

オペランド ESR 分光法を用いた 3 元系 PTzBT 太陽電池の 開放電圧向上機構の解明

Elucidation of the improvement mechanism of open-circuit voltages of ternary PTzBT
solar cells using operando ESR spectroscopy

筑波大数物¹, 広大院先進理工², 筑波大エネ物質科学セ³

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

Div. Mater. Sci., Univ. Tsukuba¹, Grad. Sch. Adv. Sci. Engineer., Hiroshima Univ.²,

TREMS, Univ. Tsukuba³

°Dong Xue¹, Seira Yamaguchi¹, Masahiko Saito², Itaru Osaka², Kazuhiro Marumoto^{1,3}

E-mail: s1930088@s.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】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、光エネルギー変換効率は著しく向上している。しかし、内因的な動作機構等は未だ十分には解明されていない。高分子 PTzBT (Fig. 1a) を用いた逆構造高分子太陽電池は ITIC を活性層に添加することで高変換効率と高耐久性になることから注目されている。電子スピン共鳴 (ESR) 分光はミクロな観点から有機デバイス内部の電荷状態や分子配向などを観察し、素子の動作機構や劣化機構を解明できる手法である^[1,2]。本研究では、オペランド光誘起 ESR 分光法を PTzBT:ITIC:PC₆₁BM を用いた高分子太陽電池に適用し、素子中の電荷蓄積状態を直接的に観測し、素子の開放電圧向上機構や ITIC 添加効果を微視的な視点から研究したので報告する。

【実験】導電性ガラス Indium tin oxide (ITO) 基板上に電子輸送層として ZnO、光吸収層として PTzBT:ITIC:PC₆₁BM を、スピンコート法を用いて成膜した。次に、正孔輸送層として MoO_x、正極として Ag を、真空蒸着法を用いて成膜し、高分子太陽電池の構造 (ITO/ZnO/PTzBT:ITIC:PC₆₁BM/MoO_x/Ag) を作製した (Fig. 1b)。窒素雰囲気下で素子 ESR 試料管に封止し、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行った。

【結果と考察】低磁場 321.7 mT 付近の PTzBT:ITIC:PC₆₁BM 太陽電池の開放状態での ESR 信号は光照射と共に強度が増加した。一方、高磁場 327.5 mT 付近の ESR 信号は初めに増加し、後に減少した。単膜試料と ESR スペクトルフィッティング解析の結果、光照射によって 4 つの成分信号が同定された。Signal 1 は PTzBT の正孔の信号、Signal 2 は PC₆₁BM 電子の信号、Signal 3 は ZnO の V_O⁺ の正孔の信号、Signal 4 は ZnO の Zn_i⁺ の正孔の信号である。短絡状態では ITIC 添加により、光照射による短絡電流密度の減少が抑えられること、また、開放状態では光照射と共に ITIC 添加に関係なく Zn_i⁺ の信号 (N_{spin}) が増加後減少し、この減少は開放電圧 (V_{OC}) の増加と明瞭に相関することが分かった (Fig. 2)。この開放電圧向上は ZnO 界面での電気双極子層の減少に由来する。

[1] D. Xue *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **3** (2020) 2028.

[2] D. Xue *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **33** (2020) 97.

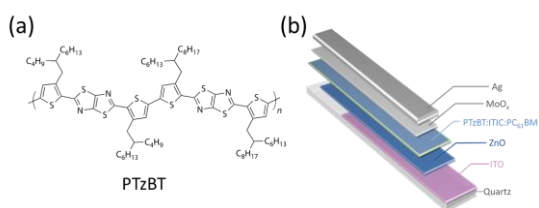


Fig. 1. (a) Chemical structure of PTzBT. (b) Schematic of a solar cell used for ESR study.

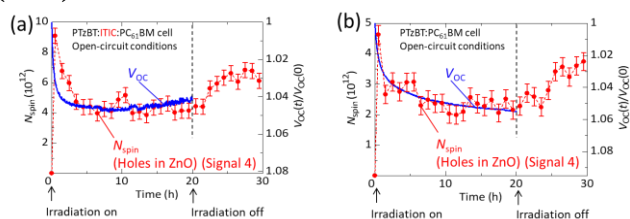


Fig. 2. Time variation of the number of spins (N_{spin}) and V_{OC} of (a) ternary or (b) binary PTzBT solar cells.