

■受領No.1395

高効率太陽電池開発のための超短パルスレーザー過渡光電流分光計測システムの開発

代表研究者

寺本 高啓

大阪大学 放射線科学基盤機構 特任講師



Development of transient photocurrent spectroscopy with ultrashort pulse laser for high efficiency solar cell

Principal Researcher

Takahiro Teramoto,

Institute for Radiation Sciences, Osaka University, project lecturer

本研究では可視超短パルスレーザーを用いた過渡光電流分光システムの開発を行なった。このシステムを用いて、有機薄膜太陽電池デバイスの超高速光応答を調べた。その結果、過渡光電流信号に分子振動が変調として観察された。量子化学計算との比較からアクセプター分子の面外振動モードが過渡光電流信号に結合していることが判明した。このように、本研究で開発したシステムを用いれば、太陽電池における光励起後フェムト秒からピコ秒の時間スケールで起こる超高速光応答ダイナミクスが解明できる。

In this study, we developed a transient photocurrent spectroscopy system with visible ultrashort pulse laser. We investigated the ultrafast optical response of organic thin-film solar cell devices by using this system. As a result, molecular vibrations were observed as a modulation in the transient photocurrent signals. From the comparison with quantum chemical calculations, it revealed that the out-of-plane vibrational modes of the acceptor molecules coupled to the transient photocurrent signal. In this way, the system developed in this study can elucidate the ultrafast dynamics in the solar cells in the femtosecond to picosecond time scale after photoexcitation.

1. 研究内容

1.1 背景

近年、有機材料を用いた電子材料（例えば有機薄膜トランジスタや太陽電池）が注目を集めている。これは、有機材料特有のしなやかさ、スプレー塗布可能性などの液状化によるコストの抑制など無機半導体材料では成し得ない特性を有しているためである。有機半導体材料では光を照射することにより励起子が生成する。励起子の緩和ダイナミクスとして、数fs～psの時間スケールで電子・正孔対の電荷再結合または電荷分離が起こる。

この電荷分離過程の分岐比が光電変換の効率を主に支配する。また電子遷移の余剰エネルギーが核の振動に散逸されると、光電変換効率は低下する。このような有機半導体における光励起初期過程の詳細を明らかにするためには、フェムト秒レーザーを用いた超高速分光が必要となる。本研究では超短パルスレーザーを用いて有機薄膜太陽電池デバイスの過渡光電流分光システムを構築する。

1.2 研究の方法

1.2.1 有機薄膜太陽電池デバイスの制作

有機薄膜太陽電池デバイスとして、本研究ではpush pull型低分子である2-[(7-{4-[N,N-Bis(4-methylphenyl)

amino]phenyl}-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)methylene]propanedinitrile (DTDCPB)をアクセプター、フラーレンC₇₀をドナーとして選んだ。真空チャンバー内での蒸着および窒素パージ下でガラス封入作業を行ない、デバイス作成を行なった。太陽電池の構成はITO,50/MoO₃,30/DTDCPB,7/DTDCPB:C₇₀,40/C₇₀,7/BCP,10/Ag,150 となっている。各数値は厚み(単位nm)である。

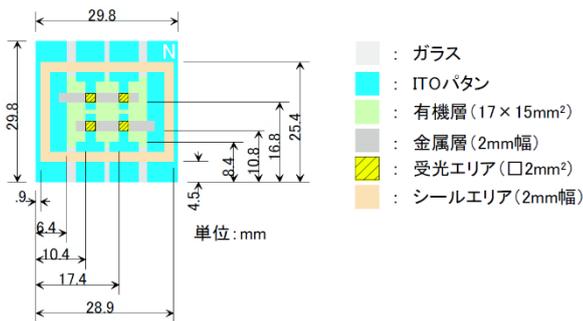
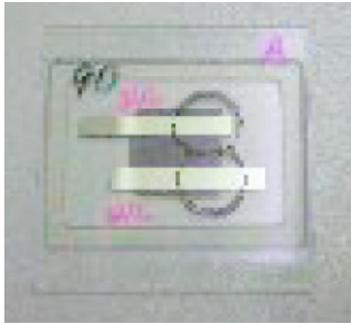


図1 作成した有機薄膜太陽電池評価デバイス。

1.2.2 可視超短パルスレーザーシステム

レーザーシステムの概略を図2に示す。フェムト秒再生増幅器(波長800nm,繰返周波数1kHz,パルス出力1mJ)の出力を2つに分岐し、1つをファイア板で白色発生を行ないシード光として用いた。もう片方をBBO結晶に導入し、2倍波発生を行ない、ポンプ光として用いた。この2つのlaser光をBBO結晶に非同軸で入射し、パラメトリック増幅を行なう。2段増幅を行なった後、チャープミ

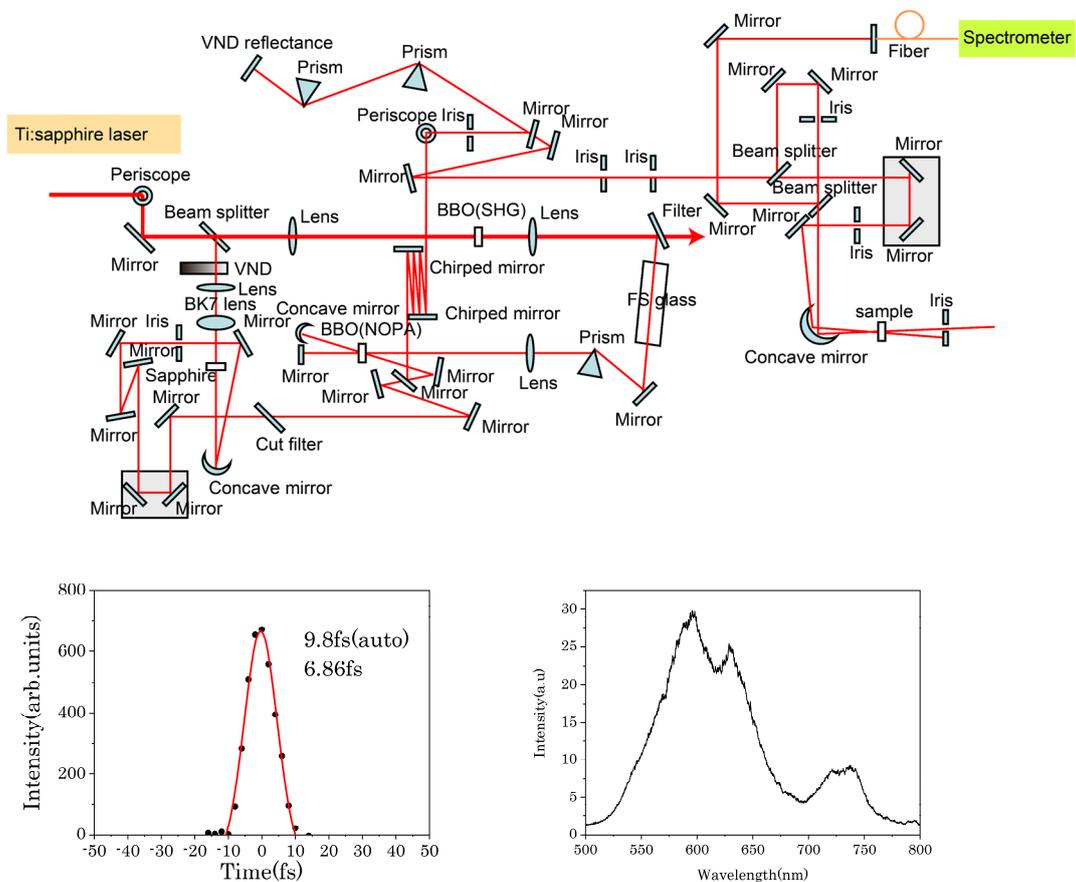


図2 可視超短パルスレーザーシステム。

ラー対とプリズム対を用いてパルス圧縮を行なう。自己相関計測により、パルス幅は6.86fsであった。そのときのスペクトルとともに図に示す。

1.3 研究成果

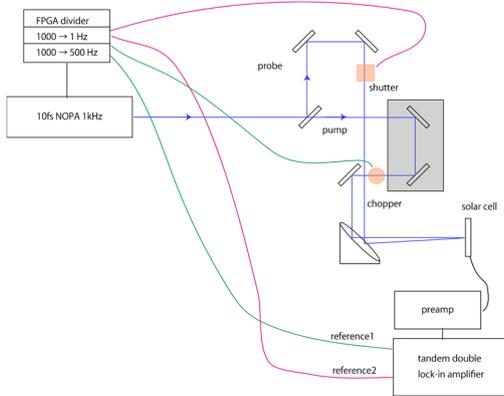


図3 過渡光電流分光システムの概略図

1.2.3 過渡光電流分光法の構築

過渡光電流分光法を行なうために構築した実験系の概略を図3に示す。太陽電池デバイスを図のサンプル位置に固定し、レーザー照射により流れる電流計測を行なうことにより、過渡光電流測定を行なう。過渡測定を行うにあたり、ポンプ光とプローブ光の両方のみに由来した信号を抽出する必要がある。しかし太陽電池デバイスにポンプ光とプローブ光のどちらかのレーザー光が照射されても光電流が流れてしまい、バックグラウンドになってしまう。そこで本研究ではそれぞれの光路にチョッパーまたはシャッターを置いて変調を行ない、2重に変調した成分のみを抽出することを試みた。検出デバイスとして、ロックインアンプを採用しダブルロックイン検波法により信号復調を試みた。これは1つ目のロックインアンプで高周波数成分と同期した信号成分を抽出し、それを次のロックインアンプに入力し低周波数の成分と同期した信号をロックイン検波する手法である。

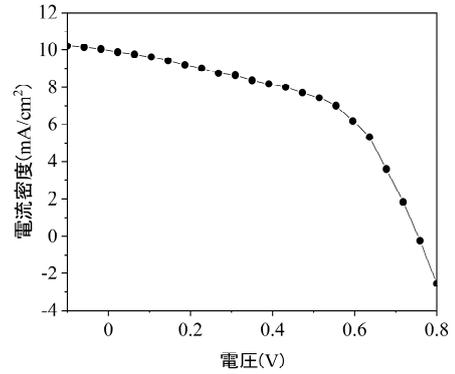


図4 太陽電池デバイス（電流密度電圧応答曲線）

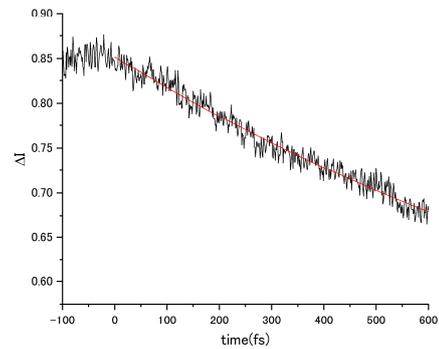


図5 過渡光電流分光データ

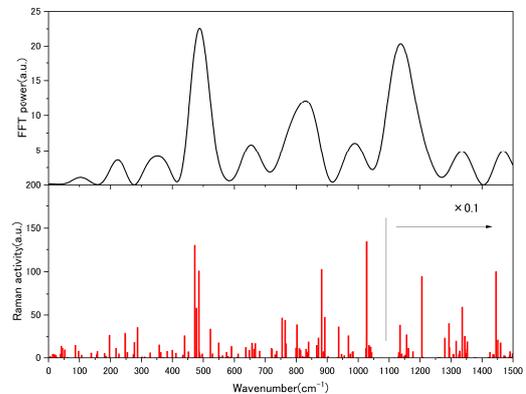


図6 過渡光電流分光で得られた分子振動モード（上）と量子化学計算（下）

1.3.1 有機薄膜太陽電池デバイスの光電変換率

ソーラーシミュレーターを用いて、電流密度－電圧曲線を評価した(図4)。

印可電圧0.55Vで最大出力電力が3.90mW/cm²となった。入射光強度100 mW/cm²より、作成した太陽電池の光電変換効率は3.90%となる。

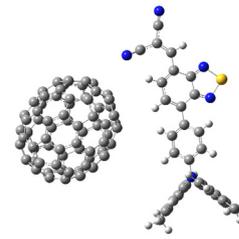


図7 DTDCPB:C₇₀分子対の最適化構造

1.3.2 有機薄膜太陽電池の過渡光電流分光

ポンプ光とプローブ光にそれぞれ500Hz、1Hzの変調を行なった。太陽電池デバイスの出力をプリアンプにより増幅しそれをロックインアンプに導入した。1段目の参照周波数を500Hzとして、時定数を1sとしてロックイン検波した。その出力を次のロックインアンプに導入し、参照周波数を1Hzとしてロックイン検波した。このときの時定数は2sである。0.2fsステップで-100fsから600fsまでポンプ光とプローブ光の相対遅延時間を変えて過渡光電流信号を計測した。図5にその結果を示す。本測定では600fsまでの時間データしかないため、正しく評価できないが、指数関数でフィットすると1.3psの時定数を持つことがわかった。これは励起子の寿命と考えられる。

次に得られたデータをフーリエ変換することにより、寄与している振動モードを調べた。図6にその結果を後述する量子化学計算と比較して示す。

赤で示した量子化学計算の結果と比較し、いくつかの振動モードが実験結果とよい一致を示すのがわかる。量子化学計算ではラマン活性な振動モードを現している。一方実験結果は、過渡光応答に寄与しているラマン活性な振動モードを現している。フーリエ変換の窓関数の影響などにより信号強度についての議論は一概には難しいが、よい一致を示していると考えられる。

1.3.3 量子化学計算による評価

図7に量子化学計算により求めたDTDCPB:C₇₀の最適化された分子構造を示す。図6に示したが500cm⁻¹以下の振動数に分子間、1500-2000cm⁻¹にDTDCPBの分子内振動モードが含まれている。これらの分子振動が電荷移動で影響していると考えられる。

2. 発表(研究成果の発表)

1. 寺本高啓, 徳永英司, 小林孝嘉
可視超短パルスレーザーを用いた過渡光電流分光法の開発
第17回AMO討論会(オンライン、2021年次)
2. 寺本高啓, 徳永英司, 小林孝嘉
高効率太陽電池開発を目指した可視超短パルスレーザー過渡光電流分光法の開発
日本物理学会2021年秋季大会(オンライン、2021年次)