

# 光るプラスチック太陽電池の開発

玉井 康成\*

## Development of Highly Emissive Polymer Solar Cells

Yasunari TAMAI\*

Polymer solar cells (PSCs) consisting of electron donating polymers and electron accepting small molecules have attracted broad attention as a next-generation solar cell technology owing to their potential advantages, including low-cost manufacturing, lightweight, flexibility, and low toxicity. However, the open-circuit voltage ( $V_{OC}$ ) and power conversion efficiency (PCE) of PSCs lag behind those of inorganic counterparts, posing a challenge for their commercial application.

One reason for the low  $V_{OC}$  of PSCs is attributed to the extremely small oscillator strength of interfacial charge transfer (CT) states, resulting in a large voltage loss caused by nonradiative charge recombination. Therefore, enhancing the luminescence quantum yield of PSCs is crucial for improving  $V_{OC}$  and hence PCE. Herein, we realized highly emissive PSCs with a high charge separation efficiency by modulating energy offset between the donor and acceptor materials in ternary blend PSCs.

### 1. 緒言

電子ドナー性およびアクセプター性の有機半導体を混合して作製するプラスチック太陽電池 (polymer solar cell: PSC) は安価・軽量・フレキシブル・低毒性などの利点から次世代の太陽電池として盛んに研究されている。しかしながら PSC の光電変換効率 (power conversion efficiency: PCE) は結晶シリコンなど既存の無機太陽電池には及ばず、実用化に向けて更なる PCE 向上が要求される。

PSC の課題の一つに材料のバンドギャップに対して開放電圧 (open-circuit voltage:  $V_{OC}$ ) が低いことが挙げられる。太陽電池に対する詳細釣り合い理論によれば、優れた太陽電池は同時に優れた LED である。端的に言えば LED の量子収率が一桁向上すると太陽電池の  $V_{OC}$  が約 60 mV 向上するため、LED 効率の向上は太陽電池性能向上に必須である。例えばシリコン太陽電池は優れた PCE を示すと同時に LED としての外部量子収率が  $10^{-2}$  を超えることが知られている。一方、PSC の LED 効率は最先端材料においても  $10^{-4}$  オーダーであり、この差が PCE の差に直結している。

PSC の LED 効率が低いのは発光中心である電荷移動 (charge transfer: CT) 状態の振動子強度が極めて小さいためである。そこで本研究では CT 状態からの逆電子移動によって振動子強度の大きな局所励起 (local excitation: LE) 状態を生成させ、LE 状態を発光させることで LED 効率の向上を目指す。本方針の有効性はこれまでの我々の研究により実証されており<sup>[1,2]</sup>、我々は LED の外部量子収率が  $10^{-3}$  を超える PSC を既に実現している。一方、CT 状態から LE 状態への逆電子移動を促進させるためには両者のエネルギー差を小さくすることが必要であり、その弊害として電荷生成効率が低下するため PCE は低下する。そこで本研究ではドナー-アクセプター接合界面の電子状態を最適化することで電荷生成効率を低下させることなく LED 効率を向上させることを目指す。

### 2. 実験

トルエン、アセトン、エタノールの順で超音波洗浄した ITO 基板を 30 分間 UV オゾン洗浄した。洗浄した ITO 基板上に PEDOT:PSS (Clevios, AI4083) をスピコートし、大気中 150 °C で 20 分間熱処理することで膜内に残留した水分を除去した。その後、窒素雰囲気グローブボックス中で種々のドナー-アクセプター混合溶液をスピコートし、110 °C で 10 分間熱処理した。徐冷後に PFN-Br のメタノール溶液を活性層上にスピコートし、次いで Al を 90 nm 真空蒸着した。また、ITO 基板上および石英基板上に活性層のみをスピコートし分光測定に用いた。

作製した素子について窒素雰囲気化で電流-電圧 ( $J$ - $V$ ) 測定、光電変換外部量子収率 (EQE<sub>PV</sub>) 測定、および電界発光外部量子収率 (EQE<sub>EL</sub>) 測定を行った。

次にドナー：アクセプター混合薄膜について種々の分光計測を行った。光電子収量分光法 (PYSA) により、各材料のイオン化ポテンシャルを測定した。また、蛍光スペクトル測定および過渡吸収分光法により電荷分離・再結合ダイナミクスを評価した。

### 3. 結果と考察

ドナーに共役高分子 PBDB-T およびその誘導体、アクセプターに Y 系非フラーレン電子アクセプターを用いて素子を作製した。ドナーとアクセプターのイオン化ポテンシャルの差 ( $\Delta IE_{PYSA}$ ) を系統的に変化させた時の  $EQE_{PV}$  を図 1a に示す<sup>3)</sup>。  $\Delta IE_{PYSA}$  が十分大きな領域ではいずれの素子においても高い  $EQE_{PV}$  を示す一方、  $\Delta IE_{PYSA}$  が 0.42 eV を下回ると  $EQE_{PV}$  が急激に低下した。同じブレンド膜について蛍光消光率  $\Phi_q$  を測定したところ、同じく  $\Delta IE_{PYSA}$  が 0.42 eV を下回る領域で  $\Phi_q$  の低下が観測された (図 1b) ことから、  $EQE_{PV}$  低下の一因は  $\Delta IE_{PYSA}$  が低下したことでドナー:アクセプター界面での電荷移動速度が低下し、CT 状態が生成しにくくなったことによると結論した。一方、  $EQE_{PV}$  の低下量は  $\Phi_q$  の低下度合いよりも大きいことから、他の要因も寄与していることがわかる。そこで、  $EQE_{PV}$  を  $\Phi_q$  で除したものを  $\Delta IE_{PYSA}$  に対してプロットしたところ (図 1c)、同じ領域で  $EQE_{PV}/\Phi_q$  の低下が観測された。この結果は  $\Delta IE_{PYSA}$  が低下することで、CT 状態の解離効率も低下していることを示唆している。そこで、  $\Delta IE_{PYSA}$  が 0.42 eV を下回るブレンド膜について過渡吸収測定を行ったところ、電荷解離効率は <50% と低い値を示したことから、  $\Delta IE_{PYSA}$  の大きさは界面での電荷移動速度のみならず、電荷解離速度にも影響を及ぼしていると結論した。

次に、このトレードオフを打破するため、電子ドナーに PBDB-T-2Cl (PM7)、電子アクセプターに L8-BO および Y1 を用いて三元 PSC を作製した。L8-BO は PM7 との間に十分な  $\Delta IE_{PYSA}$  があるため 80% 以上の高い  $EQE_{PV}$  を示す (図 1) のに対し、PM7:Y1 素子は  $\Delta IE_{PYSA}$  が小さいため  $EQE_{PV}$  は低いものの  $10^{-3}$  以上の高い  $EQE_{EL}$  を示す。そこで L8-BO の添加量を Y1 に対して過剰となるように三元 PSC を作製した。具体的には PM7:L8-BO:Y1 = 1:1.2-x:x ( $x \leq 0.4$ ) の混合比で素子を作製し、太陽電池特性を評価した。図 2a に示す通り、  $x \leq 0.3$  の場合  $EQE_{PV}$  はほぼ一定で、最大値で >80% の優れた特性を示した。一方図 2b に示す通り、Y1 の添加量増大とともに  $V_{OC}$  が向上する様子が確認された。また、三元 PSC ( $x = 0.2$ ) は  $10^{-3}$  以上の  $EQE_{EL}$  を保持することがわかった (図 2c)。以上の結果から、HOMO 準位の異なる二種の電子アクセプターを用いて界面での電子状態を最適化することで、電荷生成効率を低下させることなく LED 効率を向上させることが可能であると示唆された。

### 4. まとめ

HOMO 準位の異なる二種の電子アクセプター L8-BO と Y1 を電子ドナー PM7 と混合した PM7:L8-BO:Y1 三元 PSC を作製した。三元 PSC は高い  $EQE_{PV}$  を保ったまま  $10^{-3}$  以上の  $EQE_{EL}$  を示したことから、本戦略により電荷生成効率を低下させることなく LED 効率を向上させることが可能であると示唆された。

### REFERENCES

- 1) T. Saito and Y. Tamai, *et al.*, *Sol. RRL*, **4** (2020) 2000255.
- 2) T. Saito and Y. Tamai, *et al.*, *Phys. Status Solidi A*, **220** (2023) 2300121.
- 3) Y. Tamai, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **11** (2023) 17581.

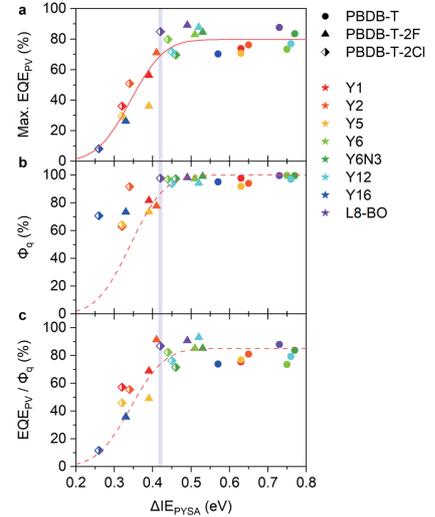


図 1 (a)  $EQE_{PV}$ , (b)  $\Phi_q$ , および (c)  $EQE_{PV}/\Phi_q$  の  $\Delta IE_{PYSA}$  依存性。

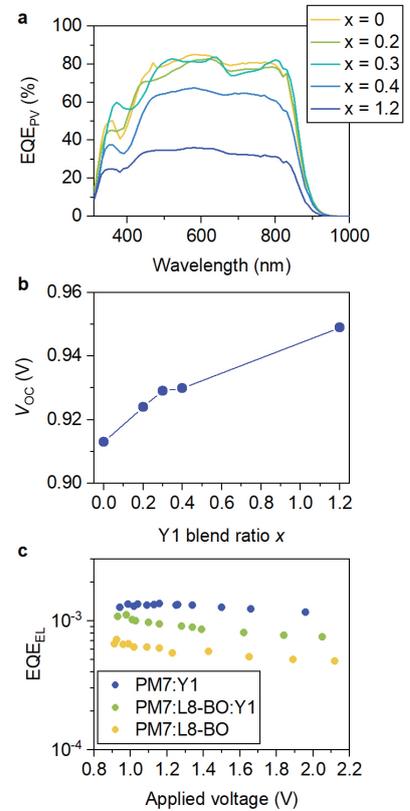


図 2 (a)  $EQE_{PV}$  および (b)  $V_{OC}$  の Y1 比率依存性、(c) 三元 PSC および参照二元系の  $EQE_{EL}$ 。