

令和元年6月11日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05899

研究課題名(和文)CT発光観察による有機薄膜太陽電池特性の解析

研究課題名(英文)Analysis of organic photovoltaic properties using electroluminescence from charge transfer states

研究代表者

安田 剛 (YASUDA, Takeshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：30380710

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池(OPV)の動作原理において、ドナー(D)/アクセプター(A)界面は、励起子の解離、電荷生成過程で重要な役割を担うが、D/Aの分子混合・界面状態は、薄膜作製プロセスで大きく変化する。上記より、OPV薄膜のD/A混合・界面状態を判断する簡便な方法が望まれており、本研究では、D/A界面で形成されるCharge Transfer(CT)からのELスペクトル(CT EL)解析法を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果により、有機合成者により開発される新規ドナー高分子やアクセプター低分子がOPVに適、不適のスクリーニングが簡便になる上、励起子の観点からOPV特性の解析が簡便に行える。新規材料で得られるOPV特性の最大値や解釈が分かった上で、OPV薄膜の作製プロセス最適化を行えば、迅速なスピードで高効率OPVの開発が進むと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The donor(D)/acceptor(A) interface plays an important role in the exciton dissociation processes in organic thin-film solar cells. Thus, a simple method to determine the D/A mixture and interface state is desired. In this study, we proposed an analysis method of EL spectrum from charge transfer states formed at D/A interface.

研究分野：有機薄膜デバイス

キーワード：有機半導体 太陽電池 有機EL 共役高分子 バルクヘテロジャンクション Charge Transfer

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池(OPV)の動作原理は、光吸収による励起子生成、ドナー/アクセプター界面での励起子の解離、電荷生成、電極への電荷輸送、に大別できる。近年のOPVではの向上を目指し、ドナー(D)となる共役高分子とアクセプター(A)となるフラレン誘導体(PCBM)との混合(バルクヘテロジャンクション(BHJ))構造が主流である。これらの構造の薄膜は、上記2種材料の混合溶液を塗布する事で簡単に得られる利点がある。さらに光電荷生成の起点となるD/A界面積の増加、および電極までの電荷輸送経路が確保される優れた構造であり、本研究開発の当初ではエネルギー変換効率10~11%が報告されていた。

しかしながら薄膜形成時に用いる溶媒や熱処理温度で、BHJ(混合)状態が大きく変化し、精密な分子設計により、新規高分子を合成しても、BHJ OPVに応用した場合、PCBMとの混合状態により、エネルギー変換効率が非常に悪いことが起こり得る。このように研究開始当初では、新規高分子を開発しても、実際にBHJ OPVを作製してみないと効率が分からず、人海戦術、絨毯爆撃のような手法で材料開発が行われていた。申請者もこれまで有機合成研究者との共同研究で、数多くの新規高分子を用いBHJ OPVの作製・評価を自ら行ってきた。その際に出来得る限りの作製条件最適化を行って、より良い変換効率を得たとしても、BHJ薄膜において、新規材料本来の能力を引き出せているのか、一抹の不安があった。

2. 研究の目的

上記の背景から、新規材料でOPVを作製した際に得られるD/A混合・界面状態を判断する簡便な方法が望まれており、本研究では、その方法としてD/A界面で形成されるCharge Transfer(CT)からの有機ELスペクトル(CT EL)解析を提案した。CT ELは図1に示すように、太陽電池へ順方向電圧により正孔と電子を注入し、ドナー高分子のHOMO(D)とアクセプター低分子のLUMO(A)間での再結合発光である。本研究では、主に以下の実験を行い、OPV特性解析におけるCT EL観察の有用性を示すことを目的とした。

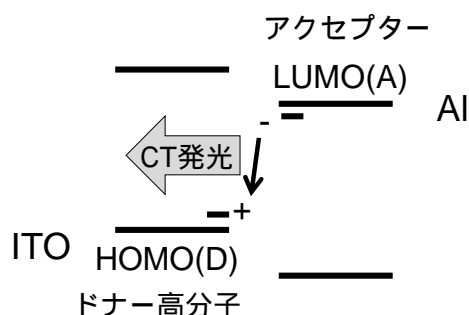


図1. D/A界面からのCT発光の図。CT発光のエネルギーは各材料のエネルギー準位だけでなく、D-A間の距離にも依存する。

(1) エネルギー変換効率は、フィルファクター(FF)、短絡電流(J_{sc})と開放電圧(V_{oc})が主に寄与する。CT ELによるOPV特性解析として、2009年にInganäsらが、3種類の高分子とPCBMとのBHJ OPV特性を調査し、 V_{oc} とCT発光エネルギーには比例関係があると報告している(J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 11819)。本研究でも同様に、BHJ OPVの有機EL駆動で得られるCT ELエネルギーと V_{oc} の関係を調査した。またBHJ OPVのELスペクトル観察の応用として、CT ELだけでなく高分子やPCBM単体からのELが見られれば、BHJの相分離が大きい(混合状態が悪い)等、AFM観察レベルの情報が得られるか検証した。

(2) D/A界面を人工的に制御し、CT束縛エネルギーの変化や太陽電池特性をCT ELで解析可能か調査した。実用的にはCT束縛エネルギーを小さくする(V_{oc} を大きくする)事が望ましい。例えば、共役高分子主鎖とフラレンの距離が大きく離れて、CT励起子を形成した場合、CT束縛エネルギーは小さく、図1でのHOMO(D) - LUMO(A)間のエネルギーに近い大きなCT ELエネルギー(V_{oc})が得られるはずである。しかし、その場合では、OPVの動作原理(ドナー励起子のD/A界面への移動 CT励起子 自由電荷)を考えると、ドナー励起子がCT励起子になる確率が悪く、 J_{sc} は低下するはずである。

3. 研究の方法

基本的な実験手法としては、光照射下でOPV特性を測定した後の素子をEL駆動して、ELスペクトルを測定するのみである。OPVでのD/A分子間CTからの発光効率は低いが、申請者は小型で超高感度のマルチチャンネル分光器を所有しており、OPV特性を測定後、同じ測定治具、電流-電圧計を用いてELスペクトルが測定可能である。PLでのCT発光観察の可能性も有り得るが、CT発光は非常に弱い為、PLでは励起光の迷光が測定を困難にする。一方、ELでは、駆動電流を大きくすることで、微弱なCT発光でも観測できるはずである。このように簡便な実験方法であることが本研究手法の利点でもある。具体的に探索した材料系等は、4の研究成果と合わせて紹介する。

4. 研究成果

(1) OPV用の新規高分子や市販の高分子の単一成分の薄膜で有機ELを作製し、スペクトル測定を行った。次にBHJ OPVの有機EL駆動により得られるスペクトルを測定し、単一成分とは全く異なるスペクトルが得られれば、界面CT状態からの発光スペクトルと同定できるが、探索したBHJ OPVでは、ほとんどがCT発光スペクトルのみを示した。一方、興味深い例として、カルバゾール系高分子のBHJ膜において、150 10分の熱処理を行ったところ、熱処理を行っていない

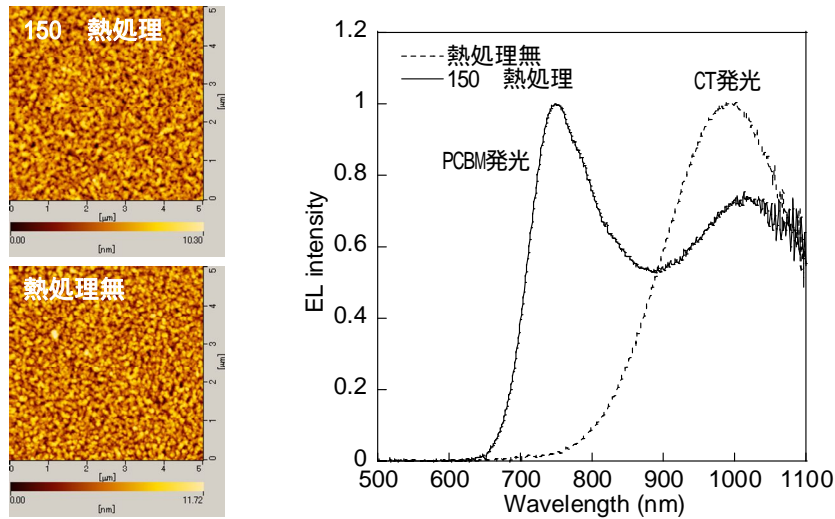


図 2. カルbazol誘導体:PCBM(1:3)BHJ 膜の表面 AFM 像(左)と EL スペクトル(右)。AFM 像は、熱処理前後で大きな変化が見えない。しかしながら、EL スペクトルは、150 で熱処理を行った場合、D/A 界面からの CT 発光だけでなく、PCBM からの発光も観測された。以上より、AFM 像では観測できないが、熱処理により膜中に PCBM の凝集体が存在することが示唆される。

い太陽電池よりも、特性が低下したが、AFM による膜質は熱処理有無で大きな変化が見られなかった。この熱処理有無の BHJ 膜の EL 測定を行ったところ、熱処理無の膜からは CT EL のみ観測され、熱処理有の膜からは、CT EL と PCBM からの EL が観測された(図 2)。これにより、熱処理によって、AFM では観測できないレベルで PCBM の凝集体が形成していると予測できる。以上より本研究の目的の 1 つである、EL スペクトルを観測するだけで、AFM 観察レベル以上の膜構造情報が得られることを実証した。

(2) 次に D/A 界面を人工的に制御し、CT 束縛エネルギーを変化させることを目的とした。まずは、ポリアルキルチオフェンのアルキル鎖の長さを変化させて、チオフェン骨格(D)とフラーレン(A)の距離を制御し、その CT 状態を EL により観測することを目指したが、上記 CT EL は強度が弱く、波長 1100nm 以上に観測されるため、精密な解析が困難であった。そこで他材料系として、D として共役高分子 PTB7 と A としてアルキル鎖長の異なるペリレン誘導体(PTCDI-Cn)の積層 OPV を作製し、その OPV 特性と CT 発光のアルキル鎖依存性を調査した。その結果、アルキル鎖が長い(D/A 間隔が大きい)と D や A で発生した光励起子が自由電荷に分離し難く J_{sc} は低下したが、一端自由電荷に分離すると D/A 界面での電荷再結合が抑制され V_{oc} が向上した(図 3)。また CT EL の観察によりアルキル鎖が短いと PTB7 上で PTCDI-Cn 配向が乱れるが、疑似的なカスケード構造となり、自由電荷生成には有利であることが示唆された。

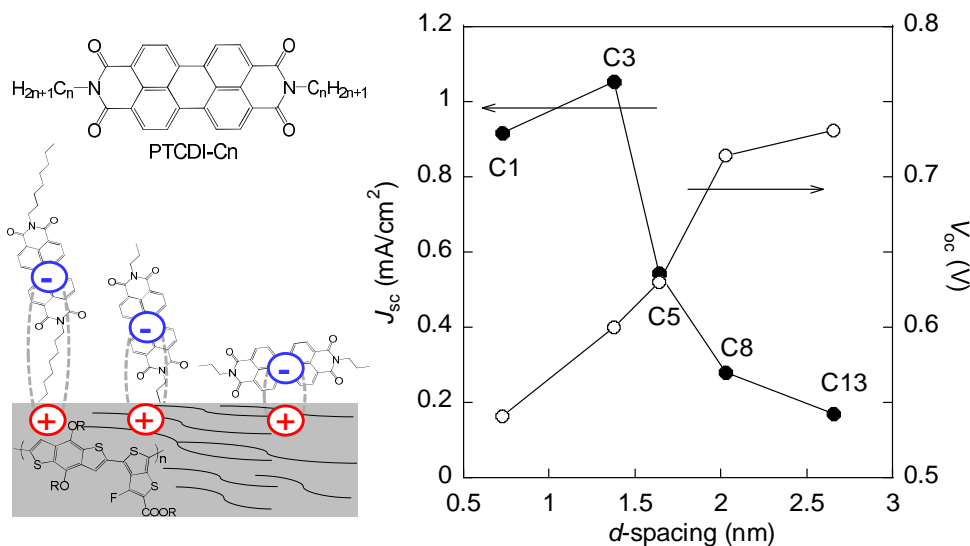


図 3. PTCDI-Cn の構造式、PTB7 上で考えられる PTCDI-Cn 配向状態と CT 状態、XRD より求めた PTCDI-Cn 薄膜のスペーシング長と太陽電池特性の関係。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計7件)

安田 剛、Charge-Transfer 発光観察による有機薄膜太陽電池特性の解析、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、OME2018-37、2019、5 - 8

Takeshi Yasuda, Hideaki Aoki, Junpei Kuwabara, and Takaki Kanbara, Organic Light-Emitting Diodes Using Octafluorobiphenyl-Based Polymer Synthesized by Direct C-H/C-H Cross Coupling Reaction, J. Photopolym. Sci. Technol., 査読有、31 巻、2018、323 - 327

Takeshi Yasuda and Kenji Sakamoto, Influence of the alkyl chain lengths in perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI) derivatives on the photovoltaic properties of planar organic solar cells, Org. Electron., 査読有、62 巻、2018、429 - 433

Takeshi Yasuda, Kenji Sakamoto, and Kazushi Miki, Effects of Neat C₆₀ Doping on the Performance of Bulk-Heterojunction Solar Cells Based on P3HT:PCBM, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有、653 巻、2017、125-130

Kosuke Shibasaki, Takeshi Yasuda, and Masashi Kijima, Organic Photovoltaics Based on Poly(3,4-phenylenedioxy-2,5-thienylenevinylene)s, Electrochemistry, 査読有、85 巻、2017、241 - 244

安田 剛、桑原 純平、神原 貴樹、低コスト・高純度高分子を用いた有機薄膜太陽電池の開発、電子情報通信学会技術研究報告、査読無、OME2016-68、2017、7 - 12

安田 剛、有機薄膜太陽電池の現状と将来展望、日本エネルギー学会機関誌えねるみくす、査読無、96 巻、2017、156 - 162

[学会発表](計15件)

安田 剛、有機薄膜デバイス用高分子材料の現状と課題、ファインケミカルジャパン、2019

安田 剛、Charge Transfer 発光観察による有機薄膜太陽電池特性の解析、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会、2019

安田 剛、有機薄膜デバイスの材料研究、第9回 有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会、2018

Takeshi Yasuda, Kosuke Shibasaki, Masashi Kijima, Highly Soluble Donor-Acceptor Polymers Based on Carbazole Units with Alkoxy Substituents at the 4-Position for Organic Thin-Film Devices, International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, 2018

安田 剛、青木英晃、桑原純平、神原貴樹、脱水素型クロスカップリング反応によるオクタフルオロビフェニル系高分子の開発と有機 EL への応用、第35回国際フォトポリマーコンファレンス、2018

安田 剛、実用的合成法による共役高分子の開発と薄膜デバイス応用、「ナノマテリアルの実用展開」in ナノマテリアルコロキウム、2018

Takeshi Yasuda, Kosuke Shibasaki, and Masashi Kijima, Highly Soluble Donor-Acceptor Polymers Based on Carbazole Units with Alkoxy Substituents at the 4-Position for Organic Thin-Film Devices, 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9), 2017

安田 剛、柴崎 浩輔、木島 正志、高い溶解性を有するカルバゾール系共役高分子の太陽電池特性、有機薄膜・デバイス・材料研究討論会、2017

安田 剛、桑原 純平、神原 貴樹、低コスト・高純度高分子を用いた有機薄膜太陽電池の開発、電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会、2017

安田 剛、高分子半導体を用いたエネルギー創製デバイスの研究、地(知)の拠点大学による地方創製推進事業、2016

Takeshi Yasuda, Kenji Sakamoto, and Kazushi Miki, Effects of Neat C₆₀ Doping on the Performance of Bulk-Heterojunction Solar Cells Based on P3HT:PCBM, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, 2016

安田 剛、低コスト・高純度材料を用いた有機薄膜太陽電池の開発、日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会、2016

Takeshi Yasuda, Effects of Purity and Molecular Weight of Amorphous Conjugated Polymers on Photovoltaic Performances, Japan-Taiwan Joint Seminar on Energy and Environment for Young Chemists, 2016

安田 剛、桑原 純平、神原 貴樹、有機薄膜太陽電池の低コスト化技術、M&BE 研究会「未来を拓く有機分子・バイオエレクトロニクス」、2016

Takeshi Yasuda, Junpei Kuwabara, Liyuan Han, and Takaki Kanbara, Improved Power Conversion Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic Cells Using End-Capped Polymers, 9th International Symposium on Organic Molecular Electronics, 2016

〔その他〕

ホームページ等

NIMS 分子機能化学グループ 安田剛 個人ホームページ

<http://www.nims.go.jp/personal/tyasuda/index.html>

NIMS 研究者情報データベース 「SAMURAI」

https://samurai.nims.go.jp/profiles/yasuda_takeshi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。