

励起子の運動エネルギーが電流を生じさせる原動力 ～有機太陽電池の光電効果のメカニズムを解明～

研究成果のポイント

1. バルクヘテロジャンクション型有機太陽電池において、運動エネルギーの高い励起子のみが電荷生成に寄与することを発見しました。
2. また、励起子はドメイン内を移動せず、界面付近に生成した励起子のみが電荷生成に寄与することがわかりました。
3. 運動エネルギーが低い励起子でも電荷生成し易い界面を構築することにより、高効率有機太陽電池の実現が期待されます。

国立大学法人筑波大学 数理物質系 守友浩教授、国立研究開発法人物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 安田剛主任研究員らの研究グループは、時間分解された誘導吸収スペクトル(注1)を定量的に成分分解することにより、運動エネルギーの高い励起子のみが電荷生成に寄与することを発見しました。有機太陽電池の光電効果の解明により、高効率化に向けた設計指針が得られると期待されます。

実用化されている無機太陽電池に対して、有機太陽電池では励起子(注2)が極めて安定です。したがって、有機系太陽電池における光から電流への変換(光電効果)を起こすには、まず、ドナー/アクセプター界面において励起子が電子と正孔に分離しなければなりません。しかしながら、励起子がどのように分離するのか、その必要条件は何か、に関してはよく分かっていませんでした。そこで、本研究グループは、励起子の数と電荷の数が時間とともにどのように変化するかを精密に調べました。その結果、遅れて界面に到達する励起子は電荷に分離できないことが明らかになりました。つまり、運動エネルギーの低い励起子は電荷生成に寄与しない、ということの実験的証拠を捉えました。

本研究成果は、日本応用物理学会が発行する雑誌「Applied Physics Express」のオンライン版に 10 月 5 日付けで公開されます。

本研究成果の一部は、以下の事業・研究領域・研究課題等によって得られました。

* 双葉電子記念財団「有機太陽電池の電荷生成効率の決定手法の開発」 守友 浩

研究の背景

有機電子供与体(ドナー)と有機電子受容体(アクセプター)をナノレベルで混合したバルクヘテロジャンクション型有機太陽電池(注3)は、10%を超えるエネルギー変換効率を示し、次世代太陽電池として期待されています。実用化されている無機太陽電池に対して、有機太陽電池では励起子が極めて安定です。したがって、有機系太陽電池における光から電流への変換(光電効果)を起こすには、まず、励起子がドナー/アクセプター界面において電子と正孔に分離しなければなりません。しかしながら、励起子がどのように分離するのか、その必要条件は何か、に関してはよく分かっていませんでした。励起子の分離プロセスに関しては、大きく分けて、2つの考え方があります。

- 1) 励起子の運動エネルギーで分離: 励起子がドナー/アクセプター界面に到達すると、界面に到達すると、電子はアクセプターに、正孔はドナーに移動します。しかしながら、電子と正孔の間にはクーロン力が働いています。このクーロン力による束縛を断ち切るためには、励起子の運動エネルギーが必要だという考え方です。
- 2) 電荷移動状態を介して分離: 電子はアクセプターに、正孔はドナーに移動します。しかしながら、電子と正孔はクーロン力で束縛された電荷移動状態を形成します。時間の経過とともに、この電荷移動状態が緩やかに解離するだろうという考え方です。

そこで、本研究グループは、励起子の数と電荷の数が時間とともにどのように変化するかを精密に調べ、どちらの考え方が実験を説明するか考察しました。その結果、運動エネルギーで分離するという考え方で、実験結果を無理なく説明できることが分かりました。

研究内容と成果

励起子や電荷の誘導吸収スペクトルがシャープで、信頼できる成分分解が可能である低分子系のバルクヘテロジャンクション型有機太陽電池を研究対象に選びました。ドナー分子には SMDPPEH(注4)、アクセプター分子には フラーレン PC₇₁BM(注5)を用いて混合分子膜を作成し、誘導吸収スペクトルを遅延時間の関数として測定しました。実験は室温(300K)と低温(80K)で行いました。ドナー分子単層膜の誘導吸収をドナー励起子成分、アクセプター分子単層膜の誘導吸収をアクセプター励起子成分、混合分子膜における遅延時間 10ps(ピコ秒)でのスペクトルを電荷成分として、誘導吸収スペクトルを成分分解しました。図1に例を示します。

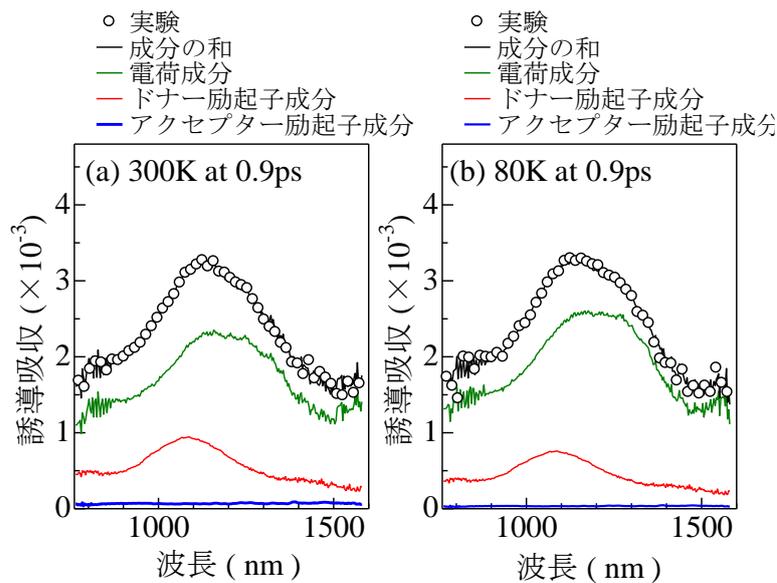


図 1 誘導吸収スペクトルの成分分解の例。(a) 300 K、(b) 80 K。

図 2 に成分分解によって得られたドナー励起子の数、アクセプター励起子の数、電荷の数を遅延時間の関数と示します。励起子に関しては、一個の光子で生成する励起子の絶対数を評価できています。緑色の丸で示すように、室温における電荷の生成時間は 0.4 ps です。しかしながら、室温におけるドナー励起子の緩和時間は 2.6ps(赤い三角を参照)です。これは、ゆっくり緩和するドナー励起子成分は電荷に分離できない、ことを意味します。光励起直後の励起子は大きな運動エネルギーを持っていますが、これは時間の経過とともに急速に失われます。つまり、励起子は運動エネルギーで分離するという描像が得られます。

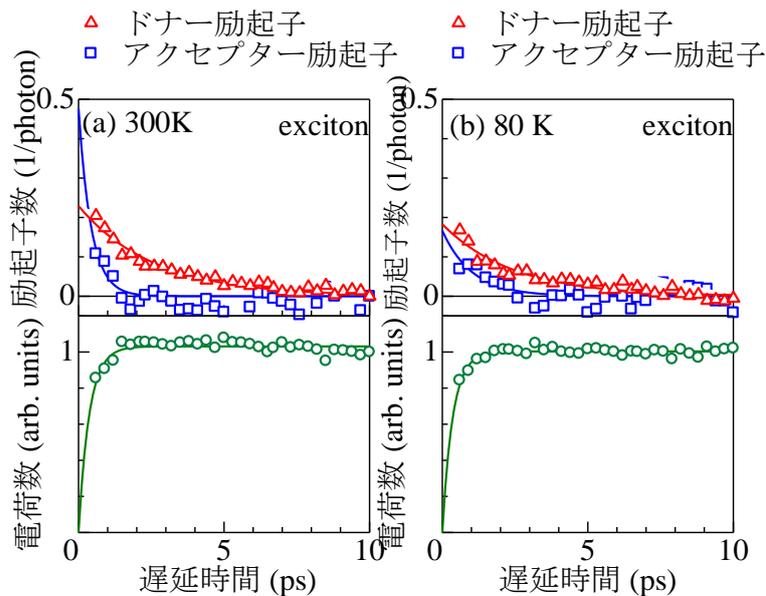


図2 励起子数、電荷数の時間発展。(a) 300 K、(b) 80 K。

興味深いのは、電荷の生成時間が温度依存性を示さないことです。低温における電荷の生成時間も、室温と同様に 0.4 ps です。一般に、低温では励起子のドメイン内の移動速度が遅くなるため、励起子が界面に到達する時間は長くなります。したがって、温度依存性がないということは、励起子が移動していないことを意味します。つまり、界面付近に励起された励起子のみが電荷生成に寄与する、という描像が得られます。

なお、予備的な解析によると、励起子の緩和時間が電荷の生成時間より長いという現象は、他のバルクヘテロ型太陽電池やヘテロ型太陽電池でも観測されています。したがって、励起子は運動エネルギーで分離するという描像は、有機太陽電池において普遍的に成り立つと思われます。

今後の展開

時間分解された誘導吸収スペクトルを定量的に成分分解することにより、バルクヘテロジャンクション型有機太陽電池において、運動エネルギーの低い励起子は電荷生成に寄与しないことが明らかになりました。今後、ドナー分子とアクセプター分子を分子レベルで混合する等により、運動エネルギーの低い励起子でも電荷生成できる界面を構築し、高効率有機太陽電池の開発に貢献していきます。

掲載論文

題名: Temperature-independent Carrier Formation dynamics in Bulk Heterojunction}
 (和訳) バルクヘテロジャンクション型有機太陽電池における温度に依存しない電荷生成プロセス
 著者: Kouhei Yonezawa (米澤宏平)、Takeshi Yasuda (安田 剛)、Yutaka Moritomo (守友 浩)
 掲載誌: Applied Physics Express
 発行日: 2015 年 10 月 5 日

用語解説

注1) 時間分解された誘導吸収スペクトル

パルス光で半導体を励起すると励起子や電子、正孔といった励起種が生成する。こうした励起種は、特徴的な誘導吸収を示す。通常の実験では、この誘導吸収スペクトルをパルス励起後の遅延時間の関数として測定する。実験的に得られた誘導吸収スペクトルをそれぞれの励起種の誘導吸収スペクトル成分に分解することにより、時間とともに励起種の数がどのように変化するか明らかにできる。

注2) 励起子

半導体を光励起すると電子と正孔が生成する。誘電率の小さな有機物では、電子と正孔がクーロン力により束縛状態を形成する。これを励起子と呼ぶ。

注3) バルクヘテロジャンクション型有機太陽電池

電子を受け取りやすい有機電子供与体(ドナー)と電子を与えやすい有機電子受容体(アクセプター)を混合して作製する有機太陽電池。両材料が広い面積で接合するため、10%を超える高いエネルギー変換効率を示す。さらに、スピコートと熱処理といった低コストプロセスで製造できるため、次世代太陽電池として期待されている。

注4) SMDPPEH (2,5-Di-(2-ethylhexyl)-3,6-bis-(5''-n-hexyl-[2,2',5',2'']terthiophen-5-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione)

有機電子供与体のひとつ。有機溶媒に可溶性低分子化合物。

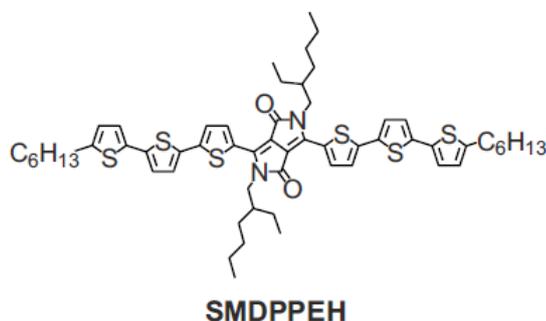


図 SMDPPEH の分子式

注5) PC₇₁BM [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester

有機電子受容体のひとつで、有機溶媒に可溶性フラーレン誘導体。

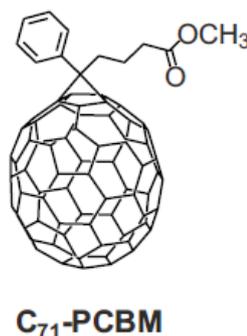


図 PC₇₁BM の分子式

問い合わせ先

【研究に関すること】

守友 浩(モリトモ ユタカ)

国立大学法人 筑波大学 数理物質系 数理物質融合科学センター 教授

安田 剛(ヤスダ タケシ)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 太陽光発電材料ユニット 主任研究員

【取材・報道に関すること】

国立大学法人 筑波大学 広報室

Tel: 029-853-2039

Fax: 029-853-2014

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp