

高分子太陽電池における電圧損失機構

Voltage Loss Mechanism in Polymer Solar Cells

大北 英生・齋藤 俊晴・玉井 康成

Hideo OHKITA, Toshiharu SAITO, Yasunari TAMAI

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

Herein, we have studied photon energy loss (E_{loss}) in open-circuit voltage (V_{OC}) of various polymer solar cells with different offset energies at a donor/acceptor interface. The E_{loss} is defined as $E_{\text{loss}} = E_{\text{g}} - qV_{\text{OC}}$ where E_{g} is an optical energy gap of the photovoltaic (PV) material and q is elementary charge. This energy loss is due to radiative and nonradiative recombination of charge carriers in solar cells. In order to evaluate the radiative recombination loss, we analyzed external quantum efficiency (EQE_{PV}) spectra of the PV cells. As a result, we found that the radiative recombination loss is decreased with decreasing offset energy. This is because a small EQE_{PV} shoulder due to interfacial charge transfer (CT) state is more clearly observed in addition to EQE_{PV} tail below the E_{g} for polymer solar cells with larger offset energies. Such additional EQE_{PV} signals result in larger radiative recombination losses. We further evaluated the nonradiative recombination loss by measuring EQE_{EL} of electroluminescence (EL) of the polymer solar cells. As a result, we found that the nonradiative recombination loss is decreased especially for the device with a negligibly small offset energy. This is because radiative CT transition is strongly enhanced by hybridization of locally excited (LE) and CT states due to such a small offset energy. We therefore conclude that both radiative and nonradiative recombination losses could be minimized by using donor/acceptor materials with a small offset energy.

1. はじめに

2015年に仏国パリにて開催された国連気候変動枠組条約第21回締結国会議（COP21）では、世界の平均気温の上昇幅を産業革命以前に比べて2℃より十分低い値を維持することが目標とされ、1.5℃は努力目標にとどまっていた。2021年に英国グラスゴーにて開催されたCOP26では、さらに一歩踏み込んで、1.5℃に抑える努力を追求することを決意すると明記され、事実上1.5℃目標シナリオが世界の新たな共通目標となった。世界の平均気温はすでに1℃以上上昇しているため、この目標を目指すには2050年までに世界の二酸化炭素排出量を実質ゼロにすることが必要とされている¹⁾。そのためカーボンニュートラル宣言が世界各地でなされるようになり、2020年10月に日本政府も「2050年カーボンニュートラル宣言」を発表し、2050年までに脱炭素社会を実現し、温室効果ガスの排出を実質ゼロにすることを目標として掲げている²⁾。

これを受けて経済産業省は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）に2兆円規模のグリーンイノベーション基金事業を立ち上げ、14の重点分野に対して研究開発・実証から社会実装までを10年間にわたって支援する事業を開始した³⁾。太陽電池はその最重要分野の一つであり、次世代再生可能エネルギーもその中に含まれている。日本は国土面積あたりの太陽光発電の導入量では主要国の中ですでに1位の状況であり、適地の確保が導入拡大を実現するうえで最大の課題である。この課題を克服するには既存の技術では太陽光発電を設置することができなかった耐荷重の低い工場の屋根やビル壁面等にも導入を可能とする技術開発が必要不可欠である。そこで軽量で柔軟な次世代太陽電池の開発が求められ、同事業ではペロブスカイト

太陽電池が対象として支援されている⁴⁾。

高分子太陽電池は発電層に共役高分子あるいは低分子の半導体を用いており、軽量かつ柔軟性のある次世代太陽電池である。エネルギー変換効率（power conversion efficiency: PCE）は、ペロブスカイト太陽電池などの他の次世代太陽電池に比べてやや遅れをとってきたが、近年急速に向上している⁵⁾。2021年には単セル構造およびタンデムセル構造の素子に対していずれも19%以上の効率^{6,7)}が報告されるようになり、変換効率20%も間近に迫りつつある状況である。このような高効率素子についてさらなる素子特性の向上を実現するには、太陽電池の基本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) の損失要因を詳細に分析することが求められる。本稿では、このうち開放電圧の損失要因について種々の電子ドナー性材料および電子アクセプター性材料からなる高分子太陽電池に対して系統的に検討した結果を報告する。具体的には最高被占軌道（highest occupied molecular orbital: HOMO）および最低空軌道（lowest unoccupied molecular orbital: LUMO）準位の異なる材料の組み合わせに対して、これらのエネルギー準位差（オフセット）と電圧損失の関係について輻射再結合損失および無輻射再結合損失の観点から系統的に検討を行った⁸⁾。開放電圧の各種損失の定量的解析方法については既報の総説を参照されたい⁹⁾。本稿もこの論文の解析方法を採用して評価を行った。

2. 太陽電池特性

本研究で用いた種々の電子ドナー性共役高分子と電子アクセプター分子の構造式を図1に示す。具体的には、電子ドナー性共役高分子にPTB7-Th, PBDB-T, PM6, PSBTBTの4

種類の材料を、電子アクセプター分子にはフラレン誘導体 (ICBA, PC₇₁BM, bis-PCBM)、直線状縮環系 π 共役分子 (IDFBR, IDT-2BR, ITIC, IT-M, IT-DM)、ペリレンジイミド二量体 (di-PDI)、および屈曲状縮環系 π 共役分子 (Y1, Y5, Y6) の12種類の材料を用い、これらを適宜組み合わせることにより表1に示す合計17種類のブレンド素子を作製した。

高分子太陽電池は、電子ドナー性共役高分子をPTB7-Thに固定して種々の電子アクセプター性分子を組み合わせたものと、種々の電子ドナー性共役高分子とYシリーズ (Yn) 電子アクセプター性分子を組み合わせたものを作製した。前者の素子ではPTB7-Thの吸収帯が最も長波長であり、後者の素子ではYn分子の吸収帯が最も長波長であり、素子のバンドギャップエネルギー E_g はこれらの材料に依存する。それゆえ、電荷生成は前者の素子ではPTB7-Thの一重項励起子状態から、後者の素子ではYn分子の一重項励起子状態から進行する。したがって、電荷生成の駆動力となるオフセットエネルギーは、前者は電子ドナー性材料と

電子アクセプター性材料のLUMO準位差に、後者は電子ドナー性材料と電子アクセプター性材料のHOMO準位差に相当する。このオフセットエネルギーは、電荷生成の駆動力となる一方で開放電圧における損失につながる。これらの素子の素子特性と E_g からの開放電圧の損失エネルギー ($E_{\text{loss}} = E_g - qV_{\text{oc}}$) を表1に示す。ここで、 q は電気素量を表す。LUMOオフセット系のPTB7-Th素子およびHOMOオフセット系のYn素子のいずれに対しても損失エネルギー E_{loss} はおよそ0.5–1 eV程度のものが系統的に得られたことが分かる。これらの素子について、損失の内訳を詳細に解析し、オフセットエネルギーとの関係について定量的に議論を行う。

Table 1. Photovoltaic parameters of PTB7-Th/Acceptor and Donor/Yn solar cells.

Donor/ Acceptor	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF	PCE / %	E_{loss} / eV
PTB7-Th/ IDFBR	6.07	1.129	0.357	2.45	0.515
PTB7-Th/ IDT-2BR	11.54	1.056	0.511	6.19	0.592
PTB7-Th/ ICBA	10.37	1.017	0.542	5.71	0.631
PTB7-Th/ bis-PCBM	10.20	0.972	0.504	5.00	0.673
PTB7-Th/ IT-DM	13.82	0.892	0.546	6.71	0.755
PTB7-Th/ IT-M	13.89	0.846	0.557	6.55	0.799
PTB7-Th/ ITIC	12.57	0.812	0.483	4.93	0.830
PTB7-Th/ PC ₇₁ BM	14.45	0.785	0.610	6.91	0.863
PTB7-Th/ di-PDI	10.07	0.748	0.389	2.94	0.898
PM6/Y1	15.10	0.940	0.549	7.82	0.518
PM6/Y5	11.97	0.964	0.574	6.65	0.498
PM6/Y6	25.42	0.840	0.698	14.90	0.580
PBDB-T/Y1	22.59	0.868	0.638	12.51	0.589
PBDB-T/Y5	20.69	0.870	0.587	10.59	0.592
PBDB-T/Y6	24.78	0.707	0.596	10.43	0.713
PTB7-Th/Y6	19.82	0.666	0.540	7.08	0.756
PSBTBT/Y6	10.46	0.433	0.536	2.45	0.987

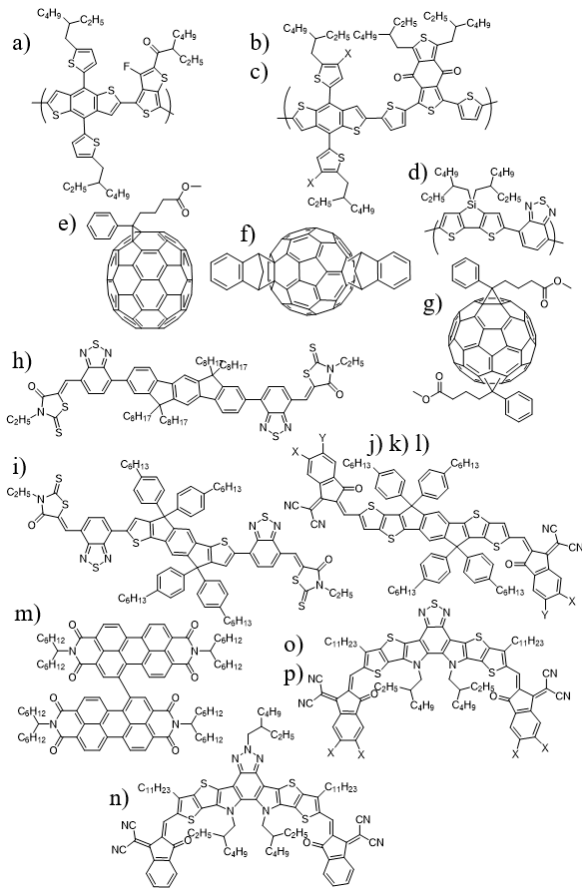


Figure 1. Chemical structures of materials employed in this study: a) PTB7-Th, b) PBDB-T (X = H), c) PM6 (X = F), d) PSBTBT, e) PC₇₁BM, f) ICBA, g) bis-PCBM, h) IDFBR, i) IDT-2BR, j) ITIC (X = Y = CH₃), k) IT-M (X = H, Y = CH₃), l) IT-DM (X = Y = CH₃), m) di-PDI, n) Y1, o) Y5 (X = H), and p) Y6 (X = F).

3. 輻射再結合損失

まず、開放電圧損失のうち輻射再結合損失について検討する。輻射再結合遷移は吸収遷移の逆過程であるので、光を吸収してそのエネルギーを利用する太陽電池では避けることのできない損失過程である。光吸収により生成した電子・正孔キャリアの再結合失活が輻射過程のみの場合に取り出せる最大電圧を $V_{OC,rad}$ 、無輻射再結合による電圧損失を ΔV_{nrad} とすると、開放電圧は式1で与えられる。

$$V_{OC} = V_{OC,rad} - \Delta V_{nrad} \quad (1)$$

$$= \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{SC}}{J_{0,rad}} \right) - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{0,rad}}{J_0} \right)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は素子温度、 $J_{0,rad}$ は輻射再結合のみによる飽和電流密度、 J_0 は輻射および無輻射再結合による飽和電流密度を表す。このうち輻射再結合損失は $\Delta q V_{rad} = E_g - q V_{OC,rad}$ であるので、式1の右辺第一項の J_{SC} と $J_{0,rad}$ が得られれば求めることができる。 J_{SC} は素子の発電特性として実測が可能であり、 $J_{0,rad}$ も素子の発電特性である外部量子収率 $EQE_{PV}(E)$ と黒体放射スペクトル $\Phi_{BB}(E)$ を用いて式2に示すように表せるので実験的に評価することが可能である。

$$J_{0,rad} = q \int_0^\infty EQE_{PV}(E) \Phi_{BB}(E) dE \quad (2)$$

輻射再結合損失は $V_{OC,rad}$ が小さいほど大きいので、 $J_{0,rad}$ が大きなものほど大きいことが分かる。式2において $\Phi_{BB}(E)$ は素子温度が同じであれば共通であるので、 $EQE_{PV}(E)$ が大きなものほど輻射再結合損失が大きいといえる。 $EQE_{PV}(E)$

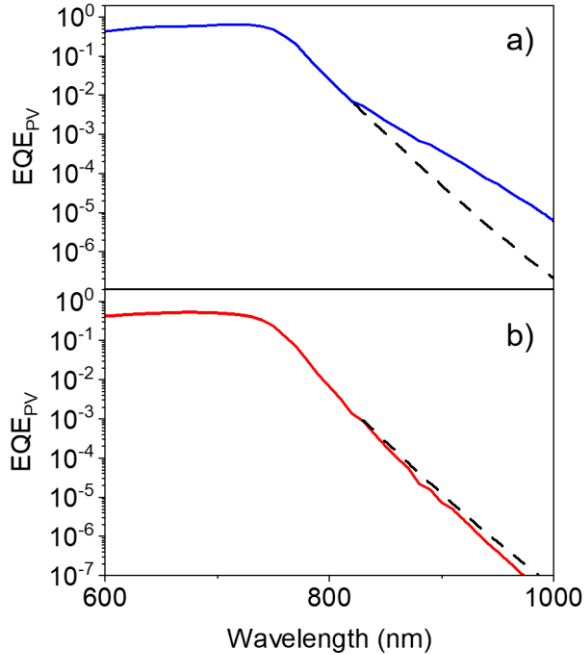


Figure 2. External quantum efficiency (EQE_{PV}) spectra of a) PTB7-Th/ITIC and b) PTB7-Th/IDT-2BR solar cells. The broken lines represent EQE spectra of PTB7-Th neat devices.

は光電変換効率を表すので、変換効率の高いものほど損失が大きいという一見矛盾した関係のように見える。確かにより多くの電流を発生させるには発電に関与する吸収域での $EQE_{PV}(E)$ は最大の100%に近いことが理想であるが、発電に関与しない E_g 以下の裾の部分の $EQE_{PV}(E)$ は限りなくゼロに近いほど損失が抑えられることを意味している。したがって、 $EQE_{PV}(E)$ スペクトルとしては E_g を下限とした矩形形状が理論上は理想的なものとなる。太陽電池の理論限界効率を詳細釣り合平衡に基づき議論したShockley-Queisserのモデルでも $EQE_{PV}(E)$ が100%の矩形スペクトルが仮定されている¹⁰⁾。

図2はオフセットエネルギーが異なる代表的な素子の $EQE_{PV}(E)$ スペクトルである。図2aに示すPTB7-Th/ITIC素子のオフセットエネルギーは0.2 eV、図2bに示すPTB7-Th/IDT-2BR素子のオフセットエネルギーは0.05 eVである。オフセットエネルギーが大きなPTB7-Th/ITIC素子では800 nmよりも長波長側に破線よりも大きな肩がみられるのに対して、オフセットエネルギーが小さなPTB7-Th/IDT-2BR素子は破線とほぼ同程度であることが分かる。破線はPTB7-Thニート素子のスペクトルであり、PTB7-Thの E_g である750 nm以下になだらかな吸収の裾が続くことを示している。PTB7-Th/ITIC素子には、破線よりも大きな成分が観測されているのでPTB7-Thの吸収以外の吸収帯がこの波長域に存在していることを示している。このような E_g 以下の領域にはドナー・アクセプターブレンドの界面に形成する電荷移動 (CT) 状態に由来する吸収帯が観測されることが知られており、図2aの破線からのずれの成分もCT吸収帯に帰属される。オフセットエネルギーが大きな系では、 E_g よりも低エネルギー域にCT準位が位置することになるため、このような低エネルギー域にCT吸収に由来する EQE 応答が観測されたと考えられる。一方、図2bに示すように、オフセットエネルギーが小さなPTB7-Th/IDT-2BR素子にはCT吸収に由来する EQE 応答はまったく見られない。これは、オフセットがわずか0.05 eVしかないために、CT準位と E_g とがほぼ同じになるためCT吸収帯がPTB7-Thの局在励起 (LE) 帯に重なるために観測されないものと考えられる。この結果、PTB7-Th/ITIC素子の輻射再結合損失 $\Delta q V_{rad}$ は0.44 eVであるのに対して、PTB7-Th/IDT-2BR素子では0.34 eVと0.1 eVも抑制されている。他の素子についても同様の傾向が観測されていることから、オフセットエネルギーの小さな素子ではCT吸収帯による付加的な輻射再結合損失を抑制できるといえる。

4. 無輻射再結合損失

次に、開放電圧損失のうちの無輻射再結合損失 ΔV_{nrad} について検討する。 ΔV_{nrad} は、式1の右辺第二項で与えられるが、この式は式3のように変形することができるので、素子に電流を流して観測されるエレクトロルミネセンスの外

部量子収率 $\text{EQE}_{\text{EL}}(E)$ を測定することにより実験的に評価することができる。

$$\Delta V_{\text{rad}} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{0,\text{rad}}}{J_0} \right) = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{1}{\text{EQE}_{\text{EL}}(E)} \right) \quad (3)$$

前節で議論したオフセットエネルギーが異なる代表的な素子であるPTB7-Th/ITIC素子およびPTB7-Th/IDT-2BR素子について $\text{EQE}_{\text{EL}}(E)$ を測定したところ、表2に示すように、1000倍以上の差があることが分かった。 $\text{EQE}_{\text{EL}}(E)$ は界面CT状態からの発光量子収率であるので、CT状態から基底状態への輻射遷移速度 k_r および無輻射遷移速度 k_{nr} とは以下の関係が成り立つ。

$$\text{EQE}_{\text{EL}}(E) \propto \frac{k_r}{k_r + k_{\text{nr}}} \approx \frac{k_r}{k_{\text{nr}}} \quad (4)$$

界面CT状態ではドナーのHOMOに正孔が、アクセプターのLUMOに電子が存在するので、両者の軌道の重なりは小さく一般に $k_r \ll k_{\text{nr}}$ の関係にあるので上式の近似が成立する。したがって、 $\text{EQE}_{\text{EL}}(E)$ の1000倍もの差は、PTB7-Th/IDT-2BRにおいて k_r が大きいのか k_{nr} が小さいかまたはその両方であることを示唆している。時間分解分光測定を行い k_r および k_{nr} を評価したところ、表2に示すように、 k_{nr} にはほとんど差がなく、 k_r が1000倍以上大きいことが分かった。すなわちオフセットエネルギーの小さなPTB7-Th/IDT-2BR素子ではCT状態における輻射遷移速度が3桁大きいために $\text{EQE}_{\text{EL}}(E)$ も3桁大きくなり、その結果 ΔV_{rad} が0.15 Vも抑制されていることが分かった。

Table 2. Energetic and kinetic parameters of PTB7-Th/ITIC and PTB7-Th/IDT-2BR solar cells.

	PTB7-Th/ITIC	PTB7-Th/IDT-2BR
Offset / eV	0.20	0.05
$\Delta q V_{\text{rad}}$ / eV	0.406	0.256
EQE_{EL}	9.7×10^{-8}	8.9×10^{-5}
τ_{CT} / ns	1.9	1.3
k_r / s^{-1}	5.1×10	6.8×10^4
k_{nr} / s^{-1}	5.3×10^8	7.7×10^8

5. LE-CT混成による無輻射再結合損失の低減

最後に、オフセットエネルギーが異なるPTB7-Th/ITIC素子およびPTB7-Th/IDT-2BR素子において界面CT状態における輻射遷移速度が3桁も異なる値を示す機構について考察する。図3に示すように、オフセットエネルギーが小さなPTB7-Th/IDT-2BR素子においては、PTB7-Thの一重項励起子準位とCT準位が近接した状態となるため両者が混成した状態を形成すると考えられる。このような混成状態での振動子強度 $f_{S_0, \text{CT}}$ は次式で与えられる。

$$f_{S_0, \text{CT}}^* = f_{S_0, \text{CT}} + 2\sqrt{f_{S_0, \text{CT}} f_{S_1, S_0}} \frac{V_{S_1, \text{CT}}}{\Delta E_{S_1, \text{CT}}} + f_{S_1, S_0} \left(\frac{V_{S_1, \text{CT}}}{\Delta E_{S_1, \text{CT}}} \right)^2 \quad (5)$$

ここで、 $f_{S_0, \text{CT}}$ はCT状態から基底状態 S_0 への遷移の振動子強度、 f_{S_1, S_0} はPTB7-Thの励起状態 S_1 から基底状態 S_0 への遷移の振動子強度、 $V_{S_1, \text{CT}}$ はPTB7-Thの励起状態 S_1 とCT状態の電子的相互作用、 $\Delta E_{S_1, \text{CT}}$ はPTB7-Thの励起状態 S_1 とCT状態のエネルギー差（エネルギーオフセット）を表す。エネルギーオフセットが大きいPTB7-Th/ITIC素子では右辺第二項および第三項は無視できるので混成は起こらないといえる。これに対してエネルギーオフセットが小さなPTB7-Th/IDT-2BR素子では右辺第二項および第三項の寄与が大きくなるので、振動子強度の大きな $f_{S_0, \text{CT}}$ のため混成状態での振動子強度 $f_{S_0, \text{CT}}^*$ は大きく増加することが分かる。この効果は f_{S_1, S_0} が大きな発光量子収率の高い材料を用いたときに顕著に表れると考えられる。

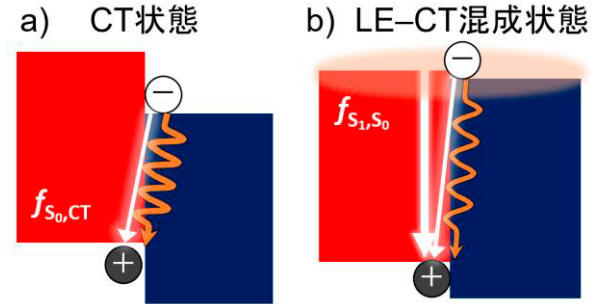


Figure 3. Energy diagram for two typical donor (red)/acceptor (navy blue) blends with a) a large offset energy and b) a small offset energy. The solid and wavy arrows represent weak radiative and nonradiative transitions in CT states at a donor/acceptor interface. The thick solid arrow represents strong radiative transition in local excitation (LE) state of the donor.

6. まとめ

HOMOおよびLUMO準位の異なる種々のドナー性材料およびアクセプター性材料を適宜組み合わせた高分子太陽電池を作製し、オフセットエネルギーと開放電圧損失の関係について輻射再結合および無輻射再結合の観点から系統的に検討した。その結果、オフセットエネルギーが減少するにつれて、 E_g 以下の領域に通常観測されるCT吸収帯が E_g に近づく見かけ上消失するため、輻射再結合による電圧損失が抑制されることが分かった。また、無輻射再結合損失もオフセットエネルギーがゼロに近い系で顕著に小さくなることを明らかにした。これは、オフセットエネルギーがゼロに近づくことによりCT準位が励起子のLE準位に近づく混成状態を形成するためCT状態から基底状態への振動子強度が著しく増大するためである。以上のことから、開放電圧損失の観点からはオフセットエネルギーが小さく、 E_g 近傍に吸収帯を有する材料は発光量子収率の高い

ものを選択することが重要であるといえる。ただし、オフセットエネルギーを小さくしすぎると電荷生成効率が低下するので、そのバランスをとることが求められる。このように合理的な設計指針に基づいてバランスの良い素子の開発を進めることによって効率20%が実現できると期待される。

参考文献

- 1) 国立研究開発法人国立環境研究所 社会システム領域, 研究コラム, 亀山康子
<https://www.nies.go.jp/social/navi/colum/cop26.html>
- 2) 首相官邸, グリーン社会の実現
<https://www.kantei.go.jp/jp/headline/tokushu/green.html>
- 3) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, グリーンイノベーション基金事業
<https://green-innovation.nedo.go.jp/>
- 4) グリーンイノベーション基金事業「次世代型太陽電池の開発」プロジェクトに係る公募要領
- 5) O. Almora, D. Baran, G. C. Bazan, C. Berger, C. I. Cabrera, K. R. Catchpole, S. E.-Ela, F. Guo, J. Hauch, A. W. Y. Ho-Baillie, T. J. Jacobsson, R. A. Janssen, T. Kirchartz, N. Kopidakis, Y. Li, M. A. Loi, R. R. Lunt, X. Mathew, M. D. McGehee, J. Min, D. B. Mitzi, M. K. Naeeruddin, J. Nelson, A. F. Nogueira, U. W. Paetzold, Nam-Gyu Park, B. P. Rand, U. Rau, H. J. Snaith, E. Unger, L. Vaillant-Roca, H.-L. Yip, C. J. Brabec, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2102526 (2021).
- 6) Y. Cui, Y. Xu, H. Yao, P. Bi, L. Hong, J. Zhang, Y. Zu, T. Zhang, J. Qin, J. Ren, Z. Chen, C. He, X. Hao, Z. Wei, J. Hou, *Adv. Mater.*, **33**, 2102420 (2021).
- 7) J. Wang, Z. Zheng, Y. Zu, Y. Wang, X. Liu, S. Zhang, M. Zhang, J. Hou, *Adv. Mater.*, **33**, 2102787 (2021).
- 8) T. Saito, S. Natsuda, K. Imakita, Y. Tamai, H. Ohkita, *Sol. RRL*, **4**, 2000255 (2020).
- 9) T. Kirchartz, U. Rau, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703385 (2018).
- 10) W. Shockley, H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, **32**, 510 (1961).