

(添付資料)

■研究の背景

有機薄膜太陽電池 (OPV) は、薄く、軽く、柔軟に作製できるため、次世代の太陽電池として精力的に研究されています。OPV では、光を吸収して生じた励起子がドナー／アクセプター (D/A) 界面に到達し、電子と正孔に分離した後、それぞれが電極へ運ばれることで電力が得られます。このため、D/A 界面での電荷分離を促進しつつ、再結合や失活を抑えることが高性能化の鍵となります。

近年、極性をもつ有機分子が薄膜中で自発的に配向することで生じる自発配向分極 (SOP) が注目されています。SOP は有機 EL (OLED) の分野では、界面への電荷蓄積や励起子消光を引き起こす要因として知られてきました。SOP により、外部電源やドーピングを用いなくても有機薄膜内部に電場を形成できるにもかかわらず、電荷分離を補助する効果については、ほとんど調べられていません。

その理由として、一般的な高性能 OPV では、ドナーとアクセプターが複雑に混ざり合うバルクヘテロ接合構造が用いられるため、SOP による内部電場の効果と、相分離構造、エネルギー準位、トラップ、電荷輸送などの影響を切り分けることが困難であるからです。そこで本研究では、構造が単純な平面接合型モデル素子を用い、SOP そのものの効果を選択的に調べました。

■研究の成果**1) SOP だけを選択的に比較できるモデル系の設計**

SOP が発電特性に及ぼす影響を調べるため、分子骨格と電子親和力 (EA) がほぼ同じでありながら、SOP の大きさが大きく異なる M2PT と M4PT をアクセプターに用いました(図 1)。回転ケルビンプローブによる表面電位測定では、M2PT の電位勾配が -8.5 mV/nm と小さいのに対し、M4PT では 78.7 mV/nm の大きな勾配が得られました。平面積層素子のアクセプター層に M4PT と M2PT を組み合わせることで、エネルギー準位差や複雑なモルフォロジーの影響を抑えながら、SOP 由来の内部電場が発電特性に及ぼす影響を選択的に評価できるモデル系を構築しました。

2) SOP 層を D/A 界面に配置すると電荷分離を促進

SOP をほとんど示さない M2PT のみをアクセプターに用いた基準素子(図 2, device 1)に対し、大きな SOP を示す M4PT 層を D/A 界面に配置すると(図 2, device 2)、短絡電流密度はわずかに増加し、フィルファクター (FF) は 0.47 から 0.63 へ大きく向上しました。光電変換効率 (PCE) も 0.51% から 0.69% に向上しました。一方、同じ M4PT/M2PT の膜厚比のまま M4PT 層を D/A 界面から離して配置すると(図 2, device 3)、FF は 0.31、PCE は 0.25% に低下しました。これは、SOP が単に存在すればよいのではなく、電荷移動 (CT) 状態が形成・解離する D/A 界面近傍に配置することが重要であることを示しています。さらに、D/A 界面の M4PT 層を 5 nm まで薄くすると、FF は最大 0.77 まで向上しました。

3) SOP 層を厚くすると、低電圧から界面に電荷が蓄積

M4PT 層を厚くすると、電場強度そのものではなく、膜厚方向に積算される SOP 由来の電位差が大きくなります。変異電流 (DCM) では、薄い M4PT 層を用いた素子では顕著でなかった変位電流が、25 nm の M4PT を用いた素子では 0.64 V 付近から現れました。波形を積分すると、 1.34 mC/m^2 の電荷が蓄積していることが分かりました。容量-電圧測定でも同様の注入・蓄積開始電圧が得られ、DCM の応答が測定アーティファクトではなく、実際の界面電荷蓄積を反映していることが支持されました。

さらに、DCM から求めた電荷蓄積開始電圧と、太陽光照射下で光電流が低下し始める電圧が系統的に対

応しました。解析から、正孔はドナー/M4PT 界面付近に蓄積すると考えられ、この蓄積正孔が光励起子を非放射的に失活させる「励起子-ポーラロン消光 (EPQ) 1)」に類似した過程を引き起こすことが示唆されました。

4) 「ただ強い電場」ではなく「電場の空間配置」へ—新たな設計軸を提示

以上から、SOP には、局所電場によって CT 状態の解離を助ける有益な側面と、膜内の大きな電位差によって界面電荷蓄積を生じさせ、励起子失活を促す側面があることが分かりました。重要なのは、単に大きな SOP を形成する層を OPV 内に設けるのではなく、電荷分離を促したい D/A 界面に極薄の SOP 層を配置し、過剰な電荷蓄積を避けることです。本研究は、有機太陽電池の材料設計に「内部電場の空間配置」という新たな設計軸を加えるものです。

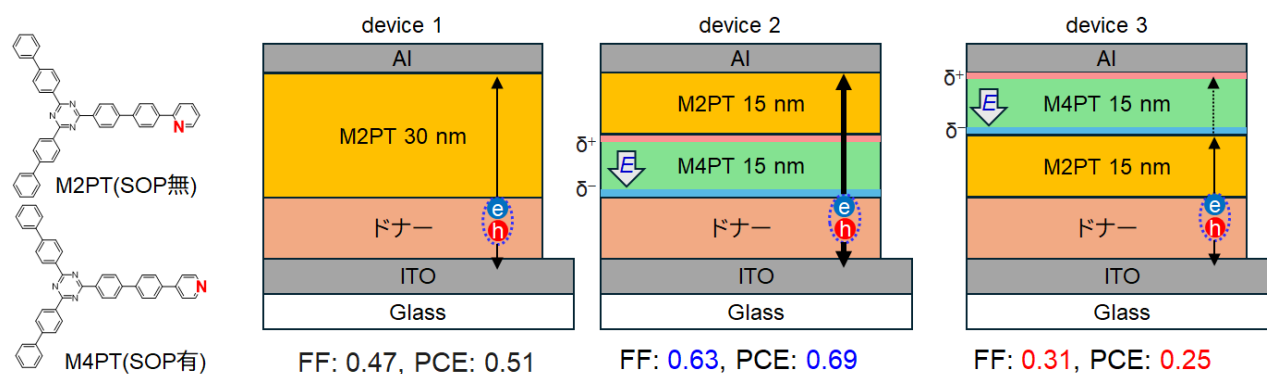


図 2: SOP 層の配置による有機太陽電池の発電性能の変化。SOP をほとんど示さない M2PT のみを用いた基準素子 (device 1) に対し、SOP を示す M4PT をドナー／アクセプター界面に配置すると、フィルファクター (FF) とエネルギー変換効率 (PCE) が向上した (device 2)。一方、同じ厚さの M4PT 層を界面から離して配置すると、FF と PCE はいずれも大きく低下した (device 3)。この結果は、SOP 層の有無だけでなく、素子内のどこに配置するかが発電性能を左右することを示している。