

研究報告書

「層間励起移動を用いた光捕集系を有する広帯域有機薄膜太陽電池」

研究タイプ: 通常型

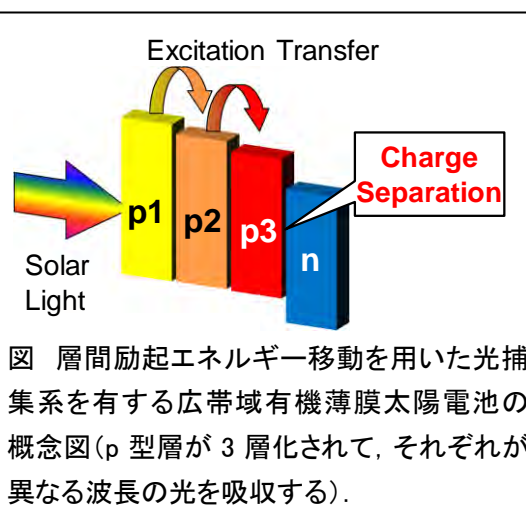
研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 市川 結

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池は、低コスト、省エネルギー製造、大面積生産性の高さなどから、有用な次世代太陽電池の1つとして期待され、世界レベルの研究開発競争が過熱している。しかし、パワー変換効率が他の次世代太陽電池と比較して低いため、変換効率の向上が最重要課題となっている。有機薄膜太陽電池の場合、有機分子の離散的な電子準位を反映して吸収スペクトルの幅が比較的狭い場合が多く、また、励起子拡散長やキャリア移動度等の制約から有機層の厚膜化が制限される。結果として、太陽光の有効利用が制限され、高効率化を妨げている。

本研究では、有機薄膜太陽電池が吸収し利用できる光波長領域(帯域)を拡大しパワー変換効率の向上を図るための新しいアイデアとして、図の様にバンドギャップを段階的に変化させることで起こると考えられる半導体層間での自発的で一方向的な励起移動を利用することを提案し、高効率有機薄膜太陽電池が創出可能であることを実証する。太陽電池のカギ構造である p/n 接合は、通常、それぞれ 1 種類の p, n 型半導体で構成されるが、このアイデアでは、p 型半導体、もしくは、n 型半導体をいずれか、もしくはその両方を2層以上に複層化する。複層化された p 型もしくは n 型半導体層間での高効率励起エネルギー移動を利用し励起エネルギーを p/n 接合面へと捕集・伝達することで、有機薄膜太陽電池を広帯域化することが可能となると考えられる。



2. 研究成果

(1) 概要

本提案技術を有機薄膜太陽電池の高効率化技術として進展させて行くために必要な研究テーマとして以下が挙げられる。

A: 層間励起移動による有機薄膜太陽電池増感の実証

B: 層間励起移動の実証と移動効率測定、3層以上への多層化

C: n 型半導体層の多層化

D: 励起子拡散長の測定手法としての展開

E: 層間励起移動増強手法の確立

まず、層間励起エネルギー移動に基づくエネルギー伝達によって有機薄膜太陽電池が増感

可能であるかを実証した。次に、移動効率測定の測定を行い、また、光吸収材料の多層化によって広帯域化と3層間にわたるカスケード的励起伝達の可能性を検討した。

n型層間における励起移動によるエネルギー伝達についても検討した。有機薄膜太陽電池に広く使われているn型有機半導体であるフラーレン類は、黒色の粉体ではあるが、その高い分子対称性のため、光学遷移が禁制であり、可視光域、特に緑色光より長波長側の吸収係数は小さい。主にp型半導体で検討を行ってきた層間励起移動による有機薄膜太陽電池増感をn型材料に拡張することで、電荷分離に必須のC60等のフラーレン誘導体の低光吸収性を補うことができる。すなわち、n型半導体層において、光吸収と電荷分離の機能分離が実現できる。顔料として知られるペリレンジイミド誘導体とC60の組み合わせにおいて、n型層間励起移動による増感を実証した。

層間励起移動によって形成される励起子のデルタ関数的な分布を用いて、励起子拡散長を計測する方法を提案し、いくつかの非発光性のフタロシアニン類の励起子拡散長を測定した。

(2) 詳細

研究テーマA: 層間励起移動による有機薄膜太陽電池増感の実証

図1に構造を示す有機薄膜太陽電池を作製し層間励起移動による増感について検討した。BP3T, P6Tはp型有機半導体でありフタロシアニン(Pc)類とは相補的な光吸収—Pcが光吸収を示さない青～緑色光領域に光吸収をしめし、バンドギャップもPcより大きい—をもつが、n型半導体C60とは直接接触しておらず、P6T等による光吸収は光電変換に結びつかない。

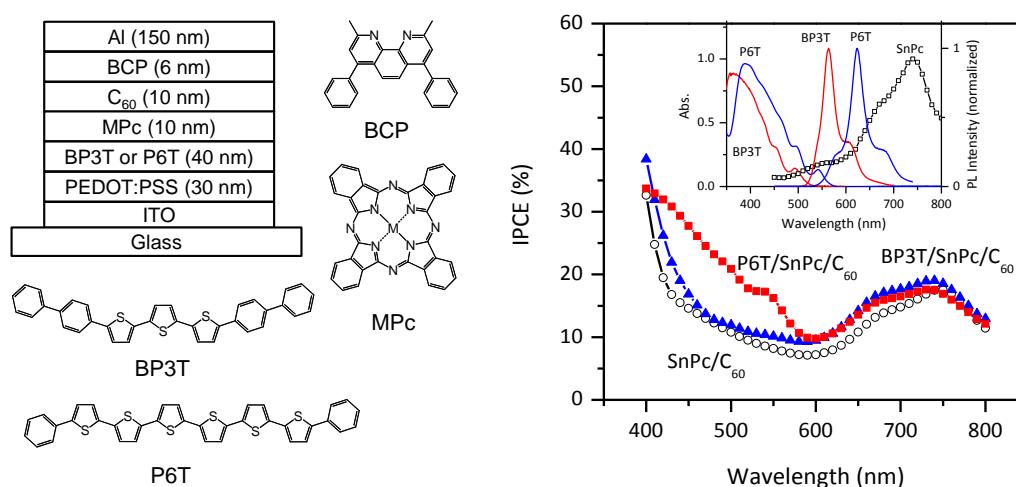


図1(左) P6T, BP3T の化学構造および試料の構造。図 2(右) P6T もしくは BP3T と SnPc からなる2層型p型層を有するセルのIPCEスペクトル。SnPc/C60はチオフェン類層を持たない単層p型セル(リファレンスセル) 挿入図:P6TとBP3Tの吸収スペクトルおよび発光スペクトル, SnPcの吸収スペクトル

しかし、図2のIPCEスペクトルに示す様に、P6T層の導入によってP6Tに由来するIPCEが観察され増感が見られた。なお、Pcとしてスズフタロシアニン(SnPc)を用いた。図には示さないがBP3T/銅フタロシアニン(CuPc)/C60やP6T/CuPc/C60など複数の構成において、チオフェン類の吸収に由来する増感が観察された。一方、図2に示す様に、BP3T/SnPc/C60の系で

は BP3T に由来する増感は観察されない。挿入図に示すように、BP3T の発光スペクトルと SnPc の吸収スペクトルの重なりは小さいため、励起移動が起らなかったためと考えられる。以上のことから、層間励起移動による有機薄膜太陽電池の増感が実証された。研究結果は学術論文として発表した(発表文献 1)。

研究テーマ B: 層間励起移動の実証と移動効率測定, 3層以上への多層化

Pc 類と BP3T もしくは P6T の2層薄膜を調製し、オリゴチオフェン類の発光効率から励起移動効率を見積もった。その結果、30~70%程度の効率で層間励起エネルギー移動が起ることが明らかとなった。また、BP3T/P6T2 層膜の発光効率から BP3T から P6T への励起移動を実証することができた。

BP3T から P6T への層間励起移動が実証されたことから、3層化されたp型層を有し、3重光捕集と2段階の励起移動によるカスケード型エネルギー伝達系を有する太陽電池の構築を試みた。デバイス構造は、ITO / PEDOT:PSS / BP3T (x nm) / P6T (10 nm) / CuPc (10 nm) / C60 (10 nm) / BCP (6 nm) / Al (150 nm)とした。ここで、x は 0~40 で変化させた。

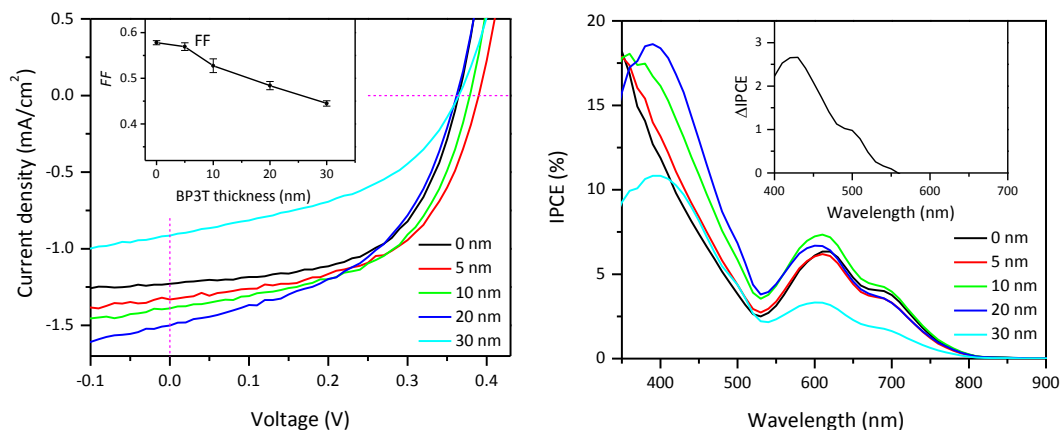


図3 (a:左)異なるBP3T 膜厚の素子の電流密度電圧特性。挿入図:FF のBP3T 膜厚依存性。(b:右) 異なるBP3T 膜厚の素子のIPCE スペクトル。挿入図:BP3T 膜厚が 20 nm のものから 10 nm のものを差し引いた差 IPCE スペクトル。

図 3a にデバイスの光照射下での電流密度-電圧特性を示す。BP3T 層を持たない素子 (x=0)と比較して、BP3T 層を導入した素子(x=10, 20)で短絡電流の増加が見られた。さらにBP3T 膜厚を増大させると、短絡電流は逆に低下していった。図 3a の挿入図に示すように、曲線因子(FF)は、BP3T 層膜厚が 5 nm のときはほとんど低下しないものの、その後は増大と共に一様に低下していく。BP3T 層における膜厚方向のホール移動度が、分子配向の関係であまり高くないと予想されるが、FF の低下は BP3T 膜中のホール輸送にかかるものと考えられる。一方、5 nm の時、ほとんど低下しないがこれは結晶性の高い BP3T が凝集するため連続膜とならず部分的に欠陥を有し、欠陥を介して P6T から直接電極へとホールの排出が起っていることを示唆している。しかし、BP3T 層膜厚が 10nm 以上では連続性の高い膜となっていると考えられる。図 3b に示した各セルの IPCE スペクトル、さらに、挿入図に示した IPCE 差スペクトルが

ら、BP3T の光吸収による寄与が示される。また、BP3T から P6T さらに P6T から CuPc への層間励起エネルギー移動は実証されていることから、今回の短絡電流増加は、BP3T による光捕集とさらに BP3T から CuPc への P6T を介したカスケード型の励起伝達によるものであることが示された。なお、詳細は割愛するが、同一構造のセルにおける P6T 膜厚の依存性を解析した結果、P6T の励起子拡散長は数 10 nm 程度になる可能性が示唆された。これら研究結果は学術論文(発表文献 5)として発表した。

研究テーマ C:n 型半導体層の多層化

図 4a に示す PTCDI-Ph 等のペリレンジイミド誘導体は n 型半導体として広く知られている一方、赤色～黒色を呈する堅牢な顔料としても知られている。図 5 に PTCDI-Ph の吸収係数スペクトルを示すが、400～600 nm 付近に C60 と比して強い吸収を有することがわかる。PTCDI-Ph と C60 の層間励起移動による増感を実証するために 4b に示す様なセルを作製し、その電流密度－電圧特性(1sun 照射)を評価した。結果を図 6 にしめす。まず、PTCDI-Ph 無しのセルについて、BP3T と C60 で作製した p/n 接合が機能していることが理解できる。次に、PTCDI-Ph 層の導入によって短絡電流が増加していることがわかる。PTCDI-Ph 層を厚くしていくと、短絡電流は順次増加し、30nm で最大となり、40nm では低下した。また、開放電圧も 30nm までは、増加するが、40nm ではほとんど変化しなかった。

短絡電流の増加は、図 7 に示す IPCE スペクトルから考察できる。例えば、PTCDI-Ph 膜厚が 30nm をみると、560nm 付近に明白なショルダーが観察される。図 7 の吸収係数スペクトルを見ると、この付近に強い吸収を示すものは、PTCDI-Ph のみであり、PTCDI-Ph の光吸収が光電変換に寄与したことがわかる。C60 膜厚が 40nmであることを考えると、PTCDI-Ph が p 型材料である BP3T に直接接触するとは考えにくい。PTCDI-Ph のバンドギャップは C60 より大きいため、PTCDI-Ph から C60 への層間励起移動によって、PTCDI-Ph 励起は結果として、C60 励起子を作り出し、光電変換にされたものと考えることができる p 型層で検討した層間励起移動による増感が n 型半導体においても実現可能であることが実証できた。これら研究結果は学術論文(発表文献 4)として発表した。

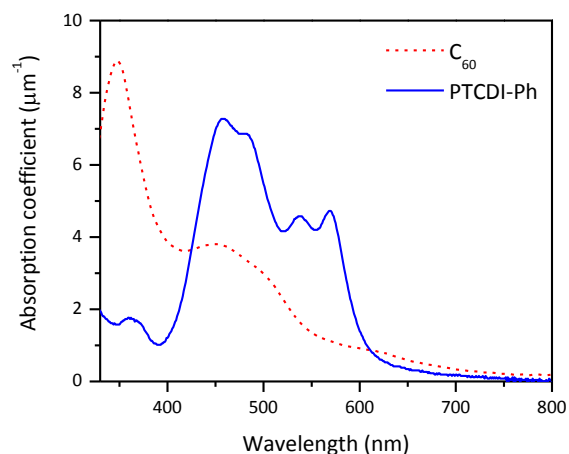
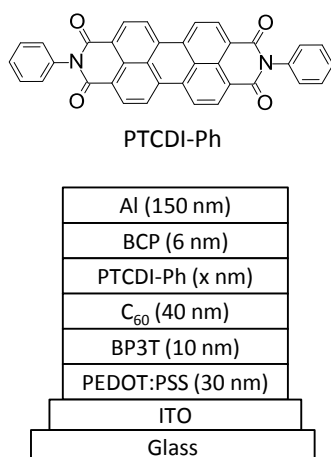


図 4 (a) PTCDI-Ph, (b) セルの断面構造 図 5 PTCDI-Ph, C60 薄膜の吸収係数スペクトル

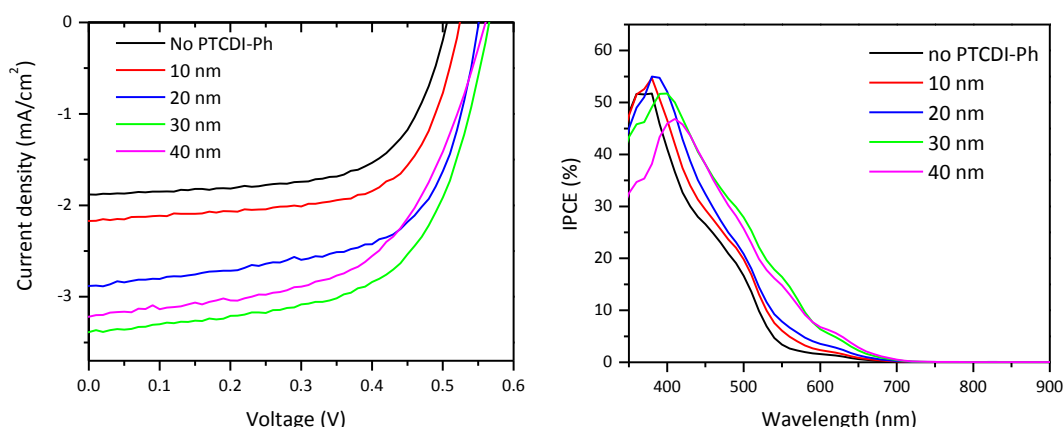


図 6 (左)異なる膜厚の PTCDI-Ph 層を有するセルの電流密度-電圧特性 図 7 (右)異なる膜厚の PTCDI-Ph 層を有するセルの IPCE スペクトル

研究テーマ D: 励起子拡散長の測定手法としての展開

図 1 に示すセル構造において, Pc 層膜厚を変化させ, P6T の寄与が大きい 440nm における IPCE の Pc 膜厚依存性を測定した。種々の Pc 類を用いた場合の結果を図 8 にしめす。発表文献 3 に記載の方法で, 解析した結果, 励起子拡散長としてそれぞれ, 4.7 nm (CuPc), 6.5 nm (H₂Pc), 18.5 nm (SnPc)を得た。SnPc 以外はいずれも拡散長が短いことが明らかとなった。SnPc の励起子拡散長が大きいのは, スズ原子による重原子効果によって 3 重項励起子となるため, 励起子が長寿命化する効果, SnPc はピラミッド型分子となるため J 会合体状の結晶構造となるため, 励起子相互作用が大きくなるためなどが考えられる。

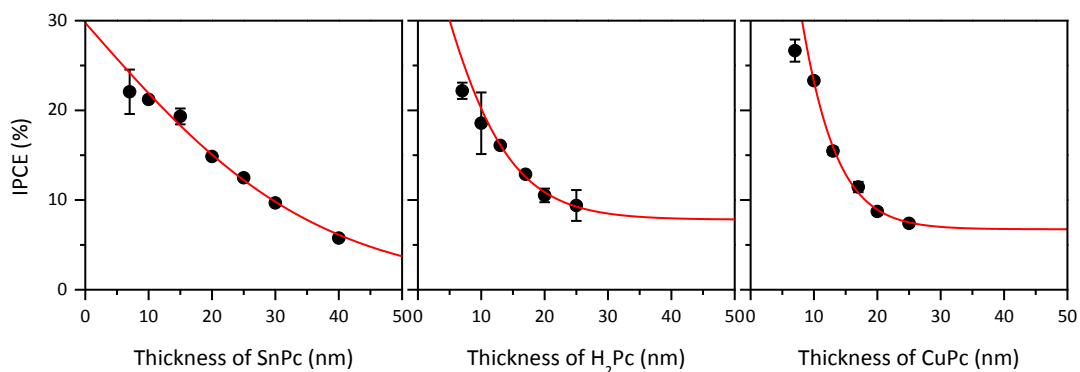


図 8 各 Pc 類を用いたセルの 440nm の IPCE 値の Pc 膜厚依存性とフィッティング結果

3. 今後の展開

層間励起移動によるエネルギー伝達が有機薄膜太陽電池の増感に効果があることが示された。特に, n 型半導体層間においては, C60 の弱い光吸収を補い, n 型半導体層における電荷分離と光吸収の機能分離が可能であることが示された。太陽電池においては, 光吸収, 電荷分離, キャリア輸送, これらの機能を高い次元でバランスさせる必要があり, 分子間相互作用があまり

大きくない有機半導体でこれらをすべて達成するのは非常に難しい。励起移動を用いることによって、光吸収と電荷分離の機能を分離できることを示したが、この考えを発展させ、機能分離積層型の有機ELの様な有機薄膜太陽電池とすることで、変換効率の向上につながると考えられる。この際、励起移動効率が重要であり、高い励起移動効率を実現可能な増強手法の開発が重要である。励起移動の増強について、公開研究成果に記すことはできなかったが、期間内を通して、精力的に進めており、予備的な結果は得られつつある。今後、この結果を発展させ、真に効率向上に寄与する技術として、発展させて行きたいと考えている。

4. 自己評価

層間励起移動を用いてエネルギー伝達を行うという考え方は、国内学会、国際学会等で発表した際、注目を浴び、コンセプトを実証することに成功した。そして、その発展に必要なものとして設定した4つのテーマについて、3つにはまとまった成果を得ることができた。3年半という短い研究期間の成果としては、十分であったと考えている。しかし、効率の高い有機薄膜太陽電池を実現させる点は不十分であった。また、効率の高い有機薄膜太陽電池を励起移動によるエネルギー伝達機構に基づいて実現するには、励起移動増強が重要であり、それが今後の課題として残った。

5. 研究総括の見解

本研究では、光捕集・伝達システムを有する有機薄膜太陽電池の創出のために、さまざまな波長の光を吸収する積層構造にエネルギー伝達のための一方向的な励起移動の仕掛けを組み入れることで、太陽光スペクトルを有効活用し、層間励起移動を利用した光電変換スペクトルの広帯域化による太陽電池特性向上を目指している。

有機分子の狭い吸収帯での励起子生成の問題を解決する層間励起移動を提案し、層間励起エネルギー移動に基づくエネルギー伝達によって有機薄膜太陽電池の増感が可能であるというコンセプトの実証に成功した。特に吸収の低いn型フラーレンに対しても有効であることを示した点、さらにフラーレンに対し、表面プラズモンによる増強手法を確立できた点は大いに評価される。また、移動効率測定を行い、光吸収材料の多層化によって広帯域化と3層間にわたるカスケード的励起伝達の可能性を検討した。励起移動効率が重要であり、高い励起移動効率を実現可能な増強手法の開発が重要であることが分かった。しかしながら、光電変換効率の高い有機薄膜太陽電池を実現させる点は不十分であり、また、効率の高い有機太陽電池を励起移動によるエネルギー伝達機構に基づいて実現するには、励起移動増強が重要であり、それが今後の課題として残った。励起子の熱損失により、タンデムに比べ開放端電圧 V_{oc} を充分に取り出せないという問題に対する定量的考察と中間層の層数を減らせると言うプロセス上の利点とを、有機太陽電池を開発する上での最重要課題である経済効果も含めて、比較しながら実用上、真に優れた多層構造であるかどうかを常に問いながら研究を進めることが重要であろう。今後、新しいデバイス構成や材料を開発することにより、層間励起移動に基づく有機太陽電池の高効率化を期待する。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. M. Ichikawa, E. Suto, H.-G. Jeon, Y. Taniguchi, "Sensitization of Organic Photovoltaic Cells Based on Interlayer Excitation Energy Transfer", *Org. Electron.*, **11**(4), 700-704 (2010).
2. M. Ichikawa, T. Takeuchi, H.-G. Jeon, Y. Jin, S. Lee, K.-S. Kim, "Organic photodiode with high infrared light sensitivity based on tin phthalocyanine/C60 bulk heterojunction and optical interference effect", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**(3), 034103-1-4 (2012).
3. M. Ichikawa, "Measurement of Exciton Diffusion Lengths of Phthalocyanine Derivatives Based on Interlayer Excitation Transfer", *Thin Solid Films*, **527**, 239-243 (2013).
4. M. Ichikawa, S. Deguchi, T. Onoguchi, H.-G. Jeon, G.R. Banoukepa, "N,N'-diphenylperylene diimide functioning as a sensitizing light absorber based on excitation transfer for organic thin-film solar cells", *Org. Electron.*, **14**(2), 464-468 (2013).
5. M. Ichikawa, D. Takekawa, H.-G. Jeon, G.D.R. Banoukepa, "Cascade-Type Excitation Energy Relay in Organic Thin-Film Solar Cells", *Org. Electron.*, **14**(3), 814-820 (2013).

(2) 特許出願

研究期間累積件数:2 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. (19a-ZL-9)オリゴチオフェン/フタロシアニン層間における励起エネルギー移動効率(2010 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会(東海大・湘南キャンパス))
信州大・繊維 1, JST さきがけ 2 ○市川 結 1,2

2. (15a-R-4)溶媒蒸気処理由来の C60 柱状構造を利用した CuPc/C60 バルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池(2010 年秋季 第 71 回応用物理学学会学術講演会(長崎大学))
信州大・繊維 1, JST さきがけ 2 ○春原義美 1, 全 現九 1, 市川 結 1,2

3. Organic Thin-Film Solar Cells Having Photo-Harvesting and Energy-Transferring System Based on Interlayer Excitation Transfer (International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics (IOEL 2010)(Michigan University, USA))
Musubu Ichikawa, Eiichi Suto, Hyeon-Gu Jeon, Yoshio Taniguchi

4. (24p-BD-3)層間励起移動による局所生成を用いた励起子拡散長の見積もり(2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会(神奈川工科大学))
信州大繊維 1, JST・さきがけ 2 ○市川 結 1,2

5. (24a-BZ-8) シャトルコック型フタロシアニンを基盤とする有機赤外光センサ(2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会(神奈川工科大学))
信州大繊維 1, サムスン電子 2 ○竹内俊貴 1, Kyu-Sik Kim2, Sang-Yon Lee2, 市川 結 1



6. (2p-L-5)カスケード型エネルギー伝達機構を有する有機薄膜太陽電池(2011 年秋季 第 72 回応用物理学会学術講演会(山形大学小白川キャンパス))

信州大・繊維 1, JST・さがけ 2 ○武川大起 1, 全 現九 1, 市川 結 1,2

7. 膜積層型有機太陽電池におけるカスケードエネルギー伝達(第 30 回 固体・表面光化学 討論会(信州大学工学部))

信州大・繊維*, JST・さがけ** ○武川 大起*, 全 現九*, 市川 結**,**

8. エネルギー捕集・伝達型有機太陽電池におけるプラズモン励起移動増強(第 30 回 固体・ 表面光化学討論会(信州大学工学部))

信州大・繊維*, JST・さがけ** ○今村 祐介*, 全 現九*, 市川 結**,**

9. Using excitation transfer and plasmon enhanced excitation transfer for organic thin-film solar cell (Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV12)(Uppsala, Sweden))

Yusuke Imamura and Musubu Ichikawa (Shinshu Univ. JST/PRESTO)

10. Using excitation transfer for organic thin-film solar cell (Invited)(The 7th International Symposium on Organic and Molecular Electronics (ISOME2012)(NTT Musashino R&D center, Tokyo, Japan))

Musubu Ichikawa (Shinshu Univ. JST/PRESTO)