

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03883

研究課題名(和文)有機薄膜太陽電池におけるキャリア輸送過程の解明

研究課題名(英文) Investigation of the carrier transport process in organic photovoltaics

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) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池のさらなる高性能化を実現するためには、動作メカニズムの解明、特にキャリアの輸送過程を明らかにすることが重要である。本研究課題ではそのために必要となる、実デバイスにおけるキャリア移動度をはじめとする各種物理量を評価する実験手法を構築した。一例をあげると、有機薄膜太陽電池に逆バイアスを加えて光誘導吸収測定を行えば選択的に正孔移動度が決定できることを明らかにし、さらに変調光電流測定と組み合わせれば、電子と正孔の両方の移動度が決定できることも見出した。本研究課題ではこれらの実験手法の構築と同時進行で様々な有機薄膜太陽電池の試作も行い、それらの輸送過程についても調べた。

研究成果の概要(英文)：To improve the solar conversion efficiency of organic photovoltaics, it is essential to reveal the operation mechanism, in particular, the carrier transport process. In this study, we develop spectroscopic techniques to determine the associated physical constants, such as the carrier drift mobility, carrier lifetime, and built-in potential, in photovoltaic devices. Photoinduced absorption spectroscopy reveals that the hole drift mobility can be selectively determined by applying a reverse bias to the photovoltaic device. We also establish a modulated photocurrent technique to simultaneously measure the electron and hole mobilities in a photovoltaic device. Using these techniques, we investigate the carrier transport process in organic photovoltaic devices fabricated with various conditions.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：有機薄膜太陽電池 キャリア輸送 移動度 光誘導吸収 変調光電流測定

1. 研究開始当初の背景

近年、有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池が精力的に研究されている。これは有機半導体を持つ柔軟性や軽量性、低コストなどの特徴を生かし、これまでに無いデバイス、例えばフレキシブルな太陽電池などの実現が期待されているからである。しかしその実用化には、有機薄膜太陽電池の光電変換効率をさらに向上させる必要がある。一般に太陽電池の変換効率は短絡電流密度、開放起電力、曲線因子の積で決まる。有機薄膜太陽電池の場合、短絡電流密度と開放起電力を向上させるための材料設計あるいは材料選択の指針は明確であるのに対し、曲線因子を向上させるための指針は明らかではない。これは曲線因子が孤立分子の性質だけでは決まらず、複雑なキャリア輸送の結果として決まることが関係している。アモルファス太陽電池からの類推で考えれば、その輸送過程はキャリアのドリフト移動度、キャリア寿命、内蔵電界によって特徴づけられると予想される。したがってこれらの物理量と太陽電池特性の関係を丹念に調べることで、その背景に潜む物理を明らかにし、曲線因子向上の指針を構築できると考えられる。しかしそのような基礎的な研究はこれまでなされてこなかった。これは、適切な内蔵電界の評価方法が無いこと、さらに実際に発電する太陽電池を用いて移動度評価が行えないことが主な原因である。移動度、キャリア寿命、内蔵電界は、太陽電池特性と同様に、デバイス作製条件のわずかな差によって大きく変化する量であるため、同一のデバイスで測定しなければ意味のある議論は行えない。事実、これまでの研究では TOF 法や SCLC 法を適用する都合上、全く別の素子を用意して移動度と太陽電池特性の評価がなされてきたが、結果的にキャリア輸送過程の理解が深まるような知見は得られなかった。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究ではまず実デバイスの移動度および内蔵電界を決定する手法の構築を目指した。キャリア寿命については、過去に別の科学研究費補助金の支援により整備した光誘導吸収測定により決定できることが分かっている。本申請課題では、この光誘導吸収測定系を改良し、また適切な解析法を考案し、実デバイスの移動度と内蔵電界を評価できるようにした。また電子と正孔の移動度の測り分けを行う必要性から、光誘導吸収測定とは別の評価手法の構築も行った。さらにこれらの評価法を適用することを念頭に、各種半導体材料を用いた有機薄膜太陽電池の試作や、作製条件の広い範囲に渡る検討を行い、合わせて高性能化も試みた。

3. 研究の方法

本研究課題で中心的な役割を果たす光誘導吸収測定について説明する。まず、キャリ

ア生成のために一定の周波数で変調したポンプ光を太陽電池に照射し、他方、キャリアに対応する誘導吸収をモニターするためにプローブ光を太陽電池の透明電極側から入射させ、金属電極からの反射光を分光器に接続した検出器で受けた (図1参照)。プローブ光の微小変化をロックインアンプで検出するため、100nm 程度の薄い半導体層であっても比較的良好な S/N で信号が得られる。この信号強度の変調周波数依存性からキャリアの寿命を決定することができる。この手法の一つの特徴は、寿命測定に電極を使用しないため、任意の動作点を指定して寿命評価ができる点である。もう一つの特徴は、フラーレンよりも高分子材料の方が誘導吸収が大きいため、選択的に正孔の情報 that 得られる点である。これまでの研究から、開放回路条件では二分子再結合によって決まるキャリア (正孔) 寿命が決定できるのに対し、短絡回路条件では予想に反し、それより短い寿命が観測されていた。本研究課題ではその起源を明確にし、その解析から正孔移動度と内蔵電界を決める方法を提案した。この研究成果については 4.(1) で詳しく述べる。有機薄膜太陽電池におけるキャリア輸送過程をさらに深く理解するためには、正孔移動度とともに電子移動度も合わせて決定する必要がある。そこで本研究課題では測定系のさらなる改良および n 型高分子を用いた全高分子太陽電池の試作を試みた。しかし結論から述べると、光誘導吸収測定による電子移動度の決定は非常に難易度が高く、適用範囲が制限されることから、別の実験手法について検討した。その結果、変調光電流測定であれば、電子と正孔の移動度の同時決定が可能であるとの結論を得た。この成果について 4.(2) で述べる。なお、この変調光電流測定は完全に電気的な測定手法であるため、二つの移動度のどちらが電子 (または正孔) であるかを特定することはできない。この意味で、光誘導吸収測定による正孔移動度決定法は依然重要な評価法と言える。以上の研究と同時進行で各種半導体材料を用いて、各種太陽電池の試作を行った。また作製条件についても詳細に検討するとともに、高性能化についても検討した。ここでは特に半導体層の膜厚依存性についての興味深い結果を 4.(3) で紹介する。

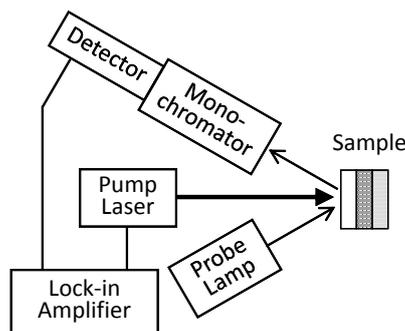


図1 光誘導吸収測定系

4. 研究成果

(1) 前述の通り、開放回路条件で光誘導吸収測定を行うと、二分子再結合により決まる正孔寿命が求まる。一方、短絡回路条件で測定すると、それより短い何らかの“寿命”が決まることが分かっていた。短絡回路条件ではキャリア密度が下がるため、二分子再結合により寿命が決まるならば、もっと長い寿命が観測されるはずであるが、実際には大幅に短い寿命が観測される。したがってこれは正孔が半導体層内部で生成されてから電極に到達するまでの時間（以後、走行時間と呼ぶ）に対応することが予想された。もしキャリア寿命が走行時間より十分に長ければ、観測される走行時間から直接正孔移動度を決定することができる。しかし両者が近い場合、適当な解析を経なければ正孔移動度は決めることができない。この点を実験的に確かめるためには、太陽電池に逆バイアスを加え、その依存性を調べれば良い。例えば走行時間と逆バイアスの間に理想的な比例関係がある場合は、その傾きと切片からそれぞれ移動度と内蔵電界が決められる。実際の測定例を図2に示す。これは光誘導吸収信号のうち、ポンプ光より位相が90度遅れた成分（直交成分）の変調周波数依存性であり、このピーク周波数から寿命（この場合は走行時間）が決まる。図より明らかなように、逆バイアスを印加すると走行時間が短縮される様子が見られる。この例では理想的な比例関係が確認され、正孔移動度は $4 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 、内蔵電界は約 0.6V と決まった。

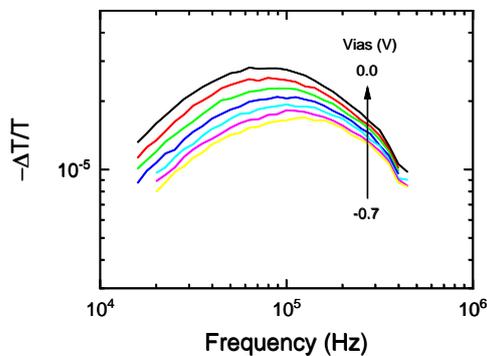


図2 光誘導吸収信号の直交成分の変調周波数依存性

(2) 次に変調光電流測定による電子と正孔の移動度の同時決定について述べる。まずは測定系を図3に示す。この測定では変調されたポンプ光によりキャリアを生成し、短絡電流をロックインアンプで検出している。本研究課題では、変調周波数と同一周波数で信号検出する方法の他に、高調波成分で信号検出する方法についても検討を行った。図4(a)には一例として2倍の周波数でロックイン検出した結果を示す。この結果を理解するために、電子と正孔のそれぞれについてレート方程式を立て、その結果を重畳させることで実

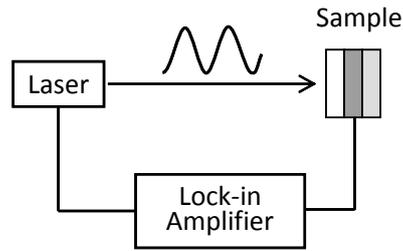


図3 変調光電流測定系

験結果の再現を試みた。その結果、短絡電流密度の実部のピークとショルダーが電子または正孔の移動度に対応することが分かった。図4(b)にはその計算結果の一例を示す。このような手法により、二つの移動度を同時決定することができる。この有機太陽電池の例では両者の間に2桁の差があることが分かった。したがって光誘導吸収測定によって正孔移動度を決めておけば、電子移動度も決定できる。強調しておきたいことは、太陽電池の動作機構に即した測定になっているため、バルクヘテロという複雑な相分離構造の内部において実際にフォトキャリアが走行した経路についての情報が得られているという点である。

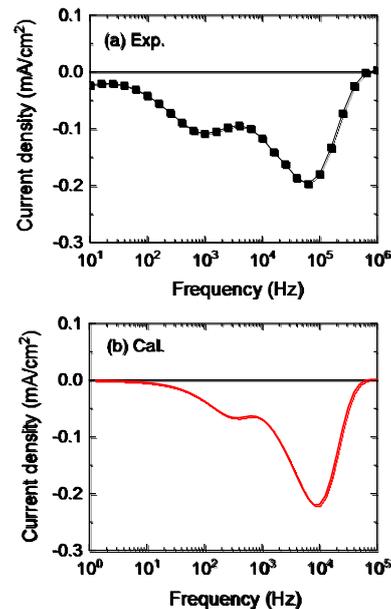


図4 変調光電流の同相成分の変調周波数依存性。(a)は測定結果であり、(b)は計算結果。

(3) 本研究課題では以上のような評価法を構築し、様々な有機薄膜太陽電池に適用したが、そのために半導体層の膜厚を変えた太陽電池も試作した。一般に半導体層の膜厚が厚くなると、それだけ多くの太陽光を吸収できる反面、キャリアの取り出し効率が低下する。したがってどこかに最適値が存在することが予想される。実際にそのような実験結果はいくつか報告されており、また我々も同様の結果を得た。しかし結晶性高分子である P3HT

を p 型半導体として用いた逆構造太陽電池では、作製から数か月後に測定すると、最適膜厚が大きく変化している様子が見られた。これは半導体層が 300 nm より薄い領域では単純に特性が劣化するのに対し、300 nm 以上厚い領域では変換効率の大幅な改善が見られたためである。図 5 には一例として、530 nm の半導体層を持つ素子の作製直後と 2 ヶ月後の電流電圧特性を示す。曲線因子が 0.48 から 0.67 まで向上し、最終的に変換効率は 2.0% から 3.6% にまで上昇した。この一連の太陽電池はほぼ同一の作製条件で試作したが、100 nm 程度の膜厚であれば文献値と同程度の良好な初期特性が得られている。このことから、同一の作製条件では厚い半導体層で適切な相分離構造が実現できないことが示唆される。また上記の経時変化は、非常にゆっくりと相分離が進行していることを示している。なお、順構造太陽電池では膜厚に関係なく太陽電池特性は劣化した。これは封止していても Ca や PEDOT:PSS などの劣化がより速い時間スケールで生じるためであると考えられる。

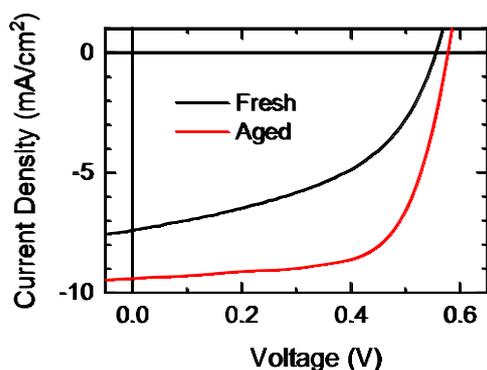


図 5 530 nm の半導体層を持つ有機薄膜太陽電池の電流電圧特性。Fresh は作製直後の特性であることを、Aged はその 2 ヶ月後に得られた特性であることを意味する。

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 14 件)

- ① T. Kobayashi, A. Niwa, S. Haseyama, K. Takaki, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito, “Emission properties of thermally activated delayed fluorescence emitters: analysis based on a four-level model considering a higher triplet excited state,” *J. Photon. Energy* **8**, 032104/1-10 (2018).
査読有り
DOI: 10.1117/1.JPE.8.032104
- ② T. Kobayashi, K. Kinoshita, A. Niwa, T. Nagase, H. Naito, “Photoluminescence Properties of Polymorphic Modifications of Low Molecular Weight

Poly(3-hexylthiophene),” *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 368/1-7 (2017).

査読有り

DOI: 10.1186/s11671-017-2134-5

- ③ S. Haseyama, A. Niwa, T. Kobayashi, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito, “Control of the Singlet - Triplet Energy Gap in a Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter by Using a Polar Host Matrix,” *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 263/1-5 (2017).

査読有り

DOI: 10.1186/s11671-017-2012-1

- ④ S. Nakami, T. Narioka, T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito, “Relation between active-layer thickness and power conversion efficiency in P3HT:PCBM inverted organic photovoltaics,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **924**, 012009/1-6 (2017).

査読有り

DOI: 10.1088/1742-6596/924/1/012009

- ⑤ T. Kobayashi, A. Niwa, K. Takaki, S. Haseyama, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito, “Contributions of a higher triplet excited state to the emission properties of a thermally activated delayed-fluorescence emitter,” *Phys. Rev. Appl.* **7**, 034002/1-10 (2017).

査読有り

DOI: 10.1103/PhysRevApplied.7.034002

- ⑥ A. Niwa, K. Takaki, T. Kobayashi, T. Nagase, K. Goushi, C. Adachi, H. Naito, “Photoluminescence in a thermally activated delayed fluorescence emitter for organic light-emitting diodes,” *J. Imaging Soc. Jpn.* **55**, 143-148 (2016).

査読有り

DOI: 10.11370/isj.55.143

[学会発表] (計 49 件)

- ① 久茂田耀, 中美総司, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, “P3HT:PCBM 逆構造有機薄膜太陽電池における最適膜厚についての検討” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018).
- ② 野島大希, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, “変調光電流法による有機薄膜太陽電池の電子・正孔移動度同時評価” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018).
- ③ 野島大希, 小林隆史, 永瀬隆, 内藤裕義, “2f 成分を検出する強度変調光起電力分光及び強度変調光電流分光による有機薄膜太陽電池の解析” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017).
- ④ H. Nojima, T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito, “Charge Transport Process in

- Organic Photovoltaics Studied with Intensity Modulated Photovoltage and Photocurrent Measurements” The 17th International Discussion and Conference on NICE device (IDC-NICE2017) (2017).
- ⑤ 野島大希, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “強度変調光電流分光法及び光誘導吸収法による有機薄膜太陽電池の解析” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 (2017).
- ⑥ T. Kobayashi, K. Kinoshita, A. Niwa, T. Nagase, H. Naito, “Photoluminescence Properties of Polymorphic Modifications of Low-Molecular-Weight Poly(3-hexylthiophene)” 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016) (2016).
- ⑦ S. Nakami, T. Kobayashi, T. Nagase, H. Naito, “A relationship between active layer thickness and carrier lifetime in P3HT:PCBM inverted organic photovoltaics” 12th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME 2016) (2016).
- ⑧ 中美総司, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “逆構造有機薄膜太陽電池の最適膜厚と寿命の関係” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 (2016).
- ⑨ 成岡達彦, 中美総司, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “変調分光法による有機薄膜太陽電池の移動度評価” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016).
- ⑩ 中美総司, 成岡達彦, 丹羽顕嗣, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “光誘導吸収測定による全高分子型薄膜太陽電池の物性評価” 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2016).
- ⑪ 小林隆史, “有機薄膜太陽電池におけるキャリア輸送過程の解明” 和歌山大学有機エレクトロニクス研究会 (2015).
- ⑫ 成岡達彦, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “新しい評価法による有機薄膜太陽電池の輸送メカニズムの解明” 応用物理学会関西支部 平成 27 年度第 3 回講演会 (2015).
- ⑬ 成岡達彦, 小林隆史, 永瀬 隆, 内藤裕義, “有機薄膜太陽電池における光誘導吸収測定による移動度評価” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (2015).
- ⑭ T. Kobayashi, T. Sunahara, E. Nakatsuka, T. Nagase, H. Naito, “Determination of hole drift mobility in organic solar cells based on a low-bandgap polymer by modulation spectroscopy” Eighth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8) (2015).

〔その他〕
ホームページ等
<http://pe3.pe.osakafu-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

内藤 裕義 (NAITO, Hiroyoshi)
大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：90172254