

解説

高分子太陽電池の光電変換素過程の解明と 今後の展望

大北英生*

高分子太陽電池の素子特性パラメータである短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) について、光電変換素過程の観点から、高効率化を実現するには何が必要なのかについて解説する。光電変換素過程を直接観測するには時間分解分光測定が有効

であるので、本稿ではその測定事例を主に取り上げて、最新の研究成果を紹介するとともに、さらなる高効率化を実現するために今後何が求められているのかについて述べる。

1. まえがき

高分子太陽電池は、発電層に共役系高分子や共役系低分子などの有機半導体を用いていることから、軽量かつフレキシブルといった物理的な特長とともに溶液プロセスである印刷工程によって生産が可能であるため次世代太陽電池として研究開発が世界中で進められている。1995年に共役系高分子を用いた高分子太陽電池の論文が Friend¹と Heeger²らによりそれぞれ発表されたが、エネルギー変換効率 (Power Conversion Efficiency: PCE) は 1%にも満たないものであった^{1,2)}。Friend³らは電子ドナー性の共役系高分子と電子アクセプター性の共役系高分子を、Heeger⁴らは電子ドナー性の共役系高分子と電子アクセプター性のフルーレン分子をそれぞれ用いた高分子太陽電池を報告している。いずれもドナー材料とアクセプター材料を混合したブレンド膜を発電層とすることにより効率を飛躍的に向上させることに成功している。このようなブレンド膜構造を Friend⁵らは interpenetrating network (IPN)、Heeger⁶らは bulk heterojunction (BHJ) とよび、その後は共役系高分子とフルーレンからなる高分子太陽電池が主に研究されたので bulk heterojunction の名称が広く用いられた。このドナー材料とアクセプター材料を混合することにより発電効率の向上を目指した試みは、1991年に平本ら⁷により低分子蒸着系の有機薄膜太陽電池にてその効果がすで

5
10
15
20
25

に実証されており³⁾、この構造は現在においても有機薄膜太陽電池の基本構造である。その後は、新規材料が開発されるにつれて PCE が着実に向上しており、有機材料の多様性によるところが大きい。代表的な例を挙げると、置換

共役系高分子 P3HT⁵⁾、ドナー性ユニットとアクセプター性ユニットの交互共重体である狭バンドギャップ共役系高分子 PTB7⁶⁾、非フルーレン系のアクセプター分子 ITIC⁷⁾などがある。BHJ 構造に続く素子構造におけるブレークスルーは、ドナー材料とアクセプター材料に加えて第三成分を導入した三元ブレンド素子である。これにより有機半導体の狭い吸収帯域という弱点を克服し、光捕集帯域を簡便かつ効果的に拡大することが可能となった。われわれは 2009年に P3HT/PCBM 二元素子にフタロシアニン近赤外色素 SiPc を導入した三元素子において短絡電流密度 (J_{sc}) が効果的に向上することを実証している⁸⁾。現在では、共役系高分子と非フルーレンアクセプターを用いた三元ブレンド素子において認証値 19.2%の効率が報告されるまでに至っており⁹⁾、効率 20%が目前に迫っている。

高分子太陽電池の効率向上は、これまで述べてきたように、新規材料の開発とともに BHJ 構造や三元ブレンド構造などの新規素子構造の創出によるところが大きい。一方で、光電変換機構の解明に関する研究が同時に精力的に進められたことも効率向上に大きく寄与しているといえる。光電変換機構の理解が深まることによって、より合理的な材料設計が可能となり、高効率な新規材料の開発をより効果的に行うことができたからである。本稿では、高分子太陽電池の J_{sc} 、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) について光電変換素過程の観点からの解析方法とこれらの各パラメータをさらに向上させるための戦略について解説する。

2. 高分子太陽電池の光電変換素過程

*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

分類番号

e-mail: ohkita@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

Future perspective of polymer solar cells based on recent in-depth understanding of photovoltaic conversion mechanism

Hideo OHKITA*

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

高分子太陽電池の発電層は、先に述べたように、ドナー材料とアクセプター材料のブレンド構造が一般的であるが、ここでは簡単のためドナー材料とアクセプター材料の二層膜構造を考える(図1a)。このような二層膜に太陽光が照射されると、ドナー材料あるいはアクセプター材料により光が吸収されて励起子が生成する。ここではドナー材料により光が吸収された場合について図示している。有機半導体に生成する励起子はおおむね分子サイズ程度に局在化したフレンケル励起子である。有機材料の比誘電率が5高々3程度しかないので励起子の電子と正孔はクーロン引力により強く束縛されており、室温のエネルギー $k_B T$ 程度では解離することができない。これに対して無機半導体に生成する励起子は結晶中に広がったワニエ励起子であり、比誘電率が高いことも一因となって、室温でも容易に電荷キャリアへ解離することができる。したがって、高分子太陽電池において電荷キャリアが生成するには励起子の電子と正孔を解離する駆動力が必要となる。この点が無機太陽電池における電荷生成機構との決定的な違いである。有機半導体に生成した励起子は電荷キャリアへと自発的に解離することはできないものの、励起子として膜内を拡散することはできる。しかし、励起子の寿命は1 ns程度なので10 nm程度しか拡散できない。したがって、図1aのような二層膜では界面に到達できない励起子が多く生成することになり効率の良い電荷生成を実現できない。そのため、上述したBHJ構造が効率の良い電荷生成には必須となるわけである。ドナー材料に生成した励起子がアクセプター材料とのヘテロ接合界面に到達すると、アクセプター材料に電子が移動することによりドナー材料に正孔が残る、電荷キャリアが生成する。これは、図1bに示すように、ドナー材料のLUMO準位がアクセプター材料のLUMO準位よりもエネルギー的に高い位置にあるため、このエネ

ルギー差を駆動力としてドナー励起子からアクセプター材料の電子とドナー材料の正孔に変換することができる。アクセプター材料に励起子が生成した場合は、ヘテロ接合界面におけるHOMO準位の差が駆動力となる。このようにヘテロ接合界面に生成した電子と正孔は電荷移動(Charge Transfer: CT)状態とみなすことができるので、CT励起子とも呼ばれる。CT励起子状態のクーロン束縛から解放されて電子と正孔の電荷キャリアへと解離すれば、電子キャリアはアクセプター材料を、正孔キャリアはドナー材料を輸送されることでそれぞれ負極と正極へと回収されて電流が発生する。したがって、上述した一連の素過程を整理すると次の五つの過程に分類できる。1) 光吸収による励起子生成、2) ヘテロ接合界面への励起子拡散、3) ヘテロ接合界面での電荷移動、4) CT励起子から電荷キャリアへの電荷解離、5) 電荷キャリアの電極への回収。したがって、効率よく光電流が発生するにはこれらの素過程がすべて高効率で進行しなければならない。

3. 各素子特性の解析

3.1 短絡電流密度

短絡電流密度(J_{sc})は、上述したように、光吸収効率(η_A)、励起子拡散効率(η_{ED})、電荷移動効率(η_{CT})、電荷解離効率(η_{CD})、電荷回収効率(η_{CC})の五つの素過程における効率の積に比例する。照射光の各波長におけるこれらの効率の積は、その波長における太陽電池素子の外部量子収率(External Quantum Efficiency: EQE)に等しい。したがって、これらの各効率を評価することができれば、 J_{sc} の阻害要因を明らかにすることができる。これら五つの光電変換素過程の時間スケールは、光吸収は電子遷移であり 10^{-15} 秒程度、ヘテロ接合界面への励起子拡散に要する時間はドメインサイズにもよるが $10^{-13} \sim 10^{-10}$ 秒程度、界面にてCT励起子が生成し電荷キャリアへの解離と対再結合が競合する時間は 10^{-9} 秒程度、電荷キャリアが電極へと回収されるまでの時間は $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 秒程度である。すなわち、光吸収から電荷が電極に回収されるまでの素過程をすべて観測するには $10^{-15} \sim 10^{-6}$ 秒の時間スケールで追跡する測定技術が求められる。

短パルスレーザーを用いた時間分解分光測定は最も適した測定手法であり、われわれも種々の高分子太陽電池の電荷生成過程をレーザー分光法により解析を行ってきた¹⁰⁻¹³⁾。ここでは、一例としてP3HT/PCBMブレンド膜の過渡吸収測定の結果を例に、電荷解離効率(η_{CD})を評価する方法について解説する¹⁴⁾。図2の破線はP3HTニート膜の過渡吸収スペクトルであり、P3HTの一重項励起子の吸収に帰属できる。一方、実線はブレンド膜の過渡吸収スペクトルであり、励起直後(0 ps)において既に一重項励起子が半減していることが分かる。同時に700 nmと1000 nm付近にP3HTポーラロンに帰属される新たな吸収帯が観測され、励起直後から電荷が生成していることが分かる。これらの

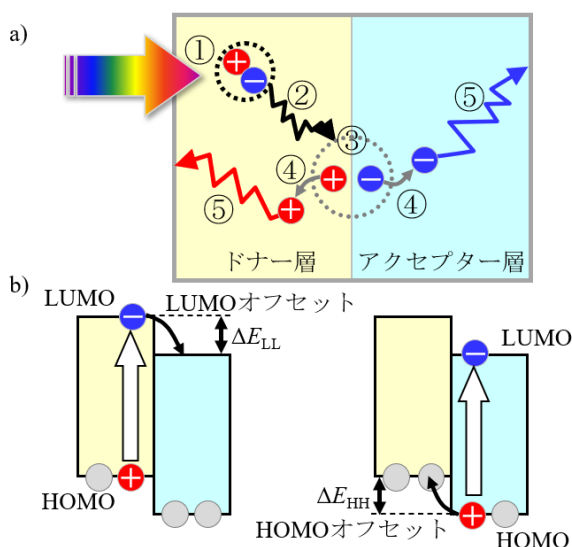


図1 a) 高分子太陽電池の光電変換素過程: ①光吸収, ②励起子拡散, ③電荷移動, ④電荷解離, ⑤電荷回収。b) ドナー(黄色)とアクセプター(水色)のHOMO, LUMO準位図の関係: 左はドナー励起後にLUMOオフセット ΔE_{LL} で電荷移動, 右はアクセプター励起後にHOMOオフセット ΔE_{HH} で電荷移動の様子を表す。

スペクトルを各成分に分割してそれぞれの時間発展を解析すると、一重項励起子は 10 ps 程度の時定数で減衰するとともに P3HT ポーラロンが同じ時定数で生成している¹⁷⁵で、一重項励起子から電荷生成していることが分かる。また、一重項励起子がほぼ消失している 100 ps 以降のスペクトルに着目すると、500–600 nm 付近に基底状態退色に帰属される負の信号が観測されている。これは、励起子や電荷キャリアの生成にともない基底状態が減少することにより観測されるものであり、この時間帯には励起子が存在しないので電荷キャリアに帰属される。興味深いことに、500 nm 付近の短波長域では基底状態退色が減少（回復）し、600 nm 付近の長波長域では基底状態退色が増加している。結晶性高分子である P3HT の基底状態吸収は短波長域が非晶相に長波長域が結晶相に帰属されるので、この結果は非晶相の P3HT ポーラロンが結晶相へ電荷移動していることを示している。P3HT/PCBM のような結晶性共役系高分子とフラーレンのような凝集性の高い分子を用いたブレンド膜では、P3HT の結晶相・PCBM の凝集相・P3HT と PCBM の混合相の三相からなると考えられている。混合相の P3HT は非晶状態で PCBM と混合しており、結晶相の P3HT に比べて有効共役長が短く HOMO 準位は深い。同様に、凝集相の PCBM は混合相で分散している PCBM に比べると LUMO 準位は浅い。したがって、P3HT/PCBM ブレンド膜のヘテロ接合界面では、HOMO 準位・LUMO 準位ともにカスケード状のエネルギー準位が形成されていると考えられる。上述の P3HT ポーラロンの非晶相から結晶相への電荷移動は、混合相から結晶相への電荷移動を観測していることを示している。

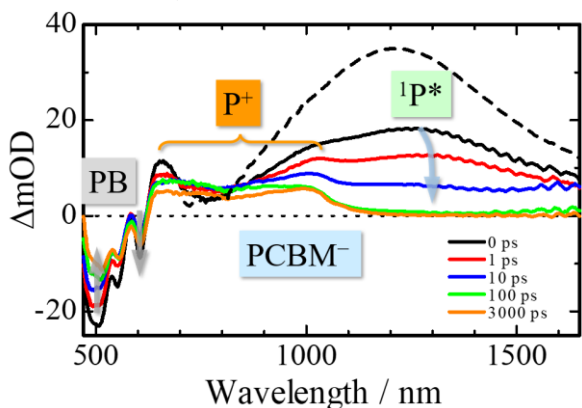


図 2 RR-P3HT/PCBM ブレンド膜の過渡吸収スペクトル: $1P^*$ は P3HT 一重項励起子, P^+ は P3HT ポーラロン, $PCBM^-$ は PCBM アニオンの吸収帯を, PB は基底状態退色を表す。破線は RR-P3HT ニート膜の過渡吸収スペクトル。

このような電荷キャリアのダイナミクスを、励起光強度をかえて測定すれば、生成した電荷の減衰機構を議論することができる。例えば、生成した電子と正孔の対が自由電荷キャリアに解離することなく対再結合する場合は 1 次反応であるので寿命は励起光強度（初期濃度）に依存しない。これに対して、生成した電子と正孔の対が自由電荷キャリアへと解離して他の電荷キャリアと二分子再結合する場合は 2 次反応であるので寿命は励起光強度（初期濃度）

に依存し、高強度励起（高初期濃度）になるほど寿命（半減期）は短くなる。P3HT/PCBM ブレンドを例に挙げると、非晶性であるレジオランダムな P3HT (RRa-P3HT) を用いた RRa-P3HT/PCBM では P3HT ポーラロンの減衰は励起光強度に依存せず対再結合が支配的であり、結晶性であるレジオレギュラーな P3HT (RR-P3HT) を用いた RR-P3HT/PCBM では P3HT ポーラロンの減衰は励起光強度に依存することから二分子再結合が支配的であることが分かる。また、太陽光のような低強度での励起条件では、初期の二分子再結合は無視できるのでに対して対再結合は強度によらず進行するので、弱励起条件での長寿命電荷の割合を解析することで電荷解離効率 (η_{CD}) を評価することができる。

その他の系についても同様の解析を行った結果について表 1 にまとめた。ここで、オフセットが十分ある系については電荷移動効率 (η_{CT}) を 1 と仮定できるので、励起子拡散効率 (η_{ED}) についてはニート膜とブレンド膜における発光強度から求めた消光率 $\Phi_q (= \eta_{ED}\eta_{CT})$ から評価している。表の上段ほど結晶性が高い共役系高分子を用いたブレンド膜であり、結晶性が高いものほど η_{ED} が低下する傾向が見られる。これは、共役系高分子の結晶性が高いものほどより大きな結晶ドメインを形成するため、ドメイン内に生成した励起子の一部が界面に到達できなくなるためであると考えられる。一方、 η_{CD} は結晶性が高いものほど逆に向上する傾向が見られる。結晶性が低い共役系高分子では、ジヨードオクタン (DIO) などの添加剤を加えた溶液から製膜することにより PCBM の凝集性を高めると η_{CD} が向上している。以上のことから、高分子の結晶性ならびに PCBM の凝集性の高さが高効率の電荷解離を実現する重要な要因であることがうかがえる。表 1 では、高結晶共役系高分子である PNOz4T/PC₇₁BM ブレンド膜において電荷解離効率がほぼ 1 であることが特筆に値する¹⁵⁾。この系では LUMO オフセット ΔE_{LL} が 0.1 eV 以下ときわめて小さいにもかかわらず高い電荷解離効率を実現している。前項で述べたように、有機薄膜太陽電池では励起子から電荷キャリアへと電荷解離するためには、クーロン束縛を打ち破るための駆動力として、ヘテロ接合界面でのエネルギーオフセットが 0.3 eV 程度は必要であると考えられてきた。

表 1 種々の高分子太陽電池における光電変換素過程の効率

Polymers	Morphology	η_{ED}	η_{CD}	$\Delta E_{LL} / \text{eV}$	Refs
PNOz4T	Highly crystalline	~0.6	~1	~0.1	15
RR-P3HT annealed	Highly crystalline	~0.9	>0.9	~1.1	14,16,17
RR-P3HT as cast	Crystalline	~0.95	~0.8	~1.1	14,18
PNTz4T	Crystalline	>0.95	~0.75	~0.3	15,19
PSBTBT	Slightly crystalline	~1	~0.75	~0.4	20,21,22
PCPDTBT (w DIO)	Slightly ordered	~1	~0.7	~0.3	23
PCPDTBT (w/o DIO)	Negligibly ordered	~1	~0.5	~0.3	23
N-P7	Amorphous	~1	~0.65	~0.4	24
RRa-P3HT	Amorphous	~1	~0.3	~1.2	14

したがって、この結果は高効率な電荷生成を実現するのに
従来考えられてきたほどのエネルギーオフセットが必要
ではないことを示すものであり、より高効率な高分子太陽
電池が実現可能であることを示唆している。高効率な電荷
215 解離を説明する機構には、高い局所移動度²⁵⁾、非緩和励
子からの電荷生成^{26,27)}、緩和励起子からの電荷生成²⁸⁾、
電荷の非局在化^{14,29,30)}、エントロピー効果^{31,32)}、カスケ
ード構造^{14,33,34)}などがこれまでに提案されている。エントロ
ピー効果については温度依存性を示すと予想されるが、実
220 際の系では温度依存性を示さないことから、エントロピー
効果に加えてエネルギーの不均一性を導入したモデル³⁵⁾
や非平衡状態を考慮したモデル³⁶⁾などが提唱されている。
また、カスケード構造については、非フラーレンアクセプ
ターでは四重極の効果によりヘテロ接合界面にエネルギー
225 勾配が形成される可能性が指摘されている³⁷⁾。さら
る高効率化を実現するためには、高効率電荷解離の機構を
より深く理解することが求められている。

3.2 開放電圧

開放電圧 (V_{oc}) は太陽電池素子内に生成した電子と正
230 孔のフェルミエネルギー差に相当する電位差である。無機
半導体の場合、電子は伝導帯に正孔は価電子帯に存在する
ので、伝導帯と価電子帯のエネルギー差であるバンドギャ
ップエネルギー E_g が上限であり、実際にはそこから再結合
損失分だけ低下したエネルギーに相当する電位が取り出
235 せる。一方、高分子太陽電池に生成した電荷キャリアは、
ドナー材料の HOMO 準位に正孔が、アクセプター材料の
LUMO 準位に電子が存在することから、ドナー材料の
HOMO 準位とアクセプター材料の LUMO 準位のエネル
ギー差に相当する電位が開放電圧の上限値となる。すなわち、
240 LUMO オフセット ΔE_{LL} と HOMO オフセット ΔE_{HH} だけ、
すでにエネルギーを余分に損失していることになる。高分子
太陽電池を構成する材料のうち低エネルギー吸収帯の
バンドギャップエネルギー E_g を基準に考えると、 E_g 以下
にも CT 状態に起因する吸収帯が存在する点が無機半導体
245 太陽電池とは異なる。この違いを理解するため Shockley-
Queisser (SQ) の修正モデル³⁸⁻⁴²⁾を用いて、有機薄膜太陽電
池に特有の損失機構について検討する。

再結合損失には、輻射再結合損失と無輻射再結合損失が
あり、前者は光吸収の逆過程であるので太陽電池では避け
250 ることのできない損失過程である。ここではまず輻射再
合損失について考える。SQ モデルでは、光エネルギー E に
対する光活性層の吸収率 $\alpha(E)$ は E_g 以下では 0 であり E_g
以上では 1 と仮定した矩形スペクトルが用いられる。これに
対して、CT 状態のエネルギー E_{CT} 以下では 0、 E_{CT} から E_g
255 の間は CT 状態の吸収率 α_{CT} 、 E_g 以上では 1 であると仮
した階段状のスペクトルを用いた修正 SQ モデルを考える
(図 3a)。この場合、バンドギャップエネルギーからの輻
射再結合損失は次式で与えられる。詳細については既報を
参照されたい⁴²⁾。

$$qV_{oc} = E_g - \Delta qV_{r1} - \Delta qV_{r2} - \Delta qV_{sc} \quad (1) \quad 290$$

ここで、 q は電気素量、 ΔqV_{r1} は E_g 以上の吸収帯に起因す
る輻射再結合損失、 ΔqV_{r2} は E_{CT} から E_g の間の吸収帯に起
因する輻射再結合損失、 ΔqV_{sc} は吸収スペクトルが矩形か
らずれることによる電流損失に起因する電圧損失をそれ
ぞれ表している。SQ モデルでは $\Delta qV_{r2} = \Delta qV_{sc} = 0$ であり
損失項は ΔqV_{r1} のみである。これに対して、修正 SQ モデ
ルでは ΔqV_{r2} と ΔqV_{sc} が新たな損失項として加わっている
ことが分かる。例として、 $E_g = 1.5$ eV、 $\alpha_{CT} = 10^{-4}$ の条件
で、 E_{CT} に対するこれらの損失項の変化を示した結果を図
3b に示す。このうち ΔqV_{sc} は 0.01 eV 以下と他の項に比
べて十分に小さくほぼ無視できる。 ΔqV_{r1} は E_g により決まる
値であるので E_{CT} によらず一定値をとる。これに対して
 ΔqV_{r2} は E_g の 1.5 eV に対して E_{CT} が低下するほど増加して
いる。これは、 E_g 以下に CT 吸収帯が明瞭に観測されるほ
ど、有機薄膜太陽電池に特有な付加的な輻射損失成分が増
加することを表している。

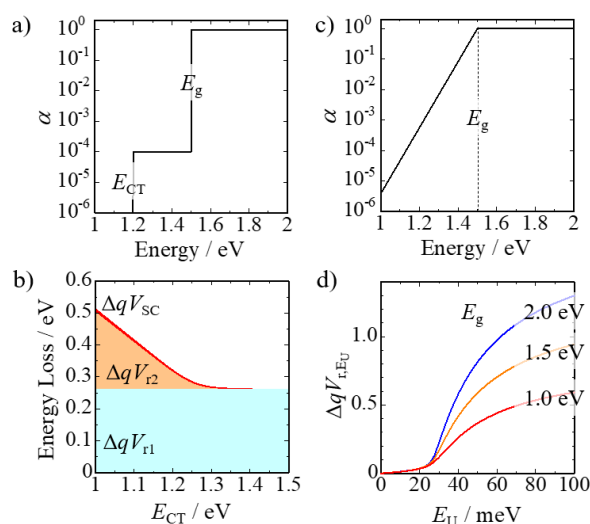


図 3 a) 励起子吸収帯と CT 吸収帯の二つの矩形スペクトル ($E_g = 1.5$ eV, $E_{CT} = 1.2$ eV, $\alpha_{CT} = 10^{-4}$). b) 二段矩形吸収スペクトルについて E_{CT} を変えたときの各エネルギー損失: ΔqV_{r1} は E_g 以上の励起子吸収帯に対する損失成分 (水色), ΔqV_{r2} は E_{CT} から E_g の間の CT 吸収帯に対する損失成分 (橙色), ΔqV_{sc} は矩形スペクトルからのずれによる電流損失に起因する損失成分 (赤色). c) 矩形の励起子吸収帯とアーバック吸収端 ($E_U = 40$ meV) のスペクトル. d) 矩形+指数関数吸収スペクトルに対する輻射損失成分 $\Delta qV_{r,EU}$ の E_U 依存性. Adapted from Ref. 42 with permission from the Royal Society of Chemistry.

次に、 E_g 以下の領域に矩形状の CT 吸収帯ではなく指数関数形のアーバック吸収端が存在するとした修正 SQ モデルを考える (図 3c)。このモデルに基づくと、アーバック吸収端に起因する輻射損失 $\Delta qV_{r,EU}$ は、アーバックエネルギー E_U が $k_B T$ の 25 meV 程度までは 0.05 eV 以下の小さな値であるが、それ以上では急激に増加することが分かる (図 3d)。結晶シリコン (c-Si) や GaAs などの無機半導体の E_U は 10 meV 前後と小さな値であるのに対して、有機半導体は 30–60 meV 程度と $k_B T$ よりも大きな値をとる⁴³⁾。このため有機薄膜太陽電池では、CT 吸収帯がほとんど見られない系でも E_g 以下の吸収端の影響による輻射損失が無視できないケースが多くみられる。一方で、高結晶性共役系高分子や縮環系 π 共役分子である非フラーレンアクセプターを用いた高分子太陽電池では 20 meV 台の小さな

E_U の値を示し、輻射損失はかなり抑制されつつある。

これまで述べてきた輻射再結合損失に加えて、実際の素子では無輻射再結合損失が存在する。高分子太陽電池では CT 状態が輻射再結合中心となるが、CT 状態の輻射遷移強度は励起子吸収帯に比べて極めて小さいため、無輻射再結合損失が主要な損失成分となる。無輻射損失エネルギー ΔqV_{nr} は、素子の電界発光量子収率 EQE_{EL} を測定することにより式 2 を用いて評価することができる。

$$\Delta qV_{nr} = -k_B T \ln(EQE_{EL}) \quad (2)$$

従来の共役系高分子/フラーレン誘導体ブレンドでは、 EQE_{EL} の値は 10^{-8} オーダーときわめて低く、 ΔqV_{nr} は 0.4 eV を超える値が報告されている。これに対して、高結晶性共役系高分子や縮環系 π 共役分子である非フラーレンアクセプターを用いた高分子太陽電池では EQE_{EL} の値は 10^{-4} オーダーであり、 ΔqV_{nr} は 0.2–0.3 eV 程度のものが見られる⁴⁴⁾。特に、非フラーレンアクセプターを低エネルギー吸収材料として用いた高分子太陽電池では、 ΔqV_{nr} が 0.2 eV 以下の値を示すものも報告されるようになってきた^{34,5}。これらの系では ΔE_{HH} が小さく発光性の非フラーレンアクセプターの励起子準位と CT 準位が近接していることが特徴であり、CT 準位からの輻射遷移強度が、非フラーレンアクセプター励起子の輻射遷移強度を借りることにより、増強されるためであると説明されている⁴⁶⁾。以上のことから、さらなる V_{OC} の向上には、CT 吸収帯が観測されないようにオフセットができるだけ小さい材料や、 E_U をできるだけ低下させるために秩序性の高い材料や、 EQE_{EL} 値の高い発光効率の高い材料の開発が進められている。

3.3 曲線因子

曲線因子 (FF) は、 J_{SC} や V_{OC} に比べると直感的にとえにくい素子パラメータであるが、電荷再結合に競合する電荷回収をいかに効率よく実現しているかを示す指標である。実際、電荷再結合速度と電荷回収速度の比に対応する式 3 で記述される θ が FF とよい相関を示す指標となることが報告されている⁴⁷⁾。つまり、 θ が小さいほど再結合に比べて回収が速く電荷回収損失がないことを意味する。

$$\theta = \gamma GL^4 / \mu_n \mu_p V_{int}^2 \quad (3)$$

ここで、 γ は二分子再結合速度、 G は体積あたりの電荷生成速度、 L は活性層の膜厚、 μ_n および μ_p は電子および正孔の移動度、 V_{int} は素子内部の電圧である。 θ をさらに改めた指標として式 4 で表される α が提案され、 $\alpha < 1$ に対しては Shockley ダイオードモデルと同様の FF 依存性を示すことが報告されている⁴⁸⁾。

$$\alpha^2 = (qV_{int} / 2k_B T)^2 \theta \quad (4)$$

有機薄膜太陽電池では多くの場合 $\alpha > 1$ であり、電荷輸送律速であると指摘されている。

上述したように多くの系では電荷輸送律速により FF が制限されているので、光照射条件下での再結合速度パラメータを評価し、それらを用いて $J-V$ 曲線を再現することができる⁴⁹⁾。

$$J = J_{gen} + J_{loss}(V) = J_{gen} - qLn(V)/\tau(V) \quad (5)$$

具体的には、過渡光電圧・光電流測定や電荷回収測定により電荷キャリアの密度 $n(V)$ と寿命 $\tau(V)$ を評価することで

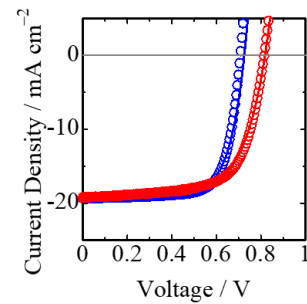


図4 擬似太陽光源照射下における $J-V$ 曲線の実測値 (丸プロット) と再結合速度パラメータを用いた再現値 (実線): PNTz4T/PC₇₀BM (青), PNTz4TF2/PC₇₀BM (赤). Adapted from Ref. 19 with permission from the American Chemical Society.

再結合電流 $J_{loss}(V)$ が得られる。また、電荷生成電流 J_{gen} にバイアス依存性が見られない場合には $J_{gen} \approx J_{SC}$ と近似できる。図 4 に上述の解析により得られた再結合速度パラメータを用いて $J-V$ 曲線を再現した例を示す¹⁹⁾。フッ素導入の有無を除くと主鎖骨格が同じ結晶性共役系高分子である PNTz4F および PNTz4TF2 と PC₇₁BM とのブレンド素子では、ほぼ同程度の J_{SC} を示すものの V_{OC} と FF に違いが見られる。図に示すように、いずれの素子についても再結合速度パラメータを用いて $J-V$ 曲線を再現できていることから、FF は電荷キャリアの再結合に支配された電荷輸送律速であるといえる。実際、この系での指標 α は 1 以上であり電荷輸送律速に対応する。上述の解析により $J-V$ 曲線を再現できない場合は、他の要因が関与していることが考えられる。例えば、一定の J_{gen} を仮定すると $J-V$ 曲線を再現できない場合には、電荷生成電流 $J_{gen}(V)$ にバイアス依存性があることが考えられる⁵⁰⁾。また、孤立ドメインが存在する場合、電荷回収測定では電荷密度を過小評価する恐れがあり、 $J-V$ 曲線を再現することができない。逆に実測値と再現値のずれから孤立電荷キャリア濃度を見積もることもできる。

最近では、高分子太陽電池においても 0.8 を超える FF が報告されるようになってきた⁵¹⁾。この素子では 10^{-4} 台の θ が報告されていることから α に換算すると $\alpha < 1$ に相当しており、Shockley ダイオードモデルに対応していることがうかがえる。実際、Shockley ダイオードに基づく等価回路モデルによる FF の経験式ともよい一致を示している。このような報告は、高分子太陽電池においても電荷回収損失のない素子を実現できることを示している。さらなる研究により、高 FF を実現するための明確な材料設計ならびに素子設計指針が確立されることが望まれる。

4. むすび

高分子太陽電池における光電変換素過程の観点から J_{SC} , V_{OC} , FF の各素子特性パラメータをどのように理解できるのかについて概説した。光電変換素過程は光吸収のフェムト秒から電荷回収のマイクロ秒にわたる 10^9 もの広い時間帯域で進行する高速現象である。これらの素過程を実時間で直接追跡するには、短パルスレーザを用いた時間分解分

光測定が極めて有効な観測手法であるので、いくつかの測定事例をもとに、各素子特性パラメータの解析方法を解説した。 J_{sc} は、光吸収、励起子拡散、電荷移動、電荷解離、電荷回収の各素過程の積として得られるものであるので、これらの素過程の各効率を評価することにより、どの過程に問題があるのかを明らかにすることができる。高分子太陽電池では特に電荷解離過程が重要であるが、これまでの研究により構成材料の結晶性や凝集性が高い電荷解離を実現するうえで重要な要因であることが示唆されている。興味深いのは、電荷解離に必要なエネルギーオフセットが従来想定されていたほど大きくない可能性が出てきたことである。高い電荷解離を実現するためのオフセットによるトレードオフとして V_{oc} の低下は避けられないと考えられていたので、この発見は V_{oc} の損失抑制をもたらした。具体的には、この制約が大幅に緩和されたことにより、オフセットが小さい系では、CT 吸収帯による余分な電圧損失が抑制されるとともに励起子帯の輻射遷移強度を借りることで無輻射損失を相対的に抑制し、低電圧損失が実現されるようになってきた。したがって、低オフセット系においても高効率な電荷解離を可能とする機構の解明がさらなる高効率化を実現するには特に重要な課題であるといえる。FF に関しては、電荷輸送律速の素子では再結合速度パラメータをもとに FF の違いを議論することができる。多くの素子では電荷輸送律速であったが、最近では電荷回収損失のない Shockley ダイオードモデルで説明可能な素子が報告されつつある。現状では、高い FF を実現するためには試行錯誤によるところが大きい。材料開発・素子作製に関する設計指針が体系的に整理されることが必要である。本稿が掲載されるころにはすでに効率 20% が実現されていることを期待してむすびにかえる。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は、京大院工の大北研究室および広大院先進理工の尾坂研究室の共同研究者との成果あり、科研費（21H04692）および JST 未来社会創造事業（JPMJMI20E2）の支援を受けて行ったものである。尾坂教授には本草稿に関して貴重なご助言をいただいた。この場を借りて厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, and A.B. Holmes: *Nature*, **376**, 498 (1995).
- 2) G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, and A.J. Heeger: *Science*, **270**, 1789 (1995).
- 3) M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama: *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1062 (1991).
- 4) J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. LePeq, and F. Wudl: *J. Org. Chem.*, **60**, 532 (1995).
- 5) F. Padinger, R.S. Rittberger, and N.S. Sariciffci: *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 85 (2003).
- 6) Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu: *Adv. Mater.*, **22**, E135 (2010).
- 7) Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, and X. Zhan: *Adv. Mater.*, **27**, 1170 (2015).
- 8) S. Honda, T. Nogami, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 804 (2009).
- 9) L. Zhu, M. Zhang, J. Xu, C. Li, J. Yan, G. Zhou, W. Zhong, T. Hao, J. Song, X. Xue, Z. Zhou, R. Zeng, H. Zhu, C.-C. Chen, R.C.I. MacKenzie, Y. Zou, J. Nelson, Y. Zhang, Y. Sun, and F. Liu: *Nat. Mater.*, **21**, 656 (2022).
- 10) H. Ohkita and S. Ito: *Polymer*, **52**, 4397 (2011).
- 11) H. Ohkita and S. Ito: *Organic Solar Cells*, W. H. Choy ed., (Springer-Verlag, 2013).
- 12) H. Ohkita, Y. Tamai, H. Bente, and S. Ito: *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **22**, 100 (2016).

- 13) H. Ohkita: *Organic Solar Cells*, M. Hiramoto and S. Izawa eds., (Springer, 2020).
- 14) J. Guo, H. Ohkita, H. Bente, and S. Ito: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6154 (2010).
- 15) K. Kawashima, Y. Tamai, H. Ohkita, I. Osaka, and K. Takimiya: *Nat. Commun.*, **6**, 10085 (2015).
- 16) D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, and T.P. Russell: *Nano Lett.*, **11**, 561 (2011).
- 17) A. Salleo, R.J. Kline, D.M. DeLongchamp, M.L. Chabiny: *Adv. Mater.*, **22**, 3812 (2010).
- 18) D.E. Motaung, G.F. Malgas, and C.J. Arendse: *J. Mater. Sci.*, **45**, 3276 (2010).
- 19) K. Kawashima, T. Fukuhara, Y. Suda, Y. Suzuki, T. Koganezawa, H. Yoshida, H. Ohkita, I. Osaka, and K. Takimiya: *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10265 (2016).
- 20) Y. Tamai, K. Tsuda, H. Ohkita, H. Bente, and S. Ito: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20338 (2014).
- 21) H.-Y. Chen, J. Hou, A.E. Hayden, H. Yang, K.N. Houk, and Y. Yang: *Adv. Mater.*, **22**, 371 (2010).
- 22) A.A. Guilbert, J.M. Frost, T. Agostinelli, E. Pires, S. Lilliu, J.E. Macdonald, and J. Nelson: *Chem. Mater.*, **26**, 1226 (2014).
- 23) S. Yamamoto, H. Ohkita, H. Bente, and S. Ito: *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14804 (2012).
- 24) S. Yamamoto, H. Ohkita, H. Bente, S. Ito, S. Yamamoto, D. Kitazawa, and J. Tsukamoto: *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10277 (2013).
- 25) D. Veldman, Ö. Ipek, S.C.J. Meskers, J. Sweelssen, M.M. Koetse, S.C. Veenstra, J.M. Kroon, S.S. van Bavel, J. Loos, and R.A.J. Janssen: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 7721 (2008).
- 26) G. Grancini, M. Maiuri, D. Fazzi, A. Petrozza, H.-J. Egelhaaf, D. Brida, G. Cerullo, and G. Lanzani: *Nat. Mater.*, **12**, 29 (2013).
- 27) S. Gélinas, A. Rao, A. Kumar, S.L. Smith, A.W. Chin, J. Clark, T.S. van der Poll, G.C. Bazan, and R.H. Friend: *Science*, **343**, 512 (2013).
- 28) K. Vandewal, S. Albrecht, E.T. Hoke, Kenneth R. Graham, J. Widmer, J.D. Douglas, M. Schubert, W.R. Mateker, J.T. Bloking, G.F. Burkhard, A. Sellinger, J.M.J. Fréchet, A. Amassian, M.K. Riede, M.D. McGehee, D. Neher, and A. Salleo: *Nat. Mater.*, **13**, 63 (2014).
- 29) C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov: *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 036402 (2009).
- 30) B. Bernardo, D. Cheyns, B. Verreert, R.D. Schaller, B.P. Rand, and N.C. Giebink: *Nat. Commun.*, **5**, 3245 (2014).
- 31) H. Ohkita, S. Cook, Y. Astuti, W. Duffy, S. Tierney, W. Zhang, M. Heeney, I. McCulloch, J. Nelson, D.D.C. Bradley, and J.R. Durrant: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3030 (2008).
- 32) B.A. Gregg: *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 3013 (2011).
- 33) C. Groves: *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1546 (2013).
- 34) T.M. Burke and M.D. McGehee: *Adv. Mater.*, **26**, 1923 (2014).
- 35) S.N. Hood and I. Kassal: *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 4495 (2016).
- 36) W. Kaiser, V. Janković, N. Vukmirović, and A. Gagliardi: *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 6389 (2021).
- 37) A. Markina, K.-H. Lin, W. Liu, C. Poelking, Y. Firdaus, D.R. Villalva, J.I. Khan, S.H.K. Paleti, G.T. Harrison, J. Gorenflot, W. Zhang, S.D. Wolf, I. McCulloch, T.D. Anthopoulos, D. Baran, F. Laquai, and D. Andrienko: *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2102363 (2021).
- 38) N.C. Giebink, G.P. Wiederrecht, M.R. Wasielewski, and S. R. Forrest: *Phys. Rev. B*, **83**, 195326 (2011).
- 39) M. Gruber, J. Wagner, K. Klein, U. Hormann, A. Opitz, M. Stutzmann, and W. Brütting: *Adv. Energy Mater.*, **2**, 1100 (2012).
- 40) L.J.A. Koster, S.E. Shaheen, and J.C. Hummelen: *Adv. Energy Mater.*, **2**, 1246 (2012).
- 41) R.A.J. Janssen and J. Nelson: *Adv. Mater.*, **25**, 1847 (2013).
- 42) M. Saito, H. Ohkita, and I. Osaka: *J. Mater. Chem. A*, **8**, 20213 (2020).
- 43) J. Jean, T.S. Mahony, D. Bozyugit, M. Sponseller, J. Holovsky, M.G. Bawendi, and V. Bulović: *ACS Energy Lett.*, **2**, 2616 (2017).
- 44) D. Qian, Z. Zheng, H. Yao, W. Tress, T.R. Hopper, S. Chen, S. Li, J. Liu, S. Chen, J. Zhang, X.-K. Liu, B. Gao, L. Ouyang, Y. Jin, G. Pozina, I.A. Buyanova, W.M. Chen, O. Inganäs, V. Coropceanu, J.-L. Bredas, H. Yan, J. Hou, F. Zhang, A.A. Bakulin, and F. Gao: *Nat. Mater.*, **17**, 703 (2018).
- 45) S. Liu, J. Yuan, W. Deng, M. Luo, Y. Xie, Q. Liang, Y. Zou, Z. He, H. Wu, and Y. Cao: *Nat. Photon.*, **14**, 300 (2020).
- 46) F.D. Eisner, M. Azzouzi, Z. Fei, X. Hou, T.D. Anthopoulos, T.J.S. Dennis, M. Heeney, and J. Nelson: *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 6362 (2019).
- 47) D. Bartsaghi, I. del C. Pérez, J. Kniepert, S. Roland, M. Turbiez, D. Neher, and L.J.A. Koster: *Nat. Commun.*, **6**, 7083 (2015).
- 48) D. Neher, J. Kniepert, A. Elimelech, and L.J.A. Koster: *Sci. Rep.*, **6**, 24861 (2016).
- 49) A. Maurano, C.G. Shuttle, R. Hamilton, A.M. Ballantyne, J. Nelson, W. Zhang, M. Heeney, and J.R. Durrant: *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5947 (2011).
- 50) G.F.A. Dibb, F.C. Jamieson, A. Maurano, J. Nelson, and J.R. Durrant: *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 803 (2013).
- 51) Y. Zeng, D. Li, Z. Xiao, H. Wu, Z. Chen, T. Hao, S. Xiong, Z. Ma, H. Zhu, L. Ding, and Q. Bao: *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2101338 (2021).

Profile



大北英生(おおきた ひでお)

1997 年京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。同 97 年京都大学大学院工学研究科助教。06 年同助教授を経て、16 年より同教授。専門は高分子光物理・光化学、高分子光電子物性、高分子太陽電池。