated solar cells with a solar conversion efficiency up to 7%, and used them as samples. It has been found that under open-circuit conditions carriers recombine via an ideal bimolecular recombination manner, whereas carriers formed in crystalline regions are extracted without a loss under short-circuit conditions. In addition, we elucidated the recombination kinetics at working points between open and short-circuit conditions, where trapped carriers play an important role.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：有機薄膜太陽電池 光物性 緩和過程

1. 研究開始当初の背景

有機半導体における励起子結合エネルギーは1 eVとも言われ、単体で用いた場合には室温の熱エネルギーだけで励起子を解離（キャリア生成）させることは難しい。そこで太陽電池へ応用する場合、二種類の有機半導体を接合させ、LUMO または HOMO レベルのギャップを利用してキャリア生成させるのが一般的である。典型的な組み合わせである P3HT と PCBM の場合、光励起から 10 ps 以内にキャリア生成が完了することが知られており、したがってキャリア生成効率は極めて高いと考えられる。しかしながら有機半導体は無機半導体に比べてキャリアのドリフト移動度が低いいため、再結合で失うことなく外部回路に取り出すことは難しい。そこでキャリアが生成してから再結合するまで（または取り出されるまで）の過程を明らかにし、ボトルネックを特定し、回避するための手段を講じることが重要である。

ところで、有機半導体は荷電状態になると固有の吸収帯を示すため、それをモニターすることでキャリアの振る舞いを調べることができる。このような分光学的手法を用いれば、デバイスの CR 時定数に制限されず、電子と正孔を明確に区別し、さらにデバイスに任意の電圧を印加して緩和過程を調べられるなど、様々なメリットがある。これまでも分光学的手法によりキャリアの緩和過程を明らかにしようとした研究例はいくつか報告されているが、それらのほとんどは単なる薄膜をサンプルとしており、実際のデバイスを扱っていないという問題があった。有機半導体では、短い励起子拡散長を補うため、通常、ドナー材料とアクセプター材料が相互に侵入したバルクヘテロ接合が採用される。このバルクヘテロ接合は、ドナー材料とアクセプター材料の相分離を利用して作製されるため、わずかな製膜条件の違いによって、相互侵入構造や有機半導体の結晶性が変化し、結果としてデバイスの変換効率も大きく影響を受ける。したがって実際のデバイスをサンプルに用い、変換効率を評価しながら研究を進めなければ、誤った結果を導く危険性がある。

2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究ではまず実際のデバイスのキャリア緩和過程を調べる実験手法の構築を目指した。その上で、実際の太陽電池に対する評価を行い、100 mW/cm² という太陽光照射下に近い条件でのキャリアの緩和過程を明らかにすることを目的とした。特に分光学的手法の特長を最大限に生かして、電子とホールを区別し、各種動作点で緩和過程を調べた。これらの結果をベースに、製膜条件やデバイス構造、さらには半導体材料を変え、それらの影響を明らかにし、さらなる高性能化を実現するための指針を得ることを目標とした。

3. 研究の方法

分光学的に励起状態の緩和過程を明らかにしようとする場合、パルスレーザーを用いて時間領域で実験を行うことが多い。しかし、本研究の目的には、変調分光法により周波数領域で調べた方が有利であると考え、光誘導吸収測定などと呼ばれるロックインアンプを用いた測定法に大幅な改良を加え、実際のデバイスへの適用を試みた。また有機半導体中のキャリアは二分子再結合過程によっても緩和すると予想されるので、実験的に得られる変調周波数依存性からキャリアの緩和メカニズムを特定し、さらに等価的な寿命を決定する解析手法の確立も目指した。サンプルには、この分野で最も標準的である P3HT と PCBM からなる有機薄膜太陽電池からスタートし、研究の進捗に合わせて他の材料系へも展開を図った。これは特定の材料系に限定されない普遍的な知見を得るためである。また本研究期間中、継続的にデバイスの高性能化を図り、より高いレベルでの研究を行えるように努めた。その結果、P3HT ベースの有機薄膜太陽電池で最高 5%、他のドナーポリマーで最高 7% の変換効率を実現した。

4. 研究成果

図 1 に、本研究で構築した測定系を示す。実際のデバイスに適用するため、金属電極でプローブ光を反射させる反射配置を採用している。様々な工夫により、変調周波数を 1 MHz まで上げているにも関わらず、十分な S/N 比を確保することに成功した。

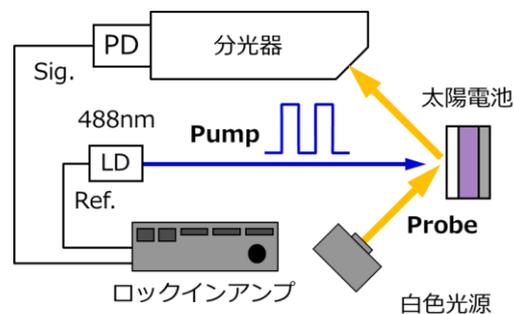


図 1 本研究で構築した反射配置の光誘導吸収測定系

また信号強度の変調周波数依存性から緩和過程に関する情報を引き出す解析方法についても、数値シミュレーションにより検討した。まず良く知られているように、単分子再結合過程の場合は、キャリア寿命は励起密度に依存せず、ポンプ光よりも位相が 90 度遅れた成分（直交成分）が最大となる変調周波数 f を用いて $f = (2\pi\tau)^{-1}$ から求めることができる。二分子再結合過程の場合、キャリア寿命は励起光強度に依存するが、それでも等価的な寿命として

$$\tau = -\frac{n(t)}{dn(t)/dt}$$

を定義すれば、単分子再結合過程と同様に、ほぼ直交成分のピーク周波数から決められることを明らかにした。なお、ここで $n(t)$ は時刻 t におけるキャリア密度を表す。また見積もられる寿命の励起光強度依存性から緩和メカニズムを推定することもできる。

ところで P3HT は結晶性ポリマーであり、実際のサンプル中には結晶化した領域とアモルファスな領域が含まれる。先行研究によれば結晶化領域に生成したキャリアは 1.8 eV にピークを持つ新たな吸収帯を示し、アモルファス領域に生成したホールは 1.3 eV にピークを持つ吸収帯を示すことが分かっている。このうち、結晶化した領域のホールにプローブ波長を合わせ、開放条件と短絡条件で信号強度の変調周波数依存性を測定した結果を図 2 に示す。この図では示していないが、開放条件で励起光強度を弱くすると、直交成分のピークは低周波数側へとシフトする様子が見られ、その励起光強度依存性から 100 mW/cm² の条件下では、ほぼ理想的な二分子再結合過程でキャリアは緩和していることが分かった。一方、短絡条件にすると、信号強度は全体的に減少し、さらに直交成分のピークが高周波数側へとシフトしている様子が見られる。これは（見かけ上）キャリア寿命が短くなったことを意味し、その変調周波数は、生成したキャリアが外部回路に取り出されるまでの時間に対応していることが分かった。事実、短絡条件で見積もられる寿命はキャリア密度に依存しない。そこでこの手法を用いて実際のデバイス中でのキャリア移動度を決定する手法を提案した。

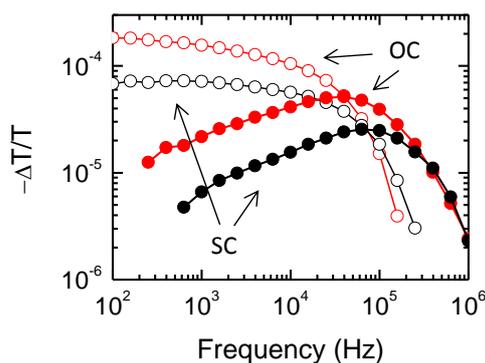


図 2 光誘導吸収信号の変調周波数依存性。○と●はそれぞれ同相成分と直交成分に対応する。また図中の OC と SC は開放条件と短絡条件を意味する。

一方、プローブ波長をアモルファス領域のホールに合わせて実験を行うと、短絡によるピーク周波数のシフトは観測されなかった。これはアモルファス領域のホールは短絡電流

には寄与していないことを示唆している。この他、低周波数側にトラップに由来するピークが存在し、そのピーク周波数より、デトラップタイムが数 ms 程度であることや、さらに製膜条件やアクセプター材料の LUMO レベルがキャリア輸送過程に及ぼす影響などについても明らかにした。

さらに適当な大きさの負荷抵抗をデバイスに接続し、動作点を選んで変調周波数依存性を測定した。その結果を図 3 に示す。この図には二つのピークが存在し、10 kHz 付近に現れているものはフリーキャリアの再結合に対応し、また低周波数側に現れるものはトラップされたキャリアがデトラップする過程に対応していることが分かっている。したがって図 3 からは、動作点を開放条件から短絡条件に変えるにしたがって、デトラップタイムが短くなっていくことが分かる。これらの結果は次のように解釈することができる。すなわち、負荷抵抗が大きい場合は、半導体層はフラットバンド条件に近く、トラップされたキャリアがデトラップするのに比較的長い時間を要するのに対し、負荷抵抗が小さい場合は電極の仕事関数差、またはドナーとアクセプターの HOMO と LUMO レベルの差に起因する内臓電位の一部が半導体層に印加され、結果としてデトラップに要する時間が短くなるのである。短絡条件の様子を模式的に示したものが図 4 である。なお、この解釈ではトラップがプール・フレンケル型であることを仮定している。この考え方の妥当性を検証するために、HOMO レベルと単一のトラップレベルを考慮した二準位モデルを仮定し、レート方程式を用いて変調周波数依存性をシミュレーションしたところ、実験結果を良く再現できることが確認された。

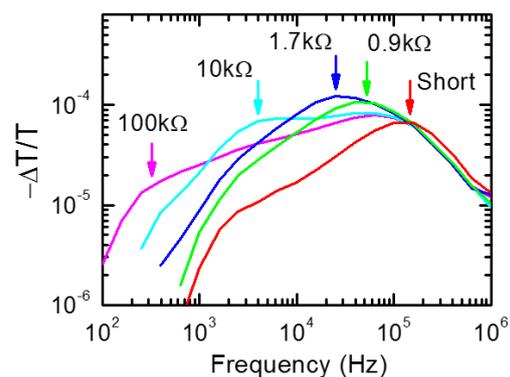


図 3 負荷抵抗を接続し、様々な動作点で測定した光誘導吸収信号の変調周波数依存性（直交成分のみ）。

その他に、P3HT 以外のドナーポリマーや PCBM 以外のアクセプター材料を用いた太陽電池に対しても同様の評価を行い、実験手法や得られた知見の普遍性を確認するとともに、高効率化のための方針をいくつか導いた。今

後の展開としては、本研究で確立した手法を駆使し、ローバンドギャップポリマーを用いた有機薄膜太陽電池におけるキャリアの緩和過程を明らかにすることや、デバイスの劣化メカニズムの解明などが考えられ、取り組んで行きたいと考えている。

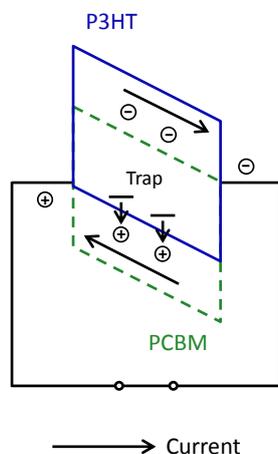


図4 短絡条件における素子内部への内臓電場のかかり方

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① A. Niwa, T. Kobayashi, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, and H. Naito, "Temperature dependence of photoluminescence properties in a thermally activated delayed fluorescence emitter," *Applied Physics Letters*, (in press). 査読有り
- ② 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, "光誘導吸収測定による有機薄膜太陽電池の移動度評価," *有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌* **25** (in press). 査読無し
- ③ T. Kobayashi, W. Shinke, T. Nagase, S. Murakami, H. Naito, "Third-order optical susceptibility in polythiophene thin films prepared by spin-coating from high-boiling-point solvents," *Thin Solid Films* **554**, 106-109 (2014). 査読有り
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.166>
- ④ Y. Terada, T. Kobayashi, E. Nakatsuka, T. Nagase, H. Naito, "Continuous-wave photoinduced absorption study on trapped carriers in bulk-heterojunction solar cells connected to load," *Thin Solid Films* **554**, 209-212 (2014). 査読有り
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013>

.08.017

- ⑤ T. Kobayashi, T. Endo, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, "Third-order optical susceptibility of ordered and disordered polyfluorene thin films," *Journal of Non-Crystalline Solids* **358**, 2530-2533 (2012). 査読有り
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrys.2011.12.107>
- ⑥ T. Kobayashi, T. Endo, W. Shinke, T. Nagase, S. Murakami, and H. Naito, "Enhancement of third-order optical susceptibility in polythiophene thin films fabricated by drop casting using anhydrous solvent," *Japanese Journal of Applied Physics* **50**, 072601 (2011). 査読有り
doi:10.1143/JJAP.50.072601
- ⑦ T. Kobayashi, Y. Terada, T. Nagase, and H. Naito, "Determination of carrier lifetime in bulk-heterojunction solar cells by continuous-wave photoinduced absorption spectroscopy," *Applied Physics Express* **4**, 126602 (2011). 査読有り
doi:10.1143/APEX.4.126602

[学会発表] (計15件)

- ① 砂原智徳, 大面隆範, 中塚英美, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, "光誘導吸収測定を用いた PTB7:PC71BM バルクヘテロ接合太陽電池の物性評価," 第61回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学(神奈川) 2014年3月19日.
- ② 砂原智徳, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, "光誘導吸収測定による PTB7:PC71BM バルクヘテロ接合太陽電池のキャリア寿命の評価" 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学(京都) 2013年9月18日.
- ③ T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito, "Photocarrier recombination kinetics in a bulk heterojunction solar cell studied by a frequency-domain measurement," The 25th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, University of Toronto (Canada) 2013年8月22日.
- ④ 寺田洋介, 中塚英美, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, "光誘導吸収による P3HT:ICBA バルクヘテロ接合太陽電池の評価" 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学(神奈川) 2013年3月29日.
- ⑤ Y. Terada, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, "Photoinduced absorption study on bulk-heterojunction solar cells connected

- to load resistance,” The 4th Asian Conference on Organic Electronics, Yamagata University (Japan) 2012年12月20日.
- ⑥ Y. Terada, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, “Continuous-wave photoinduced absorption study on trapped carriers in bulk heterojunction solar cells connected to load resistances,” 10th International Conference on Nano-Molecular Electronics, Awaji Yumebutai International Conference Center (Japan) 2012年12月12日.
- ⑦ 寺田洋介, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “負荷を接続したバルクヘテロ接合太陽電池におけるキャリアの緩和過程” 第73回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学(愛媛) 2012年9月14日.
- ⑧ T. Kobayashi, Y. Terada, T. Nagase, and H. Naito, “Photocarrier recombination mechanism in a working bulk-heterojunction solar cell studied by continuous-wave photoinduced absorption spectroscopy,” The 10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed matter, Nanostructured and Molecular Materials, University of Groningen (Netherlands) 2012年7月5日.
- ⑨ 寺田洋介, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “光誘導吸収分光による二分子再結合キャリアの寿命決定” 第59回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学(東京) 2012年3月16日.
- ⑩ W. Shinke, T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, “Electroabsorption study of P3HT:PCBM bulk heterojunction solar cells,” 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Hilton Fukuoka Sea Hawk (Japan) 2011年11月28日.
- ⑪ 小林隆史, 寺田洋介, 永瀬 隆, 内藤裕義, “変調分光法による有機薄膜太陽電池におけるキャリア寿命の見積もり” 薄膜材料デバイス研究会 第8回研究集会, 龍谷大学アバンティ響都ホール(京都) 2011年11月5日.
- ⑫ Y. Terada, W. Shinke, T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito, “Determination of Carrier Lifetime in Bulk-heterojunction Solar Cells by Continuous-wave Photoinduced Absorption Spectroscopy,” 2011 International Conference on Solid State Devices and Materials, Aichi Industry & Labor Center (Japan) 2011年9月28日.
- ⑬ T. Kobayashi, Y. Terada, T. Nagase, H. Naito, “Photocarrier recombination dynamics studied by continuous-wave photoinduced absorption spectroscopy in bulk heterojunction solar cells,” The 11th European Conference on Molecular Electronics, Auditorio Axa (Spain) 2011年9月7日.
- ⑭ 新家 渉, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “P3HT:PCBM バルクヘテロ接合型有機太陽電池における電場変調吸収分光” 第72回応用物理学会学術講演会, 山形大学(山形) 2011年9月2日.
- ⑮ T. Kobayashi, Y. Terada, T. Nagase, H. Naito, “Carrier dynamics in bulk heterojunction solar cells studied by modulation spectroscopy,” The 24th International Conference on Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors, Nara Prefecture Public New Hall (Japan), 2011年8月25日.

[図書] (計1件)

- ① T. Kobayashi, T. Nagase, and H. Naito, “Electronic Structures of Planar and Nonplanar Polyfluorene,” Ch.3 in “Excitonic and Photonic Processes in Materials” ed. by J. Singh and R.T. Williams, Springer (in press).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 隆史 (KOBAYASHI, Takashi)
大阪府立大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 10342784

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし