

非フラーレンアクセプター分子を用いた高分子太陽電池の開放電圧損失 Open-Circuit Voltage Losses in Polymer Solar Cells Based on Non-Fullerene Acceptors

京大院工 ○井手拓弥, キムヒョンド, 大北英生

Kyoto Univ. ○Takuya IDE, Hyung Do KIM, and Hideo OHKITA

E-mail: ide18t@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

【緒言】 高分子太陽電池の開放電圧 V_{OC} はドナー材料の HOMO 準位とアクセプター材料の LUMO 準位のエネルギー差 E_{DA} に線形依存することが一般的に知られている。しかし、フラーレン系アクセプターである PCBM と非フラーレン系アクセプターである ITIC とでは LUMO 準位が PCBM の方が浅く、 E_{DA} は PCBM 系の方が大きいにも関わらず同一のドナーを用いた素子の V_{OC} は ITIC 系の方が高いことが報告されている。そこで、本研究では実際に両素子を作製し、 V_{OC} の違いを検証し、その差の起源について検討した。

【実験方法】 共通の共役高分子ドナー材料として PTzBT、アクセプター材料として PCBM および ITIC を使い、ITO/ZnO/Blend/MoO₃/Au の層構造を有する太陽電池素子およびニート薄膜を作製した。この素子を用いて開放電圧の温度依存測定、電界発光外部量子収率 (EQE_{EL}) 測定、光電変換外部量子収率 (EQE_{PV}) 測定を行った。また、ニート薄膜に対し PYS 測定および CV 測定を用いて E_{DA} を算出した。

【実験結果】 PYS 測定および CV 測定を用いて算出した PTzBT/PCBM 素子と PTzBT/ITIC 素子の E_{DA} はそれぞれ 1.5 eV と 1.4 eV となり、PTzBT/PCBM 素子の E_{DA} が 0.1 eV 大きいことを確認した。次に、室温下で PTzBT/PCBM 素子と PTzBT/ITIC 素子の電流-電圧測定を行った。結果から室温での qV_{OC} はそれぞれ 0.882 eV、0.955 eV となり、PTzBT/ITIC 素子の方が 70 meV 以上高く、 E_{DA} と大小関係が逆転していることが分かった。その起源を探るために開放電圧の温度依存性を測定した。測定結果を図 1 に示している。式 1 に示すように、太陽電池の開放電圧は右辺第一項の定数項成分 E_{CT} と、第二項の温度に依存する E_{CT} 準位からの再結合損失成分によって記述できる。

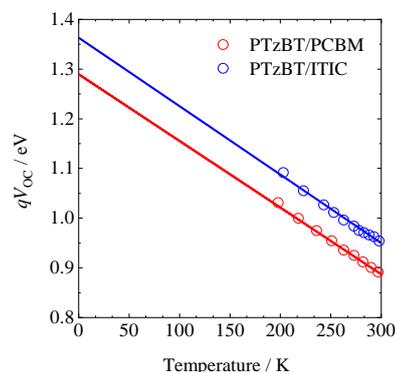


Figure 1. Temperature dependence of qV_{OC} for PTzBT/PCBM and PTzBT/ITIC solar cells.

$$qV_{OC} = E_{CT} - k_B T \ln \left(\frac{N_0^2}{n_e n_h} \right) \quad (1)$$

第二項の再結合損失成分について、EQE_{EL} 測定結果から損失成分の内訳を検討した。表 1 に示すように、PTzBT/ITIC 素子の方が無輻射失活成分が抑制されていることが分かる。これは PTzBT/ITIC 素子の E_{CT} が大きくなることでエネルギー的に近づいた S_1 状態と CT 状態間のミキシングが起こり、CT- S_0 間の振動子強度が S_1 - S_0 間の振動子強度を借り入れ、CT- S_0 間の輻射再結合速度が増幅されたことが原因であると考えられる。一方で、輻射再結合速度の増大により、輻射失活成分は PTzBT/ITIC の方が大きくなった。その結果、無輻射失活成分の総量はほぼ同程度となり E_{CT} 準位からの再結合損失項は、フラーレン系と非フラーレン系アクセプターにおいて差がないことを明らかにした。

一方、二つの直線の切片である E_{CT} は PTzBT/PCBM 素子で 1.290 eV、PTzBT/ITIC 素子で 1.363 eV となり 70 meV 程度 PTzBT/ITIC 素子の方が大きかった。このことから二つの系の V_{OC} 差は再結合損失項でなく E_{CT} 差に起因すると言える。したがって、今回の実験で観測された逆転現象は界面での電荷状態に差があることを示唆している。今後、界面電荷対状態の違いを明らかにするため電場吸収測定などにより詳細な考察を行う予定である。

Table 1. Photon energy loss parameters.

	qV_{OC} / eV	E_{CT} / eV	$q\Delta V_{temp}$ / eV	$q\Delta V_{non}$ / eV	$q\Delta V_{rad}$ / eV
PTzBT/PCBM	0.882	1.290	0.408	0.362	0.046
PTzBT/ITIC	0.955	1.363	0.408	0.296	0.112

$q\Delta V_{temp}$, $q\Delta V_{non}$, and $q\Delta V_{rad}$ represent the energy difference between qV_{OC} and E_{CT} , non-radiative recombination loss, and radiative recombination loss, respectively.