

バルクヘテロ接合膜の塗布乾燥過程における光吸収スペクトル/X線散乱リアルタイム同時測定 ～有機薄膜太陽電池の高性能化に向けて～

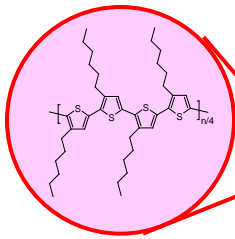
産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター
先端産業プロセス・低コスト化チーム
研究チーム長 吉田 郵司

バルクヘテロ接合の構造と特長

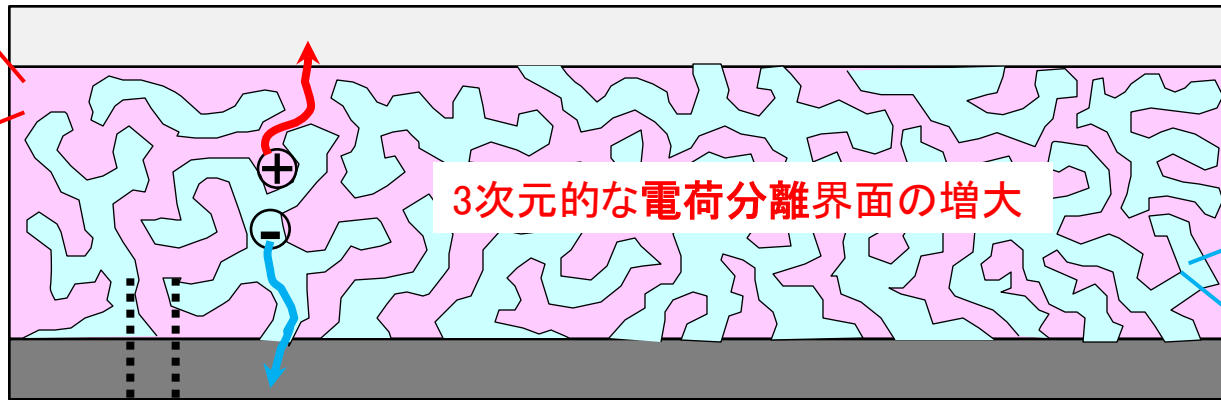
3次元的なネットワークにより
キャリアパスが形成



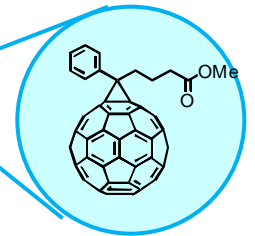
キャリアは再結合せず、
効率良く電極に到達(電荷輸送)



P3HT



3次元的な電荷分離界面の増大



ネットワークの幅 ; 20 nm程度、**励起子拡散長相当** → **励起子が全て界面へ到達** PCBM

TEM像



画像処理後

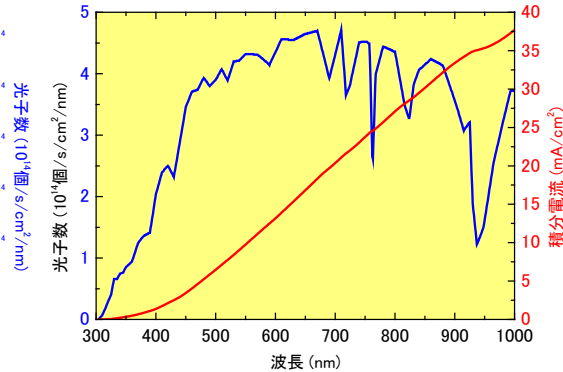
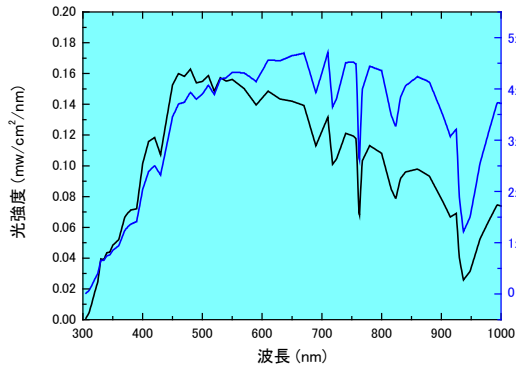


100 nm

J. S. Moonら Nano Lett., 9(2009)230.

断面TEMで観察したP3HT:PCBMのバルクヘテロ接合のネットワーク構造

有機薄膜太陽電池の効率限界？

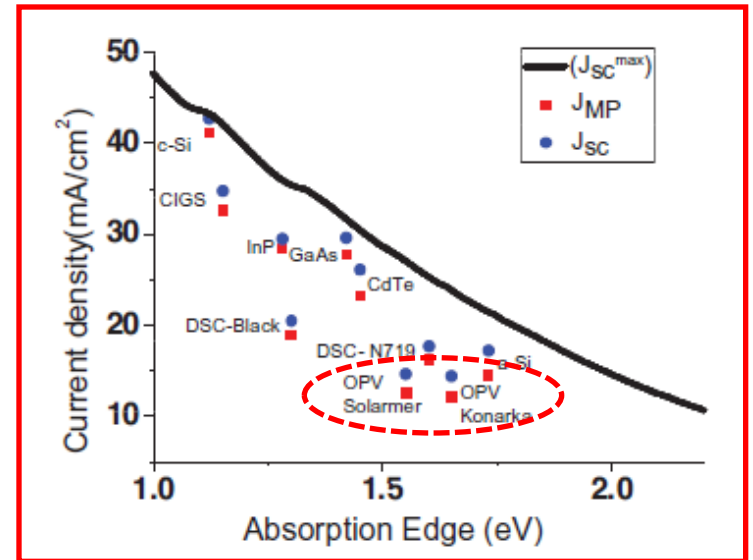


太陽光スペクトルの強度
と光子数

積分電流値

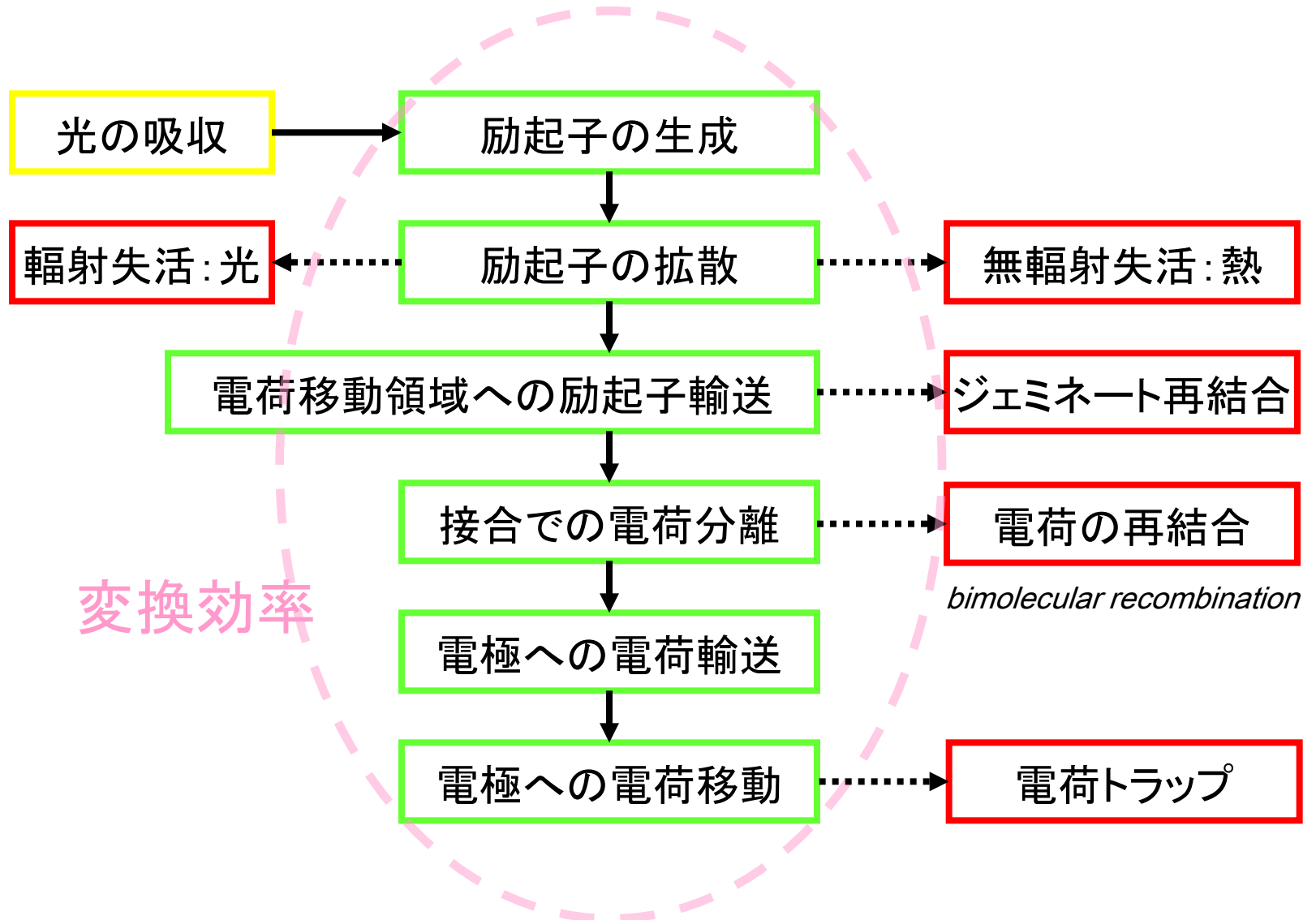
平均IPCE 80%, $V_{oc} \times FF = 0.5$ と仮定したとき

理論値の仮定	積算電流(mA/cm^2) (平均IPCE=80%)	最大変換効率(%) (平均IPCE=80%)
600nmまですべて吸収した場合	10.6	5.3
700nmまですべて吸収した場合	16.2	8.1
800nmまですべて吸収した場合	21.6	10.9
900nmまですべて吸収した場合	26.7	13.4
1000nmまですべて吸収した場合	30.2	15.1

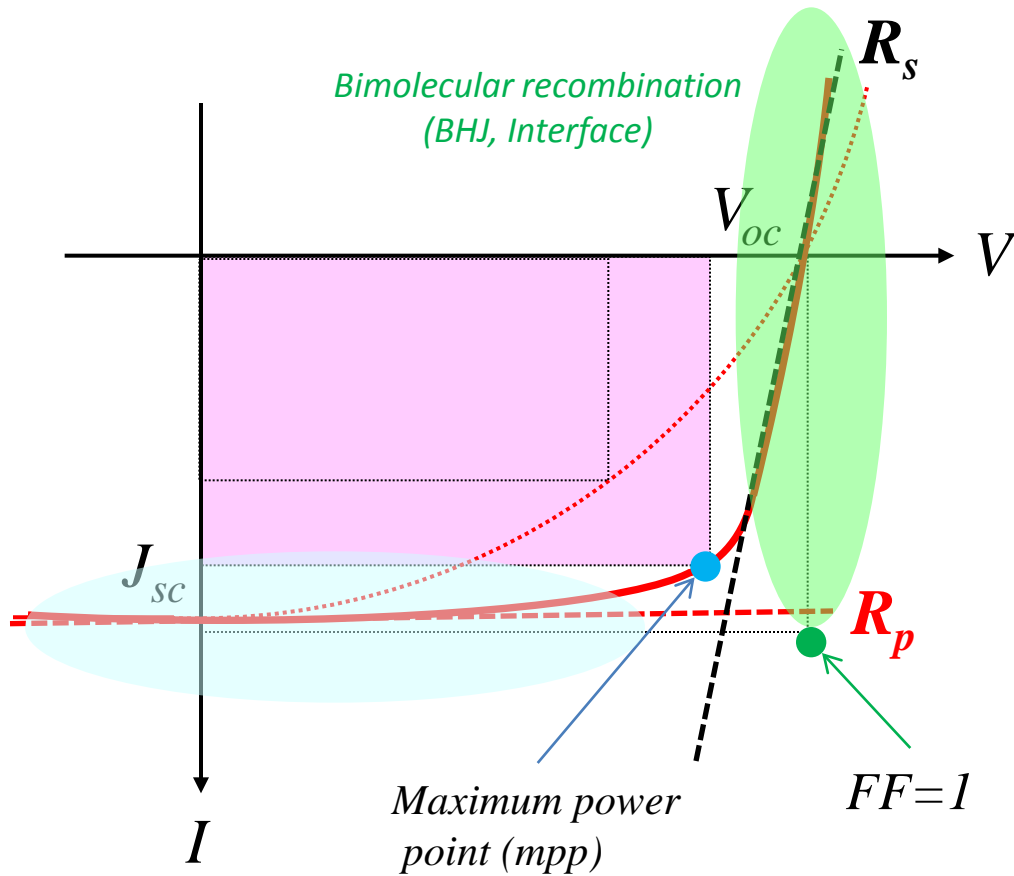


理論的最大電流値と実験値の比較

有機薄膜太陽電池における光電変換過程と損失



有機薄膜太陽電池のI-V特性



エネルギー変換効率(PCE):

出力電力(W) / 入射光強度(W)

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = FF \frac{V_{oc} \times J_{sc}}{P_{in}}$$

FF: 形状因子

V_{oc} : 開放光起電圧 (V)

J_{sc} : 短絡光起電流密度 (mA/cm^2)

$$FF = \frac{V_{mpp} \times J_{mpp}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

$$J(V) = j_0 \left(\exp\left(\frac{q(V - jR_s)}{nkT}\right) - 1 \right) - \frac{V - jR_s}{R_p} - j_{ph}$$

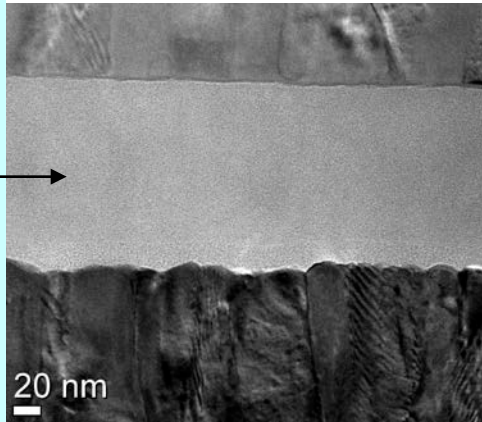
: Shockleyの式

バルクヘテロ接合の微細構造の評価方法

- ・電子顕微鏡 (TEM、EF-TEM、STEM、etc.)
- ・X線回折・散乱法 (GIWAXS、GISAXS、XRR、etc.)
- ・走査型プローブ顕微鏡
- ・分光測定法 (紫外可視光、赤外光、etc.)
- ・蛍光発光・電界発光法
- ・その他、マクロスコピックな手法
(QCM, 質量分析、など)

P3HT:PCBMのバルクヘテロ接合のTEM像

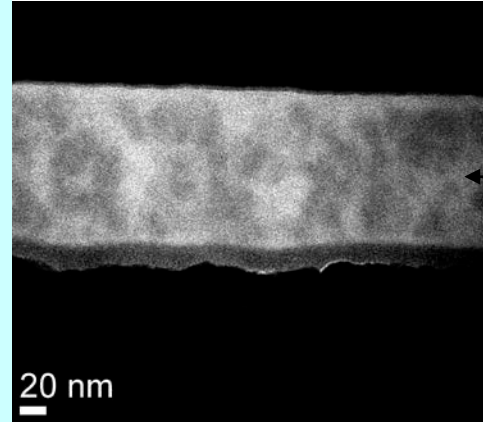
ゼロ・ロス像(従来のTEM像)



混合状態評価
不可能



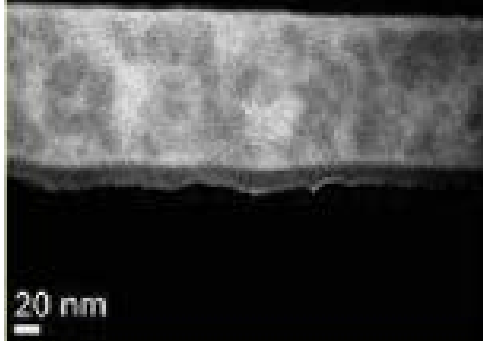
プラズモン・ロス像



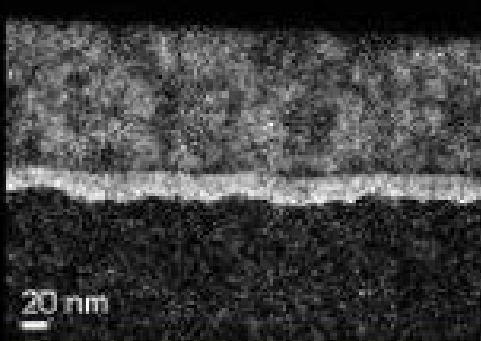
混合状態評価
可能



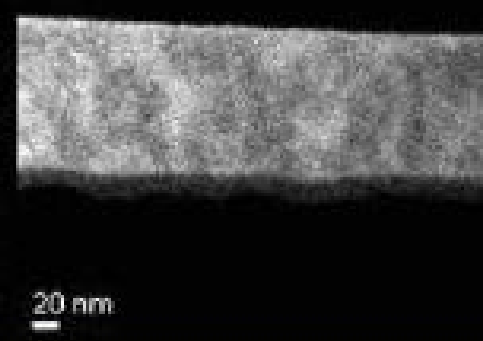
プラズモンロス像



EELSマッピング像(S)

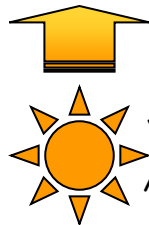
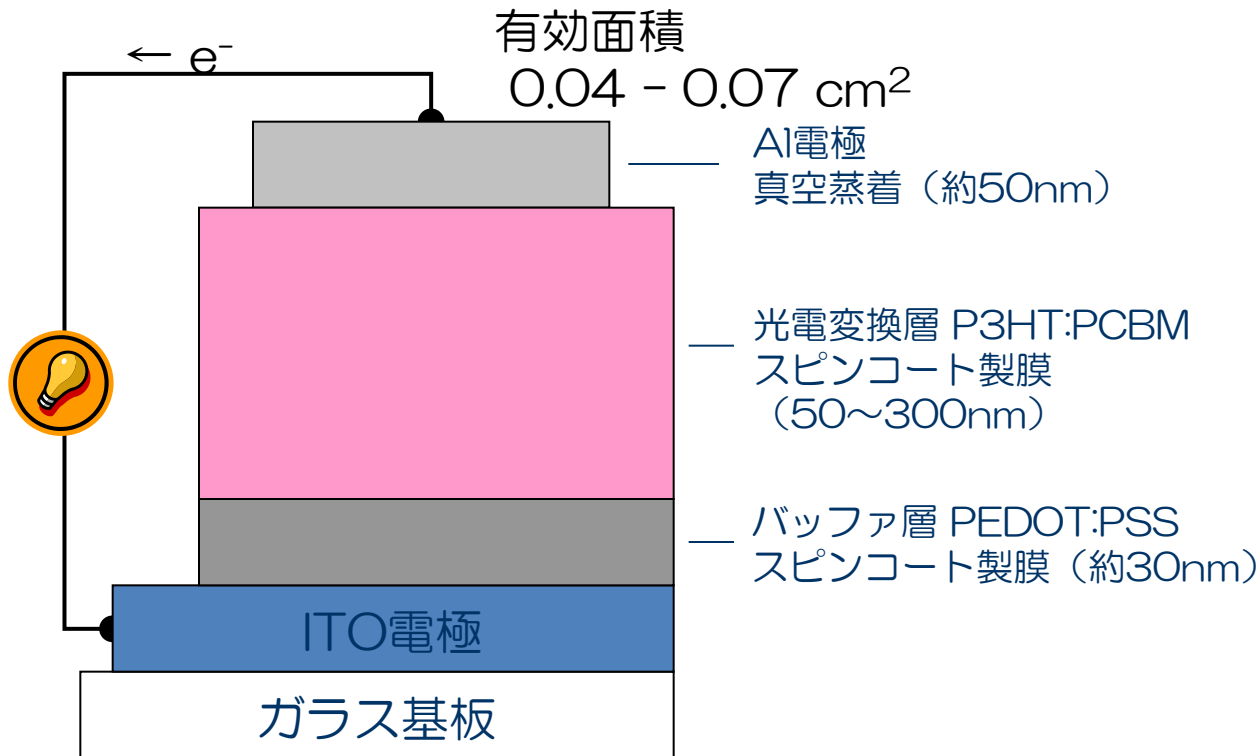


EELSマッピング像(C)

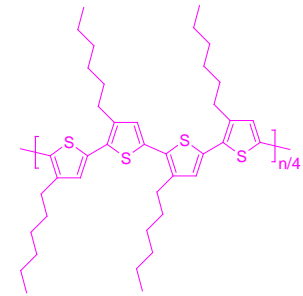


バルクヘテロ構造の解析と最適化 : 様々な事例より

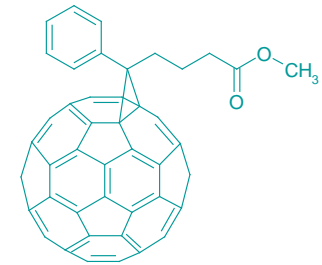
バルクヘテロ接合型(P3HT:PCBM)太陽電池



ソーラーシミュレータ
AM 1.5 G, 100 mW/cm²



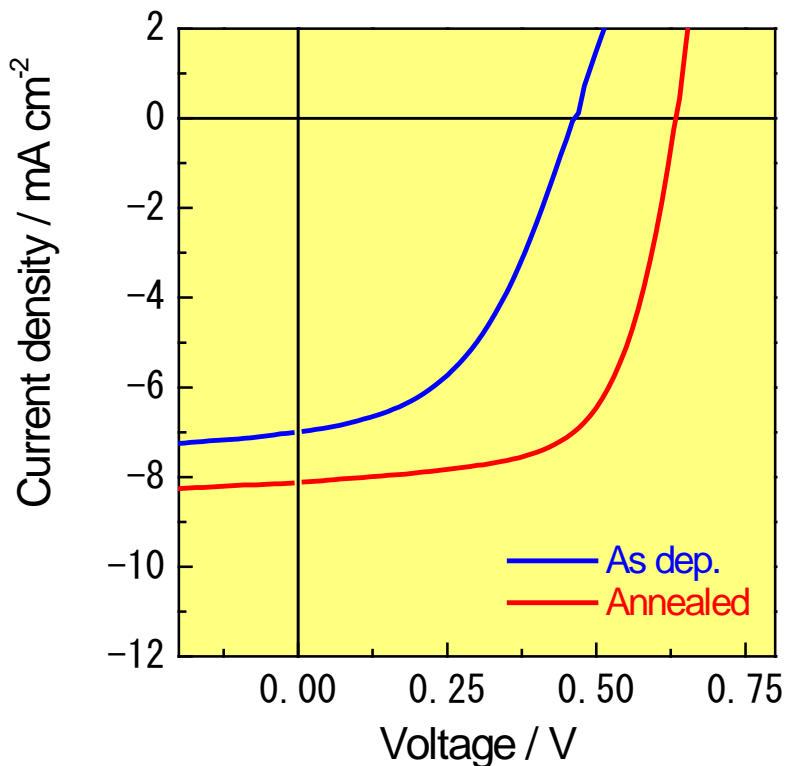
p 型半導体
P3HT (regioregular)



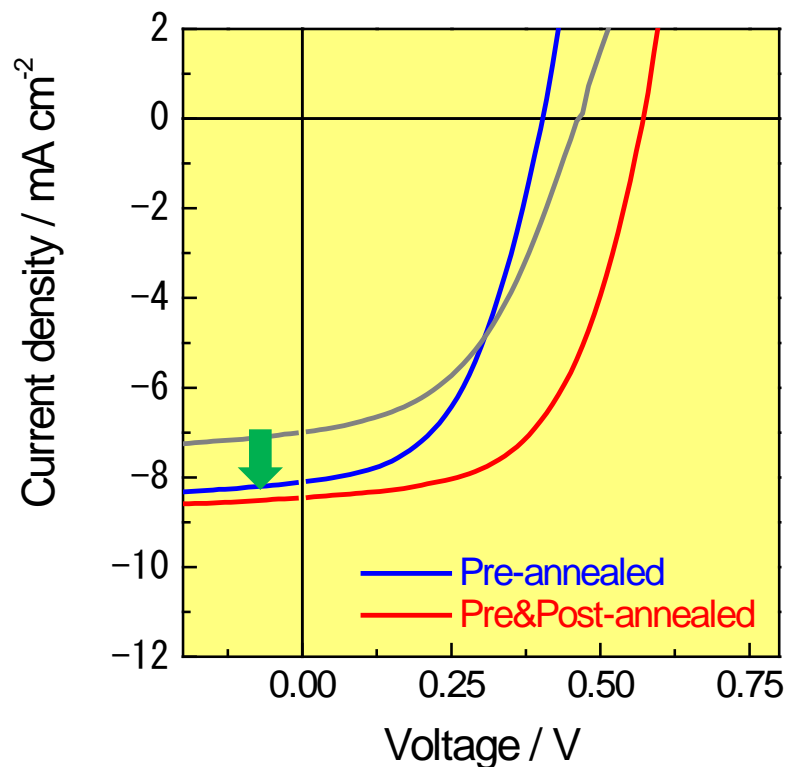
n 型半導体
PCBM

熱処理によるバルクヘテロ構造最適化

電極蒸着後（デバイス作成後）
に熱処理

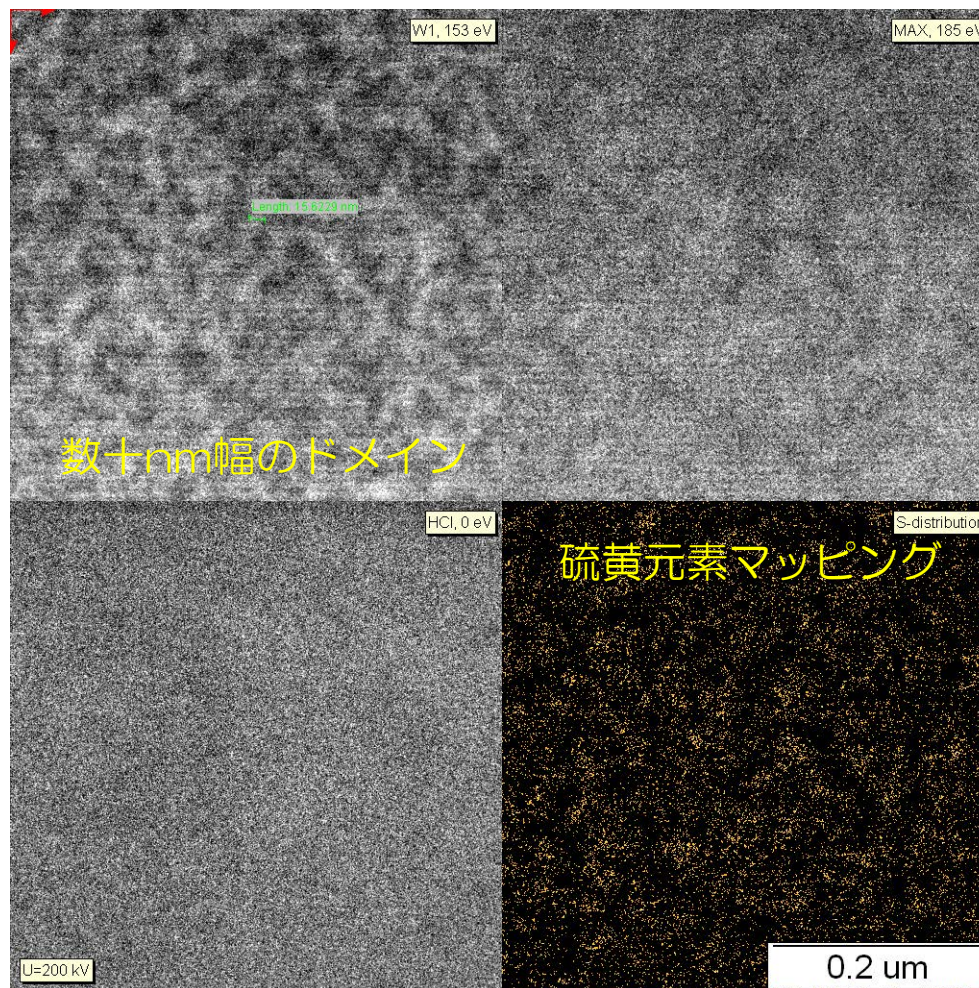


電極蒸着前に熱処理したデバイスを
再度、電極蒸着後に熱処理



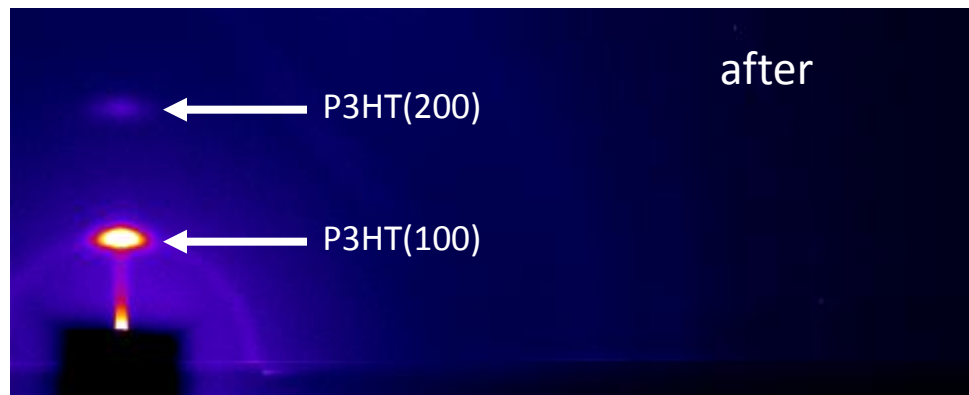
熱処理により電流が改善 → バルクヘテロ内部の構造最適化？
（電極形成後の熱処理は電圧も改善；電極のコンタクト改善）

バルクヘテロ接合の構造(TEM像)



熱処理前後でモルフォロジーは殆ど変わらない

P3HT:PCBM膜の熱処理効果：2D-detector(PILATUS)



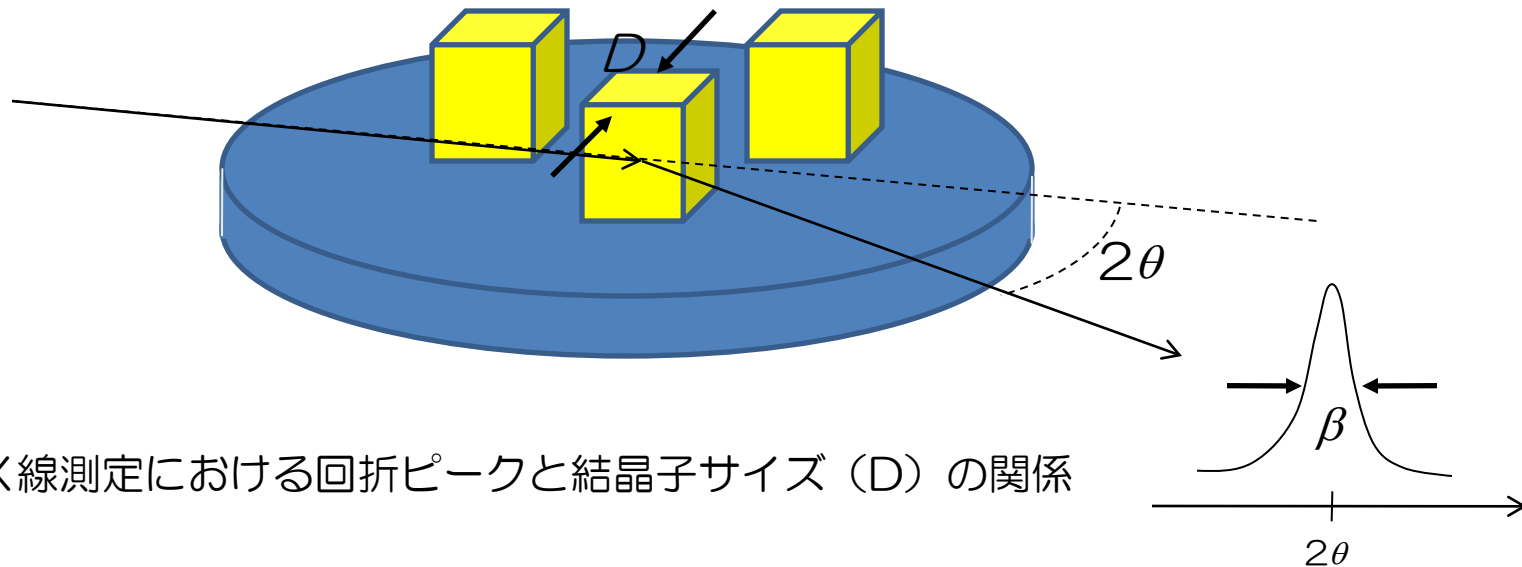
配向変化無し（ピーク形状は判別できない。）

バルクヘテロ接合の結晶構造評価

面内X線回折測定を行い、回折ピークの半値幅の解析より、結晶子サイズ D を評価する。

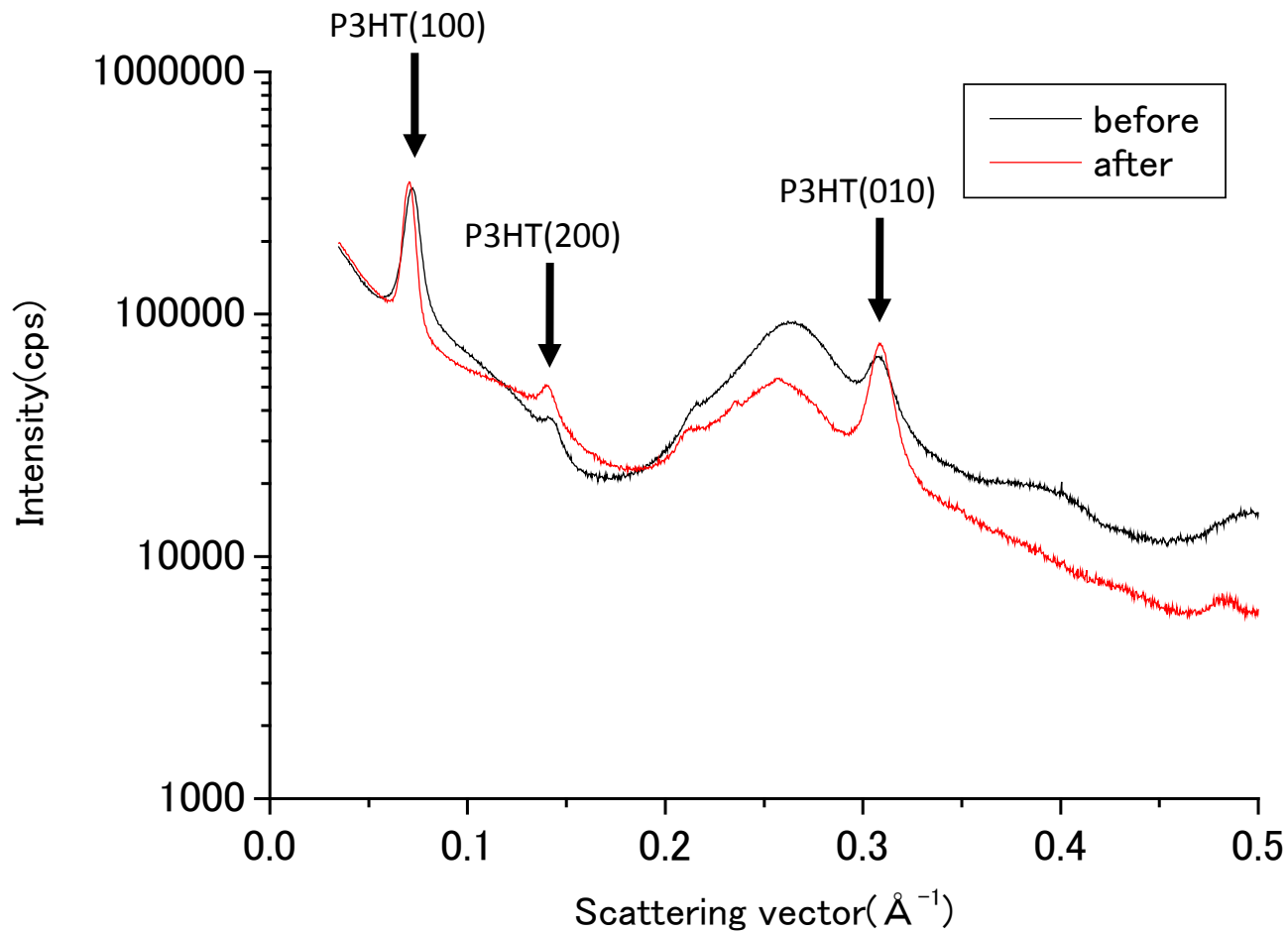
$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{Scherrerの式})$$

λ ; X線波長、 β 半値幅、 θ 回折角
 $K=1.057$ (球状、真の結晶子サイズ)

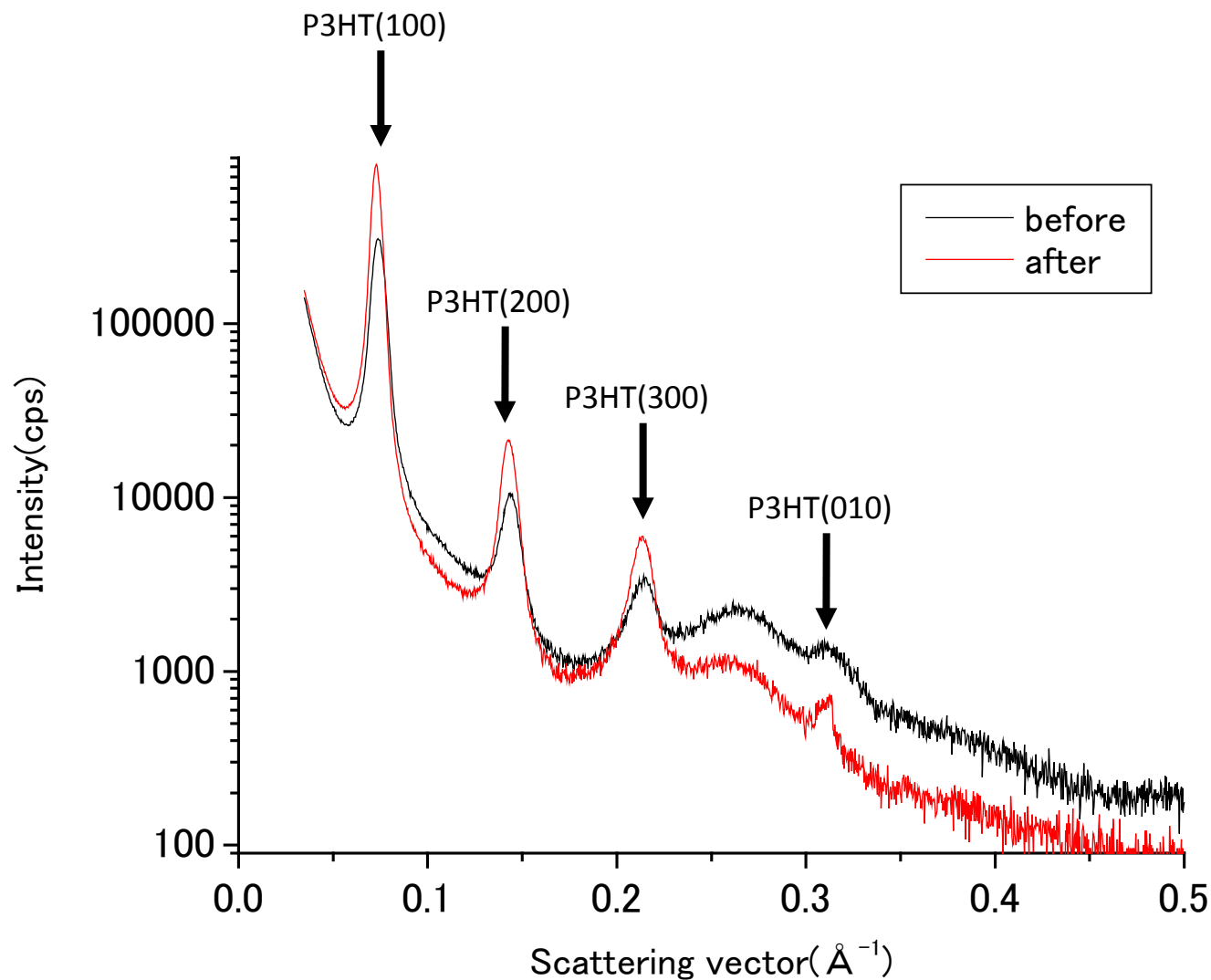


面内X線測定における回折ピークと結晶子サイズ (D) の関係

P3HT:PCBM膜の熱処理効果: In-plane GI-XRD

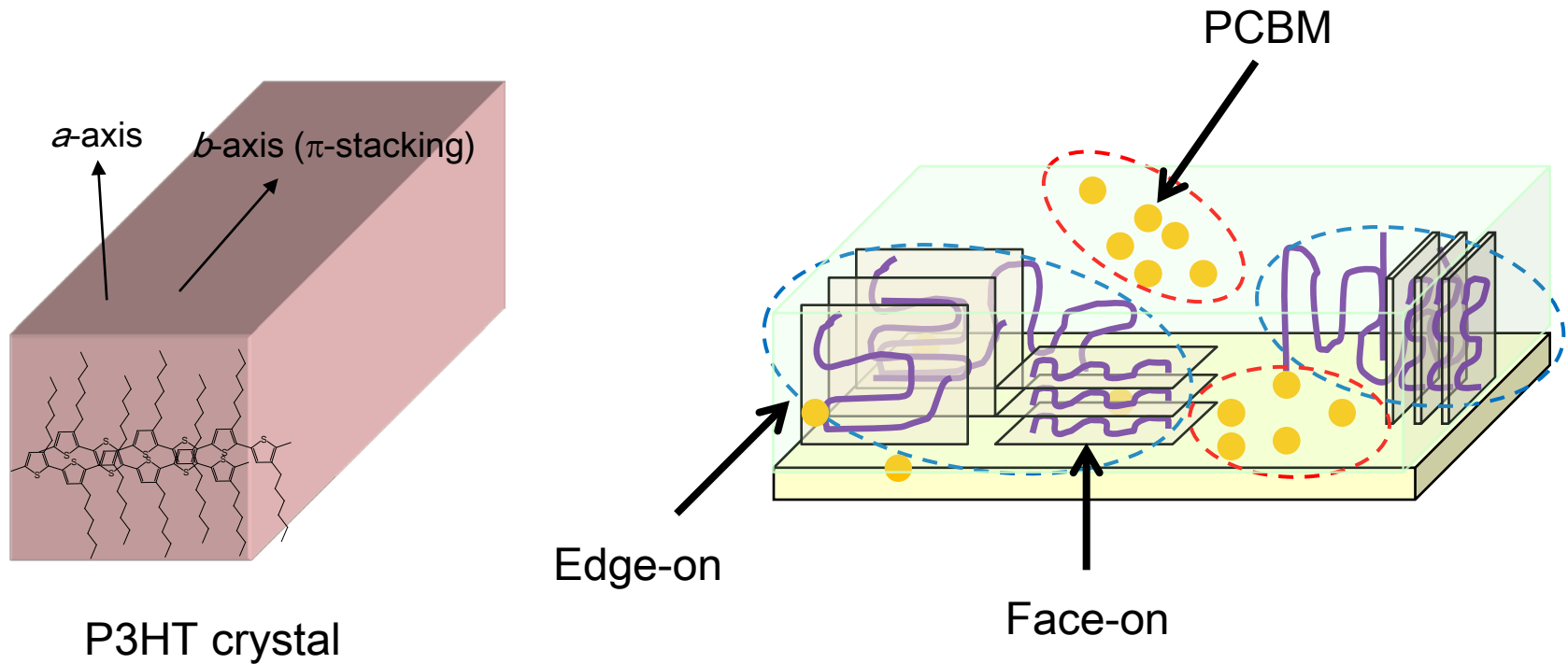


P3HT:PCBM膜の熱処理効果: Out-of-plane GIXD



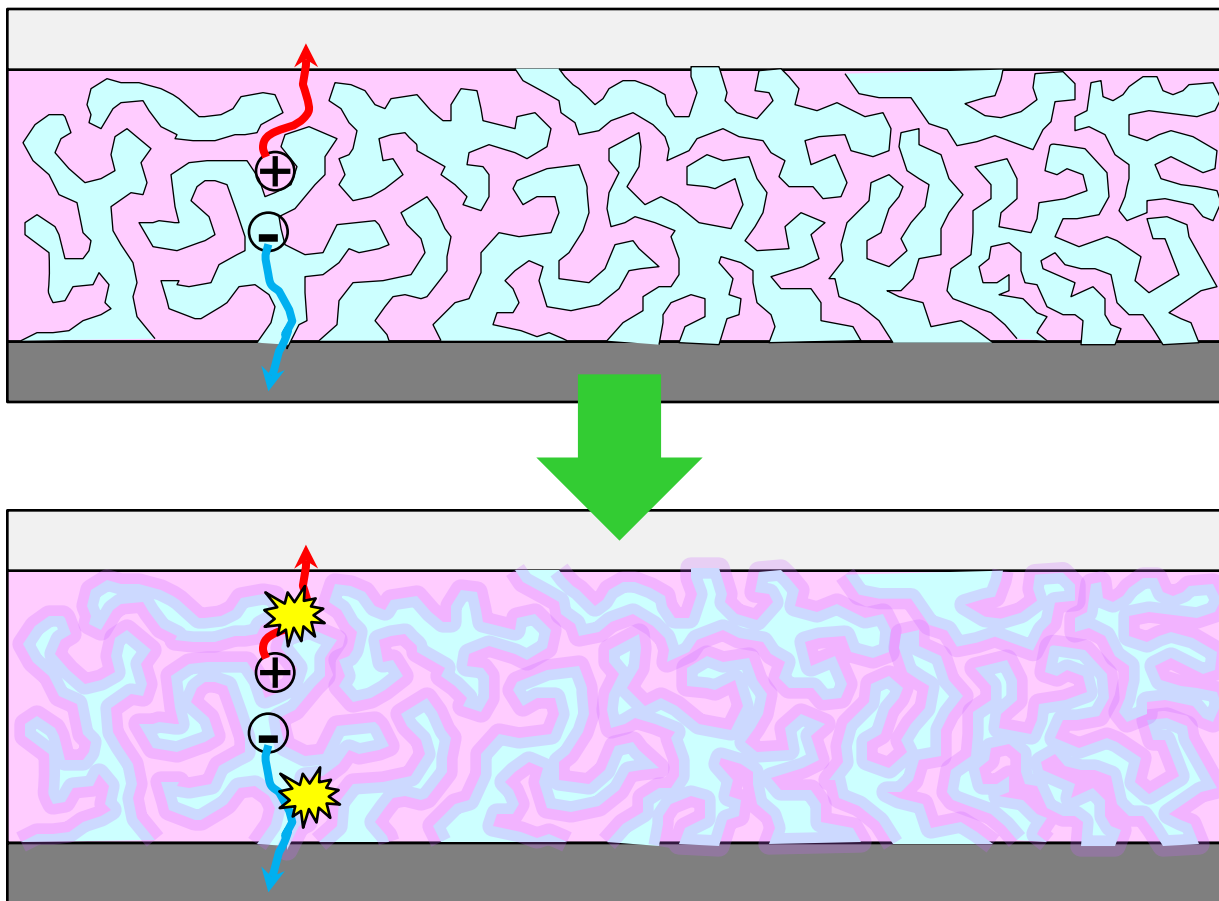
ピークの半値幅より、グレインサイズが20nm程度

P3HT:PCBMのバルクヘテロ接合の微細構造 :P3HT結晶の配向



P3HT結晶は主にEdge-on配向しており、結晶サイズは20nm程度 (*a*軸方向)

バルクヘテロ接合構造の正確な描像？



中心部は結晶化しているが、相分離界面では相互拡散している



キャリアはかなり再結合して失活している

組成比が1:1付近でないバルクヘテロ接合の構造



?

厚さ方向でのバルクヘテロ構造：溶媒効果

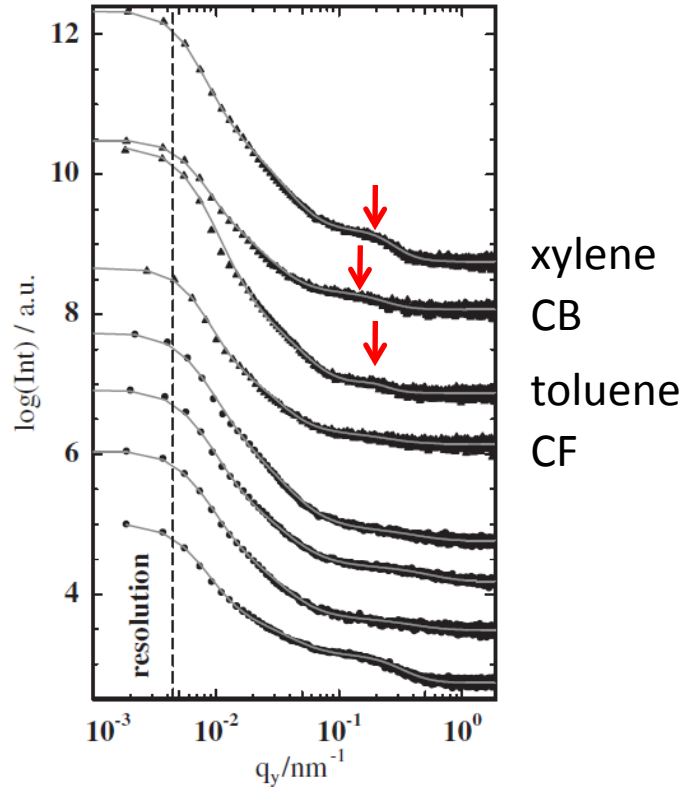


Figure 6. Double-logarithmic plot of horizontal cuts taken at the critical angle of PCBM of 2D GISAXS measurements from as-spun (circles, lower four curves) and annealed (triangles, upper four curves) P3HT:PCBM films made using four different solvents. Curves from bottom to top refer to P3HT:PCBM films made using CF, toluene, CB, and xylene solutions for each case. The dashed line indicates the resolution limit for GISAXS. All curves are shifted along the y axis for clarity.

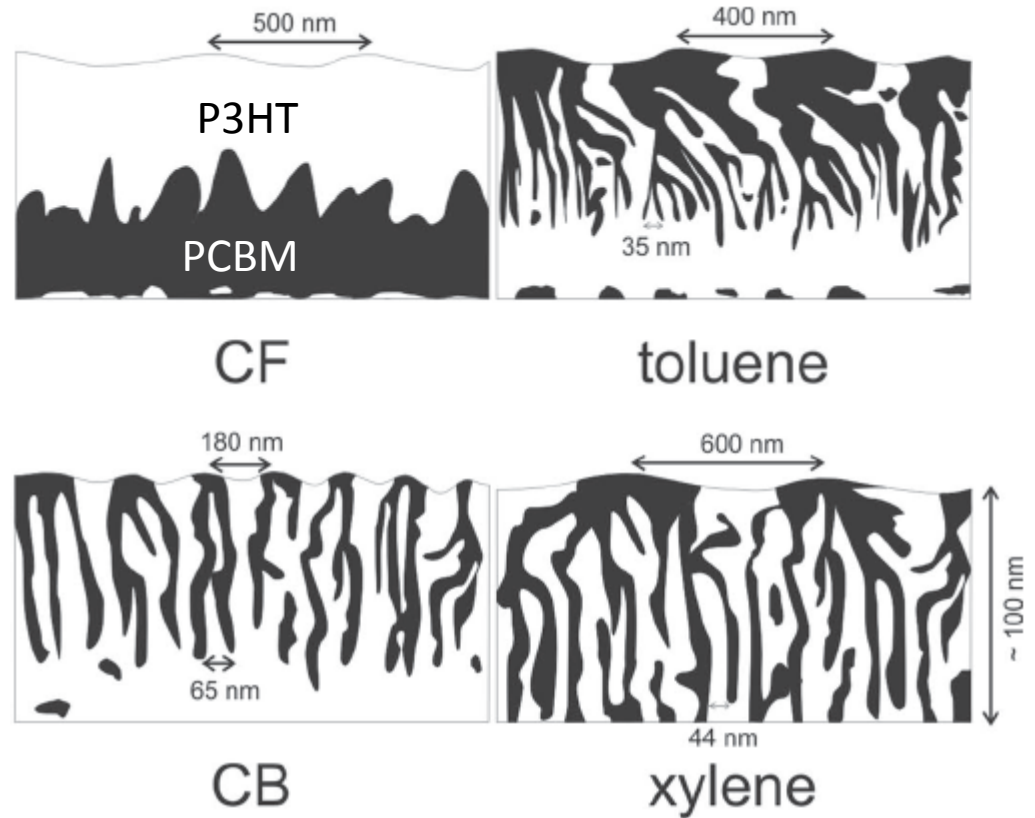


Figure 7. Black and white schematic morphology of annealed P3HT:PCBM films made using CF, toluene, CB, and xylene solutions, as reconstructed from the results of AFM, XRR, and GISAXS investigations. Black areas correspond to pure PCBM phases and white to pure P3HT phases. Characteristic lengths are indicated.

Intercalation: 特殊なバルクヘテロ界面構造

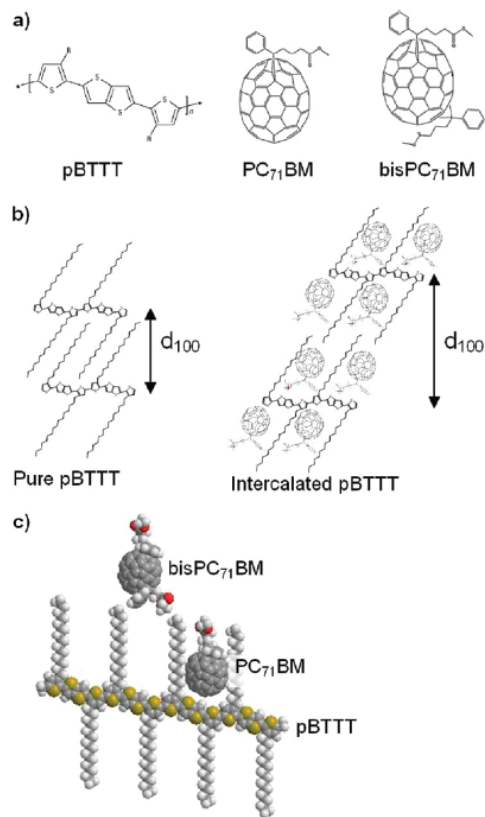


Figure 1. Molecular structures of pBTTT, PC₇₁BM, and bisPC₇₁BM (a), schematics showing possible structures for pure and intercalated pBTTT (b), and a space-filling ChemDraw model of pBTTT, PC₇₁BM, and bisPC₇₁BM to show their relative sizes (c). The second side group on bisPC₇₁BM can attach to the fullerene at a number of different locations.

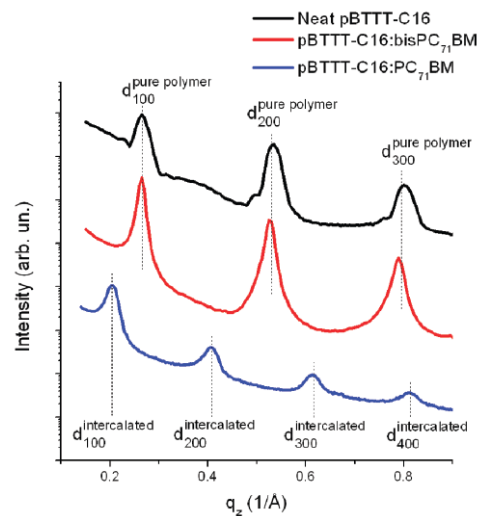


Figure 2. Specular X-ray diffraction patterns for pure pBTTT (black), pBTTT:bisPC₇₁BM (red), and pBTTT:PC₇₁BM (blue). The small peaks in the pure pBTTT pattern are finite thickness fringes.

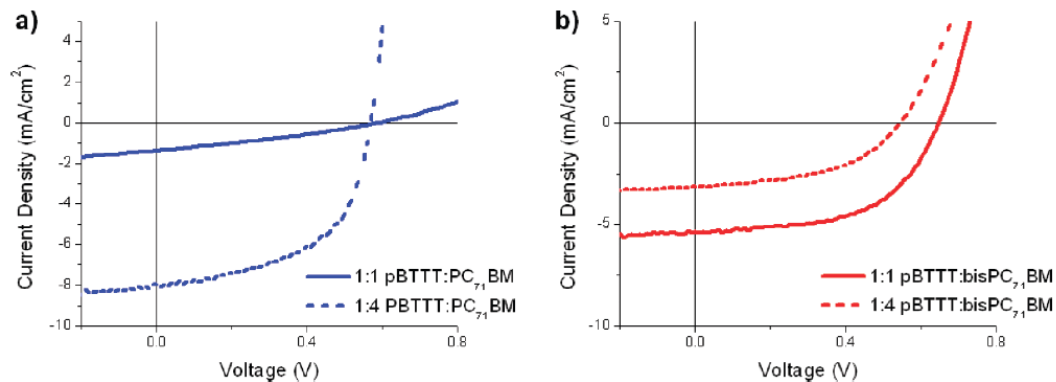
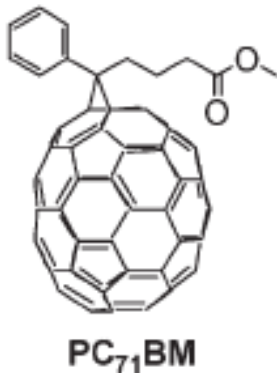
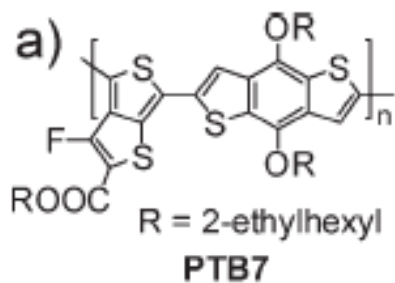


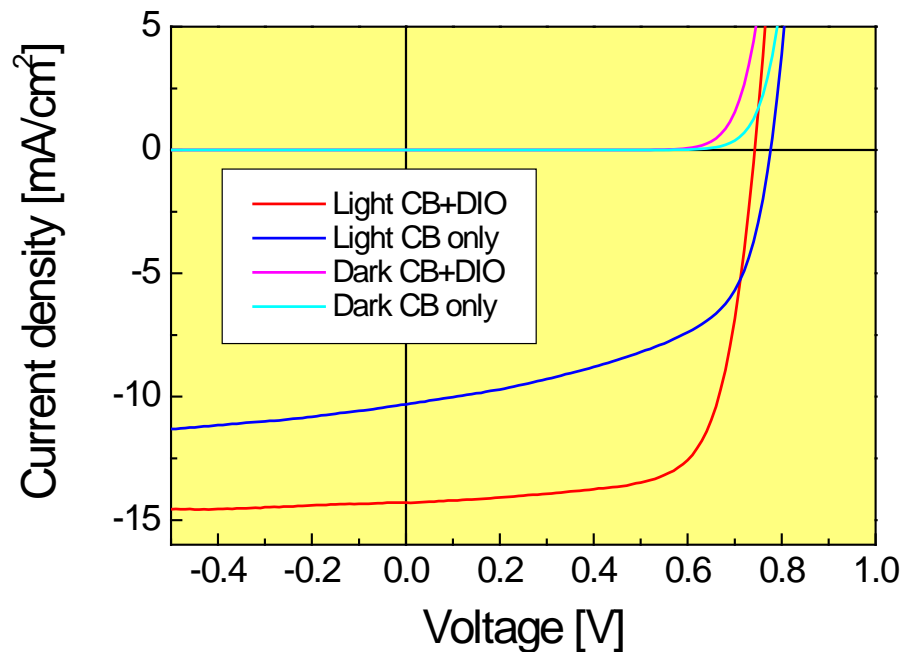
Figure 3. Current–voltage measurements for 1:1 (solid lines) and 1:4 (dashed lines) blends of pBTTT:bisPC₇₁BM (a) and pBTTT:PC₇₁BM (b). The best 1:1 pBTTT:bisPC₇₁BM blends had $J_{SC} = 5.35$ mA/cm², $V_{OC} = 0.645$ V, FF = 0.56, and $\eta = 1.94\%$, and the best 1:4 pBTTT:PC₇₁BM blends had $J_{SC} = 7.99$ mA/cm², $V_{OC} = 0.565$ V, FF = 0.55, and $\eta = 2.51\%$.

Tuning the properties of polymer bulk heterojunction solar cells by adjusting fullerene size to control intercalation.,
N. Cates, et al., Nano Letter, 9(2009)4153.

熱処理を要しない構造最適化の例



溶媒: CB (chlorobenzene)
添加物: DIO (1,8-diiodooctane)



	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [-]	PCE [%]
CBのみ	0.77	10.3	0.55	4.4
CB+DIO	0.74	14.3	0.71	7.5

Additiveの効果:ポリマーの結晶性向上

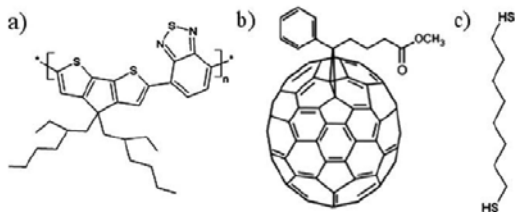


FIGURE 1 Chemical structures of (a) poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt 4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT), (b) [6,6]-phenyl C71 butyric acid methyl ester ([70]PCBM), and (c) 1,8-octanedithiol (ODT).

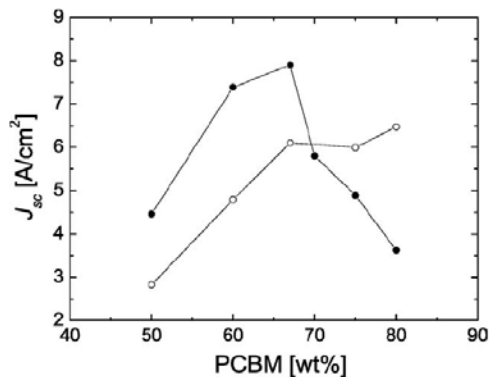


FIGURE 4 Short-circuit current density, J_{sc} , of PCPDTBT:[70]PCBM blend devices as a function of composition ratio after spin-casting from solutions containing ODT (filled circles) and without ODT (unfilled circles). PCE, Voc and FF for these devices are reported in the Supporting Information Figure S4.

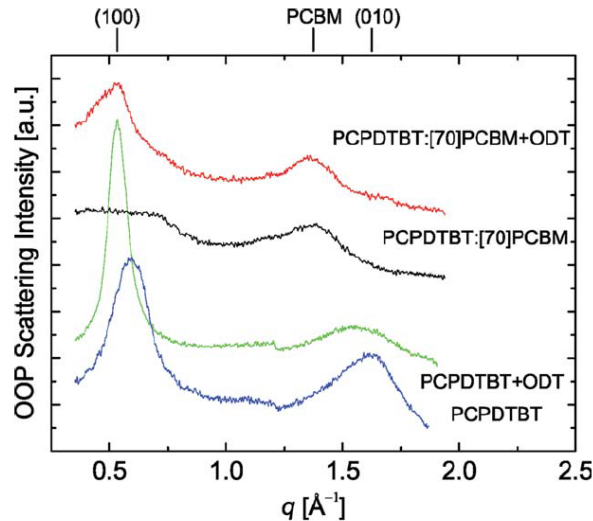


TABLE 1 OOP Grazing Incidence X-Ray Diffraction peaks for PCPDTBT and PCPDTBT:[70]PCBM Blend Films

Material	Index	q (\AA^{-1})	d (\AA)	FWHM (\AA^{-1})	L (\AA)
PCPDTBT	(100)	0.59	10.6	0.286	9.8
	(010)	1.62	3.87	0.51	5.5
PCPDTBT+ODT	(100)	0.54	11.7	0.124	22.5
	(010)	1.56	4.02	0.66	4.2
Blend	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Blend + ODT	(100)	0.53	11.8	0.21	13.3

The (100), (010), and (001) peaks refer to spacings d along the lamellar stacking, the π -stacking and the polymer backbone directions, respectively. L is the coherence length calculated assuming validity of the Scherrer equation.

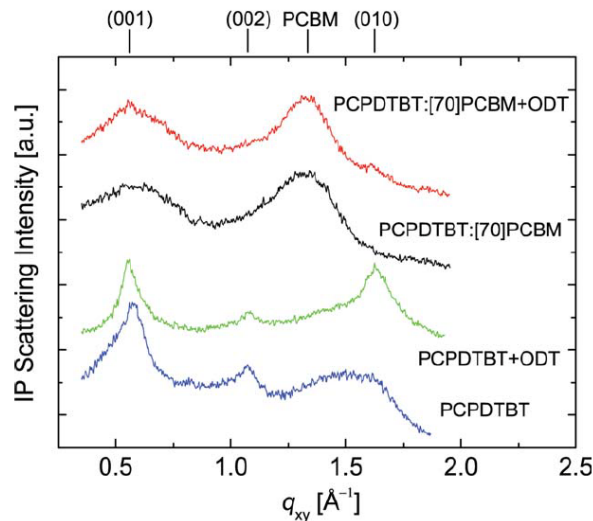


TABLE 2 IP Grazing Incidence X-Ray Diffraction Peaks for PCPDTBT and PCPDTBT:[70]PCBM Blend Films

Material	Index	q_z (\AA^{-1})	d (\AA)	FWHM (\AA^{-1})	L (\AA)
PCPDTBT	(001)	0.582	10.8	0.26	10.8
	(002)	1.08	5.79	0.33	8.5
	(010)	1.59	3.94	0.56	5
PCPDTBT+ODT	(001)	0.57	11	0.118	23.7
	(002)	1.1	5.72	0.19	14.7
Blend	(010)	1.66	3.78	0.25	11.2
	(001)	0.57	10.9	0.56	5

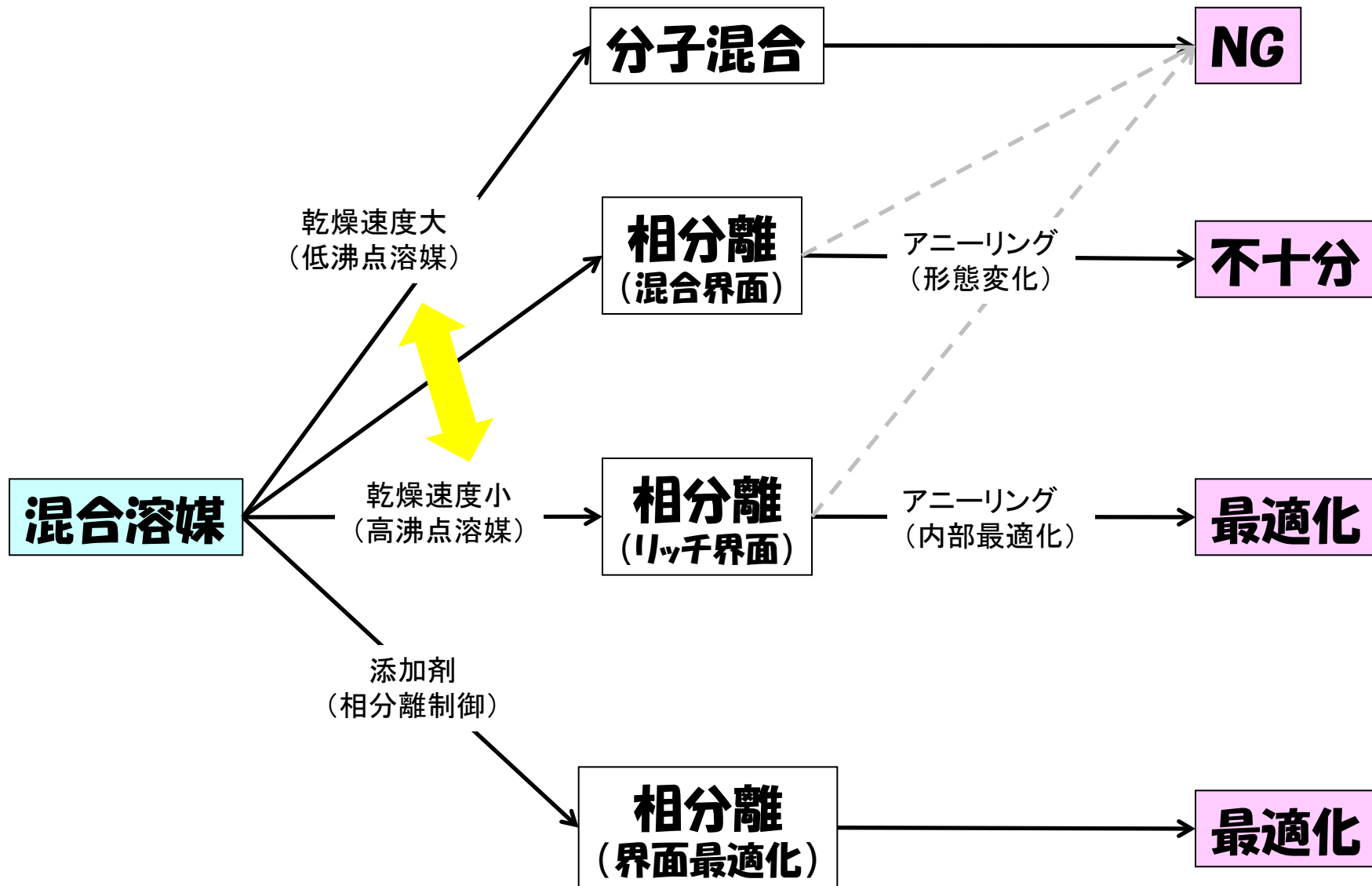
FIGURE 2 GIXRD out-of-plane (OOP) profiles (top panel) and in-plane (IP) profiles (bottom panel) for PCPDTBT and PCPDTBT:[70]PCBM films processed with and without ODT.

The role of alkane dithiols in controlling polymer crystallization in small band gap polymer:fullerene solar cells., T. Agostinelli, et al., J. Poly. Sci. B 49(2011)717.

バルクヘテロ接合構造の最適化プロセス

成膜プロセス

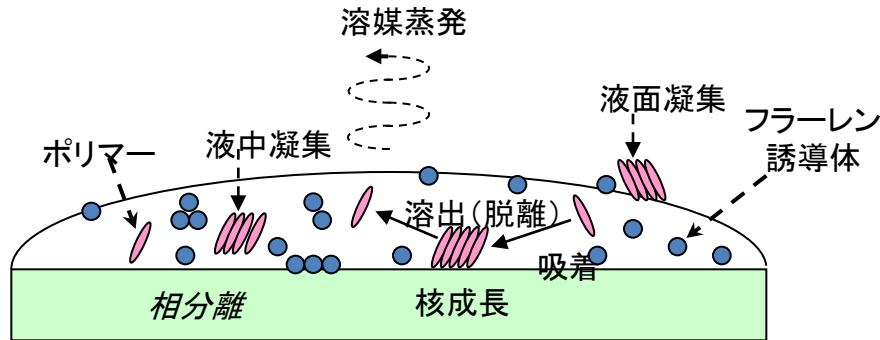
安定化プロセス



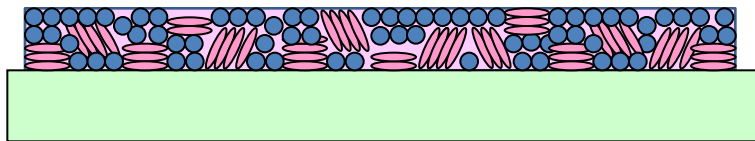
バルクヘテロ構造の形成機構解明 :動的解析法の導入

バルクヘテロ接合の問題点

- ・再現性が無い
- ・形成機構が未解明(ポリマーの相分離と結晶化)
- ・設計指針が無い(新材料毎に試行錯誤が必要。)



混合溶液塗布膜



バルクヘテロ接合構造

他にも、自己組織化故の問題

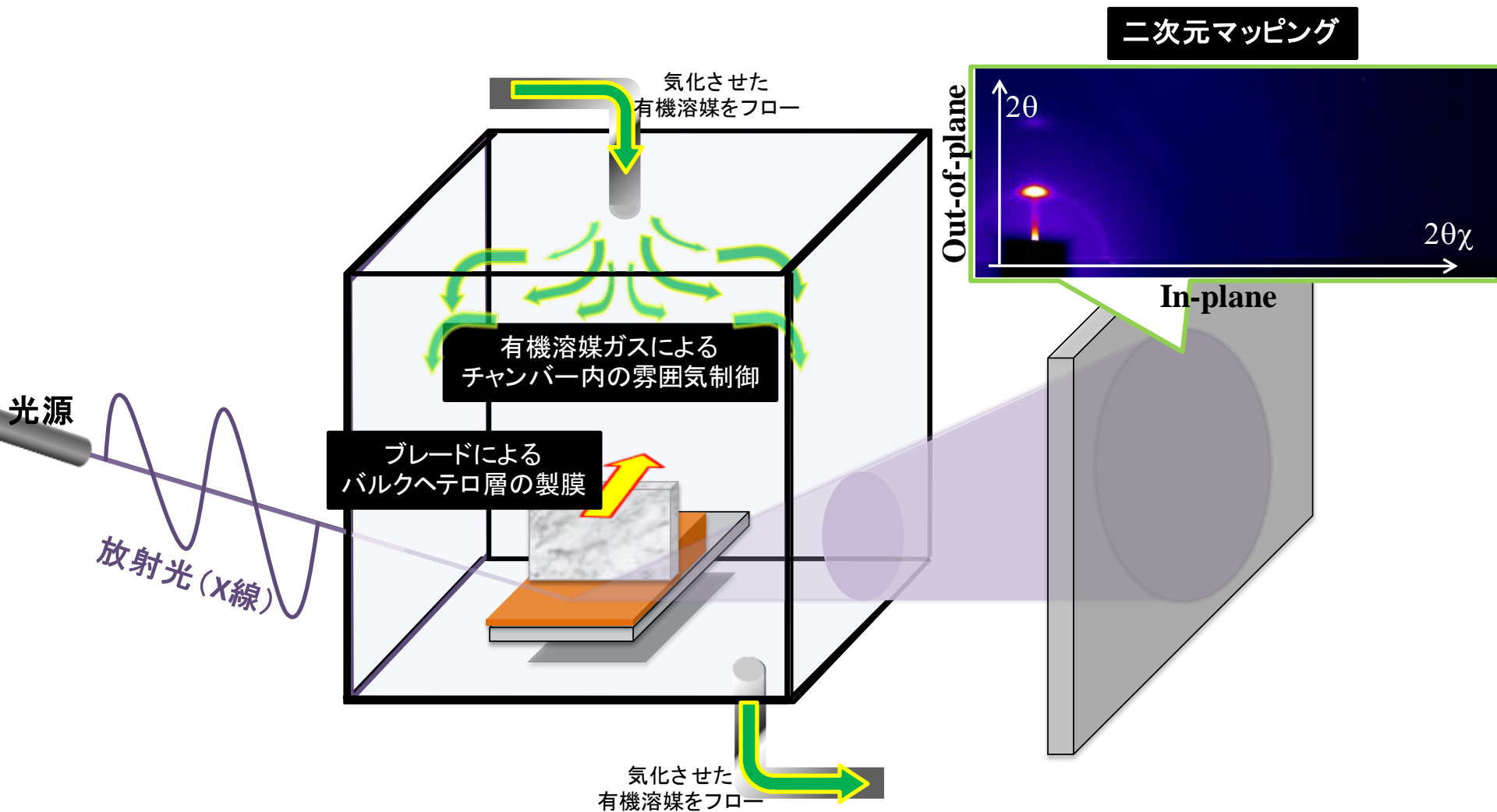
○熱的安定性(=寿命)

モルフォロジー変化

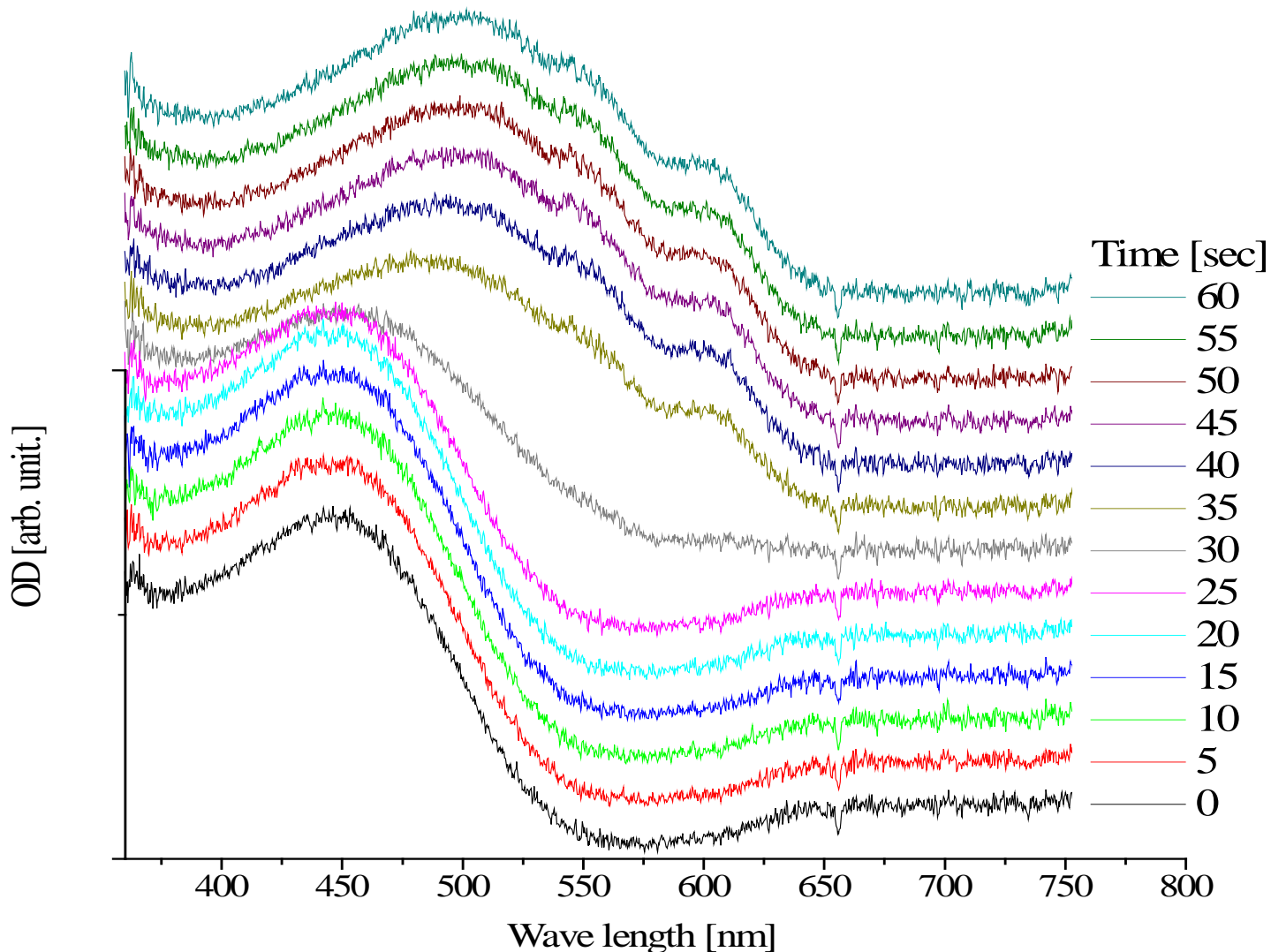
○デバイス性能の限界

キャリア失活(再結合)確率の存在

有機溶媒乾燥過程のその場観察システム



溶媒乾燥に伴うP3HT:PCBM液膜の光吸収スペクトル変化



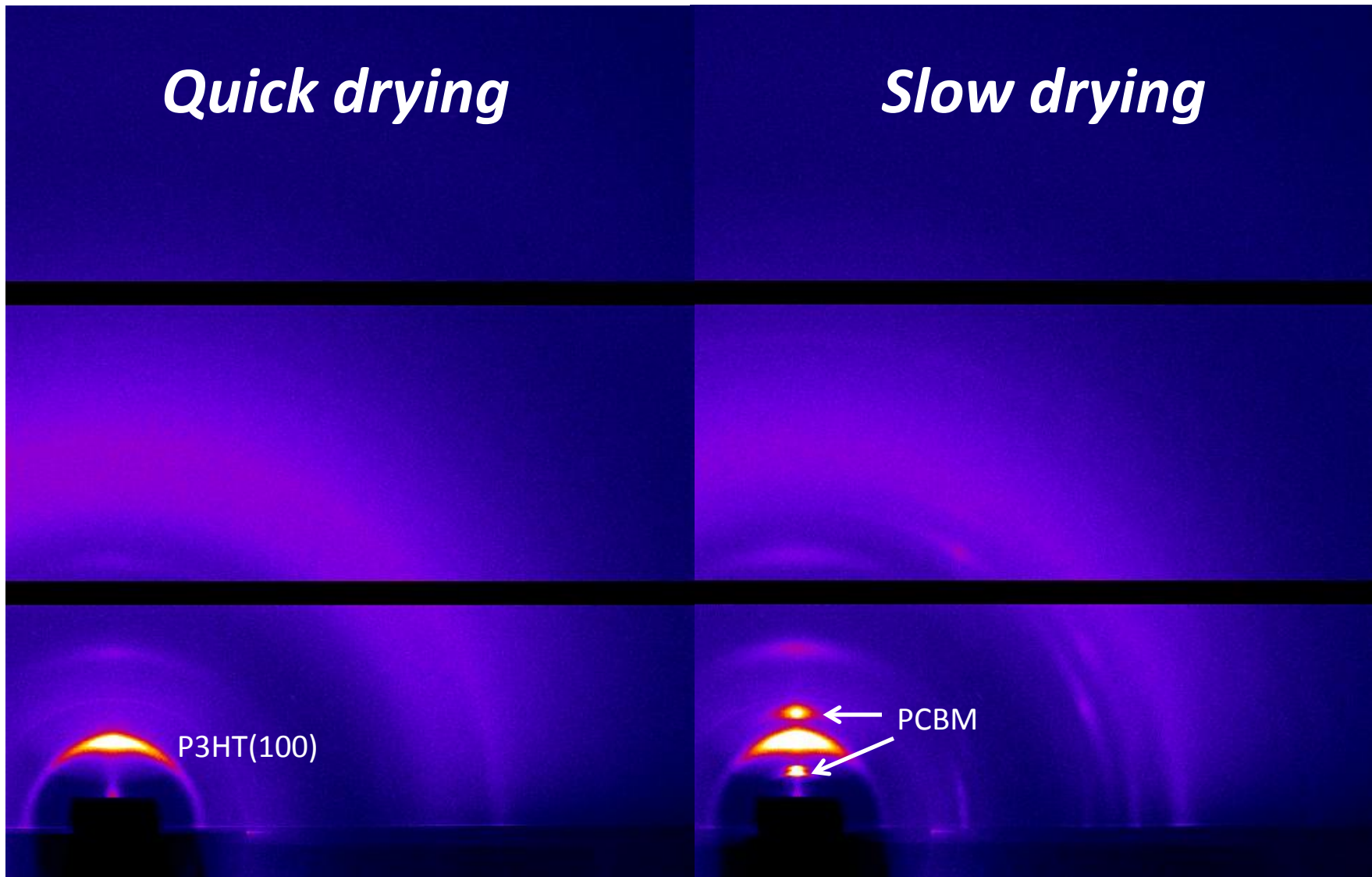
有機溶媒の乾燥速度依存性

Quick drying

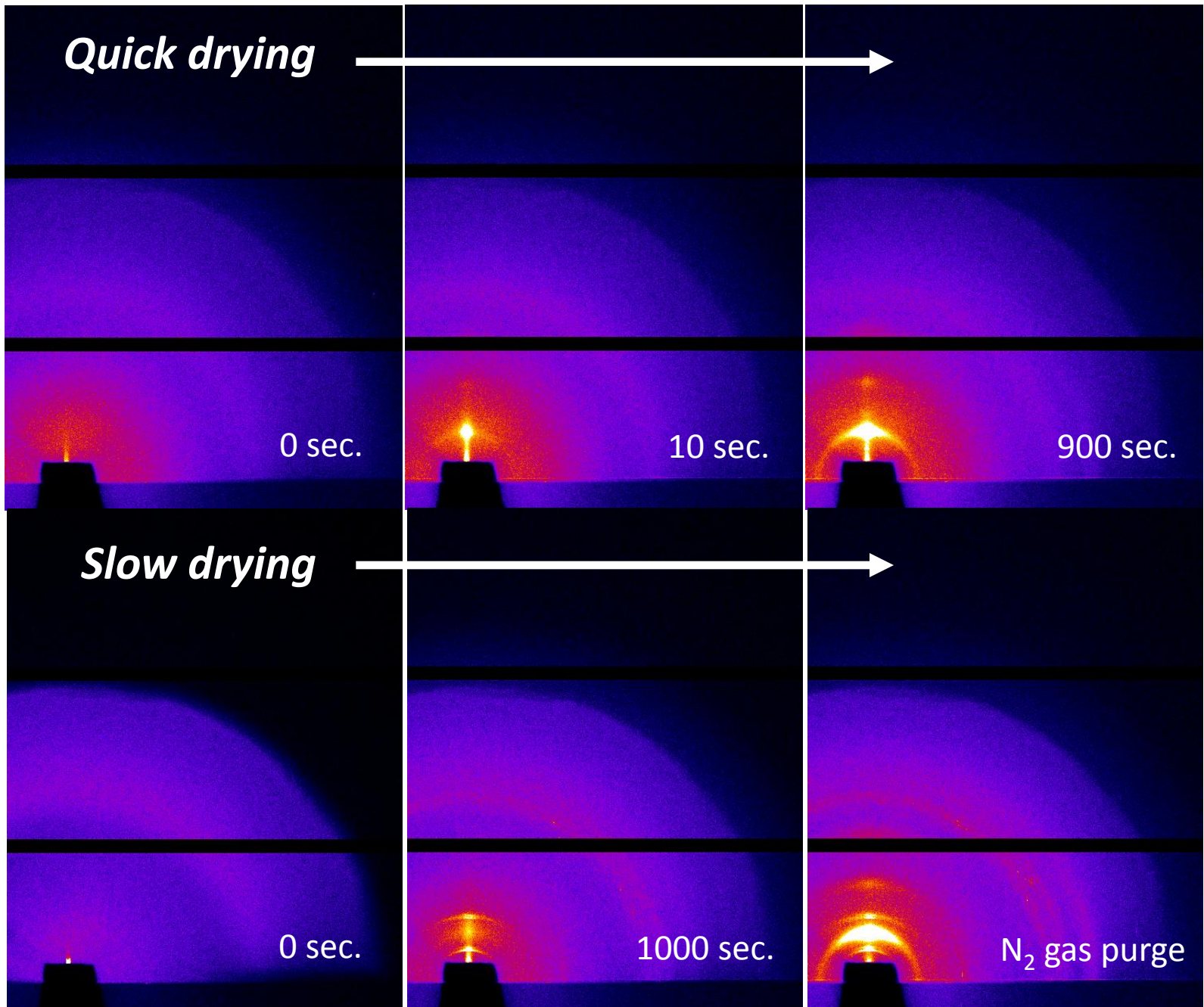
Slow drying

P3HT(100)

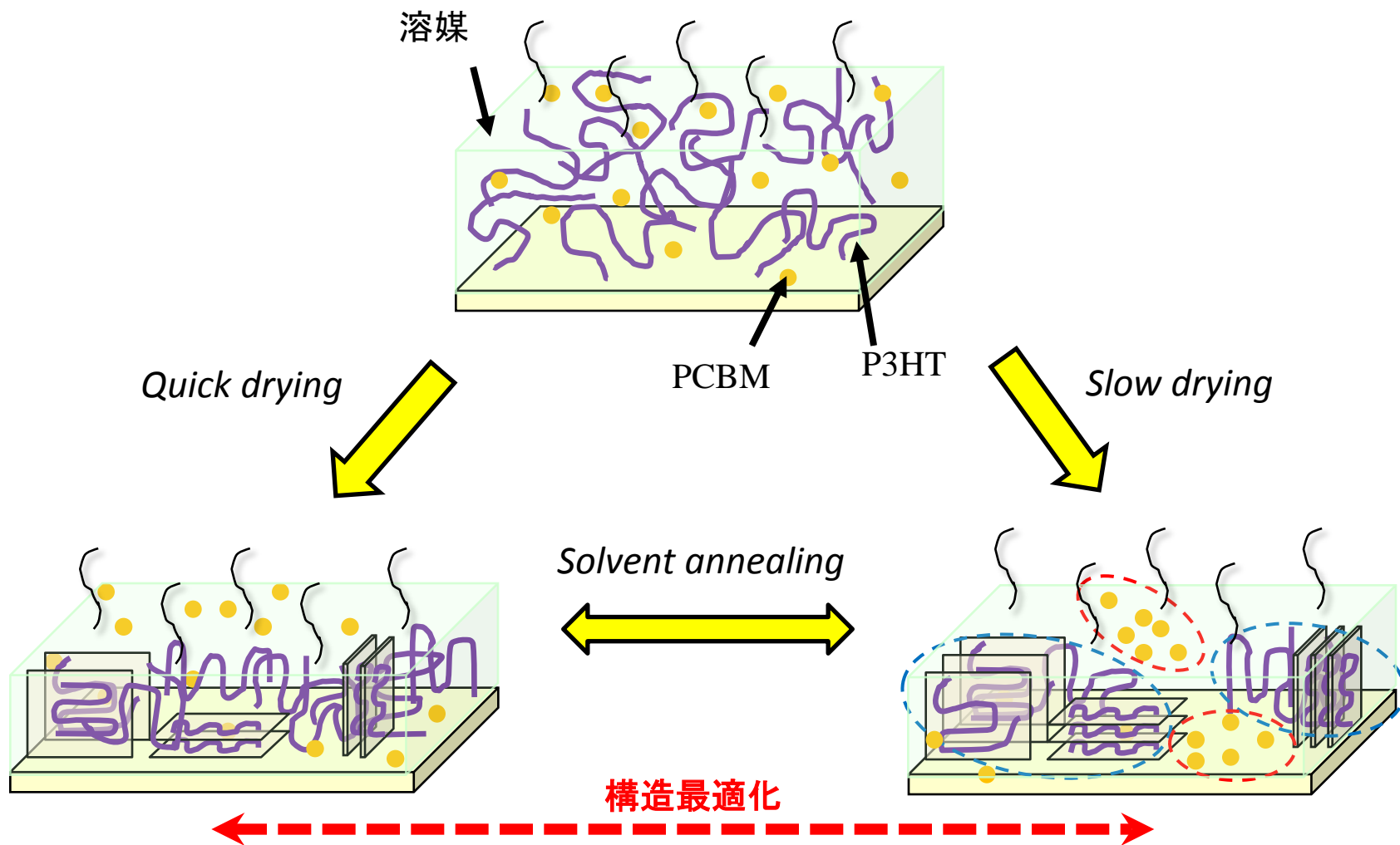
PCBM



有機溶媒の乾燥速度依存性



有機溶媒の乾燥速度とバルクヘテロ接合構造の最適化



相分離と結晶性のバランスで性能が決まる

御清聴有難うございました。



謝辞:住化分析センター・喜多村様(TEM)、
JASRI・小金澤様(Spring-8)、他