社会人教育プログラム 第2回共通特別講義 大阪大学豊中キャンパス 2024.7.30

## 有機太陽電池実用化のための キーポイント

分子研

#### 平本昌宏

# Organic solar cells





HP: Mitsubishi Chemical

#### 有機太陽電池の変換効率



# 太陽電池の中での位置付け

c-Si	: 26.7%
CIGS	: 23.4%
Perovskite	: 25.7%
OPV	: 20.2%
Quantum dot:18.1%	



蒸着膜を2枚の金属電極で挟んでいる:サンドイッチ型セル



# クーロンの法則 $F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1q_2}{r^2}$ ε:比誘電率

- ε 小さい ⊕と 電荷は大きな引力を感じる
- ε 大きい ⊕と 電荷は比較的小さな引力を感じる



フリーキャリアへ解離できる



有機半導体の誘電率(ε)が4程度と非常 に小さいため、光生成した電子とホールが クーロンカによって強く結合し、分子内に局 在化した励起子(フレンケル型)ができる。



キャリア生成効率が非常に低く、光電流がほとんど生じない

#### 異種分子を接触させてキャリア生成を起こす



この事実から、2つの有機半導体を混合すれば有機太陽電池の効率を飛躍的に向上できるのではないかと考えた。

#### p-i-nバルクヘテロ接合の概念の提出(1991)



n型(アクセプター性)とp型(ドナー性)の有機半導体分子を共蒸着 によって混合して、複雑な形状を持つD-A界面を作り、光捕集効率 を上げ、バルクヘテロ接合を形成することで、有機薄膜太陽電池の効 率を根本的に増大できることを示した。

M.Hiramoto et al., Appl. Phys. Lett., 58 1062 (1991).

# 開放端電圧を決める要因



V<sub>oc</sub>が大きく変化



C<sub>60</sub> Pentacene H<sub>2</sub>Pc Rubrene Tetracene



#### HOMO(ドナー)-LUMO(アクセプター)差を大 きくし、Vocを増大

#### ドナーのHOMOを下げる



#### バンドギャップを小さくして 吸収を長波長化し、Jsc増大



バンドチューニング

バンドチューニングが、新規有機半導体材料合成 によって行われ、所望の効果が得られ、効率が増 大している。

(デバイス指向の合成化学とデバイス作製評価の 車の両輪がうまく動くことが必要)

# 変換効率向上の指針

## 短絡光電流、開放端電圧、曲線因子





# 短絡光電流

### 30年かかったが、短絡光電流の問題 は解決された。



ITO/CdS/DQ/Au

Hiramoto, Kobunshi Ronbunshu, <u>47</u>, 915 (1990).



Polymer/Y6 cells

Osaka, ACS Appl. Mater. Interfaces, <u>14</u>, 14400 (2022).

# 開放端電圧

# 今後の効率向上の鍵は、 開放端電圧(V<sub>oc</sub>)の増大

#### **CT** state





# (3.1) ジェミネート(geminate) 再結合

geminate:双子

# CT状態が自由キャリアに 解離する前の再結合



K. Vandewal et al., Nat. Energy, 2, 17053 (2017).





Reaction coordinate (intra-molecular)



Vandewal et al., *Phys. Rev. B*, <u>81</u>, 125204 (2010).

### スペクトル測定例

#### 超高感度EQE測定



32

# CT状態エネルギー(E<sub>CT</sub>)

ドナー・アクセプター系なので、 単純なバンドギャップ(HOMO-LUMO差) と異なる。





Vandewal et al., *Nat. Mater.,* <u>8</u>, 904 (2009). Vandewal et al., *Phys. Rev. B*, <u>81</u>, 125204 (2010).

# V<sub>oc</sub>の表現(1)

キルヒホッフの法則(熱力学)

放射量=黒体輻射 x 吸収率

黒体輻射がポイント →EQE<sub>PV</sub>だけでなく EQE<sub>EL</sub>と関連付けられる。

プランクの法則(太陽電池用に変形)

 $\phi_{\rm EL}(E,V) = EQE_{\rm PV}(E)\phi_{\rm BB}(E)\left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right)$ (1)

 ELの
 太陽電池の
 黒体輻射
 ダイオード式

 EQE
 スペクトル
# Ⅴ。。の表現(2)

ダイオード式

$$J_{\rm inj}(V) = J_0\left(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1\right)$$
(2)

(1)割る(2)  $J_0 EQE_{\rm EL}(E) = qEQE_{\rm PV}(E)\phi_{\rm BB}(E)$ 

(3)

積分

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{\rm EL}} \int EQE_{\rm PV}(E)\phi_{\rm BB}(E)dE$$

J<sub>0</sub>: 逆方向飽和電流 (4)

#### J<sub>0</sub>は(4)、J<sub>sc</sub>はEQE<sub>PV</sub>から計算できる

(5)

 $J_{inj}(V_{oc}) = J_{sc}$   $V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1\right)$  を(2)に代入

(4)(5)から、EQE<sub>PV</sub>(キャリア生成量子収率)とEQE<sub>EL</sub> (EL発光量子収率) のみでVocが計算できることがわかる。





→D/AのHOMO/LUMO差を大きくするか、

オフセットを小さくする。

(2) 無輻射失活項を小さくする。

→ $EQE_{EL}$ を大きくする( $EQE_{EL}$ =1で $V_{oc}$ ロスがゼロ)。

すなわち、高効率太陽電池は高効率ELである。



# S. Izawa, M. Hiramoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, <u>115</u>, 153301 (2019).

### 超高速移動度有機半導体







0.95

**C6** 

1.00 V

C8

0.3

Voltage (V) 0.78 V

**C**3

#### 分子間振動がファスナー効果によって抑制



### CT励起子から基底状態への 無輻射再結合



### 振動散逸を抑制する

### 移動度を高くすれば分子振動による再結合 を完全ほぼ抑止できる



SQ限界: 室温の黒体輻射による V<sub>oc</sub>ロスのみとした場合

### 分子内、分子間振動の抑制



#### 無輻射再結合を抑制して、V<sub>oc</sub>ロスを減少することで、 25%以上の効率は可能



Polymer/Y6 cells

現在、

ほぼ20%

Osaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 14400 (2022).

### <u>自由キャリアに解離した後</u>の無輻射再結合

7



**Ground state** 

### (3.2) 2分子再結合 Bimolecular recombination

# (3.3)トラップ。誘起再結合 Trap-assisted recombination



J<sub>ph</sub>:光電流密度 J<sub>00</sub>: 逆方向飽和電流密度の 前指数係数

# 実例 (H<sub>2</sub>Pc/C<sub>60</sub>セル)



N. Shintaku, M. Hiramoto, S. Izawa, *Org. Electron.*, <u>55</u>, 69 (2018).



 $V_{oc}$ 損失 =  $E_{CT}$  -  $eV_{oc}$  = 0.87 eV1.34 eV 0.47 eV (室温の $V_{oc}$ )







= 1.57	= 1 +	0.5	57
	kT	( <i>n</i> -	- 1) <i>kT</i>

n







# (4) 曲線因子

### 再結合電流(J<sub>rec</sub>)が曲線因子を決める



光照射によって生じた電荷は、光電流として外部回路に取り出される(J)、 または、再結合によって消失する(J<sub>rec</sub>)、の、どちらかのプロセスをたどる。



Voltage

・短絡状態(0 V)から開放状態(Voc)まて電圧を変化させると光電
 流(J)(青色部分)か減少するか、減少分は再結合によって消失した電流、すなわち、再結合電流(Jrec)(肌色部分)となる。

・光電流は開放端電圧(V<sub>oc</sub>)ても口となるか、これは、全ての光電流か再結合によって失われていることを意味する。

### 実例

# J. –H. Lee, M. Hiramoto, S. Izawa, *Jpn. J. Appl. Phys.,* <u>61</u> 011001 (2022).

### 光電流と発光再結合の同時測定

#### 電流・電圧特性とCT発光の同時測定







1050 nm (1.18 eV)の発光がCT状態由来



短絡状態から開放状態に近づくにつれて、CT発光強度増大





PL-V : CTを介した<u>再結合(ジェミネート再結合、</u> <u>2分子再結合)の影響のみ</u>

J-V : 全ての再結合(上記+トラップ誘起再結合、 <u>電極界面準位再結合)の影響</u>

#### PL-V:CT発光を介した再結合の影響のみ J-V:全ての再結合の影響を受けている



#### まとめ

有機太陽電池の変換効率向上のキーポイント

#### 全ての無輻射再結合の抑制

(1) シェミネート再結合
(2) 2分子再結合
(3) トラップ 誘起再結合
(4) 電極界面再結合

有機半導体の物理を開拓しないといけない