

有機太陽電池の素子特性劣化機構の解明と

高効率化・長寿命化

所属： 筑波大学 数理物質系 物質工学域

助成対象者：丸本 一弘

共同研究者：尾坂 格（広島大学）

概要

本研究では、p型有機半導体としてPBFTTT-EFT、n型有機半導体として可溶性フラーレンを光活性材料とする有機太陽電池を作製し、光誘起電子スピン共鳴（ESR）分光を用いて、擬似太陽光照射時における高効率有機太陽電池の素子性能劣化機構の解明を微視的な観点から行い、高効率化・長寿命化を目指した。その結果、PBDTTT-EFT:PC₇₁BMを用いた高分子太陽電池の素子特性は、光照射時間の増加と共に短絡電流密度が低下したものの、開放電圧においては僅かな低下しか見られなかった。この素子を光誘起ESR法により測定した結果、電荷蓄積に由来するESR線幅の狭い信号と広い信号の2つの信号が得られた。素子の低温ESR測定や密度汎関数理論を用いた*g*因子やESR線幅の解析によってこれらの信号の起源を同定し、高効率化・長寿命化への素子作製指針を得た。

abstract

In this study, we fabricated organic solar cells with photoactive materials of p- and n- type organic semiconductors of PBFTTT-EFT and soluble fullerenes, and analyzed the deterioration mechanism of the device performance of highly efficient organic solar cells under simulated solar irradiation from a microscopic viewpoint using light-induced electron spin resonance (ESR) spectroscopy. As a result, for the device performance of PBDTTT-EFT:PC₇₁BM organic solar cells, while the short-circuit current density decreased as the duration of the irradiation increased, the open-circuit voltage hardly decreased. By measuring the device using the light-induced ESR method, two signals with narrow and broad ESR linewidth due to charge accumulation were observed. The origins of these signals were identified from the analyses of the *g* factor and the ESR linewidth using the low-temperature ESR measurements of the device and the density functional theory, which gave a guiding principle of the device fabrication toward high efficiency and durability.

研究内容

背景

有機太陽電池は資源的制約がなく、低コストで柔軟性に富んだ次世代の太陽電池として注目されている。実用化に向けては変換効率と耐久性の向上が必要となり、現在盛んに研究されている。有機太陽電池の活性層を構成する p 型有機半導体として、poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl]] (PBDTTT-EFT)がある。この材料は低バンドギャップ特性、高い大気安定性を有し、10%に達する光エネルギー変換効率が報告されている。しかし、材料や素子特性の劣化機構については未解明の問題が多く、微視的な観点からの研究は殆ど行われていない。これまで我々は電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) 分光を用いることで、微視的な観点から有機デバイス内部の電荷状態や分子配向などを高い精度で観察し、素子特性の劣化機構について報告してきた[1]。本研究では、PBDTTT-EFT を光吸収層に用いた有機太陽電池を作製し、光誘起 ESR 法を用いて ESR と素子特性を同時測定することで、素子動作時における素子内部の電荷形成および蓄積現象の直接観察を行い、劣化機構の解明を調査した。

実験方法

光誘起ESR法：電荷のスピンを観測する手法であり、得られるESRパラメーターの g 因子からは分子種、ESR線幅からはスピンの状態、積分強度からはスピン数の情報を解析できる。本研究では、素子動作状態で疑似太陽光を照射しながらESR信号を観測する手法により、電荷蓄積と素子特性の過渡応答特性の相関や、ESR信号の基板平面に対する外部磁場方向の角度依存性を観測した。

試料作製および測定手順：光活性層としてp型有機半導体にPBDTTT-EFT、n型有機半導体にC₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM)を用いた有機太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/PBDTTT-EFT:PC₇₁BM/LiF/Al)を作製した。N₂雰囲気下で素子をESR試料管に封入した後、素子動作状態で光誘起ESR信号および素子特性の同時測定を疑似太陽光照射下、室温で行った。また、素子の光誘起ESR信号の解析を行うため、PBDTTT-EFT:PC₇₁BM薄膜試料、PBDTTT-EFT:PC₆₁BM薄膜試料、ITO/PEDOT:PSS/PBDTTT-EFT:PC₇₁BM積層膜試料を作製し、同様の測定を行った。

結果と考察

素子の光誘起 ESR 信号と素子特性の同時測定結果

図1(a)に短絡状態における ITO/PEDOT:PSS/PBDTTT-EFT:PC₇₁BM/LiF/Al 有機太陽電池の ESR 信号の疑似太陽光照射時間依存性を示す。照射時間の増加と共に ESR 信号の明瞭な増加を観測した。また素子の光誘起 ESR 信号の最小二乗法による Fitting 結果を図1(b)に示す。その結果、 $g = 2.0030$ の ESR 線幅の狭い信号(Narrow 成分)と $g = 2.0039$ の ESR 線幅の広い信号(Broad 成分)が得られた。さらに、図1(c)に素子特性と各成分の電荷蓄積の経時変化を示す。素子動作状態における特性低下は Broad 成分の電荷蓄積と明瞭な相関がみられた。以上の結果は開放状態においても同様な結果が得られ、素子動作状態における素子特性減少に素子の光誘起 ESR 信号の Broad 成分が大きく寄与していることが示された。

素子の光誘起 ESR 信号から得られた線幅の狭い成分の帰属

素子の光誘起 ESR 信号から得られた Narrow 成分の ESR 信号の起源を明らかにするために、薄膜試料を用いて詳細に ESR 信号を解析し、信号の帰属を行った。その結果、磁場が基板に対して平行方向の場合、PBDTTT-EFT:PC₇₁BM 薄膜試料の ESR 信号からは $g = 2.0031$ 、PBDTTT-EFT:PC₆₁BM 薄膜試料からは PBDTTT-EFT の正孔由来の $g = 2.0030$ 、素子の低温測定から得られた ESR 信号からは PC₇₁BM 由来の $g = 2.0034$ が得られた。ESR 線幅も含めた解析により、素子の Narrow 成分は PBDTTT-EFT の正孔および PC₇₁BM の電子由来であると同定された。

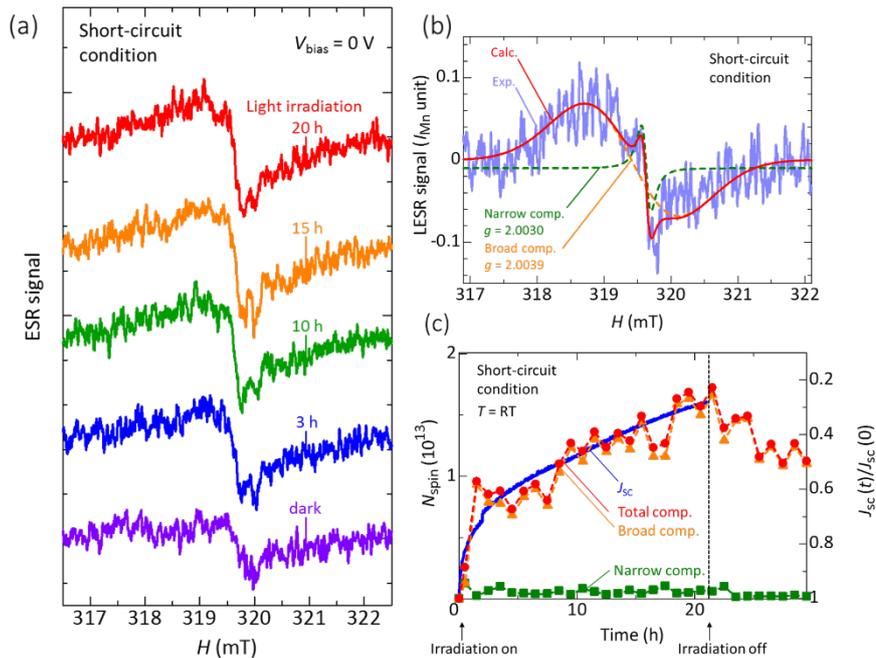


図1 短絡状態における (a)素子の ESR 信号の経時変化、
(b)Fitting 解析結果、(c)素子特性と蓄積電荷数の経時変化

素子の光誘起 ESR 信号から得られた線幅の広い成分の帰属

素子の光誘起 ESR 信号から得られた Broad 成分の ESR 信号の起源として、合成時に残留した PBDTTT-EFT のチエノチオフェン末端の重原子 Br の寄与が考えられる。それを明らかにするために、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて構造最適化を行った PBDTTT-EFT モデル分子の Br 付加におけるスピン密度 (σ)、電荷密度 (ρ) 超微細結合定数 (hfc constant) の解析を行った。その結果、Br がチエノチオフェン末端に付加された分子では末端の Br 近傍における σ 、 ρ 、hfc が増大していることが分かった。つまり、Br 付加により ESR 線幅が広がった理由が説明され、PBDTTT-EFT の末端 Br がホールトラッピングサイトである可能性が示された。従って、このような高分子末端に残留する Br を減少することが、素子動作時の電荷蓄積を防ぎ、高効率化・長寿命な素子の開発に有効であると考えられる。

今後

本研究で明らかになった素子動作時の素子中の電荷蓄積を解消することで、長寿命かつ高効率な素子の開発が進展することが期待される。

引用文献

[1] T. Nagamori and K. Marumoto, *Advanced Materials* **25**(16) (2013) 2362-2367.

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1. K. Marumoto, T. Fujimori and Y. Yamaki, "Investigation of Degradation Mechanism of Pentacene/C₆₀ Heterojunction Solar Cells", *Journal of Photopolymer Science and Technology* **30**(5) (2017) 569-575.
2. T. Kusumi, T. Kuwabara, K. Fujimori, T. Minami, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, T. Murakami, V. A. S. A. Rachmat and K. Marumoto, "Mechanism of Light Soaking Effect in Inverted Polymer Solar Cells With Open-Circuit Voltage Increase", *ACS Omega* **2**(4) (2017) 1617-1624.
3. K. Marumoto, A. Kosuga, D. Liu, O. Takeuchi and H. Shigekawa, "Dependence of the device performance of polymer solar cells on the insertion of metal nanoparticle layers at the electron-collecting electrodes", *Electrochemistry* **85**(5) (2017) 272-275.
4. M. Namatame, M. Yabusaki, T. Watanabe, Y. Ogomi, S. Hayase and K. Marumoto, "Direct observation of dramatically enhanced hole formation in a perovskite-solar-cell material spiro-OMeTAD by Li-TFSI doping", *Applied Physics Letters* **110**(12) (2017) 123904-1-5. (**APL Editor's Pick**)
5. 丸本一弘、 「有機デバイス中の電荷状態の電子スピン共鳴分光による研究」、応用物理、第 86 巻 第 1 号 (2017) 36-40.

[口頭発表]

国際会議

1. K. Marumoto, "Charge states and ESR spectroscopy in perovskite solar cells and their materials", International Workshop on Advanced Materials and Device Technology (IWAMD-2017), Anna University, Chennai, India, November 24, November 22-24, 2017. <Keynote 講演>
2. K. Marumoto, "Electron spin resonance (ESR) study of single-layer graphene: basics of ESR and its application along with interpretation", Pure and Applied Chemistry Seminar, University of Kota, Kota, India, November 21, 2017. <招待講演>
3. K. Marumoto, "Direct observation of electrically controllable spin states in single-layer graphene using electron spin resonance spectroscopy", 2nd World Congress and Expo on Graphene

& 2D Materials, H4 Hotel Frankfurt Messe, Frankfurt, Germany, November 7, November 6-7, 2017.

<基調講演>

4. K. Marumoto, "Investigation of the Degradation Mechanism of Pentacene/C₆₀ Heterojunction Solar Cells and the Improvement of Lifetimes by Inserting Buffer Layers", The 34th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Materials & Processes for Advanced Microlithography, Nanotechnology and Phototechnology (ICRST-34), International Conference Hall Makuhari Messe, Chiba, Japan, June 29, 2017. <招待講演>

5. T. Kusumi, K. Fujimori, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, V. A. Suci Atina and K. Marumoto, "Mechanistic Investigation into the Light-Soaking Effect Observed in Inverted Polymer Solar Cells Using Indium Tin Oxide Electrodes Modified By Piperazine Derivatives", PRiME 2016/230th ECS Meeting, Hawaii Convention Center, Honolulu, USA, October 4, 2016.

国内会議

1. 常友菜穂、井口翔平、ウォン ユサン、ホ シネ、ジョン イェスル、若山裕、丸本一弘、「MoS₂ 薄膜電界効果トランジスタの ESR 研究」、第 56 回電子スピンサイエンス学会年会、東京工業大学大岡山キャンパス、東京、2017 年 11 月 3 日

2. 神谷晨平、渡邊孝弘、斎藤慎彦、尾坂格、丸本一弘、「p 型半導体 PNTz4T を用いた逆構造型有機薄膜太陽電池の光誘起 ESR 分光」、第 56 回電子スピンサイエンス学会年会、東京工業大学大岡山キャンパス、東京、2017 年 11 月 3 日

3. 浅井遥香、薛冬、神谷晨平、斎藤慎彦、神原貴樹、丸本一弘、「光誘起 ESR 分光を用いた高分子太陽電池における電荷蓄積状態の解明」、第 56 回電子スピンサイエンス学会年会、東京工業大学大岡山キャンパス、東京、2017 年 11 月 2 日

4. 勝俣潤哉、大澤文也、佐藤豪、三輪一元、小野新平、丸本一弘、「発光電気セルの電荷状態の ESR 分光研究」、第 56 回電子スピンサイエンス学会年会、東京工業大学大岡山キャンパス、東京、2017 年 11 月 2 日

5. 丸本一弘、「有機半導体光デバイスにおける電荷状態と素子性能の劣化機構のマイクロ解析」、第 66 回高分子討論会、愛媛大学、松山、2017 年 9 月 20 日 <招待講演>

6. 丸本一弘、「電子スピン共鳴分光を用いた有機エレクトロニクス材料およびデバイスのマイクロ解析と素子特性向上」、住友化学講演会、住友化学株式会社、つくば、2017 年 7 月 24 日 <招待講演>

7. 大澤文也、佐藤豪、丸本一弘、「青色発光低分子材料 ADN 薄膜デバイスの電荷状態の ESR 分光」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、横浜、2017 年 3 月 15 日

8. 渡邊孝弘、生天目美貴、山成敏広、丸本一弘、「鉛ペロブスカイト太陽電池における素子動作中の電荷蓄積状態の光誘起 ESR 研究」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、横浜、2017 年 3 月 14 日

9. 丸本一弘、「有機半導体材料及びデバイスの電子スピン共鳴分光による研究」、物質科学セミナー、

筑波大学、つくば、2017年2月21日 <招待講演>

10. 大澤文也、佐藤豪、宮寺哲彦、近松真之、丸本一弘、「青色発光低分子材料の薄膜および素子の電荷状態の ESR 分光」、第 55 回電子スピンスイエンズ学会年会、大阪市立大学、大阪、2016 年 11 月 12 日

11. 渡邊孝弘、生天目美貴、山成敏広、丸本一弘、「素子駆動中のペロブスカイト太陽電池における電荷蓄積状態の ESR 研究」、第 55 回電子スピンスイエンズ学会年会、大阪市立大学、大阪、2016 年 11 月 12 日

[ポスター発表]

1. 薛冬、神谷晨平、斎藤慎彦、尾坂格、丸本一弘、「高安定性高分子太陽電池における電荷状態の光誘起 ESR 分光」、第 56 回電子スピンスイエンズ学会年会、東京工業大学、東京、2017 年 11 月 2 日