

[総 合 論 文]

高分子薄膜太陽電池における励起子および電荷ダイナミクス

「高分子論文集 高分子科学・工学のニューウェーブ—2017—」

ランニングタイトル

高分子薄膜太陽電池における励起子および電荷ダイナミクス

玉井 康成

京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻

(〒615-8510 京都市西京区京都大学桂 A3-214)

要旨

共役高分子を電子ドナー材料に用いた高分子太陽電池は軽量、フレキシブルかつ低コストな次世代技術として注目を集めている。共役高分子が太陽光を吸収すると正孔と電子が Coulomb 引力により強く束縛された励起子を形成するため、このままでは光電流を発生しない。励起子はフラーレン誘導体に代表される電子アクセプターとの相分離界面において電荷分離することで自由電荷を生成し、それらが電極まで輸送されてはじめて光電流として回収される。これら一連の光物理現象はフェムト秒(10^{-15} s)からマイクロ秒(10^{-6} s)の高速かつ広範な時間スケールで生じる。本報では、励起子の発生から自由電荷の回収に至る一連の素過程を、超短パルスレーザを用いた過渡吸収分光法により探究した研究成果を解説する。

1 はじめに

共役高分子は導電性高分子とも呼ばれ、有機エレクトロニクスの基幹材料として注目を集めている。歴史的には白川らによる導電性ポリアセチレンの合成に始まり,¹⁾ この業績により白川, Heeger, MacDiarmid の三氏に 2000 年度のノーベル化学賞が授与された。共役高分子を用いた有機デバイスの研究は、その後 Friend らによる poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV, 以後、化学構造式は Appendix A を参照)を用いた電界発光 (Electroluminescence, EL) 素子の実現²⁾により一気に過熱し、以来 EL 素子やトランジスタ、太陽電池の研究が盛んに行われている。なかでも共役高分子を電子ドナー材料に用いた高分子太陽電池 (Polymer solar cells, PSCs) は過去 10 年の間に顕著な特性向上がなされ、エネルギー変換効率が 12%を超えるまでに至っている。これはアモルファスシリコン太陽電池に匹敵する数値である。一方で、結晶シリコン太陽電池や近年急速に発達している perovskite 太陽電池には効率面で未だ後れを取っており、PSCs の更なる効率向上のためには素子内部で起こる光電変換素過程を詳細に理解し、適切な材料設計をすることが重要である。筆者は PSCs の素子内部で起こる光物理過程を、超短パルスレーザを用いた過渡吸収分光法により探究しており、本報では筆者の研究成果を軸に関連研究も交えて解説する。

2 高分子太陽電池の光電変換素過程

Figure 1a に PSCs の光電変換メカニズムを示す。

<<Figure 1>>

(a) 共役高分子が光を吸収すると最高被占軌道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) の電子が最低空軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) に励起され、HOMO に残った正孔と電子-正孔対 (励起子) を形成する。有機物の誘電率は低い ($\epsilon_r \sim 3-4$)、この電子-正孔対は Coulomb 引力により強く束縛されている。したがって励起子は自由な電荷キャリアとなることはできず、このままでは光電流に寄与することができない。この点が光励起により直接自由電荷が生成する無機シリコン太陽電池や perovskite 太陽電池との最も大きな相違点である。

(b, c) 一方、電氣的に中性な励起子は固体膜内を擬粒子として拡散することができる。励起子拡散の過程に

において電子受容性の材料(電子アクセプター)と出会うことで共役高分子(電子ドナー)の LUMO の電子はアクセプター分子の LUMO へ移動し、共役高分子の HOMO には正孔が残る。電子アクセプターにはフラーレン誘導体の PCBM あるいは PC₇₁BM が頻繁に用いられてきたが、近年では様々な非フラーレン系電子アクセプターが合成されており、変換効率の面ではフラーレン系を超えつつある状況にある。

(d) 電荷移動後の電子と正孔は依然 Coulomb 引力により束縛されており、電子ドナー/アクセプター界面において電荷移動 (Charge transfer, CT) 励起子を形成する。CT 励起子は通常の分子内励起子と同様に輻射あるいは無輻射的に基底状態へと失活し、これを対再結合 (Geminate recombination) と呼ぶ。しかしながら、一部の材料系では電子-正孔対が空間的にさらに解離し自由電荷となる。CT 励起子が感じている Coulomb 束縛エネルギーは数百 meV 程度であると推察されるにもかかわらず、後述するように高効率な材料系では CT 励起子は 100% 近い量子収率で自由電荷へと解離している。CT 励起子の解離というプロセスは無機系では見られない PSCs に固有の現象であり、歴史の長い無機系での知見が及ばない領域である。したがって CT 励起子がどのような機構で自由電荷へと解離するかという問いは PSCs の研究の黎明期から現在に至るまで常に主要な命題であり、近年では様々なことが明らかとなってきたものの、未だその全容を把握できているとは言い難い。

なお、ここで用語の定義を明確にしておく必要があると思われる。電子ドナー/アクセプター界面で起こる電荷の移動と、それにより形成された CT 励起子が空間的に解離して自由電荷になる過程はまったく別の機構であるため、これらは明確に区別する必要がある。ここでは前者を電荷移動 (Charge transfer, CT)、後者を電荷解離 (Charge dissociation, CD) と呼ぶことにする。また、両過程をあわせて電荷分離 (Charge separation, CS) と呼ぶ。

(e) 解離した自由電荷はその後それぞれ電子ドナー/アクセプタードメイン内を輸送され、適切な電極に到達することで光電流として回収される。一方、輸送途中に正孔と電子が衝突すると界面において再度 CT 励起子を形成し、失活する。これを対再結合と区別して non-geminate recombination あるいは単に二分子再結合と呼ぶ。対再結合と二分子再結合は分光学的には過渡吸収シグナルの減衰ダイナミクスの違いから区別することができる。対再結合は一分子反応なので減衰速度係数は電荷密度に依存しないが、二分子再結合は電荷密度が高くなるほど起こりやすくなる。

素子に照射された光子数に対する取り出した電荷の割合を示す外部量子収率 (External quantum efficiency, EQE) は上記 a-e の素過程の量子収率の積で与えられる。

$$EQE = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CT} \times \eta_{CD} \times \eta_{CC} \quad (1)$$

ここで右辺の η_i は順に上記 a-e の素過程の量子収率である。したがって、たとえ各素過程が全て 90% の収率で進行したとしても、最終的に得られる EQE は 60% にも満たない。優れた光電変換特性を発現させるためには各素過程を全て 100% 近い収率で進行させなければならない、そのためには各素過程についての詳細な理解が必要である。Figure 1c には電荷の生成と回収および光電流発生と競合し損失過程となる対再結合および二分子再結合の起こる時間スケールを示した。また光吸収はフェムト秒、励起子拡散はドメインサイズに依存しサブピコ秒(拡散をほとんど必要としないほど細かな相分離ドメインを形成している状態)からナノ秒(比較的大きなドメ

インを形成しており、一部の励起子しか界面に到達できない状態)の時間スケールで起こる。したがって PSCs の内部で起こる光電変換機構を理解するためにはフェムト秒からマイクロ秒の高速かつ広範な時間スケールで生じる光物理現象を観測する必要がある。本報ではこれらの光電変換機構を素過程毎に章立てし解説していく。

3 光捕集(励起子生成)

Figure 1b に AM 1.5G 太陽光スペクトルと代表的な電子ドナー性共役高分子である poly(3-hexylthiophene) (P3HT)と PTB 系狭バンドギャップ高分子 PBDTTT-C の吸収スペクトルを示す。ここで太陽光スペクトルの縦軸はエネルギーではなく光子数であることに注意されたい。共役高分子は自身のバンドギャップ E_g より大きな光子エネルギーを持つ光子を吸収することができるが、バンドギャップ以上のエネルギーは内部転換によりすぐさま熱に変換されてしまうため、基本的には光子の持つエネルギーによらず一光子あたり一つの励起子が生成する。したがって光電流量を向上させるためには、よりたくさんの光子を吸収することが重要であり、そのため縦軸を光子数としている。なお PSCs の光エネルギー損失については 8 章で詳細を述べる。

3.1 近赤外増感

Figure 1b に示すように太陽光スペクトルは可視域から赤外域まで幅広く分布している。一方、代表的な共役高分子の一つである P3HT が吸収することのできる波長帯は 600 nm 付近までの可視域に限定されている。Figure 1b の破線はバンドギャップ以上の太陽光を全て電流に変換した場合 (EQE = 100%) に得られる短絡電流密度 J_{sc} を計算したものである。P3HT をドナー材料として用いる限り、 J_{sc} は最大でも 15 mA cm⁻² 程度までしか得られないことがわかる。太陽光スペクトルの光子密度は 700 nm 付近の近赤外域が最大となっているため、さらなる J_{sc} 向上のためには近赤外光の活用が不可欠であり、そのために様々な狭バンドギャップ高分子が合成されている。Figure 1b 中には代表的な狭バンドギャップ高分子の例として PBDTTT-C の吸収を示した。

一方、筆者らは P3HT の持つ優れた正孔輸送特性を活かしたまま、近赤外域まで吸収波長を拡張する手法として、色素増感型 PSCs の開発を行ってきた。本研究は共同研究者の一人である大北らによってすでに優れた学術論文や解説記事が多数出版されていることから、³⁾⁻⁶⁾ 本章では筆者の研究に関わりの深い部分のみ抜粋して紹介する。

色素増感型 PSCs における近赤外増感の基本メカニズムを Figure 2 にまとめた。近赤外色素である silicon phthalocyanine (SiPc) 誘導体をドナー/アクセプター界面に偏析させることで、Figure 2d のように HOMO, LUMO 準位のカスケードを形成させる。得られる効果は次の二点に集約される。まず第一に、色素が近赤外光を吸収し励起子を生成すると近傍のアクセプター (or ドナー) との間で電荷移動する。色素に残った正孔 (電子) はより安定なドナー HOMO (アクセプター LUMO) に移動し、最終的にドナー高分子に正孔、アクセプター分子に電子が残る (Figure 2a の i)。これは Figure 2b に示す EQE スペクトルで色素の吸収帯域 (670 nm 付近) において鋭い応答が見られることに対応する。また、EQE スペクトルを見ると色素が吸収しない可視域においても特性が向上していることがわかる。これが第二の効果である。P3HT/PCBM の二元ブレンド素子では P3HT の結晶性に

より比較的大きな相分離ドメインを形成するため、P3HT ドメイン内に生成した励起子の 10–20%は界面に辿り着くことができずに失活し、これが P3HT/PCBM 系における最大の損失機構であることが明らかとなっている。⁷⁾ そこに第三成分である近赤外色素を添加すると、P3HT から界面に偏析した色素へと Förster 型の励起エネルギー移動が起こるため、励起子が界面に効率良く捕集されることで P3HT の吸収帯域の EQE 向上につながる (Figure 2a の ii). エネルギー移動の効果については 4 章で詳細を述べる.

<< Figure 2>>

近赤外色素に求められる基本条件は三つある. 第一に色素の HOMO, LUMO 準位は Figure 2d の様にドナー、アクセプターに対してカスケード構造となっている必要がある. 第二に色素が凝集すると吸光係数や電荷移動度の低下を招くため、色素の凝集を抑制する必要がある. 大北らは共役平面に垂直方向にかさ高い軸配位子を持つ SiPc 誘導体を選択することでこの課題をクリアした. 最後に色素は界面に選択的に導入される必要がある. これは、ドナーあるいはアクセプタードメイン内に分布した色素からは電流を取り出すことができないためである (Figure 2e). 大北らは P3HT/PCBM/SiPc 三元ブレンド系では、各成分の表面自由エネルギー差により SiPc がドナー/アクセプター界面に自発的に偏析することを見いだしている. 一方、これまでの研究では色素の導入可能量はわずか 5 wt%にとどまっており、十分に近赤外光を吸収できていなかった. これは色素の界面偏析効果が不十分であり、色素導入量を多くすると色素がドナーあるいはアクセプタードメイン内に漏出してしまい、電荷トラップとして働くためである. そこで筆者らはより高濃度で色素を導入すべく、ヘテロな軸配位子を持つ SiPc 誘導体 SiPcBz6 を新規に合成した.^{8), 9)} この色素は片方の軸配位子上に P3HT との親和性が高いヘキシル基、もう片方の軸配位子上には PCBM との親和性が高いベンジル基を持つ. するとせっけんが水と油の界面で仲を取り持つように、ヘテロ色素が P3HT と PCBM の界面に選択的に導入されるのである. Figure 2b は三種の P3HT/PCBM/SiPc 三元系および P3HT/PCBM 二元系 (黒線) の各最適組成比における EQE スペクトルである. いずれの色素においても先述した二つの効果により特性が向上しているが、Pc 環の上下に同種の軸配位子を有するホモ色素 SiPc6 (橙線) および SiPcBz (青線) では最適色素導入量はわずか 5 wt%程度である. そのためホモ色素系では近赤外光を十分に吸収できておらず、この領域の EQE は 40%程度にとどまっている. 一方、ヘテロ色素 SiPcBz6 は界面への偏析力が高いため最適導入量を 15 wt%まで増やすことに成功し、近赤外域における EQE が >60%まで向上している. その結果短絡電流密度 J_{sc} は二元系に比べ約 30%向上させることに成功した.

3.2 可視増感

別の色素増感手法として可視域の増感も可能である. Figure 1b に示すように共役高分子が吸収可能な波長幅はたかだか 300 nm 程度なので、近赤外光を吸収するために共役高分子を狭バンドギャップ化すると、今度は可視域に光を吸収できない「吸収窓」ができてしまう. そこで筆者らは、可視域の吸収窓を埋める可視光捕集色素を添加した可視増感型 PSCs を開発した.¹⁰⁾ 可視増感のメカニズムを Figure 2c に示す. 可視増感型では色

素が光を吸収することで生成した励起子は、エネルギー移動により狭バンドギャップ高分子へと移動する。エネルギーを受け取った狭バンドギャップ高分子は通常の光電変換と同様に電子アクセプターとの間で電荷分離し、光電流を発生する。近赤外増感では第三成分の色素は界面に選択的に偏析していなければならないのに対し、可視増感では界面に存在する色素は電荷分離の妨げになってしまうため、色素は狭バンドギャップ高分子ドメイン中に分散していなければならない点異なる。

4 励起子拡散

一重項励起子の拡散は最も単純には同種分子間における Förster 型エネルギー移動の繰り返しとして理解することができ、いくつかの低分子半導体の励起子拡散ダイナミクスは古典的な Förster 描像により定量的に説明できることが示されている。一方、共役高分子の励起子拡散は低分子系に比べて複雑になる。共役高分子は有効共役長の異なる共役セグメントの連なりであるため本質的に不均一な材料であり、共役高分子が形成する集合構造もまた低分子単結晶とは異なり空間的、エネルギー的に不均一である。したがって、励起子拡散ダイナミクスは共役高分子が持つ空間的あるいはエネルギー的不均一に強く影響される。Mikhnenko らは励起子拡散ダイナミクスの温度依存性から、共役高分子薄膜中の励起子拡散には大きく分けて二つの段階があることを指摘している。¹¹⁾ 共役高分子の状態密度 (Density of state, DOS) はエネルギー的に広く分散しており、このような不均一場に生成した励起子はまず初めに近傍のより安定な共役セグメントへと順次ホッピングしていく。これを downhill 緩和と呼ぶ。¹²⁾ 励起子が十分緩和し、近傍に自身より安定な共役セグメントが少なくなると、次の段階として熱活性型のホッピングを示す。Downhill 緩和は exothermic 現象のため拡散係数が大きい、エネルギー緩和寿命も短い、励起子拡散長にはあまり寄与しない。拡散長におもに寄与するのは後期フェーズである熱活性機構であり、この時拡散長は共役高分子の DOS 形状に強く依存する。

励起子拡散長 L_D は励起子の拡散係数 D と励起子寿命 τ を用いて $L_D = (D\tau)^{1/2}$ で定義される。共役高分子の一重項励起子の典型的な拡散係数と励起子寿命はそれぞれ $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\sim 1 \text{ ns}$ なので拡散長は 10 nm 程度しかない。一方、吸収光路長は 100–200 nm 程度であるため、電子ドナーとアクセプターの二層膜では界面近傍に生成した励起子しか電荷に変換されず、大多数は基底状態に失活してしまう。そのため、PSCs は電子ドナーとアクセプターがナノメートルスケールで相分離したバルクヘテロジャンクション (Bulk heterojunction, BHJ) 構造を取る。BHJ 型 PSCs は歴史的には 1995 年に Heeger ら¹³⁾ と Friend ら¹⁴⁾ がほぼ同時期にそれぞれ独立に報告し、20 年経った今日においても標準的なアプローチである。細かな BHJ 構造により励起子は容易に界面に辿り着くことができるが、一方でドメインサイズが小さいことで自由電荷は輸送中に容易に対電荷に捕捉され、二分子再結合により失活する。したがって励起子の捕集と電荷の回収を両立できるドメインサイズに最適化する必要があり、そのためには励起子の拡散ダイナミクスを正確に把握することが重要である。

4.1 励起子拡散長の評価方法

励起子拡散長の評価手法は様々あるが、代表的なものを Figure 3a, c に示す。¹⁵⁾

<<Figure 3>>

最も単純な手法はドナー高分子層とアクセプター層（消光壁, Quencher, Q）からなる二層膜の表面蛍光消光法（Surface photoluminescence quenching method, SQ）である（Figure 3a）. ドナー層の膜厚を様々に変えた二層膜を作製し、蛍光消光率を膜厚の関数として評価することで Figure 3b に示すようなプロットが得られ、これを拡散方程式を用いて解析することで励起子拡散長が得られる. 界面に平行な方向の励起子密度は均一なので膜厚方向の拡散のみ考慮すればよく、拡散方程式は下式の様になる.

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n(x,t)}{\tau} + G(x) \quad (2)$$

ここで $n(x,t)$ は座標 x , 時刻 t における励起子密度, $G(x)$ は励起光による励起子の生成率である. この式中には後述する励起子の二分子失活反応は考慮されていないため, 実験においてもそのような二分子失活反応が生じない弱励起条件下で行う必要がある. 境界条件としてドナー/アクセプター界面では励起子は速度定数無限大の電荷移動により消光し, それ以外の界面では励起子は消光されることなく反射すると仮定して式を解くと, 最終的に蛍光消光率は

$$\begin{aligned} \Phi_q(L, L_D, \alpha) &= 1 - \frac{\int_0^\infty \int_0^L n(x, t, L_D, \alpha) dx dt}{\int_0^\infty \int_0^L n_{\text{ref}}(x, t, L_D, \alpha) dx dt} \\ &= \frac{[\alpha^2 L_D^2 + \alpha L_D \tanh(L/L_D)] \exp(-\alpha L) - \alpha^2 L_D^2 [\cosh(L/L_D)]^{-1}}{(1 - \alpha^2 L_D^2) [1 - \exp(-\alpha L)]} \end{aligned} \quad (3)$$

となり, 膜厚 L , 励起子拡散長 L_D およびドナー層の吸光係数 α の関数で与えられる. ここで n_{ref} は Q 層が存在しない場合の励起子密度である. ここで膜厚方向の励起子密度が均一と仮定して式を近似すると式 3 は

$$\Phi_q(L, L_D) = \frac{L_D}{L} \tanh\left(\frac{L}{L_D}\right) \quad (4)$$

と簡略化され, 消光率は膜厚と拡散長の比のみに依存する. 均一励起とする近似は光学的に薄膜の場合には妥当であり, 具体的には吸光係数の小さな吸収端や吸収の谷を励起することで達成される.

二層膜の蛍光消光実験において必ず満たさなければならない条件が一つある. それは層界面が平坦であり, 二層膜の状態が熱力学的に安定であることである. 二層膜の電子アクセプターとして可溶性フラレーンが頻繁に用いられるが, 最近の研究では共役高分子とフラレーンの二層膜では室温においてもフラレーンが共役高分子膜内に拡散し, 二層膜状態を保てないことがわかっている. アクセプターが膜内に拡散してしまうと, 当然励起子拡散長を正確に評価することができない. Figure 3b はその様子を明確に表した良い例である.¹⁶⁾ ここでは (a) は C_{60} をアクセプターとして, (b) はフラレーン分子間を架橋したものをアクセプターとして用いて PPV の蛍光消光率を測定している. すると未架橋の (a) の消光率は (b) に比べ格段に高くなっており, これは C_{60} が PPV 膜内に拡散してしまい, 明確な界面を保てていないことを示している.

二層膜法は試料作製に手間がかかるため, より簡便に実験を行う手法として電子アクセプターを共役高分子膜内に均一分散させた Bulk quencher (BQ) 法も用いられる (Figure 3c). ここでは励起子寿命（もしくは蛍光消

光率)を消光剤の濃度の関数として評価し、Stern–Volmerプロットすることで拡散長を得る (Figure 3d).¹⁷⁾ この場合電子アクセプターに求められる条件として凝集性が低く、膜内に均一に分散することが挙げられる。

励起子拡散のダイナミクスは励起子の自己消光反応速度からも求めることができる。¹⁵⁾ この反応は励起子消滅 (Singlet–singlet exciton annihilation, SSA)と呼ばれ以下のように表される。



この反応は以下の様に理解できる。膜内を拡散している励起子が別の励起子と衝突すると一方は他方にエネルギーを受け渡すことで基底状態へと失活し、エネルギーを受け取った励起子はより高次の励起状態 S_n へと遷移する。高励起状態 S_n はその後すぐさま内部転換により最低励起状態 S_1 へ失活するため、最終的に SSA により励起子が一つ失われる。状況としては BQ 法と似ているが、SSA では励起子自身が消光剤も兼ねるため膜構造を乱す恐れのある消光剤を加える必要が無いという利点がある。一方、SSA が生じるためには高い励起子密度が必要であり、実験は通常フェムト秒パルスレーザを用いた過渡吸収分光法あるいは時間分解蛍光分光法により行われる。SSA を含む励起子の減衰ダイナミクスは次式で表される。

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{n(t)}{\tau} - \frac{1}{2}\gamma(t)n(t)^2 \quad (6)$$

ここで γ は SSA の反応速度係数である。通常共役高分子の SSA は拡散律速反応なので、 γ は拡散係数の関数である。前因子の 1/2 は SSA において片方の励起子が失われることを意味する。この式を解くと

$$n(t) = \frac{n_0 \exp(-t/\tau)}{1 + \frac{1}{2}n_0 \int_0^t \gamma(t') \exp(-t'/\tau) dt'} \quad (7)$$

となり、励起子の減衰ダイナミクスを式 7 を用いて解析することで拡散係数を得ることができ、別途求めた励起子寿命から拡散長を算出する。また、反応速度係数 γ は新たに次式を導入することで直接求めることができる。

$$Y(t) = \exp(-t/\tau)n(t)^{-1} \quad (8)$$

式 6 と式 8 から

$$\frac{dY(t)}{dt} = \frac{1}{2}\gamma(t)\exp(-t/\tau) \quad (9)$$

となり、 $\gamma(t)$ は観測可能な物理量である励起子密度と励起子寿命から算出することができる。後述するように $\gamma(t)$ の時間依存性は拡散の次元性により異なるため、過渡吸収測定により得られた $\gamma(t)$ から拡散の次元性を評価することができる。

4.2 結晶性共役高分子薄膜における励起子ダイナミクス

様々な共役高分子の励起子拡散長を Table 1 に示す。どの高分子においてもおよそ 10 nm 弱となっており、また同種材料に対する報告値間の差も小さい。^{16), 18)–25)} ただ一つの例外は結晶性の P3HT である。P3HT の励起子拡散長は文献により 2.7 nm から 27 nm まで実に一桁の幅があり、さらに詳細に調べると SQ 法による測定ではおおむね 10 nm 以下の結果が得られるのに対し、^{26), 27)} SSA 速度から求めると 10 nm 以上の結果が得られ

ている。²⁸⁾ 筆者らはこのバラつきは P3HT の結晶性に起因すると考えた。結晶性高分子薄膜では低分子の単結晶とは異なり、膜内には結晶相と非晶相が混在している。SQ 法ではその測定手法から明らかなように空間的および時間的に平均化された情報しか得ることができず、そのため非晶と結晶が混在する P3HT 膜では非晶相に律速された拡散ダイナミクスを観測してしまうと考えられる。したがって P3HT 結晶相の励起子拡散ダイナミクスを正確に評価するためには実験に工夫が必要である。筆者らは P3HT の結晶相と非晶相では吸収波長が異なることを利用し、結晶相のみを選択的に光励起した。その際、結晶相の吸収端を励起することで downhill 緩和の影響も排除している。また結晶相内部で反応が完結する SSA 法を選択することで、非晶相による影響を排除することに成功した。²⁹⁾ Figure 4a はこのようにして測定した P3HT 励起子の減衰ダイナミクスである。励起光強度が強くなるほど励起子の減衰が速くなることから SSA が起こっていることがわかった。そこで式 9 を用いて SSA の反応速度係数 $\gamma(t)$ を求めると Figure 4b に示すように時間とともに単調に減衰した。

<<Figure 4>>

ここで $\gamma(t)$ は拡散の次元性により時間依存性が異なることが知られている。三次元ランダム拡散の場合は

$$\gamma_{3D}(t) = 8\pi DR \left(1 + \frac{R}{\sqrt{2\pi Dt}} \right) \quad (10)$$

となり、 R は励起子の有効反応半径である。長時間領域 ($t \gg R^2/2\pi D$) では右辺第二項が無視できるため $\gamma_{3D} = 8\pi RD$ となり $\gamma_{3D}(t)$ は一定値へと収束する。二次元拡散の場合は

$$\gamma_{2D}(t) = \frac{8DR}{\pi} \int_0^\infty \frac{\exp(-Du^2t)}{u[J_0^2(uR) + Y_0^2(uR)]} du \quad (11)$$

となり、 J_0 , Y_0 はそれぞれ 0 次の第一種および第二種 Bessel 関数である。最後に一次元拡散の場合

$$\gamma_{1D}(t) = 4\pi DR \frac{R}{\sqrt{2\pi Dt}} \quad (12)$$

であり、全時間域で $t^{-0.5}$ の時間依存性を示す。過渡吸収測定から得られた $\gamma(t)$ は $t^{-0.5}$ の時間依存性を示しており、一次元拡散モデルとよく一致していることがわかる。これは P3HT は薄膜中で共役主鎖が π スタックした一次元フィブリル状の結晶を形成し、 π スタック方向の励起子カップリングが他の方向に比べ大きいことから、³⁰⁾ π スタック方向に優先的に拡散しているものと考えられる。結晶性の向上とともに P3HT の励起子拡散長は長くなり (Table 1), 非晶性の regiorandom P3HT (RRa-P3HT) と結晶性の P3HT では最大で 4 倍程度の差があった。³¹⁾ この大きな差が既報値のバラつきの主要因であると考えられる。結晶相と非晶相とで拡散長にこのように大きな違いが見られた要因として、結晶相において分子が規則正しく密に配列することで励起子カップリングが大きくなったことや、DOS の分布が狭くなり拡散の活性化障壁が低下したことが挙げられる。

4.3 エネルギー移動を利用した高効率励起子捕集

本章では Förster エネルギー移動を利用した高効率励起子捕集について述べる。既に 3 章で述べたようにエネルギー準位と相分離構造を適切に設計すると二分子間の Förster エネルギー移動により励起子を相分離界面まで効率的に捕集することができる。発色団を point dipole と近似した場合の Förster エネルギー移動の速度定

数 k_F は二分子間の距離 r に対し r^{-6} の依存性を示し,

$$k_F(r) = \frac{1}{\tau} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (13)$$

で与えられる. ここで R_0 は Förster 半径と呼ばれ, その物理的な意味はエネルギー移動速度が励起子の自然失活速度と等しく, エネルギー移動の量子収率が 50% になる距離である. 実際の固体膜中では近傍の全てのエネルギー受容体との間でエネルギー移動が可能であり, したがってエネルギー移動速度は 13 式の空間積分で与えられる. その場合エネルギー移動の距離依存性も変化し (例えばエネルギー受容体が単分子膜の様な二次元シート状の場合は r^{-4} , また三次元的な広がりを持つ凝集構造では r^{-3} の依存性を示す¹⁵⁾), より長距離までエネルギー捕集が可能である.

PSCs の励起子捕集において Förster エネルギー移動がどの程度の影響を及ぼすか検証すべく行った実験例を紹介する. SQ 法で用いる二層膜モデルにおいて, Q 層へのエネルギー移動の効果を取り入れると次のようになる (Q 層には十分な厚みがあるとする).

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{n(x,t)}{\tau} - k_F(x)n(x,t) + G(x) \quad (14)$$

$$k_F(r) = \frac{C_A}{\tau} \left(\frac{\pi}{6} \right) \frac{R_0^6}{r^3} \quad (15)$$

ここで C_A は Q 層のアクセプター密度である. R_0 を様々に変えて数値計算した場合の消光率を Figure 5a に示す. R_0 が 3 nm 以上の場合に消光率が格段に向上しているのがわかる. 特に R_0 が 5 nm の場合, 膜厚 10 nm (実際の太陽電池ではドメインサイズ 20 nm に相当) ではほぼ定量的に励起子が界面に捕集されており, 膜厚が 20 nm (ドメインサイズ 40 nm) となっても 90% 近くの励起子を捕集可能である.

<<Figure 5>>

このような Förster エネルギー移動を利用した高効率励起子捕集は色素を添加した三元系のみならず, 通称 DDA タイプと言われるような二種類のドナー高分子とアクセプターの三成分からなる PSCs においても有効である. Figure 5b は P3HT の蛍光スペクトルと狭バンドギャップドナー高分子 PSBTBT (benzothiadiazole と Si 置換 cyclopentadithiophene の交互共重合体) の吸収スペクトルである. P3HT の蛍光スペクトルと PSBTBT の吸収スペクトルは良く重なっており, P3HT から PSBTBT への Förster 半径は約 3.5 nm と見積もられる.³²⁾ Figure 5c は P3HT と PSBTBT の重量分率を様々に変化させた際の P3HT/PSBTBT/PCBM 三元 DDA 素子の EQE スペクトルである. 三元素子では PSBTBT の光吸収に由来する近赤外域での光電変換応答のみならず, エネルギー移動による P3HT 吸収帯域の増感も確認される.³³⁾ Wang らは P3HT-PSBTBT 間のエネルギー移動を利用すると P3HT の実効的な励起子拡散長が 30 nm 近くまで向上することを見いだしている.³²⁾

5 電荷移動

共役高分子と電子アクセプターとの間の電荷移動は適切な LUMO 準位差があればフェムト秒オーダーで進行する高速反応なので, 通常 η_{CT} はほぼ 100% であり電荷移動が変換効率を律速することはあまりない. 電荷移

動に必要な LUMO オフセットは経験的には約 0.3 eV 程度と考えられてきたが、筆者らは最近 LUMO オフセットを 0.1 eV 程度まで低減することに成功しており、材料設計の見直しが必要である。この詳細については 8 章で述べる。また、近年非フラーレン系電子アクセプターが盛んに開発されている。非フラーレン系アクセプターの利点の一つにドナー高分子のみならず、アクセプター分子も光吸収に寄与することができる点が挙げられる。この場合アクセプター励起子が界面まで到達するとアクセプター HOMO の正孔がドナー高分子の HOMO に移動することで CT 励起子を形成する。この場合の電荷移動の駆動力は HOMO オフセットである。

6 電荷解離

PSCs の光電変換素過程を考える上で最も重要となるのが電荷解離プロセスである。これまで述べてきたようにドナー/アクセプター界面において電荷移動が起こると界面で CT 励起子が形成される。ここで CT 励起子のエネルギー準位 E_{CT} はバンドギャップ E_g よりも低いいため、CT 励起子はその差分だけ余剰のエネルギーを有した状態で生成される。このような余剰エネルギーを有した CT 励起子を hot CT 励起子と呼ぶ。Hot CT 励起子が自由電荷へと解離するプロセスは次の二通りが考えられる。^{34)~37)} 一つ目は hot CT 励起子が余剰エネルギーを失う前に等エネルギー面上を進行し解離するプロセスであり、これを hot プロセスと呼ぶ (Figure 6a の arrow a)。二つ目は古典的な Onsager 描像に基づくもので、hot CT 励起子が一旦熱的に緩和した後、Coulomb ポテンシャルによる活性化障壁を超えて解離するプロセスであり、これを cool プロセスと呼ぶ (Figure 6a の arrows b)。これまで hot プロセス、cool プロセスの双方が報告されており未だ議論の途上であるが、筆者の感想としては現在のところ hot プロセスによる高速電荷解離の描像が優勢のように思われる。ここでは両プロセスについての重要な報告を紹介した上で、筆者の研究成果の位置づけと意義を解説する。

<<Figure 6>>

6.1 Hot プロセスによる電荷解離

Hot プロセスによる解離モデルでは hot CT 励起子が緩和すると CT 励起子は Coulomb 障壁を超えることができずに失活すると考えられているため、CT 状態の振動緩和が競合過程となる。振動緩和はサブピコ秒のタイムスケールで進行するため、このような高速の競合過程の存在下で高効率な自由電荷生成を実現するためには、hot プロセスも同等以上に高速でなければならない。したがって明らかにすべき対象は如何なる機構でそのような高速解離を達成し得るかという点に集約される。

大北, Durrant らは LUMO 準位の異なる種々のポリチオフェンをフラーレンとブレンドした膜について過渡吸収測定を行い、自由電荷の生成量と余剰エネルギーの大きさとの相関について検討した。³⁸⁾ その結果、共役高分子とフラーレンの LUMO 準位差が大きくなる (= 余剰エネルギーが大きくなる) ほど、生成する自由電荷量も多くなることを見いだしている。その後 Durrant らはポリチオフェン/フラーレン以外のブレンド系についても同様の傾向を見いだしており、これらの結果に基づき彼らは hot CT 励起子の持つ余剰エネルギーが電子の運動エネルギーとなり、hot 状態からの高速電荷解離を達成していると考案している。

Laquai らは P3HT/PCBM ブレンド膜の過渡吸収測定において電荷ダイナミクスが温度に依存しないことを報

告している.³⁹⁾ Onsager 描像に基づく cool プロセスでは緩和した CT 励起子が自由電荷に解離するためには Coulomb ポテンシャル障壁を超える必要があるため熱活性であるが、彼らの結果は電荷解離に外部熱エネルギーは必要ないことを示しており、この結果も hot プロセスを支持する一因である。

近年、Friend らは 20 fs 程度の時間分解能を持つ高速過渡吸収分光装置を用いて電場吸収 (Electroabsorption, EA) の時間発展を測定することで、電荷対が長距離解離の様子をリアルタイムで追跡することに成功している.⁴⁰⁾ 界面において電荷対が生成すると、電荷対はその周辺に双極子状の電場を形成すると電荷対近傍の基底状態分子はこの電場により基底状態および励起状態のエネルギー準位が変化する。これを Stark 効果と呼び、その結果基底状態吸収スペクトルはわずかに長波長シフトし、励起前後の吸光度変化を観測する過渡吸収測定においては吸収スペクトルの一次微分形に似た成分 (電場吸収, EA) が追加される。Friend らは EA のシグナル強度が電荷対間の距離に依存することを利用し、EA 強度の時間発展から電荷解離のダイナミクスを観測したところ、100 fs 程度の時間スケールにて電荷解離は完了していることを明らかにした。このような高速の電荷解離はフラーレンが大きな凝集構造を形成しているブレンド系においてのみ観測されたことから、彼らはフラーレン凝集相において電子が非局在化することで、電子が凝集相内をコヒーレントに高速輸送されると提案している。

一方、筆者らはドナー高分子の結晶性が電荷解離に及ぼす影響について検討した.⁴¹⁾ ここでは例として PSBTBT/PCBM ブレンド膜におけるフェムト秒過渡吸収測定の結果を示す。Figure 6b は PSBTBT/PCBM ブレンド膜を励起波長 800 nm で励起した際のフェムト秒過渡吸収スペクトルである。この励起波長では PSBTBT を選択的に光励起する。励起直後に見られる 1500 nm 付近の吸収帯は PSBTBT の単膜においても観測されることから、これを PSBTBT 一重項励起子の吸収と帰属した。一重項励起子の吸収強度はその後時定数 0.9 ps で急速に減衰していき、代わりに 1 ps 以降では 800–1300 nm 付近の吸収帯が支配的となった。これは PSBTBT の正孔ポーラロン吸収と帰属できる。ブレンド膜中での励起子の減衰速度は PSBTBT 単膜中に比べ二桁ほど速いことから、この系では生成した励起子はほぼ全て電荷移動していることがわかった。なお可視域に見られる負のシグナルは基底状態褪色 (Ground state bleaching, GSB) と呼ばれ、光励起により基底状態の分子数が減少したことを意味する。

電荷の吸収帯を詳細に調べたところ、800–1300 nm の吸収帯には減衰ダイナミクスの異なる二種類の正孔ポーラロンを含むことがわかった。具体的には 1000 nm 付近を中心とする PSBTBT 非晶相に生成した正孔ポーラロン (Figure 6c, 灰実線) と、1250 nm 付近を中心とする PSBTBT 結晶相に生成した正孔ポーラロン (Figure 6c, 黒実線) である。非晶相に生成した正孔ポーラロンはその後約半分が対再結合により失活することがわかった ($\eta_{\text{CD}}^{\text{dis}} = 50\%$)。一方、結晶相に生成したポーラロンは対再結合の挙動を示さず、全て電荷解離して自由電荷になることがわかった ($\eta_{\text{CD}}^{\text{cy}} = 100\%$)。両ポーラロンは初期におよそ 50:50 の比率で生成していたことから、最終的な全電荷解離効率 $\eta_{\text{CD}}^{\text{total}}$ は約 75% であることがわかった。次に結晶性の異なる様々なドナー高分子をフラーレンとブレンドし、その電荷解離効率を同様に測定した。得られた結果を Table 2 に示す。^{7), 41)–43)} するとドナ

一高分子の結晶性が向上するほど解離効率も向上していることが明らかとなった。ドナー高分子が結晶化すると結晶内で正孔が非局在化することから、正孔の非局在化により hot プロセスによる高速解離を可能にしていると考えられる。本研究成果と Friend らによる成果は対を成すものであり、したがって材料の結晶化によって電子/正孔の波動関数が非局在化すると、電荷は非局在軌道中を高速に動くことができ、hot プロセスにより効率良く電荷解離可能であると考えられる。一方 PSBTBT の系で顕著なように膜内の非晶相で生成した電荷は界面で局在化しているため対再結合により失活しやすく、実際 PSBTBT/PCBM ブレンドの非晶相で生成した電荷の約 50%は対再結合により失活している。

6.2 Cool プロセスによる電荷解離

Cool プロセスによる電荷解離効率を検証する上で有効な手段の一つとして、吸収した光子数に対する取り出した電荷の割合を示す内部量子収率 (Internal quantum efficiency, IQE) の波長依存性を調べる方法が挙げられる。通常光吸収は共役高分子の HOMO から LUMO への電子遷移により起こるが、極めて高精度で吸収スペクトルを測定すると共役高分子の光吸収帯より長波長側 (低エネルギー側) に CT 吸収帯を観測することができる。この CT 吸収帯とは共役高分子の HOMO から電子アクセプターの LUMO への直接電子遷移に由来する (Figure 6a の arrow ii)。したがって CT 吸収帯における IQE を共役高分子の吸収帯の IQE と比較することで、cool プロセスの効率を評価することができる。この手法のただ一つ、そして極めて困難な課題は CT 吸収帯の吸光度を定量的に評価することが非常に難しいことである。界面における共役高分子の HOMO とアクセプターの LUMO の重なりが小さいことから、CT 直接遷移の吸光係数は共役高分子の分子内吸光係数に比べて通常 3-4 桁も小さい。したがって一般的な定常吸収分光法を用いて CT 吸収帯の吸光度を正確に評価することはほぼ不可能と言っても良い。

Vandewal らは CT 励起子の発光スペクトルから吸収スペクトルを逆算し、それを別途測定した可視域の定常吸収スペクトルとつなぎ合わせることで、CT 吸収帯の吸光度およびこの領域における IQE を定量評価している。⁴⁴⁾ その結果、高分子の吸収帯と CT 吸収帯とで IQE は変化しないことを見いだしており、この結果に基づき彼らは PSCs における自由電荷生成はおもに cool プロセスにより進行していると結論付けている。その後 McGehee らはこのような cool プロセスには界面における不均一性が重要な役割を果たしていると提案している。⁴⁵⁾ PSCs の相分離構造は高分子結晶相、フラーレン凝集相および界面における混合相の三つの相からなると考えられている。ここで一般に材料が結晶化することで HOMO, LUMO 準位は安定化される。例えば Durrant らはフラーレンが凝集することでフラーレンの LUMO 準位が 100 meV 程度深くなることを示している。⁴⁶⁾ また McGehee らは P3HT などの結晶性ドナー高分子が結晶化することで HOMO 準位が浅くなることを実験的に求めている。⁴⁷⁾ したがって McGehee らは、結晶性材料を用いると界面近傍においてポテンシャルカスケードが形成され、混合相で生成した電荷対は、正孔はより安定な高分子結晶相、電子はフラーレン凝集相に移ることで電荷解離が達成されていると提案している。

筆者らもまた PSBTBT/PCBM の非晶相において cool プロセスによる解離を観測している。Figure 6b のスペク

トルを注意深く観察するとサブナノ秒領域において非晶相ポーラロンは減衰する一方、結晶相ポーラロンのシグナル強度は増加していることがわかる。励起子は励起後すぐさま失活していることから、この時間域における結晶相ポーラロンの増加は励起子解離に由来するものではない。そこでスペクトル分割によって非晶相ポーロンおよび結晶相ポーラロンの過渡吸収強度の時間発展を調べたところ、Figure 6d の様になった。非晶相ポーラロンの減衰時定数には二成分含まれており、一方は約 24 ps, 他方は 780 ps であった。後者の時定数は電荷密度に依存せず、また時間相関単一光子計数法から見積もった CT 発光の時定数と一致することからこれを対再結合による失活成分と帰属した。一方、前者の時定数は結晶相ポーラロンの増加の時定数に等しく、この結果は非晶相に生成したポーラロンの一部が結晶相に移動 (hole shift) することで対再結合を免れていることを示している。

しかしながら IQE の波長依存性の結果には注意が必要である。Franck-Condon の原理により電子遷移の最中に分子の核配置は変化しないので、励起直後の Franck-Condon 状態にある CT 励起子は再配向エネルギー分の余剰エネルギーを有している。したがって、CT 吸収帯を直接励起したとしても hot プロセスの寄与を排除できていない可能性がある。筆者のスタンスとしては、cool プロセスによる電荷解離を否定はしないが、(特に高効率の素子においては) 素子特性に大きな影響を与えることはないマイナープロセスであると考えている。最近の高速分光の研究成果から hot プロセスによる高速電荷解離プロセスが存在することはもはや疑いようがなく、したがって電荷対の大半は hot プロセスにより解離していると考えられる。cool プロセスは hot プロセスで解離できなかった残りわずかな電荷対の命運を握るのみであり、全生成自由電荷のうち cool プロセス経由で生成したものの割合は多くない。その証拠に多くの高効率 PSCs では自由電荷の生成量が温度や外部電場に依存しないことが知られており、ほぼ全ての自由電荷は hot プロセスで生成していると考えられる。一方で、cool プロセスは次に述べる電荷回収で重要な役割を果たすものと思われるため、その詳細を理解することには重要な意味を持つ。

7 電荷回収

7.1 Non-Langevin 再結合

空間的に解離した自由電荷キャリアは電極に輸送されることで光電流となるが、BHJ 構造ではドナーとアクセプターが <10 nm スケールで混合した構造を取っているため、一旦解離した自由電荷は輸送中に容易に対電荷の作る Coulomb 引力に捕捉され再結合する。⁴⁸⁾ 電荷の二分子再結合速度が単純な拡散律速で決定される場合を Langevin 再結合といい、その反応速度定数 γ_L は $\gamma_L = q\mu/\epsilon_0\epsilon_r$ で与えられる。ここで μ は移動度である。典型的な場合として $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ として Langevin 再結合速度定数を求めると $\gamma_L \sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ となる。PSCs 内の電荷密度は回路開放状態において $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度であることから、⁴⁹⁾ 電荷寿命 $\tau = 1/(\gamma_L n)$ はおよそ 1 μs と見積もられる。二分子再結合による損失を回避し高効率で電荷を回収するためには、電荷寿命に対して電荷の回収時間が十分早くなければならない。しかしながら電荷の移動度が大きくなれば当然回収時間も短くなるが、同時に二分子再結合も速くなるので、電荷再結合が Langevin モデルに従う限りただ移動度が高くなるだけでは効率の良い電荷回収は実現できない。これは厚膜素子において特に顕著である。実際多くの PSCs におい

て最適活性層膜厚は 100 nm 前後であり、光吸収量(= J_{sc})を増大させるために活性層の厚膜化を図ると曲線因子(Fill factor, FF)が低下し、却って変換効率が低下するのが一般的である。

素子の厚膜化(高 J_{sc})と電荷回収の高効率化(高 FF)の両立を実現する上で重要となるのが non-Langevin 再結合の概念である。自由電荷が対電荷に捕捉されると界面において CT 励起子を形成するが、生成した CT 励起子が再び自由電荷に解離することができれば失活を免れることができる。この場合再結合速度は単純な拡散律速で決定される Langevin 型に比べて遅くなり、これを non-Langevin 再結合(あるいは reduced Langevin 再結合)と呼ぶ。Non-Langevin 型の再結合挙動を示す一部の PSCs では厚膜においても比較的高い FF を示すことが知られており、P3HT/PCBM ブレンド系などがその代表例である。素子がどの程度二分子再結合を抑制しているかの指標には、実測の再結合速度係数 γ_{rec} と Langevin 再結合速度定数 γ_L との比である Langevin 減衰指数(Langevin reduction factor, $\zeta = \gamma_{rec}/\gamma_L$)が用いられる。Figure 7a は過渡光起電力/光電流法(Transient photovoltage/photocurrent, TPV/TPC)により求めた P3HT/PCBM ブレンド素子および diketopyrrolopyrrole 系狭バンドギャップ高分子 DT-PDPP2T-TT/PC₇₁BM ブレンド素子における電荷寿命を活性層内の電荷密度に対してプロットしたものである。⁵⁰⁾ この結果から二分子再結合速度係数 γ_{rec} を $\gamma_{rec} = 1/\tau_n n$ として算出し、別途移動度から求めた Langevin 再結合速度定数 γ_L との比から ζ を求めると、どちらの系においても $\zeta \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ となった。これは二分子再結合が単純な拡散律速反応による予想より 2-3 桁も遅くなっていることを意味し、その結果としてこれらの系では膜厚 300 nm の素子においても効率良く電荷回収可能であることがわかった。

<<Figure 7>>

Non-Langevin 再結合の起源については未だ議論の途上であり、様々な説明が試みられている。その中の一つとして界面近傍におけるポテンシャル障壁の存在が考えられる。Durrant らは CT 励起子が自由電荷に解離することで系のエントロピーが増大し、その結果系全体の Gibbs 自由エネルギーを考慮すると Figure 7b に示すようにおおよそ 4-5 nm 程度の電子-正孔対間距離のとき自由エネルギーが最大になり、それ以上では解離するにつれ自由エネルギーが安定化されることを指摘している。³⁵⁾ また先述のように結晶性の材料を用いた場合、材料が膜内で結晶化することで HOMO, LUMO 準位が安定化するため、真の Gibbs 自由エネルギーを考慮する際にはバルクにおけるポテンシャルの安定化の効果も考慮する必要がある。したがって自由エネルギー曲線は電荷対間距離が短いときはおもに Coulomb ポテンシャルに支配されるが、電荷対間距離が長くなるにつれエントロピーや結晶化の効果が顕著になり、電荷解離した状態が安定化される。これは(おもに hot プロセスによって)一旦解離した自由電荷は比較的安定であり、それらが再度 CT 励起子を形成する際にも活性化障壁が存在することを意味している。したがって二分子再結合で形成される CT 励起子は電荷移動により形成されるものよりも緩く束縛されていると考えることができ、その結果二分子再結合で生成した CT 励起子は比較的容易に自由電荷へと再解離できると考えられる。

7.2 色素増感型素子における二分子再結合の抑制

ポテンシャル障壁による二分子再結合の抑制を積極的に導入した例が但馬らおよび Friend らによって提示さ

れている.^{51), 52)} 但馬らは自己組織化による薄膜表面への単分子膜形成を利用することで、フッ素化フラーレン誘導体を高分子/フラーレン二層膜の界面に偏析させることに成功している。彼らはフッ素化フラーレン単分子膜とフラーレンバルク層の LUMO 準位に差を設けることで界面にポテンシャルカスケードを形成させたところ、TPV/TPC 法により求めた電荷寿命が通常の二層膜よりも長くなることを見出している。Friend らは P3HT と naphthalene diimide 系アクセプター高分子 P(NDI2OD-T2) の二層膜および二層の中間に PCDTBT (benzothiadiazole と carbazole の交互共重合体)の超薄膜(膜厚 1–4 nm)を挿入した三層膜における二分子再結合ダイナミクスを過渡吸収分光法により検討している。各試料の HOMO, LUMO 準位は P3HT, PCDTBT, P(NDI2OD-T2)の順に深くなっており、三層膜では界面においてポテンシャルカスケードを形成している。すると PCDTBT 中間層を含む三層膜の電荷寿命は二層膜に比べて長くなっており、3–4 nm の PCDTBT 膜厚では約一桁の向上が見られた。いずれの例においても中間層の挿入により電子と正孔が空間的に遮蔽され、CT 励起子の Coulomb 束縛が緩くなったことで電荷が長寿命化したと考えられる。

実際の BHJ 素子では構造の複雑さからこのような人工的カスケード構造を作ることは困難であるが、筆者らはヘテロ色素を用いた色素増感型 BHJ 素子においてこれを達成している。⁹⁾すでに述べたように SiPc の軸配位子を適切に設計することで SiPc 色素は P3HT/PCBM の界面に選択的に導入され、界面でカスケード型のポテンシャルを形成する。Figure 7c は P3HT/PCBM の二元ブレンド素子および種々の軸配位子を持つ SiPc 色素を導入した三元ブレンド素子における P3HT 正孔ポーラロンの減衰ダイナミクスをマイクロ秒過渡吸収分光法により観測したものである。界面への偏析効果が高いヘテロ色素を導入した三元ブレンド系では正孔ポーラロンの寿命が長くなっており、これは界面のポテンシャルカスケードにより電子と正孔が空間的に遮蔽され、二分子再結合が抑制されている結果であると考えられる。

注目すべきことにヘテロ SiPc を導入した系では電荷寿命の増加とともに開放電圧 V_{oc} も大きくなっている (Figure 7d)。ここで太陽電池の開放電圧は回路開放状態における電子と正孔の擬 Fermi 準位差に等しく (Figure 8a)、以下のように表される。

$$qV_{oc} = E_{fn} - E_{fp} \quad (16)$$

E_{fn} , E_{fp} はそれぞれ電子および正孔の擬 Fermi 準位である。

<<Figure 8>>

開放状態において電子(正孔)の密度 $n(p)$ は有効状態密度 N_0 と Fermi-Dirac の分布関数を用いて

$$n = N_0 * \exp\left(\frac{E_{fn} - E_{LUMO}}{k_B T}\right) \quad (17)$$

$$p = N_0 * \exp\left(\frac{E_{HOMO} - E_{fp}}{k_B T}\right) \quad (18)$$

と表される。したがって式 16–18 から開放電圧は

$$qV_{\text{oc}} = E_0 - k_{\text{B}}T \ln \left(\frac{N_0^2}{np} \right) \quad (19)$$

となる。ここで E_0 はドナーの HOMO 準位とアクセプターの LUMO 準位の差である(実際には界面における Coulomb 束縛エネルギーの影響を考慮する必要があり、次章で解説する)。また右辺第二項は実際に取り出すことができる開放電圧は E_0/q よりも小さくなることを意味しており、この項は再結合損失と呼ばれる。ここで開放状態では外部回路への電流の取り出しがないことから、膜内での自由電荷生成速度 G と二分子再結合による失活速度 $R = \gamma_{\text{rec}} np$ が等しい。したがって

$$np = \frac{G}{\gamma_{\text{rec}}} \quad (20)$$

となり、式 19,20 から γ_{rec} が小さくなるほど開放電圧が上昇することがわかる。本論に戻ると、色素増感型 PSCs で観測された開放電圧の上昇は、ヘテロ SiPc の添加により二分子再結合が抑制され、再結合損失が小さくなったためであると考えられる。

7.3 素子の光劣化による電荷回収効率の低下

PSCs の実用化には変換効率の向上とともに、素子の長期安定性向上も重要である。ここでは PSCs の劣化機構として最も深刻であると考えられる光劣化について検討した例を紹介する。PSCs に光を連続照射すると光照射時間 < 100 h 程度で急速に効率が低下する初期劣化 (Burn-in degradation) モードが存在することが知られている。例えば山成らは P3HT/PCBM 系において 50 h の連続光照射で初期特性の 40% 程度まで性能低下することを報告している。⁵³⁾ 筆者らは光劣化前後における PSCs の電荷生成・再結合ダイナミクスを各種分光法により解析することで、PSCs の光劣化の要因はおもに電荷トラップの生成による回収効率の低下であることを明らかにしている(本項は筑波大学の丸本一弘先生、次世代化学材料評価技術研究組合 CEREBA の山成敏広博士らとの共同研究による成果である)。⁵⁴⁾

Figure 9a は P3HT/ICBA (インデン付加フラーレン) の光劣化前および 45 h 連続して擬似太陽光を照射した後の電流密度-電圧 (J - V) 曲線である。45 h の擬似太陽光照射後は J_{sc} , V_{oc} , FF の全てが劣化していることがわかる。ここで素子に大きな逆バイアスを印加した際の飽和電流密度には光劣化前後で変化が見られないことがわかった。これは素子内で生成している自由電荷密度は劣化前後で変化していないことを示唆している。そこでまずフェムト秒過渡吸収測定により光劣化前後の電荷生成ダイナミクスを検証したところ、確かに電荷生成過程には変化が見られないことがわかった。一方で、Figure 9b,c は P3HT 結晶相および非晶相に生成した P3HT 正孔ポーラロンのマイクロ秒過渡吸収測定の結果である。結晶相では正孔ポーラロンの減衰ダイナミクスに変化が見られないのに対し、非晶相では劣化後に電荷の減衰が遅くなっていることがわかった。この様に減衰の傾きが緩やかになる現象は電荷トラップの増加を意味していると考えられている。また、TPC 法により測定した回路短絡状態における電荷回収速度も劣化後に遅くなっていることから (Figure 9d), 光劣化によって素子内の電荷

トラップが増加し回収効率が低下したと考えられる。そこでトラップ生成の起源について検証するため電子スピン共鳴 (Electron spin resonance, ESR) 測定を行ったところ、劣化後の試料では劣化前には見られない新たな ESR 信号が検出された。モデル実験や量子化学計算の結果、これは P3HT 鎖末端に残留した Br 基に由来するものであると考えられ、したがって光劣化後の素子では鎖末端近傍の深いトラップサイトに電荷が捕捉されていることが明らかとなった。今後トラップ生成のメカニズムを解明することで、安定性向上に向けた材料設計指針を提示できるものと期待される。

8 高分子太陽電池における光エネルギー損失

これまではおもに回路短絡状態における光電流発生の機構について述べてきたが、最後に開放電圧および太陽電池のエネルギー損失機構についても触れる。共役高分子が吸収した光子エネルギーはその後様々な過程により失われるため、最終的に得られる電気エネルギー qV_{oc} は吸収した光子エネルギー $h\nu$ と比較して小さい。Figure 8b に PSCs における主なエネルギー損失過程を示す。共役高分子が光子エネルギー $h\nu$ の光子を吸収すると、それと同等のエネルギーを有する一重項励起子 S^* が生成する。 S^* はその後すぐさま最低励起状態の最低振動状態 S_1 まで緩和し、 $h\nu - E_g$ のエネルギーを熱として失う。その後界面において電荷移動して CT 励起子を形成するとエネルギーは E_{CT} まで低下する。ここで E_0 はドナー/アクセプターが無限遠まで離れているときの HOMO, LUMO 準位差であるのに対し、 E_{CT} には Coulomb ポテンシャルによる安定化の寄与が含まれている。したがって式 19 の E_0 は正確には E_{CT} に置き換える必要がある。最後に電荷再結合による損失が加わるため、PSCs では E_g と qV_{oc} の差が 1 eV 以上になることも珍しくない。したがってエネルギー変換効率向上のためにはこれらの損失過程をできる限り減らす必要がある。

8.1 低エネルギー損失素子の開発

PSCs が無機シリコン太陽電池や perovskite 太陽電池と比較してエネルギー損失が大きい理由として、LUMO オフセットによる損失が大きいことが挙げられる。これはドナー/アクセプター間の LUMO 準位差を駆動力として電荷分離する PSCs に固有の損失機構である。言い換えれば LUMO オフセットを小さくすればエネルギー損失も抑えられ開放電圧は向上するはずであるが、これは同時に電荷移動の駆動力を失うことでもあり、実現は容易ではなかった。実際、高 V_{oc} 化を目指して様々な深 HOMO 共役高分子が合成、デバイス試作されてきたが、 V_{oc} の向上とともに J_{sc} が低下し優れた電池特性を示すものは得られなかった。Janssen らは様々な共役高分子を合成し、PSCs のエネルギー損失 $E_g - qV_{oc}$ と EQE の関係を調べたところ、エネルギー損失が 0.6 eV を境にして、それよりも低損失な素子では EQE が急激に低下することを見いだしている。⁵⁵⁾ したがって PSCs における当面の目標はこの 0.6 eV の壁を破ることであった。なおバンドギャップ E_g の大きな材料を使えば開放電圧は当然大きくなるが、その場合吸収端が短波長化するため高い J_{sc} は見込めない。ここで重要なのは高 J_{sc} と高 V_{oc} を両立することであり、そのためには狭バンドギャップ化 (低 E_g) と低エネルギー損失 ($E_g - qV_{oc} < 0.6$ eV) を両立する必要がある。

筆者らは quaterthiophene と naphthobisthiadiazole で構成される高効率ドナー高分子 PNTz4T⁵⁶⁾ の硫黄部位を

酸素に置換した PNOz4T をドナー材料とすることで、0.6 eV の壁を越え世界で初めて高効率、低エネルギー損失を両立する素子の作製に成功した(本項は理化学研究所の瀧宮和男先生、尾坂格先生(現広島大学)らとの共同研究による成果である).⁵⁷⁾ PNTz4T と PNOz4T の光学的バンドギャップは約 1.5 eV でほぼ同等であるが、PNOz4T は酸素原子の電子吸引力により HOMO が深くなっている. そのため PNTz4T 系の LUMO オフセットは 0.31 eV であり従来言われてきた電荷移動に必要な LUMO オフセットを確保しているのに対し、PNOz4T 系では LUMO オフセットが 0.12 eV しかない. それにもかかわらず PNOz4T/PC₇₁BM 素子では優れた光電変換特性を示している(Figure 10a,b). エネルギー損失の起源をより詳細に解明するためこれらの系について開放電圧の温度依存性を評価したものを Figure 10c に示す. 式 19 から開放電圧の絶対零度への外挿値(これを E_g^{eff} とする)は E_{CT} の良い指標であり、また E_g^{eff} と室温での qV_{oc} の差は再結合損失に対応する. PNOz4T の開放電圧を絶対零度まで外挿すると E_g^{eff} は 1.38 eV と見積もられた. PNOz4T の E_g は 1.52 eV なので、その差はわずか 0.14 eV しか存在せず、この系のエネルギー損失はほぼ再結合損失により占められている. それにもかかわらず PNOz4T/PC₇₁BM ブレンド素子の EQE は最大で 70% 近い値を示し、その結果 PNOz4T/PC₇₁BM ブレンド素子のエネルギー損失は約 0.5 eV と無機シリコン太陽電池並みに小さいにもかかわらず最大で 8.9% の光電変換効率を示した. さらにこの系の過渡吸収測定を行ったところ励起パルス内でも一定量の電荷が生成しており、LUMO オフセットが小さいにもかかわらず、電荷移動は十分速いことがわかった. これまでの経験的には電荷移動には 0.3 eV 程度の LUMO オフセットが必要であると考えられてきたが、本研究で得られた成果は 0.1 eV 程度のわずかなエネルギー差でも高効率光電変換が可能であることを示しており、従来の材料設計指針および電荷分離メカニズムについて再考を求めるものである. 一方、短絡電流密度は PNTz4T に比べまだ改善の余地が残されており、その原因を探るためこれらのブレンド膜に対して分光測定を行ったところ、PNOz4T 系ではドメインサイズが比較的大きく約 1/3 の励起子が界面に到達できずに失活していることがわかった. 今後相分離構造の最適化によりさらなる変換効率の改善が期待される.

<<Figure 10>>

8.2 一重項分裂による多重励起子生成

エネルギー損失を低減するための異なるアプローチとして一重項分裂(Singlet fission, SF)を利用した多重励起子生成が興味深い. これは本来熱的に失うはずの余剰エネルギー($h\nu - E_g$)を利用してもう一つ励起子を生成しようとする試みである. 一光子から二つの励起子を生成できれば量子収率 100%を超える太陽電池も実現可能である. 実際、低分子化合物の pentacene を利用した SF 型太陽電池では EQE が 100%を超える素子も報告されている.⁵⁸⁾

SF の反応スキームは以下の様に簡略化して説明できる.⁵⁹⁾



項間交差による一重項状態から三重項状態への変換は、スピン多重度の異なる状態間での遷移であるためスピン禁制となり、共役高分子では通常極めて低速・低効率である. 一方、一重項励起子が隣接する基底状態分

子と励起エネルギーを共有し、二つの三重項励起子に分裂する SF では二つの分子 (4 電子) が関与するためスピンの許容となる。このため SF は通常 fs-ps のタイムスケールで進行する超高速反応である。その結果 SF は一重項励起子の寿命とは容易に競合し得るし、高次励起状態からも内部転換に打ち勝って SF が起こる系も報告されている。SF は歴史的には anthracene の結晶において初めて見いだされ、その後も tetracene や pentacene などの acene 系結晶での研究が中心である。一方で、共役高分子に対する SF は報告例が極めて少ないのが現状である。SF では一つの一重項励起子から二つの三重項励起子が生成することから、エネルギー保存則により一重項励起子の持つエネルギー E_S は三重項励起子二つ分 $2E_T$ より大きくなくてはならない。共役高分子は分子軌道が共役主鎖に広がっているため交換積分が小さく、低分子系に比べ最低励起一重項と三重項のエネルギー差 ΔE_{ST} が小さい。したがって最低励起状態において上述のエネルギー保存則を満たす材料系が極めて限定的であることが報告例の少ない要因の一つである。

筆者が最初に取り組んだのは polyfluorene (PFO) 薄膜における SF である。⁶⁰⁾ PFO はスピン-軌道相互作用が極めて小さく、項間交差による三重項生成が無視できるため SF の観測には好適であった。PFO は添加剤を用いずに製膜すると非晶膜を形成するが diiodooctane (DIO) のような高沸点添加剤を添加すると β 相と呼ばれる秩序性の高い凝集相を形成することが知られている。

フェムト秒過渡吸収測定において PFO 薄膜では強励起条件下において励起パルス内で SF による三重項生成が観測された。PFO の三重項励起子対 $^1(TT)$ のエネルギー準位 $2E_T$ は約 4.2 eV であり、一重項励起子のエネルギー準位 $E_{S1} = 2.9$ eV よりはるかに高いため、最低励起状態からの SF は起こりえない。一方、SSA により高次励起状態 S_n ($E_{Sn} = 5.8$ eV) が生成すると、 S_n からの SF はエネルギー的に可能であり、したがってこの系で観測した SF は SSA を経由した高次励起状態から起こっていると考えられる。しかしながら、非晶 PFO 膜ではおよそ半分の三重項励起子がナノ秒のタイムスケールで失活していることがわかった。これは SF の中間状態である三重項励起子対 $^1(TT)$ が三重項消滅 (triplet-triplet exciton annihilation, TTA) により基底状態もしくは S_1 状態へと戻っているためであると考えられる。一方、 β -PFO ではそのような減衰は観測されず、生成した三重項励起子対は全て解離していることがわかった。以上の結果をまとめると、共役高分子系においても内部転換に競合可能なほど高速の SF は起こり得ることが実証され、また三重項対の解離には三重項励起子の拡散定数が大きい方が有利であることがわかった。

PFO では SSA 経由での SF が観測されたが、これは二つの光子 (二つの一重項励起子) から二つの三重項励起子を生成しているに過ぎず、基礎研究の面からは重要であるが PSCs の効率向上にはつながらない。PSCs への応用を視野に入れた場合、可視域での SF の実現が必要である。Friend らは筆者らに先行して poly(3-dodecylthienylenevinylene) (P3TV) を用いて可視域 SF を実現しているが、⁶¹⁾ この高分子を用いて PSCs を作製しても優れた素子特性は得られない。可視域における SF が可能であり、かつ PSCs への展開も視野に入れた結果、筆者らは DA 性狭バンドギャップ高分子の利用に着目した。狭バンドギャップ高分子では励起状態のエネルギーが低下するため、 ΔE_{ST} が PFO と同程度であっても可視域で $E_S > 2E_T$ を満たすことが可能である。

Figure 11 は PSCs のベンチマークドナー材料である PTB 系主骨格を有する PTB1 における 800 nm 励起 ($<2E_T$, panel a) および 400 nm 励起 ($>2E_T$, panel b) の過渡吸収スペクトルである.⁶²⁾ 800 nm 励起では一重項励起子の吸収のみが観測されたのに対し, 400 nm 励起では時刻 0 においてすでに一重項励起子と三重項励起子の吸収スペクトルの重ね合わせで構成されていることがわかった. この高速三重項生成は励起光強度に依存しないことから先の PFO で見られた SSA 経由の SF ではなく, 一分子的な SF により三重項に変換されていることがわかった. 励起波長を変えながら SF 効率を評価したところおよそ 620 nm (2 eV) を境に急速に SF 効率が低下していることがわかった. この閾値は $2E_T$ と同程度であることから, PTB1 においても hot 励起状態が振動緩和と競合して SF していると考えられる. 共役高分子を用いた SF 系 PSCs において優れた光電変換効率はいまだ実現されていないが, 高分子系における SF のメカニズムを解明し, 適切な材料設計をすることで breakthrough が期待される.

<<Figure 11>>

9 おわりに

PSCs の変換効率は過去 10 年間で急速に向上し, 今やアモルファスシリコン太陽電池に匹敵する. これまでの目覚ましい発展はおもに優れた新規材料の開発によるところが大きい. しかしながら最近はやや停滞傾向にあり, また結晶シリコンや perovskite 太陽電池には依然として水をあけられているのが現状である.

一方で PSCs の動作原理については未だ解明されていない点も多く残されている. 素子の変換効率は本報で解説した様々な素過程の積み重ねにより得られた最終的なアウトプットであり, したがって素子特性を測定するだけでは素子内部で起こっている光物理現象を理解することはできない. 今後さらなる改善を図るためには, 素子内部で「何」が「どのように」起こっており, またそれが「なぜ」なのかを解明する必要がある. 過渡吸収分光法は PSCs の内部素過程を理解する上でこの上なく優れた手法であり, 本手法により PSCs 内部で起こっている現象を解明することは新規材料開発の指針となるであろう. 本報で解説した筆者の研究成果がその一助となる事を願いつつ, 終わりの言葉とさせていただきます.

10 Appendix

10.1 Appendix A: Chemical Structures

<<Figures S1-1,2>>

10.2 Appendix B: Experimental Methods

Femtosecond transient absorption spectroscopy: フェムト秒からピコ秒の超高速時間領域で起こる電荷生成初期過程の測定は電子回路による信号処理では追跡できないため, 本研究ではフェムト秒パルスレーザによるポンプ&プローブ法を用いた. フェムト秒レーザの基本波をビームスプリッターで分割し, 一方は第二高調波発生や光パラメトリック増幅などの手法で適当な波長に変換したのち試料を励起するポンプ光として用いる. もう一

方は、自己位相変調により白色光に変換しプローブ光とする。プローブ光は光学的な遅延回路を通過することによりポンプ光に対し時間遅れを生じさせる。遅延回路に可動ミラーを使用することで、遅延時間は 0 から 8 ns まで連続的に変化させることができる。

Microsecond transient absorption spectroscopy: マイクロ秒域の測定は電子回路による信号処理が可能なため簡便である反面、この時間域に残存している過渡種はわずかなので過渡吸収測定には 10^{-5} – 10^{-6} 程度の吸光度変化を検出可能な測定システムが要求される。本研究ではプローブ光源としてタングステンランプを使用し、安定化電源を使用することでゆらぎを極力低減している。さらに、試料の前後に二台の分光器を配置することにより、励起光などの迷光を極力排除している。試料を通過したプローブ光は、フォトダイオードなどの検出器により検出する。検出器からの信号を前アンプにより増幅し、電気的なバンドパスフィルタを通し必要な周波数成分のみ取り出したのち、主アンプによりさらに増幅することで S/N 比を向上させている。

Transient photovoltage/photocurrent: 素子駆動条件下でのキャリア寿命を評価するには、定常光照射下にて発生したキャリア濃度条件での測定が望ましい。過渡光起電力 (Transient photovoltage, TPV) 測定では、回路開放状態において白色バイアス光を照射することで定常的に生成した電荷キャリアに由来する開放電圧 V_{oc} を観測する。そこに微弱なパルス光を照射することにより生じる微小電圧変化 ΔV の時間変化を記録する。一方、過渡光電流 (Transient photocurrent, TPC) 測定では定常的に発生したキャリアに由来する電流を、低抵抗を介した擬似短絡条件により観測する。そこに微弱なパルス光を照射することで生じる微小電流変化 ΔI の時間積分からパルス光により生じた電荷量を求める。様々な白色バイアス光強度において TPV/TPC 測定を行うことで電荷密度、反応次数および再結合寿命を算出する。

謝辞

本研究の一部は最先端研究開発支援プログラム (FIRST)、科学技術振興機構 (JST) さきがけ、CREST (JPMJCR12C4) および先端的炭素化技術開発プログラム (ALCA)、日本学術振興会 (JSPS) 科研費、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成を受けて実施されました。本研究に関して、長年共同で研究しご指導いただいた京都大学の伊藤紳三郎名誉教授、大北英生教授および英国滞在中にご指導いただいた Cambridge 大学 Cavendish 研究所第 9 代所長 Prof Sir Richard H. Friend に深く感謝いたします。また、研究を進めるにあたりご協力いただいた丸本一弘先生、山成敏広博士、瀧宮和男先生、尾坂格先生、川島和彰博士、辨天宏明先生、Xu Huajun 博士、Wang Yanbin 博士、尾坂美樹博士、津田一樹氏、笠井普文氏、福原友裕氏に感謝の意を表します。

参考文献

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
2. J. H. Burroughes *et al.* *Nature*, **347**, 539 (1990).
3. S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
4. S. Honda, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *Adv. Energy Mater.*, **1**, 588 (2011).
5. S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11306 (2011).
6. H. Xu, T. Wada, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *Electrochim. Acta*, **100**, 214 (2013).
7. J. Guo, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6154 (2010).
8. H. Xu, T. Wada, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *Sci Rep*, **5**, 9321 (2015).
9. H. Xu, H. Ohkita, Y. Tamai, H. Bente and S. Ito. *Adv Mater*, **27**, 5868 (2015).
10. Y. Wang *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D3093 (2014).
11. O. V. Mikhnenko *et al.* *J Phys Chem B*, **112**, 11601 (2008).
12. F. Laquai, Y. Park, J. Kim and T. Basche. *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1203 (2009).
13. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger. *Science*, **270**, 1789 (1995).
14. J. J. M. Halls *et al.* *Nature*, **376**, 498 (1995).
15. Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3417 (2015).
16. D. Markov, E. Amsterdam, P. Blom, A. Sieval and J. Hummelen. *J Phys Chem A*, **109**, 5266 (2005).
17. O. V. Mikhnenko *et al.* *Adv Mater*, **26**, 1912 (2014).
18. D. Markov, C. Tanase, P. Blom and J. Wildeman. *Phys. Rev. B*, **72**, 045217 (2005).
19. D. E. Markov and P. W. M. Blom. *Phys. Rev. B*, **74**, 085206 (2006).
20. S. R. Scully and M. D. McGehee. *J. Appl. Phys.*, **100**, 034907 (2006).
21. O. V. Mikhnenko *et al.* *J Phys Chem B*, **112**, 11601 (2008).

22. Y. Wang *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 14108 (2014).
23. O. V. Mikhnenko *et al.* *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6960 (2012).
24. O. V. Mikhnenko *et al.* *Adv Mater*, **26**, 1912 (2014).
25. A. Bruno, L. X. Reynolds, C. Dyer-Snaith, J. Nelson and S. A. Haque. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 19832 (2013).
26. C. Leow, T. Ohnishi and M. Matsumura. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 71 (2014).
27. P. E. Shaw, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel. *Adv Mater*, **20**, 3516 (2008).
28. S. Cook, Han Liyuan, A. Furube and R. Katoh. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10962 (2010).
29. Y. Tamai, Y. Matsuura, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 399 (2014).
30. M. E. Koese. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13076 (2011).
31. H. Ohkita, Y. Tamai, H. Bente and S. Ito. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **22**, 4100112 (2016).
32. Y. Wang, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *ChemPhysChem*, **16**, 1263 (2015).
33. Y. Wang, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 27217 (2015).
34. H. Bassler and A. Kohler. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 28451 (2015).
35. T. M. Clarke and J. R. Durrant. *Chem. Rev.*, **110**, 6736 (2010).
36. S. D. Dimitrov and J. R. Durrant. *Chem. Mat.*, **26**, 616 (2014).
37. F. Gao and O. Inganas. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20291 (2014).
38. H. Ohkita *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3030 (2008).
39. R. Mauer, I. A. Howard and F. Laquai. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 3500 (2010).
40. S. Gélinas *et al.* *Science*, **343**, 512 (2014).
41. Y. Tamai, K. Tsuda, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20338 (2014).
42. S. Yamamoto, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14804 (2012).
43. F. Etzold *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10569 (2012).

44. K. Vandewal *et al.* *Nat. Mater.*, **13**, 63 (2014).
45. T. M. Burke and M. D. McGehee. *Adv Mater*, **26**, 1923 (2014).
46. F. C. Jamieson *et al.* *Chem. Sci.*, **3**, 485 (2012).
47. S. Sweetnam *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14078 (2014).
48. G. Lakhwani, A. Rao and R. H. Friend. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **65**, 557 (2014).
49. D. Credgington and J. R. Durrant. *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1465 (2012).
50. T. Fukuhara *et al.* *J. Photopolym Sci. Technol.*, **29**, 575 (2016).
51. Z. Tan *et al.* *Adv Mater*, **25**, 4131 (2013).
52. S. Izawa, K. Nakano, K. Suzuki, K. Hashimoto and K. Tajima. *Adv Mater*, **27**, 3025 (2015).
53. T. Yamanari *et al.* in *35th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (PVSC)*, IEEE, 1628 (2010).
54. Y. Tamai *et al.* *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600171 (2016).
55. W. Li, K. H. Hendriks, A. Furlan, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2231 (2015).
56. V. Vohra *et al.* *Nat. Photonics*, **9**, 403 (2015).
57. K. Kawashima, Y. Tamai, H. Ohkita, I. Osaka and K. Takimiya. *Nat. Commun.*, **6**, 10085 (2015).
58. D. N. Congreve *et al.* *Science*, **340**, 334 (2013).
59. M. B. Smith and J. Michl. *Chem. Rev.*, **110**, 6891 (2010).
60. Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10277 (2013).
61. A. J. Musser *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 12747 (2013).
62. Y. Kasai, Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito. *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15980 (2015).

Abstract

[Comprehensive Papers]

Exciton and Charge Dynamics in Polymer Solar Cells

Yasunari TAMAI

Department of Polymer Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University (Kyoto University Katsura A3-214, Nishikyo, Kyoto 615-8510, Japan)

Over the past decade, polymer solar cells (PSCs) utilizing π -conjugated polymers have attracted widespread interest because of their potential advantages such as light-weight, thin film flexibility, and low-cost manufacturing. Upon light absorption, singlet excitons, i.e. Coulombically bound electron-hole pairs, are promptly generated in conjugated polymers. As the excitons cannot dissociate into free carriers due to the small dielectric constant of organic materials, an electron donor/acceptor (D/A) heterojunction is necessary for photovoltaic application. As a result of the offset in molecular orbital energy levels at the D/A interface, excitons are separated into electrons on the acceptor- and holes on the donor-side. The electrons and holes are then transported to each electrode to be collected as photocurrent. These photovoltaic conversion processes undergo in the fast and wide temporal range from femto- (10^{-15} s) to microseconds (10^{-6} s). In this paper, I provide a comprehensive review of photovoltaic conversion mechanisms in PSCs.

KEY WORDS: Organic Photovoltaics / Optoelectronics / Transient absorption spectroscopy / Exciton / Polaron / Conjugated polymer / Exciton diffusion / Charge transfer / Charge separation / Charge transport

Tables

Table 1: Exciton diffusion length reported for various polymers

Polymer	Method	Quencher	L_D / nm
NRS-PPV	SQ	PF2D	5 ± 1 ¹⁶⁾
NRS-PPV			6 ¹⁸⁾
MEH-PPV	SQ	PF2D	7 ¹⁸⁾
BEH-PPV			6.5 ¹⁸⁾
NRS-PPV	SQ	PF2D	7 ¹⁹⁾
MDMO-PPV	SQ	TiO ₂	6 ± 1 ²⁰⁾
MDMO-PPV	SQ	PF2D	4.5 (293 K) ²¹⁾
PF12TBT	SQ	<i>p</i> -PCBVB	11 ²²⁾
PCPDTBT	BQ	PCBM	10.6 ± 0.6 ²³⁾
NRS-PPV			~ 3.5 ²⁴⁾
MEH-PPV			~ 7 ²⁴⁾
PCPDTBT	BQ	PCBM	~ 6 ²⁴⁾
F8BT			~ 8 ²⁴⁾
TFB	BQ	Fullerene derivatives	9.0 ± 2 ²⁵⁾
P3HT	SQ	C ₆₀	5 ²⁶⁾
P3HT	SQ	TiO ₂	8.5 ± 0.7 ²⁷⁾
P3HT	SSA	—	27 ± 12 ²⁸⁾
P3HT-H*	SSA	—	20 (1D) ^{29), 31)}
P3HT-L*	SSA	—	14 (1D) ³¹⁾
RRa-P3HT*	SSA	—	4.8 (3D) ³¹⁾

*Our results obtained by femtosecond transient absorption measurements. P3HT-H: higher crystallinity P3HT. P3HT-L: lower crystallinity P3HT. RRa-P3HT: amorphous P3HT. The number in parentheses indicates dimensionality of the exciton diffusion. Taken from ref 15.

Table 2: Charge dissociation efficiency for various polymer/PCBM blends

Polymers	crystallinity	$\eta_{\text{CD}}^{\text{cry}}$	$\eta_{\text{CD}}^{\text{dis},a}$	$\eta_{\text{CD}}^{\text{total}}$
P3HT w anneal ⁷⁾	Highly crystalline	1	(0.69)	0.93
P3HT w/o anneal ⁷⁾	Modest crystalline	1	(0.38)	0.8
PSBTBT ⁴¹⁾	Less crystalline	1	0.51 (0.12)	0.75
PCPDTBT w additives ⁴²⁾	Slightly ordered	—	—	0.7
PCPDTBT w/o additives ⁴³⁾	Less ordered	—	—	0.5
RRa-P3HT ⁷⁾	Amorphous	—	0.3	0.3

^aValues in parenthesis are the charge dissociation efficiency through the hole shift.

Adapted from ref 41 with permission from the PCCP Owner Societies.

Figure Captions

Figure 1: (a) Photovoltaic conversion processes in polymer solar cells: a) photon absorption (exciton formation), b) exciton diffusion to a donor/acceptor interface, c) charge transfer at the interface, d) long-range charge dissociation, and e) charge collection to each electrode. (b) The global standard solar spectrum (AM1.5G, gray) obtained from NREL (<http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>) and absorption spectra of P3HT (red) and PBDTTT-C (green) films. The broken line represents maximum J_{SC} calculated by integrating the solar spectrum assuming EQE = 100%. (c) Temporal domains in which photocurrent generation and charge recombination processes undergo.

Figure 2: (a) Schematic illustration of photovoltaic conversion mechanisms for NIR dye-sensitized PSCs. (b) Best performance EQE spectra of P3HT/PCBM/SiPc ternary solar cells: SiPc6 (orange), SiPcBz6 (red), SiPcBz (blue), and no dye (black). The optimized dye concentration is 5 wt% (SiPc6), 15 wt% (SiPcBz6), and 5 wt% (SiPcBz). Adapted with permission from ref 9. Copyright 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (c) Schematic illustration of photovoltaic conversion mechanisms for visible dye-sensitized PSCs. (d–f) Schematic energy diagrams of a donor, an acceptor, and a dye in dye-sensitized PSCs. For efficient NIR dye-sensitization, the NIR dye must be located at the donor/acceptor interface to form cascade energy landscape while the visible dye must be located in the donor domain.

Figure 3: Schematic illustrations of (a) surface PL quenching method (SQ), and (c) bulk PL quenching method (BQ). (b) Relative PL quenching efficiency in NRS-PPV/C₆₀ (closed squares, a) and NRS-PPV/poly(F2D) (closed circles, b) heterostructures for different polymer film thickness. Reprinted

with permission from ref 16. Copyright 2005 American Chemical Society. (d) Stern–Volmer plots of PCPDTBT/PCBM blends. Reprinted with permission from ref 17. Copyright 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Figure 4: (a) Singlet exciton decay of a P3HT film measured at 1400 nm. The excitation wavelength (fluence) was 620 nm ($2.7 \mu\text{J cm}^{-2}$). The green broken line represents the fitting curve with the one-dimensional (1D) exciton diffusion model. Adapted with permission from ref 29. Copyright 2014 American Chemical Society. (b) Annihilation rate coefficient for a P3HT film excited at 620 nm extracted from eq. 9. The red line represents the fitting curve using the 1D model. The blue and green lines represent the annihilation rate coefficient calculated by the 3D and 2D models, respectively. Reprinted from ref 15.

Figure 5: (a) Simulated thickness dependence of the quenching efficiencies for diffusion-only ($L_D = 7$ nm, black) as well as diffusion and energy transfer with Förster radii of 2 nm (blue), 3 nm (green), 4 nm (orange), and 5 nm (red). Reprinted from ref 15. (b) Absorption spectrum of a PSBTBT neat film (black) and PL spectrum of a P3HT neat film (red). (c) EQE spectra of P3HT/PSBTBT/PCBM ternary solar cells with different blend compositions: P3HT : PSBTBT : PCBM = 50 : 0 : 50 (black), 30 : 20 : 50 (blue), 20 : 30 : 50 (red), and 0 : 50 : 50 (gray). Adapted from ref 33 with permission from the PCCP Owner Societies.

Figure 6: (a) Schematic energy diagram concerning charge dissociation. Singlet excitons dissociate at the interface, forming hot CT exciton with excess thermal energy. The hot CT states rapidly dissociate into free carriers before thermalization (hot process, red arrow a), or relax to the lowest CT state and then dissociate

into free carriers (cool process, blue arrows b). Vertical arrows i, ii represent polymer excitation and direct CT excitation, respectively. (b) Transient absorption spectra of a PSBTBT/PCBM blend film measured at 0 (red), 1 (orange), 10 (green), 300 (blue), and 3000 ps (purple) after the laser excitation. The film was excited at 800 nm with a fluence of $11 \mu\text{J cm}^{-2}$. The broken line represents the S_1 - S_n absorption band observed for a PSBTBT pristine film. (c) Normalized absorption spectra of PSBTBT singlet excitons (broken line), PSBTBT polarons in disorder phase (gray solid line), and PSBTBT polarons in crystalline phase (black solid line). (d) Time evolutions of singlet excitons (open circle), polarons in disorder phase (open triangles), and polarons in crystalline phase (open squares) in a PSBTBT/PCBM blend film prepared from *o*-dichlorobenzene on a time scale from pico- to nanoseconds. The closed circles represent the total population of these transient species. (b–d) Adapted from ref 41 with permission from the PCCP Owner Societies.

Figure 7: (a) Charge carrier lifetimes of P3HT/PCBM (circles) and DT-PDPP2T-TT/PC₇₁BM (squares) solar cells plotted against charge carrier density. The closed plots represent the charge carrier lifetimes under 1 Sun illumination condition. Reprinted with permission from ref 51. Copyright 2016 The Society of Photopolymer Science and Technology. (b) Illustration of the energetics of electron–hole pairs at a typical donor/acceptor interface, showing calculations of the Coulomb potential energy, the entropy contribution to the free energy ($-TS = -k_B T \ln W$), where W is the electronic degeneracy, and the free energy ($G = H - TS$) as a function of electron–hole separation distance. Reprinted with permission from ref 35. Copyright 2010 American Chemical Society. (c) Transient absorption decays of binary and ternary blend films with the optimized dye concentrations measured at 1000 nm: P3HT/PCBM

(black), P3HT/PCBM/SiPc6 (5 wt%) (orange), P3HT/PCBM/SiPcBz6 (15 wt%) (red), and P3HT/PCBM/SiPcBz (5 wt%) (blue). The broken lines represent the best fitting curves with an empirical power-law equation $n(t) = n_0/(1 + at)^\alpha$. (d) Best performance J - V characteristics of P3HT/PCBM/SiPc ternary solar cells: SiPc6 (orange), SiPcBz6 (red), SiPcBz (blue), and no dye (black). The optimized dye concentration is 5 wt% (SiPc6), 15 wt% (SiPcBz6), and 5 wt% (SiPcBz). (c,d) Adopted with permission from ref 9. Copyright 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Figure 8: (a) Schematic energy diagram at open-circuit condition. Under open-circuit condition, where the quasi-Fermi levels are flat, the qV_{OC} is equivalent to the quasi-Fermi level splitting between electrons (E_{fn}) and holes (E_{fp}). (b) Various sources for open-circuit voltage loss.

Figure 9: (a) J - V characteristics of fresh (black) and degraded (red) P3HT/ICBA cells in the dark (broken line) and under AM1.5G simulated solar illumination at 100 mW cm^{-2} (solid line). (b,c) Charge recombination dynamics of the P3HT/ICBA blend cell with an active layer thickness of 100 nm: b) delocalized polaron at 700 nm and c) localized polaron at 1000 nm. The black and red lines represent decay dynamics in the fresh (black) and degraded (red) cells. The green line in panel (c) is polaron decay obtained after the degraded cell is baked at 130°C for 20 min. The excitation wavelength was set at 610 nm with a fluence of $0.6 \text{ }\mu\text{J cm}^{-2}$. (d) Time evolution of laser induced voltage rise under the quasi-short-circuit condition. Adapted with permission from ref 54. Copyright 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Figure 10: (a) J - V characteristics of PNOz4T/PCBM cells with different polymer to PCBM weight (p/n) ratios and a PNOz4T/PC₇₁BM cell with a p/n ratio of 1:2. (b) EQE spectra of PNOz4T/PCBM cells with different polymer to PCBM weight (p/n) ratios and a PNOz4T/PC₇₁BM cell with a p/n ratio of 1:2. (c) Temperature dependence of the qV_{OC} for a PNOz4T/PC₇₁BM cell and a PNTz4T/PC₇₁BM cell. The p:n ratio is 1:2 for both cells. Adapted from ref 57.

Figure 11: Transient absorption spectra of a PTB1 film measured at 0, 10, 100, 400, and 7000 ps after the laser excitation from top to bottom in panels (a) and (b). The film was excited at (a) 800 nm with a fluence of 10 $\mu\text{J cm}^{-2}$ and (b) 400 nm with a fluence of 20 $\mu\text{J cm}^{-2}$. The broken line in panel (b) represents the transient absorption spectrum at 0 ps after the excitation at 680 nm. (c) Transient absorption spectra of the long-lived species after the excitation at 800 nm (black circles) and at 400 nm (red squares). The green triangles represent the absorption spectra of PTB1 polaron. Reprinted with permission from ref 62.

Copyright 2015 American Chemical Society.

Figure S1: π -conjugated materials for PSCs: (a) PPV, (b) MEH-PPV, (c) MDMO-PPV, (d) P3HT, (e) RRa-P3HT, (f) PBDTTT-C, (g) PCBM, (h) SiPcBz6, (i) F8BT, (j) TFB, (k) PF12TBT, (l) PCPDTBT, (m) PSBTBT (also called Si-PCPDTBT), (n) P(NDI2OD-T2), (o) PCDTBT, (p) DT-PDPP2T-TT, (q) PNTz4T, (r) PNOz4T, (s) PFO, (t) P3TV, (u) PTB1.

Figures

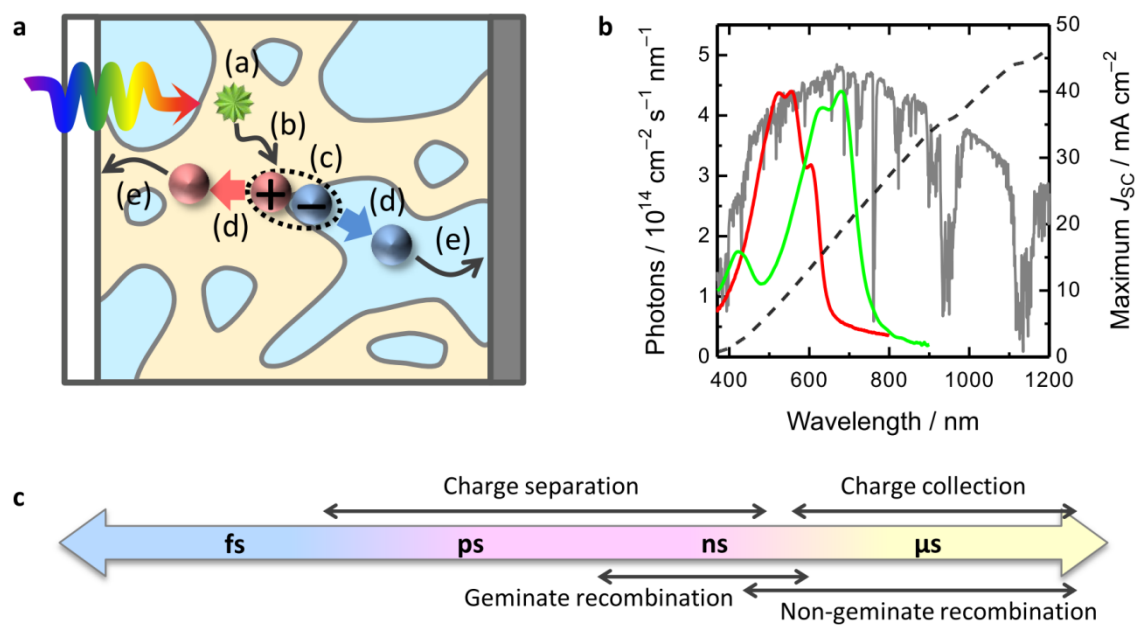


Figure 1

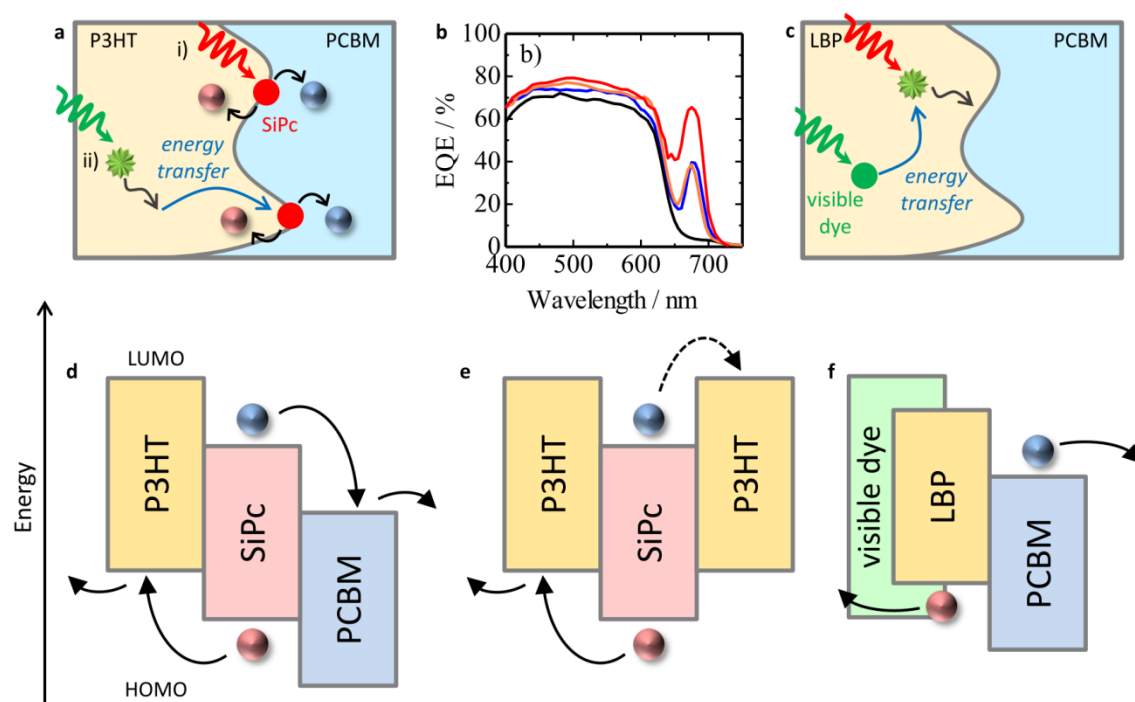


Figure 2

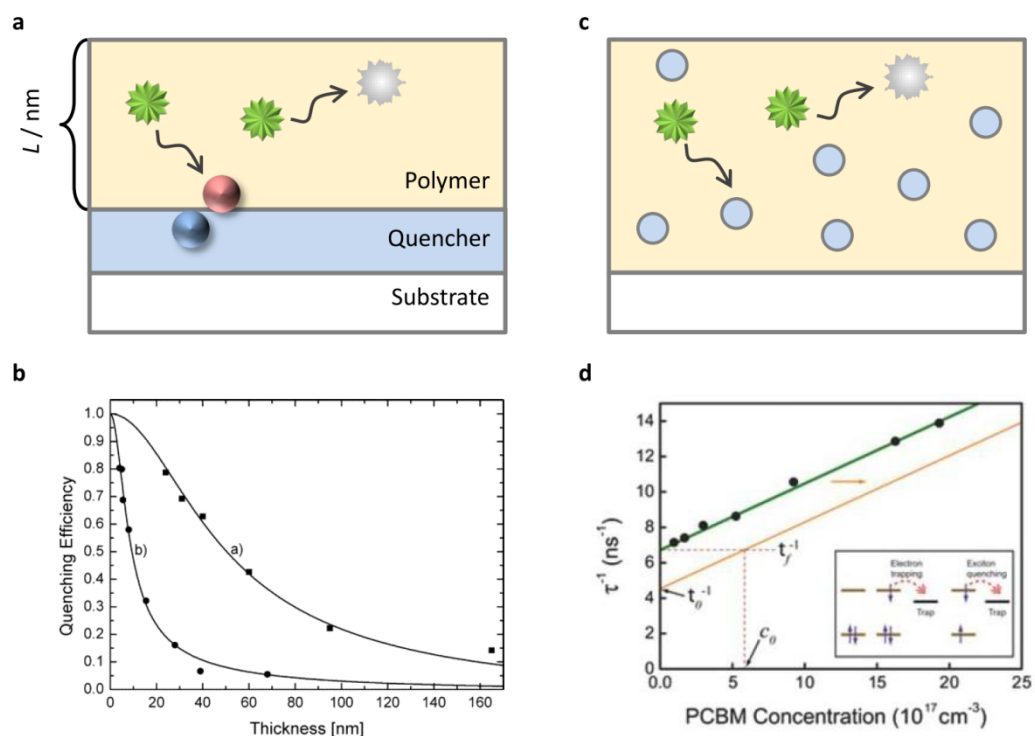


Figure 3

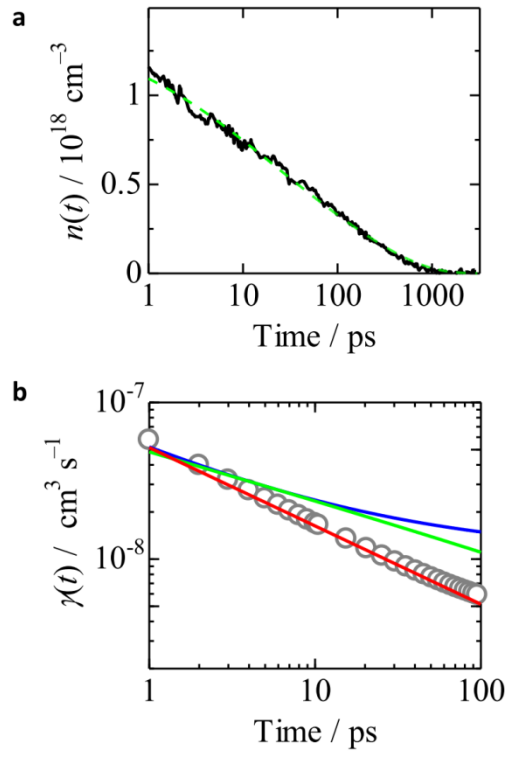


Figure 4

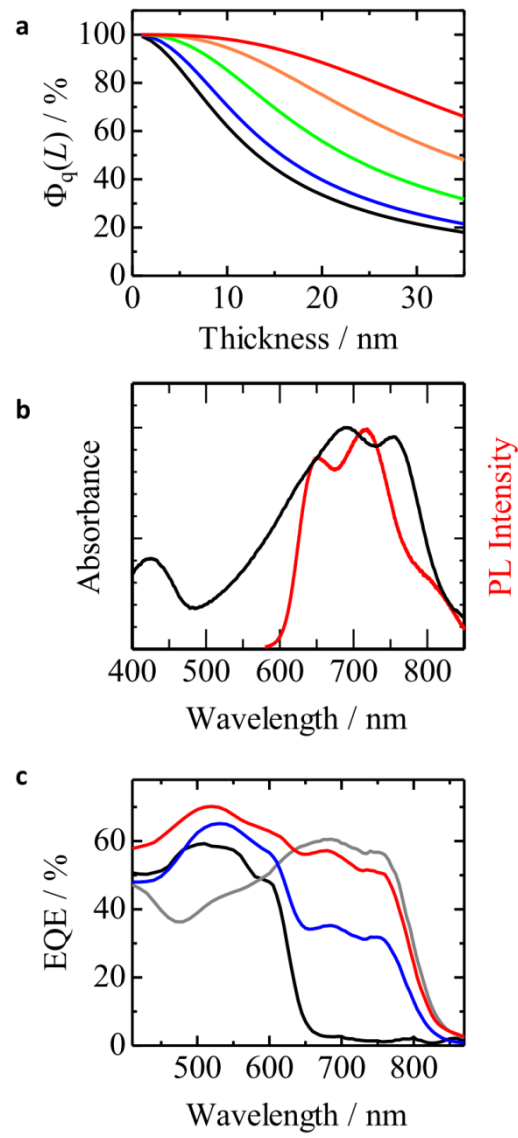


Figure 5

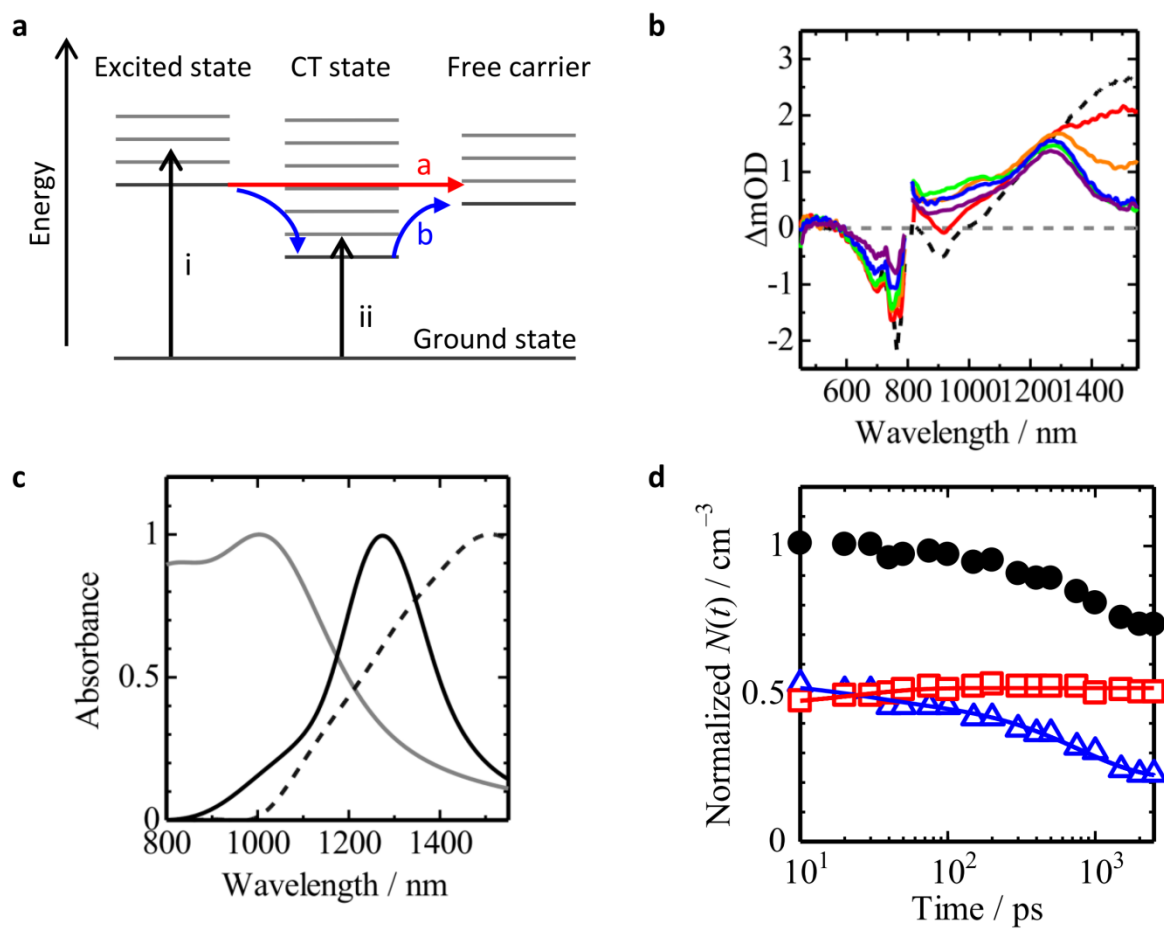


Figure 6

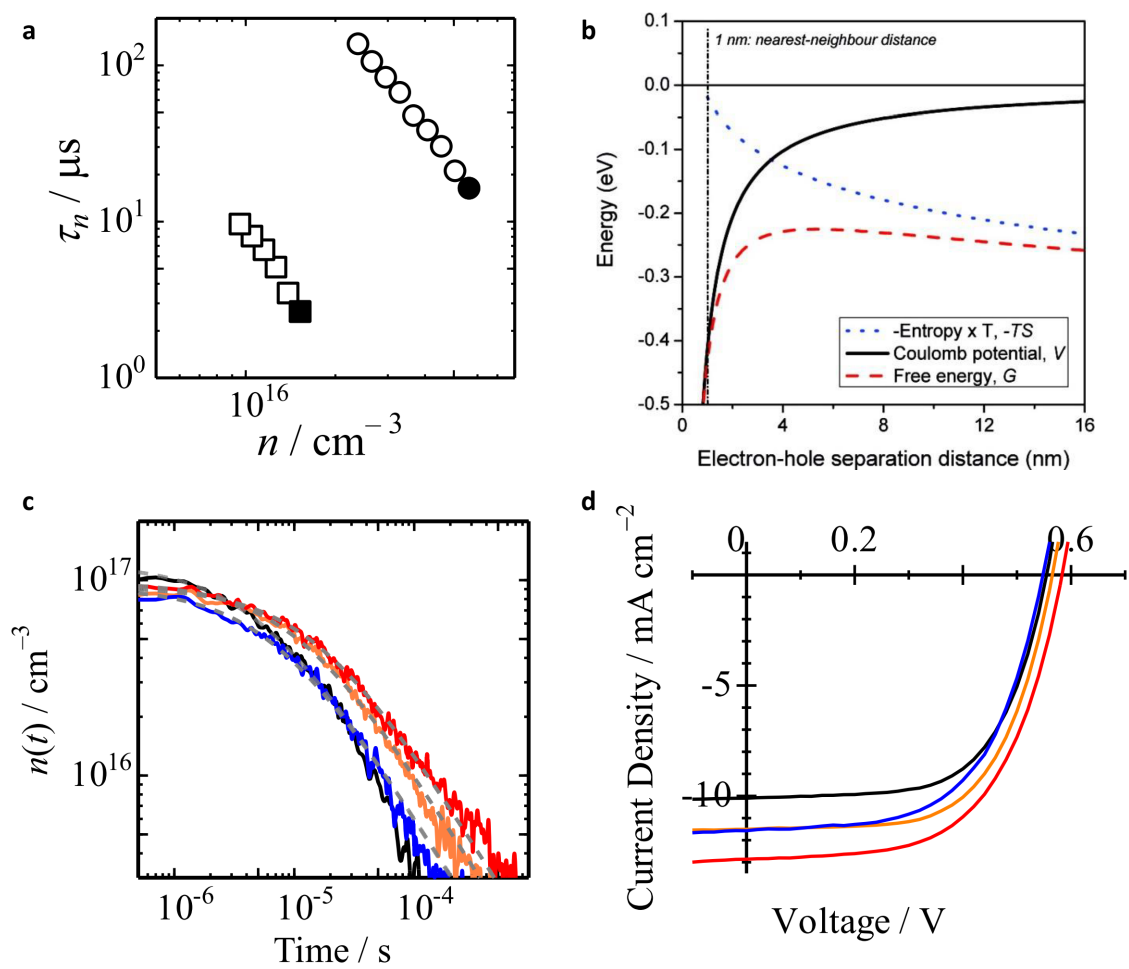


Figure 7

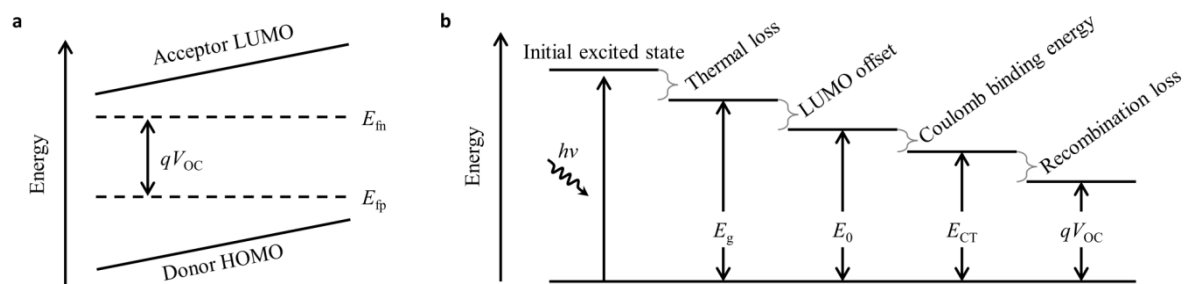


Figure 8

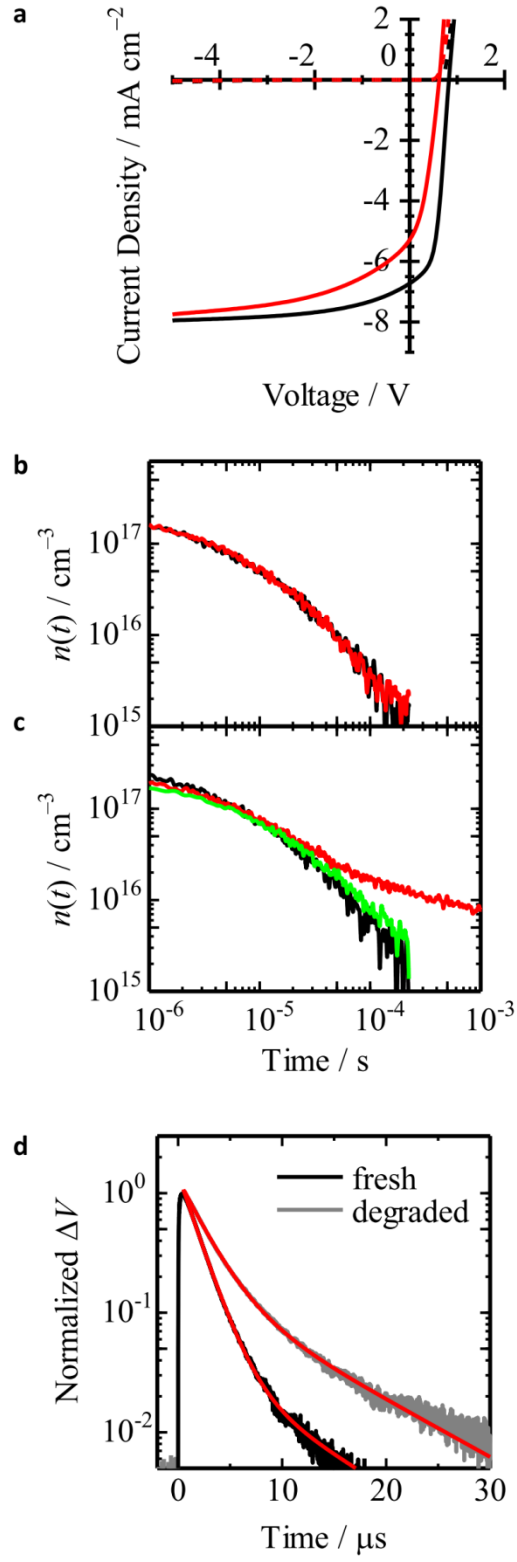


Figure 9

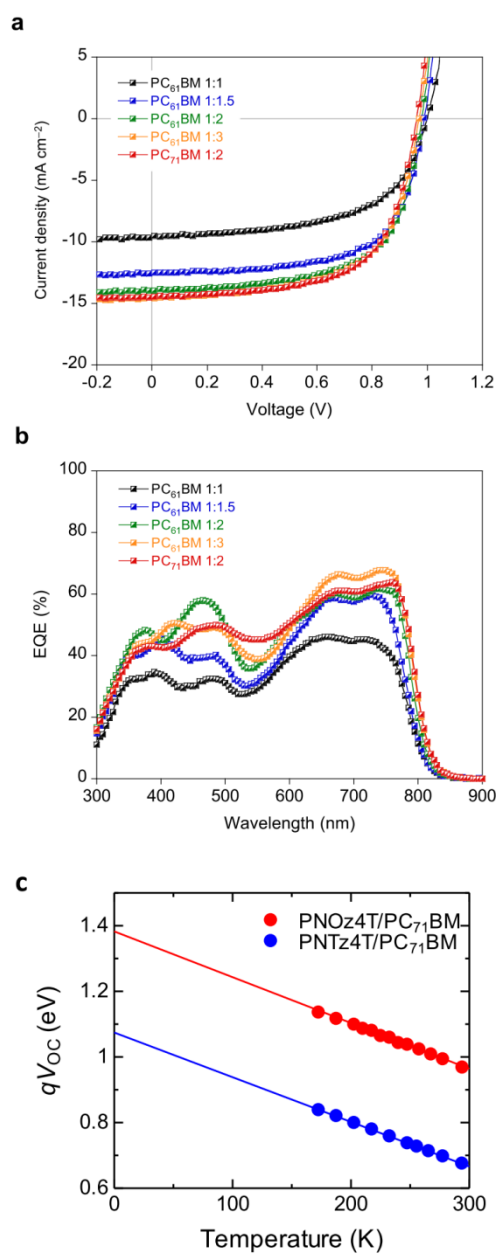


Figure 10

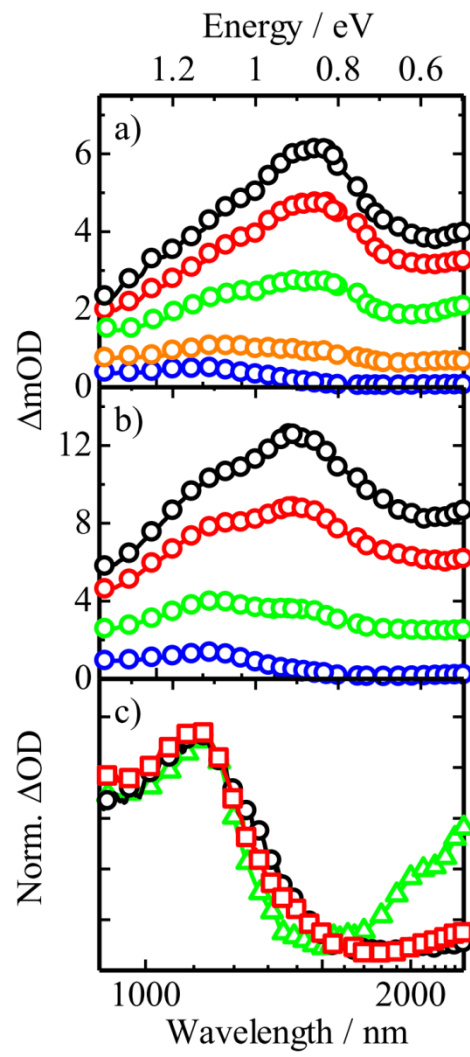


Figure 11

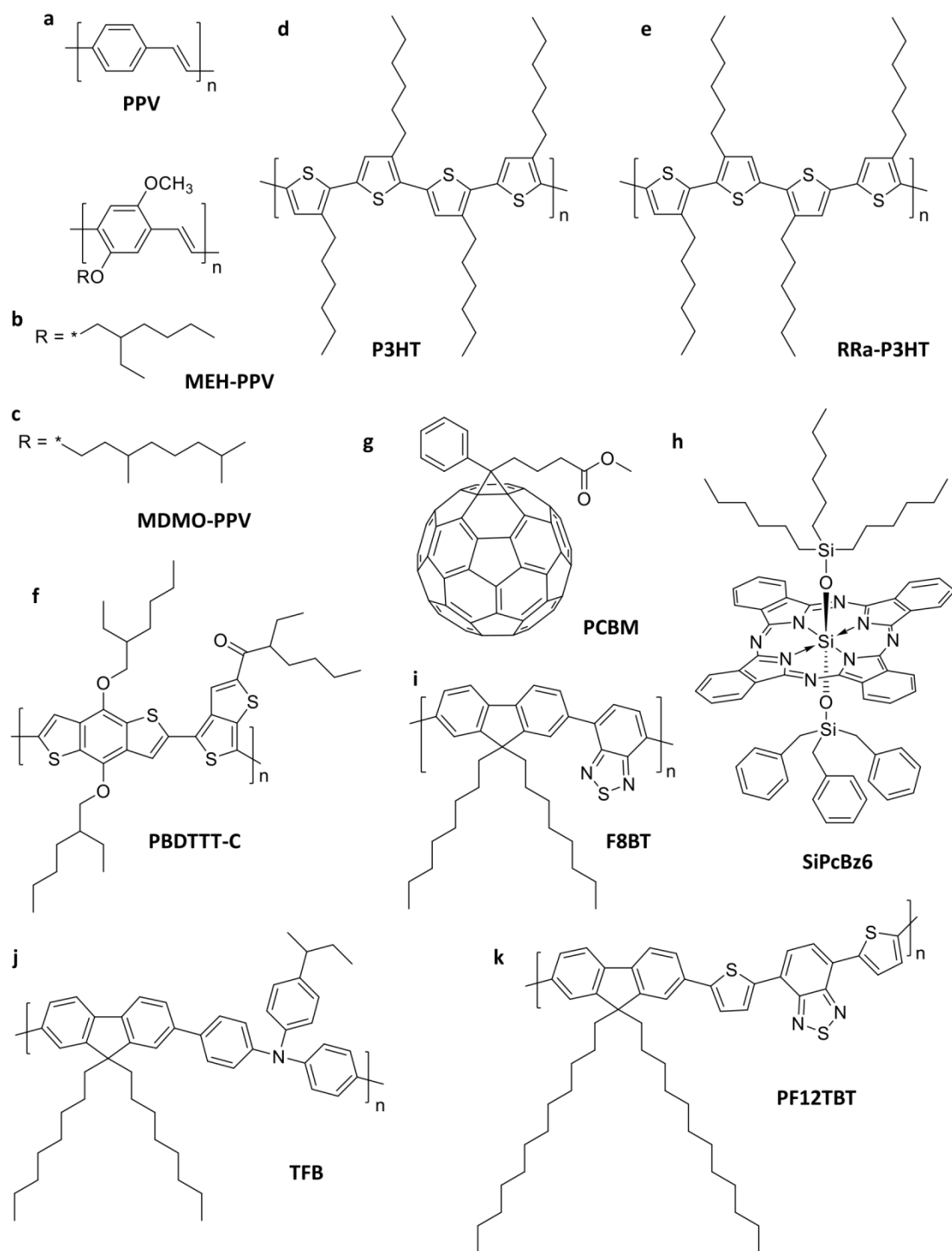


Figure S1-1

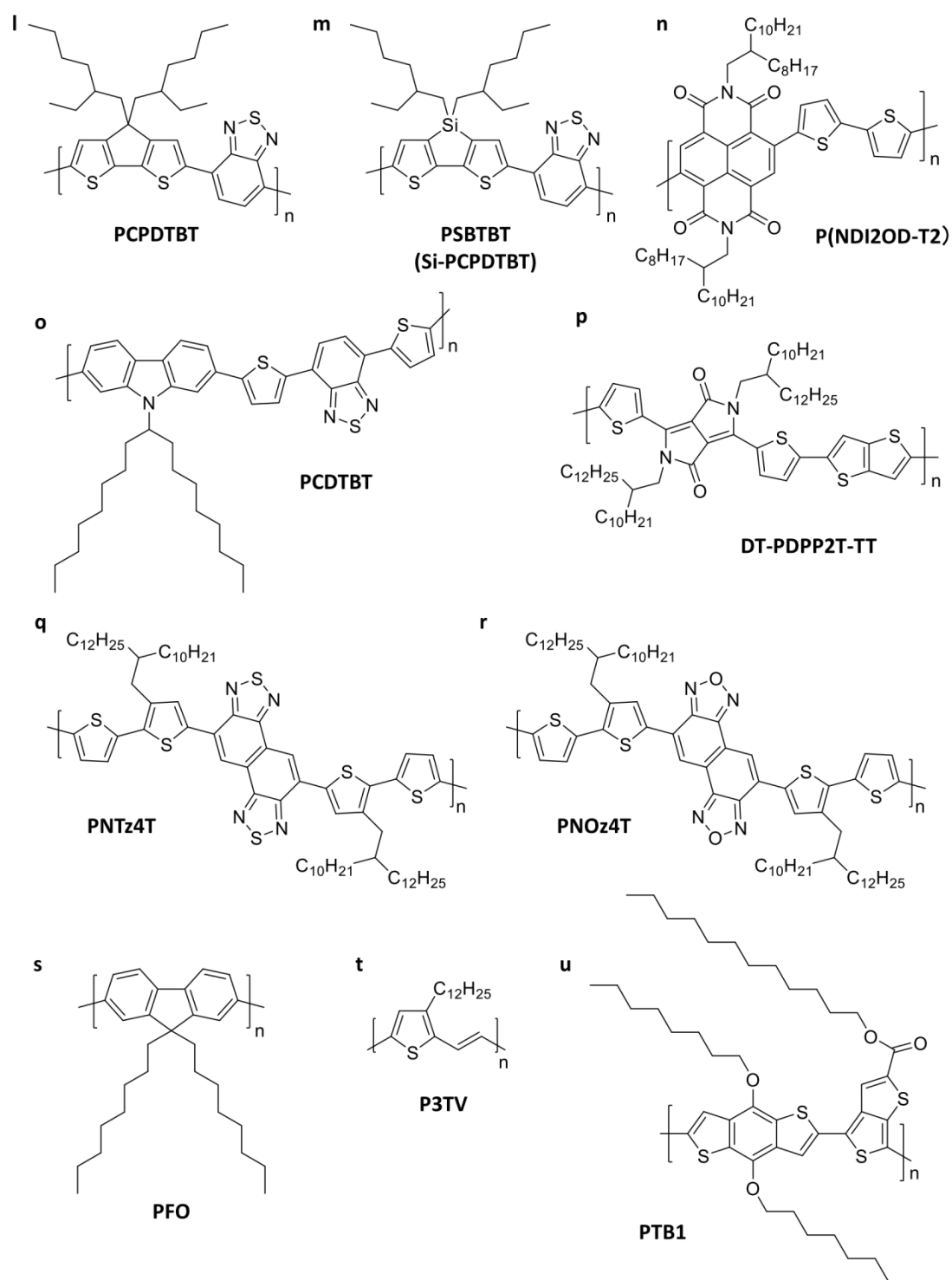


Figure S1-2