

ヘテロ型有機太陽電池のヘテロ界面における電荷ダイナミクスを観測  
～新しい高効率太陽電池のメカニズム解明へ～

研究成果のポイント

1. 有機太陽電池デバイスにおいて、ヘテロ界面における電荷注入を初めて観測しました。
2. 両極性 SubPc への電子注入と正孔注入を、分光学的に確認しました。
3. 本方法は、ヘテロ接合界面を介した電荷移動の観測に極めて有効です。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 守友 浩教授および独立行政法人物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 安田 剛主任研究員らの研究グループは、典型的な両極性分子であるSubPc(注1)を用いた二種類のヘテロ型有機太陽電池(注2)デバイスを作成し、超高速分光(注3)でヘテロ界面における電荷注入を初めて観測しました。この方法は、ヘテロ接合界面における電荷移動を感度良く観測することができます。

低コストかつフレキシブルな有機太陽電池は、次世代太陽電池として期待されています。特に、両極性分子を用いたヘテロ型有機太陽電池は光電エネルギー変換効率8.4%を示し、新しいタイプの有機太陽電池として注目され始めました。しかしながら、ヘテロ型有機太陽電池における光電エネルギー変換過程の詳細はわかっていませんでした。本研究グループは、両極性SubPcを用いた二種類のヘテロ型有機太陽電池において、超高速分光で電荷ダイナミクスを調べました。その結果、(1)ドナー性6T(注4)/SubPc界面におけるSubPcへの電子注入と、(2)アクセプター性C<sub>60</sub>(注5)/SubPc界面におけるSubPcへの正孔注入、の両方を分光学的に確認できました。いずれの場合でも、電荷注入にかかる時間は300ピコ秒(300×10<sup>-12</sup>秒)であり、ヘテロ接合型でない有機太陽電池の値に比べて遅いことがわかりました。これは、分子の励起状態が各分子層でゆっくりと移動していることを示しています。

今後、本方法を他のヘテロ型有機系太陽電池デバイスに応用し、有機系太陽電池の光電エネルギー変換機構を解明し、高効率有機太陽電池の開発に貢献してゆきます。

\* 本研究成果は、アメリカ応用物理学会が発行する雑誌「Applied Physics Letters」のオンライン版に3月23日付けで公開されます。

## 研究の背景

低コストかつフレキシブルな有機太陽電池は、次世代太陽電池として期待されています。特に、両極性分子を用いたヘテロ型有機太陽電池は光電エネルギー変換効率 8.4%を示し、近年、新しいタイプの有機太陽電池として注目されています。これは、従来、盛んに研究されてきたバルクヘテロ型有機太陽電池(注6)に比べて、低コストでエネルギー変換効率の面でも優れた特性を有しています。しかしながら、界面の状態などの解明が進んでいないため、デバイス設計が難しいという課題がありました。

一般に、有機分子や高分子が光を吸収すると励起状態(励起子と呼ぶ)になります。この励起状態は、活性層の中を移動し、やがて、異種分子との界面に到達します。異種分子の電子的性質に依存して、異種分子に電子(または、正孔)が注入されます。このようにして、光のエネルギーが電気エネルギーに変換されます。これまでのバルクヘテロ型有機太陽電池の研究により、励起子は数ナノメートル( $1 \times 10^{-9}\text{m}$ )程度しか移動できないと考えられていました。ところが、ヘテロ型有機太陽電池の各分子層の厚さは、数十ナノメートルあります。本研究は、その光電エネルギー変換のプロセスに関して、(1)励起子が数十ナノメートル移動するのにどの程度時間がかかるのか、(2)両極性分子には電子注入と正孔注入の両方が可能なのか、といった疑問に明確な答えを出しました。

## 研究内容と成果

本研究グループは、両極性 SubPc を用いた二種類のヘテロ型有機太陽電池(電子注入型と正孔注入型)において、超高速分光で電荷ダイナミクスを調べました。図1は、作成した太陽電池の模式図です。

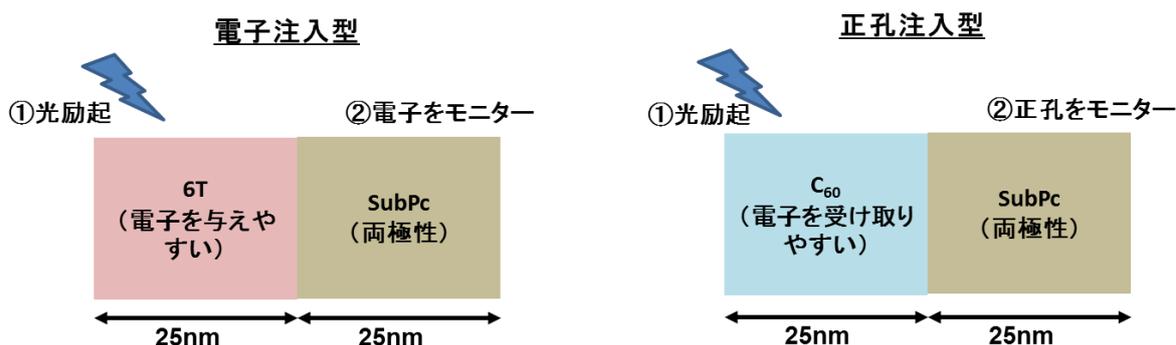


図1：電子注入型デバイスと正孔注入型デバイスの模式図

電子注入型デバイスは、電子を与えやすい 6T 分子と両極性 SubPc 分子とのヘテロ接合です。各分子層の厚さは 25nm としました。電荷ダイナミクスの実験は以下のように行いました。まず、励起光(波長 400nm)で、6T 分子層を選択的に励起します。これにより、6T 励起子が生成します。6T 励起子は分子層内を移動し、やがて、6T/SubPc 界面に到達します。SubPc 層に電子が注入されると、電子を一個余分に持った SubPc 分子( $\text{SubPc}^-$ )が生成します。SubPc<sup>-</sup>が示す特徴的な吸収スペクトルで、SubPc<sup>-</sup>の密度を時間の関数で評価します。

正孔注入型デバイスは、電子を受け取りやすい C<sub>60</sub> 分子と両極性 SubPc 分子とのヘテロ接合です。各分子層の厚さは 25nm としました。電荷ダイナミクスの実験は以下のように行いました。まず、励起光(波長 400nm)で、C<sub>60</sub> 分子層を選択的に励起します。これにより、C<sub>60</sub> 励起子が生成します。C<sub>60</sub> 励起子は分子層内を移動し、やがて、C<sub>60</sub>/SubPc 界面に到達します。SubPc 層に正孔が注入されると、正孔を一個余分に持った SubPc 分子( $\text{SubPc}^+$ )が生成します。SubPc<sup>+</sup>が示す特徴的な吸収スペクトルで、SubPc<sup>+</sup>の密度を時間の関数で評価します。

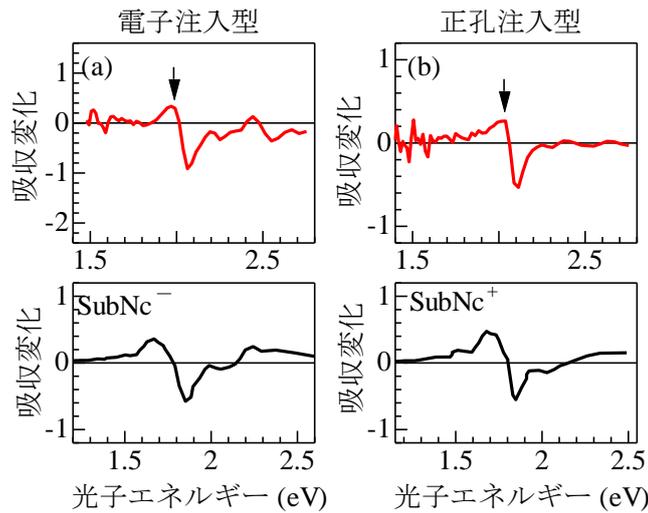


図2:(a)電子注入型デバイスと(b)正孔注入型デバイスの 1000 ピコ秒後の吸収変化。下の図は、SubNc<sup>-</sup>(注7)と SubNc<sup>+</sup>の吸収変化。

図2(a)に、電子注入型デバイスの 1000 ピコ秒後の吸収変化を示します。1.95eV と 2.45eV の正の信号と、2.05eV の負の信号といった特徴的なスペクトルが観測されます。このスペクトルは、すでに知られている SubNc<sup>-</sup>の吸収変化(図2(a)の下)に酷似していることより、電子注入型デバイスにおいても SubPc<sup>-</sup>が生成したことが分かります。図2(b)に、電子注入型デバイスの 1000 ピコ秒後の吸収変化を示します。2.00eV の正の信号と、2.10eV の負の信号といった特徴的なスペクトルが観測されます。このスペクトルは、すでに知られている SubNc<sup>+</sup>の吸収変化(図2(a)の下)に酷似していることより、正孔注入型デバイスにおいても SubPc<sup>+</sup>が生成したことが分かります。

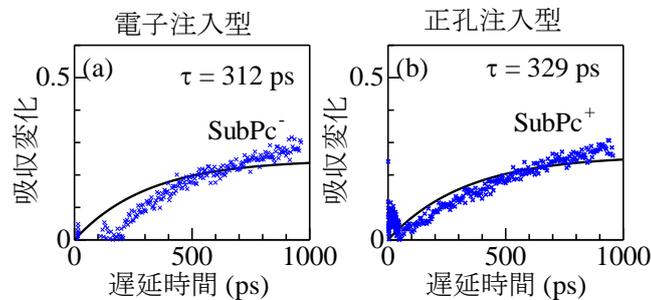


図3:(a)電子注入型デバイスの SubPc<sup>-</sup>信号強度の時間変化。(a)正孔注入型デバイスの SubPc<sup>+</sup>信号強度の時間変化。実線は指数関数での最小二乗フィット。

図 3(a)に、電子注入型デバイスの SubPc<sup>-</sup>信号強度の時間変化を示します。SubPc<sup>-</sup>信号強度は時間とともにゆるやかに増大します。これは、6T 励起子が分子層内を移動し 6T/SubPc 界面に到達するのに、時間がかかることを意味します。図中の曲線は指数関数での最小二乗フィットです。試行関数  $f(t)=A \times e^{-t/\tau}$  と実験データとの残差の自乗和を最小にするように、振幅 A と注入時間  $\tau$  を決めました。これより、電子の注入時間 ( $\tau$ ) は 312 ps と求められました。図 3(b)に、正孔注入型デバイスの SubPc<sup>+</sup>信号強度の時間変化を示します。SubPc<sup>+</sup>信号強度は時間とともにゆるやかに増大します。これは、C<sub>60</sub> 励起子が分子層内を移動し C<sub>60</sub>/SubPc 界面に到達するのに、時間がかかることを意味します。最小二乗フィットより、電子の注入時間 ( $\tau$ ) は 329 ps と求められました。バルクヘテロ型太陽電池の電荷生成時間は数ピコ秒です。例えば、典型的なバルクヘテロ型太陽電池である PTB7/PC<sub>71</sub>BM の電荷生成時間は 0.3ps です。したがって、ヘテロ型太陽電池の電荷注入時間(~300ps)は極めて遅いことがわかります。

## 今後の展開

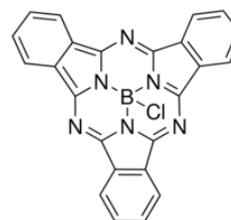
本研究では、両極性 SubPc 分子を用いた電子注入型および正孔注入型のヘテロ型有機太陽電池を作成し、超高速分光で電荷ダイナミクスを調べました。その結果、励起子が 25nm の分子層を移動するのに 300 ps 程度かかること、両極性分子には電子注入と正孔注入の両方が可能であることが、実験的に示されました。励起子が長い距離を移動できることは、より多くの太陽光を電気エネルギーに変換できることを示唆しています。本研究により、ヘテロ型有機太陽電池の光電エネルギー変換機構の理解が深まりました。

今後、本方法を他のヘテロ型有機系太陽電池デバイスに応用し、有機系太陽電池の光電エネルギー変換機構を解明し、高効率有機太陽電池の開発に貢献してゆきます。

## 用語解説

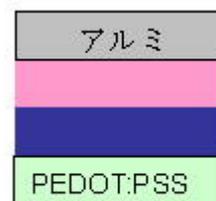
注1) SubPc (boron subphthalocyanine chloride ホウ素サブフタロシアニクロド)

典型的な両極性分子。(両極性分子は、電子をドナー性分子から受け取ることも、また、アクセプター性分子に与えることもできる。)



注2) ヘテロ型有機太陽電池

電子を与えやすい(ドナー性)分子と電子を受け取りやすい(アクセプター性)分子を層状に積層した太陽電池。模式図で、青がドナー性分子、赤がアクセプター性分子である。

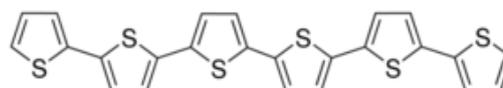


注3) 超高速分光

フェムト秒レーザーシステムを用いて、励起光照射後に経過時間の関数として吸収変化を測定する分光法。吸収変化を解析することにより、励起子や電荷の相対量を評価できる。

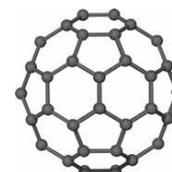
注4) 6T ( $\alpha$ -sexithiophene  $\alpha$ -セキシチオフエン)

6 個のチオフエン環が連なったオリゴチオフエン。  
有機太陽電池や有機 EL 材料として用いられる。



注5) C<sub>60</sub>

炭素原子 60 個で構成された 20 面体のサッカーボール状分子(フラーレン)。  
半導体材料や太陽電池材料として用いられる。

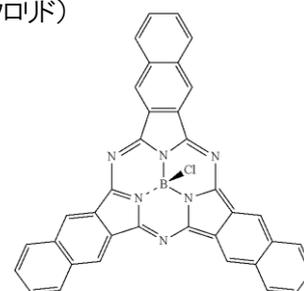


注6) バルクヘテロ型有機太陽電池

電子を与えやすい(ドナー性)分子と電子を受け取りやすい(アクセプター性)分子をナノレベルで混合した太陽電池。模式図で、青がドナー性分子、赤がアクセプター性分子である。



注7) SubNc (boron subnaphthalocyanine chloride ホウ素サブナフタロシアニクロリド)  
典型的な両極性分子。(両極性分子は、電子をドナー性分子から受け取るこ  
とも、また、アクセプター性分子に与えることもできる。)



#### 掲載論文

【題名】 Carrier injection dynamics in heterojunction solar cells with bipolar molecule  
(両極性分子を用いたヘテロ型太陽電池の電荷注入)

【著者名】 Yousuke Takahashi (高橋洋輔), Takeshi Yasuda (安田 剛), Kouhei Yonezawa (米澤宏平), Yutaka Moritomo (守友 浩)

【掲載誌】 Applied Physics Letters

【発刊日】 「Applied Physics Letters」のオンライン版に 3 月 23 日付けで公開

#### 問い合わせ先

【研究全般について】

守友 浩 (モリトモ ユタカ)

筑波大学 数理物質系 教授

【太陽電池材料について】

安田 剛 (ヤスダ タケシ)

物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 主任研究員