

開放起電力減衰、変調開放起電力から求めた二分子再結合定数

Bimolecular recombination coefficients of organic photovoltaics determined from open-circuit photovoltage decay and modulated photovoltage spectroscopy

森 聖仁¹, 中塚 英美¹, 富士本直起¹, 永瀬 隆^{1, 2}, 小林 隆史^{1, 2}, ○内藤 裕義^{1, 2}

(1. 大阪府立大, 2. 大阪府立大分子エレクトロニックデバイス研)

K. Mori¹, E. Nakatsuka¹, N. Fujimoto¹, T. Nagase^{1, 2}, T. Kobayashi^{1, 2}, ○H. Naito^{1, 2}

(1. Osaka Pref. Univ., 2. RIMED)

E-mail: naito@pe.osakafu-u.ac.jp

1. はじめに

移動度の低い有機半導体などでは二分子再結合は Langevin 再結合によるとされている。二分子再結合定数 (γ) を実測すると、実際には、Langevin 再結合定数 (γ_L) より 1 桁から 3 桁小さいことが知られている。有機太陽電池(OPV)では、 γ により最適膜厚が予測でき、 γ が小さいほど、電力変換効率が向上するため、その評価は重要となる。

本報告では、OPV の開放起電力の減衰 (V_{oc} decay) [1]、および、変調分光 (MPV) [2]による γ の評価を吟味し、 γ_L との差異を議論する。

2. 測定方法

OPV の V_{oc} は

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (E_{Fn} - E_{Fp}) \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 q は電気素量、 E_{Fn} 、 E_{Fp} はバルクヘテロ接合(BHJ)の電子、正孔の擬フェルミ準位である。BHJ で励起光が均一に吸収され、局在準位がなく、二分子再結合のみで自由電荷が消失していると、自由電子密度 $n(t)$ は

$$\frac{dn(t)}{dt} = G(t) - \gamma n(t)p(t) \quad (2)$$

に従い消失する。 $p(t)$ は自由正孔密度で、 $n(t) = p(t)$ とすると、励起光照射を停止した後の $n(t)$ の減衰は容易に計算でき ($G(t \leq 0) = G_0$, $G(t > 0) = 0$)、二分子再結合に由来する寿命は、 V_{oc} decay から

$$\tau_{BR} = -\frac{kT}{q} \left/ \frac{dV_{oc}}{dt} \right|_{t=0} = \frac{1}{2\sqrt{\gamma G_0}} \quad (3)$$

で与えられる。

一方、MPV では、(2)式に、 $G(t) = G_0 + G_1 \exp(-i\omega t)$ 、 $n(t) = n_0 + n_1 \exp(-i\omega t)$ を代入すると、MPV の虚数成分は

$$\text{Im}\{V_{oc}\} = \frac{2kTG_1}{qn_0} \frac{\omega}{(2\gamma n_0)^2 + \omega^2} \quad (4)$$

となるため、 $\text{Im}\{V_{oc}\}$ スペクトルのピーク周波数から(3)式と同じ τ_{BR} を求めることができる。

3. 結果

Fig. 1 および Fig. 2 に 60 wt% P3HT:PCBM 逆構造 OPV の V_{oc} decay および $\text{Im}\{V_{oc}\}$ スペクトルを示す。上述の二つ方法で定めた τ_{BR} は、励起光強度 G_0 に対して(3)式に従って変化した。 G_0 を OPV の電流-電圧特性から評価し、 γ を決定すると $(7.4 - 11) \times 10^{-12} \text{ cm}^3/\text{s}$ となった。これらの値は、 γ_L より小さい[3]。当日は、この原因、および、方法論の得失について議論する。

・謝辞 本研究の一部は、科学研究費補助金 ((A)JP17H01265, (B) JP19H02599, (B) JP20H02716) の助成を受けた。

・参考文献 [1] 杉山他: 第 63 回春応物 19a-P5-10 (2016). [2] 森他: 第 80 回秋応物 20a-PB2-49 (2019). [3] H. Nojima *et al.*, Sci. Rep. 9, 20346 (2019).

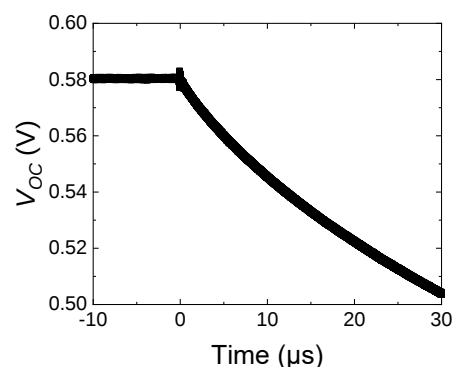


Fig. 1 Open-circuit photovoltage decay of 60 wt% P3HT:PCBM inverted OPV.

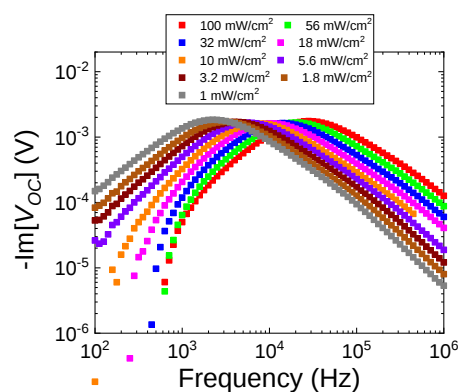


Fig. 2 Spectrum of imaginary part of open-circuit photovoltage of 60 wt% P3HT:PCBM inverted OPV.