有機 CT 結晶を用いる高電圧有機太陽電池への挑戦

Challenges for high voltage organic solar cells employing CT light absorbers ^o吉田 司¹、中山 健一¹、増原 陽人¹、松井 淳¹、儘田 正史¹、ホワイト マシュー²、スタッド ラー フィリップ³、シャーバー マーカス³、ユムサック チデム³、サリチフチ ニヤジ³

(1. 山形大院理工、2. パーモント大、3. リンツ大)

[°]Tsukasa Yoshida¹, Ken-Ichi Nakayama¹, Akito Masuhara¹, Jun Matsui¹, Masashi Mamada¹,

Matthew Schuette White², Philipp Stadler³, Markus Clark Scharber³, Cigdem Yumusak³, Niyazi

Serdar Sariciftci³ (1.Yamagata Univ., 2.Univ. Vermont, 3.Univ. Linz)

E-mail: yoshidat@yz.yamagata-u.ac.jp

太陽光発電が将来基幹エネルギーとなるには、コスト低減と同時に、年産数 TW の持続の約束が必要であり、希少毒性元素を排除できる有機太陽電池は理想的である。色素増感(DSSC)やバルクヘテロ接合(BHJ)太陽電池は、10%を超える変換効率を達成したが、その延長上に 20%超は見えない。これらに共通するのは、異種材料間のエネルギーオフセットを利用した電荷分離であり、電流取出しを容易にする一方、吸収フォトンエネルギーに対するセル電圧の大きな低下を許容してしまった。我々はその抜本的解決を目指し、有機 CT 化合物を用いたシングルアブソーバー型太陽電池の研究に着手した。BHJ太陽電池では、電子とホールが互いを強く束縛し合う Frenkel 励起子がまず生成し、これがドナー・アクセプタ界面に拡散、大きなエネルギー損失を伴って CT 励起子を生じ、電荷分離する。一方CT 吸収材料では、電荷分離が容易な CT 励起子を直接的に光生成出来ると期待される。我々は励起子 束縛エネルギーの低減をキーパラメータとし、フリーキャリアの直接的生成とその取出しを検証した。分子間 CT 吸収を可視域に示す二分子 CT 結晶材料が有望と考えているが、それらは薄膜化が容易で

はない。そこで蒸着製膜可能な分子内 CT 性分子を用いて、 ITO/PEDOT:PSS と Ca/Al を電極としたデバイスを作製評価した。文献¹の手法に従い、Gaussian09 を用いて、固体中のイ オン化エネルギーおよび電子親和力を計算し、光吸収エネル ギーとの差から励起子束縛エネルギーを計算した。

多くの CT 吸収材料について、電圧損失が 0.5 V 程度となる 高い V_{oc} を確認した。一方 J_{sc} は BHJ 系に比して低いものの、 図 1 の様に、DTDCPB では 1 mA cm⁻²を超え、逆バイアスで 7 mA cm⁻² 程度で飽和する挙動を示し、外部電界があれば十分 にキャリア生成することが分かった。また、DTDCPB を 40 から 90 nm に厚くすると、 J_{sc} が増加したことから、界面での 電荷発生ではなく、バルクでのキャリア発生を示唆している。

DTDCPBの励起子束縛エネルギーは計算から0.579 eV と見 積もられ、多くの有機材料(1 eV 以上)に比して小さいこと が分かった。また、CT 励起に伴う電荷移動量は6.32 Å と非 常に大きく、ホールと電子が分子内である程度分離した状態 にある(図2)。このためon site クーロン安定化が小さくなり、 励起子束縛エネルギーが小さくなったと解釈できる。すなわ ち、分子内 CT 分子の励起状態は CT 励起子性を持っており、 光吸収によってそれがダイレクトに生成され、電荷分離を容 易にしていると考えられる。材料の結晶化によって励起子半 径を拡大、励起子束縛エネルギーを低減して、室温での自発 的電荷分離を可能とすると同時に、両極性移動度を向上して、 内臓電界のみによる大きな光電流の発生を実現するという、 今後の研究戦略の妥当性を確認することが出来た。

(1) P.K. Nayak and N. Periasamy, Org. Electron., 10, 1396 (2009).



図1 DTDCPB 単層太陽電池の J-V 曲線



図 2 DTDCPB 分子における、光励起によ る電荷移動量イメージ(差分電子密度分布)