

Oral presentation | 12 Organic Molecules and Bioelectronics : 12.5 Organic and hybrid solar cells

📅 Thu. Sep 19, 2024 9:00 AM - 12:00 PM JST | Thu. Sep 19, 2024 12:00 AM - 3:00 AM UTC 🏨 C302
(Hotel Nikko 30F)

[19a-C302-1~11] 12.5 Organic and hybrid solar cells

Kyohei Nakano(Riken), Mikie Tsubasa(広工大)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:00 AM - 9:15 AM JST | 12:00 AM - 12:15 AM UTC

[19a-C302-1]

Effect of the energy of excitons in organic semiconductors on electro luminescence and photovoltaic properties

○Yusuke Aoki¹, Taku Oono², Tsubasa Sasaki², Takuya Okada², Haruto Shoji¹, Hirohiko Fukagawa³, Takahisa Shimizu² (1.Tokyo Univ.of Sci., 2.NHK Sci. & Tech. Res. Labs., 3.Chiba Univ.)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:15 AM - 9:30 AM JST | 12:15 AM - 12:30 AM UTC

[19a-C302-2]

Aggregation and Dispersion Properties of Fused-Ring Conjugated Polymers in Solution

○(D)Yuki Sato¹, Hajime Motozawa¹, Tsubasa Mikie², Itaru Osaka², Hideo Ohkita¹ (1.Kyoto Univ., 2.Hiroshima Univ.)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:30 AM - 9:45 AM JST | 12:30 AM - 12:45 AM UTC

[19a-C302-3]

Analysis of Electronic Level Shifts in Ternary Organic Thin Film Solar Cells Using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Principal Component Analysis

○(M1)Daichi Egami¹ (1.Chiba Univ.)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

9:45 AM - 10:00 AM JST | 12:45 AM - 1:00 AM UTC

[19a-C302-4]

Charge Generation in Crystalline Polymer Solar Cells with Different Energy Cascades

○Kazuma Kato¹, Itaru Osaka², Hideo Ohkita¹ (1.Kyoto Univ., 2.Hiroshima Univ.)

10:00 AM - 10:15 AM JST | 1:00 AM - 1:15 AM UTC

[19a-C302-5]

Utilization of Organic Photovoltaics in Low-Temperature Environments

○Masahiro Nakano¹, Hiroya Ohta¹, Takumi Shoji¹, Akihiro Konishi¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2}, Tetsuya Taima^{1,2,3}, Makoto Karakawa^{1,2,3}, Tetsuya Iwabuchi⁴, Kazumi Yoshida⁴, Tatsuya Arashitani⁵, Shiro Ikuhara⁵, Kouzou Kotani⁵, Koshin Takahashi⁵ (1.Kanazawa Univ., 2.NanoMaRi, 3.InFiniti, 4.BME Inc., 5.Reiko Co., Ltd.)

10:30 AM - 10:45 AM JST | 1:30 AM - 1:45 AM UTC

[19a-C302-6]

Photovoltaic properties in polymer solar cells analyzed by ternary phase diagram

○Jihun Jeon¹, Kiyotaka Doi¹, Hyung Do Kim¹, Hiroki Ogawa², Mikihiro Takeyama², Hideo Ohkita¹ (1.Kyoto Univ., 2.Kyoto Univ. Inst.)

10:45 AM - 11:00 AM JST | 1:45 AM - 2:00 AM UTC

[19a-C302-7]

Consideration of Novel Photoelectric Conversion Mechanisms for Metal-Organic Composite Photovoltaic Cells (MOC-PVs)

○Nagisa Matsumoto¹, Kato Takehito^{2,3} (1.MAS, 2.NIT, Oyama College, 3.NPO Energy Education)

11:00 AM - 11:15 AM JST | 2:00 AM - 2:15 AM UTC

[19a-C302-8]

The influence of molecular orientation at the bulk heterojunction interface of organic thin-film solar cells on energy level

○Daisuke Hamamura¹, Seihou Jinnai², Yutaka Ie², Hiroyuki Yoshida^{1,3} (1.Chiba Univ., 2.Osaka Univ., 3.Chiba Univ.)

11:15 AM - 11:30 AM JST | 2:15 AM - 2:30 AM UTC

[19a-C302-9]

Effect of Permanent Quadrupole on Donor-Acceptor Interfacial Electronic Levels in Organic Thin Film Solar Cells

○Makoto Miura¹, Kyouhei Nakano², Keisuke Tajima², Hiroyuki Yoshida^{1,3} (1.Chiba Univ., 2.Riken, 3.Chiba Univ. MCRC)

🎯 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

11:30 AM - 11:45 AM JST | 2:30 AM - 2:45 AM UTC

[19a-C302-10]

Control of Donor/Acceptor Interface of Organic Solar Cells by Photocrosslinking Reaction

○(D)Ryo Suzuki^{1,2}, Makoto Miyasaka², Kyohei Nakano¹, Keisuke Tajima¹ (1.RIKEN CEMS, 2.Tokyo Denki Univ.)

11:45 AM - 12:00 PM JST | 2:45 AM - 3:00 AM UTC

[19a-C302-11]

Donor-Acceptor Unit Ratio in Copolymers: Quantitative Evaluation and Effect on Photovoltaic Performance

○Kyohei Nakano¹, Yumiko Kaji¹, Ryo Suzuki^{1,2}, Keisuke Tajima¹ (1.RIKEN CEMS, 2.Tokyo Denki Univ.)

有機半導体中の励起子のエネルギーが発光・発電特性に与える影響

Effect of the energy of excitons in organic semiconductors on electro luminescence and photovoltaic properties

東理大¹, NHK 技研², 千葉大先進³

青木 悠佑¹, 大野 拓², 佐々木 翼², 岡田 拓也², 庄司 陽翔¹, 深川 弘彦³, 清水 貴央^{1,2}

Tokyo Univ. of Science¹, NHK Sci. & Tech. Res. Labs.², Chiba Univ.³

Y. Aoki¹, T. Oono², T. Sasaki², T. Okada², H. Shoji¹, H. Fukagawa³, T. Shimizu^{1,2}

E-mail: 8423501@ed.tus.ac.jp

【序論】有機半導体を用いた発光素子(OLED)・太陽電池(OPV)において、発光と発電は励起子を介した逆過程であり^[1]、励起子の挙動を理解することは発電・発光素子特性の向上に向けて重要である。しかし、素子内のエネルギー準位や励起子の挙動が発電・発光素子特性に及ぼす影響は体系的に理解されていない。その理由として、一般的な OLED は発電に適した素子設計でないことや、OPV 研究の主流であるバルクヘテロ構造では、素子内部の複雑な p/n 界面で起こる現象の解析が困難であることが挙げられる。本研究では、独自に開発した電子注入材料(Py-hpp2)^[2]を用いて、単純な p/n 積層構造の素子を作製し発光・発電の両方の特性を評価した。Py-hpp2 を用いることで電子親和力(EA)が小さい(~ 2.2 eV 程度)材料が OPV のアクセプターとして動作する。これにより、励起子のエネルギーや開放電圧(V_{oc} , V)に関連するドナーのイオン化エネルギー(IE)とアクセプターの EA とのエネルギー差(E_{cs})を一般的な OPV に比べて大きくすることができる。また、この p/n 積層素子においては、発電特性に多大な影響を及ぼすとされている励起子束縛エネルギー(E_b)を見積もることができる^[3]。それにより見積もった E_{cs}/E_b などの物性値と OPV/OLED 特性との相関を解析したので報告する。

【実験】真空蒸着法により作製した素子の構成とエネルギーの関係を Fig.1(a)に示す。IE と EA はそれぞれ AC-3, LEIPS を用いて実測した。ドナーには正孔移動度の高い HN-D2 を用いた。アクセプターには EA の異なる 10 種類の分子を用いて E_{cs} を 2.03 eV~2.93 eV の範囲で変化させた。発電特性はソーラーシミュレータ(AM 1.5G)で測定した。 E_b は既報告の手法によって算出した^[3]。

【結果】 Fig.1 (b)に OPV の J - V 特性を示す。 J - V 特性はアクセプター材料に大きく依存することがわかる。開放電圧(V_{oc})は E_{cs} に依存し、最小 1.6 V であったが最大は 2.0 V であり、OPV としては大きな値を観測した。曲線因子や光電変換効率もアクセプター分子に強く依存し、それぞれ 0.16~0.71、0.09%~0.85%の範囲で変化した。これら素子の発光・発電特性と E_b などの物性値との相関について、当日報告する。

[1] S. Engmann *et al.*, *Nat. Commun.* **10**, 227 (2019).

[2] T. Sasaki *et al.*, *Nat. Commun.* **12**, 2706 (2021).

[3] C. Satoh, *et al.*, *Adv. Opt. Mater.*, 2300683 (2023).

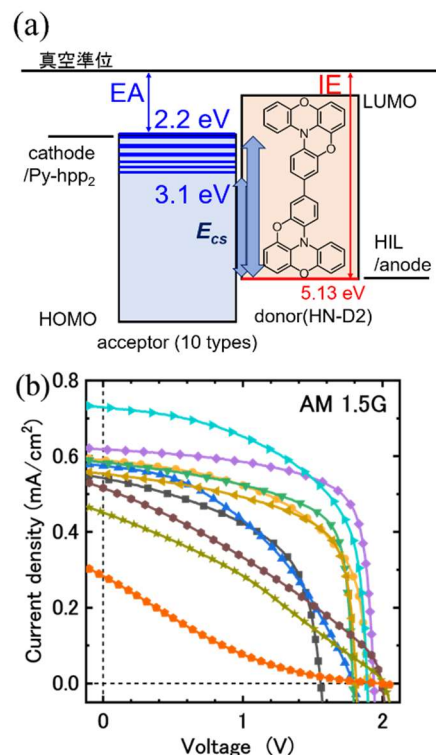


Fig. 1(a) Schematic of device structure/energy levels in devices. (b) Photoresponsive J - V curves of OPV.

溶液中における縮環系共役高分子の凝集および分散特性

Aggregation and Dispersion Properties of

Fused-Ring Conjugated Polymers in Solution

京大院工¹, 広大院先進理工² ○(D2)佐藤 友揮¹, 本澤 啓¹,

三木江 翼², 尾坂 格², 大北 英生¹

Kyoto Univ.¹, Hiroshima Univ.² ○Yuki Sato¹, Hajime Motozawa¹,

Tsubasa Mikie², Itaru Osaka², Hideo Ohkita¹

E-mail: sato21y@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

高分子太陽電池に用いられる縮環系共役高分子は、製膜に用いる溶液中において分子分散あるいは凝集した状態であるかによって、製膜後のモルフォロジーが大きな変化する。したがって、溶液中における分散あるいは凝集状態を理解することが重要であるが、吸収スペクトルのみから判断するのは容易ではない。そこで、本研究では図1に示すような縮環 π 共役系の広さが異なる3種類の共役系高分子の溶液状態における発光特性の温度依存性を低分子モデル系と比較検討することによって、溶液中における縮環系共役高分子の凝集・分散状態を議論した。

図2はPY-ITとY6のDCB溶液の定常吸収および定常発光スペクトルの温度依存性の結果である。273–423 Kの昇温に対して、PY-ITは吸収および発光ともにやや減少するものの変化は限定的であった。これに対して、低分子モデル化合物のY6では発光強度が大幅に低下した。その結果、蛍光寿命の温度変化にも明確な違いが見られた。

図3に示すように、PY-ITの蛍光寿命は1.70 nsでほぼ一定であるのに対して、Y6は1.70 nsから0.20 nsへと昇温とともに短寿命化した。この蛍光寿命変化の起源を調べるため、発光スペクトルから蛍光量子収率を算出し、輻射遷移速度 k_r と無輻射遷移速度 k_{nr} をそれぞれ評価した。その結果、 k_r は三種類の高分子および低分子のいずれも温度依存性が見られなかったが、 k_{nr} は高分子と低分子で異なる挙動を示した。図3に示すように、PY-ITの k_{nr} は温度によらずほぼ一定であるが、Y6は高温になるにつれて増加した。MDシミュレーションによりPY-ITとY6の運動を比較すると、低分子のY6では末端基の運動が昇温とともに激しくなるのに対して、PY-ITでは各ユニットが連結した効果によりこれらの運動が大幅に抑制されることが分かった。この運動性の違いにより k_{nr} の温度依存性に違いが出たと考えられる。同様の連結効果はPY-ITに限らず、PTQ1やPNTz4Tにも見られ、高分子に特徴的な効果であるといえる。

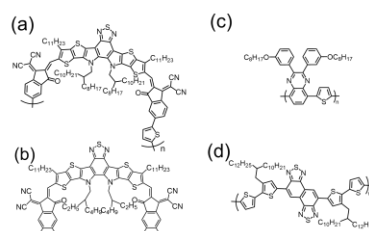


Fig. 1. Chemical structures of (a) PY-IT, (b) Y6, (c) PTQ1, and (d) PNTz4T.

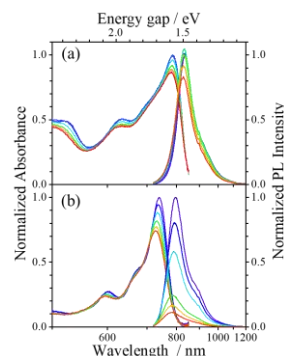


Fig. 2. Absorption and PL spectra of (a) PY-IT and (b) Y6 in DCB solution at 273 K (purple), 303 K (blue), 333 K (light blue), 373 K (green), and 423 K (red).

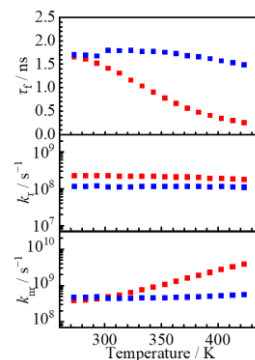


Fig. 3. Temperature dependence of PL lifetime, radiative transition rates k_r and nonradiative transition rates k_{nr} of Y6 (red) and PY-IT (blue) in DCB solution.

X線光電子分光と主成分分析法を用いた 三元系有機薄膜太陽電池の電子準位のシフト量の解析

Analysis of Electronic Level Shifts in Ternary Organic Thin Film Solar Cells Using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Principal Component Analysis

千葉大院工¹, 理研 CEMS², 千葉大 MCRC³

[○](M1)江上大智¹, 中野恭兵², 但馬敬介², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Riken CEMS.², [○](M1)Daichi Egami¹, Kyohei Nakano², Keisuke Tajima², Hiroyuki

Yoshida^{1, 3}

E-mail: 24wm2207@student.gs.chiba-u.jp

有機薄膜太陽電池 (OPV) は, ドナーとアクセプターの混合膜に第3成分を混ぜた3元系 OPV が注目されている. しかし第3成分を添加することで光電変換効率が向上する理由は未解明である. 本研究では, ドナーPM6に Y6 と BTP-eC9 の二種類のアクセプターを混合した3元系 OPV を取り上げた. Y6 と BTP-eC9 は類似のアクセプターであり, 電子準位はほぼ同じであるにもかかわらず, 40 : 60 の比で混合すると光電変換効率が 1.5%向上すると報告されている[1]. そこで, 混合による電子準位の変化を, BTP-eC9(Fig. 1)に含まれる Cl2p 内殻準位の X線光電子分光

(XPS) により観測した. そして, XPS スペクトルの微小な変化を主成分分析法 (PCA) [2]を用いた解析法を提案する.

ITO ガラス基板上に, PM6:Y6:BTP-eC9 の濃度比が 100:20:80, 100:40:60, 100:50:50, 100:60:40, 100:80:20 の溶液を 1000 rpm, 30 s でスピコートした. その試料に対し XPS を観測した. 得られたスペクトルに対し PCA を用いてスペクトルを分解した. PCA では, 変化量が微小のとき, 第一成分に平均値, 第二成分に微分が現れる. 微分からはエネルギーシフトが算出できる[3].

Fig.2(a)に Cl2p の XPS スペクトルを示す. 濃度と強度は比例しているが, スペクトルを見ただけではシフトしているかの判断が難しい. Fig.2(b)に PCA 解析結果を示す. 第1成分は平均値, 第2成分に微分が現れた. これらはエネルギーシフトのテイラー展開成分である. PCA 解析結果から BTP-eC9 の Cl2p の内殻準位のシフトを Fig. 3 に示した. 濃度が減少するほどシフト量が増加していることが分かった.

本研究では, XPS と PCA を組み合わせることで, 内殻準位の微小変化を検出する方法を提案した. PM6:Y6:BTP-eC9 の3元系 OPV では, 混合比により BTP-eC9 の電子準位が最大で約 0.12 eV シフトすることを見出した.

[1] Rui Wang, *et.al. Dyes. Pigm.*199, 110083, (2022)

[2] T. Hasegawa. *Anal. Chem.*,71, 3085, (1999).

[3] H. Yoshida, *et al.*, J. Phys. Chem. C, 116, 10033 (2012)

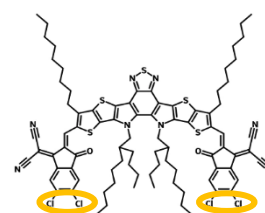


Fig.1 Molecular structure of BTP-eC9

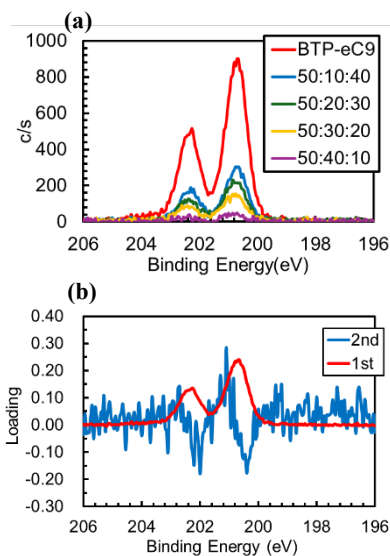


Fig.2

(a) XPS spectra of Cl2p
(b) PCA analysis results

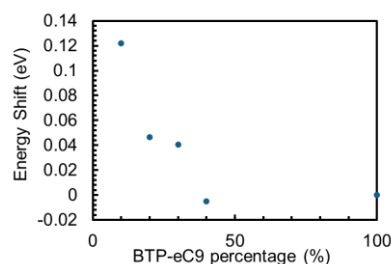


Fig.3 Energy shift of the Cl2p

異なるエネルギーカスケード構造を有する 結晶性高分子太陽電池における電荷生成

Charge Generation in Crystalline Polymer Solar Cells with Different Energy Cascades

京大院工¹, 広大院先進理工², [○](M2)加藤 和真¹, 尾坂 格², 大北 英生¹

Kyoto Univ.¹, Hiroshima Univ.², [○]Kazuma Kato¹, Itaru Osaka², Hideo Ohkita¹

E-mail: kato22k@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

【緒言】結晶性共役高分子 PTzBT は側鎖構造の違いにより非晶状態の HOMO 準位が異なる。このため、アクセプター分子とのブレンド膜において混合相の HOMO 準位に違いが生じ^[1]、高分子結晶相・混合相・アクセプター相の三相界面において形成されるエネルギー準位のカスケード構造にも違いが生じる。本研究ではこのカスケード構造の違いに着目して、界面混合相に形成される界面電荷移動 (CT) 状態を直接励起することにより、カスケードの混合相を起点とした電荷生成ダイナミクスを観測し、電荷解離過程について検討した。

【実験方法】ドナー材料に結晶性共役高分子 PTzBT-BOHD および PTzBT-12OD (図 1a)、アクセプター材料にフラーレン誘導体の PCBM (図 1b) を用いた。これらを重量比 1:2 で混合したクロロベンゼン溶液を調製し、石英基板上にドロップキャストすることで製膜した。得られた厚膜に対して、800 nm 励起でのフェムト秒過渡吸収分光測定を行った。

【結果と考察】過渡吸収スペクトルの時間発展を図 2 に示す。両ブレンドとも 970 nm 付近に大きな吸収帯が観測された。これは ns オーダーにおいても現れる吸収帯であり、初期生成量が励起光強度に比例することから、CT 直接励起の一光子励起により生成したポリマーの正孔ポーラロン吸収と帰属した^[2]。時間減衰の時定数に励起光強度依存性が見られないことから、一部のポーラロンは対再結合により失活することが分かった。このポーラロンの長寿命成分から解離効率を見積もったところ、PTzBT-BOHD/PCBM ブレンド膜では約 90%、PTzBT-12OD/PCBM ブレンド膜では約 80%の解離効率といずれも高い値を示した。先行研究により PTzBT-BOHD/PCBM ブレンド膜および PTzBT-12OD/PCBM ブレンド膜における HOMO オフセットの値はそれぞれ 290 meV および 210 meV と報告されており^[1]、オフセットの大きな系において解離効率が高くなることを示唆している。

次に、過渡吸収スペクトルの温度依存測定を行ったところ、両ブレンドともに活性化エネルギーは 1 meV より小さく、電荷解離過程において熱活性がないことが確認された。エネルギーの不均一性により CT 準位に分布がある場合には、ダウンヒル過程による非熱活性的な電荷生成が指摘されており^[3]、本系においても同様の機構による電荷生成の可能性が示唆される。また、既報の動的モンテカルロシミュレーションによると^[4]、カスケード構造を有するヘテロ接合界面における電荷生成効率は、短絡条件の内部電界 10^6 V m^{-1} 付近ではオフセットの増加にともない向上し、300 meV のオフセットでは 90%と見積もられており、今回測定した結果と一致を示している。したがって、ヘテロ接合界面におけるカスケード構造のオフセットが大きいことが PTzBT-BOHD/PCBM ブレンド膜における高い解離効率に寄与したと考えられる。

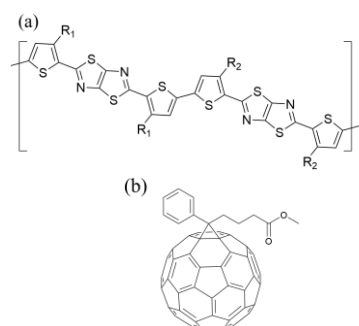


Figure 1. Chemical structures of (a) PTzBT-BOHD (R_1 = 2-butyloctyl, R_2 = 2-hexyldecyl) and PTzBT-12OD (R_1 = dodecyl, R_2 = 2-octyldodecyl) and (b) PCBM.

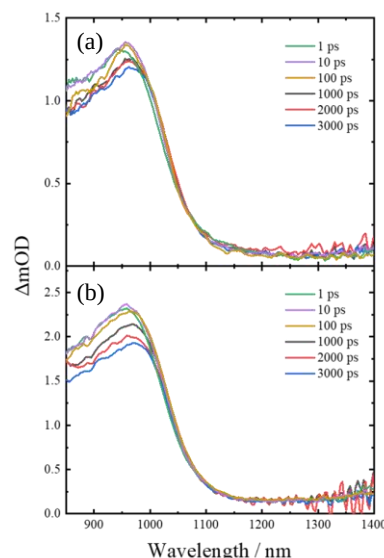


Figure 2. Transient absorption spectra of (a) PTzBT-BOHD/PCBM and (b) PTzBT-12OD/PCBM blend films.

[1] T. Fukuhara *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 34357. [2] M. Saito *et al.*, *Macromolecules* **2020**, 53, 10623. [3] S. N. Hood *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 4495. [4] C. Groves, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 1546.

低温環境下での有機薄膜太陽電池の活用

Utilization of Organic Photovoltaics in Low-Temperature Environments

金沢大院自¹, 金沢大 NanoMaRi², 金沢大 Infiniti³, BME 株式会社⁴, 株式会社麗光⁵

○中野 正浩¹, 大田 皓矢¹, 小路 拓海¹, 小西 章裕¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2}, 當摩 哲也^{1,2,3},
辛川 誠^{1,2,3}, 岩渕 哲也⁴, 吉田 一三⁴, 新子谷 樹哉⁵, 幾原 志郎⁵, 小谷 浩三⁵, 高橋 光信⁵

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa Univ.¹, NanoMaRi, Kanazawa Univ.²,

InFiniti, Kanazawa Univ.³, BME Inc.⁴, Reiko Co., Ltd.⁵

○Masahiro Nakano¹, Hiroya Ohta¹, Takumi Shoji¹, Akihiro Konishi¹, Md. Shahiduzzaman^{1,2}, Tetsuya
Taima^{1,2,3}, Makoto Karakawa^{1,2,3}, Tetsuya Iwabuchi⁴, Kazumi Yoshida⁴, Tatsuya Arashitani⁵,

Shiro Ikuhara⁵, Kouzou Kotani⁵, Koshin Takahashi⁵

E-mail: masahiro-nakano@se.kanazawa-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池 (OPV) は軽量、柔軟、印刷法による大量生産が可能であるといった特徴から次世代の太陽電池として注目されている。加えて、低照度での発電が可能、毒性物質を含まない、理論上に安価に量産できるといった特徴も持ち、IoT デバイス向けのロケーションフリーな電源として様々な場面での活用も期待できる。一方、小型 IoT 機器にはコイン型リチウム電池のような小型バッテリーを活用することが一般的であり、OPV を活用する必要性はあまりないように思える。しかし、一般的なリチウム電池には低温 (<0°C) での動作が安定しないという欠点があり、これが活用の障害となる場面がある。有機太陽電池は低温でも動作可能であることが報告されている^[1]ため、コイン型リチウム電池が活用できない低温環境下での IoT センサーへの利用が期待できる。本研究発表では低温環境下での有機太陽電池の活用について議論する。

高分子半導体材料と PC₆₁BM を組み合わせて活性層とした逆構造素子を作製し、低温環境、大気下での光応答性を評価した。既報の実験結果と同様、温度が -50°C まで下がっても特性はほとんど変化しなかった (Fig.1)。逆構造を持つ 10 cm² サイズのミニモジュールを作製し、Bluetooth Low Energy (BLE) ビーコンを接続して低温環境での信号の発信試験を行った。併せて、リチウムコイン電池 (CR2032) を同条件で比較した (Fig.2)。CR2032 を用いた場合、0°C 以下において BLE の出力が安定しなくなったことに対し、OPV を用いた場合は低温条件において安定した動作が確認できた。

^[1] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 38-44.

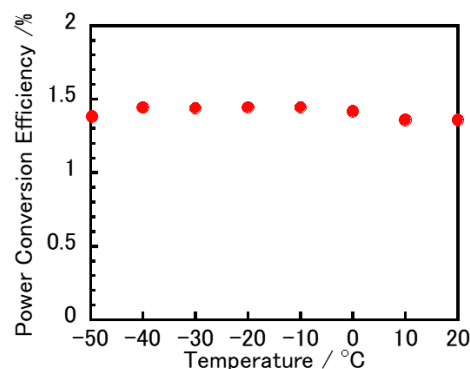


Fig. 1. PCE values of inverted OPVs measured at different temperatures.

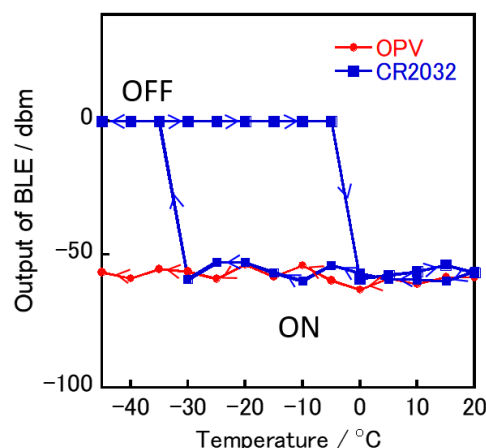


Fig. 2. Output of Bluetooth low energy (BLE) beacons with OPV (red trace) and lithium coin battery CR2032 (blue trace) in low-temperature environments.

三成分相図に基づく高分子太陽電池の光電変換特性解析

Photovoltaic properties in polymer solar cells analyzed by ternary phase diagram

京大院工¹, 京大化研² °ジョン ジフン¹, 土居 青空¹, キム ヒヨンド¹,
小川 紘樹², 竹中 幹人², 大北 英生¹

Grad. Sch. of Eng, Kyoto Univ.¹ Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.²,

°Jihun Jeon¹, Kiyotaka Doi¹, Hyung Do Kim¹, Hiroki Ogawa², Mikihiro Takenaka², Hideo Ohkita¹

E-mail: jhjeon@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

電子ドナー性共役高分子と電子アクセプター性材料からなる高分子太陽電池の変換効率 (PCE) は光電変換素過程により決まるので、各光電変換素過程の効率改善は PCE の向上に向けて重要である。光電変換素過程のうち、励起子拡散と電荷回収過程は活性層の相分離構造に大きく影響を受けることはよく知られているが、製膜過程と相分離構造の関係については未だ十分には理解されていない。そこで、本研究では図 1 のような二種類のドナー性共役高分子 (P3HT, PDCBT) と相溶性の異なる種々のアクセプター (PCBM, ITIC, N2200) を用いて、素子特性と相分離構造との関係について三成分相図の観点から検討した。

表 1 では様々なブレンド素子における素子特性、励起子拡散 (η_{ED}) および電荷回収効率 (η_{CC}) を示している。PCE は例外なく PDCBT > P3HT、PCBM > ITIC > N2200 順となった。さらに、 η_{ED} および η_{CC} を調べたところ、本研究の系においては PCE と光電変換素過程の間に明確な相関関係がみられることがわかった。

続いて、光電変換素過程と相分離構造との関係を明らかにするため、示差走査熱量測定から求めた相互作用パラメータ (χ パラメータ) を基に図 2 のような三成分相図を作成した。その結果、相分離の開始が遅いほど相分離が小さくなるため η_{ED} が向上し、 η_{CC} が最大となる混合相のアクセプター分率には浸透閾値があることがわかった。本研究の結果により、 η_{CC} を向上させるためにはドナー高分子とアクセプターとの χ パラメータが 1.4–1.9 である必要があり、高分子アクセプターの場合はガラス転移温度が高い材料を使い、非平衡状態で相分離させる必要があることが明らかになった。

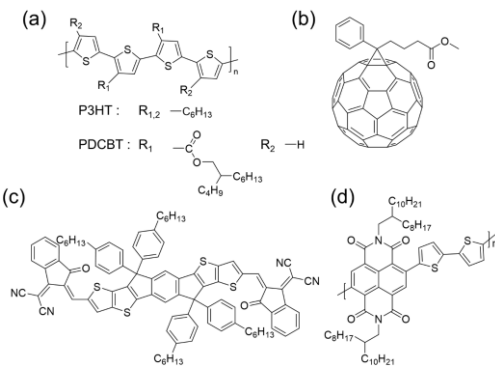


Figure 1. Chemical structures used in this study.

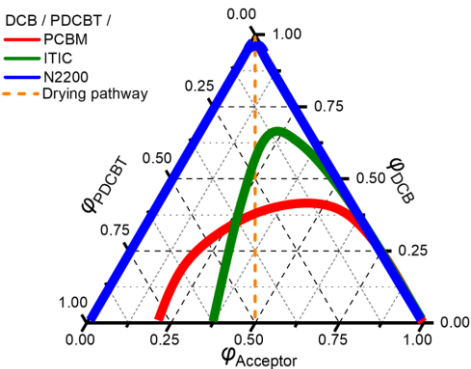


Figure 2. Ternary phase diagrams based on PDCBT blend. Each solid line represents the binodal line of solvent/donor/acceptor blend system.

Table 1. Summary of photovoltaic parameters and efficiencies of photovoltaic conversion processes.

Donor	Acceptor	J_{SC} / mA cm^{-2}	FF	PCE / %	η_{ED}	η_{CC}	$\eta_{ED} \eta_{CC}$
P3HT	PCBM	3.9	0.63	1.6	0.92	0.85	0.78
	ITIC	0.63	0.43	0.16	—	0.63	—
	N2200	0.71	0.39	0.13	0.014	0.51	0.0071
PDCBT	PCBM	8.9	0.66	4.9	0.96	0.97	0.93
	ITIC	11.7	0.43	4.4	0.64	0.79	0.51
	N2200	2.6	0.42	0.89	0.47	0.84	0.39

金属・有機複合太陽電池の新規発電メカニズムの考察

Consideration of Novel Photoelectric Conversion Mechanisms for

Metal-Organic Composite Photovoltaic Cells (MOC-PVs)

ミネベアアクセスソリューションズ¹, 小山高専² ○松本 渚^{1*}, 加藤 岳仁²

Minebea AccessSolutions Inc.¹, NIT, Oyama College², °Nagisa Matsumoto^{1*}, Takehito Kato²

E-mail: nagisa_matsumoto@minebea-as.com*

1. 背景：

本年の春の学会にて銀ナノ粒子の積層膜とチタンアルコキシド類を組み合わせることで金属外観を有する新型の光電変換素子が実現したことを報告した。この素子は発見直後のため発電は確認できたもののメカニズム等が不明な状態である。その特徴的な IPCE スペクトルの結果から中間バント的な挙動と解釈したが、二光子励起ではないので違う現象ではないかとの指摘を頂いた。今回、データを更に解析して発電メカニズムの考察を行い、知見を得たので報告する。

2. 実験と結果：

基材として ITO または FTO を用意し、チタン(IV)ブトキシドポリマー(以下 TiOBu)をスピンコートして加熱乾燥、その後銀ナノ粒子をコート、最後にホール輸送層として PEDOT:PSS を塗布するのを基本構成とした(Fig.1)。構成を変えて影響を見る為、TiOBu の加熱乾燥後に界面の調整を狙って MK-2 色素の 0.1%溶液に 30min 浸漬する、アクセプター変更として TiOBu を[60]PCBM に換える、前回に続き銀と PEDOT:PSS の間に P3HT をコートして別のドナー性分子で挟む等の変更を実施した。各々の条件サンプルを作成し IPCE スペクトルを測定し、変化や傾向を調べた。

結果、特徴的な 1000nm に掛けて緩やかな裾が確認された場合、300nm の立ち上がりがセットで出現する事が全体の傾向として見出された(Fig.3)。このセットの出現の程度は I-V カーブ形状と緩やかにリンクしている様子も確認された。更に、同一のサンプルを裏表から IPCE スペクトルを測定したところ一方で 320nm のピークが 300nm へシフトする様子が確認された。

3. 考察：

PEDOT または TiOBu のピークの誤認の可能性を検討する。TiOBu を[60]PCBM に変更してもスペクトルは変化しない。また銀と PEDOT の間に濃い赤橙色の P3HT を一層入れても僅かに P3HT のピークが出現する程度の為、より吸収が弱い PEDOT では明確なピークにはならないと予想。

以上の事からこのスペクトルの発生は銀ナノ粒子積層膜に起因すると考える。2つのピークと1つの裾に分けられることから電荷注入ルートは Fig.2 に示す通り 3通りあり、銀ナノ粒子積層が形成するバンドのはみ出し具合で①と③の出現具合が変動するものと現段階では予想する。この銀ナノ粒子積層中のバンドは、完全な金属外観が発現する理由である『積層膜中で粒子間を超えて自由に動き回る電子』の存在を同時に説明することになり既存の結果と矛盾しない。

この考察を確かなものとするため、より多角的に実験を行い、当日議論することとする。

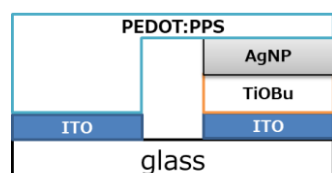


Fig.1 Image of device structure

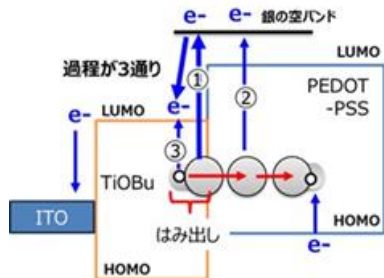


Fig.2 Mechanisms image

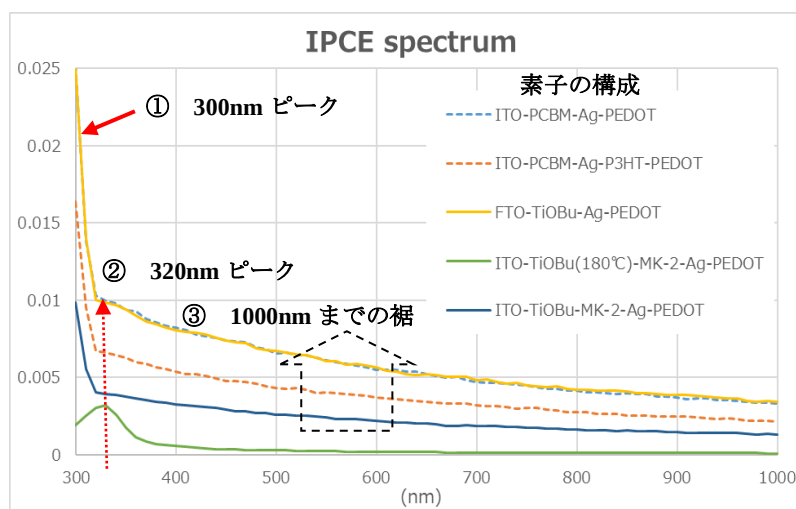


Fig.3 IPCE spectral measurement results

有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ接合界面における 分子配向が電子準位に及ぼす影響

The influence of molecular orientation at the bulk heterojunction interface of organic thin-film solar cells on energy level

千葉大院工¹, 大阪大 SANKEN², 千葉大 MCRC³, °浜村大介¹, 陣内青萌², 家裕隆², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, Osaka Univ.², °Daisuke Hamamura¹, Seihou Jinnai², Yutaka Ie², Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: 24wm2231@student.gs.chiba-u.jp

有機薄膜太陽電池(OPV)の非フラーレンアクセプター(NFA)のような大きな四重極をもつ分子では、界面での分子配向の違いにより電子準位が変化して光電変換効率を高めている可能性がある。一方、Ph-X(Fig. 1)は、末端のアルキル基 X により薄膜のロンドン分散力が $D < H < MH$ の順に増大する。ロンドン分散力が大きい Ph-X ほど、乱れた構造をとり、界面に対して π 電子系が露出すると考えられている[1]。そこで、本研究では、HOMO 準位と LUMO 準位をそれぞれ紫外光電子分光(UPS)および低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)で調べ、界面構造と電子準位の関係を調べた。

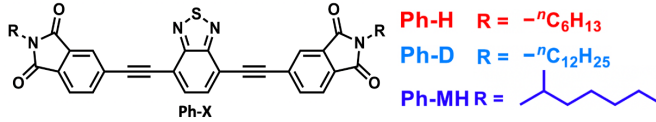


Fig.1 Molecular structure of Ph-X [1]

試料薄膜はスピコート法により製膜した。X 線光電子分光法(XPS)を用いて表面の D/A 混合比を測定したところ、P3HT が表面偏析して、UPS や LEIPS のような表面敏感な手法では D/A 界面の情報が得られないことがわかった。そこで製膜後に膜を転写し、混合膜の裏面について UPS と LEIPS を測定した。

Fig.2 に測定した P3HT/Ph-X 混合膜の真空準位基準の UPS、LEIPS スペクトルを示す。矢印が D/A 混合膜のそれぞれのスペクトルの立ち上がりを示しており、電子親和力(EA)は A の LUMO に対応し、 $D < H < MH$ の順に小さくなる傾向が見られた。一方、イオン化エネルギー(IE)は D の HOMO 準位に対応し、EA とは逆の傾向が見られた。Ph-X の分子骨格は同じであるから、同じ EA、IE となるはずである。違いがあるのは四重極の作る静電ポテンシャルにより混合膜の電子準位が変調されたためと考えられる。混合膜の IE - EA は開放電圧 V_{oc} に関係しており、

$D < H < MH$ の順に 1.41 から 1.86 eV に増大する。一方、 $D < H < MH$ の順に P3HT/Ph-X 混合膜の V_{oc} が 0.51 から 0.76 eV 上昇すること[1]と対応する。

本研究の結果は、ロンドン分散力を変化させることで混合膜の界面構造を制御し、これによる四重極により電子準位を変調できることを示しており、OPV の光電変換効率向上のための新たなファクタを提供する。

[1] S Jinnai, et al., *Chem. Mater.* **28**, 1705 (2016).

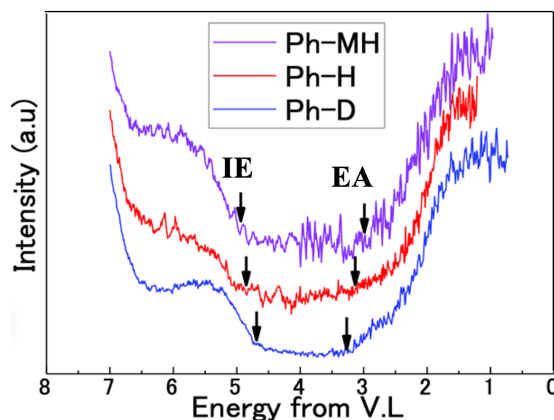


Fig.2 UPS/LEIPS spectra of P3HT/Ph-X bulk heterojunction films

有機薄膜太陽電池のドナー・アクセプター界面 電子準位への永久四重極の効果

Effect of Permanent Quadrupole on Donor-Acceptor Interfacial Electronic Levels in Organic Thin Film Solar Cells

千葉大院工¹, 理研 CEMS², 千葉大 MCRC³

○三浦真琴¹, 中野恭兵², 但馬敬介², 吉田弘幸^{1,3}

Chiba Univ.^{1,3}, RIKEN CEMS.²

○ Makoto Miura¹, Kyohei Nakano², Keisuke Tajima², Hiroyuki Yoshida^{1,3}

E-mail: m.miura@chiba-u.jp

近年、非フラーレンアクセプターが開発され、有機薄膜太陽電池の光電変換効率は20%に迫っている。非フラーレンアクセプターを使うと電圧損失が大きく軽減されることが分かっており、そのメカニズムとして大きな四重極がつくる静電場が電荷分離を促進しているとの予測がある。しかし、四重極の作る静電場を直接実証した実験例はない。我々は、紫外光電子分光法 (UPS) と低エネルギー逆光電子分光法 (LEIPS) から、それぞれ HOMO や LUMO の電子準位のシフトとして静電場を定量できることを示してきた[1]。本研究では、この方法を電子ドナー材料 (D) と電子アクセプター材料 (A) の混合膜に適用し、D/A 界面における静電場の効果を議論する。

D に PM6、A に A-D-A の永久四重極をもつ Y6 を選んだ。D と A を 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:9 の比で混合した混合膜をスピコート法によって製膜した。測定には、LEIPS、UPS、X 線光電子分光法(XPS)を用いた。電子準位のシフト量は、D・A それぞれの単膜とそれらの混合膜における電子準位の差として算出した。さらに XPS の C1s スペクトルについて、CLS 回帰法を用いて、D と A のスペクトルを使って混合膜のスペクトルのエネルギーシフトを解析した。以前に類似の解析を Target Factor Analysis(TFA) を用いて行っている [2]。TFA は CLS を含む数学的手法である。

Fig.1 に強度を規格化した LEIPS スペクトルを示す。LEIPS スペクトルの立ち上がりは、混合比を変えることで連続的に変化した。Fig.2 に LEIPS と UPS の測定から得られた HOMO と LUMO のエネルギー準位のダイアグラムを示す。図中の矢印はそれぞれ A、D からのシフトの方向を示している。HOMO は D、LUMO は A のエネルギー準位を反映しているものと考えられる。HOMO の値は 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4, 1:9 の間では大きな変化が見られた。これは、D の濃度が下がったことで A の立ち上がりが出てきたためである。LUMO については、A 濃度が下がるとエネルギー準位が約 0.4 eV 上昇した。さらに、XPS の C1s 内殻準位のスペクトルに対して CLS 回帰法を用いた解析から算出したシフト量は LEIPS、UPS の結果と良い一致を示した。

このように D と A の混合比を変化させると、A の電子準位が薄膜中で連続的に変化することがわかった。これは、分子の永久四重極が影響していると考えられ、界面でポテンシャルカスケードを形成して電荷分離を促進していると考えられる。

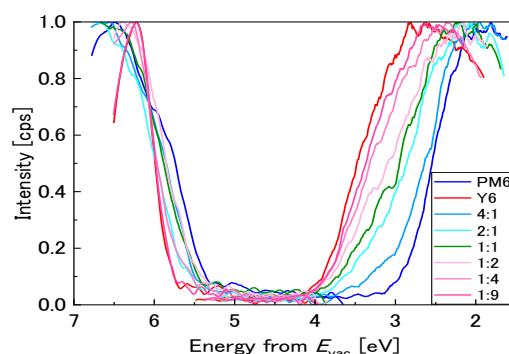


Figure 1: Spectra of UPS and LEIPS.

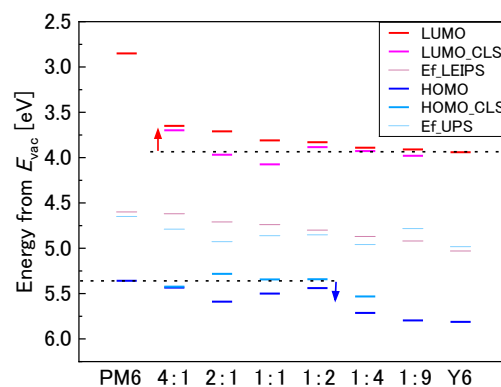


Figure 2: Energy diagram.

[1] Y. Uemura, S. A. Abd-Rahman, Y. Susumu, H. Yoshida, Phys. Rev. B, **102**, 125302 (2020).

[2] H. Yoshida, N. Sato, J. Phys. Chem. C, **116**, 10033 (2012).

光架橋反応による有機薄膜太陽電池のドナー/アクセプター界面の制御 Control of Donor/Acceptor Interface of Organic Solar Cells by Photocrosslinking Reaction

理研 CEMS¹, 東京電機大², ○鈴木 遼^{1,2}, 宮坂 誠², 中野 恭兵¹, 但馬 敬介¹

RIKEN CEMS¹, Tokyo Denki Univ.² ○Ryo Suzuki^{1,2}, Makoto Miyasaka², Kyohei Nakano¹,
Keisuke Tajima¹

現在の有機薄膜太陽電池は、ドナー/アクセプター (D/A) が相互に侵入したバルクヘテロジャンクション (BHJ) 構造が 1990 年代から用いられ、高い効率を達成している。しかし、単純な混合膜では界面構造は複雑であり、内部の詳細な構造や現象については不明な点が多い。近年は逐次的に D/A を塗布する Layer-by-Layer (LbL) 法によって BHJ に近い構造を形成する方法が報告されている。LbL 法で製膜した場合、薄膜中で垂直方向の D/A 組成に傾斜を形成して垂直方向の電荷輸送をより効率化し、電荷の再結合を抑制すると考えられている。²⁾ しかし、実際の LbL 膜の構造は不明であり、これらの役割を明らかにし、そしてより精密に制御することが OPV のさらなる高効率化に必要不可欠である。

本研究では、光架橋による有機半導体の固定化と LbL 法を併用することで、混合 BHJ 構造を超える理想的な D/A 界面構造を構築することを目指した。光架橋剤としては、Figure 1 に示す既報の 4 官能性ジアジリン架橋剤 (4Dz) を合成して用いた。この光架橋剤は、有機トランジスタ等で用いられ、その半導体特性を変化させないことが報告されている³⁾。また、これまでに自身の研究において、LbL 法で OPV を作製する際にドナー材料に用いることでドナー層を不溶化し、効率と製膜性が向上することを報告している。⁴⁾

D/A 材料としては PM6/BTP-eC9 を選択した。4Dz を 0.1~2.0 wt% 添加した PM6 薄膜に紫外光を 60 分間照射して架橋し、その上から BTP-eC9 をスピスコートすることで LbL 膜を得た。0.3wt% の 4Dz で架橋した際に最も高い J_{SC} が得られた。それよりも 4Dz が増加すると J_{SC} は著しく低下

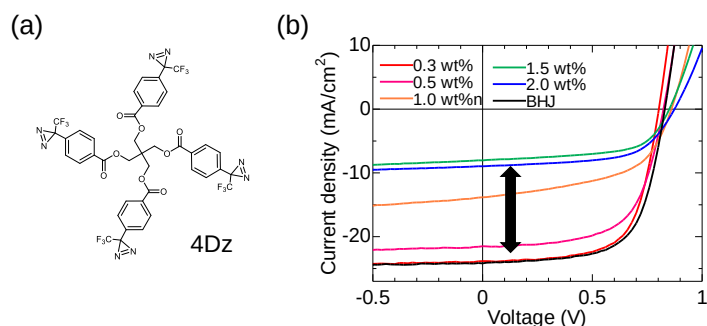


Figure 1. (a) Structures of 4Dz. (b) J - V curves of the LbL OPVs with different amounts of 4Dz.

した。LbL 膜の構造を分析するために LbL 膜の表面と裏面の X 線光電子分光 (XPS) 測定を行った。その結果、BHJ 膜と比較して、架橋した LbL 膜の D/A 組成比が 4Dz の量によって明らかに変化することが分かった。これらの結果は、架橋密度によって PM6 の膨潤の度合いを制御し、D/A 混合の状態を変えられることを示している。当日は、LbL と BHJ の内部構造の違いについても議論を行う予定である。

参考文献

1) M. Hiramoto et al, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58,1062. 2) L. Zhan et al., *Adv. Mater.* **2021**, 2007231. 3) C. Wu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 21521-21528. 4) R. Suzuki et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, 6, 4982–4988.

共役共重合体のドナー・アクセプタユニット比： 定量評価と太陽電池特性との関連

Donor-Acceptor Unit Ratio in Copolymers:

Quantitative Evaluation and Effect on Photovoltaic Performance

理研 CEMS¹, 東京電機大², ○中野 恭兵¹, 加地 由美子¹, 鈴木 遼^{1,2}, 但馬 敬介¹

RIKEN CEMS¹, Tokyo Denki Univ.², ○Kyohei Nakano¹, Yumiko Kaji¹, Ryo Suzuki^{1,2}, Keisuke Tajima¹

E-mail: kyohei.nakano@riken.jp

2024 年春季学術講演会において、X 線光電子分光法 (XPS) を用いた、共役共重合体の電子ドナー (D)・アクセプタ (A) ユニット比率の定量結果を報告した。本研究では、有機薄膜太陽電池分野でよく用いられる共役共重合体ドナー材料の D18, PM6, PTQ10 の D/A ユニット比を定量評価し、その比率と太陽電池特性の関連を調べた。

試料として D18 を 1 つ、PM6 を 3 つ、PTQ10 を 3 つ、異なる供給元から購入した。Figure 1a が分子構造である。XPS の定量結果は、D18 は D/A ユニット比がほぼ 1:1、PM6 はアクセプタ (BDD) が最大 13.8% 多く、PTQ10 はドナー (Thiophene) が最大 2.8% 多い、であった。そのことから、Figure 1a 矢印部のように、PM6 は A-A の、PTQ10 は D-D のホモカップリング (homocoupling, hc) 部分が含まれていると結論した。Hc の濃度は供給元により異なっていた。Figure 1b が疑似太陽光照射下における、PTQ10:L8BO BHJ 型素子の電流-電圧特性である。Supplier 1 から購入した PTQ10 が最も D-D hc の濃度が高く、太陽電池特性が一番低かった。他の 2 バッチと比べると FF が大幅に低く、 J_{SC} が若干低かった。Hc の存在による FF・ J_{SC} の減少は PM6 でも同様だった。共役高分子鎖が含む hc の多寡が高分子のバッチごとの太陽電池特性の差を生んでいる可能性がある。

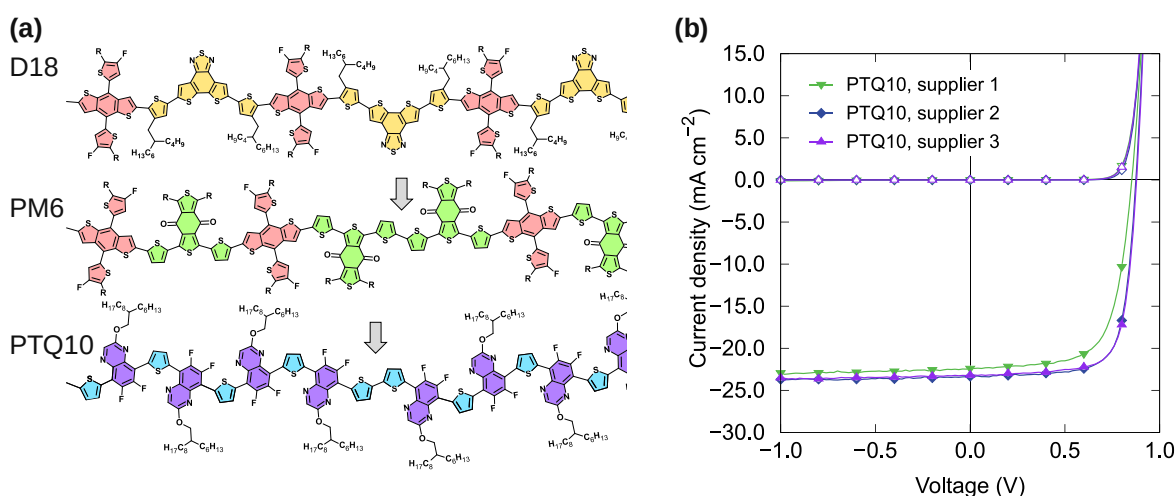


Figure 1. (a) Molecular structures of D18, PM6, and PTQ10. PM6 contained A-A homocoupling, and PTQ10 contained D-D homocoupling (indicated by arrows). Current density – voltage characteristics of PTQ10:L8BO BHJ type OPVs under AM1.5 100mW/cm² simulated sunlight irradiation.