

PTzNTz 高分子太陽電池の長寿命電荷状態のオペランド光誘起 ESR 分光観測と性能劣化機構の解明

Light-induced ESR spectroscopy observation of long-lived charge states in PTzNTz polymer solar cells and elucidation of performance deterioration mechanism

筑波大数物¹, 広島大院工², 筑波大エネ物質科学セ³

○薛 冬¹, 神谷 晨平¹, 斎藤 慎彦², 尾坂 格², 丸本 一弘^{1,3}

Univ. Tsukuba¹, Hiroshima Univ.², TREMS, Univ. Tsukuba³

○Dong Xue¹, Shinpei Kamiya¹, Masahiko Saito², Itaru Osaka², Kazuhiro Marumoto^{1,3}

E-mail: s1720477@s.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

はじめに: 高分子太陽電池は低製造コスト、大面積化可能、フレキシブル等の特徴を持つため盛んに研究されている。近年、変換効率は著しく向上しているが、内因的な劣化機構は未だに未解明である。高分子 PTzNTz を用いた逆型高分子太陽電池は高変換効率と高安定性であることから注目されている^[1]。電子スピン共鳴 (ESR) 分光はミクロな視点で有機デバイス内部の電荷状態や分子配向などを観察し、素子の劣化機構を解明できる手法である^[2]。本研究では、オペランド光誘起 ESR 分光法を PTzNTz 高分子太陽電池に適用し、素子中の電荷状態を微視的な観点から直接的に解明し、素子特性の劣化機構を研究したので報告する。

実験: Fig. 1a に太陽電池の構造 (ITO/ZnO/PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x/Ag) に用いた PTzNTz 分子構造を示す。窒素雰囲気下で作製した素子を配線後、ESR 試料管に封止した。暗状態や疑似太陽光照射下で ESR 信号と素子特性の同時測定を室温で行った。

結果: 光照射時間の増加と共に ESR 信号強度の増加が観測された。Fig. 2 に短絡状態で光照射 20 時間後の光誘起 ESR 信号のフィッティング解析結果を示す。Comp. 1 と Comp. 2 の 2 成分の信号が得られた。Comp. 1 は PTzNTz の正孔由来の信号、Comp. 2 は PC₇₁BM の電子由来の信号と同定された。DFT 計算を用いて PTzNTz の一量体モデルのカチオン状態で得られたスピン密度分布を Fig. 1b に示す。ESR 信号より得られた蓄積電荷数 (スピン数 N_{spin}) と短絡電流密度の相対変化 ($J_{\text{sc}}(t)/J_{\text{sc}}(0)$) の相関を Fig. 3 に示す。 J_{sc} の減少と N_{spin} の増加に明瞭な相関が観測された。また、Comp. 1 と Comp. 2 の N_{spin} はほぼ 1 : 1 であり、電荷が活性層バルク全体に蓄積していることが考えられる。 J_{sc} の減少する原因として電荷散乱により電荷移動度が減少したことが考えられる。開放状態での測定結果と合わせて、素子特性の劣化機構について議論する。

[1] M. Saito *et al.*, *Sci. Rep.* **2015**, 5, 14202. [2] T. Nagamori and K. Marumoto, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 236.

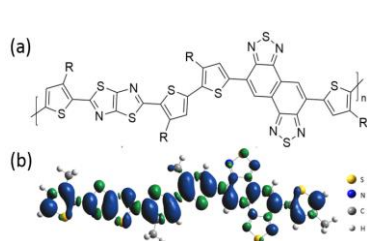


Fig. 1. (a) Chemical structure of PTzNTz. (b) Spin density distribution of a cationic model molecule of PTzNTz.

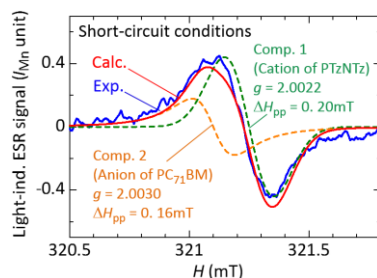


Fig. 2. Fitting analysis of light-induced ESR spectrum of the device after 20 h irradiation under short-circuit conditions.

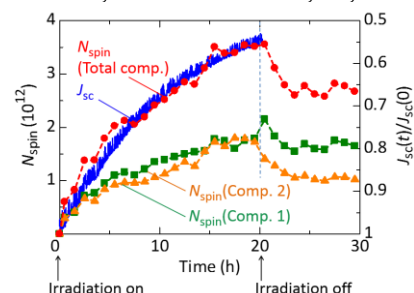


Fig. 3. Correlation between the N_{spin} and the relative short-circuit current density ($J_{\text{sc}}(t)/J_{\text{sc}}(0)$) of the cell under simulated solar irradiation.