

オペランド ESR 分光法を用いた有機薄膜太陽電池の
劣化機構の解明

薛冬

2022年2月

筑波大学大学院博士課程
数理物質科学研究科博士論文
博士(工学)

オペランド ESR 分光法を用いた有機薄膜太陽電池の
劣化機構の解明

薛冬
ナノサイエンス・ナノテクノロジー

要旨	3
第 1 章 序論	4
1.1 背景	4
1.2 先行研究	6
1.2.1 可逆的な太陽電池の光電変換効率の変化	6
1.2.2 P3HT を用いた太陽電池のオペランド ESR 研究	7
1.2.3 PTB7 や PTB7-Th を用いた太陽電池のオペランド ESR 研究	8
1.3 2 元系 PTzNTz 太陽電池の先行研究	9
1.4 3 元系 PTzBT 太陽電池の先行研究	12
1.5 研究目的	14
第 2 章 電子スピン共鳴法とオペランド ESR 分光法の測定装置	15
2.1 電子スピン共鳴法 (ESR)	15
2.2 ESR 信号の線形解析	16
2.2.1 ローレンツ線形	16
2.2.2 ガウス線形	17
2.3 オペランド ESR 分光法の測定装置	20
第 3 章 高分子太陽電池の作製	22
3.1 高分子太陽電池の原理	22
3.2 2 元系 PTzNTz 太陽電池の作製方法	23
3.3 3 元系 PTzBT 太陽電池の作製方法	24
第 4 章 2 元系 PTzNTz 素子の ESR 測定と信号同定	25
4.1 光照射 20 時間における素子の光誘起 ESR 信号 (MoO_x HTL)	25
4.2 2 元系 PTzNTz 素子の光誘起 ESR 信号の Fitting (MoO_x HTL)	26
4.3 単膜試料 PTzNTz:PC ₇₁ BM の光誘起 ESR 信号	27
4.4 単膜試料 PTzNTz:PC ₆₁ BM の光誘起 ESR 信号	28
4.5 Fitting 成分の単膜試料による同定 (MoO_x HTL)	29
4.6 低温での PC ₆₁ BM の信号	30
4.7 PTzNTz Br 末端の飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) の結果	31
4.8 PTzNTz カチオンの密度汎関数理論計算 (DFT)	33
第 5 章 2 元系 PTzNTz 素子のスピン数による性能低下の考察	36
5.1 PTzNTz 素子駆動中の電荷蓄積と素子性能の相関 (MoO_x HTL)	36
5.2 スピン数による短絡電流密度減少の考察	36

5.3 短絡状態で WO_x HTL を用いた PTzNTz 素子駆動中の電荷蓄積と素子性能の相関	39
5.4 WO_x と MoO_x HTL の PTzNTz 積層試料の ESR 信号	40
5.5 スピン数による開放電圧減少の考察	43
第 6 章 3 元系 PTzNTz 素子における ESR 測定と単膜試料の同定	45
6.1 光照射 20 時間における 3 元系 PTzBT 素子の ESR 信号	45
6.2 PTzBT のカチオン信号の同定 (信号 1)	47
6.3 PTzBT Br 末端の TOF-SIMS の結果	49
6.4 蓄積箇所の PTzBT カチオンの分子配向と DFT 計算	51
6.5 ITIC のカチオン, アニオンの DFT 計算	55
6.6 PC_{61}BM のアニオン信号 (信号 2) と ZnO 中の酸素空孔の正孔信号 (信号 3) の同定	58
6.7 ZnO インタースティシャルの正孔信号の同定 (信号 4)	60
6.8 PTzBT 太陽電池の ESR 信号のフィッティング解析	61
6.9 MoO_x 薄膜の ESR 信号	63
第 7 章 3 元系 PTzBT 太陽電池のスピン数による素子性能変化の考察	64
7.1 スピン数と PTzBT (2 元系と 3 元系) 素子性能の相関	64
7.2 PTzBT (2 元系と 3 元系) 素子の短絡電流密度減少の考察	66
7.3 PTzBT (2 元系と 3 元系) 素子の開放電圧増加の考察	68
7.4 PTzBT (2 元系と 3 元系) 素子の性能の劣化と考察のまとめ	70
第 8 章 結論	71
8.1 2 元系 PTzNTz 太陽電池の結論と先行研究の PTB7 や PTB7-Th 劣化の比較	71
8.2 PTzBT (2 元系と 3 元系) 素子の結論と先行研究の PTB7 や PTB7-Th 劣化の比較	72
8.3 高耐久性高分子太陽電池の測定結果によるデバイスの設計指針	73
謝辞	74
参考文献	75
業績リスト	79

要旨

PTzNTz:PC₇₁BM 太陽電池 :

Thiophene, thiazolothiazole, および naphthobisthiadiazole で構成される PTzNTz を p 型有機半導体として、可溶性フラーレン [6,6]-phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) を n 型有機半導体として用いた太陽電池はその高い光電変換効率と熱安定性から注目されている。しかし、内因的な劣化のメカニズムはまだ完全には解明されていない。ここでは、高耐久性 PTzNTz 高分子太陽電池のオペランド電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を行い、素子性能劣化のメカニズムを分子レベルで調べた結果を報告する。PTzNTz 薄膜および素子の ESR スペクトルの光誘起成分を解析することにより、PTzNTz 素子内の電荷蓄積層を同定することができた。その結果、スピン数の増加とデバイス性能の低下との間に相関があることが確認された。この相関は、異なる正孔輸送層を用いた PTzNTz 太陽電池においても成り立つ。密度汎関数法による計算を行い、電池内の電荷蓄積状態を解析した。

3 元系 PTzBT:ITIC:PC₆₁BM 太陽電池 :

PTzBT を用いた三元系高分子太陽電池は、第三成分材料として少量の ITIC を添加することにより、高い効率と安定性を示すことが知られている。しかし、その性能向上メカニズムについては、ミクロな視点からはまだ完全には解明されていない。ここでは、ITIC 添加による PTzBT 三元系高分子太陽電池の電荷蓄積量の減少による安定性向上機構をオペランド ESR 分光法を用いて明らかにした。また、ESR 信号と関連する薄膜を分子・原子レベルで解析することにより、電池内に蓄積した電荷の起源を明らかにした。太陽電池の性能とスピン数 (N_{spin}) にはふたつの相関があることが確認された。ひとつは、PC₆₁BM 上の電子と PTzBT 上の正孔の短絡電流密度の低下と N_{spin} の増加の相関で、ITIC 添加によりこれらの蓄積電荷の N_{spin} が減少していることがわかった。もう一方の相関は、開放電圧の上昇と ZnO 中の正孔の N_{spin} の減少であり、これは ITIC 添加の有無によらない。これらの知見は、安定性向上のメカニズムを微視的な観点から説明するものである。

これまでの高分子太陽電池の ESR 研究と比較すると、PTzNTz 太陽電池や ITIC を添加した PTzBT 太陽電池は電荷の蓄積が少なく高い効率と安定性を示した。また、光照射による ZnO の正孔の蓄積が開放電圧の増加に寄与している。本成果は、さらなる高効率で安定した高分子太陽電池の開発にとって重要であると考えられる。

第1章 序論

1.1 背景

化石燃料の大量消費に伴う地球温暖化や原子力発電所の事故等の影響により、次世代エネルギー源の開発が急務となっている。高分子太陽電池は、フレキシブル、低コスト、半透明など、シリコン太陽電池では実現が難しい特徴を持つことから、次世代太陽電池として活発に研究開発が行われている¹⁻³。近年、高分子太陽電池の光電変換効率 (PCE) は著しく向上しているが、内因的な劣化のメカニズムはまだ完全に明らかにされていない。

代表的な高分子太陽電池のひとつに、p型半導体として poly(3-hexylthiophene) (P3HT) を、n型有機半導体として [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) を用いた太陽電池がある^{4,5}。順構造を有するこの高分子太陽電池において、素子性能劣化と電荷蓄積の経時変化には明瞭な相関があると報告されている⁶。また、より高効率な高分子太陽電池 poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno [3,4-b]thiophenediyl}) (PTB7) や poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b]dithiophene-2,6-diyl-*alt*-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2,6-diyl)] (PTB7-Th) においても同様な劣化が報告された^{7,8}。これに対し、thiazolothiazole and naphthobisthiadiazole (PTzNTz) を用いた逆型高分子太陽電池は、高い変換効率と高い安定性を両方を持つため注目されている⁹。PTzNTz は狭いバンドギャップ (1.57-1.58 eV) を持つ高分子であり、n型半導体可溶性フラーレン [6,6]-phenyl C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) との混合膜 (PTzNTz:PC₇₁BM) を光吸収層として用いた逆構造高分子太陽電池において、光電変換効率 9.0% が達成されている⁹。また、この素子は 85 °C で 500 時間保管しても変換効率はほぼ変わらない優れた熱耐久性を持つため、高変換効率と高安定性な高分子太陽電池として期待されている⁹。

また、高分子太陽電池は、p型材料とn型材料を混合して光活性層を形成する2元ブレンド系が中心であったが、2元ブレンド系にp型またはn型の第三成分を加えた3元ブレンド系がより高い変換効率が期待できることから注目されている¹⁰⁻¹⁴。Poly((2,5-bis(3-(2-butylloctyl)thiophen-2-yl)thiazolo[5,4-*d*]thiazole)-*alt*-(2,5-bis(3-(2-hexyldecyl)thiophen-2-yl)thiazolo[5,4-*d*]thiazole)) (PTzBT) と n型半導体 [6,6]-phenyl C₆₁ (or C₇₁)-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM もしくは PC₇₁BM) を用いた場合、第3成分として狭バンドギャップノンフラーレン受容体 3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-*d*:2',3'-*d'*]-s-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophene (ITIC) を少量添加することにより、変換効率が 7.4% から 10.3% と大きく改善することが報告された¹⁴。さらに、ITIC の添加により PTzBT 太陽電池の安定性が向上し、窒素封入グローブボックス中、85 °C、暗状態で 1000 時間保管した後の PCE 低下が、添加なしの 30% から 10% に抑制された¹⁴。このように、PTzBT 三元系太陽電池は高い PCE と安定性を持つ有望な素子であり、ITIC は光電変換性能を向上させるために非常に有用な添加剤として期待されている。したがって、PTzBT 太陽電池の性能向上メカニズムに対する ITIC の添加効果を明らかにすることは

重要である。

高分子太陽電池は、酸素や水分などの外的劣化要因によって劣化することがある¹⁵⁻¹⁷。デバイスを封止することで外因的な不可逆劣化を抑制できることは頻繁に報告されている¹⁸⁻²⁴。しかしながら、たとえデバイスを封止したとしても内因的な劣化を防止することは困難である。蓄積した電荷の状態は、ESR分光法により分子レベルで直接観察・調査することができる^{6-8,25-28}。これまでにESRを用いて太陽電池、有機EL、有機トランジスタなどの材料中の電荷状態の研究が盛んに行なわれている²⁹⁻⁴⁵。2元系と3元系高分子太陽電池の蓄積電荷状態の違いを調べ2元系PTzNTz太陽電池や3元系PTzBT太陽電池の耐久性に影響を与える要因を調査すること、フラーレンフリーアクセプター添加の効果を明らかにすることは非常に有用である。

1.2 先行研究

1.2.1 可逆的な太陽電池の光電変換効率の変化

典型的な P3HT:PCBM 太陽電池の性能は、照射によって劣化し、 N_2 条件下での熱アニールによって可逆的に回復することが報告されている⁴⁶。

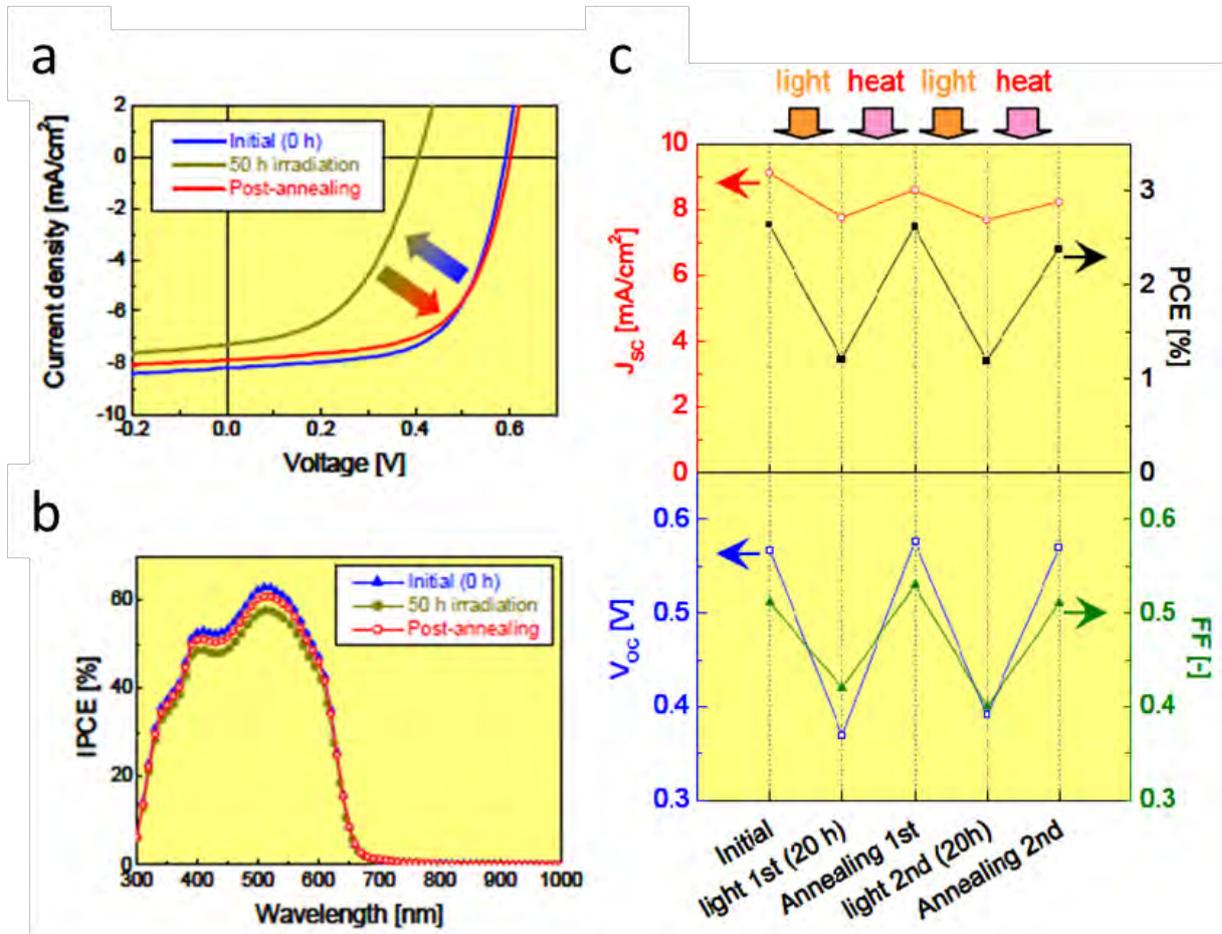


図 1.2.1-1 (a) 太陽電池の光照射前後とアニーリング前後の (a) J - V 特性と (b) IPCE スペクトル。 (c) 光照射/熱処理を繰り返すことでの PV パラメータの変化。

図 1.2.1-1 a,c には光照射前後とアニーリング前後可逆的な素子性能の変化を示した。図 1.2.1-1 b によると IPCE に大きな変化がないため、このような可逆的な変化は分子の劣化や外因的な問題ではないと考えられる。内因的な要因として、電荷蓄積による劣化の可能性が考えられる。

1.2.2 P3HT を用いた太陽電池のオペランド ESR 研究

電子スピン共鳴 (ESR) 法は分子レベルで材料の物性を評価できる非破壊かつ高感度な手法である。先行研究において、オペランド ESR 分光を行って P3HT の素子性能の劣化メカニズムが分子レベルで調査されている⁶。

従来用いられてきた p 型有機半導体 P3HT と n 型有機半導体 PC₆₁BM を用いた高分子太陽電池の素子性能劣化と電荷蓄積の経時変化には明瞭な相関があると報告されている⁶。図 1.2.2-1 に示す通り、光誘起 ESR 分光法によって観測された蓄積電荷数が素子の短絡電流密度や開放電圧と相関しており、素子性能の減少に電荷蓄積が寄与していることを示唆している⁶。

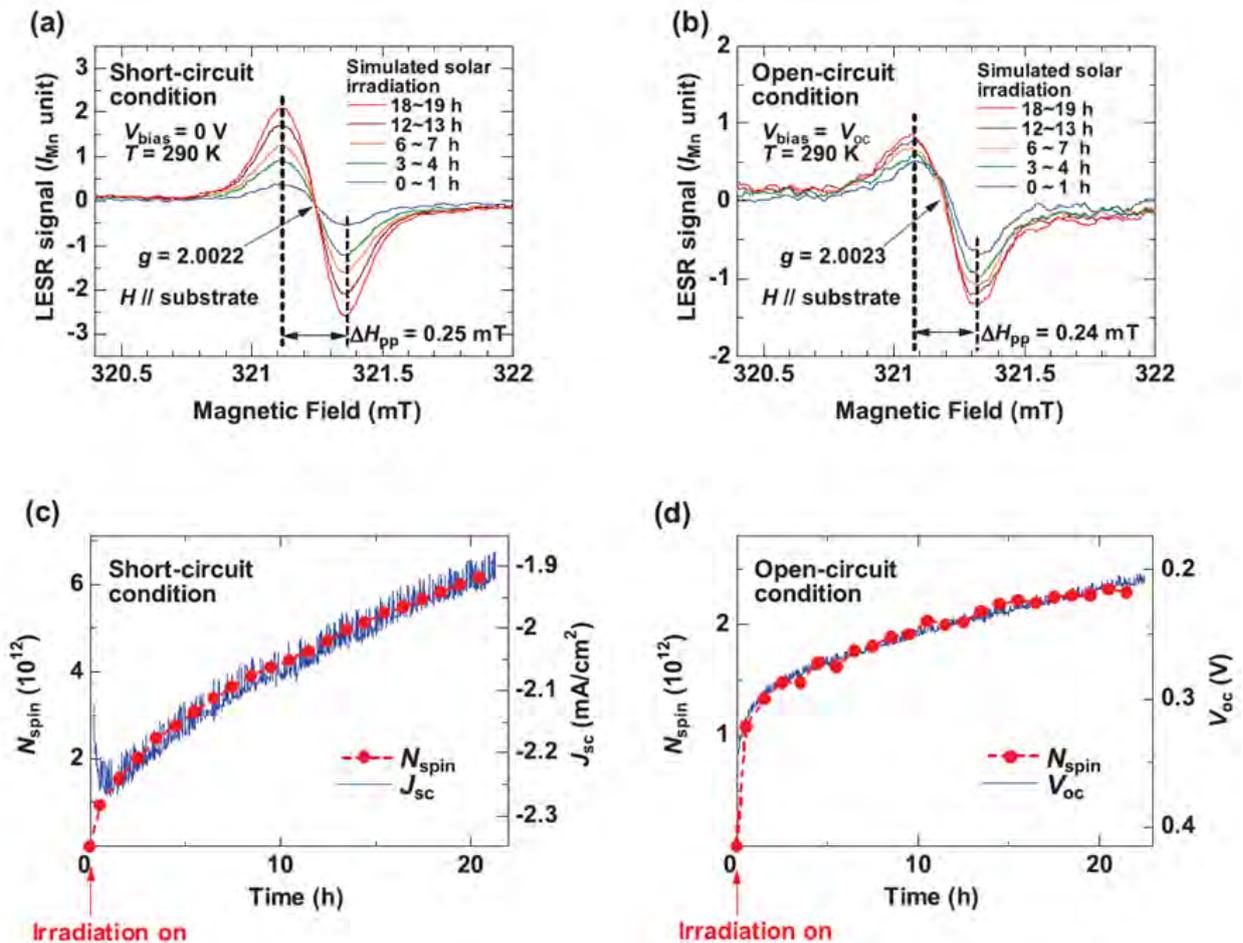


図 1.2.2-1 (a,b) P3HT:PC₆₁BM 高分子太陽電池の擬似太陽光照射下における (a) 短絡状態と (b) 開放状態の素子駆動状態の光誘起 ESR 信号。(c,d) 蓄積電荷数と(c) 短絡電流と (d) 開放電圧の経時変化の相関性。

1.2.3 PTB7やPTB7-Thを用いた太陽電池のオペランド ESR 研究

PTB7とPTB7-Thを用いた高効率高分子太陽電池において、素子性能の劣化と電荷蓄積の経時変化に明瞭な相関があると報告されている^{7,8}。光誘起 ESR 法によって観測された蓄積電荷が素子の短絡電流密度や開放電圧に与える影響を図 1.2.3-1 に示す。

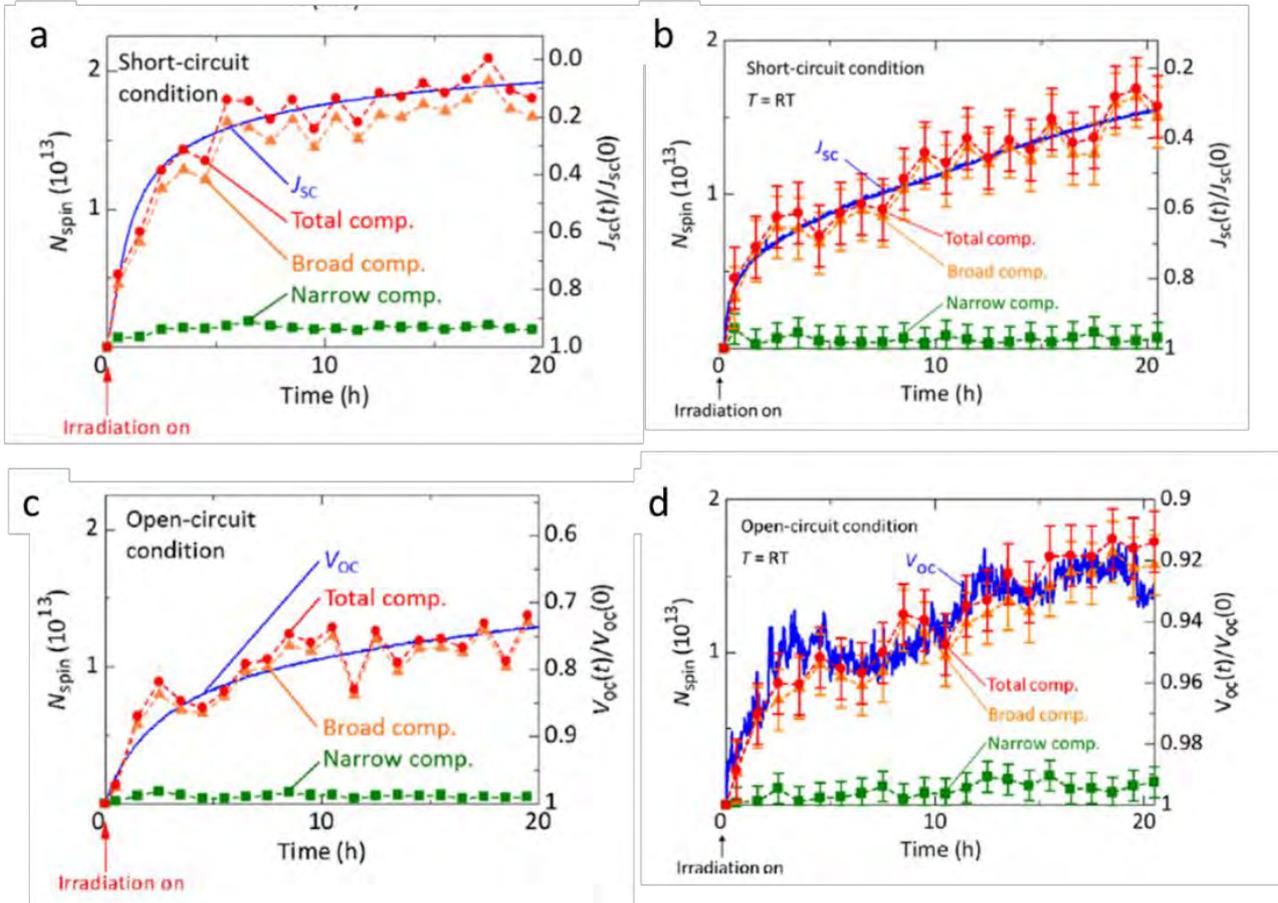


図 1.2.3-1 (a,c) PTB7 高分子太陽電池の擬似太陽光照射下における (a) 短絡状態と (c) 開放状態の素子経時変化の相関。(b,d) PTB7-Th 高分子太陽電池の擬似太陽光照射下における (b) 短絡状態と (d) 開放状態の素子経時変化の相関。

光誘起 ESR 分光法によって観測された蓄積電荷数が、P3HT の場合と同様に、素子の短絡電流密度や開放電圧と相関しており、素子性能減少に電荷蓄積が寄与していることを示唆する^{7,8}。

1.3 2 元系 PTzNTz 太陽電池の先行研究

PTzNTz は Thiazolothiazole と Naphthobisthiadiazole を用いて合成されている (図 1.3-1)⁹。

p 型有機半導体のふたつの 2-butylloctyl を持つ PTzNTz-BOBO (図 1.3-2 a) の最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) 準位は -5.40 eV と -3.46 eV であり, バンドギャップは 1.57 eV である⁹。n 型有機半導体として, PC₇₁BM を用いた (図 1.3-2 b)。活性層に PTzNTz:PC₇₁BM を用いた逆型高分子太陽電池において最大光電変換効率は 9.0% が報告されている⁹。また, この素子は 85°C で 500 時間保存しても変換効率はほぼ変わらない優れた熱耐久性を持つため, 高変換効率かつ高安定な高分子太陽電池として期待されている⁹。

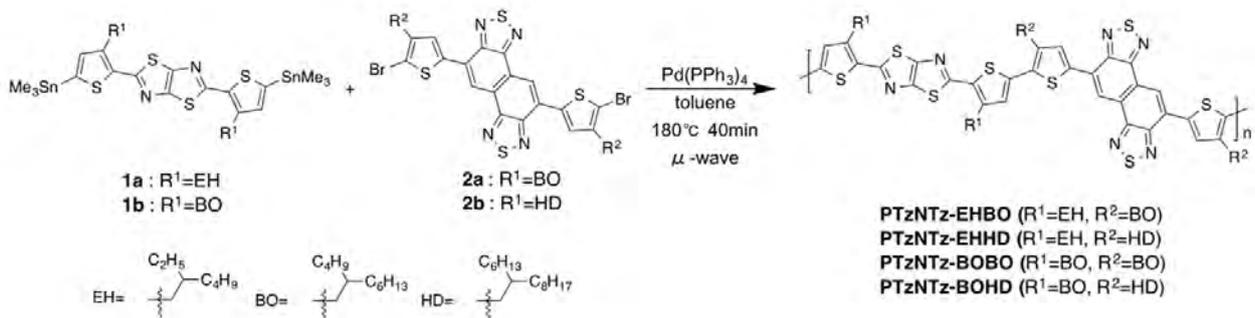
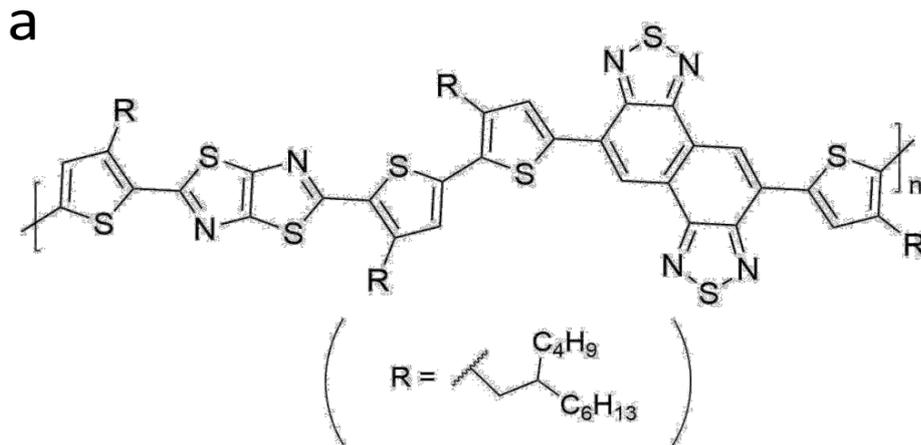


図 1.3-1 PTzNTzs の合成。



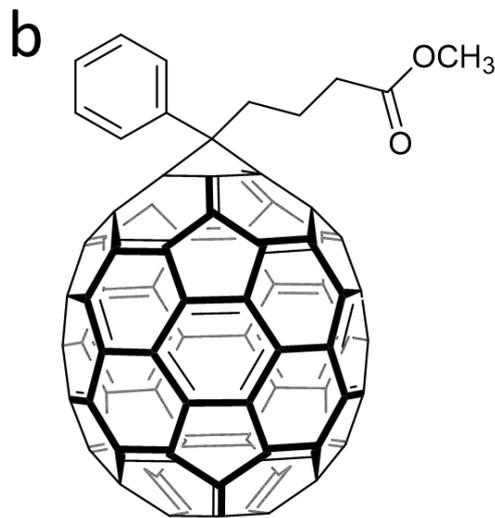


図 1.3-2 (a) PTzNTz と (b) PC₇₁BM の分子構造。

高分子太陽電池において、活性層中の微細構造 (モルフォロジー) は素子の性能に大きく影響する。光照射によって生じた励起子を効率よく電荷分離するためには、高分子である p 型有機半導体と n 型有機半導体が同じ分子同士で凝集せずに混ざり合っている (相分離のない) ことが重要である⁹。活性層 PTzNTz:PC₇₁BM を用いた高分子太陽電池について、1,8-Diiodooctane (DIO) (図 1.3-3) を添加する前後の 2D-GIXD 法を用いて測定した結果を図 1.3-4 に示す⁹。DIO を添加することによって PTzNTz:PC₇₁BM ブレンド膜の回折パターンが π - π 積層を示した⁹。その原因は溶解性が高く凝集性が弱い PTzNTz に DIO を添加することで PC₇₁BM の結晶化の速度が遅くなり、その間に多くのポリマーが結晶化したためであると考えられる⁹。本博士論文で報告する試料では DIO の添加濃度は 2% である。

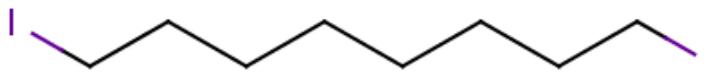


図 1.3-3 DIO の分子構造。

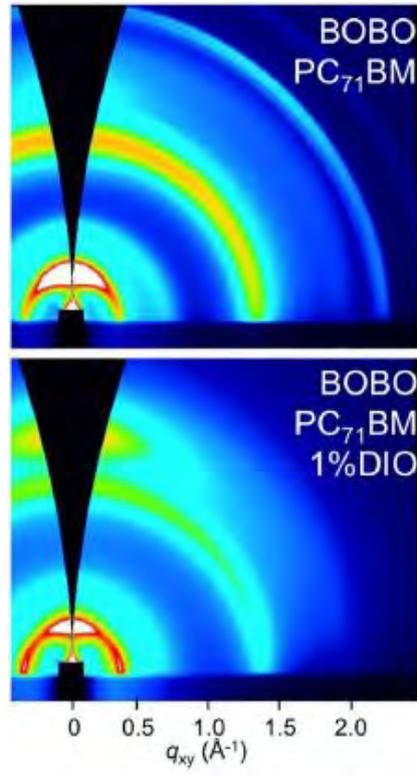


図 1.3-4 PTzNTz:PC₇₁BM ブレンド膜における DIO 有無の 2D GIXD 測定結果の比較。

1.4 3 元系 PTzBT 太陽電池の先行研究

PTzBT は図 1.4-1 のように合成されている¹⁴。

p 型有機半導体 PTzBT (図 1.4-2 a) の HOMO と LUMO 準位はそれぞれ -5.12 eV と -2.76 eV であり、バンドギャップは 1.86 eV である¹⁴。n 型有機半導体として用いたのはフラーレンフリーの ITIC (図 1.4-2 b) と PC₆₁BM (図 1.4-2 c) である¹⁴。第 3 成分として狭バンドギャップノンフラーレン受容体 ITIC を少量添加することにより、変換効率が 7.4% から 10.3% と顕著に改善されたという報告がある¹⁴。さらに、ITIC の添加により PTzBT 太陽電池の安定性が向上し、窒素封入グローブボックス中、 85 °C、暗状態で 1000 時間保管した後の PCE 低下が添加なしの 30% から 10% に低減されると報告された¹⁴。このように、PTzBT 三元系太陽電池は高い PCE と安定性を持つ有望な素子であり、ITIC は光電変換性能を向上させるために非常に有用な添加剤として期待されている。

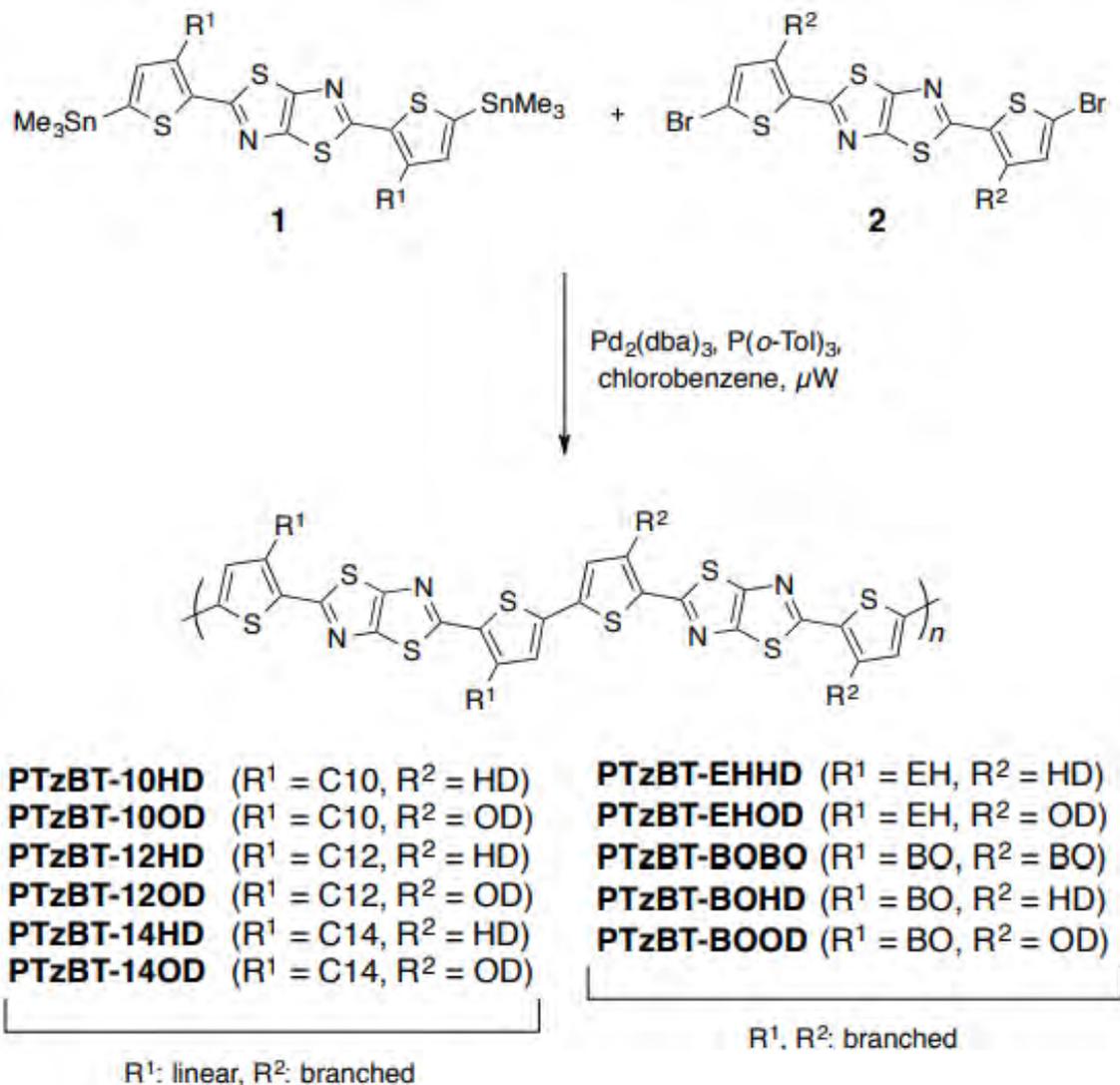


図 1.4-1 PTzBTs の合成。

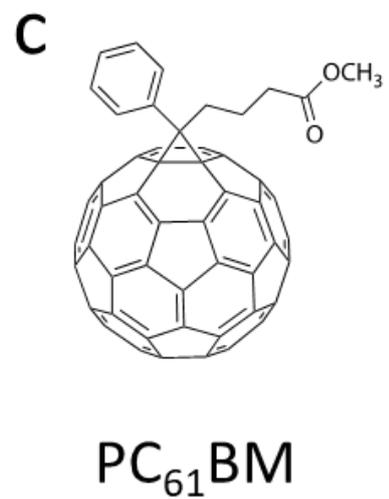
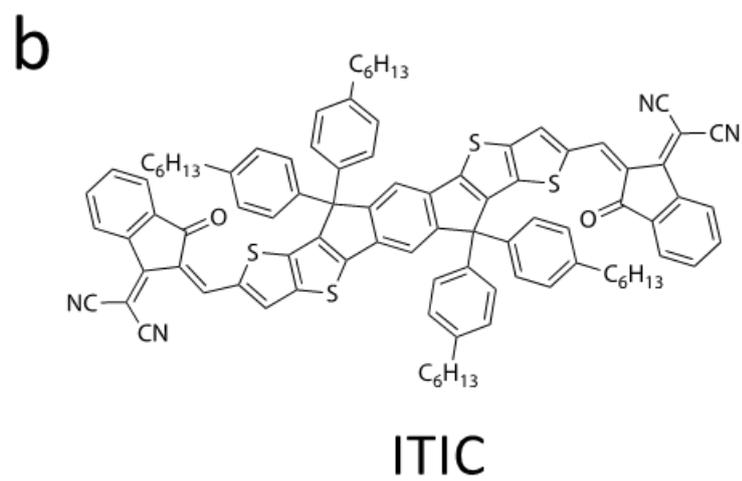
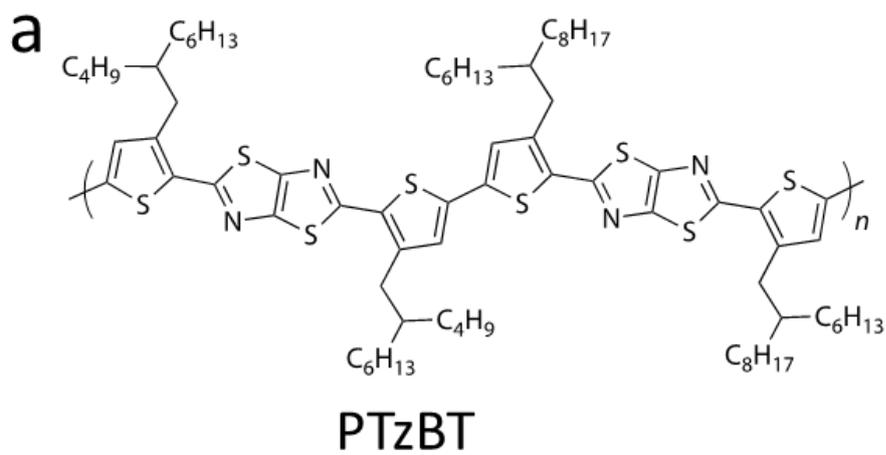


図 1.4-2 (a) PTzBT, (b) ITIC と (c) PC₆₁BM の分子構造。

1.5 研究目的

PTzNTz 太陽電池や 3 元系 PTzBT 太陽電池が高変換効率と高耐久性を同時に有するため注目されている。しかし、内因的な劣化のメカニズムはまだ完全には解明されていない。

オペランド ESR 分光法を耐久性が高い PTzNTz 太陽電池と PTzBT 3 元系太陽電池に適用し、素子動作中における電荷蓄積状態を調べる。また、PTzNTz 薄膜および素子の ESR スペクトルの光誘起成分を解析することにより、ミクロな観点から内因的な劣化機構や耐久性を持つ原因を解明する。この知見は素子構造の改善指針を確立し、高分子太陽電池の変換効率と耐久性を向上させるのに有用であると考えられる。

第2章 電子スピン共鳴法とオペランド ESR 分光法の測定装置

2.1 電子スピン共鳴法 (ESR)

ESR は不対電子に対して起こる磁気共鳴現象で、共鳴時のマイクロ波吸収を観測することで物質を分子レベルで評価できる非破壊・高感度な手法である^{6-8,47}。実験では、100kHz の外部磁場 (H) 変調でロックイン検出を行う連続波 ESR 法を使用した。そのため、標準的なデバイス動作に寄与する寿命 (10 μ s 未満) の光生成電荷は観測できず、太陽電池における寿命の長い (10 μ s 以上) 不対スピンを持つ光生成電荷のみを観測することが可能である⁶⁻⁸。

不対電子が磁場に置かれるとゼーマン分裂が起こる。分裂幅のエネルギー ($g\mu_B H_0$) に等しいマイクロ波 ($h\nu$) を照射すると共鳴吸収が起こり、下向きスピンの上向きスピンの反転する。ESR 分光法はこのマイクロ波の吸収を観測する (図 2.1-1 a)⁶⁻⁸。ここで、 μ_B はボーア磁子と呼ばれる磁気モーメントの単位素量、 H_0 は共鳴磁場、 h はプランク定数、 ν は共鳴周波数である。

ESR 分光法では、外部磁場変調によるロックイン検出を行うので、吸収スペクトルは微分形となる。実際の測定では赤線のような信号が得られ (図 2.1-1 b)、これをもとに g 値 (物質の固有値)、ESR 線幅 (スピンの置かれた環境を反映)、積分強度 (スピンの絶対数) といったパラメータを通して材料評価を行っている。

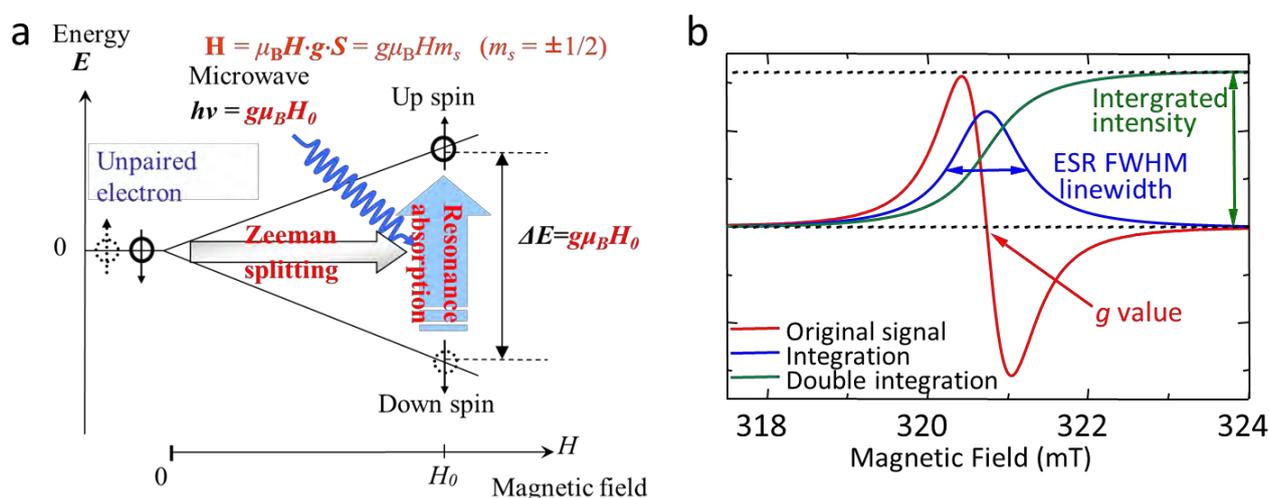


図 2.1-1 (a) ESR の測定原理図。(b) 微分形 ESR 信号 (赤線) と一回 (青線), 二回積分信号 (緑線)。

2.2 ESR 信号の線形解析

スピンは均一系と不均一系に分けられる。均一系とは、すべてのスピンが同じ磁場環境にあるということである。一方で、不均一系では個々のスピンが同じ磁場環境にあるわけではなく、局部的に異なった磁場環境におかれている。均一系と不均一系では、共鳴吸収の吸収線形が異なり前者をブロッホ方程式から得られるローレンツ線形、後者をガウス線形という。よって、ESR 測定で得られる信号は、ローレンツ関数とガウス関数で線形解析できる。

2.2.1 ローレンツ線形

ローレンツ関数は、幅パラメータ w と高さパラメータ h 及び中心パラメータ H_0 を用いて

$$L(H) = \frac{h}{1 + \left(\frac{H - H_0}{w}\right)^2} \quad (2-1)$$

で表される。これらの性質について調べる。

(1) 最大値(強度)

$H = H_0$ のとき、最大値 $I = h$ をとることは自明である。

(2) 積分値(積分強度)

$L(H)$ を $[-\infty, +\infty]$ で積分を行うと、

$$\begin{aligned} S &= \int_{-\infty}^{+\infty} L(H) dH \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{h}{1 + \left(\frac{H - H_0}{w}\right)^2} dH \\ &= hw \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{1 + x^2} dx \quad \left(x = \frac{H - H_0}{w}\right) \\ &= hw [\tan^{-1}(x)]_{-\infty}^{+\infty} \\ &= \pi hw \end{aligned} \quad (2-2)$$

となる。これがスピン数に比例することは分光学における総和則により知られている。

(3) 半値全幅 (Full Width at Half Maximum, FWHM), $\Delta H_{1/2}$

$L(H)$ が最大値 h の半分の値 (半値) $h/2$ をとるときの H を H' とすると

$$\frac{h}{1 + \left(\frac{H' - H_0}{w}\right)^2} = \frac{h}{2} \quad (2-3)$$

により,

$$H' = H_0 \pm w \quad (2-4)$$

となる。すなわち,

$$\Delta H_{1/2} = 2w \quad (2-5)$$

である。

(4) $L(H)$ の微分形

実際の ESR スペクトルは微分形である。従ってローレンツ関数の微分形を求め、その性質を調べることは重要である。 $L(H)$ の微分形は

$$\frac{dL}{dH} = -\frac{2h(H-H_0)}{w^2 \left[1 + \left(\frac{H-H_0}{w} \right)^2 \right]^2} \quad (2-6)$$

である。実際のスペクトル解析では peak-to-peak 強度 I_{pp} 及び peak-to-peak 線幅 ΔH_{pp} が用いられる。これらを解析的に求めるために $L(H)$ の二階微分

$$\frac{d^2L}{dH^2} = \frac{2h \left[3 \left(\frac{H-H_0}{w} \right)^2 - 1 \right]}{w^4 \left[1 + \left(\frac{H-H_0}{w} \right)^2 \right]^3} \quad (2-7)$$

を用いる。 $d^2L/dH^2 = 0$ となるのは $H = H_0 \pm w/\sqrt{3}$ ときである。したがって

$$I'_{pp} \equiv \frac{dL(H_0 - w/\sqrt{3})}{dH} = \frac{3\sqrt{3}}{w} \quad (2-8)$$

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}} w \quad (2-9)$$

を得る。(1)~(4) より, 以下の関係式を得る。

$$S \propto I_{pp} \Delta H_{pp}^2 \quad (2-10)$$

$$\Delta H_{1/2} = \sqrt{3} (\Delta H_{pp}) \quad (2-11)$$

2.2.2 ガウス線形

ガウス関数は, 幅パラメータ w と高さパラメータ h 及び中心パラメータ H_0 を用いて

$$G(H) = h \exp \left[- \left(\frac{H - H_0}{w} \right)^2 \right] \quad (2-12)$$

で表される。これらの性質について調べる。

(1) 最大値 (強度)

$H = H_0$ のとき、最大値 $I = h$ をとることは自明である。

(2) 積分値 (積分強度)

$G(H)$ を $[-\infty, +\infty]$ で積分を行うと、

$$\begin{aligned} S &= \int_{-\infty}^{+\infty} G(H) dH \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} h \exp \left[- \left(\frac{H - H_0}{w} \right)^2 \right] dx \\ &= hw \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-x^2) dx \quad \left(x = \frac{H - H_0}{w} \right) \\ &= hw\sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (2-13)$$

となり、これはスピン数に比例する。

(3) 半値全幅(Full Width at Half Maximum, FWHM), $\Delta H_{1/2}$

$G(H)$ が最大値 h の半分の値 (半値) $h/2$ をとるときの H を H' とすると

$$h \exp \left[- \left(\frac{H' - H_0}{w} \right)^2 \right] = \frac{h}{2} \quad (2-14)$$

により、

$$H' = H_0 \pm w\sqrt{\ln 2} \quad (2-15)$$

となる。すなわち、

$$\Delta H_{1/2} = 2w\sqrt{\ln 2} \quad (2-16)$$

である。

(4) $G(H)$ の微分形

$L(H)$ の場合と同様に関数の微分形を求める :

$$\frac{dG}{dH} = -2 \frac{h(H - H_0)}{w^2} \exp \left[- \left(\frac{H - H_0}{w} \right)^2 \right] \quad (2-17)$$

I_{pp} と ΔH_{pp} を解析的に求めるために $G(H)$ の二階微分

$$\frac{d^2G}{dH^2} = \frac{2h}{w^2} \left[1 - 2 \left(\frac{H - H_0}{w} \right)^2 \exp \left[- \left(\frac{H - H_0}{w} \right)^2 \right] \right] \quad (2-18)$$

をおこなう。 $d^2L/dH^2 = 0$ となるのは $H = H_0 \pm w/\sqrt{2}$ ときである。したがって

$$I'_{pp} = \frac{dL(H_0 - w/\sqrt{2})}{dH} - \frac{dL(H_0 + w/\sqrt{2})}{dH} = \frac{2\sqrt{2}h}{w} \exp \left(- \frac{1}{2} \right) \quad (2-19)$$

$$\Delta H_{pp} = w\sqrt{2} \quad (2-20)$$

である。(1)~(4)より、以下の関係式を得る。

$$S \propto I_{pp} \Delta H_{pp}^2 \quad (2-21)$$

$$\Delta H_{1/2} = \Delta H_{pp} \sqrt{2 \ln 2} \quad (2-22)$$

2.3 オペラント ESR 分光法の測定装置

N_2 雰囲気グローブボックス内で、作製した太陽電池を銅線と Ag ペーストを用いて配線した (図 2.3-1 a,b)。ESR 空洞共振器壁面の光学窓から模擬太陽光を照射して駆動し、ソースメータで素子性能を測定した。同時にマイクロ波ブリッジからのマイクロ波を太陽電池に照射し、太陽電池の ESR スペクトルを取得した (図 2.3-1 c)。オペラント ESR 測定によって、駆動中における太陽電池の性能変化とスピン状態との関係を調べることができる⁶⁻⁸。

共振器の中心におけるマイクロ波出力は 1.0mW とした。

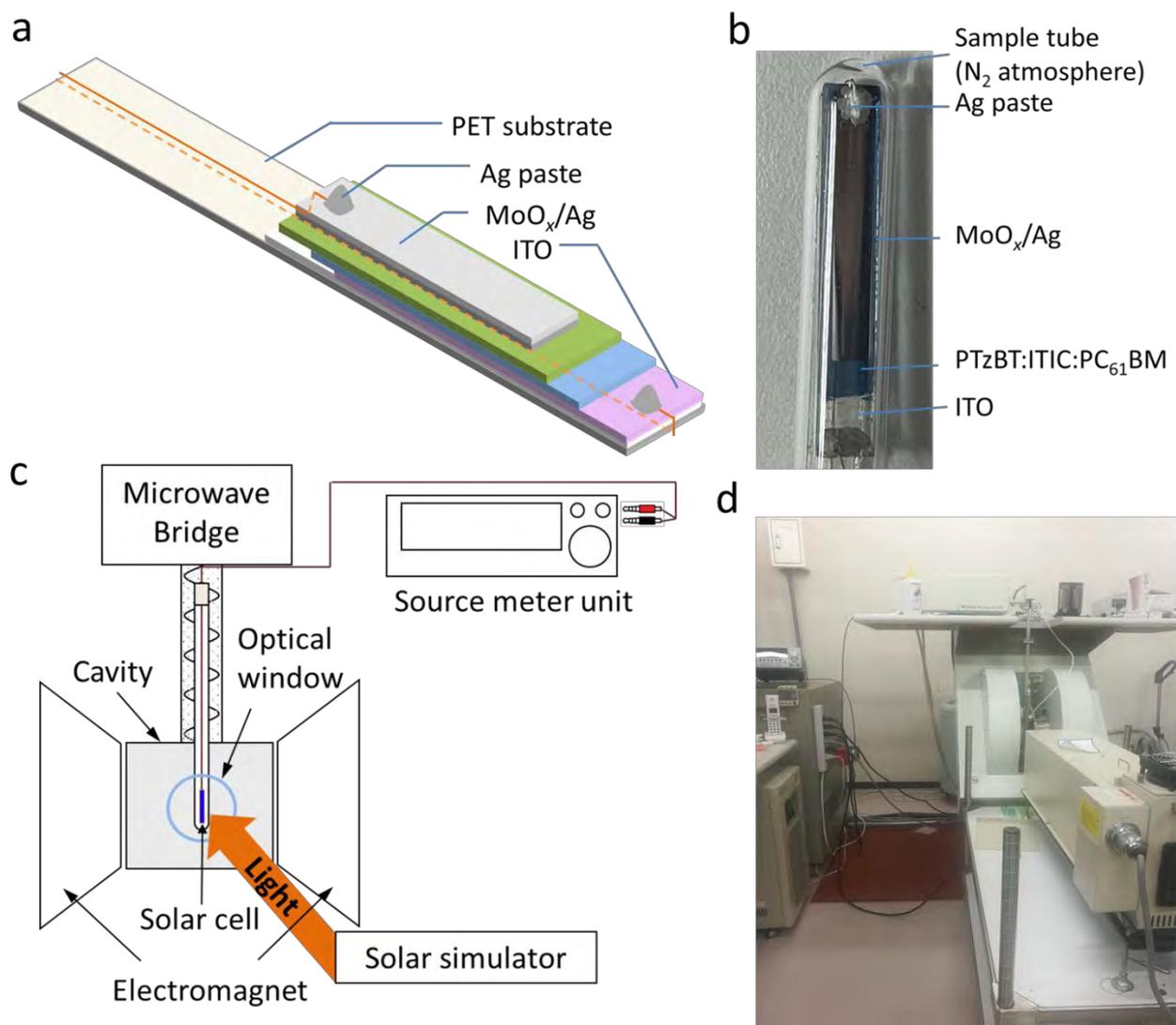


図 2.3-1 PTzBT 太陽電池の配線詳細の概念図 (a) と実際の写真 (b)。オペラント ESR システムの (c) 概略図と (d) 実際の写真。

本研究を用いた装置は以下のとおりである：

ESR 装置：JEOL JES-FA200 ESR SPECTROMETER(X-Band 9.5[GHz])

素子性能測定計：Keithley 2612A Source Meter Unit

疑似太陽光照射装置：OTENTOSUN-150LX

信号解析器：JEOL JES-IPRIT/TE

オペランド ESR 測定により，デバイス動作中の素子の蓄積電荷状態を直接調べることが可能である。デバイス性能と素子の ESR スペクトルの相関を調べるために，室温で疑似太陽光を照射した状態でデバイス性能と ESR スペクトルの同時が行われている⁶⁻⁸。光誘起 ESR スペクトルは，暗状態と模擬太陽光照射下で得られた ESR スペクトルの差分スペクトルである。これにより，光照射の素子への影響を調べることができる。本研究では，異方性の測定を除き，基板面を外部磁場 H と平行にして ESR 測定を行った。測定した光誘起スペクトルはすべて 1 時間照射の下で平均化した。

g 値を直接比較するために，全ての ESR 測定において，試料と Mn^{2+} マーカー標準試料の ESR 信号を同じ ESR 空洞で同時に測定した⁶⁻⁸。 g 値の校正は，有効共鳴磁場の高次補正を考慮した ESR 装置のソフトウェアを用いて実施した。また，2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) を追加の標準試料として用い， g 値の校正の妥当性を確認した⁶⁻⁸。本 ESR システムは，マイクロ波出力などの実験条件の変動をマーカー試料の信号で校正することができるため，実験誤差を大幅に低減することができる⁶⁻⁸。

太陽電池上の厚さ 100 nm 程度の電極に起因する誘電損失が共振器内で発生するため，共振器の Q 値が約 25%低下する。しかし，同じ ESR 共振器の中で試料と同時に Mn^{2+} マーカー標準試料の ESR 信号を同時に測定しているため， Mn^{2+} マーカー試料の信号強度との相対的な比較から，いつでも正確な校正を行うことができる。すべての試料の ESR 測定時にマイクロ波周波数と標準 Mn^{2+} マーカー試料の ESR 信号を同時に測定しており，すべての ESR スペクトルが同一のマイクロ波周波数に補正されているとみなすことができる。

第3章 高分子太陽電池の作製

3.1 高分子太陽電池の原理

高分子太陽電池の光電変換メカニズムを図 3.1-1 に示す。まず、活性層に太陽光が照射され、励起子が生じる。生成した励起子が拡散によって pn 界面に到達すると電子と正孔に分離し、電子と正孔はそれぞれ負極と正極から取り出される (図 3.1-1) ²。

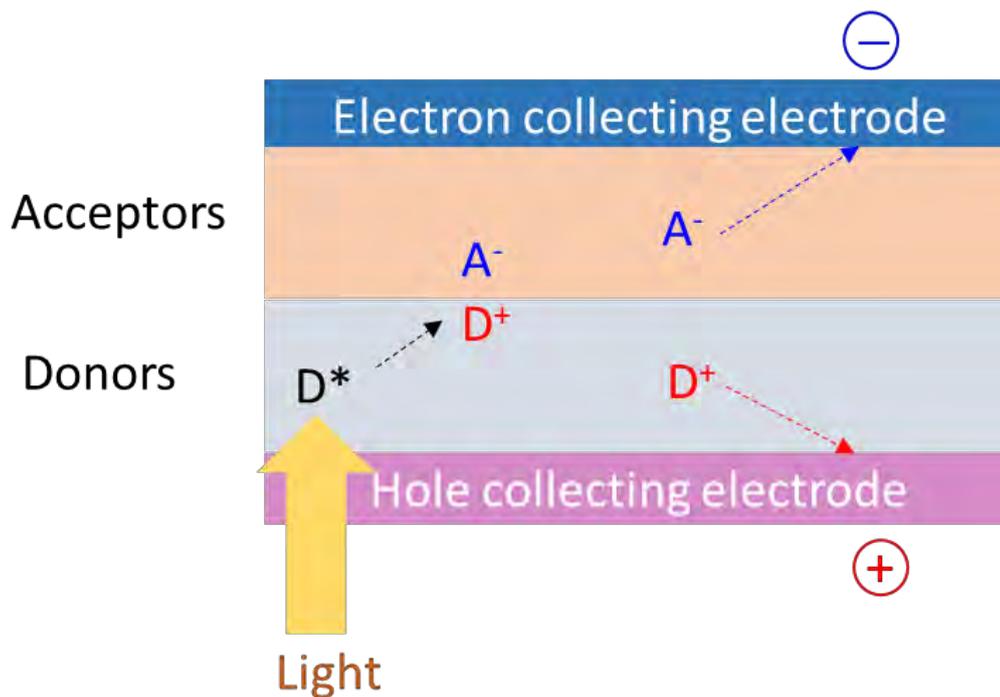


図 3.1-1 高分子太陽電池の発電原理。

3.2 2 元系 PTzNTz 太陽電池の作製方法

作製した 2 元系 PTzNTz 太陽電池の素子構造 (ITO/ZnO/PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x or WO_x/Ag) とエネルギー準位をそれぞれ図 3.2-1 a と b に示す⁹。ZnO, MoO_x と WO_x のエネルギー準位の値は Ref. 48 を参考しており, PC₇₁BM のエネルギー準位は Ref. 14 を参考にした。

パターン化された ITO (15 mm×2 mm) を有する石英基板 (20 mm×3 mm) をアセトンと 2-プロパノールで超音波洗浄した。(CH₃COO)₂Zn·2H₂O (0.11 g) と 2-Aminoethanol (34 μL) から 2-Methoxyethanol 1 mL 中で ZnO 前駆体溶液を調製した (ゾル-ゲル法)⁹。ITO 基板の上にスピコート法 (5000 rpm, 30 秒) により ZnO 層を成膜した (大気中でのアニール処理条件: 200°C, 30 分)。クロロベンゼン (CB) 溶媒に溶解した PTzNTz と PC₇₁BM (Frontier Carbon nanom spectra E110) (1:1.5 w/w) を 100°C で 30 分間の攪拌を行った。その後, 2vol% 1,8-diiodooctane (DIO) を混合溶液中に添加した⁹。窒素雰囲気グローブボックス内で石英/ITO/ZnO 基板の上にスピコート法 (600 rpm, 20 秒) で活性層を作製した (O₂ < 0.2 ppm, H₂O < 0.5 ppm)。正孔輸送層 (HTL) としての MoO_x または WO_x 層と電極としての Ag 層は 4.0×10⁻⁵ Pa 以下の真空蒸着法で作製し⁹, 作製した素子はグローブボックス内で配線後に ESR サンプルチューブに封入した。活性面積は 10 mm×2 mm である。石英/PTzNTz : PC₇₁BM (1:1.5 w/w) (2vol% DIO) および石英/PTzNTz:PC₆₁BM (1:1.5 w/w) (2vol% DIO) の薄膜試料を同様のスピコート法 (600 rpm, 20 秒) により作製した。スピコート後, グローブボックス内で ESR サンプルチューブに封入した。

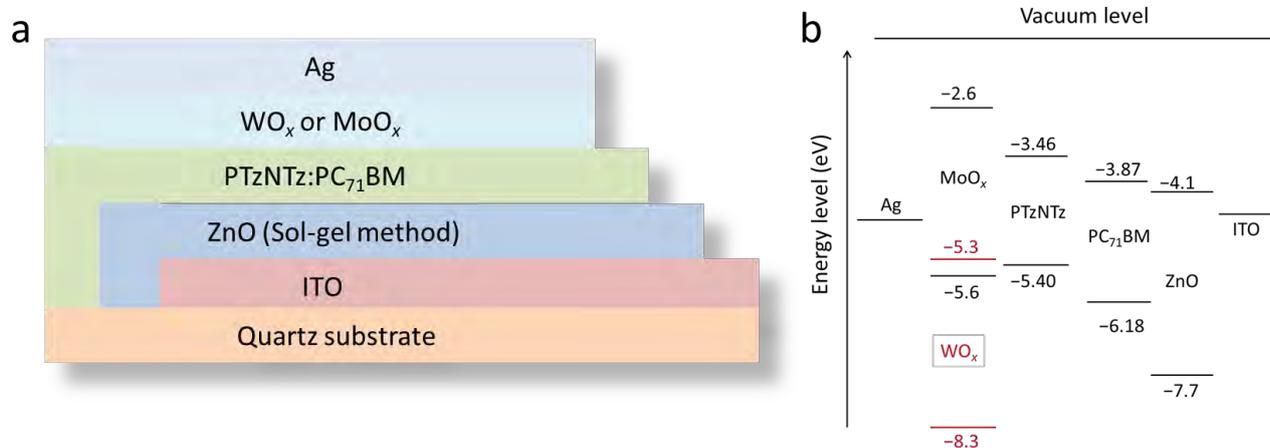


図 3.2-1 PTzNTz 太陽電池構造 (ITO/ZnO/PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x or WO_x/Ag) の(a)素子構造概略図と(b)素子材料のエネルギー準位図。

3.3 3 元系 PTzBT 太陽電池の作製方法

作製した 3 元系 PTzBT の太陽電池の素子構造 (ITO/ZnO/PTzBT:ITIC:PC₆₁BM/MoO_x/Ag) とエネルギー準位をそれぞれ図 3.3-1 a と b に示す¹⁴。ZnO, MoO_x のエネルギー準位の値は Ref. 48 を参考にしており, PC₆₁BM のエネルギー準位は Ref. 49 を参考としている。

パターン化された ITO (15 mm × 2.8 mm) を有する石英基板 (20 mm × 3 mm) を 2-プロパノールとアセトンで超音波洗浄した。ZnO ナノ粒子の希釈溶液をスピコート (1500rpm, 15 秒) して ZnO (電子輸送層, 40nm) 層を作製した (ナノ粒子法)¹⁴。PTzBT, ITIC, および PC₆₁BM (Solenne BV から購入) (1:0.2:2 w/w) をクロロベンゼン溶媒に溶解した溶液 (PTzBT を基準として約 5 g L⁻¹濃度) を, 100°C で 30 分間の攪拌を行った¹⁴。その後, 窒素雰囲気グローブボックス内で ITO 基板上に活性層をスピコート (600rpm, 20 秒) した (O₂ < 0.2 ppm, H₂O < 0.5 ppm)。MoO_x (正孔輸送層, 7.5 nm) および Ag (正孔収集電極, 100 nm) 層は 4.0 × 10⁻⁵ Pa 以下の真空蒸着法で作製した¹⁴。活性面積は 10 mm × 2.6 mm である。石英基板 (20 mm × 3 mm) 上に, PTzBT:ITIC:PC₆₁BM (1:0.2:2w/w) および PTzBT:PC₆₁BM (1:2w/w) の薄膜を, セルと同じ条件でスピコート (600 rpm, 20 sec) した。この石英基板上に, ZnO, ITIC, ZnO/PC₆₁BM, ZnO/PC₇₁BM の薄膜および積層膜を, ZnO は 1500 rpm, 15 sec, ITIC, PC₆₁BM, PC₇₁BM は 600 rpm, 20 sec でスピコーティングした。配線した試料はすべてグローブボックス内で ESR サンプルチューブに封入した。

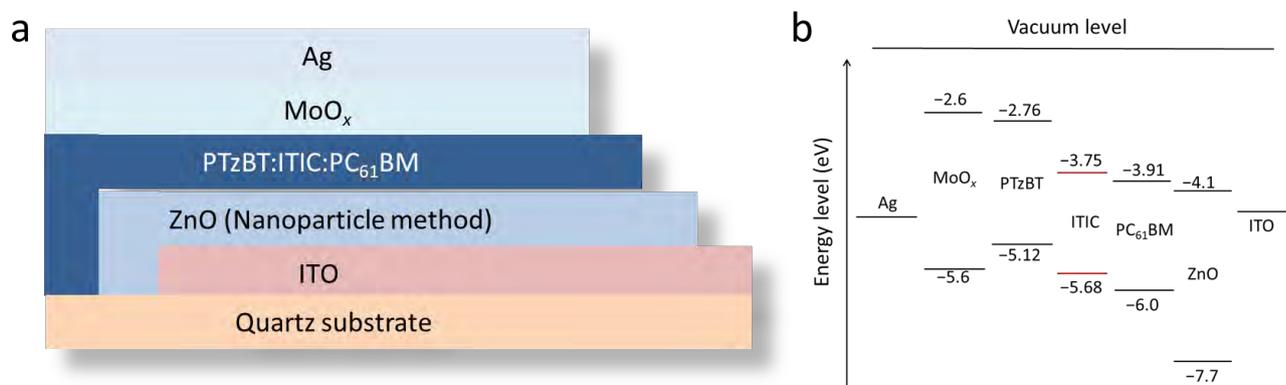


図 3.3-1 PTzBT 太陽電池構造(ITO/ZnO/PTzBT:ITIC:PC₆₁BM/MoO_x/Ag)の(a)素子構造概略図と(b)素子材料のエネルギー準位図。

第4章 2元系 PTzNTz 素子の ESR 測定と信号同定

高分子太陽電池 (ITO/ZnO/PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x or WO_x/Ag) の光誘起 ESR 信号や信号から得られたスピン数と素子性能の相関を評価した^{42,50}。また、信号の起源も同定した^{42,50}。

4.1 光照射 20 時間における素子の光誘起 ESR 信号 (MoO_x HTL)

図 4.1-1 a, b はそれぞれ短絡状態と開放状態で光照射 20 h における光誘起 ESR 信号の変化を示す。短絡状態と開放状態において、いずれも光誘起 ESR 信号の強度が増加し、これはスピンを持つ電荷が光照射下で蓄積していることを示す。短絡状態の ESR パラメータは $g = 2.0024 \pm 0.0001$ ，ピーク間 ESR 線幅 $\Delta H_{pp} = 0.27 \pm 0.01$ mT，開放状態の ESR パラメータは $g = 2.0024 \pm 0.0001$ ， $\Delta H_{pp} = 0.26 \pm 0.01$ mT が得られた。

ESR の異方性の測定により、この PTzNTz 太陽電池の膜はアモルファスであることが確認された。

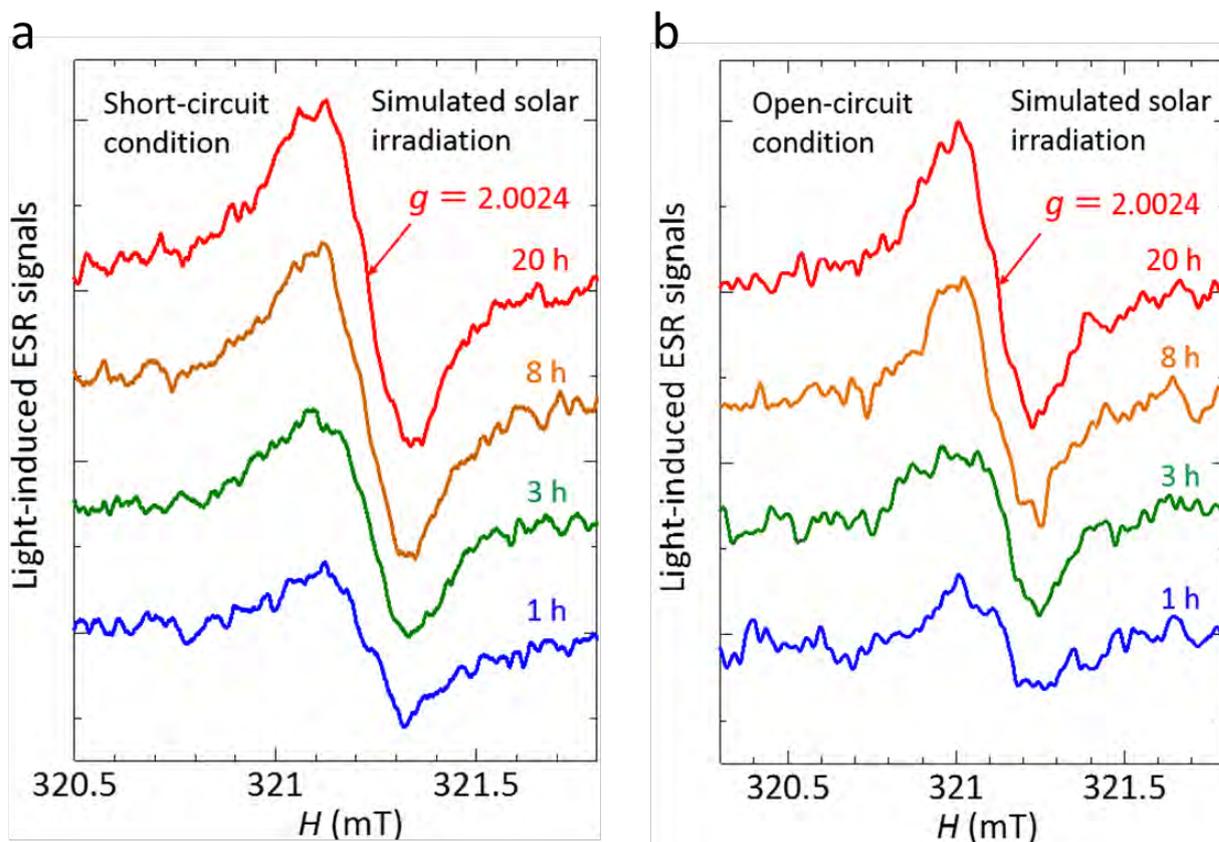


図 4.1-1 高分子太陽電池 (ITO/ZnO/PTzNTzPC₇₁BM/MoO_x/Ag) が光誘起 ESR 分光法を用いて測定した結果 (光照射 20 h) : (a) 短絡状態 ($V = 0$ V) , (b) 開放状態 ($J = 0$ mA/cm²),

4.2 2 元系 PTzNTz 素子の光誘起 ESR 信号の Fitting (MoO_x HTL)

光誘起 ESR スペクトルを詳細に解析するために、我々は最小二乗法を用いたフィッティング解析を行った^{7,8}。フィッティング解析を用いた式は 2.2 節の「ESR 線形解析」で説明したものである。短絡状態 (図 4.2-1a) と開放状態 (図 4.2-1b) において同様な信号が得られた。

短絡状態でフィッティング解析した結果は Comp. 1 は Gauss 型で、ESR パラメータは $g_1 = 2.0022 \pm 0.0001$, $\Delta H_{pp1} = 0.20 \pm 0.01$ mT, Comp. 2 は Lorentz 型で、ESR パラメータは $g_2 = 2.0030 \pm 0.0001$, $\Delta H_{pp2} = 0.16 \pm 0.01$ mT と評価された。また、開放状態でフィッティング解析した結果においても同様なふたつの成分が同定され、Gauss 型の Comp. 1 と Lorentz 型の Comp. 2 の g 因子はそれぞれ $g_1 = 2.0022 \pm 0.0001$ と $g_2 = 2.0031 \pm 0.0001$, ピーク間 ESR 線幅はそれぞれ $\Delta H_{pp1} = 0.21 \pm 0.01$ mT, $\Delta H_{pp2} = 0.17 \pm 0.01$ mT であった (表 4.5-1 参照)。

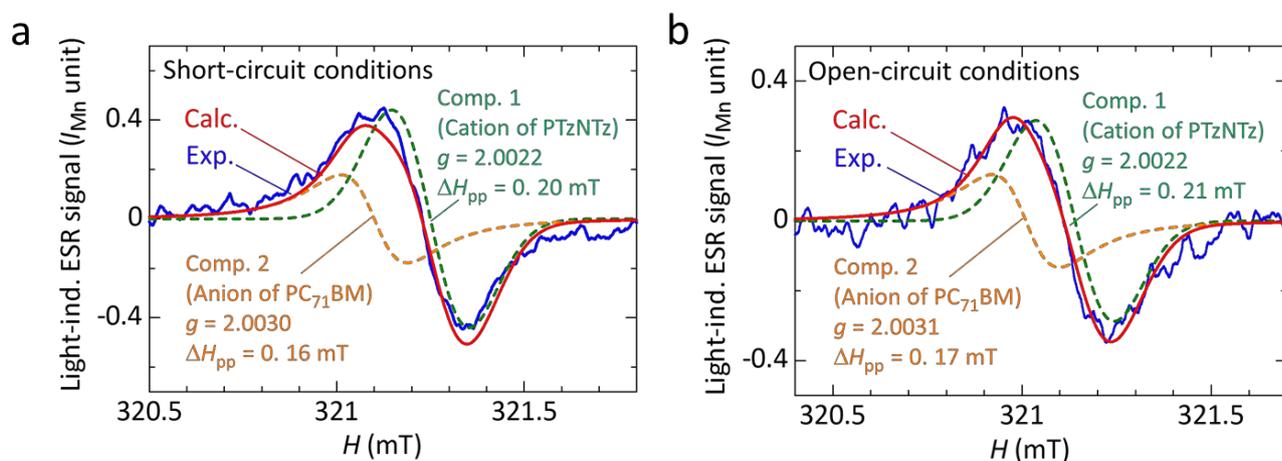


図 4.2-1 光照射 20 時間後における (a) 短絡状態及び (b) 開放状態での素子の光誘起 ESR 信号の Fitting 結果。

4.3 単膜試料 PTzNTz:PC₇₁BM の光誘起 ESR 信号

前節で説明した電荷蓄積の起源を調査するために、積層膜試料を作製して信号の起源の同定を行った。石英基板上に PTzNTz:PC₇₁BM と PTzNTz:PC₆₁BM のふたつの積層膜試料をスピコート法を用いて素子と同じ条件で作製し、ESR スペクトルを観測した。図 4.3-1 に試料 PTzNTz:PC₇₁BM の ESR スペクトルを示す。得られた ESR パラメータは $g = 2.00240 \pm .0001$, $\Delta H_{pp} = 0.24 \pm 0.01$ mT (表 4.3-1) であり、これらは素子の結果と一致している。これは光照射によって、電荷が PTzNTz:PC₇₁BM (活性層) に蓄積していることを示す。

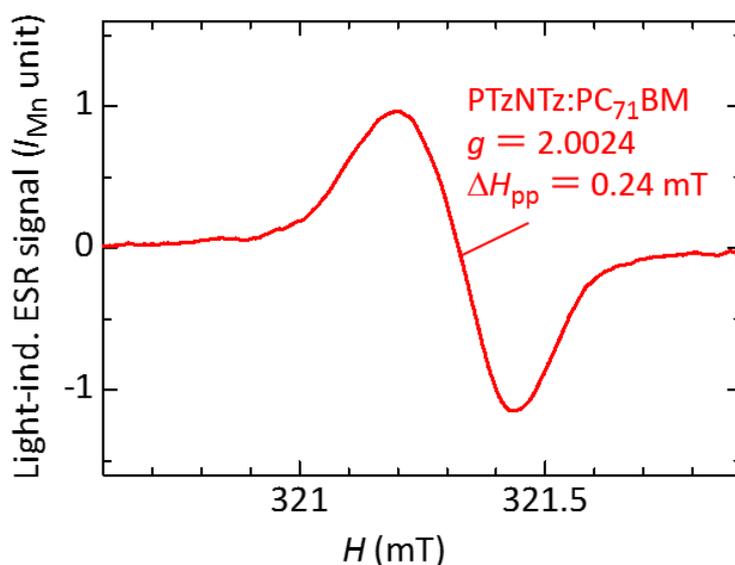


図 4.3-1 単膜試料 PTzNTz:PC₇₁BM の光誘起 ESR 信号。

表 4.3-1 単膜試料と素子の ESR パラメータの比較。

Sample	g factor	ΔH_{pp} (mT)
Solar cell under short-circuit conditions	2.0024 ± 0.0001	0.27 ± 0.01
Solar cell under open-circuit conditions	2.0024 ± 0.0001	0.26 ± 0.01
PTzNTz:PC ₇₁ BM thin-film	2.0024 ± 0.0001	0.24 ± 0.01

4.4 単膜試料 PTzNTz:PC₆₁BM の光誘起 ESR 信号

図 4.4-1 に PTzNTz:PC₆₁BM の光誘起 ESR 信号を示す。 $g = 2.0022 \pm 0.0001$, $\Delta H_{pp} = 0.18 \pm 0.01$ mT が得られた。光照射によりポリマーの電子が励起しフラレンに移動する。これによりポリマーの正孔とフラレンの電子が ESR 測定により観測できる (図 4.4-2)。しかし PC₆₁BM を用いた場合、PC₆₁BM の電子由来の信号は室温で観測されないため、得られた信号は PTzNTz の正孔の信号であると考えられる⁶⁻⁸。この信号の ESR パラメータは素子のフィッティング信号の Comp. 1 と一致している (表 4.5-1 参照)。

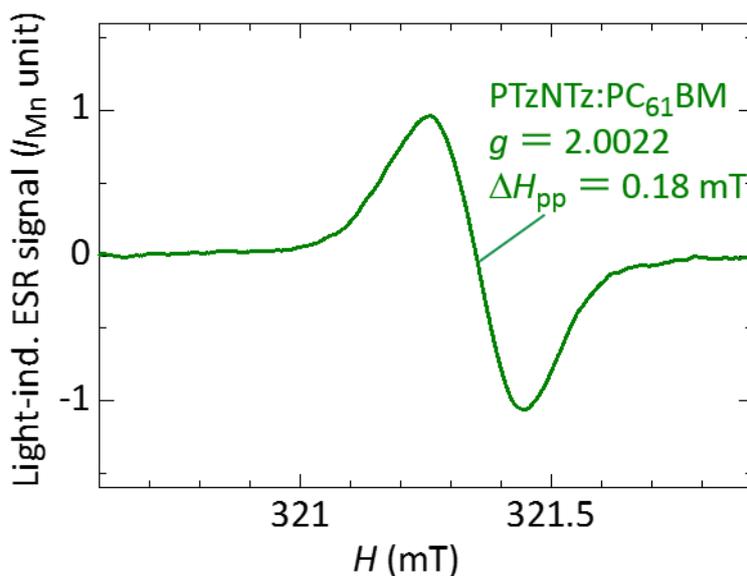


図 4.4-1 単膜試料 PTzNTz:PC₆₁BM の光誘起 ESR 信号。

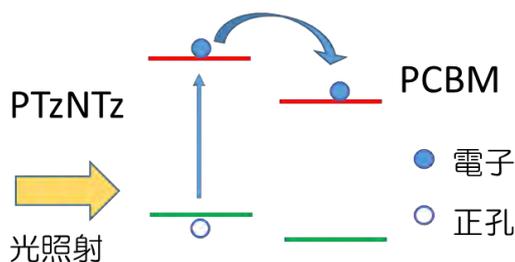


図 4.4-2 光照射下で PTzNTz:PCBM 活性層の電荷移動の概略図。

4.5 Fitting 成分の単膜試料による同定 (MoO_x HTL)

先行研究では室温における PC₇₁BM の信号は 2.0021~2.0060 に現れ、ポリマーと組み合わせた際にはポリマーの信号と重なってしまうことが報告されている^{7,8,51-53}。したがって、試料 PTzNTz:PC₇₁BM を用いた場合、室温で観測できる PC₇₁BM 電子の信号が重畳して観測されていると考えられる。試料 PTzNTz:PC₇₁BM と PTzNTz:PC₆₁BM の差分を取ることで PC₇₁BM の信号が分離できる。差分信号を図 4.5-1a のオレンジ色線に示す。図 4.5-1a の赤線と緑線はそれぞれ試料 PTzNTz:PC₇₁BM と PTzNTz:PC₆₁BM の光誘起 ESR 信号である。この差分信号の ESR パラメータは素子フィッティング信号の Comp. 2 と一致している (表 4.5-1 参照)。

より正確なパラメータを得るため、PTzNTz:PC₇₁BM の ESR 信号をフィッティング解析した。その結果を図 4.5-1b と表 4.5-1 に示す。PC₇₁BM 電子の信号がよく再現されている。短絡状態と開放状態における光照射による信号の増加は、活性層に電荷が蓄積することに起因する。さらに、フィッティング解析の結果から、Comp. 1 は PTzNTz の正孔の信号であり、Comp. 2 は PC₇₁BM の電子の信号と同定された。以上のことから、光照射によって PTzNTz の正孔と PC₇₁BM の電子が蓄積していることが立証された。

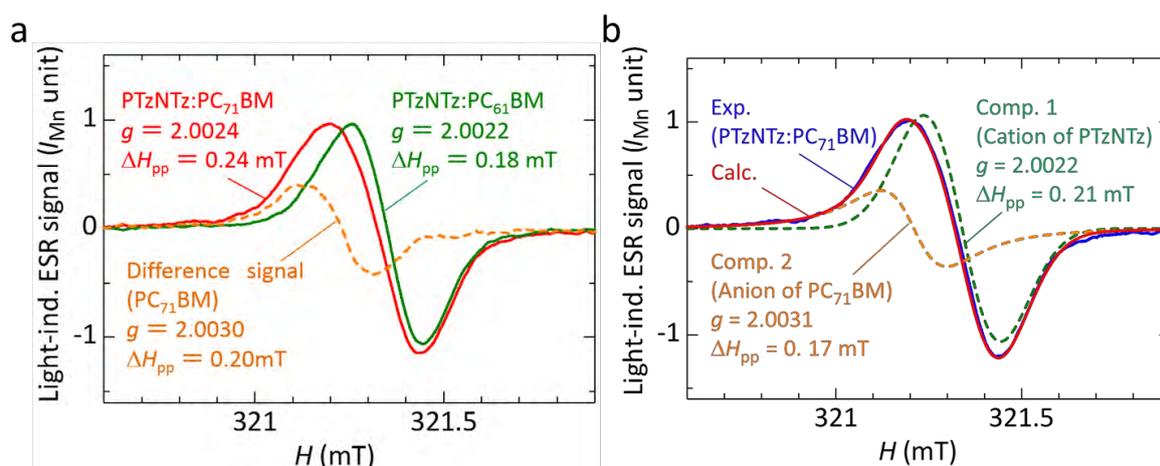


図 4.5-1 (a) 赤線と緑線はそれぞれ試料 PTzNTz:PC₇₁BM と PTzNTz:PC₆₁BM の光誘起 ESR 信号，オレンジ線は赤線と緑線の信号である。(b) 単膜試料 PTzNTz:PC₇₁BM の Fiting した結果。

表 4.5-1 素子の Fitting 結果と単膜試料 PTzNTz:PC₇₁BM の Fitting 結果の ESR パラメータ比較。

Sample	Comp. 1		Comp. 2	
	g factor	ΔH _{pp} (mT)	g factor	ΔH _{pp} (mT)
Solar cell under short-circuit cond.	2.0022±0.0001	0.20±0.01	2.0030±0.0001	0.16±0.01
Solar cell under open-circuit cond.	2.0022±0.0001	0.21±0.01	2.0031±0.0001	0.17±0.01
PTzNTz:PC ₇₁ BM thin-film	2.0022±0.0001	0.21±0.01	2.0031±±0.0001	0.17±0.01

4.6 低温での PC₆₁BM の信号

PC₆₁BM の電子信号は、スピン格子緩和時間が短いため、室温で観測されない。したがって、50K の低温において、単膜試料 PTzNTz:PC₇₁BM と PTzNTz:PC₆₁BM を測定した。得られた信号を図 4.6-1b に示す。

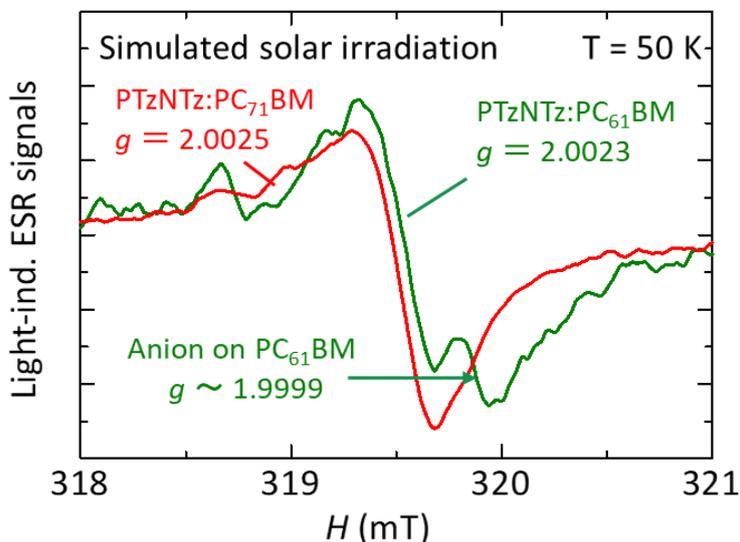


図 4.6-1 赤線と緑線はそれぞれ試料 PTzNTz:PC₇₁BM と PTzNTz:PC₆₁BM の 50K での ESR 信号。

50K の低温 ESR 測定で PC₆₁BM のアニオン信号が観測できた。g 値は 1.9999 であり、先行研究で報告された g 値と一致している⁵⁴。図 4.6-1 の緑線の信号に比べると、図 4.4-1 と図 4.5-1 (a) の緑線のスペクトルでは明らかに PC₆₁BM のアニオン由来の信号は観測されず、その原因はスピン格子緩和時間が短いためである⁶⁻⁸。したがって、PTzNTz:PC₇₁BM と PTzNTz:PC₆₁BM 単膜試料の ESR 信号の差分から PC₇₁BM の信号が得られる。

これまでの光誘起 ESR 研究では、薄膜試料の光誘起 ESR 信号は低温で観測されている³³。これらの場合、長いスピン格子緩和時間によってシグナル強度が飽和し、高分子中の正孔とフラレーン上の電子の N_{spin} は互いに等しくなくなる可能性がある。我々は PTzNTz:PCBM 太陽電池を室温で測定したため、シグナルは飽和せず、PTzNTz:PC₇₁BM 薄膜中で光照射された正孔と電子の N_{spin} はほぼ等しくなった。

4.7 PTzNTz 末端の Br に関する飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) 測定の結果

飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は、さまざまな物質のごく表面 (分析深さ約 2 nm) の表面に存在する元素や分子を定性分析する表面分析技術である。

本測定は国立研究開発法人物質・材料研究機構、技術開発・共用部門、材料分析ステーションの安福秀幸様の協力をいただいた。合成された PTzNTz 高分子は Br 末端処理を経ている。しかしながら、Br 末端が残留している可能性があり、これを確認するために TOF-SIMS 測定を行った。

試料は、Si ウエハに貼ったカーボンテープ上に固定し、ハンドプレス機で押さえた後に試料ホルダーにセットした。測定条件は以下の通りである。

Instrument:	PHI TRIFT V nanoTOF (ULVAC-PHI)
Primary ion Beam:	30 kV Bi ⁺ 1.5 nA (Bi total DC beam current) for -SIMS 1.5 nA (Bi total DC beam current) for +SIMS
Raster Size:	100 × 100 μm ² (Pixel: 256 × 256)
Pulse width:	12
Number of frames:	42-43 frames (1E12 ions/cm ²) for -SIMS 41-42 frames (1E12 ions/cm ²) for +SIMS
Neutralization gun:	ON
Contrast Diaphragm:	IN

図4.7-1にPTzNTz試料の写真を示す。上段はIntro室で撮影した画像、下段は測定室内カメラで取得した画像であり、下段の像中の赤いクロスバーは測定位置である。

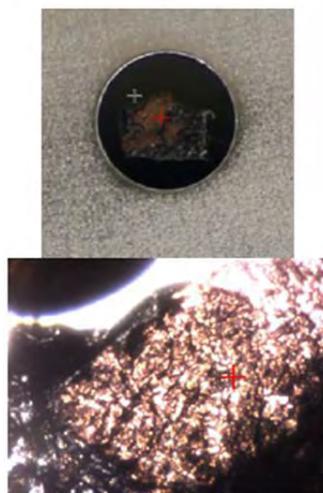


図 4.7-1 PTzNTz をホルダーに設置した後の試料の写真。

PTzNTz

{ Br⁺ 100x100 μm, 1.0E12 ions/cm², CD in, E. slit out }

-SIMS

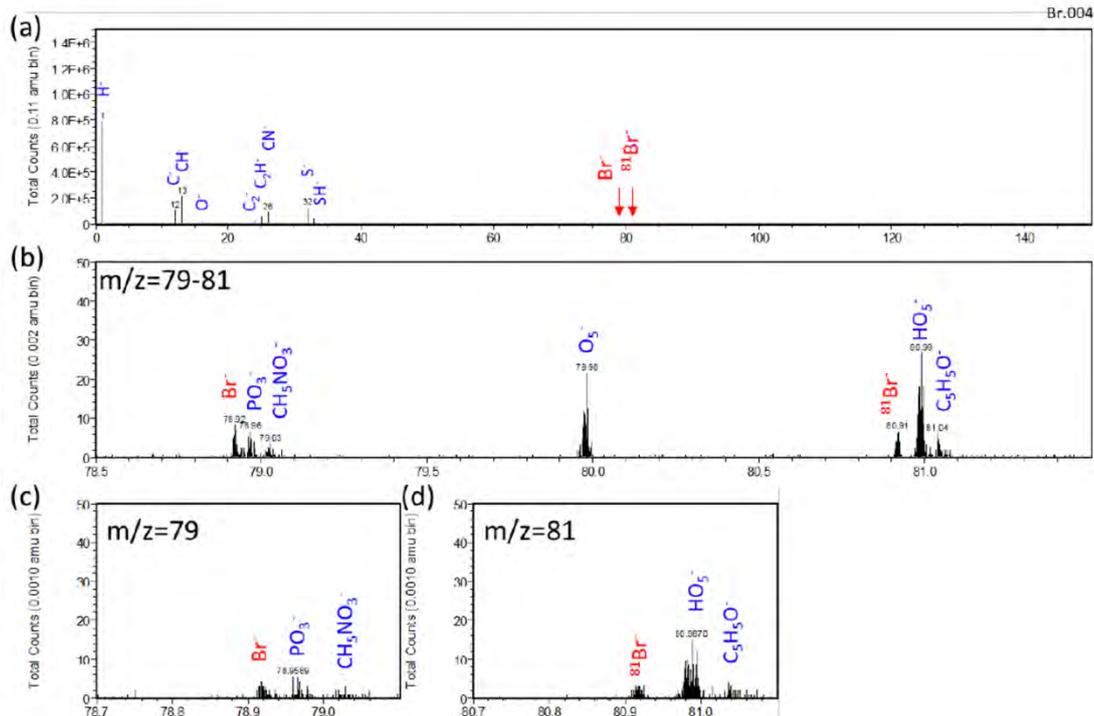


図 4.7-2 PTzNTz の TOF-SIMS スペクトル (-SIMS)。 (a) $m/z=0-120$, (b) $m/z=78-81$, (c) $m/z=79$, (d) $m/z=81$ の SIMS スペクトル。

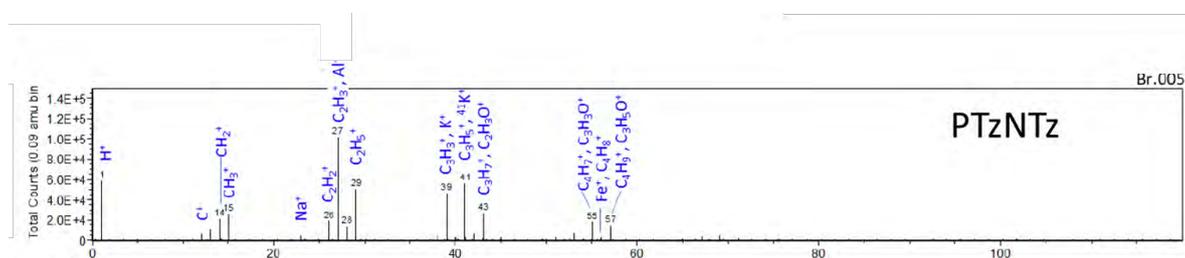


図 4.7-3 TOF-SIMS スペクトル (+SIMS)

図 4.7-2 と図 4.7-3 はそれぞれ TOF-SIMS の (-SIMS) と (+SIMS) のスペクトルを示している。図 4.7-2 の (a) は質量範囲 0–120 m/z の広域スペクトル, (b) は質量範囲 78–81 m/z の抽出スペクトル, (c) は Br⁻ と ⁸¹Br⁻ ピーク近傍の拡大スペクトルである。

その結果, TOF-SIMS の測定によって, Br⁻ 及びその同位体の ⁸¹Br⁻ のピークが検出された。従って, 4.8 節で述べる DFT 計算で PTzNTz の水素末端と臭素末端ふたつを計算した。

4.8 PTzNTz カチオンの密度汎関数理論計算 (DFT)

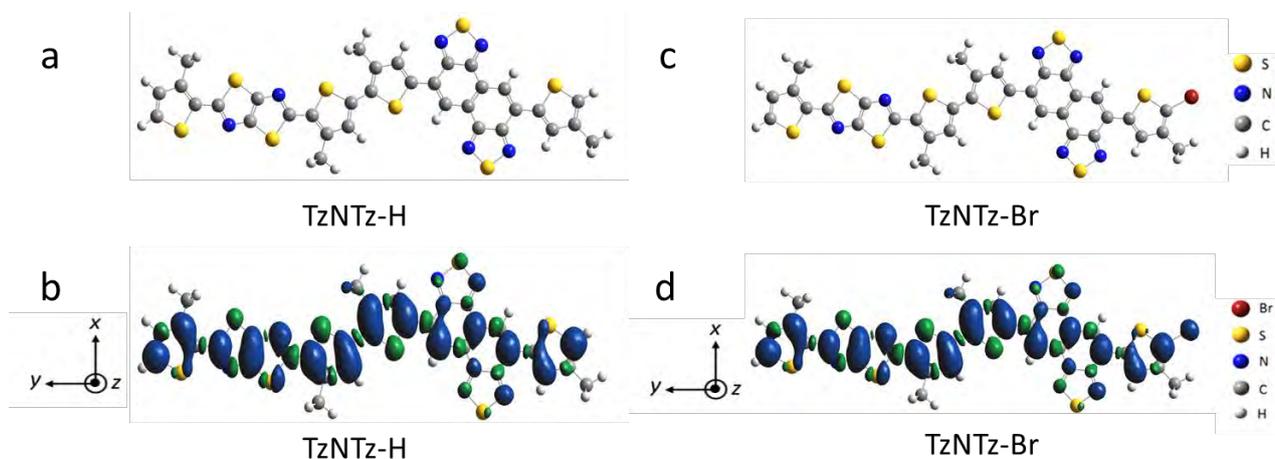
正確な g 値を得るため、モデル分子に対して密度汎関数 UB3LYP,基底関数 6-31G (d,p)を用いて DFT 計算を行った^{7,8}。側鎖は全てメチル基に置き換えてある。

PTzNTz を合成する際に Br が末端に残る可能性がある^{7,8}。また、Br は重原子であり、原子番号 Z が大きくなるほどスピン-軌道相互作用のエネルギーは大きくなるため g 値はシフトする^{7,8}。PTzNTz の水素末端と臭素末端の一量体 (TzNTz-H と TzNTz-Br) , 二量体 (2TzNTz-H と 2TzNTz-Br) と三量体 (3TzNTz-H と 3TzNTz-Br) のモデル分子のカチオン状態を構造最適化して計算した。PTzNTz の ESR 測定の異方性が観測されなかったことから、電荷蓄積箇所はアモルファスである。平均値 g_{ave} は g テンソルの主値 g_x, g_y, g_z から以下のように算出できる。

$$g_{ave} = \sqrt{\frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3}} \quad (4-1)$$

一量体 (TzNTz-H, TzNTz-Br) :

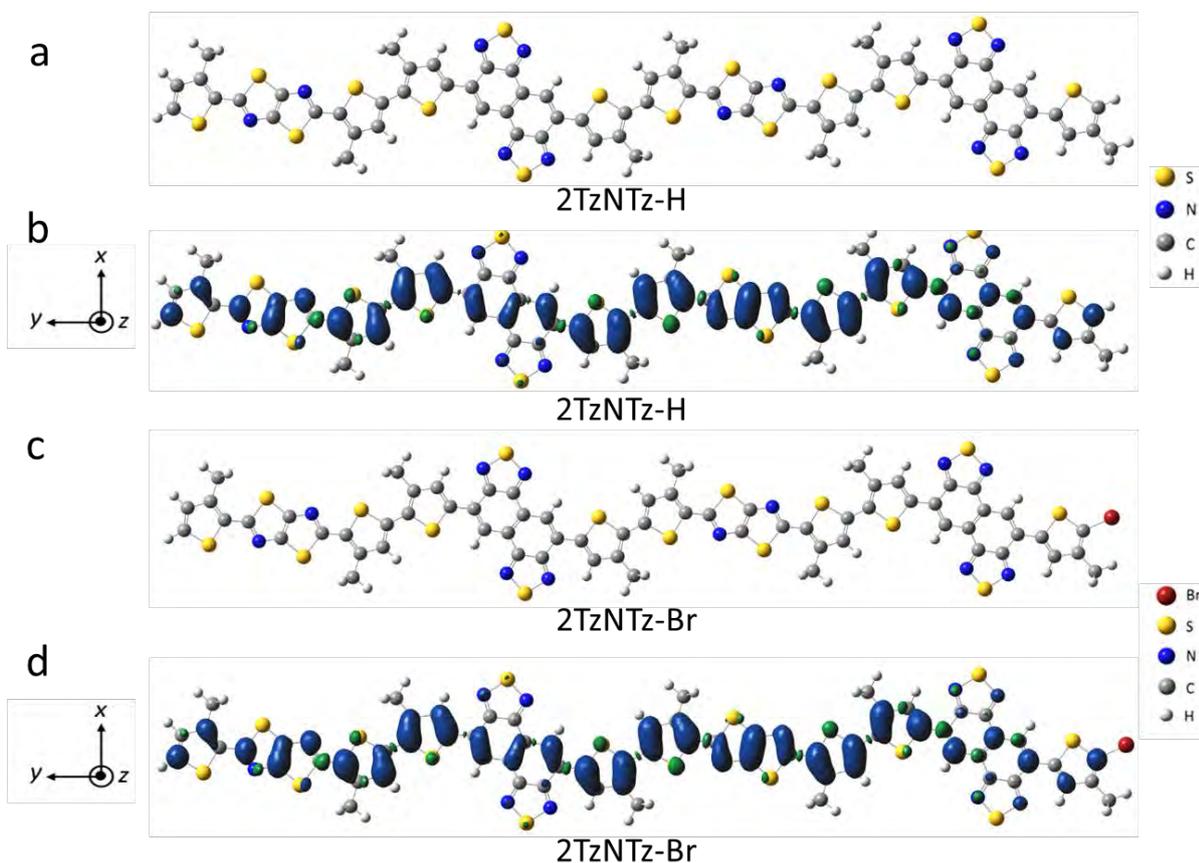
4.8-1 a,b にそれぞれ構造最適化を行った状態での一量体 TzNTz-H, TzNTz-Br のモデル分子を示す。スピン密度分布を図 4.8-1 c,d に示す。Br 末端付近に大きなスピン密度が存在していることが分かった。得られた g テンソルの主値 g_x, g_y, g_z と算出した g_{ave} 値は表 4.8-1 に示す。



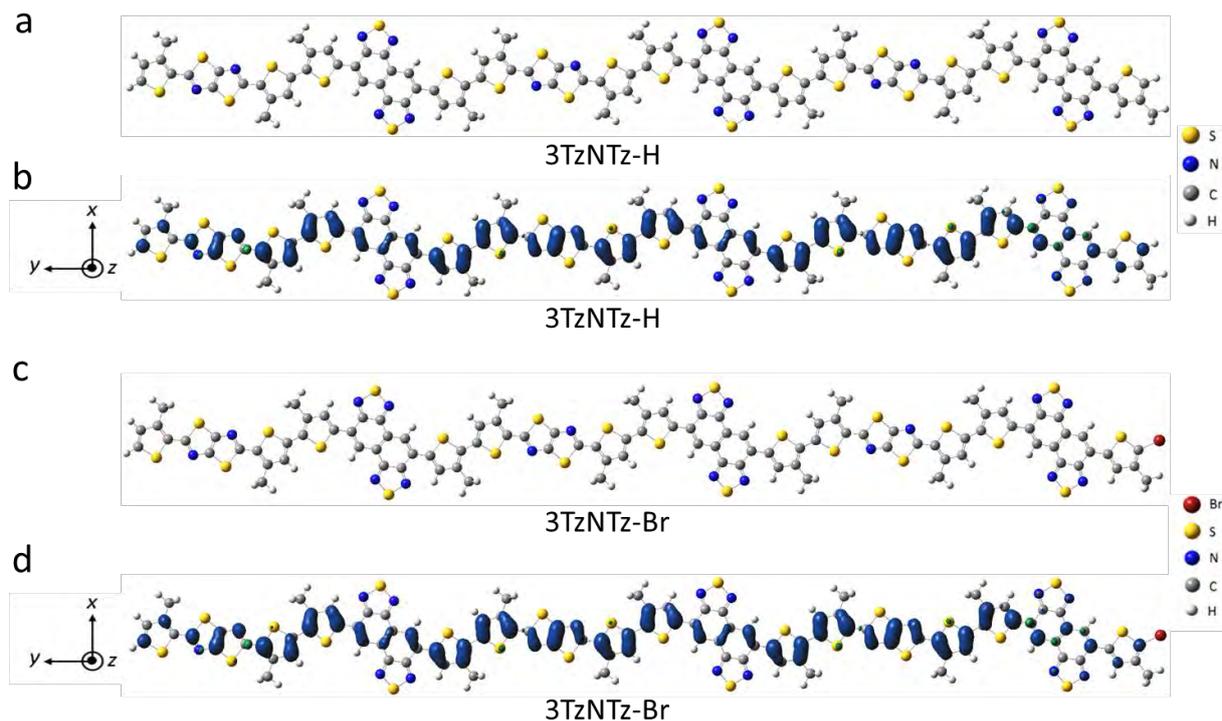
4.8-1 (a,b) 構造最適化を行った (a) TzNTz-H と (b) TzNTz-Br のモデル分子。(c,d) (c) TzNTz-H と (d) TzNTz-Br のカチオン状態の DFT 計算から得られたスピン密度分布。

二量体と三量体 (2TzNTz-H, 2TzNTz-Br と 3TzNTz-H, 3TzNTz-Br) :

構造最適化を行った状態での 2TzNTz-H, 2TzNTz-Br のモデル分子をそれぞれ 4.8-2a,b に示す。また 3TzNTz-H, 3TzNTz-Br のモデル分子をそれぞれ図 4.8-3a,b に示す。二量体スピン密度分布を図 4.8-2c,d に、三量体スピン密度分布を図 4.8-3c,d に示す。二量体と三量体において水素末端と臭素末端の g 値はほぼ同じであった。この原因は、二量体と三量体の場合スピン密度が Br 末端に広がっていないためである。得られた g テンソルの主値 g_x, g_y, g_z と算出した g_{ave} 値は表 4.8-1 に示す。



4.8-2 (a,c) 構造最適化を行った (a) 2TzNTz-H と (c) 2TzNTz-Br のモデル分子。(b,d) (b) 2TzNTz-H と (d) 2TzNTz-Br のカチオン状態の DFT 計算から得られたスピン密度分布。



4.8-3 (a,c) 構造最適化を行った (a) 3TzNTz-H と (c) 3TzNTz-Br のモデル分子。(b,d) (b) 3TzNTz-H と (d) 3TzNTz-Br のカチオン状態の DFT 計算から得られたスピン密度分布。

表 4.8-1 PTzNTz の水素末端と臭素末端の一量体 (TzNTz-H と TzNTz-Br) , 二量体 (2TzNTz-H と 2TzNTz-Br) と三量体 (3TzNTz-H と 3TzNTz-Br) のモデル分子のカチオン状態を構造最適化して計算した結果。

Model molecules	Oligomer	g_x	g_y	g_z	g_{ave}
TzNTz-H	Monomer	2.00292	2.00124	2.00215	2.00210
2TzNTz-H	Dimer	2.00269	2.00109	2.00214	2.00197
3TzNTz-H	Trimer	2.00270	2.00119	2.00213	2.00201
TzNTz-Br	Monomer	2.00483	2.00312	2.00193	2.00329
2TzNTz-Br	Dimer	2.00313	2.00170	2.00207	2.00230
3TzNTz-Br	Trimer	2.00293	2.00152	2.00210	2.00218

計算結果によると PTzNTz 水素末端と臭素末端のカチオンの g_{ave} は約 2.0021 ± 0.0002 であり, PTzNTz:PC₆₁BM 単膜試料の g 値 ($g = 2.0022 \pm 0.0001$) と一致している。DFT 計算の結果は上述のフィッティングの結果の Comp. 1 をよりサポートする。

第5章 2元系 PTzNTz 素子のスピンの数による性能低下の考察

5.1 PTzNTz 素子駆動中の電荷蓄積と素子性能の相関 (MoO_x HTL)

前節で明らかにした電荷蓄積を素子性能変化と比較する。ESR 信号を二回積分し、標準 Mn²⁺ マーカー試料の信号と比較することで蓄積電荷数と対応する N_{spin} を算出した。この N_{spin} の疑似太陽光照射下での過渡応答性を調べた。素子の光誘起 ESR 信号より得られた N_{spin} と相対短絡電流密度 ($J_{\text{sc}}(t)/J_{\text{sc}}(0)$) の関係を図 5.1-1a に示す。 N_{spin} と相対開放電圧 ($V_{\text{oc}}(t)/V_{\text{oc}}(0)$) の関係を図 5.1-1b に示す。

PTzNTz を用いた素子は光照射時間の増加と共に、 J_{sc} の減少と N_{spin} の増加に明瞭な相関が観測された。また、 V_{oc} の減少と N_{spin} の増加も相関が観測された。P3HT や PTB7 を用いた素子の場合、 V_{oc} に大きな減少が観測された^{6,7}、しかし、今回の PTzNTz を用いた素子は V_{oc} に僅かな減少しか観測されないという結果が得られた。

図 5.1-1a,b の緑正方形とオレンジ色三角形はそれぞれ光照射時間の増加に伴う Comp. 1 と Comp. 2 の N_{spin} の変化を示す。Gauss 型の Comp. 1 と Lorentz 型の Comp. 2 の二回積分値はそれぞれ $\sqrt{\pi}h_Gw_G$ と πh_Lw_L であり、その 2 つ積分の和は Total N_{spin} に対応する。標準 Mn²⁺ マーカー試料の信号から算出した Total N_{spin} に対するそれぞれの比率を計算することによって Comp. 1 と Comp. 2 の N_{spin} が得られる。光照射時間の増加と共に、Comp. 1 と Comp. 2 のスピンの数はどちらも増加した。また、Comp. 1 のカチオンと Comp. 2 のアニオンスピンの比は 1 : 1 でほぼ同じであることが分かった。これは PTzNTz の正孔と PC₇₁BM の電子がバルク中で電荷蓄積していることを示す。

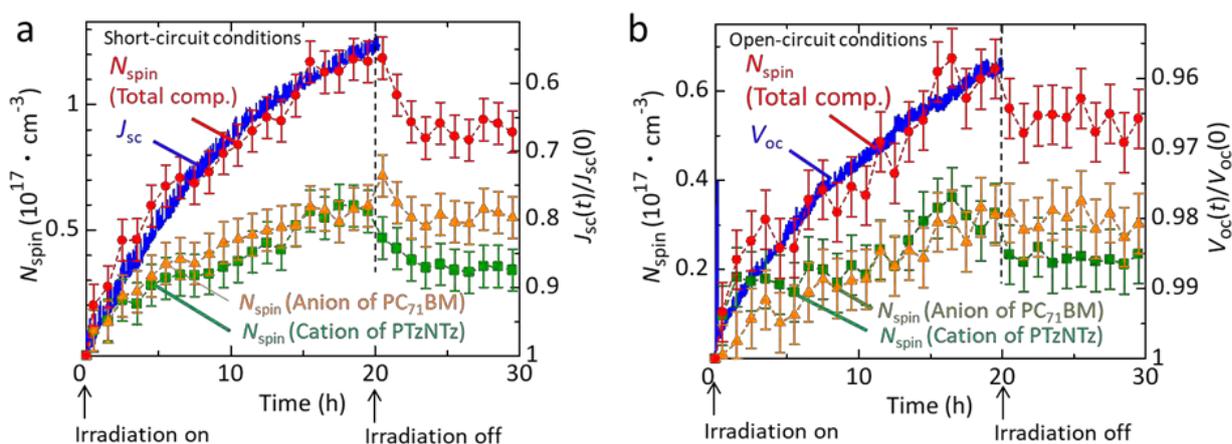


図 5.1-1 素子駆動中における素子性能とスピンの数の過渡応答(a) 短絡状態, (b) 開放状態。

5.2 スピンの数による短絡電流密度減少の考察

短絡電流密度の減少をマティーンセンの法則を用いて説明する⁶⁻⁸。蓄積した電荷によって電荷キ

キャリア散乱が起こり、電荷キャリアの衝突時間が減少し、 J_{SC} が減少したことが考えられる。図 5.2-1 は PTzNTz に正孔が蓄積している時の電荷キャリア散乱の模式図である。

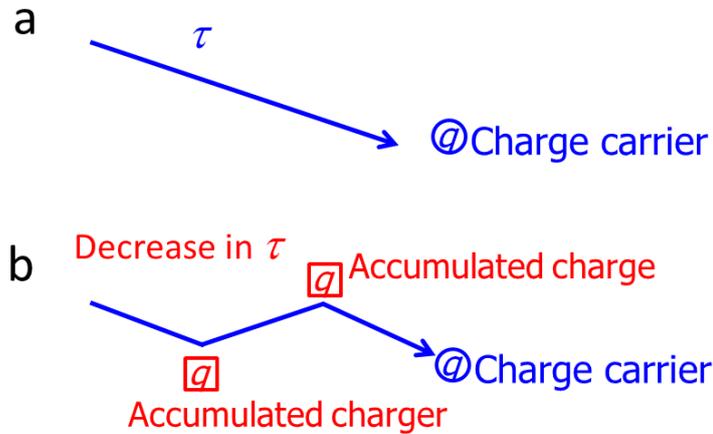


図 5.2-1 (a) 電荷蓄積なしの場合のキャリアモデル。(b) 電荷蓄積ありの場合の電荷キャリア散乱モデル。

このときの散乱衝突時間の関係式は以下の式で表される。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{SC}} + \frac{1}{\tau_{CA}} \quad (5-1)$$

ここで、 τ はキャリア散乱衝突時間、 τ_{SC} は電荷が蓄積されていない時の電荷キャリアの散乱衝突時間、 τ_{CA} は蓄積された電荷による電荷キャリアの散乱衝突時間である。

この関係式を移動度で書き表すと、式(5-2)で表される。

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_{SC}} + \frac{N_{spin}}{c\mu_{CA}} \quad (5-2)$$

ここで、 μ は移動度、 μ_{SC} は電荷が蓄積されていない時の電荷キャリアの移動度、 μ_{CA} は蓄積された電荷による電荷キャリアの移動度、 N_{spin} は蓄積電荷数である。蓄積された電荷による電荷キャリアの散乱は移動度の低下を引き起こす。つまり、全体の移動度は、蓄積された電荷の分 N_{spin} だけ減少する。

また、短絡電流密度とスピン数の関係式は以下の式 5-3 によって表示される⁶⁻⁸。

$$J_{SC}(N_{spin}) = ne\mu E = ne \frac{\mu_{SC}\mu_{CA}}{\mu_{CA} + (\mu_{SC}/c)N_{spin}} E \quad (5-3)$$

式 5-3 を用いて $J_{SC}(N_{spin})/J_{SC}(0)$ を求めると、式 (5-4) になる⁶⁻⁸。

$$\frac{J_{SC}(N_{spin})}{J_{SC}(0)} = \frac{\mu_{CA}}{\mu_{CA} + (\mu_{SC}/c)N_{spin}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\mu_{SC}}{c\mu_{CA}}\right)N_{spin}} \quad (5-4)$$

電荷キャリア移動度は電流密度と直結するので、電荷のスピン数が多ければ多いほど電荷キャリア散乱大きく発生し、電荷の衝突時間が減少し、 J_{sc} の減少に寄与することが考えられる。

太陽電池の $J_{sc}(N_{spin})/J_{sc}(0)$ の N_{spin} に対する依存性を図 5.2-2 に示す。赤丸は $J_{sc}(N_{spin})/J_{sc}(0)$ の N_{spin} 依存性に関する実験データ、青線は式 (5-4) による最小自乗法フィッティング結果である。式 (5-4) によるフィッティング結果は、短絡状態での実験値とほぼ一致することがわかった。

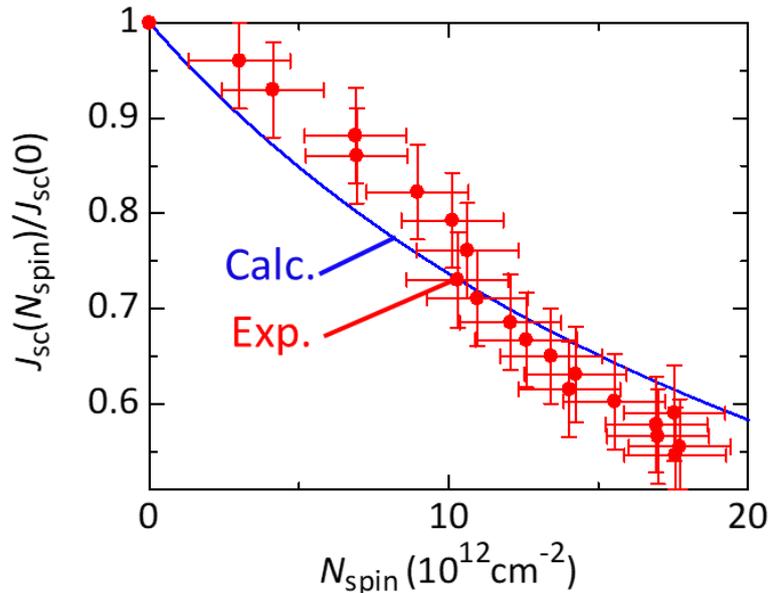


図 5.2-2 太陽電池の $J_{sc}(N_{spin})/J_{sc}(0)$ の N_{spin} 依存性。青実線は式 (5-4) でフィッティングした結果である。赤丸は実験的に得られたデータを示す。

5.3 短絡状態で WO_x HTL を用いた PTzNTz 素子駆動中の電荷蓄積と素子性能の相関

耐久性が高い WO_x HTL を用いた素子を MoO_x HTL を用いた素子と同じ条件で測定した。 WO_x と MoO_x HTL を用いた素子の光照射 20 h 後の ESR 信号をそれぞれ図 5.3-1 a の赤線と青線に示す。耐久性が高い WO_x を用いた素子は MoO_x HTL を用いた素子より ESR 信号が小さく、これは光照射によって蓄積された電荷が少ないことを示している。また、 MoO_x HTL を用いた素子と同じく、 WO_x を用いた素子の ESR 信号を二回積分して計算された N_{spin} の増加と J_{sc} の減少に明瞭な相関が観測された (図 5.3-1 b)。さらに、耐久性が高い WO_x HTL を用いた素子のほうが光照射によって蓄積した電荷数が少なく、 J_{sc} の減少も少ないことがわかった。

耐久性の高い WO_x HTL を用いた素子は光照射によって蓄積した電荷数が少ないため、電荷キャリア散乱による J_{sc} の減少も少ないと考えられる。

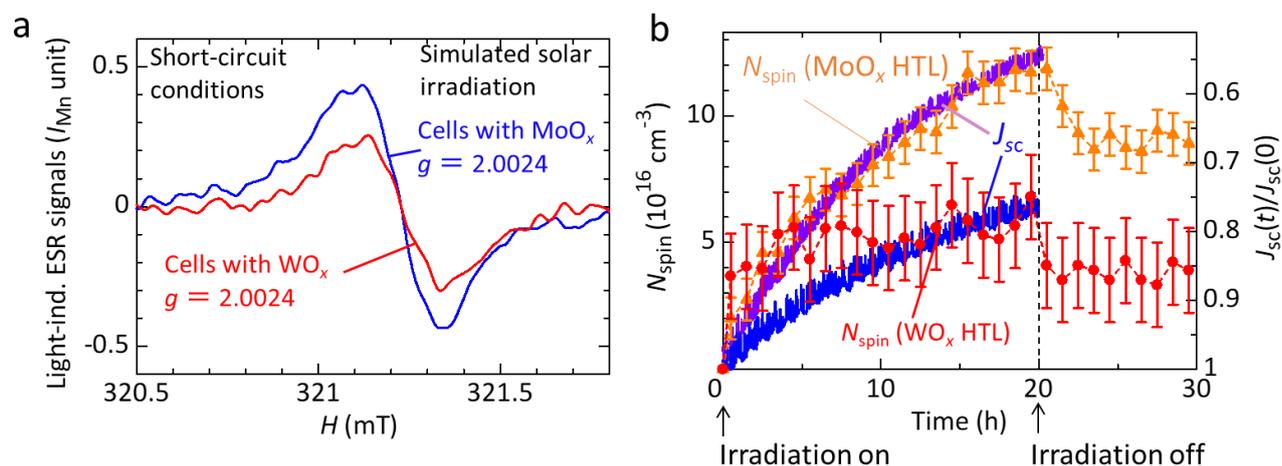


図 5.3-1 WO_x HTL を用いた PTzNTz 素子駆動中における素子性能と N_{spin} の過渡応答(a) 短絡状態、(b) 開放状態。

5.4 WO_x と MoO_x HTL の PTzNTz 積層試料の ESR 信号

耐久性が高い WO_x HTL を用いた素子は光照射によって蓄積した電荷数が少なく、 J_{sc} の減少も少ないことが分かった。

データの信頼性を高めるために、WO_x または MoO_x HTL を積層した PTzNTz:PC₇₁BM または PC₆₁BM を作製し、ESR 分光法を用いて測定した³⁴。図 5.4-1 は光誘起 ESR 信号を示したものである。光照射時間が長くなるにつれてすべての試料で光誘起 ESR 信号の強度が増加しており、スピンを持つ電荷が蓄積していることがわかった。

WO_x および MoO_x HTL を含む PTzNTz:PC₇₁BM 積層試料の 20 時間照射時の ESR パラメータは、 $g = 2.0025 \pm 0.0002$, $\Delta H_{pp} = 0.0025 \pm 0.0002$ であった。一方、WO_x と MoO_x を含む PTzNTz:PC₆₁BM の 20 時間照射時の HTL 試料の ESR パラメータは $g = 2.0023 \pm 0.0002$, $\Delta H_{pp} = 0.24 \pm 0.02$ mT であった。基板面に対する磁場の方向を変えても PTzNTz 積層試料の ESR 信号に変化がない、すなわちこれらの試料に異方性が無いことを確認した。ESR 測定では、蓄積された電荷の位置はアモルファスであることが確認された。

図 5.4-1 a,c と 図 5.4-1 b,d によると、どの HTL を用いても、PC₇₁BM を用いた積層試料の ESR 信号は PC₆₁BM を用いた積層試料より大きい。PC₆₁BM を用いた場合、PC₆₁BM のスピン格子緩和時間は非常に短く、室温では信号が観測されない⁶⁻⁸。したがって、PC₇₁BM と PC₆₁BM を用いた積層試料の ESR 信号の違いは、PC₇₁BM の電子信号によるものである。

また、PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x と PTzNTz:PC₆₁BM/MoO_x ESR 信号の 1 時間照射時の g 値は 20 時間照射時のそれよりも小さい (図 5.4-1b,d)。この原因を明らかにするために、PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x/Ag 試料を作製し、ESR 分光測定を行った。図 5.4-2 は PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x/Ag の ESR 信号である。Ag の蒸着により g 値のシフトがないことがわかった。また、PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x/Ag の ESR パラメータは PTzNTz:PC₇₁BM/WO_x のものと同じであった。これらの結果から、MoO_x には以下のような欠陥があることが推察される。

疑似太陽光照射下では、まず PTzNTz の電子が MoO_x の欠陥に移動し、短時間の光照射で観測される ESR 信号に対する寄与は PTzNTz の正孔が主である。この場合、MoO_x 中の電子と PTzNTz 中の正孔のスピン間の距離が長いため、PTzNTz 正孔信号の線幅が小さいと考えられる。一方、長時間の光照射を行うと、MoO_x の欠陥が埋まり、PCBM に電子が蓄積され始める。

図 5.4-1a,b の ESR 信号の N_{spin} を計算した結果をそれぞれ図 8.4-1e の青線と赤線に示す。また、図 5.4-1c,d の ESR 信号の N_{spin} を計算した結果をそれぞれ図 8.4-1f の青線と赤線に示す。 N_{spin} の計算の結果から、WO_x HTL と積層した PTzNTz:PC₇₁BM と PTzNTz:PC₆₁BM 活性層のスピン数は MoO_x HTL の積層試料より少ないことが分かった。また、PTzNTz:PC₇₁BM 積層試料の N_{spin} が

PTzNTz:PC₆₁BM 積層試料より大きい原因は PC₇₁BM 電子の信号が重畳しているためである。

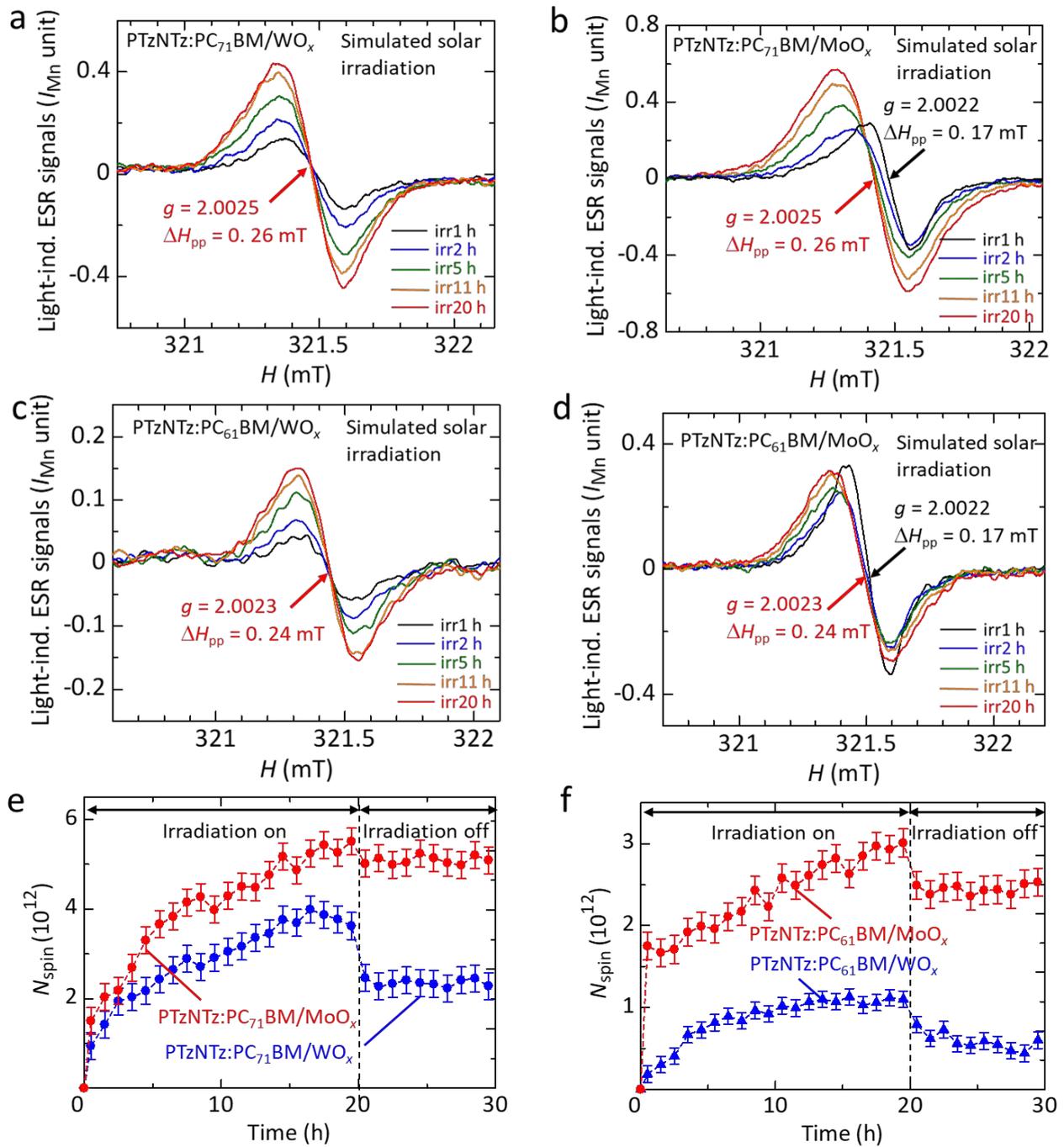


図 5.4-1 (a) PTzNTz:PC₇₁BM/WO_x, (b) PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x, (c) PTzNTz:PC₆₁BM/WO_x と (d) PTzNTz:PC₆₁BM/MoO_x の疑似太陽光照射下での ESR 信号。(e) は (a) (青線) と (b) (赤線) の ESR 信号の N_{spin} 。(f) は (c) (青線) と (d) (赤線) の ESR 信号の N_{spin} 。

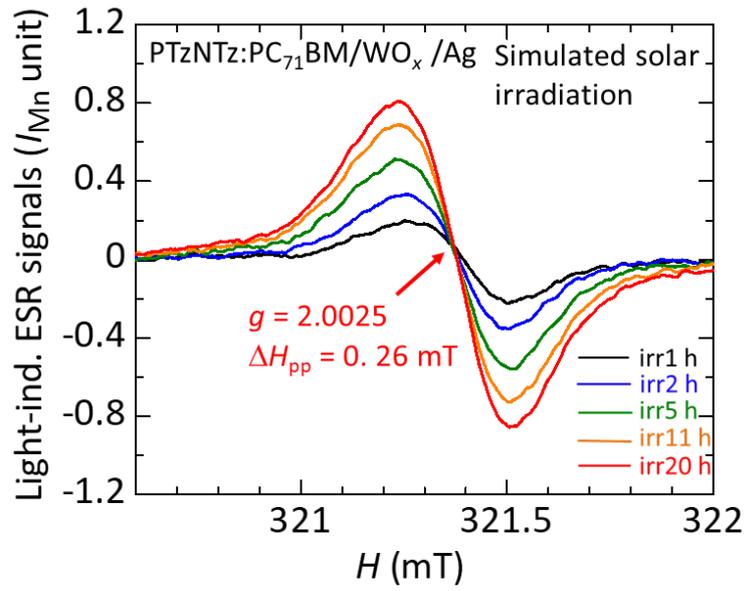


図 8.4-1 PTzNTz:PC₇₁BM/MoO_x/Ag の光誘起 ESR スペクトルの時間変化。

5.5 スピン数による開放電圧減少の考察

P3HT と PTB7 を用いた太陽電池と比較して、PTzNTz を用いた太陽電池の疑似太陽光照射による V_{oc} の減少はわずかである^{6,7}。この違いは V_{oc} の減少のメカニズムの違いに起因する可能性がある。 V_{oc} の減少は以下の式を用いて説明することができる。

高分子太陽電池の等価回路によって開放電圧は式 (5-5) で表示される⁵⁵。

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{e} \ln \left[1 + \frac{J_{sc}}{J_0} \left(1 - \frac{V_{oc}}{J_{sc} A R_p} \right) \right] \approx \frac{nk_B T}{e} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} \right) \quad (5-5)$$

ここで、 n は理想因子、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 e は電気素量、 J_0 は逆飽和電流密度である。式 (5-3) と (5-5) を用いて開放電圧をスピン数の関数の相対変化にすると式 (5-6) に示す。

$$\frac{V_{oc}(N_{spin})}{V_{oc}(0)} = 1 + \frac{1}{\ln \left(\frac{ne\mu_{sc}E}{J_0} \right)} \ln \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\mu_{sc}}{c \cdot \mu_{CA}} \right) N_{spin}} \right] \quad (5-6)$$

ここで、素子を特定する場合、 $\ln \left(\frac{ne\mu_{sc}E}{J_0} \right)$ と $\frac{\mu_{sc}}{c \cdot \mu_{CA}}$ を定数にすることができる。 N_{spin} の関数としての初期値で規格化した V_{oc} ($V_{oc}(N_{spin})/V_{oc}(0)$) を図 5.5-1 に示す。赤い丸は実験で得られた $V_{oc}(N_{spin})/V_{oc}(0)$ のスピン数の依存性であり、青色線は式 (5-6) を用いてフィッティングした結果である。式 (5-6) を用いたフィッティング結果と開放状態で得られた実験値がよい一致を示していることが分かった。以上の結果より、 J_{sc} が減少することで V_{oc} に僅かな減少が生じたことが考えられる。P3HT また PTB7 の素子は電荷がポリマーと PEDOT:PSS の界面に蓄積することで電気二重層が形成され、真空準位シフトが生じることで V_{oc} の減少に寄与することが報告されている^{6,7}。しかし、今回の実験で測定した PTzNTz を用いた高分子太陽電池は電荷がバルク中に蓄積しているため、真空準位シフトが起きていないことで V_{oc} に大きな減少が観測されなかったことが考えられる。

以上の考察から、短絡状態と開放状態どちらでも、P3HT と PTB7 を用いた素子より耐久性が高い PTzNTz を用いた素子は光照射後生成された N_{spin} が少ないことが分かった。

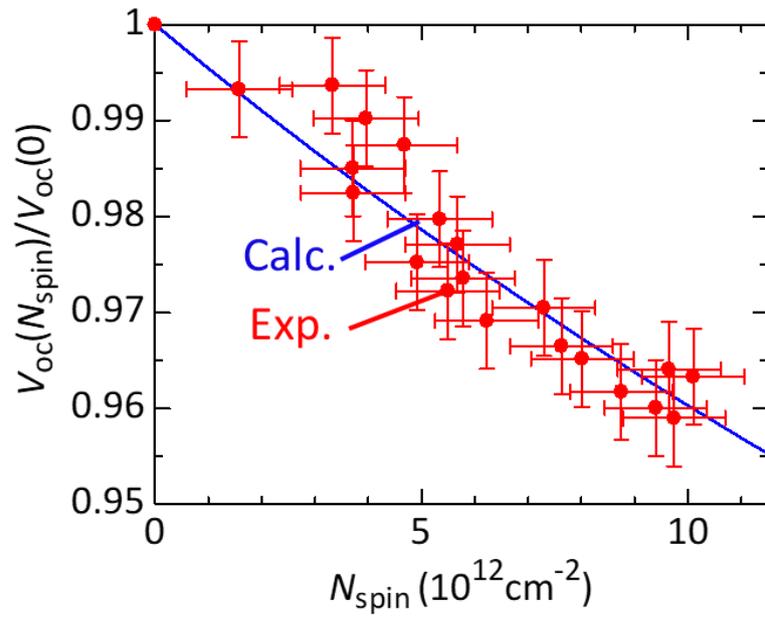


図 5.5-1 $V_{\text{oc}}(N_{\text{spin}})/V_{\text{oc}}(0)$ のスピンの数依存性。青線は式 (5-6) を用いて計算した結果、赤い丸は実験で得られた結果である。

第6章 3元系 PTzNTz 素子における ESR 測定と単膜試料の同定

3元系高分子太陽電池 (ITO/ZnO/PTzBT:ITIC:PC₆₁BM/MoO_x/Ag) の光誘起 ESR 信号や信号から得られた N_{spin} と素子性能の相関を評価した。また、信号の起源も同定した。

6.1 光照射 20 時間における 3 元系 PTzBT 素子の ESR 信号

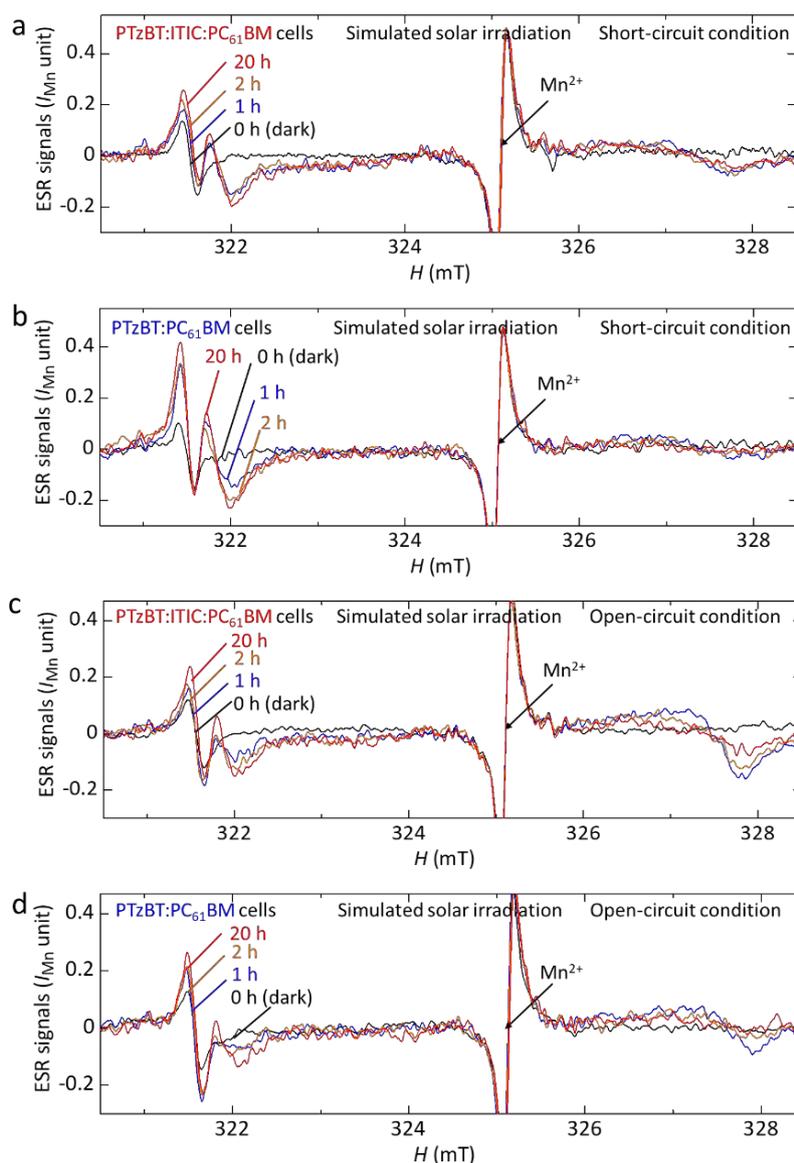


図 6.1-1 ITIC 添加あり PTzBT 素子 (a,c) と添加なしの PTzBT 素子 (b,d) の室温での短絡状態および開放状態での太陽光照射下におけるオペランド ESR スペクトルの時間変化。外部磁場 H の方向は基板面と平行である。

図 6.1-1 a,b は ITIC 添加あり (3 元系) となし (2 元系) の PTzBT 太陽電池の短絡状態でのオペランド ESR スペクトル, 図 6.1-1 c, d は開放状態でのスペクトルをそれぞれ示している。暗状態下では, すべての太陽電池が1つの ESR 信号を示し, ESR パラメータは $g = 2.0024 \pm 0.0002$, $\Delta H_{pp} = 0.16 \pm 0.02$ mT であった。図 6.1-1 の縦軸は Mn^{2+} マーカーの ESR 強度 (I_{Mn}) で正規化した。

太陽電池の照射時間が長くなると, 複数の ESR 信号が観測され, ITIC の有無にかかわらず, すべての素子の ESR 強度が 321.5 mT 付近の低磁場でそれぞれ増加した。興味深いことに, 327.5 mT 付近の強磁場では, 太陽光を 1 時間照射すると ESR 強度が増加し, その後, 時間とともに徐々に減少したことから, 太陽光照射によりこの共鳴磁場を持つスピン種の N_{spin} がまず増加し, その後減少したことがわかった (図 6.1-1c,d)。

これらの電荷蓄積状態の起源を調べることは, 性能向上や内部劣化のメカニズムを明らかにするために不可欠である。これらの ESR スペクトルの起源を明らかにするために, PTzBT:ITIC:PC₆₁BM, PTzBT:PC₆₁BM, ZnO, ITIC, MoO_x, と ZnO 層上の PC₆₁BM および PC₇₁BM 薄膜 (ZnO/PC₆₁BM および ZnO/PC₇₁BM) を作製して調べたところ, 以下のことがわかった。

6.2 PTzBT のカチオン信号の同定 (信号 1)

図 6.2-1a は、PTzBT:ITIC:PC₆₁BM および PTzBT:PC₆₁BM 薄膜の太陽光照射下での ESR スペクトルを示している。暗条件下では、これらの薄膜にはシグナルが観測されていない。太陽光照射下では、上記 2 つの薄膜は同じ ESR シグナルを示し、ESR パラメータは $g_1 = 2.0023 \pm 0.0002$ と $\Delta H_{pp1} = 0.16 \pm 0.02$ mT であった。PTzBT:ITIC:PC₆₁BM と PTzBT:PC₆₁BM では、同じ ESR スペクトルが得られ、ITIC の ESR シグナルは観測されなかった。さらに、ITIC 薄膜では、暗所および光照射条件下でほとんど信号が観測されなかった (図 6.2-1b)。光照射下では、光吸収により生成した励起子が PTzBT と PC₆₁BM の界面で分離し、PTzBT のカチオンと PC₆₁BM のアニオンが形成されると考えられる。このうち、PC₆₁BM のアニオンのスペクトルは、スピン格子緩和時間が短いため室温では観測できないため⁶⁻⁸、得られた ESR スペクトルは PTzBT のカチオン (または正孔) 信号である。

また、PTzBT:ITIC:PC₆₁BM 膜の PTzBT のカチオンの信号は PTzBT:PC₆₁BM 膜のそれよりも大きく、ITIC が電荷分離を促進し PTzBT のカチオン (または正孔) 形成を促進できることが示唆された。

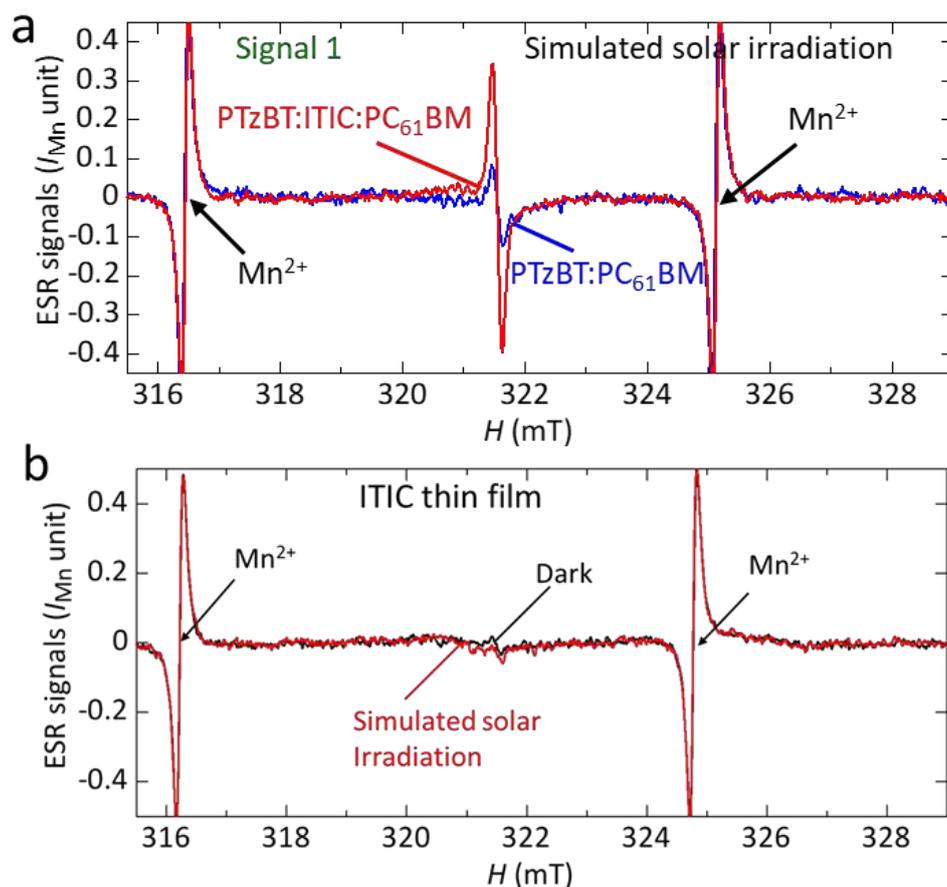


図 6.2-1 (a) PTzBT:ITIC:PC₆₁BM (赤線) と PTzBT:PC₆₁BM (青線) の薄膜 (信号 1 と定義) の 20 時間太陽照射後の ESR スペクトル。(b) ITIC 薄膜との暗状態と光照射状態での ESR 信号。

また、信号1のESRパラメータは、暗条件下での素子信号と一致する（図6.1-1 黒線）。これは、 MoO_x の価電子帯上端が約 -5.6 eV と報告されており⁴⁷、PTzBTのHOMOレベル（ -5.12 eV ）より深い¹⁴、素子内で生成したPTzBTのカチオン（またはホール）は、暗状態下での MoO_x からのホール移動に起因すると考えられる。

6.3 PTzBT Br 末端の TOF-SIMS の結果

PTzBT の TOF-SIMS の測定は、PTzNTz と同様に国立研究開発法人物質・材料研究機構，技術開発・共用部門，材料分析ステーションの 安福 秀幸 様の協力をいただいた。合成された PTzBT 高分子は Br 末端処理を行っているが，Br 末端が残留している可能性がある。この残留 Br 末端の有無を TOF-SIMS を用いて測定した。

試料は，Si ウエハに貼ったカーボンテープ上に固定し，ハンドプレス機で押さえた後に試料ホルダーにセットした。測定条件は PTzNTz と同様である。

図6.3-1にPTzBT試料の写真を示す。上段はIntro 室で撮影した画像，下段は測定室内カメラで取得した画像であり，下段の像中の赤いクロスバーは測定位置である。

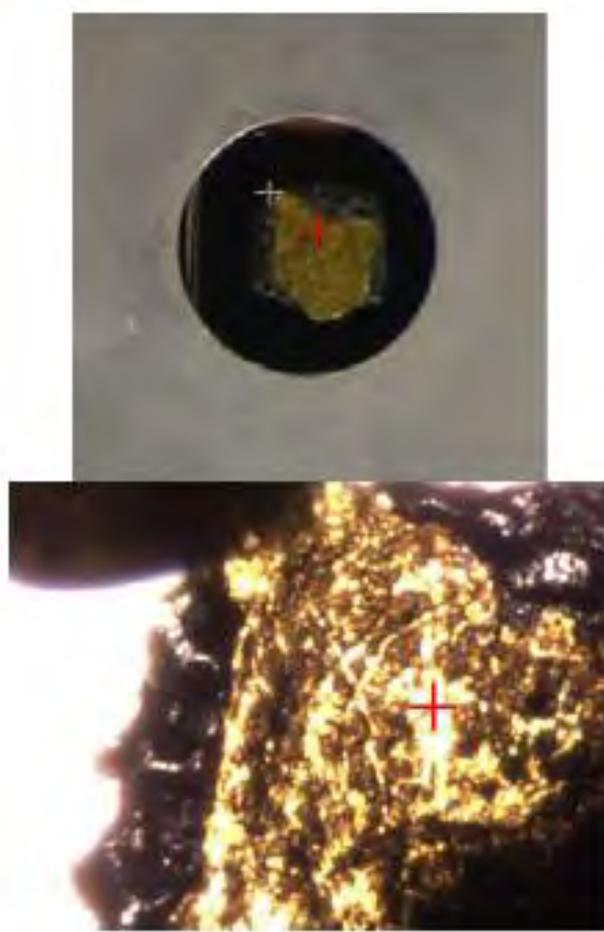


図 6.3-1 PTzBT をホルダー設置後の試料の写真。

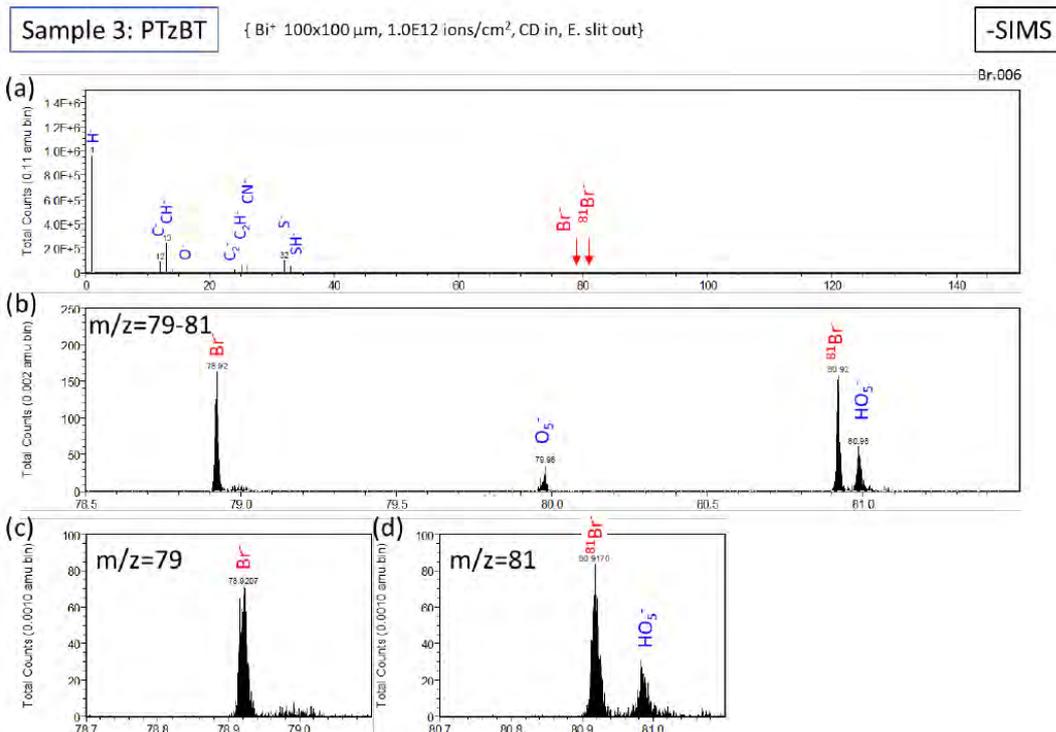


図 6.3-2 PTzBT の TOF-SIMS スペクトル (-SIMS)。 (a) m/z = 0–120, (b) m/z = 78–81, (c) m/z = 79, (d) m/z=81 の SIMS スペクトル。

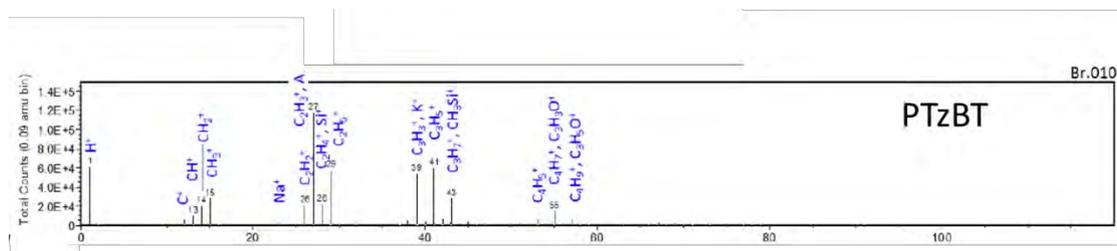


図 6.3-3 TOF-SIMS スペクトル (+SIMS)

図 6.3-2 と図 6.3-3 はそれぞれ TOF-SIMS の (-SIMS) と (+SIMS) のスペクトルを示している。図 6.3-2 の(a)は質量範囲 0-120 m/z の広域スペクトル, (b)は質量範囲 78-81 m/z の抽出スペクトル, (c)は Br⁻ と ⁸¹Br⁻ ピーク近傍の拡大スペクトルである。

この結果, TOF-SIMS の測定によって, Br⁻ 及びその同位体の ⁸¹Br⁻ のピークが検出された。従って, 6.4 節で述べる DFT 計算で PTzBT の水素末端と臭素末端 2 通りを計算した。

6.4 蓄積箇所の PTzBT カチオンの分子配向と DFT 計算

ポリマーの配向はデバイスの性能と安定性に重要な役割を果たすため、PTzBT:ITIC:PC₆₁BM と PTzBT:PC₆₁BM 薄膜における配向性を、基板面と磁場の方向の角度 θ を変化させたときの PTzBT (信号 1) の ESR 信号の異方性 (図 6.4-1a) を測定した。PTzBT:ITIC:PC₆₁BM 薄膜では、 $\theta=0^\circ$ で $g=2.00233\pm 0.000005$, $\theta=90^\circ$ で $g=2.00258\pm 0.000005$ となり、PTzBT:PC₆₁BM 薄膜より大きい異方性が観測された。この結果は、ITIC の添加により、正孔が蓄積した PTzBT の分子配向が促進されることを直接的に示している。

正孔が蓄積した PTzBT の分子配向の異方性 (信号 1) をより正確に得るために、Gaussian 16W を用いた密度汎関数理論 (DFT) 計算を行った。 g 値のシフトは、高分子鎖末端に電荷が蓄積しているかどうかを判断するために用いることができる。PTB7, PTB7-Th などの導電性高分子では、鎖端処理をしてもポリマー鎖端に残留する臭素が存在することが報告されている^{7,8}。また、前節で記述したように TOF-SIMS 測定でポリマー鎖端に残留する臭素が存在することが明らかになった。

そこで、残存臭素末端を持つ PTzBT (一量体, 二量体, 三量体をそれぞれ TzBT-Br, 2TzBT-Br, 3TzBT-Br と定義) と残存臭素末端のない PTzBT (一量体, 二量体, 三量体をそれぞれ TzBT-H, 2TzBT-H, 3TzBT-H と定義) のモデル分子を 6-31G(d,p)基底関数と UB3LYP 汎関数を用いて計算した。PTzBT モデル三量体の最適化化学構造とカチオン状態でのスピン密度分布を図 6.4-2 に示す (座標軸は x, y, z 軸を分子の長軸, 短軸, 分子平面垂直軸と定義)。

図 6.4-2 e-h に示すように、最適化された化学構造の側面図と DFT 計算で得られたスピン密度分布は、それぞれカチオン状態において良好な平面性を示している。表 6.4-1 は、すべてのモデル分子の DFT 結果をまとめたものである。2 次的に平均化した g 因子 ($g_{\mu\nu}$, $\mu, \nu = x, y, z$) は、 g テンソルの 2 つの主値 g_μ と g_ν について二乗平均で次のように計算できる。

$$g_{\mu\nu} = \sqrt{\frac{g_\mu^2 + g_\nu^2}{2}}, (\mu, \nu = x, y, z). \quad (6-1)$$

一量体モデル分子 TzBT-Br の g 因子は非常に大きく、観測された g 因子を説明できないため、他の g 因子に注目した。DFT 計算 (表 6.4-1) によると、すべてのモデル分子の g_y は、他の計算された g 因子より大きい。したがって、 $\theta=90^\circ$ で観測された大きな g 因子 ($g=2.00258$) は、この g_y で説明できる。このように、電荷を蓄積した分子の配向は edge-on, つまり、分子面が基板面に対して垂直配向であることがわかり、これまでの 2 次元 X 線回折 (2D-GIXD) の研究の結果と矛盾していることが判明した¹⁴。これは、蓄積された電荷が主の face-on の PTzBT にあるのではなく、edge-on の PTzBT に存在すると考えられる (図 6.4-1b)。その結果、PTzBT はわずかに乱れた face-on 分子配向を持ち、光照射によって edge-on の PTzBT 部分の鎖状末端付近に正孔が蓄積していると考えられる。

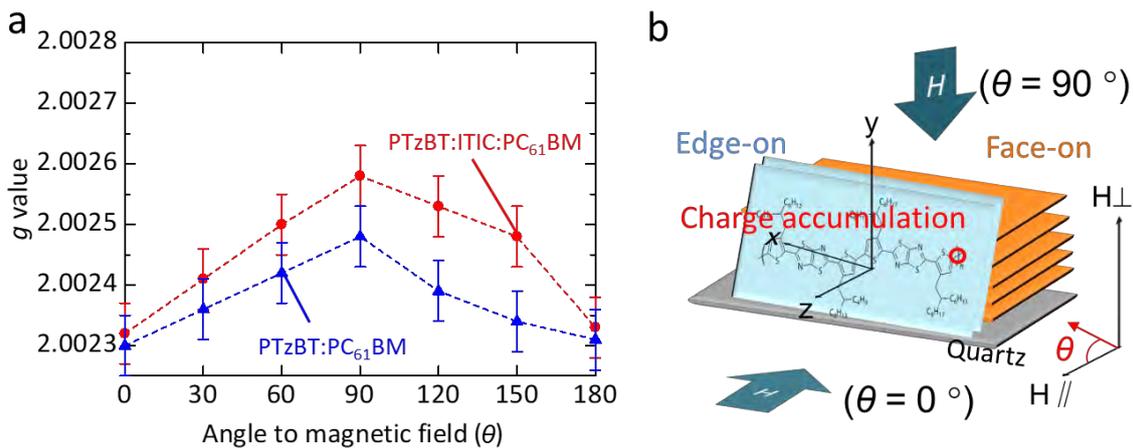


図 6.4-1 (a) 基板と H 方向の角度 θ を変えて測定した PTzBT:ITIC:PC₆₁BM と PTzBT:PC₆₁BM 薄膜の ESR 信号の異方性。(b) 電荷蓄積箇所のモデル。電荷が PTzBT の edge-on 部分の末端付近に蓄積していると考えられる。

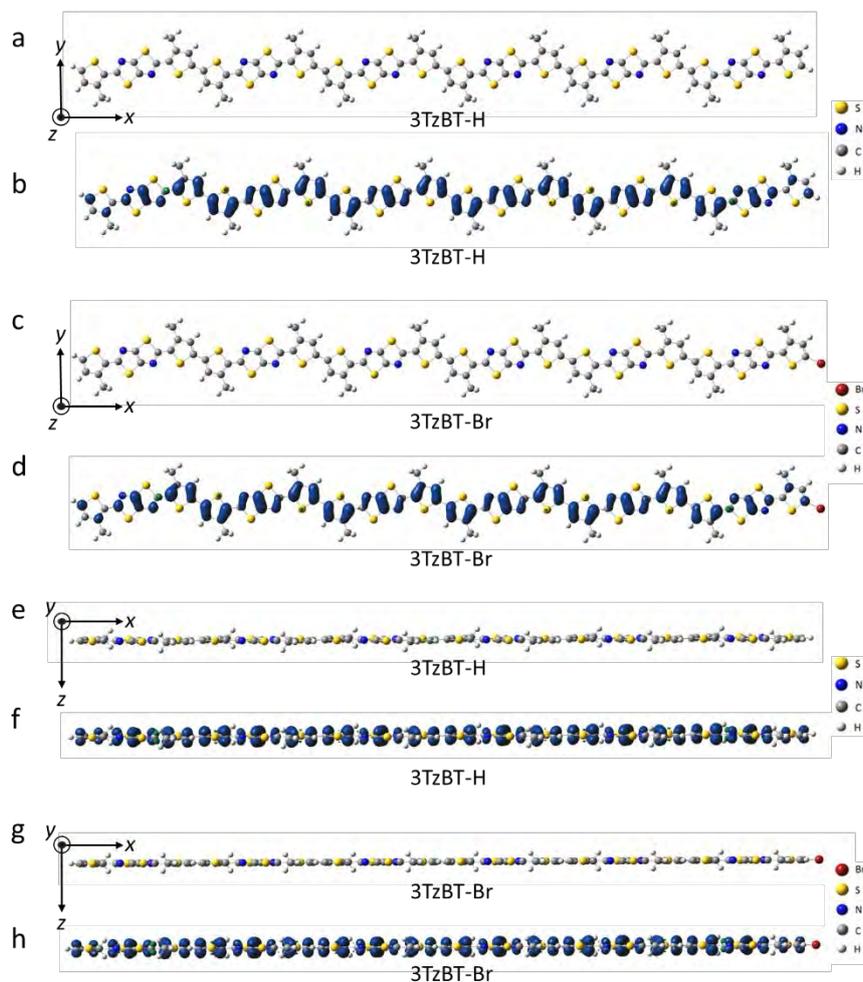


図 6.4-2 PTzBT 三量体モデル分子カチオン状態の DFT 計算。(e-f)は(a-d)に対応した側面図。(a,c,e,g) 最適化構造: (3TzBT-H (a,e), 3TzBT-Br (c,g)) ならびに(b,d,f,h)スピン密度分布 (3TzBT-H(b,f), 3TzBT- Br(d,h))。

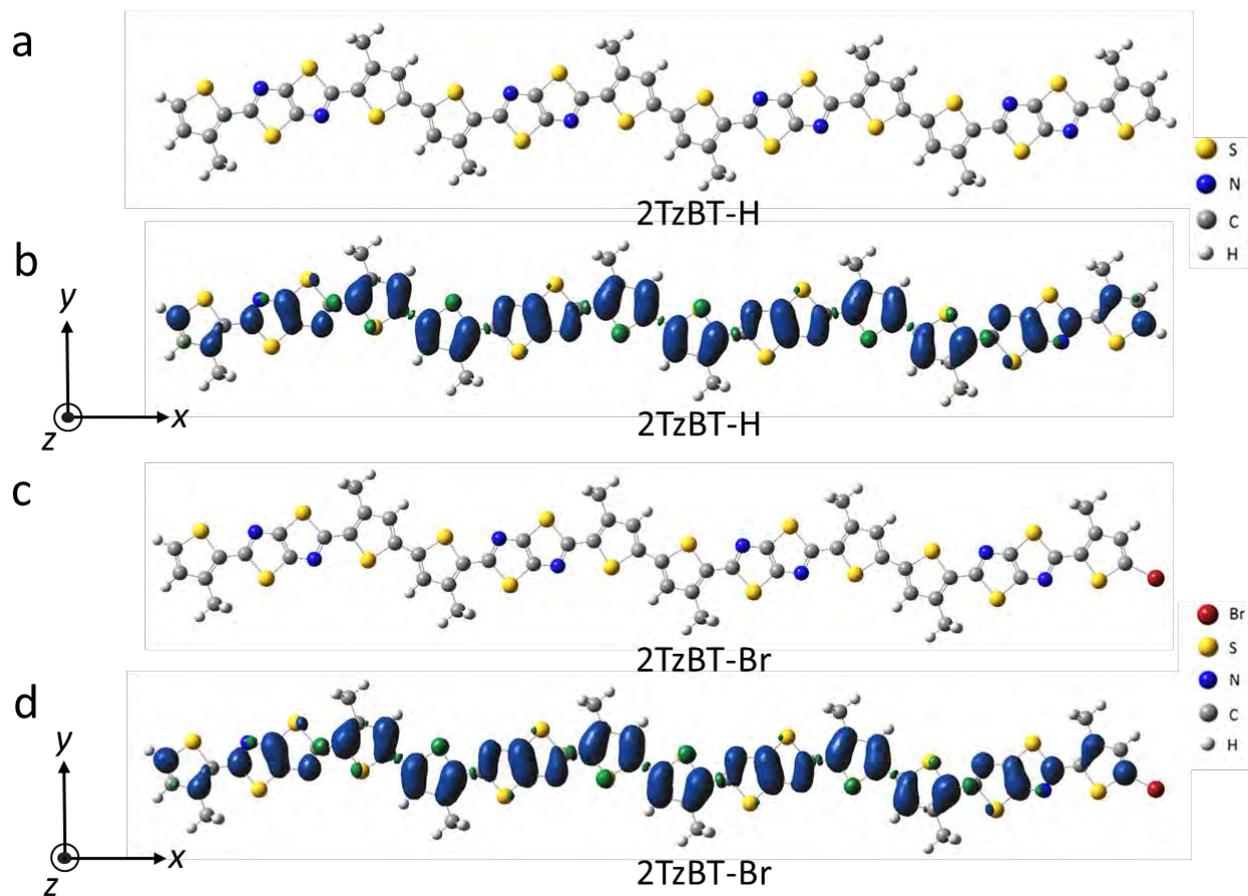


図 6.4-3 モデル分子 2TzBT-H (a) と 2TzBT-Br (c) の最適化構造。(b,d) (b) 2TzBT-H と (d) 2TzBT-Br のカチオン状態の DFT 計算から得られたスピン密度分布。

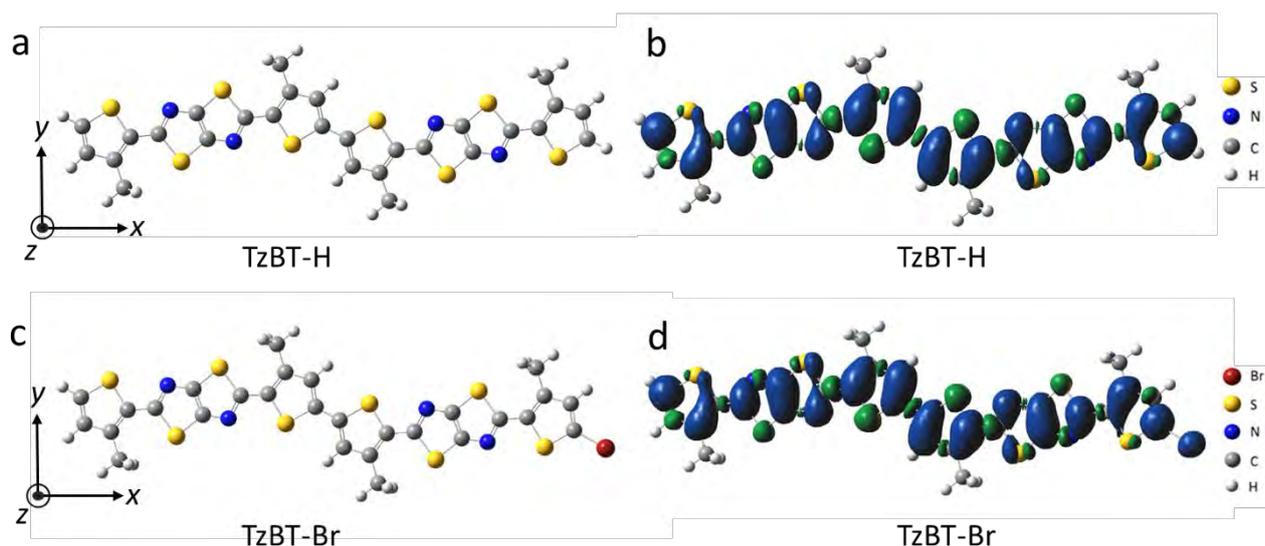


図 6.4-4 モデル分子 TzBT-H (a) と TzBT-Br (c) の最適化構造。(b,d) (b) TzBT-H と (d) TzBT-Br のカチオン状態の DFT 計算から得られたスピン密度分布。

表 6.4-1 臭素末端を持つ PTzBT のモデル分子 (TzBT-Br, 2TzBT-Br, 3TzBT-Br) と水素末端を持つ PTzBT (TzBT-H, 2TzBT-H, 3TzBT-H) の g テンソルの主値とその平均値 $g_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = x, y, z$)。

Model molecules	Chain length	g_x	g_y	g_z	g_{xy}	g_{xz}	g_{yz}
TzBT-H	Monomer	2.00118	2.00277	2.00211	2.00198	2.00165	2.00244
2TzBT-H	Dimer	2.00127	2.00258	2.00210	2.00193	2.00169	2.00234
3TzBT-H	Trimer	2.00142	2.00260	2.00210	2.00201	2.00176	2.00235
TzBT-Br	Monomer	2.00295	2.00491	2.00186	2.00393	2.00241	2.00339
2TzBT-Br	Dimer	2.00195	2.00315	2.00202	2.00255	2.00199	2.00259
3TzBT-Br	Trimer	2.00182	2.00292	2.00205	2.00237	2.00194	2.00248

6.5 ITIC のカチオン，アニオンの DFT 計算

PTzBT 信号同定の信頼性を高めるために，ITIC の g 因子を DFT 計算により求めた。ITIC アニオン状態では，6-31+G(d,p) 基底関数と UB3LYP 汎関数を用いた（最適化構造 (図 6.5-1a, 図 6.5-2 a (側面))。ITIC カチオン状態では，6-31G(d,p) 基底関数と UB3LYP 汎関数を用いた (最適化構造 (図 6.5-1 c, 図 6.5-2 c (側面))^{7,8}。ITIC のカチオン状態とアニオン状態のスピンドensity分布をそれぞれ図 6.5-1 b と d に示し，それらの状態の側面のスピンドensity分布をそれぞれ図 6.5-2 b と d に示す。(座標軸は x , y , z 軸を分子の長軸，短軸，分子平面垂直軸と定義)。平均値 g_{ave} は g テンソルの主値 g_x , g_y , g_z から (式 4-1) を用いて算出した。

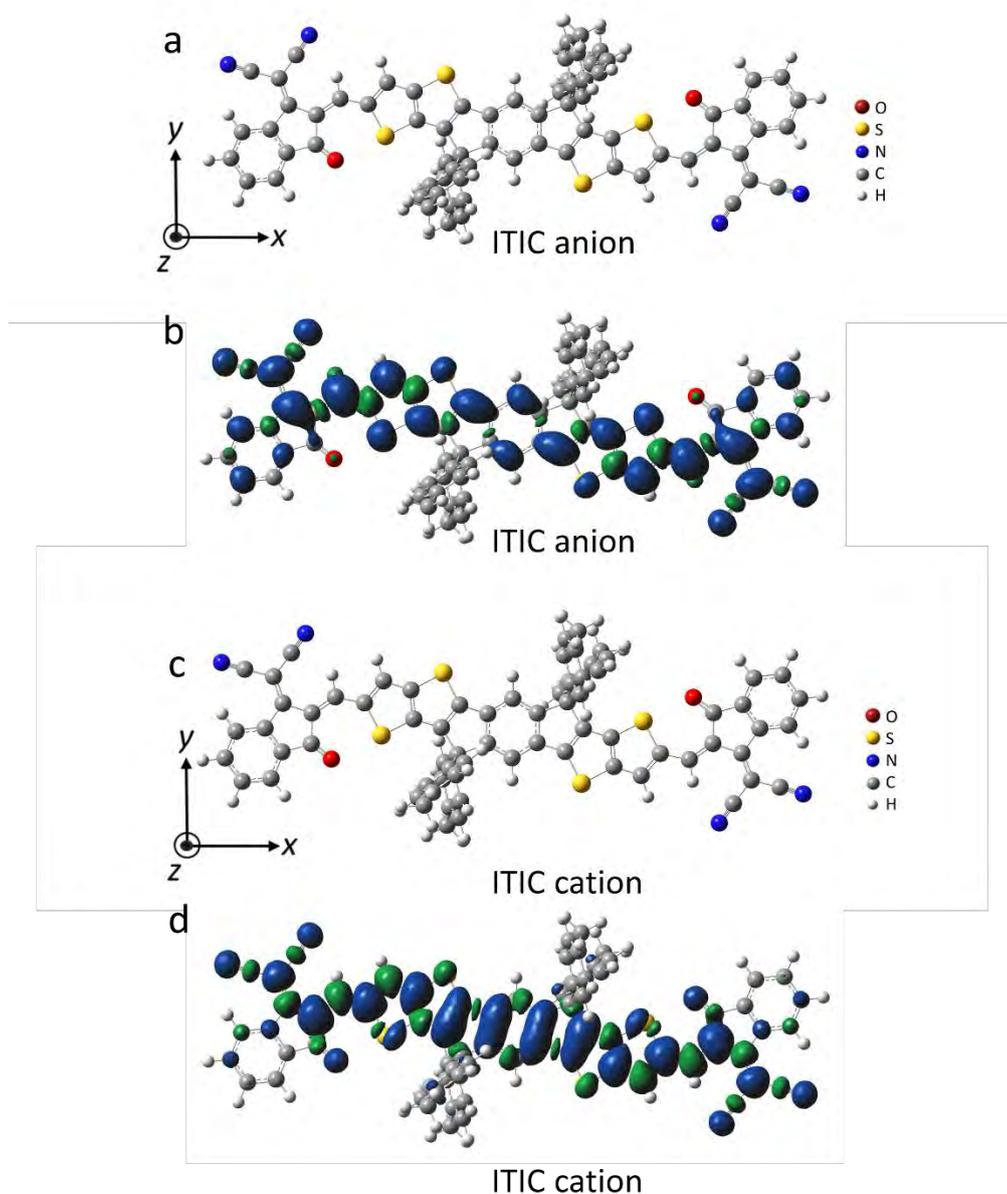


図 6.5-1 (a) ITIC アニオン状態のモデル分子の最適化構造。(b) ITIC アニオン状態のスピンドensity分布。(c) ITIC カチオン状態のモデル分子の最適化構造。(d) ITIC カチオン状態のスピンドensity分布。

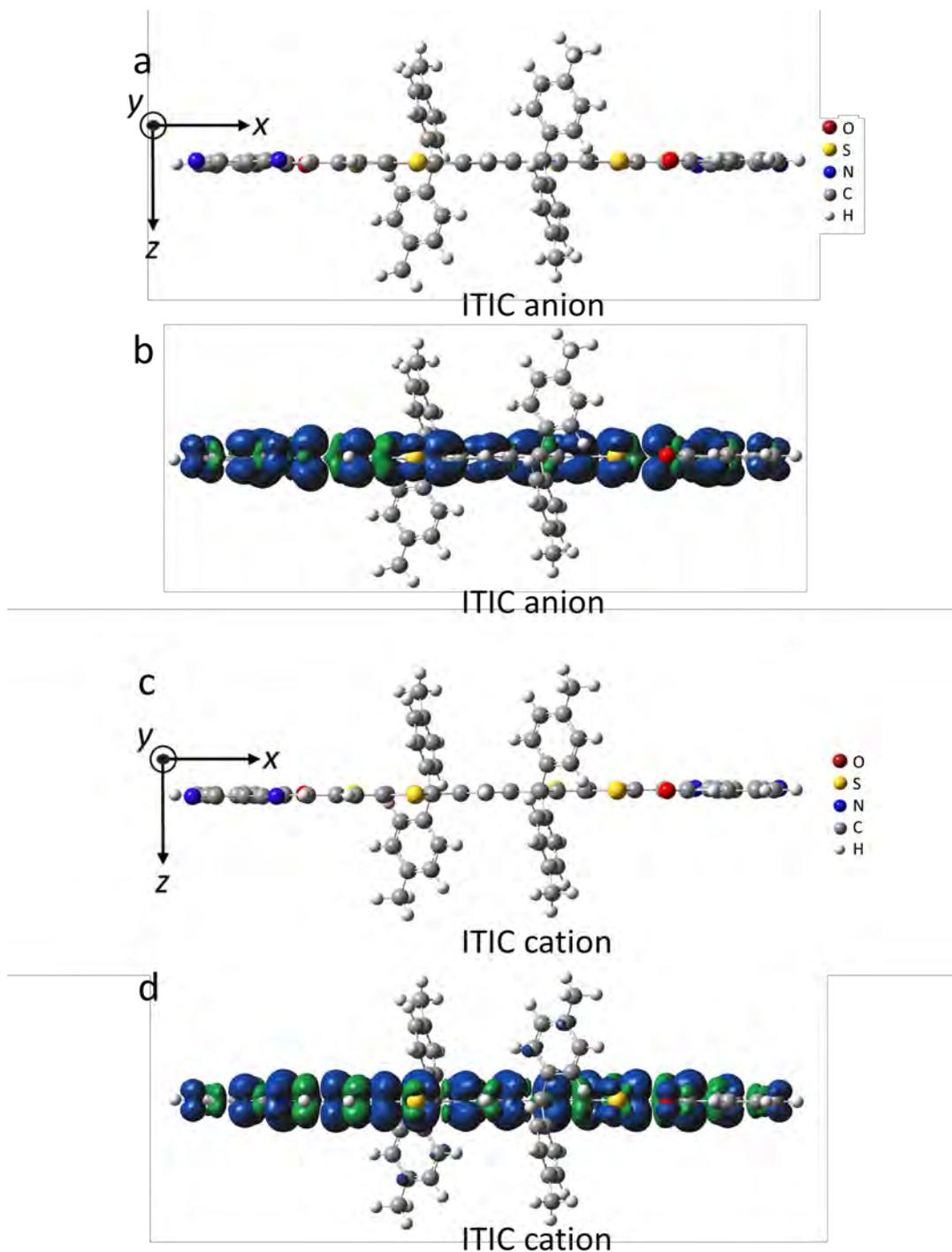


図 6.5-2 (a) ITIC アニオン状態のモデル分子の最適化構造 (側面)。(b) ITIC アニオン状態のスピンドensity分布 (側面)。(c) ITIC カチオン状態のモデル分子の最適化構造 (側面)。(d) ITIC カチオン状態のスピンドensity分布 (側面)。

得られた g テンソルの主値 g_x, g_y, g_z と算出した g_{ave} 値は表 6.5-1 に示す。

表 6.5-1 ITIC のモデル分子のアニオンとカチオン状態を構造最適化して計算した結果。

ITIC Model molecules	g_x	g_y	g_z	g_{ave}
Anion	2.00542	2.00358	2.00203	2.00368
Cation	2.00255	2.00380	2.00227	2.00288

ITIC の DFT 計算の結果により, ITIC のアニオンの g 因子 $g_{ave} = 2.00368$ であり, カチオンは $g_{ave} = 2.00288$ である。このような g 因子は PTzBT:ITIC:PC₆₁BM と PTzBT:PC₆₁BM の単膜試料の ESR 測定で観測されなかった。この ITIC のアニオンとカチオンの DFT 計算結果は PTzBT カチオン (信号 1) の同定結果を支持すると考えられる。

6.6 PC₆₁BM のアニオン信号 (信号 2) と ZnO 中の酸素空孔の正孔信号 (信号 3) の同定

PTzBT に関連するその他の ESR シグナルの起源を特定するために、ZnO/PC₆₁BM、ZnO/PC₇₁BM、ZnO 薄膜についても太陽光照射下で測定を行った。ZnO/PC₆₁BM 薄膜の信号が観測されない暗状態下、太陽光照射 1 時間、20 時間後の ESR スペクトルを図 6.6-1a に示す。

複数の ESR 信号が観測され、321.5 mT 付近の低磁場における ESR 強度が照射時間と共に増加することが確認された。一方、327.5 mT 付近の強磁場における ESR 強度は 1 時間で増加し、20 時間で減少した。このような信号変化は、図 6.1-1 に示した素子信号と同様である (327.5 mT 付近)。321.5 mT 付近の低磁場における ZnO/PC₆₁BM 膜の ESR 信号の成分を調べるために、2.2 節「ESR 信号の線形解析」に説明した方法で同定を行った^{7,8}。図 6.6-1b は、20 時間の太陽照射後に得られた ZnO/PC₆₁BM 膜の 321.5 mT 付近の低磁場における ESR 信号のフィッティング解析結果である。結果として以下の 2 成分からなることがわかった。ESR 信号のうち、ローレンツ型、 g 因子が $g_2 = 2.0004 \pm 0.0008$ 、線幅が $\Delta H_{pp2} = 0.34 \pm 0.02$ mT のローレンツ型の成分を信号 2 とする。ESR 信号のうち、線型がローレンツ型で g 因子が 2.0027 ± 0.0002 、線幅が 0.21 ± 0.02 mT である成分を信号 3 と定義する。

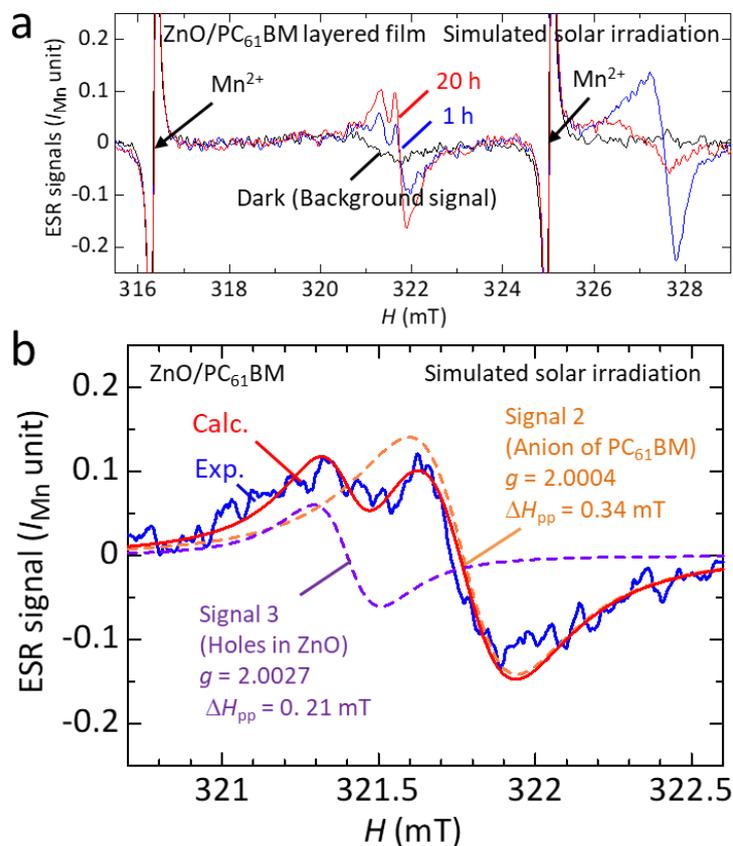


図 6.6-1 (a) ZnO/PC₆₁BM 積層膜の ESR スペクトルの時間変化。(b) 321.5 mT 付近の低磁場におけ

る ZnO/PC₆₁BM 信号のフィッティング解析 (信号 2, 信号 3)。

信号 2 の g 値 (g_2) は, 以前に報告された PC₆₁BM のアニオンに対して DFT 法で計算された g 値と同様であった⁵³。このことから, 信号 2 は PC₆₁BM のアニオン由来の信号であると考えられる。

信号 2 をより正確に同定するために, ZnO/PC₇₁BM 膜を ZnO/PC₆₁BM 膜で用いたものと同じ条件で測定した。図 6.6-2 は ZnO/PC₇₁BM 膜の ESR 信号である。ZnO と PC₇₁BM を積層すると Signal 2 が観測されないため, 信号 2 は PC₆₁BM のアニオン由来の信号であることが分かった (図 6.6-2)。したがって, PC₆₁BM と ZnO を積層した場合, 疑似太陽光照射下で信号 2 (PC₆₁BM のアニオンによる信号) を観測することができると結論づけた。

活性層中の PC₆₁BM アニオンは, 前述のようにスピン-格子緩和時間が短いため, 室温では観測できない^{7,8}。室温での PC₆₁BM アニオンの ESR 観測は, PC₆₁BM と ZnO が直接相互作用し, PC₆₁BM と ZnO 間で波動関数が混合していることが原因の可能性として挙げられる。この相互作用により, PC₆₁BM 上の電子の波動関数の対称性が乱れ, 長いスピン緩和時間が得られることで, PC₆₁BM アニオンの ESR 観測が可能になると考えられる。このように, PC₆₁BM 上の電子蓄積は ZnO/PC₆₁BM 界面で起こると考えられる。先行研究では, 信号 3 は ZnO 中の酸素空孔のホール信号 (V_{O^+} 信号) として報告されている⁵⁶。我々は, ZnO/PC₆₁BM および ZnO/PC₇₁BM 膜の ESR 測定において信号 3 ($g = 2.0027 \pm 0.0002$) を観察した (図 6.6-2)。したがって, 信号 2 と信号 3 はそれぞれ PC₆₁BM のアニオン信号と ZnO のホール信号 (V_{O^+} 信号) であると同定される。

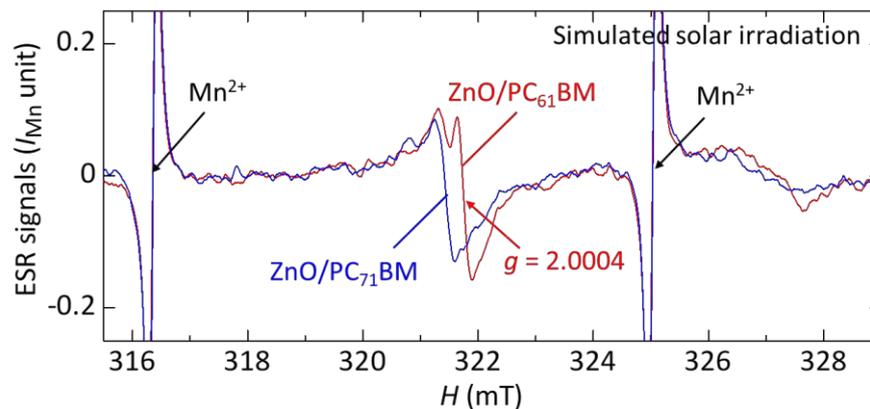


図 6.6-2 ZnO/PC₆₁BM (赤線) と ZnO/PC₇₁BM (青線) の 20 時間光照射後の ESR 信号。ZnO/PC₇₁BM 積層膜の信号には信号 2 が観測されないため, 信号 2 ($g = 2.0004$) は PC₆₁BM のアニオン信号であることが考えられる。

6.7 ZnO 格子間 Zn の正孔信号の同定 (信号 4)

327.5 mT 付近の強磁場中 (図 6.1-1) の素子の ESR 信号を特定するため, ZnO 薄膜を ESR 分光法で調べた (図 6.7-1)。得られた ESR 信号の ESR パラメータを $g_4 = 1.9697 \pm 0.005$, $\Delta H_{pp4} = 0.54 \pm 0.02$ mT であり, この信号を信号 4 と定義する。この ESR パラメータと ESR 強度変化は, 327.5 mT 付近の強磁場に共鳴磁場を持つ素子の ESR パラメータと一致している (図 6.1-1)。これまでの研究で, $g \approx 1.96$ の信号は, ZnO 中の一価の格子間 Zn の正孔による信号 (Zn_i^+ 信号) と同定されている⁵⁶。この g 因子は信号 4 のものと一致する。したがって, 信号 4 の起源は ZnO 中の Zn_i^+ の信号と推定される。光照射の直後, 短波長成分の照射により Zn_i^+ が形成され, 大量の正孔がトラップされ (Frenkel 反応)⁵⁷, ZnO 薄膜の信号 4 (Zn_i^+ 信号) は大きく増加した。その後, 太陽光照射中に, ZnO 薄膜の信号 4 (Zn_i^+ 信号) は, 太陽光照射時間の増加とともに減少しており, 太陽光照射により蓄積した電荷が脱離されたことがわかる。この電荷の脱離は, 短波長の太陽光照射により発生した電子と Zn_i^+ の再結合によるものと考えられる。図 6.1-1 の素子の信号も信号 4 と同じ挙動を示すことから, 同じメカニズムが起きていると推測できる。したがって, 信号 4 を与えるスピン数 (図 6.1-1) は 327.5 mT でまず増加し, 次に減少する。

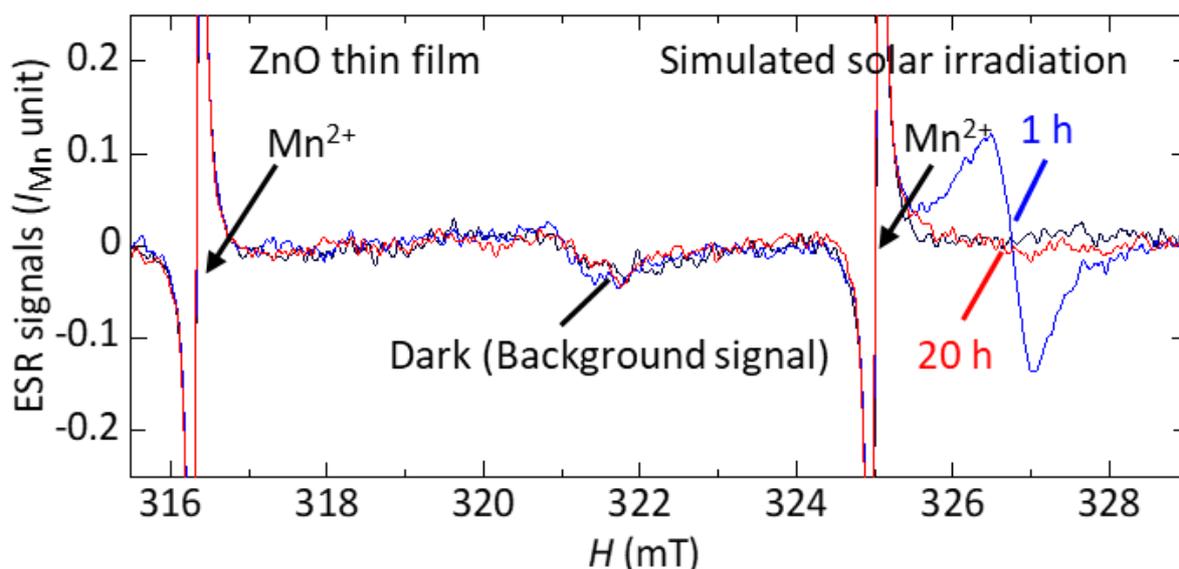


図 6.7-1 ZnO の 20 時間光照射後の ESR 信号。

6.8 PTzBT 太陽電池の ESR 信号のフィッティング解析

321.5mT 付近の低磁場で 20 時間太陽熱照射した後に得られた素子のオペランド ESR 信号の成分を特定するために、最小二乗フィッティング解析を行った^{7,8} (図 6.8-1)。信号 1, 2, 3 の ESR パラメータに基づいて様々な関数を試した結果、図 6.8-1 に示すように、ガウス関数 1 つとローレンツ関数 2 つの和が各オペランドの ESR スペクトルに対して最良のフィッティング結果を示した。また、ITIC の有無にかかわらず、短絡状態 (図 6.8-1a,b)、開放状態 (図 6.8-1c,d) でも、それぞれ同様の成分信号が得られている。表 6.8-1 にフィッティング解析結果をまとめた。この結果から、短絡時と開放時でそれぞれ同じ成分で同定できることが分かった。

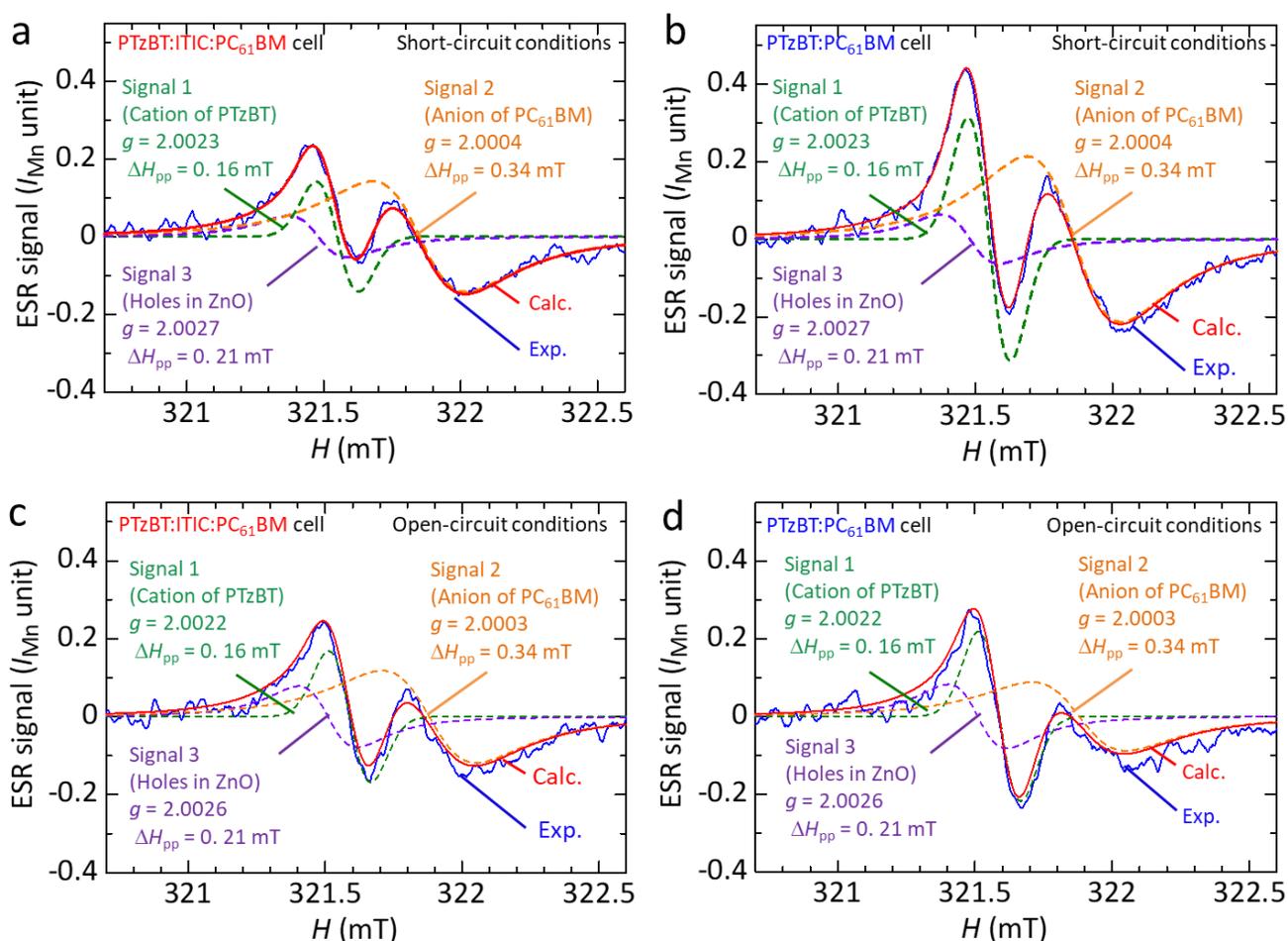


図 6.8-1 321.5 mT 付近の低磁場において、ITIC を添加あり PTzBT 素子 (a,c) と添加なしの素子 (b,d) の ESR 信号のフィッティング解析 (a,b は短絡, c,d は開放状態)。赤線は緑色の点線 (信号 1 : PTzBT のカチオン), オレンジ色の点線 (信号 2 : PC₆₁BM のアニオン), 紫色の点線 (信号 3 : ZnO の正孔信号 (V_o^+) の和を表している。

表 6.8-1 短絡状態と開放状態の PTzBT の 3 元系と 2 元系太陽電池のオペランド ESR 信号のフィッティング解析結果。

PTzBT solar cells	ESR signals	Lineshape types	Short-circuit condition		Open-circuit condition	
			<i>g</i> factor	ΔH_{pp} (mT)	<i>g</i> factor	ΔH_{pp} (mT)
With ITIC	Signal 1	Gaussian	2.0023±0.0002	0.16±0.02	2.0023±0.0002	0.16±0.02
	Signal 2	Lorentzian	2.0004±0.0002	0.34±0.02	2.0004±0.0002	0.34±0.02
	Signal 3	Lorentzian	2.0027±0.0002	0.21±0.02	2.0027±0.0002	0.21±0.02
Without ITIC	Signal 1	Gaussian	2.0022±0.0002	0.16±0.02	2.0022±0.0002	0.16±0.02
	Signal 2	Lorentzian	2.0003±0.0002	0.34±0.02	2.0003±0.0002	0.34±0.02
	Signal 3	Lorentzian	2.0026±0.0002	0.21±0.02	2.0026±0.0002	0.21±0.02

6.9 MoO_x 薄膜の ESR 信号

MoO_x 中の酸素空孔の ESR 信号と Mo とその同位体からの超微細構造を確認するために、MoO_x 薄膜の測定を行った。その結果、暗状態と光照射状態ではほとんど信号が観測されなかった。したがって、MoO_x は素子の ESR 信号に寄与しないことがわかった。

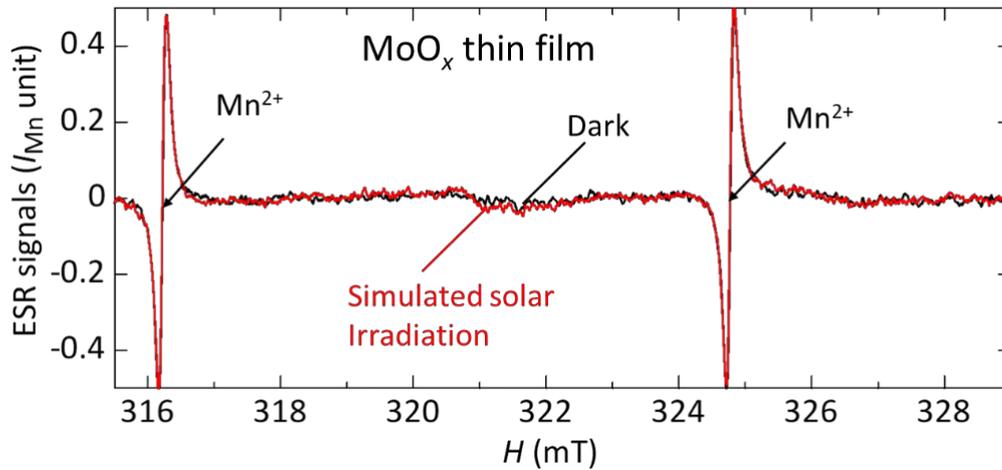


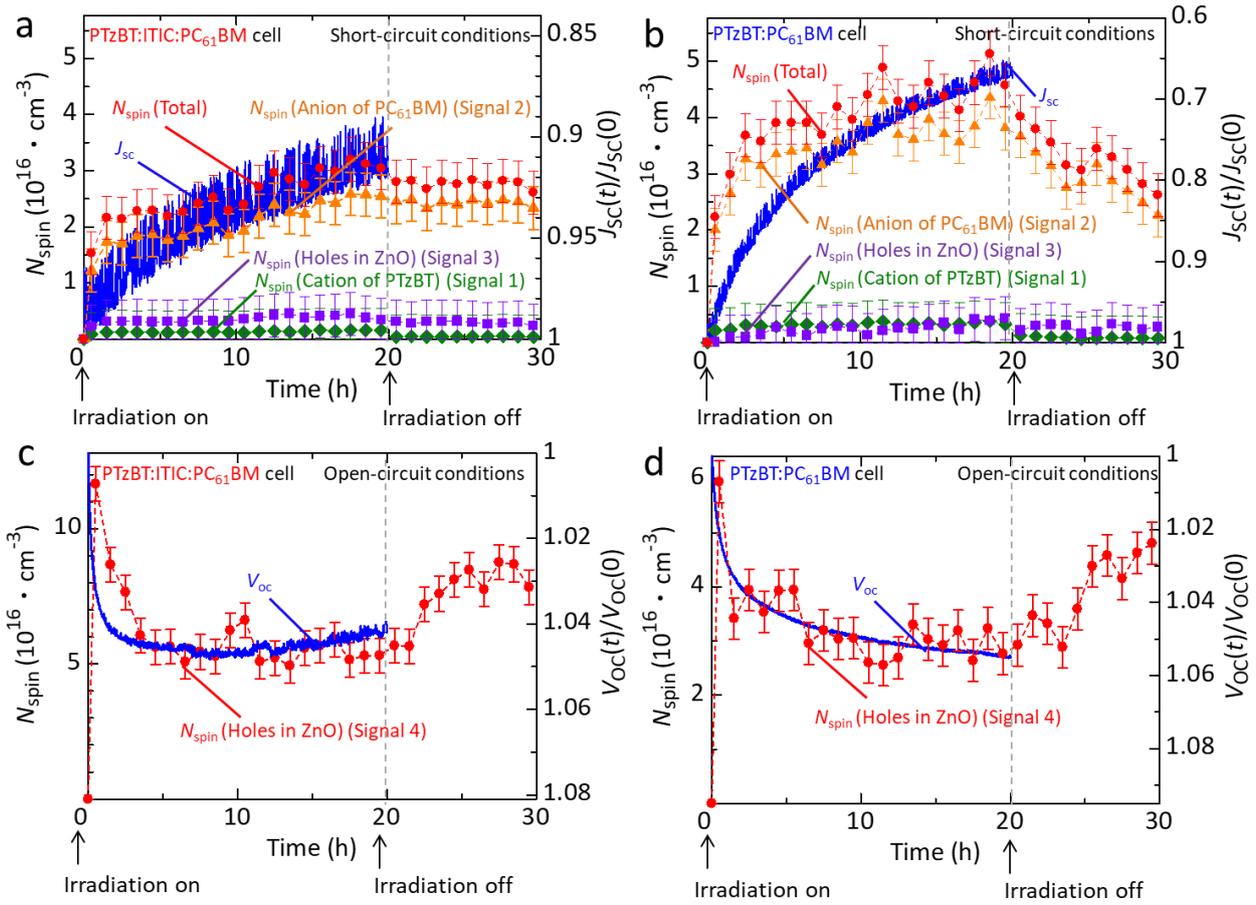
図 6.9-1 MoO_x 薄膜の暗状態と光照射状態での ESR 信号。

第7章 3 元系 PTzBT 太陽電池のスピン数による素子性能変化の考察

7.1 スピン数と PTzBT (2 元系と 3 元系) 素子性能の相関

素子内の蓄積電荷数に相当する N_{spin} とデバイス性能の相関を明らかにすることが重要である。このため、太陽光照射下において、素子性能と ESR 信号を同時に測定し、その相関関係を調べた。321.5 mT 付近の低磁場で観測されるスピンに注目し、 N_{spin} の算出にはこれまで同様な Mn^{2+} マーカー試料を用いた。図 7.1-1a, b は、ITIC を添加ありとなしの素子に対し、それぞれ相対短絡電流密度 $J_{\text{sc}}(t)/J_{\text{sc}}(0)$ と算出した N_{spin} の過渡応答を示した。他の高分子太陽電池の ESR 研究 (P3HT, PTB7 と PTB7-Th) で報告されているように⁶⁻⁸、太陽光照射下、321.5 mT 付近の低磁場において、 $J_{\text{sc}}(t)/J_{\text{sc}}(0)$ の減少と N_{spin} の増加の間に明確な相関が見られる。

図 7.1a および b に、信号 1, 信号 2, 信号 3 の N_{spin} の太陽光照射による過渡応答を、それぞれ緑のひし形, オレンジの三角形, 紫の四角形で示す。合計の N_{spin} はこれら 3 つの成分の合計に相当する。信号 1, 信号 2, 信号 3 の N_{spin} は、図 6.8-1 に示した ESR 信号のフィッティング解析で、デコンボリューションによって算出されたものである。信号 2 の N_{spin} は全体の N_{spin} を支配している。信号 3 の N_{spin} は、ITIC の有無に関わらず、同様の過渡応答を示している (図 7.1-1a,b)。しかし、短絡状態で ITIC を添加ありの信号 1 と信号 2 の N_{spin} は、添加なしの素子の N_{spin} よりも明らかに小さい (図 7.1-1a,b)。図 7.1-1c と d に、ITIC 添加ありとなしの素子で得られた 327.5 mT 付近の高磁場における $V_{\text{oc}}(t)/V_{\text{oc}}(0)$ と N_{spin} の過渡応答をそれぞれ示す。この場合、 $V_{\text{oc}}(t)/V_{\text{oc}}(0)$ の増加と信号 4 (Zn_i^+ 信号) の N_{spin} の減少が、それぞれ図 7.1-1c と d に示すように、ITIC の有無にかかわらず 1 時間から 20 時間の太陽照射下で明瞭な相関が観察された。



7.1-1 ITIC 添加あり (a,c) と添加なし(b,d)の素子に対して、室温で疑似太陽光を照射した場合の N_{spin} (赤丸) と(a,b)の $J_{\text{sc}}(t)/J_{\text{sc}}(0)$ (青線) または(c,d)の $V_{\text{oc}}(t)/V_{\text{oc}}(0)$ (青線) の時間変化についてそれぞれ示す。 N_{spin} は 1 時間の平均値でプロットした。

7.2 PTzBT（2元系と3元系）素子の短絡電流密度減少の考察

短絡電流密度の減少は前章 5.2 と同じマティーンズの法則を用いて説明できる⁶⁻⁸。

光照射下で、ITIC 添加なし PTzBT 素子と比較すると、ITIC 添加あり PTzBT 素子では、PTzBT への正孔蓄積と PC₆₁BM への電子蓄積が少なくなっていることが確認された (7.1-1 a,b)。したがって、電荷蓄積数が少ない PTzBT 3 元系太陽電池は電荷蓄積による散乱効果も少なく、 J_{sc} の減少も小さくなったと考えられる。

蓄積した PTzBT の正孔が少なくなった理由は以下のように説明できる。PTzBT の異方性 ESR 測定と PTzBT カチオンの DFT 計算結果から、光照射下で電荷が PTzBT の edge-on 部分の末端に蓄積していることと ITIC の添加が PTzBT の edge-on 部分の配向性を向上することが分かった。図 7.2-1 に PTzBT 太陽電池の電荷移動モデルを示す。

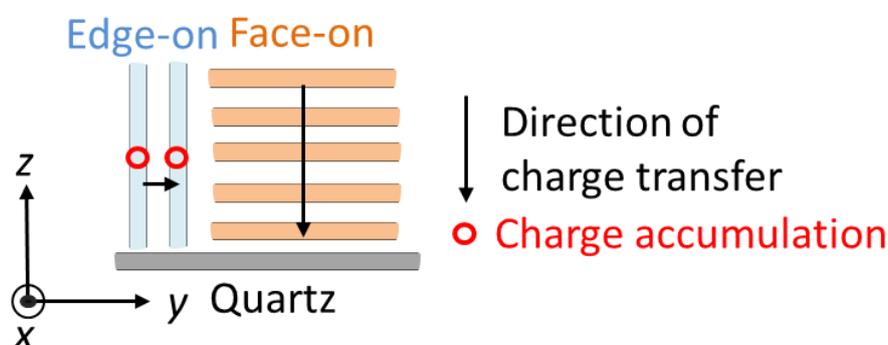


図 7.2-1 PTzBT 太陽電池の電荷移動モデル。

ITIC の添加によって、3 元系活性層中の PTzBT の edge-on の部分の配向性が向上し (図 6.4-1)、電荷が PTzBT の末端に行きせず流れやすくなり、2 元系活性層の PTzBT の edge-on 部分の末端より蓄積しにくくなったと考えられる。

一方、蓄積した PC₆₁BM の電子が少なくなった理由については、ITIC と PC₆₁BM の表面エネルギーは、それぞれ、 31.2 mJ m^{-2} と 33.3 mJ m^{-2} と評価され、活性層中で混在していることに起因する可能性がある¹⁴。ZnO と PC₆₁BM の界面が接触している場合、電荷キャリアが ZnO に直接に移動し、PC₆₁BM を経由しないため PC₆₁BM の電子の蓄積が少なくなったと考えられる。

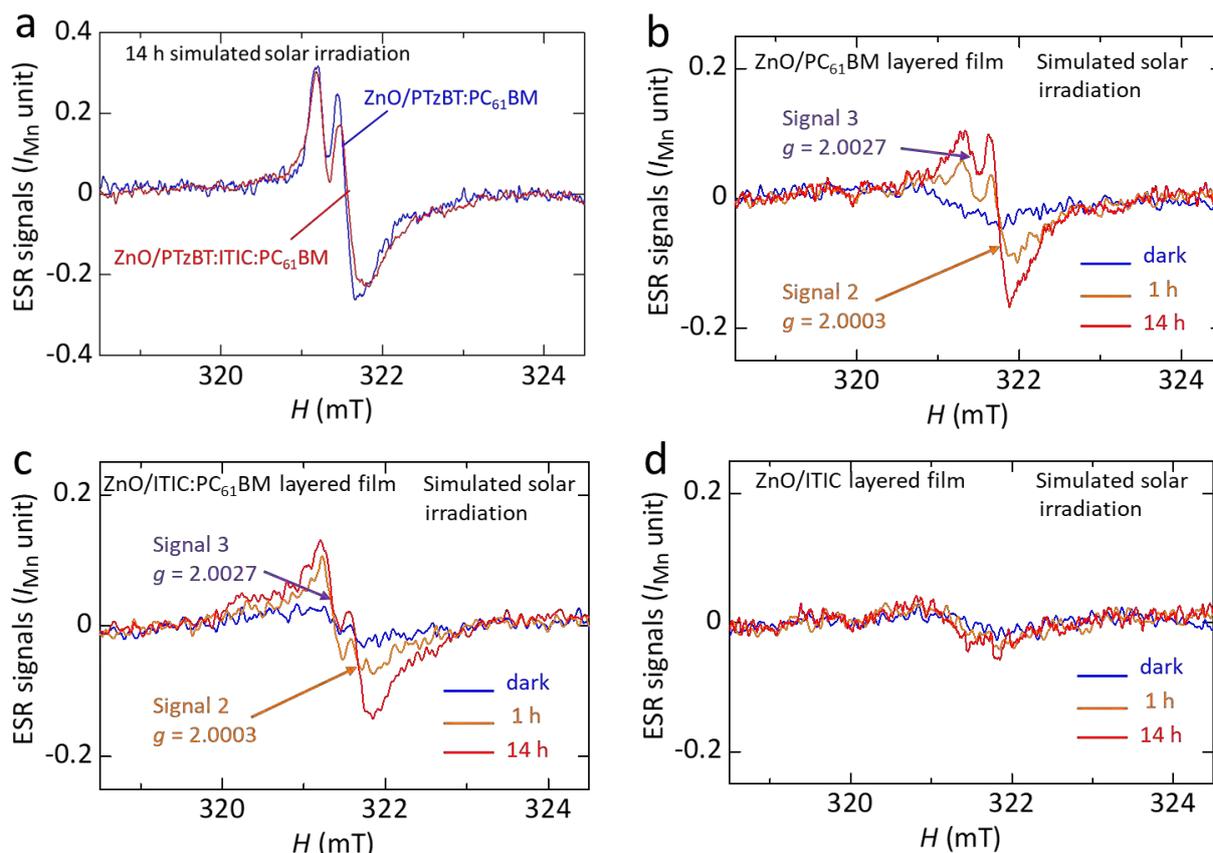


図 7.2-2 (a) ZnO/PTzBT:ITIC:PC₆₁BM と ZnO/PTzBT:PC₆₁BM の光照射下の ESR 信号。(b) ZnO/PC₆₁BM, (c) ZnO/ITIC:PC₆₁BM と (d) ZnO/ITIC の 321.5 mT 付近の ESR 信号。

ZnO と PC₆₁BM の接触は積層試料 ESR 測定でも確認された³⁷。図 7.2-2a に ZnO/PTzBT:ITIC:PC₆₁BM と ZnO/PTzBT:PC₆₁BM の光照射下の ESR 信号を示す。ITIC 添加ありの積層試料の ESR 信号は添加なしの試料より PC₆₁BM のアニオン信号 (信号 2) が小さいことが分かった。信号 2 が減少する原因を詳しく調べるために、ZnO/PC₆₁BM (図 7.2-2b, 図 6.6-1 の 321.5 mT の ESR 信号と同様), ZnO/ITIC:PC₆₁BM (図 7.2-2c) と ZnO/ITIC (図 7.2-2d) 積層試料を作製して ESR で測定した。

光照射 14 h 後においても ZnO/ITIC のスペクトルにはほぼ変化がないことが分かった。それに対し、ZnO/ITIC:PC₆₁BM と ZnO/PC₆₁BM 積層試料は光照射下で信号の増加が観測された。さらに、ZnO/ITIC:PC₆₁BM の PC₆₁BM のアニオン信号 (信号 2) も ZnO/PC₆₁BM 試料より小さい信号を示した。PC₆₁BM アニオンの ESR 観測は、PC₆₁BM と ZnO 間で波動関数が混合していないと観測できないため、ITIC と ZnO が直接接触することで、PC₆₁BM の観察可能な電子の N_{spin} が減少することが考えられる。従って、ZnO と PC₆₁BM の直接接触により、電荷キャリアが PC₆₁BM を経由せず ZnO に直接に移動することで、光照射下で ITIC 添加ありの PTzBT 太陽電池のほうが PC₆₁BM 電子の蓄積数が少なくなった可能性がある。

7.3 PTzBT (2元系と3元系) 素子の開放電圧増加の考察

次に、ITICの有無に関わらず、 $V_{oc}(t)/V_{oc}(0)$ の増加と Zn_1^+ の信号(信号4)の N_{spin} の減少が相関する理由を考察した。図7.1-1 c,dに示すように、 $V_{oc}(t)/V_{oc}(0)$ は、太陽照射時間が長くなるにつれて増加することが確認された。有機太陽電池の V_{oc} に関する理論研究によると、有機太陽電池の V_{oc} は以下のように表される(図7.3-1)⁵⁸。

$$V_{oc} = |HOMO_D| - |LUMO_A| + BB_D + BB_A - \Delta\phi_D - \Delta\phi_A \quad (7.3-1)$$

ここで、 $|HOMO_D| - |LUMO_A|$ はドナーのHOMOとアクセプターのLUMOのエネルギー差、 BB_D と BB_A は静電ポテンシャルにおける純バンドベンディング、 $\Delta\phi_D$ と $\Delta\phi_A$ は接触時のエネルギーオフセットである⁵⁸。これまでのESR研究では、太陽光照射下において、正孔輸送層であるpoly(3,4-ethylenedioxythiophene):pol(4-styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)とP3HT, PTB7, PTB7-Thなどの活性層界面で電子と正孔が蓄積し、電気双極子層を形成すると報告されている⁶⁻⁸。これらの電荷蓄積状態は、エネルギー準位シフトの発生し、 $\Delta\phi_D$ を増加させる。太陽照射時間の増加に伴い、P3HT, PTB7, PTB7-Th(活性層)の正孔とPEDOT:PSS(HTL)の電子の N_{spin} が増加し、 $\Delta\phi_D$ が増加し、これらの太陽電池の V_{oc} 減少につながる⁶⁻⁸。今回のPTzBT太陽電池の場合、太陽光照射により、電子と正孔は主にPC₆₁BM(活性層)とZnO(電子輸送層)にそれぞれ蓄積される。この場合の電荷蓄積状態は、 $\Delta\phi_A$ を変化させ、上記のP3HT, PTB7, PTB7-Th太陽電池の場合とは異なることがわかる⁶⁻⁸。

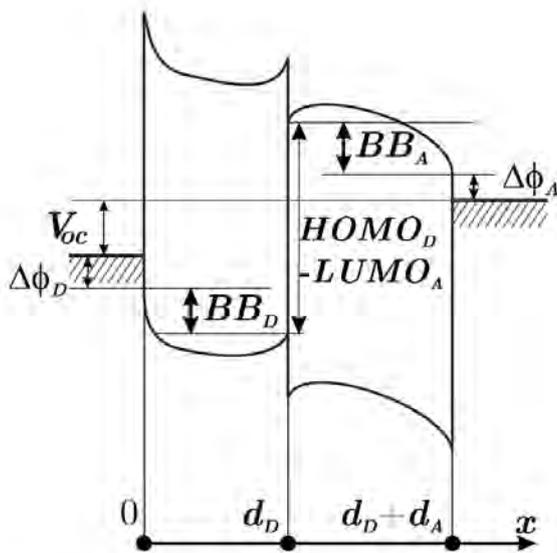


図7.3-1 高分子太陽電池のエネルギーダイアグラム。

図7.1-1 a,cと図7.1-1 b,dから、PC₆₁BM上の電子由来の信号(信号2)とZn₁⁺の正孔由来の信号(信号4)がそれぞれ素子の N_{spin} を支配していることがわかった。開放状態でのPC₆₁BMとZnOの界面における正孔と電子の蓄積状態を図7.3-2に示す。

太陽光照射前(図7.3-2 a)では、PC₆₁BM上の電子とZnO中の正孔がトラップされていない

め、PC₆₁BM のアニオン信号（信号 2）と Zn_i⁺ の正孔信号（信号 4）が観測されない。

太陽照射直後（図 7.3-2 b），活性層の PC₆₁BM と ZnO 層の界面に PC₆₁BM 上の電子と ZnO 中の正孔がそれぞれ急激に大量にトラップされ，Frenkel 反応⁵⁷により PC₆₁BM のアニオン信号（信号 2）および Zn_i⁺ の正孔信号（信号 4）が観測され始める（図 6.1-1）。ZnO 正孔の蓄積は，開放状態での素子の過渡応答によっても確認できる（図 7-1.1 c,d）。PC₆₁BM 上の電子と ZnO 上の正孔の増加に伴い，界面付近の PC₆₁BM のエネルギー準位は浅くなり，ZnO のエネルギー準位は深くなる（図 7.3-2 b）。このエネルギー準位のシフトにより $\Delta\Phi_A$ が増加するため，ITIC の有無にかかわらず，太陽光照射直後の時点ですでに電荷蓄積による性能劣化が起きていることになる。このような急激な性能劣化は，通常のデバイス特性測定では太陽電池特性を得るために光照射が必要とするため， $\Delta\Phi_A$ が増加する前（光照射前）のデバイス特性の変化が観測できない。

非常に興味深いことに，長時間照射した場合（図 7.3-2 c），Zn_i⁺ 正孔信号（信号 4）の N_{spin} が大きく減少しており（図 7-1.1 c,d），これがエネルギー準位シフトの大きな減少につながり， $\Delta\Phi_A$ の減少を引き起こすことに注目すべきである。PC₆₁BM の電子の N_{spin} がわずかに増加したのに対して，ZnO の N_{spin} の大きな減少は，PC₆₁BM と ZnO 層間のエネルギー準位シフトの一部回復させ， $\Delta\Phi_A$ の減少を引き起こし， V_{oc} の増加につながっていることが考えられる。このような V_{oc} の増加は，ITIC 添加にかかわらず発生することから，ZnO のトラップ状態の最適化がデバイス性能をさらに向上させるために非常に重要である。

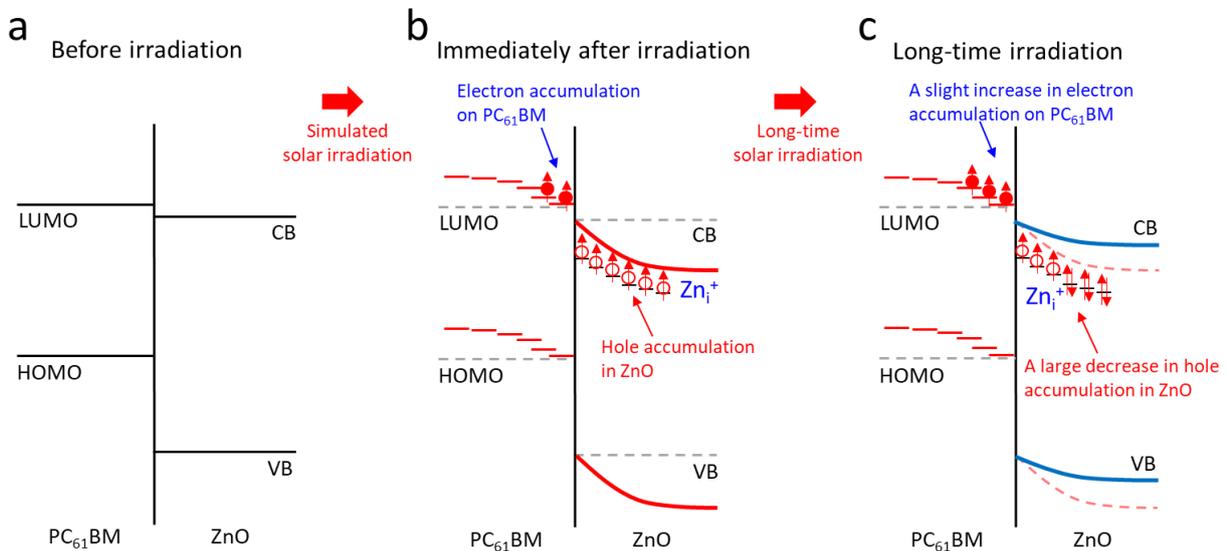


図 7.3-2 (a) 疑似太陽光照射前は，PC₆₁BM と ZnO に電子と正孔がトラップされていないため，PC₆₁BM のアニオン信号（信号 2）と Zn_i⁺ の正孔信号（信号 4）は観測されない。(b) 疑似太陽光照射直後，大量の電子とホールが PC₆₁BM と ZnO 層の界面で急激にトラップされている。(c) 長時間疑似太陽光照射後は ZnO（信号 4）におけるホール N_{spin} が大幅に低下していることが確認された。

7.4 PTzBT (2 元系と 3 元系) 素子の J - V 曲線

PTzBT 太陽電池 (2 元系ならびに 3 元系) の J - V 曲線についても, 光照射前と光照射 20 時間後についても測定した。なお, これまで報告したように, ESR オペランド測定中の光照射時間 0 h と 20 h の時間内では J_{sc} と V_{oc} のみを測定している。

図 7.4-1 に PTzBT 2 元系と 3 元系素子の ESR 測定前 (0 時間) と測定後 (20 時間) の J - V 性能を示している。20 時間の太陽電池照射後, 3 元系電池の J_{sc} と PCE の減少は二元系電池のそれよりも少なかった。すべての太陽電池の V_{oc} は, 太陽電池の照射によって増加した。曲線因子 (FF) はわずかに減少した。 J_{sc} の劣化機構は, 太陽光照射により蓄積された電荷による電荷キャリアの散乱である。電荷の蓄積は $PC_{61}BM$ 層と ZnO 層の間のエネルギー準位のシフトが起こり, $\Delta\Phi_A$ の減少を引き起こすため, V_{oc} の上昇につながる考えられる。

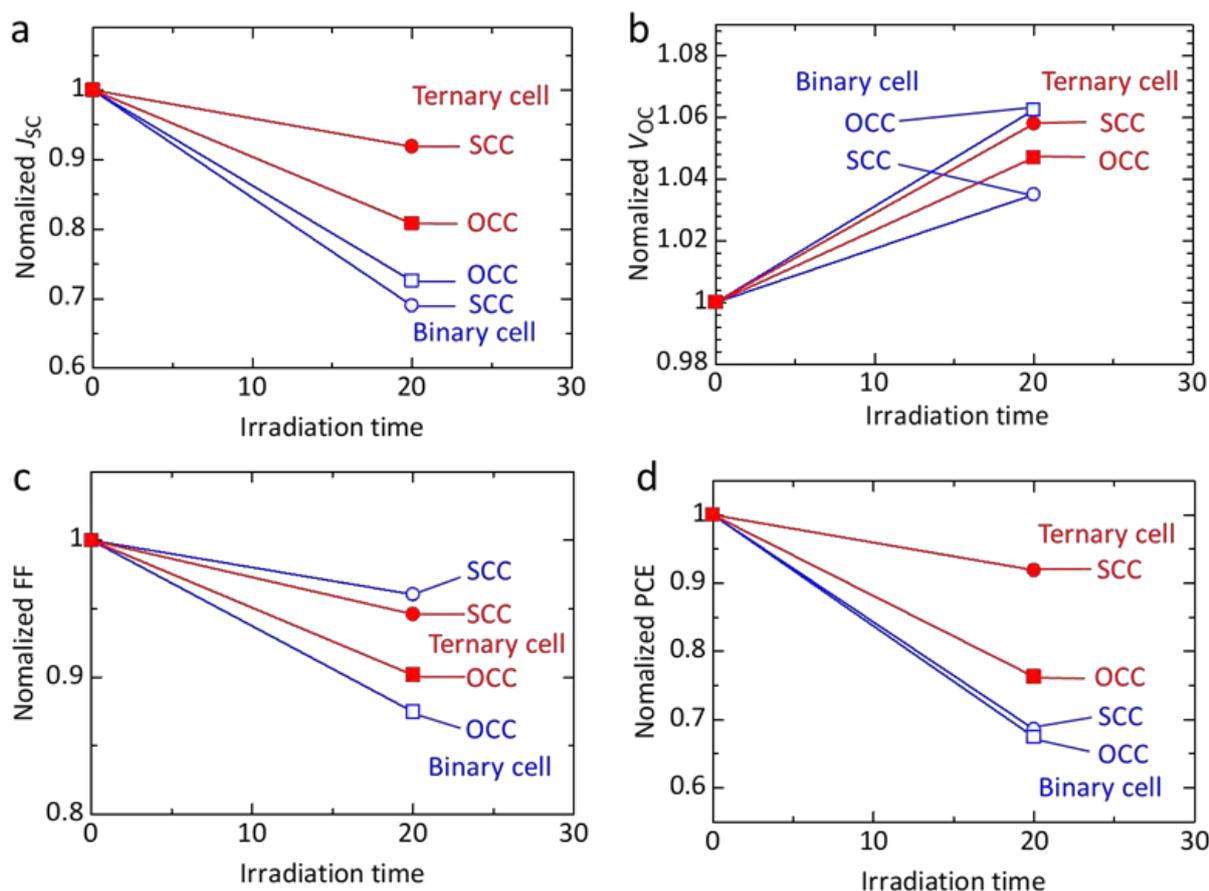


図 7.4-1 PTzBT:ITIC: $PC_{61}BM$ 3 元系素子 (赤線) と PTzBT: $PC_{61}BM$ 2 元系素子 (青線) の短絡条件 (SCC, 丸) および開放状態 (OCC, 四角) それぞれの (a) J_{sc} , (b) V_{oc} , (c) FF および (d) PCE の変化を示す。

第8章 結論

8.1 2 元系 PTzNTz 太陽電池の結論と先行研究の PTB7 や PTB7-Th

劣化の比較

PTzNTz 高分子太陽電池を疑似太陽光照射下でのオペランド ESR 分光によって研究した。光照射時間の増加につれて、太陽電池の ESR 信号強度は単調に増加することがわかった。さらに、ESR 信号のフィッティング解析から光誘起の 2 成分が存在し、そのうちの Comp. 1 は PTzNTz の正孔による信号、Comp. 2 は PC₇₁BM の電子による信号であると同定された。 $J_{sc}(t)/J_{sc}(0)$ の減少と太陽電池 N_{spin} の増加の間に明確な相関が見られ、蓄積電荷による電荷散乱によって電荷キャリアの衝突時間が減少していることが示唆された。また、 $V_{oc}(t)/V_{oc}(0)$ の減少と太陽電池 N_{spin} の増加の間に相関が見られ、 J_{sc} の減少が V_{oc} のわずかな減少を引き起こすことが示唆された。

短絡状態では、PTB7, PTB7-Th を用いた高分子太陽電池^{7,8}と比較すると、PTzNTz の電荷蓄積数と J_{sc} の減少が小さいことが分かった。開放状態では、 V_{oc} はわずかに減少しているが、これは、電荷が電池の界面ではなく、活性層にのみ蓄積されたためであると思われる。この実験結果は、PTB7, PTB7-Th を用いた太陽電池^{7,8}よりも蓄積される電荷の数が少ないことを示している。このことから、蓄積電荷数は太陽電池の耐久性と相関があることが示唆された。したがって、より耐久性の高い太陽電池の開発には、デバイス動作時の蓄積電荷数のさらなる低減と、界面での V_{oc} の低下に寄与する電気双極子層の形成防止が必要であると考えられる。

8.2 PTzBT (2 元系と 3 元系) 素子の結論と先行研究の PTB7 や PTB7-Th 劣化の比較

ITIC 添加ありと添加なしの PTzBT 太陽電池を太陽照射下でオペランド ESR 分光法により研究した。薄膜の測定と ESR 信号のフィッティング解析から、4 つの ESR 成分の起源を明らかにした。信号 1, 2, 3, 4 はそれぞれ PTzBT のカチオンによる信号 (信号 1), PC₆₁BM のアニオンによる信号 (信号 2), ZnO 中の酸素空孔の正孔による信号 (V_{O}^+ , 信号 3), ZnO 中格子間 Zn の正孔による信号 (Zn_i^+ 信号 4) として同定された。照射時間の増加に伴い、信号 1, 2, 3 の強度は単調に増加し、信号 4 の強度は ITIC の有無にかかわらず、最初に増加し、その後減少した。ESR の異方性測定から、ITIC 添加により正孔が蓄積している PTzBT の edge-on の分子配向が促進されることを明らかにした。また、ITIC の有無にかかわらず、 N_{spin} の増加に伴い $J_{sc}(t)/J_{sc}(0)$ が減少することが確認され、蓄積した電荷による電荷散乱によって電荷-キャリア移動度が減少していることが明らかになった。ITIC 添加ありの太陽電池の N_{spin} 増加の程度は、ITIC 添加なしの太陽電池よりも小さいことが分かった。この原因は ITIC によって分子配向が促進されたことと ZnO と ITIC が直接接触するためである。この結果は、ITIC 添加ありの太陽電池は ITIC 添加なしの太陽電池よりも高性能で安定であることの機構をミクロな視点から説明するものである。また、ITIC 添加の有無に関わらず、 $V_{oc}(t)/V_{oc}(0)$ の増加と N_{spin} の減少に相関が見られ、ZnO へのホール蓄積量の減少が $\Delta\Phi_A$ の減少を引き起こし、 V_{oc} の増加につながるということが明らかになった。このことから、より高効率で安定した高分子太陽電池の開発には、デバイス動作時の N_{spin} のさらなる減少が不可欠であることがわかる。

短絡状態では、PTB7, PTB7-Th を用いた高分子太陽電池^{7,8}と比較すると、3 元系 PTzBT 太陽電池の電荷蓄積数と J_{sc} の減少が小さいことが分かった。開放状態では、PTB7, PTB7-Th の V_{oc} の減少^{7,8}に対して、3 元系 PTzBT 太陽電池の V_{oc} は僅かに増加することを示した。これは、長時間光照射下で、界面での開放電圧の低下に寄与する電気双極子層の電荷蓄積数が減少したことが考えられる。このことから、より高効率で安定した高分子太陽電池の開発には、デバイス動作時の N_{spin} のさらなる減少が材料開発の重要な指針となりうる。

8.3 高耐久性高分子太陽電池の測定結果によるデバイスの設計指針

短絡状態では、2元系 PTzNTz と 3元系 PTzBT 高分子太陽電池は、駆動中における電荷蓄積数が少ないことが分かった。正孔がポリマー-edge-on の Br 末端近傍に蓄積され劣化をもたらすので、末端の十分な処理が必要である。また、電子がフラーレンに蓄積し、劣化を誘起するので、フラーレンの代替りの材料が必要である。例えば、フラーレンフリーの2元系太陽電池や3元系太陽電池が考えられる。

開放状態においては、2元系 PTzNTz と 3元系 PTzBT 高分子太陽電池は、光照射による V_{oc} の変化が少ないことが分かった。2元系 PTzNTz 高分子太陽電池では 5%程度減少し、3元系 PTzBT 高分子太陽電池 5%程度増加した。この V_{oc} の光照射下での増加や減少の原因は ZnO の作製方法によるものと考えられる。3元系 PTzBT 高分子太陽電池をゾル-ゲル法で ZnO 層を作製した場合、2元系 PTzNTz 高分子太陽電池の V_{oc} の減少とほぼ同様な減少が観測された。したがって、 V_{oc} に影響するエネルギー準位シフトが起こらなければ、 V_{oc} の変化が小さいことが分かった。バッファ層の作製方法の検討や活性層とバッファ層のエネルギー準位シフトに注意しつつエネルギーアライメントを制御により耐久性の向上が図れると考えられる。

謝辞

本論文執筆にあたり、理論・技術等のアドバイスや補助をして頂いた、担当教員の丸本一弘先生をはじめ、素子作製のご指導をして下さった広島大学の尾坂先生、斎藤先生、薬品や実験材料の購入などをして下さった秘書山岡様、解析方法に関するアドバイスやご協力をして頂いた助教の山口先生、国立研究開発法人物質・材料研究機構、技術開発・共用部門材料分析ステーションの安福様、卒業生の渡辺さん、大澤さん、神谷さん、勝俣さん、常友さん、浅井さん、祐本君、山添君、木全さん、本橋さん、河村さん、金子君、鄒君、戴君、王君、中村さん、M2 の稲井君、戸沢さん、早川さん、M1 の佐藤君、陳君、羅君、王君、B4 の菊池君、中島さん、塩川君に大変お世話になりました。本当にありがとうございました。本研究は、科学技術振興機構、未来社会創造事業「持続可能な社会の実現」領域、探索研究、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2124 の支援を受けて行われました。ご支援に感謝致します。

参考文献

1. Günes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338 (2007).
2. Clarke, T. M. & Durrant, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. *Chem. Rev.* **110**, 6736–6767 (2010).
3. Søndergaard, R., Hösel, M., Angmo, D., Larsen-Olsen, T. T. & Krebs, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater. Today* **15**, 36–49 (2012).
4. Kim, K., Liu, J., Namboothiry, M. A. G. & Carroll, D. L. Roles of donor and acceptor nanodomains in 6% efficient thermally annealed polymer photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 163511 (2007).
5. Kim, J. Y. *et al.* Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing. *Science* **317**, 222–225 (2007).
6. Nagamori, T. & Marumoto, K. Direct observation of hole accumulation in polymer solar cells during device operation using light-induced electron spin resonance. *Adv. Mater.* **25**, 2362–2367 (2013).
7. Kubodera, T. *et al.* Operando Direct Observation of Charge Accumulation and the Correlation with Performance Deterioration in PTB7 Polymer Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 26434–26442 (2018).
8. Rachmat, V. A. S. A., Kubodera, T., Son, D., Cho, Y. & Marumoto, K. Molecular Oriented Charge Accumulation in High-Efficiency Polymer Solar Cells as Revealed by Operando Spin Analysis. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 31129–31138 (2019).
9. Saito, M. *et al.* Highly efficient and stable solar cells based on thiazolothiazole and naphthobisthiadiazole copolymers. *Sci. Rep.* **5**, 14202 (2015).
10. Lin, Y. *et al.* An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells. *Adv. Mater.* **27**, 1170–1174 (2015).
11. Kim, T. *et al.* Morphology-dependent hole transfer under negligible HOMO difference in non-fullerene acceptor-based ternary polymer solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 7208–7215 (2019).
12. Ma, Y. *et al.* A minimal benzo[*c*] [1,2,5]thiadiazole-based electron acceptor as a third component material for ternary polymer solar cells with efficiencies exceeding 16.0%. *Mater. Horizons* **7**, 117–124 (2020).
13. An, Q. *et al.* Alloy-like ternary polymer solar cells with over 17.2% efficiency. *Sci. Bull.* **65**, 538–545 (2020).
14. Saito, M. *et al.* Significantly Sensitized Ternary Blend Polymer Solar Cells with a Very Small Content of the Narrow-Band Gap Third Component That Utilizes Optical Interference. *Macromolecules* **53**, 10623–10635 (2020).
15. Seemann, A. *et al.* Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. *Sol. Energy* **85**, 1238–1249 (2011).
16. Jørgensen, M. *et al.* Stability of polymer solar cells. *Adv. Mater.* **24**, 580–612 (2012).
17. Soon, Y. W. *et al.* Correlating triplet yield, singlet oxygen generation and photochemical stability in

- polymer/fullerene blend films. *Chem. Commun.* **49**, 1291–1293 (2013).
18. Chang, C. Y., Chou, C. T., Lee, Y. J., Chen, M. J. & Tsai, F. Y. Thin-film encapsulation of polymer-based bulk-heterojunction photovoltaic cells by atomic layer deposition. *Org. Electron.* **10**, 1300–1306 (2009).
 19. Sarkar, S., Culp, J. H., Whyland, J. T., Garvan, M. & Misra, V. Encapsulation of organic solar cells with ultrathin barrier layers deposited by ozone-based atomic layer deposition. *Org. Electron.* **11**, 1896–1900 (2010).
 20. Hermenau, M. *et al.* The effect of barrier performance on the lifetime of small-molecule organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **97**, 102–108 (2012).
 21. Lee, H. J. *et al.* Solution processed encapsulation for organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **111**, 97–101 (2013).
 22. Clark, M. D., Jespersen, M. L., Patel, R. J. & Leever, B. J. Ultra-thin alumina layer encapsulation of bulk heterojunction organic photovoltaics for enhanced device lifetime. *Org. Electron.* **15**, 1–8 (2014).
 23. Abdel-Fattah, T. M. *et al.* Stability study of low and high band gap polymer and air stability of PTB7:PC₇₁BM bulk heterojunction organic photovoltaic cells with encapsulation technique. *Synth. Met.* **209**, 348–354 (2015).
 24. Singh, A., Dey, A., Das, D. & Iyer, P. K. Effect of Dual Cathode Buffer Layer on the Charge Carrier Dynamics of rrP3HT:PCBM Based Bulk Heterojunction Solar Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 10904-10910 (2016).
 25. Marumoto, K., Kuroda, S. I., Takenobu, T. & Iwasa, Y. Spatial extent of wave functions of gate-induced hole carriers in pentacene field-effect devices as investigated by electron spin resonance. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 256603 (2006).
 26. Marumoto, K. *et al.* Microscopic mechanisms behind the high mobility in rubrene single-crystal transistors as revealed by field-induced electron spin resonance. *Phys. Rev. B* **83**, 075302 (2011).
 27. Son, D., Kuwabara, T., Takahashi, K. & Marumoto, K. Direct observation of UV-induced charge accumulation in inverted-type polymer solar cells with a TiO_x layer: Microscopic elucidation of the light-soaking phenomenon. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 133301 (2016).
 28. Sato, G. *et al.* Direct Observation of Radical States and the Correlation with Performance Degradation in Organic Light-Emitting Diodes During Device Operation. *Phys. Status Solidi A* **215**, 1700731 (2018).
 29. Krinichnyi, V. I. & Yudanova, E. I. Influence of morphology of low-band-gap PCDTBT:PC₇₁BM composite on photoinduced charge transfer: LEPR spectroscopy study. *Synth. Met.* **210**, 148–155 (2015).
 30. Biskup, T. *et al.* Ordering of PCDTBT revealed by time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy of its triplet excitons. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 7707–7710 (2015).
 31. Matsumoto, D., Yanagi, K., Takenobu, T., Okada, S. & Marumoto, K. Electrically induced ambipolar spin vanishments in carbon nanotubes. *Sci. Rep.* **5**, 11859 (2015).
 32. Kuwabara, T. *et al.* Mechanistic investigation into the light soaking effect observed in inverted polymer solar cells containing chemical bath deposited titanium oxide. *J. Phys. Chem. C* **119**, 5274–5280 (2015).

33. Marumoto, K., Liu, D. & Yabusaki, M. ESR study of degradation mechanism due to charge formation in polymer solar cells. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **29**, 541–545 (2016).
34. Salvadori, E. *et al.* Ultra-fast spin-mixing in a diketopyrrolopyrrole monomer/fullerene blend charge transfer state. *J. Mater. Chem. A* **5**, 24335–24343 (2017).
35. Tayebjee, M. J. Y. *et al.* Quintet multiexciton dynamics in singlet fission. *Nat. Phys.* **13**, 182–188 (2017).
36. Kobori, Y., Ako, T., Oyama, S., Tachikawa, T. & Marumoto, K. Transient Electron Spin Polarization Imaging of Heterogeneous Charge-Separation Geometries at Bulk-Heterojunction Interfaces in Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **123**, 13472–13481 (2019).
37. Bharti, M. *et al.* Scalable free-standing polypyrrole films for wrist-band type flexible thermoelectric power generator. *Energy* **176**, 853–860 (2019).
38. Gotanda, T. *et al.* Direct observation of charge transfer at the interface between PEDOT:PSS and perovskite layers. *Appl. Phys. Express* **12**, 041002 (2019).
39. Osawa, F. & Marumoto, K. Operando direct observation of spin-states and charge-trappings of blue light-emitting-diode materials in thin-film devices. *Sci. Rep.* **10**, 18800 (2020).
40. Nakayama, A., Kimata, H., Marumoto, K., Yamamoto, Y. & Yamagishi, H. Facile light-initiated radical generation from 4-substituted pyridine under ambient conditions. *Chem. Commun.* **56**, 6937–6940 (2020).
41. Watanabe, T., Yamanari, T. & Marumoto, K. Deterioration mechanism of perovskite solar cells by operando observation of spin states. *Commun. Mater.* **1**, 96 (2020).
42. Xue, D., Kamiya, S., Saito, M., Osaka, I. & Marumoto, K. Analyses of PTzNTz polymer solar cells using esr spectroscopy. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **33**, 97–102 (2020).
43. Zhang, M. *et al.* Controlled Formation of Native Defects in Ultrapure ZnO for the Assignment of Green Emissions to Oxygen Vacancies. *J. Phys. Chem. C* **124**, 12696–12704 (2020).
44. Tsunetomo, N. *et al.* Spin-states in MoS₂ thin-film transistors distinguished by operando electron spin resonance. *Commun. Mater.* **2**, 27 (2021).
45. Xue, D., Saito, M., Osaka, I. & Marumoto, K. Analyses of Charge Accumulation of PTzBT Ternary Polymer Solar Cells Using ESR Spectroscopy. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **34**, 351–356 (2021).
46. Yamanari, T. *et al.* Photo-degradation and its recovery by thermal annealing in polymer-based organic solar cells. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.* 001628–001631 (2010).
47. 大矢 博昭, 山内 淳, 電子スピン共鳴 素材のマイクロキャラクタリゼーション(1989).
48. Yin, Z., Wei, J. & Zheng, Q. Interfacial Materials for Organic Solar Cells: Recent Advances and Perspectives. *Adv. Sci.* **3**, 1500362 (2016).
49. Nam, M. *et al.* Long-term efficient organic photovoltaics based on quaternary bulk heterojunctions. *Nat. Commun.* **8**, 14068 (2017).
50. Xue, D., Kamiya, S., Saito, M., Osaka, I. & Marumoto, K. Direct Evidence of Less Charge Accumulation in Highly Durable Polymer Solar Cells Using Operando Electron Spin Resonance Spectroscopy. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 2028–2036 (2020).

51. Sperlich, A. *et al.* Photoinduced C₇₀ radical anions in polymer:fullerene blends. *Phys. Status Solidi RRL*. **5**, 128–130 (2011).
52. Niklas, J. *et al.* Highly-efficient charge separation and polaron delocalization in polymer-fullerene bulk-heterojunctions: A comparative multi-frequency EPR and DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9562–9574 (2013).
53. Lukina, E. A., Uvarov, M. N. & Kulik, L. V. Charge recombination in P3HT/PC₇₀BM composite studied by light-induced EPR. *J. Phys. Chem. C* **118**, 18307–18314 (2014).
54. Mardis, K. L., Webb, J. N., Holloway, T., Niklas, J. & Poluektov, O. G. Electronic Structure of Fullerene Acceptors in Organic Bulk-Heterojunctions: A Combined EPR and DFT Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4730–4735 (2015).
55. Orimo, A. *et al.* Surface segregation at the aluminum interface of poly(3-hexylthiophene)/ fullerene solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 043305 (2010).
56. Zhang, M. *et al.* Defect-related multicolour emissions in ZnO smoke: From violet, over green to yellow. *Nanoscale* **11**, 5102–5115 (2019).
57. Schmidt-Mende, L. & MacManus-Driscoll, J. L. ZnO-nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today* **10**, 40–48 (2007).
58. Cheyns, D. *et al.* Analytical model for the open-circuit voltage and its associated resistance in organic planar heterojunction solar cells. *Phys. Rev. B* **77**, 165332 (2008).

業績リスト

(1) 学術雑誌

1. D. Xue, S. Kamiya, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto, "Direct Evidence of Less Charge Accumulation in Highly Durable Polymer Solar Cells Using Operando ESR Spectroscopy", *ACS Applied Energy Materials*, **3** (2020) 2028-2036.
2. D. Xue, S. Kamiya, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto, "Analyses of PTzNTz Polymer Solar Cells Using ESR Spectroscopy", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **33** (2020) 97-102.
3. D. Xue, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto, "Analyses of Charge Accumulation of PTzBT Ternary Polymer Solar Cells Using ESR Spectroscopy", *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **34** (2021) 351-356.
4. D. Xue, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto, "Stability improvement mechanism due to less charge accumulation in ternary polymer solar cells", *npj Flex. Electron.*, Accepted.
5. T. Gotanda, H. Kimata, D. Xue, H. Asai, A. Shimazaki, A. Wakamiya and K. Marumoto, "Direct observation of charge transfer at the interface between PEDOT:PSS and perovskite layers", *Applied Physics Express* **12** (2019) 041002-1-4.
6. H. Asai, D. Xue, S. Kamiya, J. Kuwabara, T. Kanbara and K. Marumoto, "Direct Evidence of Internal Deterioration Mechanism due to Molecular Chain Ends in Polymer Solar Cells by Operando Spin Detection", *ACS Applied Polymer Materials*, (2021) (DOI:10.1021/acsapm.1c01543).

(2) 国際会議における発表

1. D. Xue, S. Kamiya, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto,
"Light-induced ESR spectroscopy observation of long-lived charge states in PTzNTz polymer solar cells and elucidation of performance deterioration mechanism", 10th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE10), Nara Kasugano International Forum IRAKA, Nara, Japan, June 25, 2019.
2. D. Xue, S. Kamiya, M. Saito, I. Osaka, and K. Marumoto,
"Analysis of Accumulated Charge States in PTzNTz Polymer Solar Cells Using Operando ESR Spectroscopy", 2nd G'Lowing Polymer Symposium in KANTO (GPS-K2019), B08, Katushika Campus, Tokyo University of Science, Japan, November 2019.
3. D. Xue, S. Kamiya, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto,
"Direct Evidence of Less Charge Accumulation in Highly Durable Polymer Solar Cells Using Operando ESR Spectroscopy", Asia-Pacific International Conference on Perovskite, Organic Photovoltaics and Optoelectronics (IPEROP20), 091, EPOCHAL Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan, January 21, 2020.

4. D. Xue, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto,
"ELUCIDATION OF DETERIORATION MECHANISM OF TERNARY POLYMER SOLAR CELLS USING LIGHT-INDUCED ESR SPECTROSCOPY",
The 30th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-30) & Gloval Photovoltaic Conference 2020 (GPVC2020), P3-T6-105, Jeju, Korea, On-line, November 11, november 8-13, 2020.
5. D. Xue and K. Marumoto,
"ESR: A tool to investigate materials -Operando Direct Observation of Charge Accumulation and Device Performance Correlation of Polymer Solar Cells", International Webinar Series on Material Science Part-1, University of Kota, Kota, India, On-line, June 15, 2021. <Invited>
6. D. Xue and K. Marumoto,
"Analyses of Charge Accumulation of PTzBT Ternary Polymer Solar Cells Using ESR Spectroscopy", The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Materials & Processes for Advanced Lithography, Nanotechnology and Phototechnology (ICPST-38), A-124, On-line, June 15-July 14 (On demand streaming conference), June 15-16,2021. <Invited>
7. D. Xue, M. Saito, I. Osaka and K. Marumoto,
"Analyses of Deterioration Mechanism of PTzBT Ternary Polymer Solar Cells Using Electron Spin Resonance Spectroscopy",
Joint conference of 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference, 9th Asia-Pacific NMR Symposium (APNMR9), 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), and 60th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021), P1-6-6, Osaka International Convention Center, Osaka, Japan, On-line, August24, August 22-27, 2021.
8. D. Xue, K. Tsukagoshi and K. Marumoto,
"Elucidation of deterioration mechanism of polymer solar cells using ESR spectroscopy and improvement of nanosheet performance",
Workshop: TIA "Kakehashi" on Organic/Inorganic Spin Electronics Research, Tsukuba, Japan, On-line, November 25, 2021. <Invited>
9. L. Lihui, X. Zou, W. Dai, D. Xue, T. Nakamura, A. Wakamiya and K. Marumoto,
"ESR Study of Charge States in Lead-Based Perovskite Solar Cells Using A Novel Hole-Transport Material",
Joint conference of 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference, 9th Asia-Pacific NMR Symposium (APNMR9), 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), and 60th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021), P1-6-9, Osaka International Convention Center, Osaka, Japan, On-line, August24, August 22-27, 2021.
10. A. Sato, M. Motohashi, Y. Wang, D. Xue, T. Nakamura, A. Wakamiya and K. Marumoto,

"Study for PEA-Containing Tin Perovskites by Observation of Charge Transfer from PEDOT:PSS to Perovskite Using ESR Spectroscopy",

Joint conference of 22nd International Society of Magnetic Resonance Conference, 9th Asia-Pacific NMR Symposium (APNMR9), 60th Annual Meeting of the Nuclear Magnetic Resonance Society of Japan (2021), and 60th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021), P1-5-15, Osaka International Convention Center, Osaka, Japan, On-line, August24, August 22-27, 2021.

(3)国内学会発表

1. 薛冬, 神谷晨平, 斎藤慎彦, 尾坂格, 丸本一弘,

「高安定性高分子太陽電池における電荷状態の光誘起 ESR 分光」

第 56 回電子スピンスイエンズ学会年会, PS4, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2017 年 11 月(ポスター)

2. 薛冬, 神谷晨平, 斎藤慎彦, 尾坂格, 丸本一弘,

「光誘起 ESR 分光を用いた PTzNTz 高分子太陽電池における電荷状態の解明」

第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 18p-G202-7, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018 年 3 月(口頭)

3. 薛冬, 神谷晨平, 斎藤慎彦, 尾坂格, 丸本一弘,

「PTzNTz 高分子太陽電池における電荷蓄積状態と素子特性の劣化機構の ESR 研究」

第 57 回電子スピンスイエンズ学会年会, 1A-04, 北海道大学学術交流会館, 2018 年 11 月(口頭)

4. 薛冬, 神谷晨平, 斎藤慎彦, 尾坂格, 丸本一弘,

「PTzNTz 高分子太陽電池の長寿命電荷状態のオペランド光誘起 ESR 分光観測と性能劣化機構の解明」

第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-S221-3, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2019 年 3 月(口頭)

5. 薛冬, 神谷晨平, 斎藤慎彦, 尾坂格, 丸本一弘, 「ESR 分光法を用いた高耐久性高分子太陽電池の低電荷蓄積の直接観測」第 4 回フロンティア太陽電池セミナー, P-9, 広島市文化交流会館, 2019 年 11 月(ポスター)

6. 薛冬, 斎藤慎彦, 尾坂格, 丸本一弘,

「PTzBT:ITIC:PCBM 高分子太陽電池の電荷状態と素子特性劣化機構の光誘起 ESR 分光研究」,

第 58 回電子スピンスイエンズ学会年会, J1-3, 川崎市コンベンションホール, 2019 年 11 月(口頭)

7. 薛冬, 斎藤慎彦, 尾坂格, 丸本一弘,

「PTzBT:ITIC:PCBM 高分子太陽電池の長寿命電荷状態の光誘起 ESR 分光観測と素子性能劣化機構の解明」,

第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 12p-A402-4, 上智大学四谷キャンパス, 2020 年 3 月(口頭)

8. 薛冬, 斎藤慎彦, 尾坂格, 丸本一弘,
「光誘起 ESR を用いた三元系高分子太陽電池の劣化機構の解明」,
第 59 回電子スピンスイエンズ学会年会, Y2, 東北大学, 仙台, オンライン, 11 月 13 日, 2020 年
11 月 13 日-15 日(口頭)
9. 薛冬, 斎藤慎彦, 尾坂格, 丸本一弘,
「3 元系 PTzBT 高分子太陽電池の光誘起 ESR 分光及び素子劣化機構の解明」
第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 16a-Z20-2, オンライン, 2021 年 3 月 16 日(口頭)
10. 薛冬, 中村友映, 稲井聡志, 金子侑樹, 秋山陽久, 三浦俊明, 下位幸弘, 今井祐介, 島本太介,
杉本慶喜, 丸本一弘,
「電子スピン共鳴分光を用いた CFRP 複合材料のスピン状態観測と劣化機構研究」
第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-Z02-7, オンライン, 2021 年 3 月 19 日(口頭)(注目講演)
11. 薛冬, 丸本一弘,
「電子スピン共鳴による 3 元系有機薄膜太陽電池の劣化機構解析」,
次世代太陽電池セル・モジュール分科会 2021 年度第 1 回研究会, オンライン, 6 月 8 日, 2021 年 6
月 8 日<招待講演>
12. 浅井遥香, 薛冬, 神谷晨平, 斎藤慎彦, 神原貴樹, 丸本一弘,
「光誘起 ESR 分光を用いた高分子太陽電池における電荷蓄積状態の解明」,
第 56 回電子スピンスイエンズ学会年会, 2Ap4, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京, 11 月 2 日,
2017 年 11 月 2 日~4 日
13. 浅井遥香, 薛冬, 神谷晨平, 桑原純平, 神原貴樹, 丸本一弘,
「高分子太陽電池の特性に与える高分子末端構造の効果の光誘起 ESR 研究」,
第 65 回応用物理学会春季学術講演会, シンポジウム「太陽電池分野で活躍する女性達」, 19p-
D101-11, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 東京, 3 月 19 日, 2018 年 3 月 17 日-20 日
14. 木全晴, 五反田武志, 薛冬, 浅井遥香, 嶋崎愛, 若宮淳志, 丸本一弘,
「逆構造ペロブスカイト太陽電池材料における電荷状態の ESR 分光研究」,
第 57 回電子スピンスイエンズ学会年会, 1A-02, 北海道大学学術交流会館, 札幌, 11 月 1 日, 2018
年 11 月 1 日-3 日
15. 木全晴, 五反田武志, 薛冬, 浅井遥香, 嶋崎愛, 若宮淳志, 丸本一弘,
「逆構造ペロブスカイト太陽電池材料の積層膜界面における電荷移動の ESR 分光研究」,
第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 9a-S222-10, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京, 3 月 9
日, 2019 年 3 月 9 日-12 日
16. 鄒湘濤, 渡邊孝弘, 木全晴, 薛冬, 嶋崎愛, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,
「新規正孔輸送材料を用いた鉛ペロブスカイト太陽電池の ESR 研究」,

第 58 回電子スピンサイエンス学会年会 (第 58 回 NMR 討論会との連合大会), P201, 川崎市コンベンションホール, 川崎, 11 月 7 日, 2019 年 11 月 7 日-9 日

17. 王弈璜, 本橋真優, 鄒湘濤, 木全晴, 薛冬, 佐伯昭紀, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,
「混合ハロゲンスズペロブスカイト太陽電池材料の電荷移動の ESR 分光研究」,

第 58 回電子スピンサイエンス学会年会 (第 58 回 NMR 討論会との連合大会), P203, 川崎市コンベンションホール, 川崎, 11 月 7 日, 2019 年 11 月 7 日-9 日

18. 戴文超, 鄒湘濤, 木全晴, 本橋真優, 薛冬, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,
「P3HT 正孔輸送材料を用いた順構造ペロブスカイト太陽電池の ESR 分光研究」,

第 58 回電子スピンサイエンス学会年会 (第 58 回 NMR 討論会との連合大会), P206, 川崎市コンベンションホール, 川崎, 11 月 7 日, 2019 年 11 月 7 日-9 日

19. 本橋真優, 木全晴, 浅井遥香, 薛冬, 尾崎雅司, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,
「スズペロブスカイト太陽電池材料における電荷状態の ESR 分光研究」,

第 58 回電子スピンサイエンス学会年会 (第 58 回 NMR 討論会との連合大会), B3-17, 川崎市コンベンションホール, 川崎, 11 月 9 日, 2019 年 11 月 7 日-9 日

20. 戴文超, 鄒湘濤, 木全晴, 本橋真優, 薛冬, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,
「光誘起 ESR 分光法を用いた順構造ペロブスカイト太陽電池における電荷状態の解明」,

第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 13a-A402-5, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 3 月 13 日,
2020 年 3 月 12 日-15 日

21. Wang Yihuang, 本橋真優, 鄒湘濤, 木全晴, 薛冬, 佐伯昭紀, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,
「混合ハロゲンスズペロブスカイト太陽電池界面の電荷移動の直接観察」,

第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 14a-A402-6, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 3 月 14 日,
2020 年 3 月 12 日-15 日

22. 鄒湘濤, 渡邊孝弘, 木全晴, 薛冬, 嶋崎愛, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,

「新規正孔輸送材料を用いた鉛ペロブスカイト太陽電池材料の積層膜界面における電荷移動の ESR 研究」,

第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 14a-A402-7, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 3 月 14 日,
2020 年 3 月 12 日-15 日

23. 本橋真優, 木全晴, 浅井遥香, 薛冬, 尾崎雅司, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,
「スズペロブスカイト/正孔輸送材料界面の電荷移動の ESR 分光研究」,

第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 14a-A402-8, 上智大学四谷キャンパス, 東京, 3 月 14 日,
2020 年 3 月 12 日-15 日

24. 鄒湘濤, 渡邊孝弘, 木全晴, 薛冬, 嶋崎愛, Vinh Anh Truong, 若宮淳志, 丸本一弘,

「順構造ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層界面における電荷移動の光誘起 ESR 研究」,

MRM Forum 2020, TS2-O1, パシフィコ横浜, 横浜, オンライン, 12月8日, 2020年12月7日-9日

25. Wang Yihuang, 本橋真優, 木全晴, 薛冬, 佐伯昭紀, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,
「逆構造スズペロブスカイト太陽電池の界面電荷移動の ESR 直接観測」,

MRM Forum 2020, TS2-O4, パシフィコ横浜, 横浜, オンライン, 12月8日, 2020年12月7日-9日

26. 戴文超, 鄒湘濤, 木全晴, 本橋真優, 薛冬, 中村智也, 若宮淳志, 丸本一弘,
「P3HT を用いた順構造ペロブスカイト太陽電池の電荷状態の光誘起 ESR 解明」,

MRM Forum 2020, TS2-O3, パシフィコ横浜, 横浜, オンライン, 12月8日, 2020年12月7日-9日

(4) 受賞・表彰

1. 第4回フロンティア太陽電池セミナーで優秀ポスター発表賞を受賞。
2. 薛冬, 博士後期課程3年, 科学技術振興機構次世代研究者挑戦的研究プログラム, 2021年11月2日, 研究題目:「光誘起 ESR 分光法を用いた三元系太陽電池の動作機構の解明と性能向上」