

## 解 説

## 光干渉を利用した増感作用による有機薄膜太陽電池の高効率化

斎藤 慎彦<sup>1</sup>, 玉井 康成<sup>2</sup>, 吉田 弘幸<sup>3</sup>, 横山 大輔<sup>4</sup>, 大北 英生<sup>2</sup>, 尾坂 格<sup>\*1</sup>

(2022.3.30 受理)

## Significant Sensitive of Polymer Solar Cells Utilizing Optical Interference

Masahiko SAITO<sup>1</sup>, Yasunari TAMAI<sup>2</sup>, Hiroyuki YOSHIDA<sup>3</sup>, Daisuke YOKOYAMA<sup>4</sup>,  
Hideo OHKITA<sup>2</sup> and Itaru OSAKA<sup>\*1</sup>

Significant improvement in the power conversion efficiency of organic photovoltaics has been made in the last decade. Ternary blend OPVs (organic photovoltaics), in which three organic semiconductors are blended to absorb wide range of the incident light, have shown to be an important strategy for improving the efficiency. Here, we show a ternary blend OPV system that used a high-crystalline polymer and a fullerene derivative as the host binary blend system and a nonfullerene n-type material as the third component. It was found that even with a small amount of the third component, optical absorption can be enhanced by the optical interference effect, which significantly boosted the efficiency of the ternary blend cell compared to the binary blend cell.

**Keywords:** Organic photovoltaics, Organic semiconductor, Semiconducting polymer, Fullerene, Optical interference

有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaics, OPV) は、低温で安価な塗布プロセスによって製造可能な次世代太陽電池として注目されている。OPVの発電層には一般的に二種類の有機半導体材料の混合膜を用いるが、これに吸収帯の異なる有機半導体材料を第三成分として加えることで、光吸収領域が拡大しエネルギー変換効率を向上させることができる。本稿では、p型材料として高結晶性ポリマー、n型材料としてフラーレン誘導体を用い、第三成分として非フラーレンn型材料を加えた三元系OPVについて紹介する。この三元系素子では、第三成分はホストとなるポリマーおよびフラーレン誘導体より含有量が非常に少ないものの、ポリマーと同様の外部量子収率を示すことで、ホスト二元系素子に比べて大幅に効率が向上した。これは、光干渉効果により第三成分の光吸収が増幅されることに起因する。第三成分を少量加えるだけで高効率化が可能であるため、今後のOPV開発において重要な手法として期待される。

キーワード: 有機薄膜太陽電池, 有機半導体, 半導体ポリマー, フラーレン, 光干渉効果

\* 責任著者, Corresponding author

<sup>1</sup> 広島大学 大学院先進理工系科学研究科 応用化学プログラム

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

Applied Chemistry Program, Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University.

1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan

<sup>2</sup> 京都大学 大学院工学研究科 高分子化学専攻

〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University.

katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

<sup>3</sup> 千葉大学 大学院工学研究科

〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-33

Graduate School of Engineering, Chiba University.

1-33 Yayoi-cho, Inage-Ku, Chiba 263-8522, Japan

<sup>4</sup> 山形大学 大学院有機材料システム研究科 有機材料システム専攻

〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16

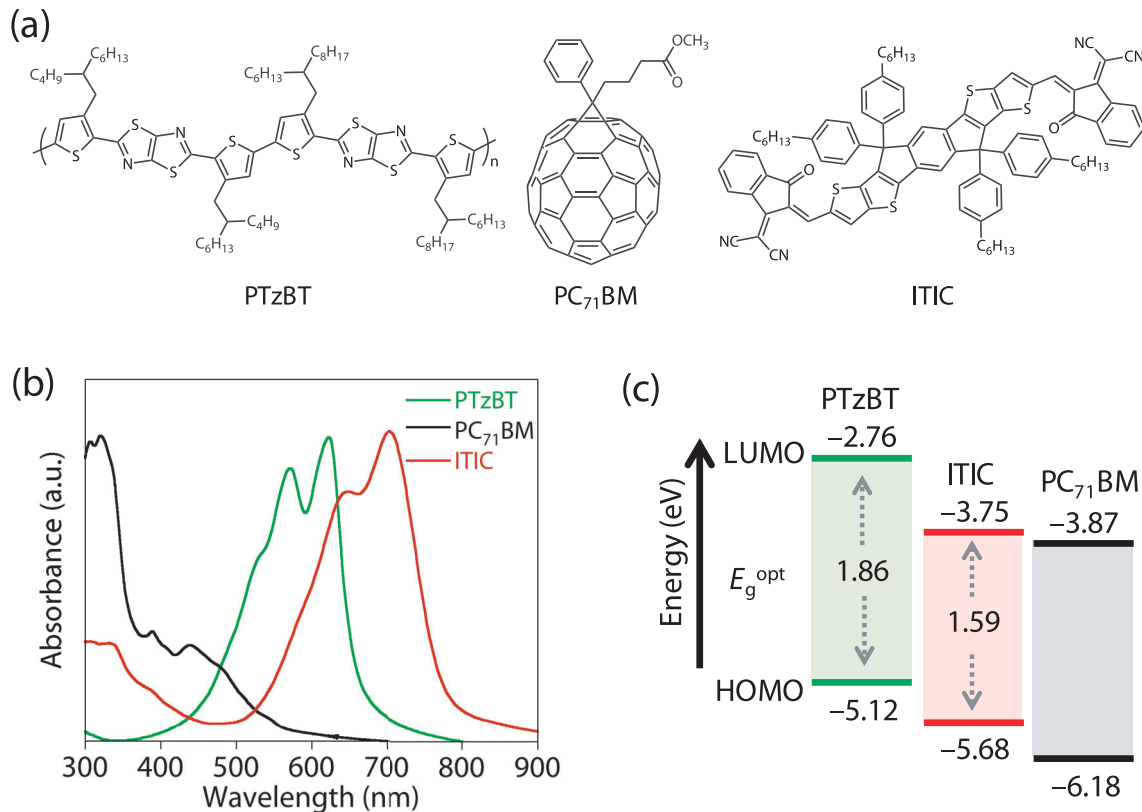
Department of Organic Materials Science, Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University.

4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan

## 1. はじめに

有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaics, OPV) はフレキシブルで軽量、半透明であり、溶液プロセスによって作製可能であることから、次世代太陽電池として期待され、開発研究が盛んに行われている<sup>1)</sup>。OPVの発電層には、一般的にp型とn型の二種類の有機半導体材料を混合した薄膜が用いられる。従来、p型材料に半導体ポリマー、n型材料にフラーレン誘導体<sup>2)</sup>が用いられてきたが<sup>3,4)</sup>、近年では、非フラーレン系のn型材料が開発され、高効率化が進んでいる<sup>5)</sup>。

OPVのエネルギー変換効率 (power conversion efficiency, PCE) を向上させるためには、できるだけ多くの光を吸収する必要がある。そのため、これまで近赤外領域まで吸収帯を有する低バンドギャップ型材料の開発が進められてきた<sup>6,7)</sup>。一方、発電層を厚膜化することも光吸収量を増大させるうえで重要な手法である。これには、有機半導体材料が高移動度を有するこ



**Fig. 1** (a) Chemical structures, (b) UV-vis-NIR absorption spectra, (c) and energy diagrams of the materials used in this study.

とが鍵であるため、高結晶性の半導体ポリマーを用いることが必須である。一般的な OPV における発電層の最適膜厚は 100 nm 程度であり、それ以上厚膜化すると光吸収量は増大するため光電流は向上するものの、抵抗が大きくなるため曲線因子 (fill factor, FF) が大きく低下し、PCE は低下する。しかし、例えばポリチオフェン (P3HT) は結晶性が高いため、これを用いることで 200 nm 程度まで厚膜化することができる<sup>8)</sup>。最近では、低バンドギャップ型の高結晶性ポリマーが開発され、300 nm とさらに厚い発電層で PCE が最大化することが報告されている<sup>3,9,10)</sup>。

有機半導体材料の性能を向上させずとも、二種類の材料ではカバーできない吸収帯を有する材料を第三成分として加えることも、光吸収を増大する効果的な手法である<sup>11)</sup>。三種類の材料を用いた三元系素子では、二つの p 型と一つの n 型材料、あるいは一つの p 型と二つの n 型材料など組み合わせは様々であるが、これらをほぼ等量ずつ混合することが多い。このような三元系は、複数の p/n 対がそれぞれ独立して発電すると考えられており、「パラレル型」と呼ぶ。一方、三種類の材料が連携して発電するようなケースも報告されている。例えば、P3HT とフルーレン誘導体 (PC<sub>61</sub>BM) の二元系を宿主材料とし、第三成分としてフタロシアニン誘導体などのより長波長領域に吸収帯をもつ材料を少量添加すると、第三成分で生成した電荷はそれぞれの宿主材料へ移動することで効果的に発電することが知られている<sup>12,13)</sup>。これを「増感型」と呼ぶ。増感型三元系素子では、その発電機構から、第三成分は宿主二元

系の界面に偏在し、第三成分の HOMO (highest occupied molecular orbital) および LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 準位がそれぞれ宿主材料の中間に位置するカスケード構造となることが鍵である<sup>14)</sup>。しかし、単純な分子構造の第三成分では多量の分子を界面に偏在させることが困難であるため、増感効果は限定的であることが増感型三元系の課題であった。

我々は最近、宿主材料として当グループで開発した高結晶性半導体ポリマーである PTzBT<sup>10)</sup> とフルーレン誘導体として PC<sub>n</sub>BM、第三成分として非フルーレン系 n 型材料である ITIC を用いた (Fig. 1 (a)) ところ、第三成分の含有量が少量であるにも関わらず極めて高い増感効果が得られることを見出した<sup>15)</sup>。そこで本稿では、この増感型三元系素子の特性と増感機構について報告する。

## 2. 結果と考察

### 2.1 材料の物性

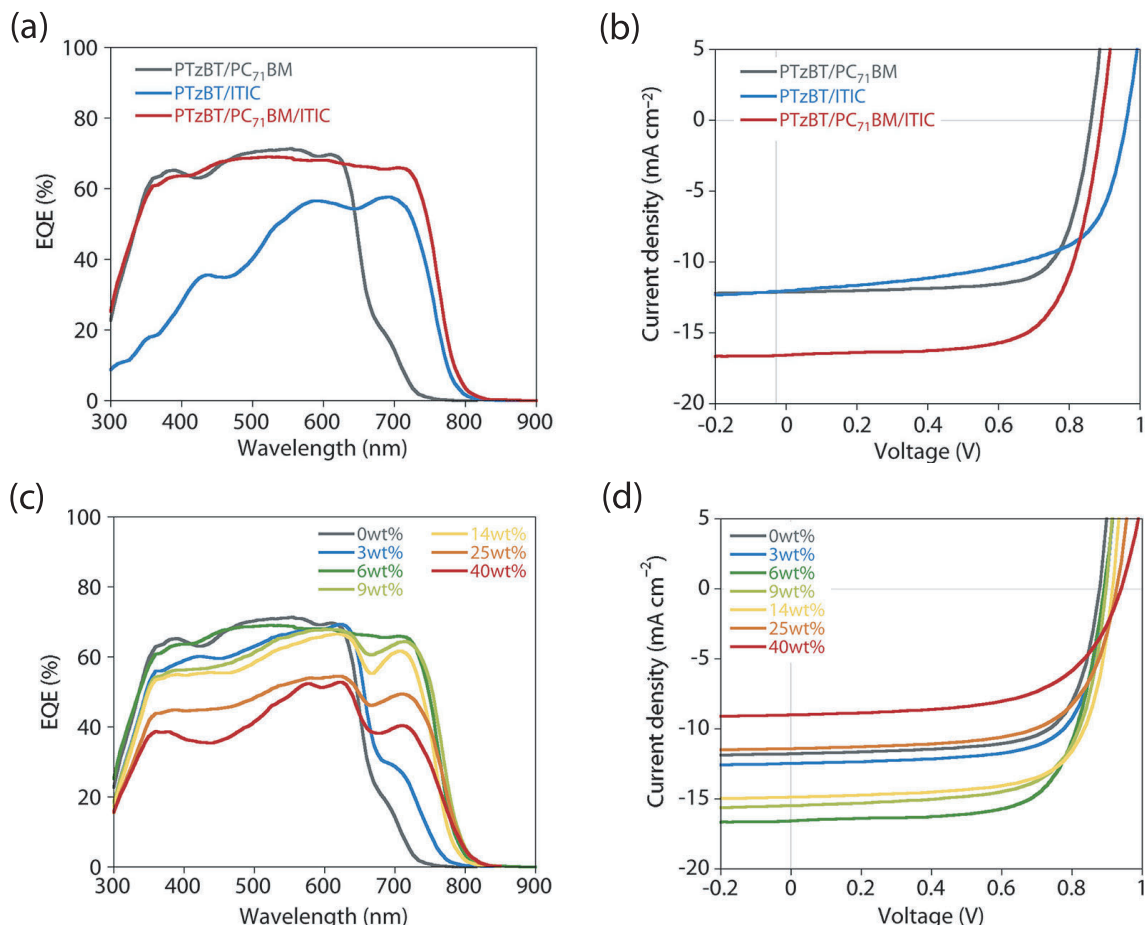
Figure 1 (b) に PTzBT, PC<sub>n</sub>BM, および ITIC の薄膜における吸収スペクトルを示す。PTzBT は 400–700 nm に吸収帯を持ち、吸収端から求めたバンドギャップ ( $E_g^{opt}$ ) は 1.86 eV であった。また、PC<sub>n</sub>BM は 350 nm 付近に強い吸収帯を示した。一方、ITIC は 500–800 nm に吸収帯を持ち、 $E_g^{opt}$  は 1.59 eV であった。したがって、PTzBT/PC<sub>n</sub>BM ホスト二元系に ITIC を加えることで可視域のほぼ全ての光を吸収することができる。これらの材料のエネルギー準位を光電子分光法お

よび低エネルギー逆光電子分光法<sup>16)</sup>によりそれぞれ評価したところ、PTzBT, ITIC, PC<sub>71</sub>BMの順にカスケード構造となっていることが分かった (Fig. 1 (c)).

## 2.2 太陽電池特性

まず、PTzBT/PC<sub>71</sub>BM (重量比 1 : 2) と PTzBT/ITIC (重

量比 1 : 1.5) 混合膜を発電層とする二元系素子を逆型構造 (ITO/ZnO/発電層/MoO<sub>x</sub>/Ag) にて作製し、評価した。分光感度特性と  $J-V$  特性を Fig. 2 (a) および 2 (b) に、太陽電池の各パラメータを Table 1 に示す。PTzBT/PC<sub>71</sub>BM 素子は 7.4% ( $J_{sc}=11.8 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc}=0.88 \text{ V}$ ,  $FF=0.71$ ), PTzBT/



**Fig. 2** (a) EQE spectra and (b)  $J-V$  curves of the OPV cells based on PTzBT/PC<sub>71</sub>BM (1:2 w/w) and PTzBT/ITIC (1:1.5 w/w) binary blends, and PTzBT/PC<sub>71</sub>BM/ITIC ternary blend (1:2:0.2 w/w/w, ITIC ratio = 6 wt%). (c) EQE spectra and (d)  $J-V$  curves of the PTzBT/PC<sub>71</sub>BM/ITIC ternary blend cells with different ITIC ratios (0–40 wt%). Reproduced with permission from ref 15). Copyright 2020 American Chemical Society.

**Table 1** Photovoltaic parameters of cells based on PTzBT/PC<sub>71</sub>BM and PTzBT/ITIC binary blends and PTzBT/PC<sub>71</sub>BM/ITIC ternary blend with different ITIC ratios.

Photoactive layer	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	PCE (%)
PTzBT/PC <sub>71</sub> BM (0 wt%)	11.8	0.88	0.71	7.4
PTzBT/PC <sub>71</sub> BM/ITIC (3 wt%)	12.5	0.89	0.71	7.9
PTzBT/PC <sub>71</sub> BM/ITIC (6 wt%)	16.5	0.89	0.70	10.3
PTzBT/PC <sub>71</sub> BM/ITIC (9 wt%)	15.5	0.89	0.70	9.7
PTzBT/PC <sub>71</sub> BM/ITIC (14 wt%)	14.9	0.91	0.71	9.6
PTzBT/PC <sub>71</sub> BM/ITIC (25 wt%)	11.4	0.93	0.66	7.0
PTzBT/PC <sub>71</sub> BM/ITIC (40 wt%)	9.0	0.94	0.61	5.1
PTzBT/ITIC	11.7	0.97	0.61	7.1

ITIC 素子は  $7.1\%$  ( $J_{sc} = 11.7 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $V_{oc} = 0.97 \text{ V}$ ,  $FF = 0.61$ ) の PCE を示した。特に, PTzBT/PC<sub>71</sub>BM 素子では, 670 nm までしか吸収帯をもたないが, PTzBT の高い結晶性に起因して発電層を 300 nm 程度まで厚膜化できるため, 光吸収量を確保することができる。

次に, PTzBT/PC<sub>71</sub>BM 二元系をホスト, ITIC を第三成分とする三元系素子を作製し, 評価した (Fig. 2 (c), (d) および Table 1)。なお, PTzBT/PC<sub>71</sub>BM の重量比は 1:2 とし, ITIC はそれに対して 0.1~2 とした (ITIC 含有率: 0~40 wt%, なお wt% は重量分率を表す)。三元系素子の分光感度特性を見ると, 700 nm 付近の ITIC の吸収波長領域にピークが現れたことから, ITIC が発電に寄与していることが示唆された。ITIC 吸収帯における外部量子収率 (external quantum efficiency, EQE) は, ITIC 含有率が 3 wt% では 28%, 6 wt% ではさらに高い 66% を示した。この値は PTzBT 吸収帯の EQE 値と同等であり, このときの ITIC の含有率は PTzBT に比べてはるかに低いことを考えると非常に興味深い。ITIC 含有率がさらに増えると EQE 値は低下し, 含有率 40 wt% では 44% となった。また, ITIC 含有率が高くなると, PTzBT 吸収帯の EQE 値も低下した。その結果, 三元系素子は, ITIC 含有率が 6 wt% において特性が最大化し, 10.3% の PCE を示した。

### 2.3 光学シミュレーション

上記のように, PTzBT/PC<sub>71</sub>BM/ITIC 三元系素子において, 6 wt% と ITIC の含有率が非常に低いにもかかわらず, ITIC 吸収帯では PTzBT 吸収帯と同様の EQE 値が得られた。そこで, PTzBT/PC<sub>71</sub>BM/ITIC 薄膜 (=1:2:0.2, ITIC 含有率 6 wt%) と PTzBT/ITIC 二元系薄膜 (=1:1.5) の吸収スペクトルを透過および反射モードにより測定した (Fig. 3)。なお, 反射モードによる測定では, Ag を真空蒸着にて積層した薄膜を用いた。透過モードによる測定では, ITIC の吸収率は, 三元系薄膜において 24% と PTzBT の吸収率 (86%) よりも小さいが, 二元系薄膜では 73% と PTzBT の吸収率 (78%) と同程度であった。これは, 薄膜における PTzBT と ITIC の含有量とよく一致する。一方, 反射モードによる測定では, 三元系薄膜における ITIC の吸収率は 81% と大幅に向上し,

PTzBT の吸収率 (93%) に近い値を示した。また, この ITIC の吸収率は, PTzBT に対する ITIC の含有量が 7.5 倍である二元系薄膜のそれ (89%) に匹敵する値であった。すなわち, 三元系素子において, ITIC が高い EQE を示したのは, 裏面電極である Ag 層における光の反射光の影響があると考えられた。

そこで, さらに他入射角分光エリプソメトリー (variable angle spectroscopic ellipsometry, VASE) 測定<sup>17)</sup>により, 混合薄膜や基板, 中間層の屈折率および消衰係数を求め, これらを用いて三元系薄膜の深さ方向における光吸収の光学シミュレーションを行った (Fig. 4)。三元系薄膜の膜厚が 120 および 180 nm のとき, ITIC 吸収帯に相当する 700 nm 付近の吸収には, 薄膜深さ方向に極大値 (定在波) が一つだけ存在するのに対し, 280 さらに 430 nm と膜厚が増大すると, 同吸収帯の定在波も二つ, さらに三つと増大した。すなわち, 三元系薄膜では, ITIC の含有量が少ないものの, 特に厚膜の場合に光干渉効果により光吸収が増幅されることが示唆された。三元系素子

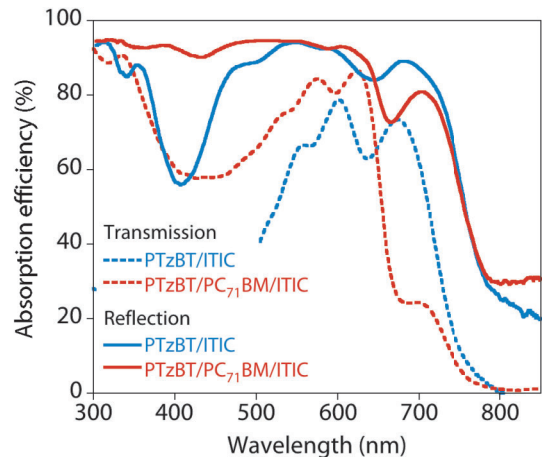


Fig. 3 UV-vis-NIR absorption spectra of the PTzBT/ITIC and PTzBT/PC<sub>71</sub>BM/ITIC (6 wt%) thin films measured with the transmission and reflection modes. Reproduced with permission from ref 15). Copyright 2020 American Chemical Society.

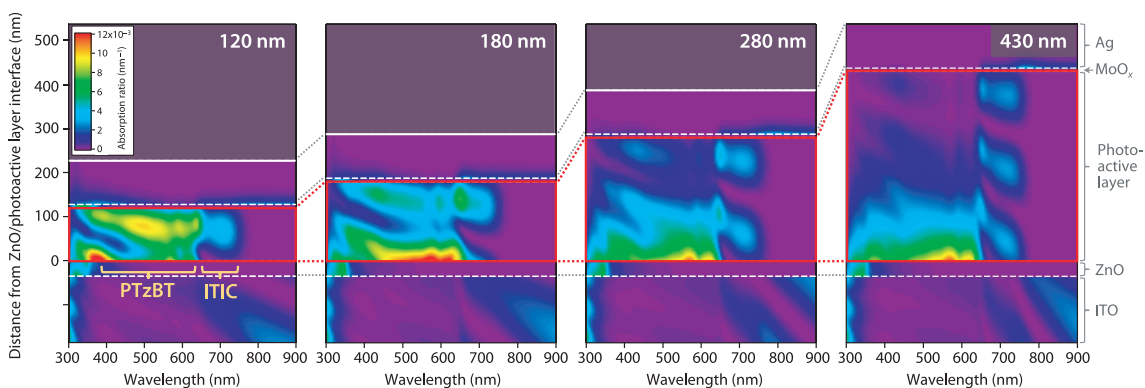
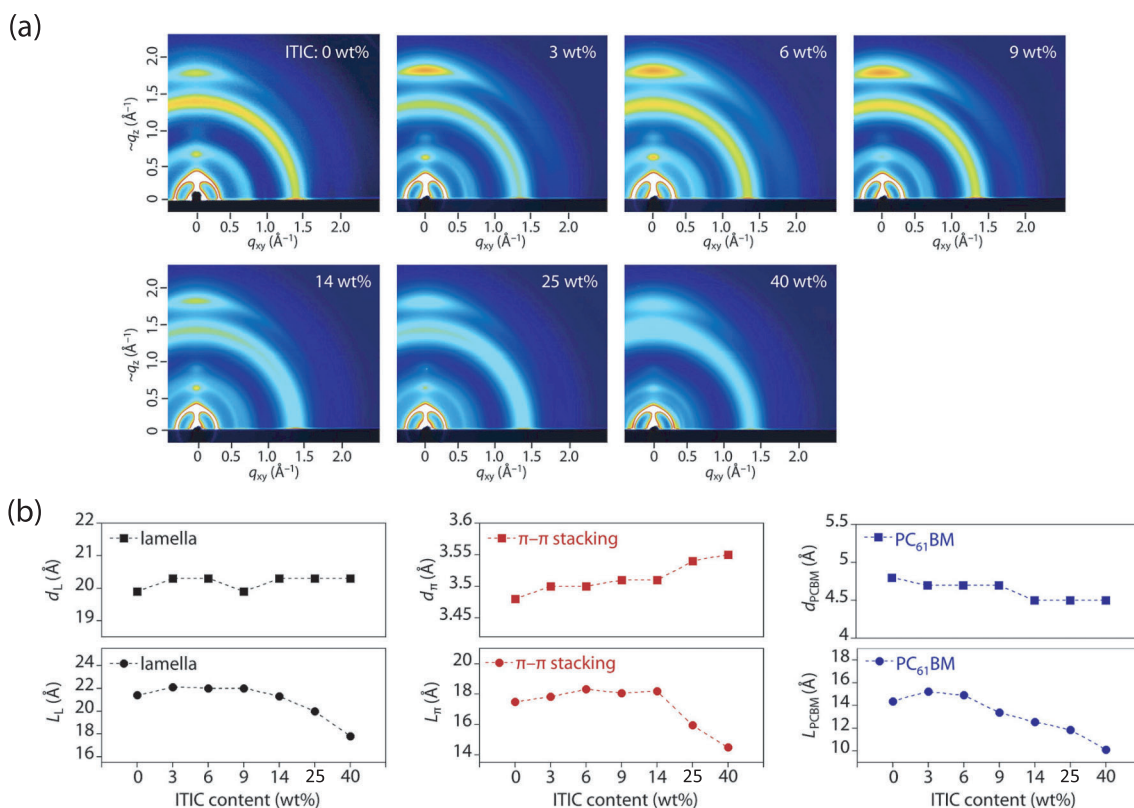


Fig. 4 Simulated absorption distribution for the PTzBT/PC<sub>71</sub>BM/ITIC (6 wt%) cell with different photoactive layer thicknesses. Reproduced with permission from ref 15). Copyright 2020 American Chemical Society.





**Fig. 5** (a) Two-dimensional X-ray diffraction patterns of the PTzBT/PC<sub>61</sub>BM/ITIC ternary blend films with different ITIC ratios measured with the grazing incidence geometry. (b) Dependence on the ITIC ratio of  $d$ -spacings (upper) and coherence length (lower) for the lamellar and  $\pi$ - $\pi$  stacking orders of PTzBT and for the aggregate of PC<sub>61</sub>BM. Reproduced with permission from ref 15). Copyright 2020 American Chemical Society.

の発電層を厚膜化することにより、ITIC 吸収帯の EQE 値が増大することが分かっており、実験とシミュレーション結果はよく一致する。

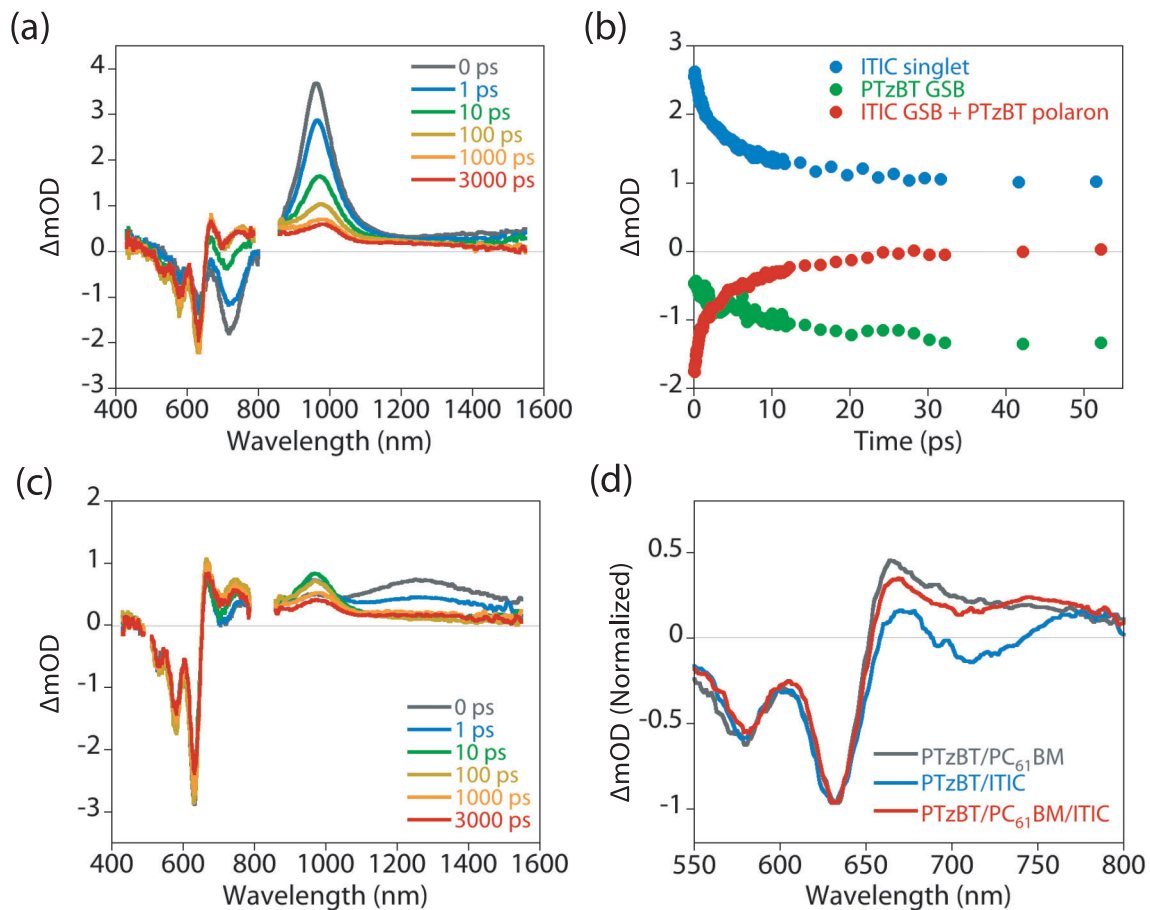
#### 2.4 薄膜 X 線回折測定

ITIC 含有率の異なる三元系薄膜について、微小角入射法により X 線回折測定を行った (Fig. 5 (a))<sup>18)</sup>。なお、フラーレン誘導体として PC<sub>61</sub>BM を用いた素子でも同様の効果が見られているため、ここでは PC<sub>61</sub>BM を用いて解析した。いずれの薄膜においても、PTzBT のラメラ (lamellar) 構造 ( $h00$ ) に由来する回折が主に  $q_{xy}$  軸、 $\pi$ - $\pi$  スタッキング (stacking) 構造 ( $010$ ) に由来する回折が  $q_z$  軸にそれぞれ強く観測されたことから、ポリマーは結晶性を示し、基板に対して平行なフェイズオン配向を示すことが分かった。また、PC<sub>61</sub>BM の凝集構造に由来する回折は観測されたものの、ITIC に由来する回折は観測されなかった。PTzBT のラメラと  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造、PC<sub>61</sub>BM の凝集構造の三つの秩序構造について、面間隔およびシェラー式 (Scherrer's equation) から求めた結晶子サイズを ITIC 含有量に対してプロットした (Fig. 5 (b))。ITIC の含有率が增大すると、PTzBT のラメラ構造や PC<sub>61</sub>BM の面間隔はほとんど変化しなかったが、 $\pi$ - $\pi$  スタッキングの間隔は、ITIC 含有率が低い場合 (0-14 wt%) には 3.5 Å 前後と変化しないものの、含有率が大きい場合 (25, 40 wt%) には

3.55 Å と広がった (Fig. 5 (b) 上)。一方、結晶子サイズは、いずれの構造秩序においても、ITIC 含有率が特に大きい場合に、顕著に減少することが明らかとなった (Fig. 5 (b) 下)。ITIC 含有率が小さいときには PTzBT および PC<sub>61</sub>BM は結晶性を維持し、ITIC 含有率が大きくなると結晶性が低下することは、三元系素子の OPV 特性とよく一致する。これらの結果から、ITIC は PTzBT と PC<sub>61</sub>BM の結晶相界面や非晶相に存在するが、含有率の増大とともに PTzBT および PC<sub>61</sub>BM の結晶相に侵入していると推察される。

#### 2.5 電荷生成ダイナミクス

PTzBT/PC<sub>61</sub>BM/ITIC 三元系薄膜の過渡吸収スペクトルを測定することで、三元系素子の電荷生成ダイナミクスについて解析した<sup>19)</sup>。まず 700 nm の励起光を用いて ITIC を選択励起したところ、励起直後 (0 ps) に 850-1050 nm 付近に ITIC の一重項励起子、500-680 nm 付近には PTzBT の基底状態のブリーチ (ground state bleach, GSB) に由来するシグナルが観測された (Fig. 6 (a))。ITIC の一重項励起子は 7 ps 程度、PTzBT の GSB 増大とほぼ同じ時間スケールで減衰した (Fig. 6 (b))。また、ITIC 励起により 980 nm 付近に PTzBT のポラロン (polaron) シグナルが観測されたことから、ITIC から PTzBT へのホール移動が起こっていると考えられ、この二つの材料が接触していることが示唆された。次に 500 nm の励



**Fig. 6** Transient absorption spectra for the PTzBT/PC<sub>61</sub>BM/ITIC (6 wt%) ternary blend film. (a) Spectra measured at 0–3000 ps after photoexcitation at 700 nm. (b) Change in signals for the ITIC singlet and PTzBT ground state bleach (GSB) over time. (c) Spectra measured at 0–3000 ps after photoexcitation at 500 nm. (d) Comparison of spectra, measured at 1000 ps after photoexcitation at 500 nm, for the PTzBT/PC<sub>61</sub>BM and PTzBT/ITIC binary blend films. Reproduced with permission from ref 15). Copyright 2020 American Chemical Society.

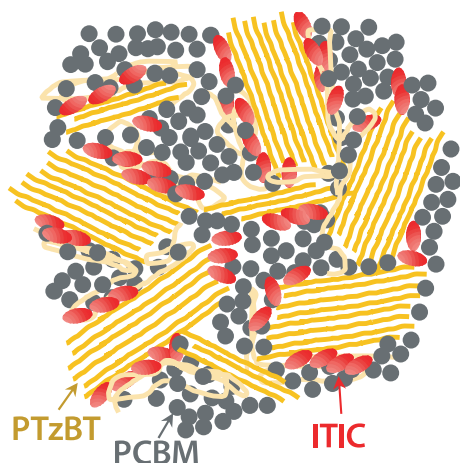
起光を用いて PTzBT を選択励起したところ、1050–1500 nm 付近に PTzBT の一重項励起子由来のシグナルが観測された (Fig. 6 (c)). さらに、0 ps において ITIC の一重項励起子シグナルも観測されたことから、PTzBT から ITIC へのエネルギー移動が起きていると考えられる。また、PTzBT のポーロンシグナルが観測されたことから、PTzBT から ITIC または PC<sub>61</sub>BM (あるいは両方) へ電子移動が起きていることが示唆された。

Figure 6 (d) に、PTzBT/PC<sub>61</sub>BM と PTzBT/ITIC 二元系薄膜、および PTzBT/PC<sub>61</sub>BM/ITIC 三元系薄膜における PTzBT 選択励起時の過渡吸収スペクトル (1000 ps) を示す。PTzBT/PC<sub>61</sub>BM および PTzBT/ITIC 二元系薄膜のスペクトルは、それぞれ PC<sub>61</sub>BM および ITIC のアニオン状態を表している。三元系薄膜のスペクトルはこれらの重ね合わせと見ることができ、三元系薄膜では、PC<sub>61</sub>BM と ITIC の両方がアニオン状態にあることが示唆された。すなわち、PTzBT から PC<sub>61</sub>BM と ITIC 両方へ電子移動が起っており、PTzBT は PC<sub>61</sub>BM と ITIC 両方と接触していると考えられる。

## 2.6 発電メカニズム

三元系薄膜では、X 線回折測定より、PTzBT および PCBM (PC<sub>61</sub>BM または PC<sub>71</sub>BM) が結晶相を形成していることが示唆された。また、電荷生成ダイナミクスからは、PTzBT が PCBM と ITIC 両方と接触していることが示唆されたことから、ITIC は PTzBT と PCBM の界面に偏在している可能性が高いと考えられる (Fig. 7)。ITIC は薄膜の表面エネルギーが 31 mJ m<sup>-2</sup> と、PTzBT (27 mJ m<sup>-2</sup>) および PCBM (33 mJ m<sup>-2</sup>) の中間の値を示すことから、PTzBT と PCBM の界面に偏在しやすい性質をもつと言える。仮に ITIC が PTzBT 結晶相内に存在する場合、ITIC に電子が発生しても、電子輸送経路がないために取り出すことはできない。また、ITIC が PCBM 結晶相内に存在する場合、ITIC/PCBM 間では電荷分離が起こらないので、電荷が発生しないため、OPV 特性とは矛盾してしまう。

したがって、PTzBT/PCBM/ITIC 三元系素子の発電メカニズムは次のように説明できる。光吸収により PTzBT にて励起子が発生すると、PCBM と ITIC の両方との間で電荷分離が起



**Fig. 7** Schematic illustration of the distribution of PTzBT, PCBM (PC<sub>61</sub>BM or PC<sub>71</sub>BM), and ITIC in the ternary blend film. Reproduced with permission from ref 15). Copyright 2020 American Chemical Society.

こり、それぞれへと電子移動が起こる。PTzBTに生成したホールはPTzBTドメインを経由して正極へ輸送される。ITICにて発生した励起子（PTzBTからのエネルギー移動も含まれる）は、PTzBT/ITIC間で電荷分離される。いずれの場合にも、ITICに生成した電子は、PCBMへと移動し負極へと輸送される（ITICは含有量が少なく、ネットワーク構造をもたないため）。一方、ITICは含有量が少ないものの、特に発電層が厚いときには、光干渉効果によって光吸収が増幅され、PCEの大幅向上に寄与する。

### 3. おわりに

本稿では、高結晶性ポリマーとフラーレン誘導体をホスト、非フラーレン型n型材料を第三成分として用いた増感型三元系OPVについて紹介した。第三成分の含有量が少なくても、光干渉効果を利用することで光吸収が増幅されて増感効果が高まり、従来の増感型三元系OPVよりも高効率化が可能であることを見出した。これには発電層の厚膜化が必須であることから、高結晶性ポリマーの特長を活かした重要なOPV高効率化の手法と言える。一般的な三元系素子のように三種類の材料を等量用いる必要がないため、低コストで高効率化できることも利点である。また、理由はまだ明らかではないものの、本三元系素子はホスト二元系素子よりも耐久性が向上することも分かっている。今後、ホスト材料や第三成分材料を最適化することで、さらに高効率・高耐久なOPV素子を創出することが期待できる。

### 参考文献

- 1) C. Brabec, U. Scherf, and N. Dyakonov, "Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies," 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, I-XVIII. (2014), pp. 1-510, doi:10.1002/9783527623198.
- 2) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, and C. L. Wilkins, "Preparation and characterization of fulleroid and

- methanofullerene derivatives," *Journal of Organic Chemistry*, **60**, pp. 532-538. (1995), doi.org/10.1021/jo00108a012.
- 3) V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya, and H. Murata, "Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation," *Nature Photonics*, **9**, pp. 403. (2015), doi.org/10.1038/nphoton.2015.84.
- 4) J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao, and H. Yan, "Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force," *Nature Energy*, **1**, pp. 15027. (2016), doi.org/10.1038/nenergy.2016.89.
- 5) J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H.-L. Yip, T.-K. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P. A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li, and Y. Zou, "Single-junction organic solar cell with over 15 % efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core," *Joule*, **3**, pp. 1140-1151. (2019), doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004.
- 6) C. Winder and N. S. Sariciftci, "Low bandgap polymers for photon harvesting in bulk heterojunction solar cells," *Journal of Materials Chemistry*, **14**, pp. 1077-1086. (2004), doi.org/10.1039/B306630D.
- 7) I. Osaka, M. Shimawaki, H. Mori, I. Doi, E. Miyazaki, T. Koganezawa, and K. Takimiya, "Synthesis, characterization, and transistor and solar cell applications of a naphthobisthiazole-based semiconducting polymer," *Journal of the American Chemical Society*, **134**, pp. 3498-3507. (2012), doi.org/10.1021/ja210687r.
- 8) P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, "Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors," *Applied Physics Letters*, **81**, pp. 3885-3887. (2002), doi.org/10.1063/1.1521244.
- 9) J. Peet, L. Wen, P. Byrne, S. Rodman, K. Forberich, Y. Shao, N. Drolet, R. Gaudiana, G. Dennler, and D. Waller, "Bulk heterojunction solar cells with thick active layers and high fill factors enabled by a bithiophene-co-thiazolothiazole push-pull copolymer," *Applied Physics Letters*, **98**, pp. 043301. (2011), doi.org/10.1063/1.3544940.
- 10) I. Osaka, M. Saito, T. Koganezawa, and K. Takimiya, "Thiophene-thiazolothiazole copolymers: significant impact of side chain composition on backbone orientation and solar cell performances," *Advanced Materials*, **26**, pp. 331-338. (2014), doi.org/10.1002/adma.201303059.
- 11) T. Ameri, P. Khoram, J. Min, and C. J. Brabec, "Organic ternary solar cells: a review," *Advanced Materials*, **25**, pp. 4245-4266. (2013), doi.org/10.1002/adma.201300623.
- 12) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, "Improvement of the light-harvesting efficiency in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells by interfacial dye modification," *ACS Applied Materials & Interfaces*, **1**, pp. 804-810. (2009), doi.org/10.1021/am800229p.
- 13) S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, "Light-harvesting mechanism in polymer/fullerene/dye ternary blends studied by transient absorption spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry C*, **115**, pp. 11306-11317. (2011), doi.org/10.1021/jp201742v.
- 14) H. Xu, H. Ohkita, Y. Tamai, H. Benten, and S. Ito, "Interface engineering for ternary blend polymer solar cells with a heterostructured near-IR dye," *Advanced Materials*, **27**, pp. 5868-5874. (2015), doi.org/10.1002/adma.201502773.
- 15) M. Saito, Y. Tamai, H. Ichikawa, H. Yoshida, D. Yokoyama, H. Ohkita, and I. Osaka, "Significantly sensitized ternary blend polymer solar cells with a very small content of the narrow-



band gap third component that utilizes optical interference," *Macromolecules*, **53**, pp.10623-10635. (2020), doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01787.

- 16) H. Yoshida, "Near-ultraviolet inverse photoemission spectroscopy using ultra-low energy electrons," *Chemical Physics Letters*, **539-540**, pp.180-185. (2012), doi.org/10.1016/j.cplett.2012.04.058.
- 17) D. Yokoyama, Z. Qiang Wang, Y.-J. Pu, K. Kobayashi, J. Kido, and Z. Hong, "High-efficiency simple planar heterojunction organic thin-film photovoltaics with horizontally oriented amorphous donors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **98**, pp. 472-475. (2012), doi.org/10.1016/j.solmat.2011.10.014.
- 18) R.-J. Roe, "Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science," *Oxford University Press* (2004), 331 p.
- 19) H. Ohkita and S. Ito, "Transient absorption spectroscopy of polymer-based thin-film solar cells," *Polymer*, **52**, pp. 4397-4417. (2011), doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.061.



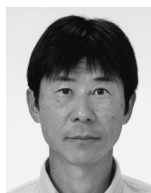
### 齋藤 慎彦

2009年 広島大学工学部(第3類)卒業。2012年 日本化学会中四国支部支部長賞受賞。2013年 CSJ化学フェスタ2013優秀ポスター発表賞受賞。2014年 日本化学会第94回春季年会学生講演賞受賞。2014年 NIMS conference 2014 Poster award 受賞。2014年 CSJ化学フェスタ2014優秀ポスター発表賞受賞。2015年 広島大学大学院工学研究科博士課程後期(応用化学専攻)修了, 博士(工学)取得。2015年 理化学研究所創発物性科学研究センター博士研究員。2015年 第39回応用物理学会講演奨励賞受賞。2016年 広島大学大学院工学研究科博士研究員。2017年 MBE9 poster presentation award 受賞。2018年 広島大学大学院工学研究科 助教。2020年 広島大学大学院先進理工系科学研究科 助教(改組)



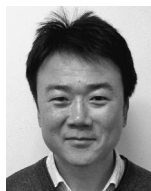
### 玉井 康成

2008年 京都大学工学部(工業化学科)卒業。2013年 京都大学大学院工学研究科(高分子化学専攻)を修了, 博士(工学)取得。2013年 京都大学大学院工学研究科博士研究員。2015年 応用物理学会講演奨励賞受賞。2015年 ケンブリッジ大学(物理学科)博士研究員。2016年 京都大学大学院工学研究科 助教。2016年 第1回フロンティア太陽電池セミナー優秀ポスター賞受賞。2018年 科学技術振興機構さきがけ研究者(兼任)。2019年 高分子研究奨励賞受賞。2019年 高分子研究発表会(神戸)ヤングサイエンティスト講演賞受賞。有機半導体材料の光物理過程に関する研究に従事。



### 吉田 弘幸

1990年 東京大学理学部(化学科)卒業。1995年 東京大学大学院理学系研究科(化学専攻)修了。光電子分光法によるクラスター負イオンの電子状態の研究にて博士(理学)取得。1995年 パリ北大学 博士研究員。1995年 フランス国立科学研究センター(エメコットン研究所)博士研究員。アルカリ土類クラスターの光解離を研究。1996年 京都大学化学研究所 助手。有機半導体の研究を開始。2007年 京都大学化学研究所 助教(職名変更)。2009年 科学技術振興機構さきがけ 研究者(兼任, 2013年まで)。2012年に低エネルギー逆光電子分光を発表。2014年 Grand Renewable Energy 2014 International Conference, Best Oral Presentation Award。応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会 第12回論文賞。2015年 有機EL 討論会 第8回業績賞。2015年 千葉大学大学院融合科学研究科 教授。2017年 千葉大学工学研究科 教授(改組により)。有機半導体の電子状態の研究に従事。2012年に開発した低エネルギー逆光電子分光を駆使し、空準位電子状態の研究で世界をリード。



### 横山 大輔

1998年 東京大学理学部(化学科)卒業。2000年 東京大学大学院理学系研究科(化学専攻)修士課程修了。2001年 富士フイルム株式会社 研究員。2007年 独立行政法人科学技術振興機構 CREST 研究員。2009年 九州大学大学院工学府(物質創造工学専攻)博士課程修了, 博士(工学)取得。2009年 九州大学未来化学創造センター助教。2009年 山形大学大学院理工学研究科 助教。2013年 山形大学大学院理工学研究科 准教授。2016年 山形大学大学院有機材料システム研究科 准教授(改組)。有機半導体薄膜の分子配向分析・屈折率制御などを中心として、有機ELデバイスや有機薄膜太陽電池のデバイス特性の理解・向上に取り組む研究に従事。



**大北 英生**

1993年 京都大学工学部（高分子化学科）卒業。1997年 京都大学大学院工学研究科（高分子化学専攻）修了，博士（工学）取得。1997年 京都大学大学院工学研究科 助手。2005年 Imperial College London 客員研究員（兼任，2006年まで）。2006年 京都大学大学院工学研究科 助教授。2007年 京都大学大学院工学研究科 准教授（名称変更）。2009年 科学技術振興機構さきがけ 研究者（兼任，2015年まで）。2016年 京都大学大学院工学研究科 教授。2017年 広島大学大学院工学研究科 客員教授（兼任）。2018年 光化学協会賞受賞。2021年 九州大学先導物質化学研究所 非常勤講師（兼任）。現在，高分子光物理・光化学，高分子光・電子物性，高分子太陽電池に関する研究を展開

**尾坂 格**

1997年 筑波大学第三学群基礎工学類（物質・分子専攻）卒業。2002年 筑波大学大学院工学研究科（物質化学専攻），修了博士（工学）取得。2002年 富士フイルム株式会社 研究員。2006年 カーネギーメロン大学（化学科）博士研究員。2009年 広島大学大学院工学研究科 助教。2010年 科学技術振興機構さきがけ 研究者（兼任，2014年まで）。2013年 理化学研究所創発物性科学研究センター上級研究員。2014年 高分子学会日立化成賞受賞。2016年 広島大学大学院工学研究科 教授。2020年 広島大学大学院先進理工系科学研究科 教授（改組）。 $\pi$ 共役系ポリマーを中心とする有機半導体材料の開発やそれらを用いた有機薄膜太陽電池など有機デバイスの高性能化に関する研究に従事。