

高分子太陽電池における励起子・キャリアダイナミクス

Exciton and charge carrier dynamics in polymer solar cells

京都大学大学院工学研究科 大北英生・玉井康成
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Hideo OHKITA, Yasunari TAMAI

Polymer solar cells based on a donor conjugated polymer and an acceptor fullerene derivative have recently attracted much attention as a next generation solar cell. The photovoltaic conversion processes include photon absorption, exciton diffusion to a donor/acceptor interface, charge transfer at the interface, charge dissociation into free charge carriers, and charge collection to each electrode, which are ranging from 10^{-15} to 10^{-6} s on a time scale. Thus, time-resolved spectroscopic techniques such as transient absorption measurements are one of the most powerful tools for observing these photovoltaic conversion processes directly. In this review, we overview recent progress in spectroscopic studies on photovoltaic conversion mechanism in polymer solar cells. First, we describe exciton diffusion dynamics in crystalline polymer domains studied by analyzing singlet-singlet exciton annihilation. Next, we discuss how polymer crystallinity impacts on charge generation dynamics in polymer solar cells. Finally, we describe bimolecular charge recombination dynamics in polymer solar cells studied by transient absorption and transient optoelectronic measurement techniques.

1. はじめに

共役高分子を発電層に用いた高分子太陽電池は、軽量かつフレキシブルといった物理的な特長に加えて、印刷技術による大量生産が可能であるため製造コストを大幅に低減できる次世代太陽電池として注目を集めている。近年の新規有機半導体材料の活発な研究開発によりエネルギー変換効率は10%を超えるようになり¹⁻⁵⁾、効率面ではアモルファスシリコン太陽電池に匹敵し、実用化の域に達しつつある。さらに、ごく最近では13%を超える報告⁶⁾も見られ、着実な進展が続いている。一方で、発電機構に関する研究も精力的に進められ、各発電素過程の機構が明らかになりつつある。本稿では、高分子太陽電池の素過程を、短パルスレーザ等を用いた時間分解分光測定により明らかにした研究を中心に、高分子太陽電池の発電機構について解説する。

2. 高分子太陽電池の光電変換過程

代表的な高分子太陽電池では、図1に示すように、共役高分子がドナー材料として正孔を輸送し、フラーレン誘導体がアクセプター材料として電子を輸送する。ここでは簡単化のため単純なドナー・アクセプターの二層から構成される様子を模式図として示しているが、実際には両者が数nmから数十nmのスケールで混ざり合ったナノ相分離構造を形成したブレンド膜である。後述するように、この相分離構造が太陽電池特性を決定づける重要な要素である。

高分子太陽電池に光が捕集され電流が発生するまでには、主に五つの素過程からなると考えられている。まず、光吸収により励起子が生成し、励起子が各ドメイン内を拡散することで、一部はドナー・アクセプター界面に到達する。この励起子拡散長は、多くの有機半導体材料では高々10 nm程度であると報告されている。したがって、励起子が拡散によりドナー・アクセプター界面へ到達するには、

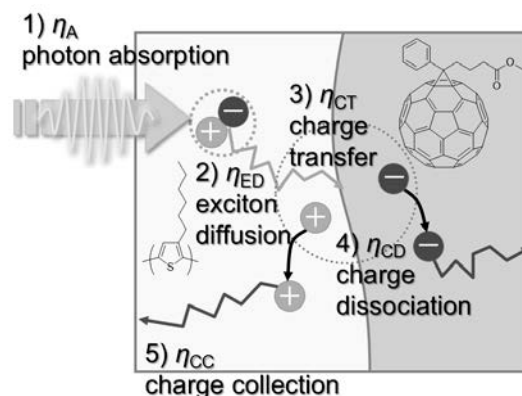


Fig. 1 Photovoltaic conversion efficiencies in polymer solar cells: 1) photon absorption (exciton generation), 2) exciton diffusion to a donor/acceptor interface, 3) charge transfer at the interface, 4) charge dissociation into free charge carriers, 5) charge collection to each electrode. Adapted with permission from Ref. 8. Copyright 2010 IEEE.

相分離構造は励起子拡散長程度でなければならない。相分離構造が大きすぎると、励起子は界面に到達することなく基底状態へ失活することになる。界面に到達した励起子は、正孔がドナー相へ、電子がアクセプター相へ電荷移動することで、界面電荷移動 (CT) 状態を形成する。その後、自由電荷キャリアへと解離し、各ドメイン内を電荷輸送されることで、最終的に正孔は正極に、電子は負極に回収される。相分離構造が小さすぎると、孤立したドメインが支配的となり、電荷を輸送する経路が形成されなくなる。したがって、先ほど述べたように、相分離構造は数nmから数十nmのスケールであることが求められる。これら一連の過程を経ることで光電流が発生する。したがって、入射光に対する光電流発生効率を示すIPCE (Incident Photon to Current Conversion Efficiency) あるいはEQE (External

Quantum Efficiency) は、これら各素過程の量子収率の積で与えられる。また、各素過程を時間スケールで見ると、光吸収は電子遷移であるので 10^{-15} 秒で瞬時に起こり、電極への電荷回収は有機半導体の移動度と膜厚にもよるがおおむね 10^{-6} 秒程度の時間を要する。すなわち、発電素過程を観測するには、fsから μ sの9桁もの広い時間帯域にわたる高速現象を捉える必要がある⁷⁻¹²⁾。短パルスレーザを用いた過渡分光測定法は、これら一連の素過程を実時間で直接観測できる有力な測定手段であり、機構解明に不可欠であるので、最も広く用いられている。本稿でも過渡分光を用いた研究事例を中心に紹介する。

3. 励起子ダイナミクス

高分子太陽電池では、上述したように、光吸収により電荷キャリアが直接生成するのではなく、一重項励起子が生成する点が無機太陽電池の発電機構との大きな違いである。それゆえ、一重項励起子の拡散長とドナー・アクセプター材料の相分離サイズの関係が素子特性を大きく左右する。したがって、高分子太陽電池に用いられる共役高分子における励起子拡散長を正確に評価することが求められる。励起子拡散定数や拡散長の評価法として様々な方法が提案されているが、代表的なものとして二つ挙げることができる。その一つは励起子が拡散するドナー層と励起子を消光するアクセプター層からなる二層膜を用いるもので、ドナー層の膜厚に対する消光率依存性を解析することで、拡散距離を評価することができる¹³⁻²⁵⁾。例えば、Markovらは、poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) 誘導体の共役高分子に対して、フラーレン誘導体を架橋反応により不溶化処理をした膜をアクセプターとした二層膜を用いて、励起子拡散を解析している。その結果、励起子拡散長を6 nmと見積もっている。もう一つの評価法は、一重項励起子-励起子消滅反応 (singlet-singlet exciton annihilation, SSA) から励起子拡散ダイナミクスを解析するものである。Samuelらは、PPV 誘導体である MEH-PPV 薄膜に対して、SSA ダイナミクスを解析することにより、励起子拡散長を5-8 nmと見積もっている¹⁶⁾。このように、PPVのような非晶膜では評価法によらず励起子拡散長はおおむね同程度の値が報告されている。これに対して、代表的な結晶性共役高分子である regioregular poly(3-hexylthiophene) (RR-P3HT) 薄膜における励起子拡散長の値には、4-27 nmと大きなばらつきが見られる¹⁷⁻²³⁾。われわれは、これらのばらつきの原因は結晶性共役高分子には結晶相と非晶相が混在することに起因すると考えた。二層膜による評価の場合、ドナー・アクセプターの界面は乱れた非晶相が存在すると考えられ、結晶相のみならず非晶相での励起子拡散も含んだ平均的な情報とならざるを得ない。SSAによる解析の場合でも励起波長を注意深く選択しないと、結晶相と非晶相の両方を励起することになり、やはり両相のダイナミクスを観

測することになる。そこで、われわれは結晶相を選択励起した際の SSA を解析することにより、結晶相における励起子ダイナミクスのみを観測できると考えた。以下では、その解析事例を紹介する²³⁻²⁵⁾。

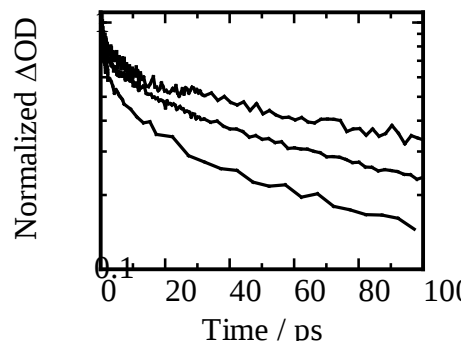


Fig. 2 Time evolution of singlet excitons in RR-P3HT films after laser excitation at 620 nm with various fluences. The absorbance was normalized at 0 ps. Adapted with permission from Ref. 23. Copyright 2014 American Chemical Society.

図2は、RR-P3HT 薄膜の光励起により生成した一重項励起子の過渡吸収減衰ダイナミクスを、励起光強度を変えて測定した結果である。ここで、吸光度変化 (ΔOD) は時刻ゼロで規格化している。励起光強度が高まるにつれ、短時間領域に速い減衰がより顕著に観測されるようになるが、長時間領域では単一指数関数の減衰に帰着する。励起光強度に依存しない単一指数関数減衰は一次反応であることを示しており、一重項励起子の一分子的な失活過程 (輻射遷移および無輻射遷移) に帰属される。一方、励起光強度に依存する減衰は二次反応などの高次のダイナミクスの寄与を示唆している。最も考えられるのは、SSA 反応である。したがって、長時間領域での励起子ダイナミクスから一分子失活過程を、短時間領域での励起子ダイナミクスから二分子失活過程を解析することができる。二分子失活過程は励起子拡散に支配されるので、そこから励起子拡散定数や拡散長を評価することができる。

一重項励起子が輻射あるいは無輻射遷移によって一分子失活するとともに SSA により二分子的にも失活するときの速度式は以下のように記述できる。右辺第二項の $1/2$ の係数は二分子失活により励起子が一つだけ消滅することを意味する。

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

ここで、一分子失活の速度定数は定数 k とし、二分子失活の速度定数は時間の関数として $\gamma(t)$ とおいた。一分子失活の速度定数 k は、弱励起条件での励起子寿命 τ の逆数として評価することができる。ここでは、十分に弱い強度での測定とするため、単一光子計数法による蛍光寿命測定の値を採用した。速度式(1)は次の変数 $Y(t)$ を導入することで解くことができる。

$$Y(t) = \frac{\exp(-kt)}{n(t)} \quad (2)$$

両辺を t で微分し、式(1)を代入すると、

$$\frac{dY(t)}{dt} = \frac{1}{2}\gamma(t)\exp(-kt) \quad (3)$$

を得る。両辺を積分し、式(2)を用いて整理すると、

$$n(t) = \frac{n_0 \exp(-kt)}{1 + \frac{n_0}{2} \int_0^t \gamma(t) \exp(-kt) dt} \quad (4)$$

が得られる。したがって、励起子の減衰ダイナミクス $n(t)$ は、 $\gamma(t)$ の時間依存性により変化することが分かる。

$\gamma(t)$ の時間依存性は、式(3)を用いて

$$\gamma(t) = 2 \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \frac{dY(t)}{dt} \quad (5)$$

とかけるので、励起子寿命 τ と $Y(t)$ (つまり $n(t)$) を実測することにより評価することができる。得られた $\gamma(t)$ を時間に対して両対数表示すると、結晶性 RR-P3HT については結晶化度によらず傾き -0.5 の直線となることが分かった。

励起子拡散の次元性により $\gamma(t)$ の時間依存性が異なることが理論的に示されており、各次元に応じて以下のような $\gamma(t)$ の時間依存性が報告されている。一次元拡散では、 $\gamma(t)$ は時間に対して -0.5 乗の依存性を示す。三次元拡散では、短時間領域では $\gamma(t)$ は時間に対して -0.5 乗の依存性を示すが、長時間領域では一定値を示す。二次元拡散では、短時間領域では $\gamma(t)$ は時間に対して -0.5 乗の依存性を示し、長時間領域では -0.5 乗よりも緩やかな減衰を示し、一次元拡散と三次元拡散の中間の挙動を示す。したがって、結晶性の RR-P3HT では一次元拡散が支配的であることが分かる。結晶性 RR-P3HT 膜ではフィブリル状に結晶が一次元に成長していることが報告されており^{26,27)}、結晶形態の次元性を反映したものであることを示唆している。また、結晶化度が向上するにつれて励起子拡散長は 20 nm にまで増加し、非晶相と比べると 4 倍近く長いことが分かった。

4. 電荷キャリアダイナミクス

4-1. 電荷生成・対再結合

共役高分子/フラーレンブレンド薄膜における電子移動反応は、1992 年の Yoshino らの先駆的な研究にさかのぼることができる²⁸⁾。その後、ブレンド膜の過渡分光の研究も活発になされたが、太陽電池として最適化された相分離構造ではないため、素子特性との関連として議論されることはなかった。2000 年代に入り、高分子太陽電池の素子特性が向上すると、素子特性と素過程を関連付けた議論がなされるようになった。2008 年に、Heeger らは素子特性として最適化された製膜条件で作製された RR-P3HT とフラーレン誘導体 (PCBM) とのブレンド膜について過渡分光を行い、ps 以下の時間スケールで電荷が高速に生成することを報告している²⁹⁾。しかし、励起光強度が $40\text{--}100 \mu\text{J cm}^{-2}$

とかなり高く、通常の太陽光照射下では起こらない高次反応の影響がぬぐえない。2009 年には、Siebbeles らが RR-P3HT ニート膜内の一重項励起子の減衰ダイナミクスは、 $0.7 \mu\text{J cm}^{-2}$ 以下にまで低減しなければ高次反応を無視できないことを指摘している³⁰⁾。2010 年に、われわれは、励起光強度の影響を考慮に入れ、低強度励起下でのブレンド膜の過渡吸収分光測定による電荷生成ダイナミクスに関する研究を報告した。その後、相次いで同様の研究が報告されている³¹⁻³⁴⁾。

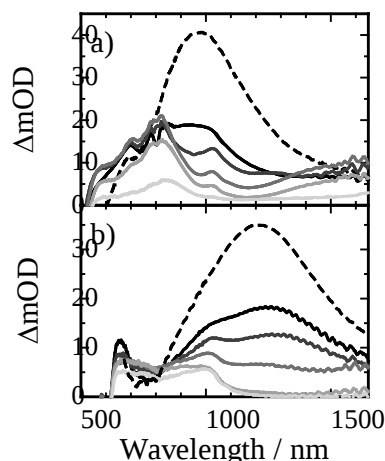


Fig. 3 Transient absorption spectra of P3HT/PCBM blend films with different crystallinities: a) RRa-P3HT/PCBM amorphous blend films and b) RR-P3HT/PCBM highly crystalline blend films. The broken lines shows the transient spectra at 0 ps of P3HT neat films. Adapted with permission from Ref. 31. Copyright 2010 American Chemical Society.

図 3a は、代表的な非晶性共役高分子である regiorandom poly(3-hexylthiophene) (RRa-P3HT) と PCBM とのブレンド膜の過渡吸収スペクトルの時間発展を示す。励起直後において P3HT 一重項励起子の吸収スペクトルが 1000 nm 付近に観測されるが、RRa-P3HT ニート膜において観測される P3HT 一重項励起子の吸収スペクトル (破線) と比較すると強度は半減している。その後、数 ps 以内に一重項励起子の吸収スペクトルは消滅し、800 nm および 1500 nm 付近に P3HT ポーラロン、1030 nm 付近に PCBM アニオンの吸収が観測される。すなわち、この系では励起子拡散することなくその場で電荷が生成することが分かる。生成した電荷の時間減衰を観測したところ、減衰の時定数は励起光強度に依存しないことから、対再結合によるものと考えられる。さらに、この時定数は CT 発光の減衰時定数と一致することから、界面 CT 状態の対再結合に帰属することができる。減衰成分とともに長時間域においても減衰しない成分が観測され、この割合から自由電荷への解離効率 η_{CD} を見積もることができる。RRa-P3HT の場合、 η_{CD} はおよそ 0.3 程度と見積もられる。PCPDTBT や PSBTBT などニート膜で結晶性を示す高分子においても、同様に数 ps 以内の

電荷生成が観測されたことから、これらの共役高分子の結晶ドメインは励起子サイズと同程度の数 nm 程度であると考えられる^{35,36)}。

図 3b は、代表的な結晶性共役高分子である RR-P3HT と PCBM とのブレンド膜（熱アニール後）の過渡吸収スペクトルの時間発展を示す。励起直後において P3HT 一重項励起子の吸収スペクトルが 1200 nm 付近に観測されるが、RR-P3HT ニート膜において観測される P3HT 一重項励起子の吸収スペクトル（破線）と比較すると強度は半減しており、励起パルス内において電荷がすでに生成していることが分かる。一方、1200 nm 付近に観測された一重項励起子の吸収スペクトルはその後数十 ps の時定数でゆっくり減衰し、スペクトル変化を詳細に解析すると、同じ時定数で P3HT ポーラロンが生成することが分かった。この時定数は P3HT のドメインサイズが大きくなるにつれて増大することから、励起子拡散に律速された電荷生成であると帰属した。すなわち、結晶性の高い共役高分子では、励起直後に生成する電荷と、励起子拡散に律速されてやや遅れて生成する電荷の二通りの電荷生成機構が存在することが分かった。さらに、生成した電荷の時間減衰を観測したところ、減衰の時定数は励起光強度に依存することから、自由電荷による二分子再結合に帰属される。低励起条件での定数項成分は観測波長により異なることから、P3HT ポーラロンには複数の状態が存在することが示唆される。スペクトルを詳細に解析することにより、非晶相に生成するポーラロンと結晶相に生成したポーラロンでは、定数項成分の割合に違いが見られ、解離効率 η_{CD} が異なることを示している。RR-P3HT/PCBM の場合、両ドメインでの平均としての解離効率は 90% 以上におよび効率よく自由電荷が生成していることが分かった。最も結晶性が高い PNOz4T においても同様の傾向が見られ、励起直後に生成する電荷と、100 ps の時定数でゆっくりと生成する電荷が観測されたことから、PNOz4T はかなり大きな結晶ドメインを形成していると考えられる³⁷⁾。蛍光消光率から見積もられる励起子拡散効率 η_{ED} は 60% 程度と低いものの、対再結合成分はほとんど見られず電荷解離効率は 100% 近いことを示唆している。 η_{ED} の低さは、大きな結晶ドメインのため多くの励起子が界面に到達できていないことを示唆している。

他の高分子についても同様に解析した結果を表 1 にまとめる。結晶性が高い高分子では、 η_{ED} の値が低いものの、 η_{CD} はほぼ 1 に近い高効率解離が実現されている。一方、結晶性が低い高分子では、 η_{ED} の値はほぼ 1 に近いものの、 η_{CD} の値は結晶性の向上とともに増加することが分かった。用いた結晶性共役高分子の結晶構造を比較すると、 π スタック間距離 d には大差は見られないものの、 π スタック方向の相関長 L_{010} は結晶性の向上とともに発達していることが分かる。 π スタック方向の結晶子サイズが数 nm 以上に発達したものは、おおむね高い解離効率を示している。このように高結晶性の共役高分子ほど高い電荷解離効率を示す要因としては、結晶相において電荷が非局在化することで実効的なクーロン束縛エネルギーが低下することが考えられる。ブレンド膜の実効的な比誘電率を 3.5 と仮定すると、電子と正孔の距離が 1 nm の場合、クーロン束縛エネルギーは 0.41 eV にもなる。しかし、電子・正孔間距離が 2 nm や 3 nm となると、クーロン束縛エネルギーは 0.21 eV、0.14 eV へと低下してゆく。この値は、室温のエネルギー $k_B T = 0.026$ eV に比べるとはるかに大きい。解離の状態数を考慮するとエントロピー項と同程度になることが、Durrant らにより指摘されている^{38,39)}。クーロン束縛エネルギーのエントロピー項 ΔH と解離の状態数のエントロピー項 $-T\Delta S$ を考慮した自由エネルギー変化 ΔG を電子・正孔間距離に対してプロットすると図 4 のようになり、

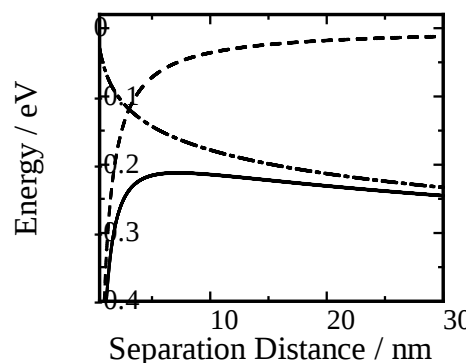


Fig. 4 The Coulomb potential energy ΔH (broken line), the entropy contribution $-T\Delta S$ (dash-dotted line), and the Gibbs free energy ΔG (solid line).

Table 1 Charge generation efficiency in polymer solar cells with different crystallinities.

Polymer	Phase	η_{ED}	η_{CD}	L_{010} / nm	d / Å	ΔE_{LL} / eV	Ref.
PNOz4T	Highly crystalline	~0.6	~1	—	—	~0.1	37
RR-P3HT w annealing	Highly crystalline	~0.9	>0.9	~12	3.8	~1.1	31
RR-P3HT w/o annealing	Less crystalline	~0.95	~0.8	5.7	3.8	~1.1	31
PNTz4T	Less crystalline	>0.95	~0.75	2.7	3.5	~0.3	37
PSBTBT	Less crystalline	1	~0.75	4.6	3.5	~0.4	36
PCPDTBT w additive	Slightly ordered	1	~0.7	—	—	~0.3	35
PCPDTBT w/o additive	Less ordered	1	~0.5	—	—	~0.3	35
RRa-P3HT	Amorphous	1	~0.3	—	—	~1.2	31

数 nm の地点で極大を示すことが分かる。すなわち、電子と正孔は数 nm 程度まで解離すればクーロン束縛から解放されることを意味する。その後、Gregg により次元による状態数の違いが議論され、フラーレンのような三次元集合体がエントロピーの寄与が大きいことが示されている⁴⁰⁾。

電荷の非局在化が解離効率に及ぼす影響については、理論計算や実験に基づく議論がなされている。例えば、Deibel らは正孔が共役高分子鎖に非局在化した状態をモデル化し、速度論的モンテカルロ法によるシミュレーションにより解離効率を求めている⁴¹⁾。その結果、非局在化により解離効率が向上することを示している。Ratner らは、フラーレン凝集によりクラスターを形成すると、ドナー励起子準位に近接した高次の CT 状態が数多く存在することを示した。この結果、緩和 CT を経ない電荷解離経路が形成されるため高い解離効率を実現していると指摘している⁴²⁾。Friend らは、非晶性共役高分子である PCDTBT と PCBM とのブレンド膜の過渡吸収スペクトルに観測される電場スペクトル成分を詳細に解析し、高い素子特性を示す重量組成比 PCDTBT : PCBM = 1 : 4 のブレンド膜では、100 fs 以下のタイムスケールで長距離電荷分離状態が形成されていることを明らかにしている⁴³⁾。PCBM 分率が低いブレンド膜ではこのような高速電荷分離が見られないことから、フラーレンクラスター形成と電子の非局在化の重要性を指摘している。さらに、Friend らは pump-push-probe 法を用いることで電場スペクトル成分のみを抽出し、PCDTBT/PCBM ブレンド膜についてさらに詳細な解析を行い、電子のみならず正孔も PCDTBT ポリマーの共役平面性などの秩序性が高いサイトを通じて高速電荷分離に寄与していることを明らかにしている⁴⁴⁾。このように、電荷の非局在化が高効率電荷解離の鍵であることが実験的にも明らかにされつつある。

PNOz4T/PCBM ブレンド膜は高い解離効率を示すことが高い変換効率の一因であるが、表 1 に示すように、ドナーとアクセプターの LUMO 準位の差 ΔE_{LL} が ~ 0.1 eV と際立って小さい点も特徴として挙げられる。高分子太陽電池では励起子が自由電荷へ解離するには、電子と正孔に働くクーロン束縛エネルギーを打ち破る必要があり、ドナー・アクセプター界面でのエネルギーオフセット ΔE_{LL} がその駆動力であると考えられてきた。そのため ΔE_{LL} によるエネルギーロスが、無機太陽電池に比べて開放電圧 V_{oc} が低いことの本質的な要因であると考えられてきた。PNOz4T/PCBM ブレンド膜からなる高分子太陽電池の V_{oc} ロスは、 ΔE_{LL} が ~ 0.1 eV と小さいために 0.6 V 以下であり、無機太陽電池に匹敵するものとして注目を集めた³⁷⁾。その後、同様に V_{oc} ロスが小さな高分子太陽電池が相次いで報告されるようになった⁴⁵⁻⁴⁸⁾。しかし、その電荷生成機構についてはまだ理解が進んでおらず、今後の研究が求められている。

4-2. 二分子再結合

ドナー・アクセプター界面での対再結合を逃れ、電荷解離により自由電荷となった正孔および電子キャリアは、電極に回収されるまでの間に、二分子電荷再結合と競合することになる。これらの過程は、多くの高分子太陽電池では μs 程度の時間スケールで観測される。RR-P3HT/PCBM ブレンド膜を例に、電荷再結合ダイナミクスの解析例を以下に示す⁴⁹⁾。

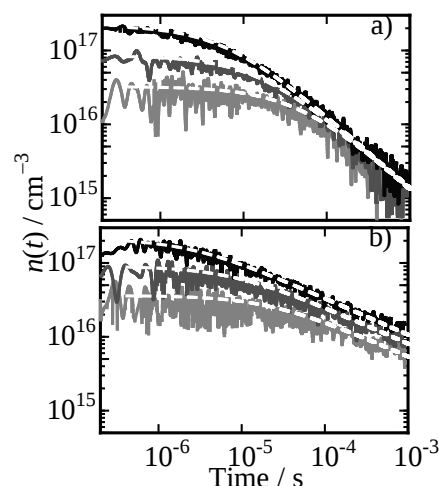


Fig. 5 Transient absorption decays of RR-P3HT/PCBM blend films measured at a) 700 nm and b) 1000 nm under different excitation intensities. The broken lines represent fitting curves with an empirical power-law equation (6). Reprinted with permission from Ref. 49. Copyright 2010 American Chemical Society.

RR-P3HT/PCBM ブレンド膜の過渡吸収スペクトルを測定すると、700 nm および 1000 nm 付近に吸収帯が観測され、いずれも P3HT ポーラロンに帰属される。この P3HT ポーラロンの減衰は 10^{-6} 秒の時間域では励起光強度に依存し、二分子再結合であることが分かる。 10^{-5} 秒以降は強度によらず一定の傾きで減衰するが、700 nm および 1000 nm ではその傾きが異なる。観測波長により減衰ダイナミクスが異なることから、異なる状態の P3HT ポーラロンが存在していることを示す。図 5 に示すように、電荷キャリア密度 $n(t)$ の時間減衰は、式(6)で示すべき乗の関数形で解析することができる。

$$n(t) = \frac{n(0)}{(1 + at)^\alpha} \quad (6)$$

このべき乗の減衰ダイナミクスは、エネルギー的に不均一な系におけるトラップ律速の電荷再結合であることを示している^{50,51)}。二分子再結合速度を $\gamma(t)$ とすると、速度式は

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\gamma(t)n(t)^2 \quad (7)$$

と表されるので、式(6)を用いて $\gamma(t)$ で整理すると、

$$\begin{aligned}\gamma(t) &= -\frac{dn(t)}{dt} \frac{1}{n(t)^2} \\ &= \frac{a\alpha}{n(t)} \left(\frac{n(t)}{n(0)} \right)^{\frac{1}{\alpha}}\end{aligned}\quad (8)$$

を得る。したがって、 $t=0$ におけるキャリア寿命 τ_0 は

$$\tau_0 = \frac{1}{\gamma(0)n(0)} = \frac{1}{a\alpha}\quad (9)$$

で与えられる。1 sun条件下でのキャリア濃度 $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ に近い再結合ダイナミクスのデータを用いると、二分子再結合速度は $\gamma_0 \sim 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、キャリア寿命は $\tau_0 = 14 \text{ } \mu\text{s}$ と見積もられる。詳細は割愛するが、これらの電荷キャリアダイナミクスの温度依存性を解析することにより、各電荷のキャリア濃度に対する活性化エネルギーなどを評価することができる。その結果、700 nmに観測されるP3HTポーラロンはトラップに律速されない電荷であり、結晶相に存在するポーラロンに、1000 nmに観測されるP3HTポーラロンはトラップに律速される電荷であり、非晶相に存在するポーラロンであることが分かった。このように過渡吸収分光法では、ダイナミクスを詳細に解析することで複数のキャリアに関する速度論を分離して議論することができる。

過渡吸収測定によるキャリアダイナミクスは、上述のように機構を議論する上できわめて重要な情報を与えるが、太陽電池の駆動条件のような定常状態を反映しているとは限らない。太陽電池の動作環境でのキャリア寿命や濃度を評価する有効な手法として、過渡光起電力 (TPV) ・光電流測定法 (TPC) が古くから知られている。Durrantらは、この手法を高分子太陽電池に適用し、二分子再結合ダイナミクスを詳細に議論している^{52,53)}。以下では、RR-P3HT/PCBMブレンド薄膜を例に、TPV/TPC法による電荷キャリア寿命、濃度等の評価法を紹介する⁵⁴⁾。

TPV測定では、太陽電池に白色光源の定常光を照射した条件下で微弱光によるパルス励起を行う。この微弱パルスにより生成した少数キャリアは擬一次減衰するので、指数関数解析により少数キャリアの寿命 $\tau_{\Delta n}$ を評価できる。定常光強度を変えて異なる V_{oc} に対して同様の測定を行うと、 $\tau_{\Delta n}$ は V_{oc} に対して指数関数的に減少し、 $\tau_{\Delta n}$ と V_{oc} の間には式(10)が成立することが分かる。

$$\tau_{\Delta n} = \tau_{\Delta n_0} \exp\left(-\frac{qV_{oc}}{vk_B T}\right)\quad (10)$$

一方、TPC測定からはキャリア濃度 n が評価できる⁵²⁻⁵⁴⁾。求められたキャリア濃度 n と V_{oc} の関係をプロットすると、 n は V_{oc} に対して指数関数的に増加し、 n と V_{oc} の間には式(11)が成立することが分かる。

$$n = n_0 \exp\left(\frac{qV_{oc}}{mk_B T}\right)\quad (11)$$

$\lambda = m/v$ とくと、キャリア濃度が n の時の全キャリアの寿命 τ_n は、 $(1 + \lambda)\tau_{\Delta n}$ で与えられる。したがって、1 sun

照射条件下での各パラメータ ($\tau_{\Delta n} = 4.8 \text{ } \mu\text{s}$, $n = 5.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $v = 1.5$, $m = 3.6$) を用いると、キャリア寿命は $\tau_n = 16 \text{ } \mu\text{s}$ 、二分子再結合速度は $\gamma = 1/\tau_n n = 1.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と見積もられる。これら値は、過渡吸収により評価したものとほぼ一致しており、RR-P3HT/PCBMブレンド膜ではパルス励起での過渡吸収測定においてもマイクロ秒の時間域ではほぼ平衡状態に達していることを示唆している。

高効率を示す高分子太陽電池では、上記手法で評価したキャリア寿命は単純なランジュバン再結合から予測される寿命よりもはるかに長いことが報告されている。RR-P3HT/PCBMブレンド膜の電荷移動度は $\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度と報告されているので、ランジュバン再結合速度は $\gamma_L = \mu q / \epsilon \epsilon_0 = \sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と見積もられる。一方、過渡吸収やTPV/TPC測定により見積もられる二分子再結合速度は $\gamma = \sim 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ であり、ランジュバン再結合と比較して、二桁も再結合が抑制されていることが分かる。RR-P3HT/PCBMブレンド膜の膜厚を $L = 100 \text{ nm}$ とすると、電荷回収時間は $\tau_{cc} = L^2 / 2\mu V_{oc} = 0.8 \text{ } \mu\text{s}$ と見積もられる。この値はキャリア寿命 $16 \text{ } \mu\text{s}$ よりも十分に短いので、二分子再結合により失活する前に効率よく電荷回収されることを意味する。したがって、この長い電荷キャリア寿命が、高い電荷回収効率の起源であるといえる。このような再結合を抑制する機構については、現在も議論が進められている。例えば、ランジュバン再結合では均一系での拡散律速再結合を仮定しているが、相分離したブレンド膜では移動度の遅いキャリアに再結合が律速されるとするモデルをBlomらが提唱している⁵⁵⁾。Deibelらは速度論的モンテカルロ法によるシミュレーションにより、相分離のドメインサイズに再結合速度が依存し、ドメインサイズが大きい条件では再結合速度が抑制されることを示している⁵⁶⁾。また、再結合により生成するCT状態から自由電荷への解離効率が高い場合には、再結合確率が低下することで、キャリア寿命が長くなることも指摘されている^{8,35,57,58)}。実際の系では、これら複数の要因が同時に寄与していると考えられるが、どの要因が支配的であるのか、あるいはどのような分子構造の材料が再結合抑制に適しているのかといったことは未だ十分には理解されていない。

5. おわりに

以上述べたように、過渡吸収測定に代表される時間分解測定法を駆使することにより、高分子太陽電池の発電機構を素過程の観点から実時間で議論することができる。これら一連の素過程を詳細に解析することにより、どの素過程が素子特性を律速しているのかを明らかにすることが可能であり、素子特性の向上を実現する上で強力なツールであるといえる。15%に向けたさらなる高効率化を実現するためには、高効率な電荷解離を実現するための機構、解離に必要なエネルギーオフセット、二分子再結合を抑制し長

寿命電荷キャリアを実現する機構などの本質的な課題を解明することが必要である。これらの発電機構の解明には光化学の視点からの研究が重要であり、同分野からの多くの研究者の参画を期待したい。

謝辞

本稿で紹介した筆者の研究は、京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻高分子機能学分野において行われたものである。平成27年度まで研究室を主宰されていた伊藤紳三郎京都大学名誉教授をはじめ本研究に関わった研究室メンバーに感謝申し上げる。また、これらの研究は科学研究費補助金基盤研究(A)ならびにJSTさきがけ、CREST、ALCAの支援を受けて実施したものである。この場を借りて感謝申し上げる。

参考文献

- 1) Z. He, B. Xiao, F. Liu, H. Wu, Y. Yang, S. Xiao, C. Wang, T. P. Russell and Y. Cao, *Nat. Photon.*, **9**, 174 (2015).
- 2) V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya and H. Murata, *Nat. Photon.*, **9**, 403 (2015).
- 3) 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).
- 4) J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma and H. Yan, *Nat. Energy*, **1**, 15027 (2016).
- 5) W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang and J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7148 (2017).
- 6) M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger and A. W. Y. Ho-Baillie, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, **25**, 668 (2017).
- 7) H. Ohkita and S. Ito, *Polymer*, **52**, 4397 (2011).
- 8) H. Ohkita, Y. Tamai, H. Bente and S. Ito, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **22**, 4100612 (2016).
- 9) 大北英生, 伊藤紳三郎, 未来材料, **10**, 16 (2010).
- 10) 大北英生, 伊藤紳三郎, 光アライアンス, **25**, 1 (2014).
- 11) 大北英生, 「有機薄膜太陽電池の研究最前線」(松尾豊 監修), シーエムシー出版(東京), pp. 188–198 (2012).
- 12) H. Ohkita and S. Ito, “*Organic Solar Cells*”, W. C. H. Choy ed., Springer-Verlag, London, pp. 103–137 (2013).
- 13) D. E. Markov, J. C. Hummelen and P. W. M. Blom, *Phys. Rev. B*, **72**, 045216 (2005).
- 14) D. E. Markov, E. Amsterdam, P. W. M. Blom, A. B. Sieval and J. C. Hummelen, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5266 (2005).
- 15) Y. Wang, H. Bente, S. Ohara, D. Kawamura, H. Ohkita and S. Ito, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 14108 (2014).
- 16) A. J. Lewis, A. Ruseckas, O. P. M. Gaudin, G. R. Webster, P. L. Burn and I. D. W. Samuel, *Org. Electron.*, **7**, 452 (2006).
- 17) J. E. Kroeze, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen and J. M. Warman, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7696 (2003).
- 18) C. Goh, S. R. Scully and M. D. McGehee, *J. Appl. Phys.*, **101**, 114503 (2007).
- 19) A. Huijser, T. J. Savenije, A. Shalav and L. D. A. Siebbeles, *J. Appl. Phys.*, **104**, 034505 (2008).
- 20) P. E. Shaw, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, *Adv. Mater.*, **20**, 3516 (2008).
- 21) C. Leow, T. Ohnishi and M. Matsumura, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 71 (2014).
- 22) S. Cook, L. Han, A. Furube and R. Katoh, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10962 (2010).
- 23) Y. Tamai, Y. Matsuura, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 399 (2014).
- 24) 大北英生, 玉井康成, 郭嘉謨, 辨天宏明, 伊藤紳三郎, 日本写真学会誌, **77**, 301 (2014).
- 25) Y. Tamai, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 3417 (2015).
- 26) X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels and R. A. J. Janssen, *Nano Lett.*, **5**, 579 (2005).
- 27) S. S. van Bavel, E. Sourty, G. de With and J. Loos, *Nano Lett.*, **9**, 507 (2009).
- 28) S. Morita, A. A. Zakhidov and K. Yoshino, *Solid State Commun.*, **82**, 249 (1992).
- 29) I.-W. Hwang, D. Moses and A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 4350 (2008).
- 30) J. Piris, T. E. Dykstra, A. A. Bakulin, P. H. M. van Loosdrecht, W. Knulst, M. T. Trinh, J. M. Schins and L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 14500 (2009).
- 31) J. Guo, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6154 (2010).
- 32) A. Marsh, J. M. Hodgkiss and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, **22**, 3672 (2010).
- 33) I. A. Howard, R. Mauer, M. Meister and F. Laquai, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 14866 (2010).
- 34) S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11306 (2011).
- 35) S. Yamamoto, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14804 (2012).
- 36) Y. Tamai, K. Tsuda, H. Ohkita, H. Bente and S. Ito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 20338 (2014).
- 37) K. Kawashima, Y. Tamai, H. Ohkita, I. Osaka and K. Takimiya, *Nat. Commun.*, **6**, 10085 (2015).

- 38) 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).
- 39) T. M. Clarke and J. R. Durrant, *Chem. Rev.*, **110**, 6736 (2010).
- 40) B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2**, 3013 (2011).
- 41) C. Deibel and T. Strobel, *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 036402 (2009).
- 42) B. M. Savoie, A. Rao, A. A. Bakulin, S. Gelinas, B. Movaghar, R. H. Friend, T. J. Marks and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 2876 (2014).
- 43) S. Gélina, 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 (2014).
- 44) A. C. Jakowetz, M. L. Böhm, A. Sadhanala, S. Huettnner, A. Rao and R. H. Friend, *Nat. Mater.*, **16**, 551 (2017).
- 45) N. A. Ran, J. A. Love, C. J. Takacs, A. Sadhanala, J. K. Beavers, S. D. Collins, Y. Huang, M. Wang, R. H. Friend, G. C. Bazan and T.-Q. Nguyen, *Adv. Mater.*, **28**, 1482 (2016).
- 46) D. Baran, T. Kirchartz, S. Wheeler, S. Dimitrov, M. Abdelsamie, J. Gorman, R. S. Ashraf, S. Holliday, A. Wadsworth, N. Gasparini, P. Kaienburg, H. Yan, A. Amassian, C. J. Brabec, J. R. Durrant and I. McCulloch, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 3783 (2016).
- 47) 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, *Nat. Energy*, **1**, 16089 (2016).
- 48) V. C. Nikolis, J. Benduhn, F. Holzmueller, F. Piersimoni, M. Lau, O. Zeika, D. Neher, C. Koerner, D. Spoltore and K. Vandewal, *Adv. Energy Mater.*, DOI: 10.1002/aenm.201700855.
- 49) J. Guo, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9631 (2010).
- 50) J. Nelson, *Phys. Rev. B*, **67**, 155209 (2003).
- 51) M. Tachiya and K. Seki, *Phys. Rev. B*, **82**, 085201 (2010).
- 52) 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).

- 53) D. Credgington and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1465 (2012).
- 54) T. Fukuhara, M. Osaka, Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **29**, 575 (2016).
- 55) L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi and P. W. M. Blom, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 052104 (2006).
- 56) M. C. Heiber, C. Baumbach, V. Dyakonov and C. Deibel, *Phys. Rev. Lett.*, **114**, 136602 (2015).
- 57) T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal and M. D.



- McGehee, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500123 (2015).
- 58) Y. Liu, K. Zojer, B. Lassen, J. Kjelstrup-Hansen, H.-G. Rubahn and M. Madsen, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 26588 (2015).

おおきたひでお

京都大学大学院工学研究科・教授

略歴： 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博士後期課程修了、同年京都大学大学院工学研究科助手、2006年京都大学大学院工学研究科助教授、2016年より現職。この間2005～2006年インペリアルカレッジロンドン客員研究員兼任、2009～2015年科学技術振興機構さきがけ（PRESTO）研究員兼任、2017年広島大学大学院工学研究科客員教授兼任。
現在の研究分野/テーマ： 高分子光物理・光化学、高分子光電子物性、高分子太陽電池



たまいやすなり

京都大学大学院工学研究科・助教

略歴： 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博士後期課程修了。2013～2015年京都大学大学院工学研究科特定研究員、2015～2016年ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所客員研究員/日本学術振興会海外特別研究員。この間2010～2013年日本学術振興会特別研究員（DC1）兼任。2016年より現職。
現在の研究分野/テーマ： 光物理・光化学、光・電子機能、超短パルス分光