

# 薄膜過渡吸収分光法による高分子太陽電池の電荷輸送機構の解明

伊藤 紳三郎・大北 英生・山本 俊介・郭 嘉謨

Shinzaburo Ito, Hideo Ohkita, Shunsuke Yamamoto, Jiemo Guo

京都大学大学院 工学研究科 高分子化学専攻

## 1. はじめに

21世紀の人類が直面する問題は「エネルギー」・「資源」・「環境」であると言われている。これらの課題の解決に貢献する科学技術への期待と関心が高まっている。光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池の研究はその一つであり、学術的にも産業的にも魅力的な研究開発目標となっている。現在のところ、変換原理がまったく異なる無機系と有機系に大別して、Table 1 に示すような様々なタイプの太陽電池の研究が盛んに行われている。無機系の太陽電池で最も普及しているのはシリコン系であり、多結晶やアモルファスシリコンにおいても10%台の比較的高い光電変換効率を安定に達成できる。また化合物半導体系は高い耐久性と変換効率を特長とした太陽電池であり、宇宙用途を中心に開発が進められてきた。なかでもCIGS系は製造工程が比較的簡素であるので低コスト化が期待されている。一方、有機系では1990年代から色素増感太陽電池が広く研究され、すでに変換効率10%を達成しているが、ヨウ素電解液の固体化という課題が残されている。

有機系では近年、色素増感太陽電池に代わり、高分子薄膜をベースとした有機薄膜太陽電池が、その柔軟性、多様性、大面積、簡易製造プロセス、コスト等の面から注目を浴びるようになった。

当研究室では、ナノ構造を構築する超薄膜技術と光化学素過程を探索する分光技術を駆使して、高分子薄膜による光励起エネルギー移動、電子移動などの素過程の制御を行い、さらにそれらの基礎知識の応用課題として、有機薄膜太陽電池の高効率化とその内部で起こる光電変換プロセスのメカニズムを解明する研究を行ってきた<sup>1-15)</sup>。今回の報告では、近年、高い変換効率を実現して注目されている共役高分子-

フラーレン誘導体の組み合わせによるバルクヘテロ接合型(BHJ)素子<sup>16-18)</sup>を対象と

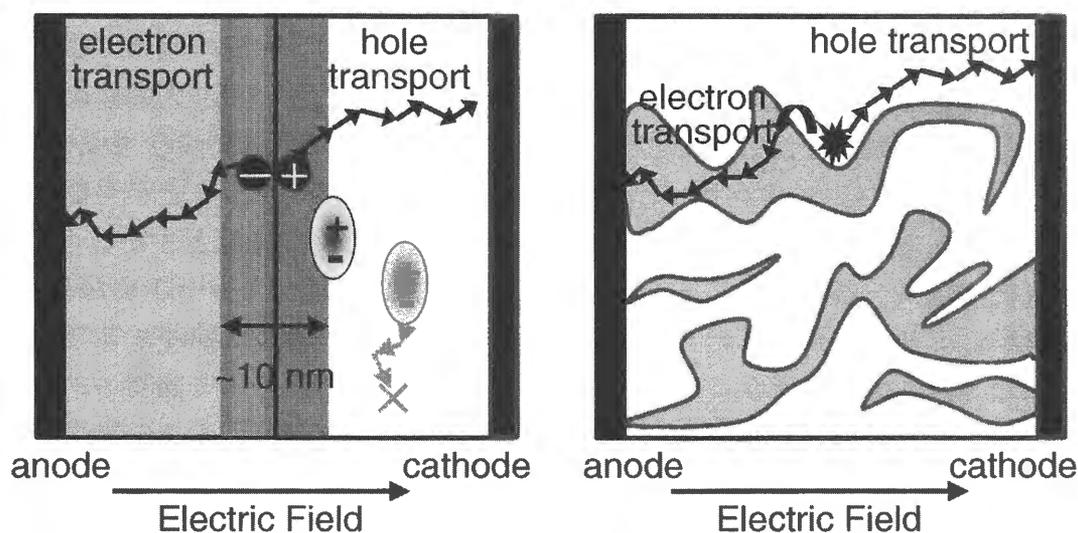
Table 1 主な太陽電池の種類

シリコン系	単結晶シリコン	電子材料に使われる高品質単結晶シリコンを使用。変換効率20%台と高いが高コスト。
	多結晶シリコン	単結晶シリコンよりは低コストかつ比較的高効率が得られるため、現在、市場に多く普及している。
	アモルファスシリコン	効率10%以上に向上。シリコン消費量が少なく低コストなため、次第に主流になりつつある。
化合物系	CIGS	非シリコンの無機系半導体。環境負荷は？製造工程が比較的簡素で低コスト。効率10%台を実現。
有機系	色素増感型	変換効率は~10%、材料、製造コストが安い。電解液が必要。
	有機薄膜型	有機半導体薄膜を用いたもの。固体で電解液も不要。製法が最も簡単、低コストでフレキシブルな変換素子となる可能性。

して、これも当研究室で最近可能になった高感度・超高速過渡吸収分光法を BHJ 素子に適用することにより、電荷種の同定と電荷輸送機構を解明した研究内容を紹介したい<sup>19)</sup>。我々は、このような基礎研究をもとに、ナノ薄膜材料の内部で励起子、正孔、電子が行うダイナミックなプロセスを実証し、高効率太陽電池の構造設計を進める指針を得ることを目的として研究を進めている。

## 2. 有機薄膜太陽電池

有機薄膜太陽電池の大きな特長の一つは、その主要な構造が蒸着のような真空ドライプロセスではなく、塗布をベースにしたウエットプロセスにより作製できるところにある。薄膜太陽電池の基本的な光電変換過程を、比較的構造が単純な PN 二層ヘテロ接合型 (PNJ) 太陽電池を例にして Figure 1 (左) に示した。



**Figure 1** PN 二層ヘテロ接合型(PNJ)有機薄膜太陽電池 (左) とバルクヘテロ接合型 (BHJ) 薄膜太陽電池 (右) の構造と光電変換の素過程。

光電変換は、①光吸収から始まり、②励起子発生、③励起子拡散移動、④界面電荷分離、⑤電極までの正孔・電子輸送、に至る一連の過程から成り立っており、いずれの過程でも効率化のためにはその原理にしたがった精密なナノ構造の設計が要求される。特に、電荷分離を行う PN 層の接合界面では電子移動がわずか 1 nm の反応距離で起こるため、界面構造の差が決定的な効果をもたらすことが知られている。また、励起子はその寿命中に移動できる距離は 10 nm 程度であるため、接合界面から離れた所で生成した励起子は界面に到達できず失活してしまうことになる。このため有機薄膜太陽電池ではシリコン太陽電池と異なり、膜厚を厚くしても光捕集効率は増加せず、いたずらに内部抵抗を増やすのみになる。Figure 1 (左) で例示した PNJ 素子では界面領域 (濃い灰色部分) が膜全体に占める体積が少ないため、電荷分離に至るこ

とができる励起子はわずかであり、素子に入射する光の一部しか利用されないという宿命をもっている。一方、ポリチオフェンのような共役高分子とフラーレン誘導体をブレンドして製膜した BHJ 素子では、Figure 1 (右) に模式的に示したような構造をしているものと予想される<sup>16,17)</sup>。電子輸送性のフラーレン誘導体 (N) と光吸収と正孔輸送を担う共役高分子 (P) がブレンドされているため、PN 材料の接合界面は飛躍的に増加し、高い電荷分離効率が得られる。しかしながらその微細構造は不定であり、必ずしも正孔と電子がそれぞれ電極に至る道筋が確保されている訳ではない。このように PN 材料の相分離構造をナノスケールで制御することが、現在、BHJ 素子が直面している大きな課題といえる。

### 3. 過渡吸収分光法

これまでの研究では、とにかく効率を追求するための競争が激しく行われてきたが、励起子や電子の移動機構やダイナミクスについての基礎的な研究はなおざりにされてきた感がある。最近になって、吸光度変化  $\Delta OD = 10^{-6}$  程度の極めて微弱な過渡吸収を測定できるようになり、有機薄膜太陽電池の内部において、光励起にともなって発生する一重項励起子、三重項励起子、それに続いて電荷分離により生成する正孔 (カチオン種) や電子 (アニオン種) などの短寿命活性種を観測することが可能になった。しかもフェムト秒パルスレーザーやナノ秒色素レーザーを光源とすることにより、光励起直後の電荷分離状態 (フェムト秒、ピコ秒域) から電荷キャリアの減衰・消滅 (マイクロ秒、ミリ秒域) までの一連のプロセスを、時間を追って捕捉することができるようになった。今までとにかく光電流や変換効率という結果のみで議論され、そこに至るまでに内部で起こるプロセスは推測するしかなかったが、この新分光技術により有機薄膜太陽電池を対象として、ようやく科学的な実証的な基礎研究が可能になりつつある。

一般的な過渡吸収分光装置の概略図を Figure 2 に示した。モニター光源からの白色光を試料に入射し、試料内に存在する物質の吸光度を、分光器を介して検出することにより吸収スペクトルを得る原理は、通常使用される紫外可視分光光度計と同じである。しかしながら過渡吸収分光では、パルスレーザーを用いて試料を瞬時に光励起し、これと同期した吸収スペクトルを、励起後ナノ秒からマイクロ秒で取得する。これにより、光励起により生成する短寿命過渡

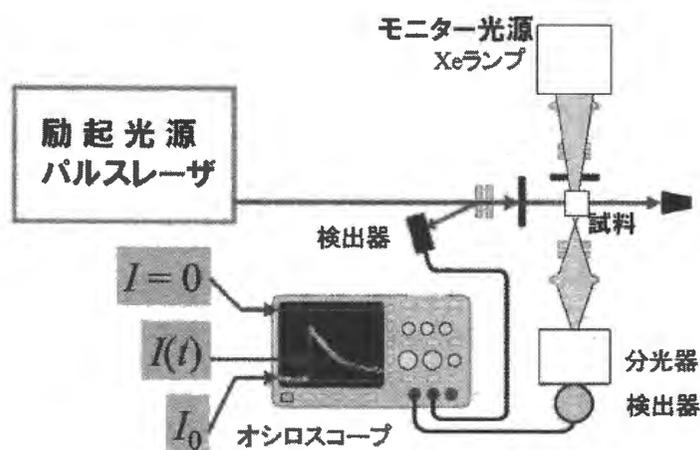


Figure 2 ナノ秒～マイクロ秒域での過渡吸収分光装置の概略図。

後ナノ秒からマイクロ秒で取得する。これにより、光励起により生成する短寿命過渡

種の吸収スペクトルが得られることになる。スペクトルより過渡種の同定ができ、さらにその吸光度とモル吸光係数から過渡種の量が、また時間変化から過渡種の生成時間や寿命などを知ることができる。

吸収分光法では、Lambert-Beer 則により、吸光度 (OD) はモル吸光係数  $\epsilon$ 、モル濃度  $c$ 、試料光路長  $L$  の積 ( $OD = \epsilon c L$ ) で与えられる。一般の吸収測定では試料として 1 cm の溶液セルが用いられるため、光路長は  $L = 1 \text{ cm}$  ( $10^{-2} \text{ m}$ ) となる。しかしながら我々が測定対象とする薄膜太陽電池では、膜厚がせいぜい 100 nm ( $10^{-7} \text{ m}$ ) であることから、極めて小さな吸光度変化を検出しなければならない。そこで Figure 2 の装置を基本として、迷光や蛍光を防ぐ光学系を採用し、さらに信号検出に時間ゲートをかけるなどの工夫を凝らすことにより、吸光度変化  $\Delta OD = 10^{-6}$  程度の極めて微弱な過渡吸収の測定を可能にしている。

フェムト秒からピコ秒の超高速時間領域の測定では、試料を励起するパルス光源としてフェムト秒レーザーを用いることは当然であるが、信号検出においても通常の電子回路による信号処理では追跡できない。このため、フェムト秒レーザーパルスにより発生する白色光をモニター光源に用いて、Pump-and-Probe 法により分光測定を行う。この詳細についてはここでは述べないことにする。

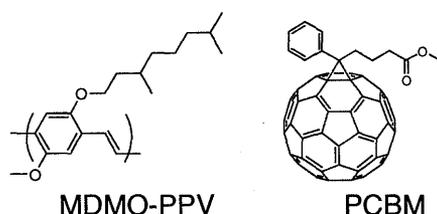


Figure 3 BHJ 素子を構成する共役高分子とフラーレン誘導体の化学構造。

#### 4. MDMO-PPV/PCBM 系の BHJ 太陽電池における電荷種

本研究では、共役高分子として MDMO-PPV、フラーレン誘導体として PCBM を選び、様々なブレンド比で BHJ 素子を作製した<sup>19)</sup>。用いた化合物の分子構造を Figure 3 に図示した。Figure 4 に、PCBM の重量組成が 5%、68%、80% の素子の過渡吸収スペクトルを示した。各図において、上から順にパルス励起後 1, 2, 5, 10, 100  $\mu\text{s}$  において観測した 5 種のスペクトルが示されている。一見して明瞭に分かることは、ブレンド組成に

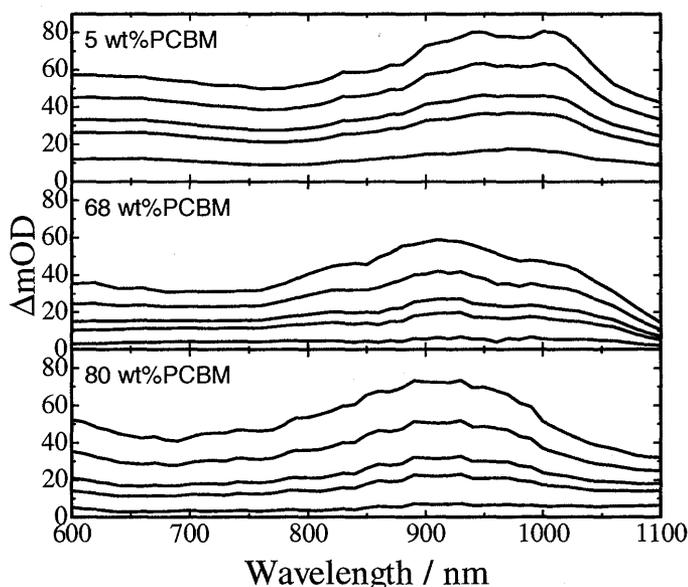


Figure 4 様々な組成の MDMO-PPV/PCBM BHJ 素子で観測される過渡吸収スペクトル。組成は各図の左上に表示、観測時間は上から順に、パルス励起後 1, 2, 5, 10, 100  $\mu\text{s}$ 。

より、スペクトルが変化していることであり、このことから観測したマイクロ秒の時間領域で存在する電荷の種類が変化していることが推測される。概観すると、PCBM 組成の小さい試料では、950 nm と 1020 nm 付近の吸収が顕著であり、PCBM 組成の大きい試料では、900 nm 付近に吸収帯が移っている。これらの変化を定量的に議論するためには、この素子に存在する電荷種の同定とそのモル吸光係数を確定することが必要となる。

この実験を行うため、Figure 5 に示したような強い電子ドナー (TMPD) と電子アクセプター

(TCNE) をそれぞれ PCBM と組み合わせてポリスチレンにドーピングしたフィルム、あるいは混合溶液を調製し、光誘起電子移動により PCBM アニオン、PCBM カチオンを生成させた。一例として、Figure 6 に TMPD を用いて PCBM アニオンを生成させた場合の過渡吸収スペクトルを示した。光励起による電子移動により、1 ps 後には

TMPD カチオンの吸収帯が 580 nm 付近に、また電子を受け取って生成した PCBM アニオンが 1020 nm 付近にピークをもつ吸収帯として現れた。吸光度の時間減衰を調べると、これらのカチオン、アニオン種は再結合することにより消失していくことが確認できた。したがって両者が等量で系中に存在することになる。すでに別の実験により、TMPD カチオンの

モル吸光係数  $\epsilon$  は  $\epsilon = 12,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  と判明していることから、等量性と観測された吸光度から、PCBM アニオンのモル吸光係数は  $\epsilon = 6,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  と決定された。TCNE を用いた同様な手法により、PCBM カチオンの吸収は、890 nm を極大波長として、 $\epsilon = 9,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  のモル吸光係数をもつことが明らかとなった。このほか、MDMO-PPV の正電荷ポーラロンは 950 nm 付近を極大とするブロードな吸収帯と、 $\epsilon = 15,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  のモル吸光係数をもつことも分かった。

これらの基本情報を基に、Figure 4 で観測された BHJ 素子の過渡吸収スペクトルの解釈を試みた。カチオン種として MDMO-PPV の (正電荷ポーラロン) + (PCBM カチオン)、アニオン種として PCBM アニオンのスペクトルを採用し、全カチオン種と

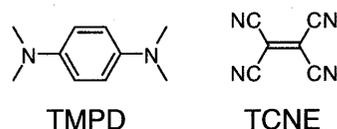


Figure 5 PCBM アニオン、PCBM カチオンを生成させるために使用された電子ドナー (TMPD) と電子アクセプター (TCNE) の化学構造。

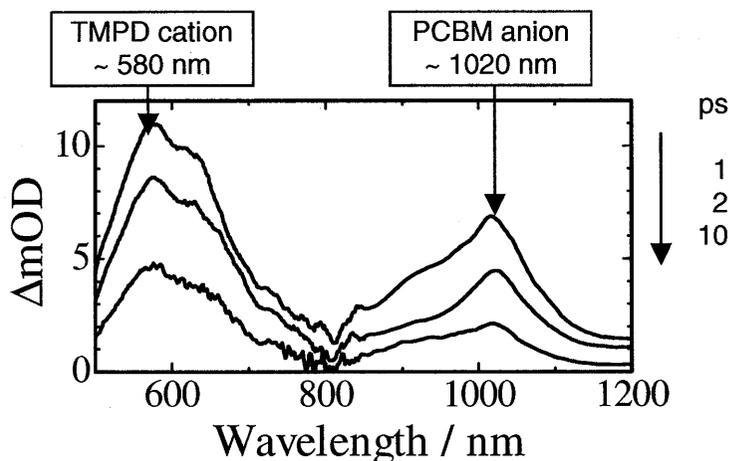
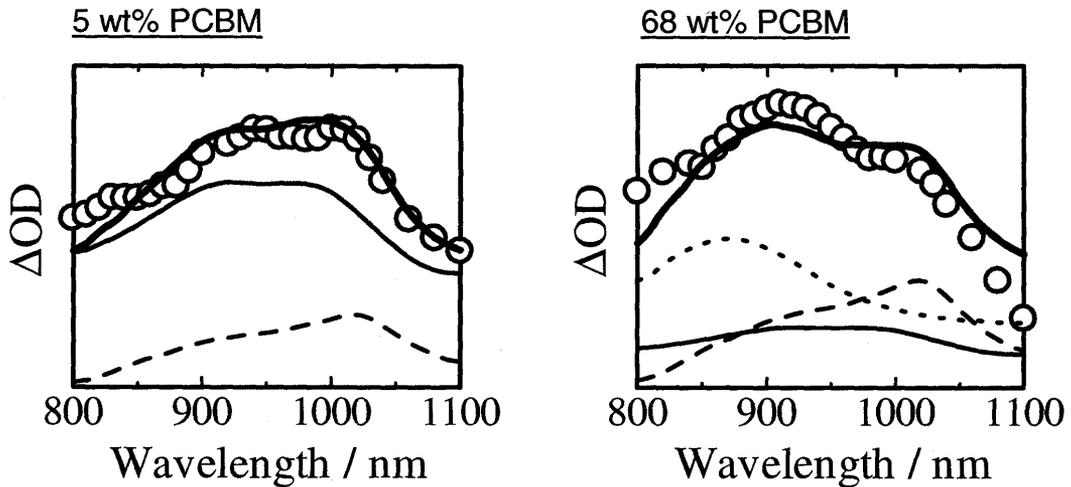


Figure 6 TMPD と PCBM をポリスチレンフィルムに高濃度でドーピングした試料で観測される過渡吸収スペクトルとその時間変化。

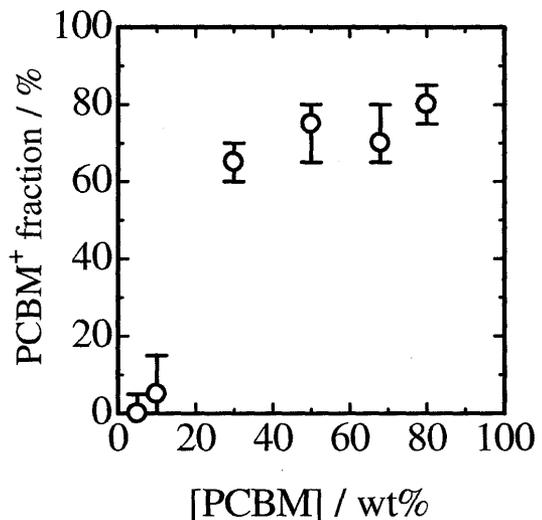
アニオン種の量論比が 1 : 1 となるように保ったまま、判明した各スペクトルの合成により観測スペクトルの再現を行った。その結果を Figure 7 に示した。PCBM の組成が 5 wt% のブレンド膜では、MDMO-PPV の正電荷ポーラロンの吸収 (実線) と PCBM



**Figure 7** MDMO-PPV/PCBM ブレンド膜の過渡吸収スペクトルの再現 (太実線) : 左) 5 wt% PCBM, 右) 68 wt% PCBM。○が観測データであり、実線は MDMO-PPV ポーラロン、破線が PCBM アニオン、点線が PCBM カチオンを表す。

アニオンの吸収 (破線) の和 (太実線) により実験結果 (○) を再現することができた (左図)。これに対して、PCBM の重量組成が 68 wt% のブレンド膜では、PCBM カチオンの吸収 (点線) を考慮して初めて実験結果を再現することができた (右図)。すなわち、PCBM 分率の高いブレンド膜では、PCBM ドメインに電子のみならず正孔も生成していることを示している。

BHJ 素子において、PCBM 組成の変化に対して、全カチオン種に占める PCBM カチオンの比率を解析した結果を Figure 8 にまとめた。バルク中で重量組成が 25% 以上になると、PCBM ドメインが連続したパーコレーション構造をとることが知られており、Figure 8 の観測結果は、PCBM 組成が 30% を超えて電荷輸送経路が確保されると、正電荷の輸送を PCBM が担うようになることを示している。この結果は、フラーレンが電子輸送材料のみならず正孔輸送材料としても機能していることを初めて実証したものである。



**Figure 8** 全カチオン種に占める PCBM カチオン存在比の組成依存性。

## 5. まとめ

これまで、光励起により MDMO-PPV に生成した励起子は拡散により PCBM との界面に到達し、異種界面での電位差を駆動力として励起子が電荷分離し、電子ドナーである MDMO-PPV ドメインに正孔が、電子アクセプターである PCBM ドメインに電子がそれぞれ発生すると考えられてきた。したがって、正孔は共役高分子である MDMO-PPV により正極へと輸送され、電子はフラーレン誘導体である PCBM により負極へと輸送されることになり、PCBM は電子輸送材料として機能するものと一般に考えられてきた。共役高分子の低いイオン化ポテンシャルとフラーレン化合物の大きな電子親和力を考えると、共役高分子が正孔を輸送し、フラーレン化合物が電子を輸送するというスキームは極めて合理的な説明である。しかしながら、今回の研究結果は、BHJ 素子において、フラーレン化合物が電子のみならず、正孔を輸送する能力をもつことを証明した。その正孔移動度は MDMO-PPV のそれよりも高いことがすでに知られており、有機電子材料におけるフラーレン誘導体の新たな可能性を示すものである。

以上のように、有機薄膜太陽電池は、多数の研究グループの精力的な研究により、年々、光電変換効率が上昇しており、世界中で新たな有機材料や共役高分子、電荷分離と輸送に有効なナノ構造が探求されている。それとともに、素子内部での励起子や電荷種の振る舞いをナノの時空で解明し、その知見をもとに新たな材料設計や構造設計の指針を得ることが重要である。今回の報告で紹介した研究例に見られるように、超高速、高感度な薄膜過渡吸収分光法が、今後の有機薄膜太陽電池の開発に大きな役割を演じるものと期待される。

## 参考文献

- 1) H. Ohkita, T. Ogi, R. Kinoshita, S. Ito, *Polymer*, **43**, 3571 (2002).
- 2) D. Wakizaka, T. Fushimi, H. Ohkita, S. Ito, *Polymer*, **45**, 8561 (2004).
- 3) T. Fushimi, A. Oda, H. Ohkita, S. Ito, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 18897 (2004).
- 4) T. Fushimi, A. Oda, H. Ohkita, S. Ito, *Thin Solid Films*, **484**, 318 (2005).
- 5) T. Fushimi, A. Oda, H. Ohkita, S. Ito, *Langmuir*, **21**, 1584 (2005).
- 6) T. Sakakiyama, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, *Chem. Lett.*, **34**, 1366 (2005).
- 7) S. Ito, J. Kuno, K. Yamashita, M. Ohoka, H. Ohkita, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 687 (2005).
- 8) H. Ohkita, K. Sakai, S. Ito, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **30**, 707 (2005).
- 9) M. Ogawa, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 223107 (2007).
- 10) N. Kudo, Y. Shimazaki, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1243 (2007).
- 11) N. Kudo, S. Honda, Y. Shimazaki, H. Ohkita, S. Ito, H. Benten, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183513 (2007).
- 12) H. Benten, M. Ogawa, H. Ohkita, S. Ito, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1563 (2008).

- 13) H. Benten, N. Kudo, H. Ohkita, S. Ito, *Thin Solid Films*, **517**, 2016–2022 (2009).
- 14) K. Masuda, M. Ogawa, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, in press.
- 15) M. Ogawa, M. Tamanoi, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, in press.
- 16) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001).
- 17) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 58 (2008).
- 18) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science*, **317**, 222 (2007).
- 19) S. Yamamoto, J. Guo, H. Ohkita, S. Ito, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2555 (2008).