

論文名：ポリチオフェン-フラレン誘導体系太陽電池における磁気伝導効果

新潟大学大学院自然科学研究科

氏名 東海林 良太

有機太陽電池は、軽量性・柔軟性に富み簡便な作成法ながら比較的高い変換効率を示すなどで次世代太陽電池として注目されているが、そのエネルギー変換効率は現在実用されている無機太陽電池に比べて低く、素子性能の向上が求められている。素子性能にとって、接合領域における励起子・キャリア反応は重要なダイナミクスである。電子正孔 (e-h) 対のスピンの選択的再結合と外部磁場に依存した電子スピン動力学に由来する磁気伝導(MC)効果は、作動条件下にある素子のキャリアダイナミクスの情報を与える有用な電気特性である。しかしながら、pn 接合構造と MC 効果の関係について不明な点も多い。そこで本論文では、有機太陽電池の標準的な p 型材料である立体規則的 poly[3-hexylthiophene-2,5-diyl] (P3HT)と n 型材料である[6,6]-phenyl-C₆₁(or C₇₁)-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM or PC₇₁BM)で形成される太陽電池の MC 効果とキャリア再結合を研究した。

第 1 章では、有機太陽電池の構造と光電変換の基本原則について解説し、本研究に関連する先行研究を紹介することで本研究の位置づけを行った。また、第 2 章では、本研究の基礎となっているラジカル反応における磁場効果の理論を概説した。第 3 章では、素子の作成方法と各種 MC 測定の実験方法を記載した。

第 4 章では、P3HT と PC₆₁BM からなるシングル及びバルク接合の太陽電池を作成し、接合構造と MC 効果の関係と非ジェミネート再結合を研究した成果を記載した。暗状態、明状態において線幅($B_{1/2}$)の異なる 3 種類の MC 効果 $MC_S(B_{1/2}=4\pm 1 \text{ mT})$ 、 $MC_M(B_{1/2}=20\pm 15 \text{ mT})$ 、 $MC_B(B_{1/2}>400 \text{ mT})$ が観測された。MC 効果のバイアス電圧依存性及び励起光強度依存から、 $MC_{S,M,B}$ はそれぞれ界面における非ジェミネート e-h 対の再結合における超微細相互作用 (HFI)機構、スピン緩和(SR)機構、 Δg 機構に由来するものであることが明らかとなった。更に、非ジェミネート e-h 対ダイナミクスの速度論的モデルをもとに解析を行ったところ、一重項 e-h 対の再結合速度 k_S は三重項 e-h 対の再結合速度 k_T より大きく、非ジェミネート再結合収率が 40%程度と高い値であることが明らかとなった。

第 5 章では、PC₆₁BM を PC₇₁BM に置換した接合素子(C71 素子)を作製して、前章で述べた P3HT と PC₆₁BM のバルク接合素子(61 素子)の研究結果との比較研究を行った。暗状態では C61 素子と C71 素子とで同じ機構による MC 効果が観測された。一方で C71 素子の明状態ではジェミネート e-h 対の再結合における HFI 機構、SR 機構、 Δg 機構に由来する MC 効果が観測された。前章と同様に速度論的解析を行ったところ、 k_T が k_S より大きく、ジェミネート再結合収率が約 0.5%と非常に小さいことが明らかとなった。再結合速度のスピンの選択性の逆転は、高次フラレンの小さな再配向エネルギーが原因で、再結合の活性化エネルギーの増加に由来すると結論した。

第 6 章では、不均一な光励起の際に高磁場で観測される新奇な MC 効果(MC_{UB})に関する研究の結果をまとめた。MC 効果の変化傾向と励起光の不均一性の関連性から、 MC_{UB} は素子基盤に並行する拡散電流と外部磁場との相互作用に由来するものであると考察した。