

# 理論限界に迫る有機太陽電池の実現

## Approaching Theoretical Limit of Performance in Organic Solar Cells

研究代表者 自然科学研究機構 分子科学研究所 助教 伊澤 誠一郎

Seiichiro Izawa

Reducing an energy loss in output voltage are critically important for further enhancing the efficiency of organic solar cells (OSCs). Here, we report that the OSCs with highly crystalline donor (D) and acceptor (A) materials is able to reach open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) close to theoretical limit and fill factor (FF) of near 0.8. The high crystallinity at the several molecular layers near to the D/A interface were important for realizing high  $V_{oc}$  and FF. The reasons for high  $V_{oc}$  and FF are that the highly crystalline D/A interface reduced the energy loss in output voltage related to the trap assisted recombination. Our results demonstrated that careful design of D/A interface enables us to approach high power conversion efficiency in OSCs close to theoretical limit of the single junction solar cells.

### 要旨

有機太陽電池は安価、軽量性、フレキシブルなどの利点から将来のエネルギー変換デバイスとして注目を集めている。しかし、その光電変換効率は最大で18%程度で、今後の効率向上に向けては電圧損失が大きいという課題を解決する必要がある。本研究では、結晶性の高いドナー/アクセプター材料を用い界面での再結合損失を抑制することを試みた。その結果、再結合損失の抑制には発電が起こるドナー/アクセプター界面近傍の3分子層以下の非常に薄い領域の結晶性が重要だということを明らかにした。さらに最も結晶性の高い分子を用いた場合で、電圧損失を高効率無機太陽電池と同等の理論限界に迫る水準まで抑制することに成功した。

### 1. まえがき

有機太陽電池は低製造コスト、軽量性、柔軟性、環境調和性が高いなど多くの利点から次世代のエネルギー変換デバイスとして大きな注目を集めている。有機太陽電池では、半導体高分子を電子ドナー、フラーレン誘導体などの低分子材料を電子アクセプターとして、これらを混合して作製するデバイス構造であるバルクヘテロ接合が広く用いられている<sup>(1)</sup>。これまで混合膜中のモルフォロジー制御<sup>(2)</sup>、半導体高分子の狭バンドギャップ化による吸収波長の広域化<sup>(3)</sup>、また近年では新たな低分子アクセプターの開発などにより有機太陽電池の光電変換効率の最高値は現段階で17.3%まで上昇した<sup>(4)</sup>。数年前までは10%程度だった光電変換効率も、近年の急上昇でアモルファスシ

リコンなどを大きく上回り、いよいよ有機太陽電池の本格的な実用化が見える領域に到達しつつある。

有機太陽電池の学術的な次の展開として、光電変換効率の理論限界に近い値に到達しているGaAsや単結晶シリコン、またペロブスカイト太陽電池などの高効率無機太陽電池に、効率の観点でいかにして近づけるかを明らかにする必要があると考えている。まず現状、有機太陽電池が高効率無機太陽電池の光電変換効率に劣る原因について考察する。太陽電池の光電変換効率は、短絡電流密度、開放端電圧( $V_{oc}$ )、曲線因子の三つのパラメータの積で表される。まず短絡電流密度については、太陽電池測定の標準条件であるAM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>照射条件下で、25 mA/cm<sup>2</sup>に到達しており<sup>(4)</sup>、吸収した光をどれだけ電流として取り出せるかの割合である内部量子収率は、高効率デバイスでは100%であることが証明されている<sup>(5)</sup>。また曲線因子に関しても0.8程度が報告されており<sup>(6)</sup>、短絡電流密度とともに高効率無機太陽電池と遜色ない値を実現できることがわかっている。一方、 $V_{oc}$ は、半導体材料のバンドギャップエネルギーと比較した際のエネルギー損失が、無機太陽電池では理論限界程度まで抑制されている一方で、有機太陽電池ではその倍程度の大きな損失があることが知られている<sup>(7)</sup>。つまり、このエネルギー損失をいかにして抑制し $V_{oc}$ を向上させるが、今後の有機太陽電池の光電変換効率を向上していくための鍵であることがわかる。

### 2. 目的

そこで本研究では、有機太陽電池で光電変換が起

このドナー／アクセプター界面の構造を制御することで電圧損失の主要因である電荷再結合過程を抑制し、エネルギー損失を高効率無機太陽電池と同等の水準まで抑制するための方策について検討した<sup>[16]</sup>。結晶性の異なる有機半導体材料を用い、ドナー／アクセプター界面近傍のみの結晶性を変化させることで、界面最近傍の構造が有機太陽電池性能に与える影響を明らかにすることを目的とした。

### 3. 実験

本研究では、有機トランジスタの分野で主に用いられてきた移動度の高いドナー／アクセプター材料である、2,7-ジオクチル[1]ベンゾチエノ[3,2-b][1]ベンゾチオフェン (BTBT) と、N,N'-ジアルキル-3,4,9,10-ペリレンジカルボキシミド (C<sub>n</sub>-PTCDI) を用いた (図 1)。さらにアクセプター材料のアルキル側鎖長を変化させることで、ドナー／アクセプター界面近傍での結晶性を変化させた。

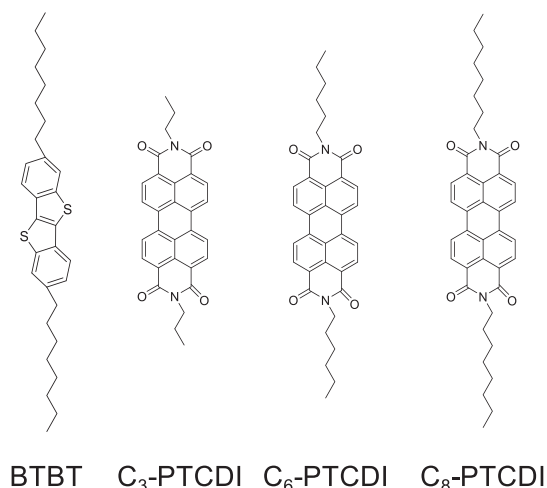


図1 有機半導体材料の分子構造

それら材料を用い、真空蒸着法により各有機層を製膜し、二層型の有機太陽電池を作製した (図 2)。太陽電池作製、および測定は全て窒素雰囲気下で行った。太陽電池測定は、擬似太陽光照射下 (AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup>) で行った。太陽電池性能の温度依存性測定は、クライオスタット中に太陽電池デバイスを装着し、そこに白色 LED 光を照射することで行った。材料の結晶性については、薄膜 X 線回折装置を用いて行った。

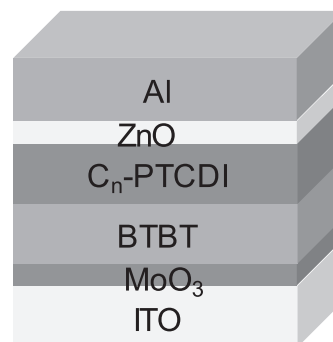


図2 二層型の有機太陽電池デバイスの構造の模式図。

### 4. 結果・考察

有機太陽電池の無輻射再結合は、光励起された電荷対と有機半導体分子の熱振動がカップリングし、熱的に失活することで起こる<sup>(7)</sup>。そこで、我々は有機トランジスタ用途で開発された高移動度のベンゾチエノベンゾチオフェン誘導体 (BTBT) とペリレンジイミド誘導体 (C<sub>n</sub>-PTCDI) を、ドナー／アクセプター材料として用いることを考えた。高移動度材料中においては、電荷は分子間に広く非局在化するため、電荷-振動相互作用が抑制される。そのため、高移動度材料のドナー／アクセプターの組み合わせにおいて、再結合損失が抑制されることを期待した。さらに PTCDI の側鎖長を変化させることで意図的に結晶性を低下させ、電圧損失に与える影響を明らかにすることを目的とした。

まず側鎖の長さの異なる PTCDI の X 線回折測定を行った (図 3)。その結果、側鎖が長くなると X 線回折のピーク強度が大幅に上昇し、結晶性が向上することがわかった。これは長鎖のアルキル側鎖のファンナー効果によって、分子間のパッキングが促進されたためである。

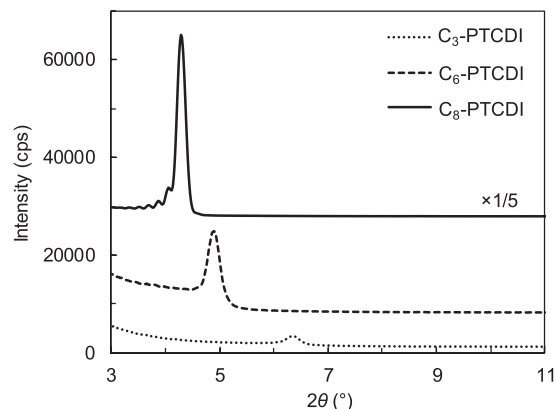


図3 PTCDI 薄膜の X 線回折パターン。

そこでBTBTを電子ドナー、三種類のC<sub>3</sub>-, C<sub>6</sub>-, C<sub>8</sub>-PTCDIを電子アクセプターとして用い、それらを真空蒸着により積層し、二層型のモデルデバイスを作製した。それらデバイスの擬似太陽光照射下での電流電圧測定を行ったところ、ペリレンジイミド誘導体の側鎖がC<sub>3</sub>からC<sub>8</sub>に長くなるごとにV<sub>OC</sub>が0.76 Vから1.01 Vまで、0.25 Vも大幅に向上することがわかった(図4a)。さらにC<sub>8</sub>-BTBT/C<sub>8</sub>-PTCDIのデバイスにおいては、電荷再結合過程の電場依存性に相当する曲線因子も0.79と真空蒸着で作製した有機太陽電池では最高の値を示すことがわかった。

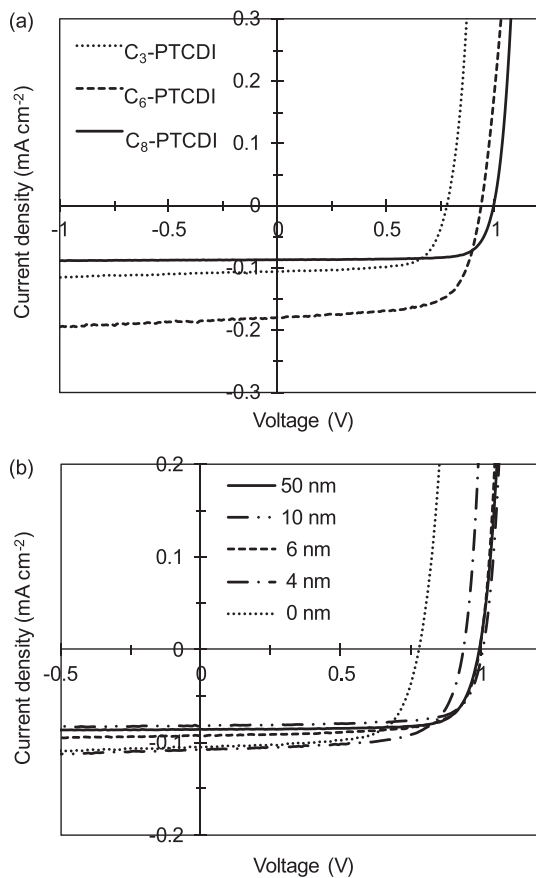


図4 (a)結晶性の異なる分子を用いたデバイスのJ-V曲線。(b)界面近傍に挿入した高結晶性層の厚さを変化させたときのJ-V曲線

そこでまず、D/A界面近傍での結晶性がV<sub>OC</sub>に与える影響を明らかにするため、D/A界面近傍にのみ高結晶性のC<sub>8</sub>-PTCDIを薄く積層し、界面から離れた領域には結晶性の低いC<sub>3</sub>-PTCDIを用いたBTBT/C<sub>8</sub>-PTCDI/C<sub>3</sub>-PTCDI三層型のデバイスを作製した。C<sub>8</sub>-PTCDIの膜厚を0~50 nmまで変化させると、6 nm以上のデバイスで、C<sub>8</sub>-BTBT/C<sub>8</sub>-PTCDIのデバイスで得ら

れた高いV<sub>OC</sub>、曲線因子が維持されることがわかった(図4b)。C<sub>8</sub>-PTCDIの分子長は約2 nmである。つまり、V<sub>OC</sub>はD/A界面近傍の3分子層以内の物性に左右され、高いV<sub>OC</sub>を得るためにはD/A界面最近傍の数分子層の結晶性が重要であることがわかった。

さらに再結合損失について定量化するため、温度可変J-V測定を行った。V<sub>OC</sub>と温度の関係は以下のような式となる。

$$eV_{OC} = E_{CT} + nkT \ln \left( \frac{J_{ph}}{J_{00}} \right)$$

ここでeは電荷素量、E<sub>CT</sub>は電荷再結合中間体である電荷移動(CT)状態のエネルギー、kはボルツマン定数、Tは温度、nはダイオードの理想因子、J<sub>ph</sub>は光生成電流密度、J<sub>00</sub>は暗電流密度の前指数項である。E<sub>CT</sub>はD/A界面での実効的なバンドギャップに相当する。この式から、E<sub>CT</sub>は、絶対零度でのeV<sub>OC</sub>に相当することがわかる。一方、式の後半の温度依存の項は再結合によるエネルギー損失を示す。

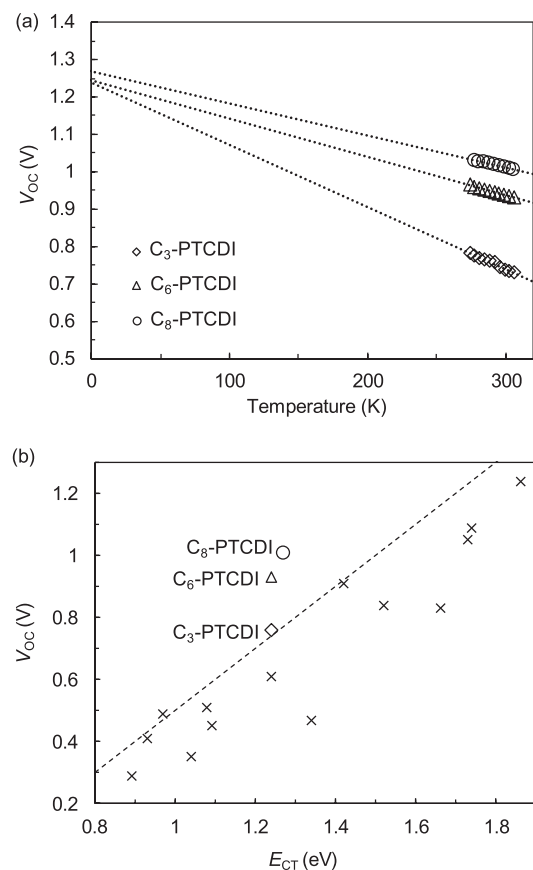


図5 (a)結晶性の異なるデバイスのV<sub>OC</sub>の温度依存性。(b)これまで有機太陽電池(×印)を含めたE<sub>CT</sub>対V<sub>OC</sub>プロット。

$V_{OC}$  の温度依存性の低温極限から、側鎖長の異なる三種類のデバイスの  $E_{CT}$  をそれぞれ求めると、1.24~1.27 eV とほとんど変化しないことがわかった (図 5a)。つまり、側鎖長の変化による 0.25 V の大幅な  $V_{OC}$  向上は、エネルギー項の変化ではなく、再結合損失が大幅に抑制されたためであることがわかった。

ここで、 $E_{CT}$  と  $eV_{OC}$  の再結合損失によるエネルギー差についてこれまでの有機太陽電池の報告例と併せてプロットした。これまでの有機太陽電池は、再結合によるエネルギー損失が 0.5 eV 以上ある一方で、今回の高移動度・高結晶性の D/A 分子を用いた太陽電池においては、結晶性が高くなるにつれて減少していき、 $C_8$ -BTBT/ $C_8$ -PTCDI では 0.3 eV 弱と、高効率無機太陽電池と同等の水準までエネルギー損失を抑制できることがわかった (図 5b)。つまり、結晶性などの D/A 界面近傍の分子間相互作用を制御することで余剰な再結合損失を抑制出来れば、有機太陽電池においても高効率無機太陽電池と同等の水準まで  $V_{OC}$  ロスを抑制できることがわかった<sup>(8)</sup>。

## 5. まとめ

本研究では、発電が起こる界面近傍の結晶性を向上できれば、有機太陽電池の光電変換効率を高効率無機太陽電池と同等の水準まで向上できること、つまり有機太陽電池で効率 20% 超も実現可能であることを示した。今回の成果は界面の構造が制御しやすい二層型のモデルデバイスで得られたものだが、今後、界面面積が大きく実用的なデバイス構造である混合型の有機太陽電池でも、新たな材料開発により同様に界面近傍の結晶性を制御できれば、有機太陽電池の光電変換効率を大幅に向上につながると考えられる。

## 発表論文

- [1] S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, M. Hiramoto, Efficient interfacial upconversion enabling bright emission at an extremely low driving voltage in organic light-emitting diodes, *Adv. Opt. Mater.*, XX, XXXX, 2022.
- [2] J. Lee, M. Hiramoto, \*S. Izawa, Simultaneous Measurement of Photocurrent and Recombination Emission in Organic Solar Cell, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 61, 011001, 2022.
- [3] S. Izawa, M. Hiramoto, Efficient Solid-State Photon Upconversion Enabled by Triplet Formation at Organic Semiconductor Interface, *Nat. Photon.* 15, 895, 2021.
- [4] K. Takahashi, S. Izawa, N. Ohtsuka, A. Izumiseki, R. Tsuruta, R. Takeuchi, Y. Gunjo, Y. Nakanishi, K. Mase, T. Koganezawa, N. Momiyama, M. Hiramoto, Y. Nakayama, Quasi-homoepitaxial Junction of Organic Semiconductors: A Structurally Seamless but Electronically Abrupt Interface between Rubrene and Bis(trifluoromethyl)-dimethyl-rubrene, *J. Phys. Chem. Lett.*, 12, 11430, 2021.
- [5] J. P. Ithikkal, Y. Yabara, S. Uto, S. Izawa, M. Hiramoto, Lateral-tandem organic photovoltaic cells with carrier transport and generation layers, *Appl. Phys. Express*, 14, 101003, 2021.
- [6] S. Izawa, K. Uchida, M. Nakamura, K. Fujimoto, J. Roudin, J. Lee, T. Inuzuka, T. Nakamura, M. Sakamoto, Y. Nakayama, M. Hiramoto, M. Takahashi, Influence of N-Substituents on Photovoltaic Properties of Singly Bay-Linked Dimeric Perylene Diimides, *Chem. Eur. J.* 27, 14081, 2021.
- [7] J. P. Ithikkal, A. Girault, M. Kikuchi, Y. Yabara, S. Izawa, M. Hiramoto, "Photovoltaic behavior of centimeter-long lateral organic junctions, *Appl. Phys. Express*, 14, 094001, 2021.
- [8] M. Sera, M. Yamamoto, K. Tomita, Y. Yabara, S. Izawa, M. Hiramoto, T. Nakanishi, K. Yoshida, K. Nishiyama, Morphology control and synthesis of afterglow materials with a SrAl2O4 framework synthesized by Surfactant-Template and hydrothermal methods, *Chem. Phys. Lett.* 780, 138916, 2021.
- [9] K. Fujimoto, S. Izawa, A. Takahashi, T. Inuzuka, K. Sanada, M. Sakamoto, Y. Nakayama, M. Hiramoto, M. Takahashi, Curved Perylene Diimides Fused with Seven - Membered Rings, *Chem. Asian J.*, 16, 690, 2021.
- [10] R. Takeuchi, S. Izawa, Y. Hasegawa, R. Tsuruta, T. Yamaguchi, M. Meissner, S. Ideta, K. Tanaka, S. Kera, M. Hiramoto, Y. Nakayama, Experimental observation of the anisotropic of valence band dispersion in the dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNNT) single crystal, *J. Phys. Chem. C*, 125, 2938, 2021.
- [11] J. Lee, A. Perrot, M. Hiramoto, S. Izawa, Photoconversion Mechanism at the pn-Homojunction Interface in Single Organic Semiconductor, *Materials*, 13, 1727, 2020.
- [12] K. Fujimoto, S. Izawa, Y. Arikai, S. Sugimoto, H. Oue, T.

- Inuzuka, N. Uemura, M. Sakamoto, M. Hiramoto, M. Takahashi, Regioselective Bay-Functionalization of Perylenes Toward Tailor-Made Synthesis of Acceptor Materials for Organic Photovoltaics, *ChemPlusChem*, 85, 285-293, 2020.
- [13] K. Fujimoto, M. Takahashi, S. Izawa, M. Hiramoto, Development of Perylene-Based Non-Fullerene Acceptors through Bay-Functionalization Strategy, *Materials*, 13, 2148, 2020.
- [14] Y. Yabara, S. Izawa, M. Hiramoto, Donor/Acceptor Photovoltaic Cells Fabricated on p-Doped Organic Single-Crystal Substrates, *Materials*, 13, 2068, 2020.
- [15] Y. Nakayama, M. Iwashita, M. Kikuchi, R. Tsuruta, K. Yoshida, Y. Gunjo, Y. Yabara, T. Hosokai, T. Koganezawa, S. Izawa, M. Hiramoto, Electronic and Crystallographic Examinations of the Homoepitaxially-grown Rubrene Single Crystals, *Materials*, 13, 1978, 2020.
- [16] S. Izawa, N. Shintaku, M. Kikuchi, M. Hiramoto, Importance of Interfacial Crystallinity to Reduce Open-Circuit Voltage Loss in Organic Solar Cells, *Appl. Phys. Lett.*, 115, 153301, 2019.
- [17] S. Izawa, A. Perrot, J. Lee, M. Hiramoto, Organic pn homojunction solar cell, *Org. Electron.*, 71, 45-49, 2019.
- [18] M. Hiramoto, M. Kikuchi, S. Izawa, Parts-per-Million-Level Doping Effects in Organic Semiconductor Films and Organic Single Crystals, *Adv. Mater.*, 31, 1801236, 2019.
- [19] H. Ueno, I. Jeon, H. Lin, A. Thote, T. Nakagawa, H. Okada, S. Izawa, M. Hiramoto, H. Daiguji, S. Maruyama, Y. Matsuo, Li@C60 endohedral fullerene as a supraatomic dopant for C60 electron-transporting layers promoting the efficiency of perovskite solar cells, *Chem. Commun.*, 55, 11837, 2019.
- [20] M. Kikuchi, S. Izawa, N. Rai, M. Hiramoto, Very low activation energy for carrier generation of surface doped organic single crystals observed by Hall effects, *Appl. Phys. Lett.*, 115, 113301, 2019.
- [21] M. Kikuchi, M. Hirota, T. Kunawong, Y. Shinmura, M. Abe, Y. Sadamitsu, A. Moh, S. Izawa, M. Izaki, H. Naito, M. Hiramoto, Lateral Alternating Donor/Acceptor Multilayered Junction for Organic Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 2087, 2019.
- [22] M. Kikuchi, S. Makmuang, S. Izawa, K. Wongravee, S. Izawa, M. Hiramoto, Doped organic single-crystal photovoltaic cells, *Org. Electron.*, 64, 92, 2019.

## 受賞

- ・2019年 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics 若手研究者講演賞
- ・2020年 花王科学奨励賞
- ・2021年 応用物理学会 有機分子バイオエレクトロニクス分科会 奨励賞
- ・2021年 コニカミノルタ画像科学奨励賞
- ・2021年 有機EL 討論会 講演奨励賞
- ・2021年 エヌエフ基金 研究開発奨励賞優秀賞

## 招待講演

- ・2022年 伊澤誠一郎, 「有機半導体界面を利用した光エネルギー変換」, 神戸大学 開拓プロジェクト シンポジウム.
- ・2022年 伊澤誠一郎, 「有機半導体界面での光波長・エネルギー変換」, 表面真空学会 九州支部セミナー: 表面・界面での変換.
- ・2021年 伊澤誠一郎, 「動的エキシトンを利用した光アップコンバージョン」, 第7回動的エキシトン若手セミナー.
- ・2021年 伊澤誠一郎, 「有機半導体界面での光エネルギー変換」, 応用物理学会新領域エネルギーハーベスティング研究グループ, 研究会: 環境発電関連技術の最先端.
- ・2021年 伊澤誠一郎, 「有機半導体界面での新原理アップコンバージョン発光」 高分子学会 有機エレクトロニクス研究会: 発光材料・デバイスの新展開.
- ・2021年 S. Izawa, “Upconversion emission at organic semiconductor interface”, Asian Conference on Organic Electronics 2021.
- ・2021年 伊澤誠一郎, 「有機半導体界面の光電変換機能の開拓 ～有機太陽電池からフォトンアップコンバージョンまで～」, “光” 機到来! Q コロキウム.
- ・2021年 S. Izawa, “Photon upconversion at organic semiconductor interface”, The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Organic and Hybrid Solar Cells-Materials, Device Physics, and Processes.
- ・2021年 伊澤誠一郎, 「有機半導体界面での光電変換機能の開拓」, 第68回応用物理学会春季学術講演

会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞  
受賞記念講演.

・2021 年 伊澤誠一郎, 「有機半導体界面での新原理  
フォトンアップコンバージョン」 電子情報通信学会  
総合大会 シンポジウム: フレキシブル有機エレクト  
ロニクスの若手シンポジウム.

・2020 年 伊澤誠一郎, 「有機半導体界面で起こる電  
荷分離と再結合」, 応用物理学会北陸・信越支部講演  
会.

・2020 年 S. Izawa, K. Fujimoto, M. Takahashi,  
M. Hiramoto, “Molecular Development for  
Reduction of Open-Circuit Voltage Loss in  
Organic Solar Cell”, The 37th International  
Conference of Photopolymer Science and  
Technology, Organic and Hybrid Solar Cells -  
Materials, Device Physics, and Processes.

・2020 年 伊澤誠一郎, 「有機太陽電池の電圧損失抑  
制のための界面構造探索と新規分子の開発」 電子情  
報通信学会総合大会 シンポジウム: プリンテッド・  
フレキシブルエレクトロニクスの新展開.

Y. Fan, M. Tropicano, K. A. McGarry, O. Zeika, M. K.  
Riede, C. J. Douglas, S. Barlow, S. R. Marder, D. Neher,  
D. Spoltore, K. Vandewal, Intrinsic non-radiative  
voltage losses in fullerene-based organic solar cells,  
Nat. Energy, 2, 17053, 2017.

## 参考文献

- (1) M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments, Appl. Phys. Lett., 58, 1062, 1991.
- (2) V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya, H. Murata, Efficient inverted polymer solar cells employing favourable molecular orientation, Nat. Photon., 9, 403, 2015.
- (3) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols, Nat. Mater., 6, 497, 2007.
- (4) L. Liu, Y. Kan, K. Gao, J. Wang, M. Zhao, H. Chen, C. Zhao, T. Jiu, A. Jen, Y. Li, Graphdiyne Derivative as Multifunctional Solid Additive in Binary Organic Solar Cells with 17.3% Efficiency and High Reproductivity, Adv. Mater., 32, 1907604, 2020.
- (5) S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%, Nat. Photon., 3, 297, 2009.
- (6) T. Liu, L. Huo, S. Chandrabose, K. Chen, G. Han, F. Qi, X. Meng, D. Xie, W. Ma, Y. Yi, J. M. Hodgkiss, F. Liu, J. Wang, C. Yang, Y. Sun, Optimized Fibril Network Morphology by Precise Side-Chain Engineering to Achieve High-Performance Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells, Adv. Mater., 30, 1707353, 2018.
- (7) J. Benduhn, K. Tvingstedt, F. Piersimoni, S. Ullbrich,