

太陽電池デバイスの電荷生成効率決定法を確立
～光電エネルギー変換機構の解明と太陽電池材料のスクリーニングの有効なツール～

研究成果のポイント

1. 太陽電池デバイスの評価・理解に重要な電荷生成効率の決定方法を確立しました。
2. これにより、有機薄膜太陽電池が低温で動作しない原因が、電荷輸送プロセスにあることが明らかになりました。
3. 本方法は、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換機構の解明につながると期待されます。

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、超高速分光(注1)と電気化学ドーピング(注2)を組み合わせることにより、有機薄膜太陽電池(注3)の電荷生成効率(注4、注5)の絶対値を決定する方法を確立しました。この方法により、高効率な太陽電池材料のスクリーニングが可能になるとともに、有機系太陽電池のエネルギー変換プロセスが明らかになると期待されます。

有機薄膜太陽電池は、エネルギー変換効率が11%を超える報告もあり、次世代太陽電池として期待されています。太陽電池デバイスの内部では、(I)励起子(注6)の生成、(II)分子界面での電荷生成、(III)集電極へ電荷移動、といった複雑なプロセスで光電エネルギー変換がなされています。しかしながら、こうした素過程を定量的に分離する試みはありませんでした。本研究グループは、超高速分光と電気化学ドーピングを組み合わせることにより、(II)に対応する電荷生成効率を定量的に評価することに成功しました。典型的な太陽電池であるP3HT/PCBM(注7、注8)では、室温での電荷生成効率は0.55です。この評価法を用いれば、電荷生成効率が高い太陽電池材料のスクリーニングが可能となります。

また、P3HT/PCBMの電荷生成効率は、 -193°C という極低温においても0.55のままであることが分かりました。これは、負の電荷を持った電子と正の電荷を持った正孔がクーロン力の影響を受けずに分離していることを示してしています。

今後、この評価法を駆使して、有機薄膜太陽電池の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8月19日付けで公開されます。

研究の背景

有機薄膜太陽電池は、フレキシブル・低コストで環境に優しいことから、次世代太陽電池として着目されています。最近では、エネルギー変換効率が 11%を超える報告もあり、実用化が期待されています。有機薄膜太陽電池デバイスの内部では、図 1 に示すように、(I)励起子の生成、(II)分子界面での電荷生成、(III)集電極へ電荷移動、といった複雑なプロセスで光エネルギー変換がなされています。しかしながら、これまで、これらの素過程を定量的に分離する試みはなく、有機薄膜太陽電池のデバイス性能が、どの素過程の効率に由来しているのか、理解されていませんでした。

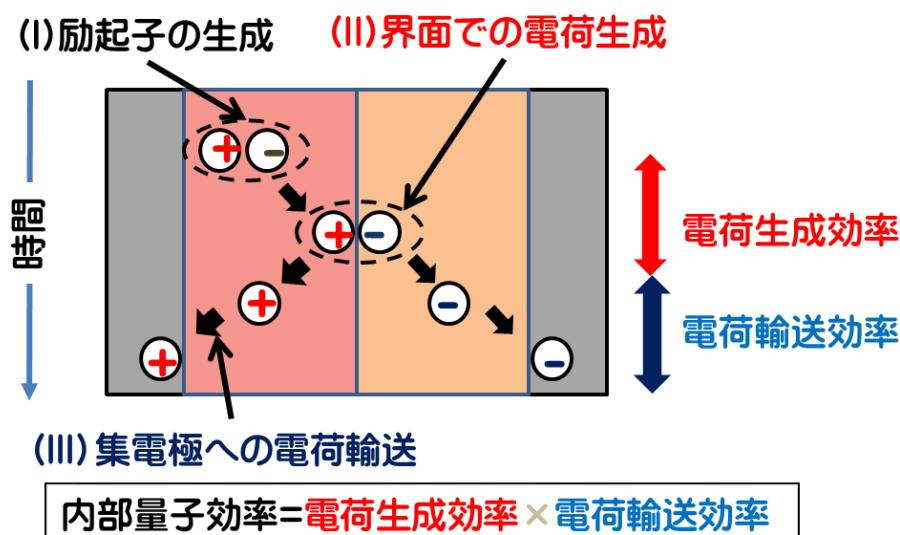


図 1 有機薄膜太陽電池デバイスの光エネルギー変換プロセス

グレー部分は集電極、ピンクは p 型有機半導体、黄色は n 型有機半導体である。励起子が p 型有機半導体/n 型有機半導体界面で電子と正孔に分離し、電子は n 型有機半導体を、正孔は p 型有機半導体を移動し、集電極で回収される。

本研究グループは、電荷生成が 0.00000000001 秒(10 ピコ秒)といった短い時間で完了し、電荷輸送が 0.0000001 秒(1マイクロ秒)から 0.001 秒(1ミリ秒)かかることに着目しました、そして、時間領域で(II)界面での電荷生成プロセスと(III)集電極への電荷輸送プロセスを分離しました。そして、超高速分光と電気化学ドーピングを組み合わせることにより、電荷生成効率(=『界面において、一個の光子から電子が生成する確率』)の絶対値を決定することに初めて成功しました。超高速分光では吸収された光子一個あたりの近赤外領域の吸収変化が分かり、電気化学ドーピングでは電荷一個当たりの近赤外領域の吸収変化が分かります。したがって、両者を組み合わせれば、一個の光子から何個の電荷が生成するがわかります。

ここで、電荷輸送効率(=『生成した電子が、集電極に到達する確率』)を定義すれば、内部量子効率(=『太陽電池に一個の光子が吸収された際、素子から取り出される電子の数』)に対して、内部量子効率 = 電荷生成効率 × 電荷輸送効率、という関係が得られます。

研究内容と成果

本研究グループは、一般的な2つの有機太陽電池に対して、光励起により生成した電荷による近赤外領域の吸収変化と電気化学的に導入した電荷による吸収変化を、注意深く測定しました。

1. 光励起による生成した電荷による吸収変化:P3HT/PCBM

P3HT(注 7:p 型有機半導体)とPCBM(注 8:n 型有機半導体)の混合分子膜を作成し、フェムト秒時間分解分光を行いました。この混合分子膜で太陽電池デバイスを作成すると、エネルギー変換効率は 3.70%になります。図 2 で、赤線が光励起により生成した電荷による吸収変化です。吸収された光子は、0.42 個/nm²です。この実験からだけでは、生成した電荷数を評価できません。

2. 電気化学的に導入した電荷による吸収変化:P3HT

P3HT 単層膜を作成し、電気化学的に正孔を導入しました。図 2 中、丸が電気化学的に導入した電荷(正孔)による吸収変化です。光による吸収変化(赤線)と正孔による吸収変化の形状が良く似ています。これは、両スペクトルの起源が同じもの(正孔)であることを意味します。さて、導入した正孔密度(=6.9 個/nm²)より、「光励起による生成した電荷による吸収変化」を正孔の数に換算できます。室温で電荷生成効率を評価したところ、0.55 という値が得られました。同様な実験・解析を-193℃で行ったところ、電荷生成効率は 0.55 と得られました。これは、負の電荷を持った電子と正の電荷を持った正孔がクーロン力の影響を受けずに分離していることを示しています。

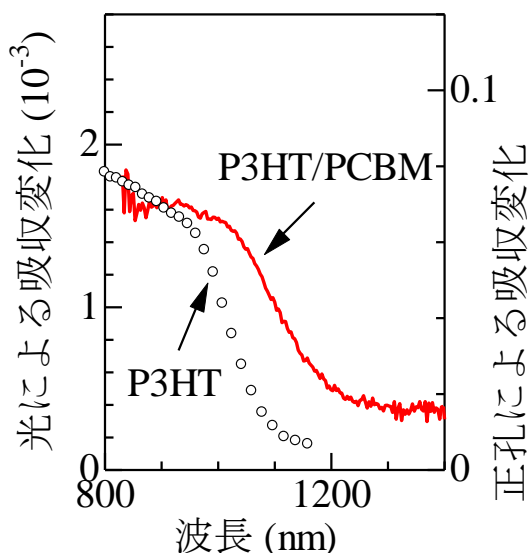


図 2 P3HT/PCBM の光による吸収変化(実線)と P3HT の正孔による吸収変化(白丸)

3. 光励起による生成した電荷による吸収変化:PTB7/PC₇₀BM

PTB7(注 9:p 型有機半導体)とPC₇₀BM(注 10:n 型有機半導体)の混合分子膜を作成し、フェムト秒時間分解分光を行いました。この混合分子膜で太陽電池デバイスを作成すると、エネルギー変換効率は 6.24%になります。図 3 で、赤線が光励起により生成した電荷による吸収変化です。吸収された光子は、0.28 個/nm²です。

4. 電気化学的に導入した電荷による吸収変化:PTB7

PTB7 単層膜を作成し、電気化学的に正孔を導入しました。図 3 で、丸が電気化学的に導入した電荷(正孔)による吸収変化です。光による吸収変化と正孔による吸収変化の形状が良く似ています。これは、両スペクトルの起源が同じもの(正孔)であることを意味します。導入した正孔密度(=1.6 個/nm²)を利用し、室温で電荷生成効率を評価したところ、0.58 という値が得られました。同様な実験・解析を-193℃で行ったところ、電荷生成効率は室温と同等の 0.55 と得られました。これは P3HT/PCBM と同様に、負の電荷を持った電子と正の電荷を持った正孔がクーロン力の影響を受けずに分離していることを示しています。

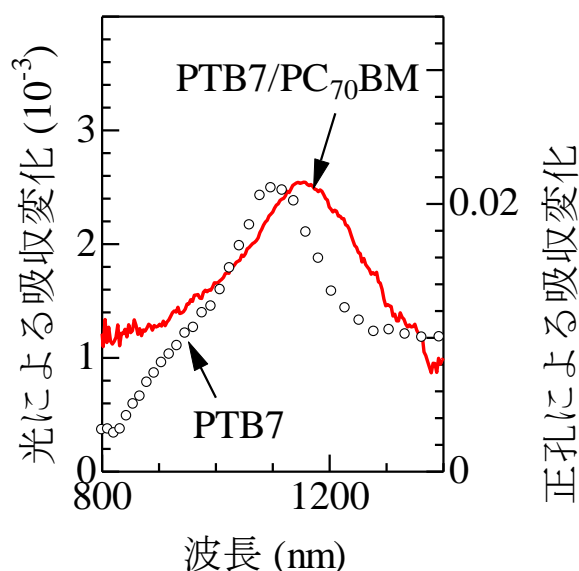


図3 PTB7/PC₇₀BMの光による吸収変化(実線)とPTB7の正孔による吸収変化(白丸)

今後の展開

本研究により、電荷生成効率の絶対値を決定する方法論が確立しました。この方法を用いて、一般的な2つの有機薄膜太陽電池において、いずれも、電荷生成効率は室温および極低温で不変であることが分かりました。有機薄膜太陽電池の内部量子効率は、電荷生成効率×電荷輸送効率で与えられることから、有機薄膜太陽電池が低温で動作しない(内部量子効率が低下する)原因は、電荷輸送効率の低下にあると結論付けることができます。このように、本評価法は、デバイスの律速過程が電荷生成プロセスと電荷輸送プロセスのどちらであるかを一義的に決定します。

今後、この本評価法駆使して、有機薄膜太陽電池の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。また、新規高分子材料にこの方法を適用し、その潜在能力を評価してゆきます。

用語解説

注1) 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2) 電気化学ドーピング

電池セルを作成し、有機半導体から任意の量の電子を引き抜く方法。

注3) 有機薄膜太陽電池

電子を与えやすいp型有機半導体領域と電子を受け取りやすいn型有機半導体領域で広い面積で接合させ、高いエネルギー変換効率を示す。スピコートと熱処理といった低コストプロセスで製造できる。

注4) 電荷生成効率

電荷生成効率とは、『界面において、一個の光子から電子が生成する確率』と定義される。これまで、この物理量の絶対値を評価できなかった。

注5) 内部量子効率

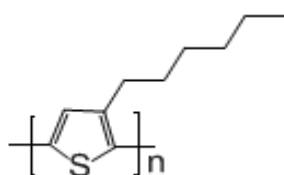
内部量子効率とは、『太陽電池に一個の光子が吸収された際、素子から取り出される電子の数』と定義される。電子の数は電流値の大きさとして容易に評価できるが、太陽電池の中では、励起子生成→界面での電荷生成⇒集電極への電荷輸送、といった複雑なプロセスが起こっており、情報としては不十分である。

ここで、電荷輸送効率を『生成した電子が、集電極に到達する確率』と定義すれば、内部量子効率＝電荷生成効率×電荷輸送効率、という関係が得られる。

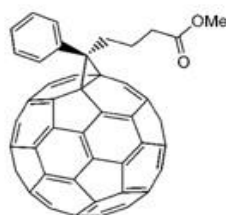
注6) 励起子

電子と正孔がクーロン力で強く束縛しあった状態。電荷が生成するには、この束縛エネルギーに打ち勝って、電子と正孔が分離しなければならない。

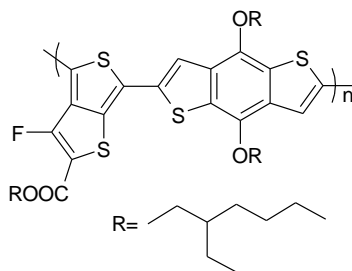
注7) P3HT(Regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl))の分子式



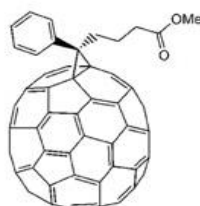
注8) PCBM([6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester)の分子式



注9) PTB7 ([Poly{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-lt-alt-3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophene-4,6-diyl}]_n)の分子式



注10) PC₇₀BM([6,6]-phenyl C₇₀ butyric acid methyl-ester)の分子式



掲載論文

【題名】 Effect of temperature on carrier formation efficiency in organic photovoltaic cells
(有機薄膜太陽電池の電荷生成効率に及ぼす温度効果)

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

【掲載誌】 Applied Physics Letters

問合わせ先

【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