

研究報告書

「放射光を利用した有機薄膜太陽電池のエネルギー損失解析」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 櫻井 岳暁

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池を構成する界面(ドナー・アクセプタ界面、金属電極界面)は、励起子再結合、接触抵抗などエネルギー損失要因が集中しており、デバイスの高効率化に不可欠な研究対象である。ところが、有機薄膜太陽電池の界面物性は複雑かつ評価が困難であり、エネルギー損失の原因が未だ明らかになっていない。

このエネルギー損失機構を解明するため、本研究では放射光を利用した計測法に着目した。放射光は、物質構造、電子状態、電子スピンの検出など、複雑な物理現象を解明するのに優れたプローブとして現代科学の進展に貢献してきた。特に、最近開発の進む新世代の放射光は、短パルス・広帯域・高輝度化など光の制御が急速に進み、触媒における化学反応追跡や光記録材料における高速相転移の検出など、適用範囲を急速に広げている。これを有機薄膜太陽電池に利用すると、他の実験室環境下の計測法では得られない界面構造や界面相互作用に関する情報が取得できる。

本研究では、(1)種々の放射光解析法を有機薄膜太陽電池の界面物性研究に適用し、(2)得られた結果を有機薄膜太陽電池の作製プロセスにフィードバックすることにより、デバイスの高効率化に結び付けることを狙いとし、研究を進めた。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、有機薄膜太陽電池における(i)電極界面、(ii)バルクヘテロ相分離構造、(iii)ドナー・アクセプタ界面でのエネルギー損失抑制につながる物理機構を明らかにすることを目指し、放射光計測法を利用した以下の4つの研究テーマに取り組んだ。

(i) 電極界面

研究テーマ A 「有機/電極界面でのエネルギー準位接続ならびに電荷移動速度」

研究テーマ B 「アクセプタ/有機電極緩衝層のヘテロ界面でのエネルギー準位接続」

【利用した放射光計測法】紫外・軟 X 線光電子分光(UPS、XPS)、吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)、Core-Hole-Clock 分光

(ii) バルクヘテロ相分離構造

研究テーマ C 「軟 X 線顕微鏡による高分子太陽電池の構造特性評価」

【利用した放射光計測法】軟 X 線顕微鏡(STXM)

(iii) ドナー・アクセプタ界面

研究テーマ D 「時分割光電子分光によるドナー/アクセプタ界面光起電圧の時定数計測」

【利用した放射光計測法】時分割軟 X 線光電子分光

上記の研究テーマを進めた結果、①電極界面においてエネルギー損失を減らすために不可欠な有機緩衝層設計指針の構築、②バルクヘテロ構造ドメイン内部の混合状態の観測、③新規ドナー/アクセプタ界面再結合評価技術の提案という成果を得ることができた。

(2) 詳細

研究テーマ A 「有機/電極界面でのエネルギー準位接続ならびに電荷移動速度」

有機/金属電極界面は、光生成キャリアの選択的抽出(電子もしくは正孔のみ抽出)、励起子失活の抑制などが求められており、制御が必要な界面である。この有機/金属界面で特に問題になるのが1 eVを超える電気二重層の出現(図1)であり、分子の種類によりこの値は極端に変化する。この電気二重層の出現が界面エネルギー準位接続を複雑化し、太陽電池を設計する際にはどのように界面分子を選択すれば良いのか指針が立たないという問題があった。本研究では①界面電気二重層出現の法則性を見出し、続いて②これが電子物性にどのような影響を与えるのか確認することを目指した。

①有機/金属界面のエネルギー準位接続に関する研究

本研究では分子構造ならびに電子物性のコントロールが容易であることが知られるカルバゾール系化合物(CBP, DCBP, 26DCzPPy, 35DCzPPy: 図2)をターゲットに、有機/金属界面での電気二重層形成に関する研究を進めた。まず、カルバゾール系化合物/Au 界面での界面電気二重層を紫外光電子分光(UPS)により測定した。その結果、界面電気二重層の大きさは、35DCzPPy だけ 1.5 eV と突出しており、他の CBP, CDBP, 26DCzPPy は 0.8 eV であった。構造異性体である 35DCzPPy と 26DCzPPy で電気二重層の差が 0.7eV も生じる理由を調べるため、X 線光電子分光(XPS)を用いて有機/金属界面の化学相互作用を分析した。その結果、35DCzPPy ではピリジン基に由来した窒素、ならびに炭素領域で負に帯電した

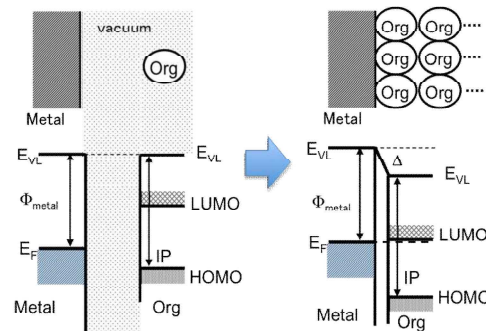


図 1. 有機/金属界面のエネルギー準位接続
(左: 接触前、右: 接触後)

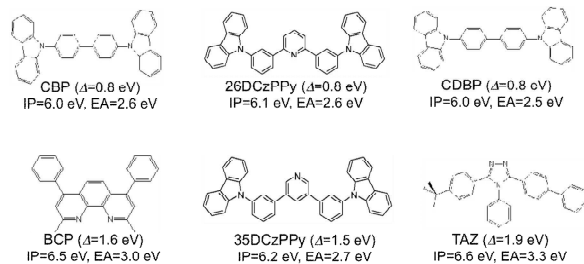


図 2. 解析に用いた有機分子

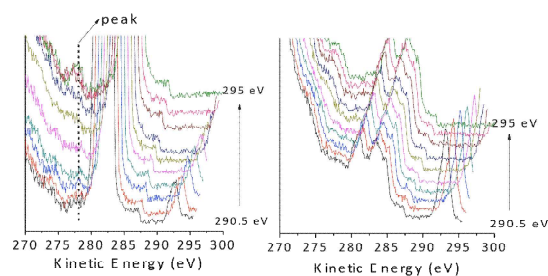


図 3. 35DCzPPy/金属の Core-Hole-Clock 分光
(左: Ag、右: Au; Ag のみ高速電荷移動を示す Spectator Auger 信号を観測)

成分を観測した。一方、26DCzPPyでは顕著に負に帯電した成分は確認できなかった。これより、35DCzPPy/Au 界面では強い化学的相互作用が生じており、これが電気二重層の差を誘起したことが判明した。さらに吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)を用いて詳細な解析を行ったところ、35DCzPPy では窒素の孤立電子対が主に Au と相互作用していることが判明した。これより、孤立電子対から Au への電子供与、さらに Au から LUMO への電子受容が起こり強い相互作用ならびに大きな界面電気二重層を誘起したことが推測される。一方、このような強い相互作用は 26DCzPPy では確認されなかった。

なお、同様に窒素元素を介した金属との化学結合形成が界面電気二重層を増大させる効果は、BCP、TAZ など窒素元素を含むアクセプタ分子(図2)で確認された。よって、上述した効果は一般的な分子にも現れることが確認された。

②有機/金属界面での電子抽出速度に関する研究

項目①の研究において、有機/金属電極界面で生じる電気二重層が化学結合の影響を受けることが明らかになった。この効果が電荷抽出速度にどのように影響を与えるのかわかりやすくするため、Core-Hole-Clock 分光を用いて電荷移動速度を測定した(図3)。その結果 Au 基板上では 35DCzPPy, 26DCzPPy ともに炭素のオージェ緩和時間である 6 フェムト秒より速い成分を確認することができなかった。一方、これを Ag 基板に置き換えると、35DCzPPy/Ag 界面で 6 フェムト秒より速い成分が確認された。なお、Ag 基板上の 35DCzPPy は、LUMO 準位が Ag のフェルミ準位と一致し、オーム性接触が達成されている。これより、界面での電荷移動速度は、化学結合よりむしろエネルギーアライメントに影響を受けることが明らかになった。

③解析結果の太陽電池設計への適用

以上、項目①②で得られた解析結果より、陰極に接触する有機層(電極緩衝層)に、窒素や酸素など電気陰性度の高い元素を π 軌道に含むアクセプタ分子を用いると、

- (i) 電気二重層の形成により電子注入障壁を下げる事が可能になる。
- (ii) 高仕事関数の金属(酸化しにくい)を電極に用いても、電子注入障壁が小さくなる。

などの効果が現れ望ましいことが明らかになった。

研究テーマ B 「アクセプタ/有機電極緩衝層のヘテロ界面でのエネルギー準位接続」

研究テーマ A で取り組んだ『有機/金属電極界面の電子物性制御法』を発展させ、アクセプタ/有機緩衝層/Ag 電極ヘテロ構造を作製し、アクセプタ/有機緩衝層界面のエネルギー準位接続について評価を行った。これにより、有機薄膜太陽電池における有機緩衝層の選定指針を明らかにすることを目指した。有機緩衝層の膜厚は一分子層程度の 0.8 nm に設定した。これは金属/有機分子界面の電子構造変化(電子がドープされた状態)が、上層のアクセプタ層に伝わる効果を検証するためである。なお、アクセプタには C_{60} ならびに SubPc(図4)を選択した。得られた結果は以下の通りである。

(i) 電子輸送性材料であるペリレン系分子(PTCDA, PTCBI),TCNQ 系分子(TCNQ,

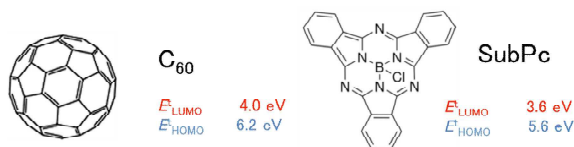


図 4. C_{60} と SubPc の化学構造

(i) 電子輸送性材料であるペリレン系分子(PTCDA, PTCBI),TCNQ 系分子(TCNQ,

F₄TCNQ)、BCP、TPBi の全てにおいて、Ag 電極との間でフェルミ準位近傍に電子準位（ギャップ内準位）が存在し、電子で占有されていることが明らかになった。この光電子スペクトルからは、緩衝層材料の全てで Ag から緩衝層への電子ドーピングが十分に行われ、電気特性が金属的になっていることが伺える。

(ii) (i)の各種緩衝層上に C₆₀ を蒸着形成すると、緩衝層の仕事関数の大きさに応じて C₆₀ 層との電子準位接続が変化することが判明した。具体的に、仕事関数の小さな BCP、TPBi の場合、C₆₀ の HOMO 準位は 2.0 eV 程度のところでピンングされ、これを LUMO 準位の障壁高さ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$)に換算すると < 0.2 eV とほぼゼロに近かった(図5)。一方、緩衝層の仕事関数が大きくなる(ペリレン誘導体、TCNQ 類)のに伴い、C₆₀ の HOMO 準位がフェルミ準位に近づき、C₆₀ の LUMO 準位と緩衝層の LUMO 準位の間にエネルギー障壁が形成される様子が明らかになった。

(iii) C₆₀ を SubPc に置き替えると少し異なる描像が見られた。具体的に、SubPc では低仕事関数の緩衝層を導入しても、HOMO 準位が 1.6 eV にピンングされ、このとき、 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ は 0.4~0.5 eV となるため、どの緩衝層を選んでも明らかに電子注入障壁が大きくなることが明らかになった(図5)。この原因として、

SubPc では C₆₀ に比べ、HOMO-LUMO 準位間に構造乱れによるギャップ内準位が形成され、アクセプタ電極界面にエネルギー障壁を形成してしまうというモデルを考えた。この現象が SubPc をアクセプタに用いた太陽電池で変換効率が伸びない原因と予測される。

(a) C₆₀/buffer (low Φ_{buff}) (b) SubPc/buffer (low Φ_{buff})

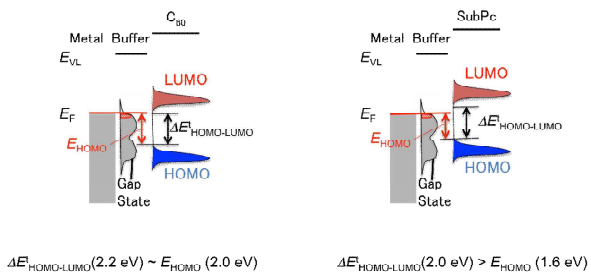


図 5. C₆₀ ならびに SubPc/有機緩衝層(低仕事関数)のエネルギー準位接続

解析結果の太陽電池設計への適用

アクセプタ層への電子注入を行いやすい緩衝層材料としては、緩衝層/Ag ヘテロ構造の仕事関数の小さな系を選択すると良いことが明らかになった。この仕事関数を小さくする緩衝層は、比較的電子親和力の小さな分子が多く、電子注入特性まで含めて考えると BCP、TPBi、TAZ など窒素や酸素を π 軌道に含み、かつ電子親和力の小さな分子が望ましいという結論が得られた。ただし、アクセプタ/緩衝層界面のエネルギーアライメントは、緩衝層の仕事関数だけでなく、アクセプタ分子の凝集状態や電子構造などの物性も影響を与えることが明らかになり、この制御をどのように行うかが今後の課題である。

研究テーマ C「軟 X 線顕微鏡による高分子太陽電池の構造特性評価」

有機薄膜太陽電池を構成するバルクヘテロ構造のドメイン内部の分子の分布が太陽電池特性に与える影響を調査するため、高分子太陽電池の光電変換層の軟 X 線顕微鏡観察に取り組んだ。測定はモデル系として変換効率 1-3% を示す高分子 F8T2 と PC₇₁BM で構成されたバルクヘテロ構造太陽電池を選択し、製膜後のアニール温度を 80°C(変換効率約 3%)~240°C(変換効率約 1%)に変化させた際、相分離構造がどのように変化するか観

測した。その結果、アニール温度 80°Cでは約 2:1 程度の異物混入(ドナーへのアクセプタの混入)が確認されたが、アニール温度が上昇すると、試料のモフォロジー構造を、ほぼそのまま保ちながら、異物の混入度が減少する様子が明らかになった。具体的には、(i)アニール温度 190°C未満ではガラス転移点以下なため、特にポリマーの物質移動はほとんど観測されない(ii)一方、アニール温度が上昇すると、同種分子の凝集が促進され、異相の混入度合いが減少していく。アニール温度が 240°Cになると高分子のガラス転移点を越え、完全な相分離状態になることが明らかになった(図 6)。

本実験ははじまったところであり、具体的な方針まで提案することは現時点ではできない。ただし、高効率ポリマー太陽電池におけるバルクヘテロ構造のドメイン内部に異相が混入していることをはっきりと示唆することができた。これらの実験法は今後、バルクヘテロ構造の内部構造と光電変換特性の相関を得る上で重要な実験になると思われる。

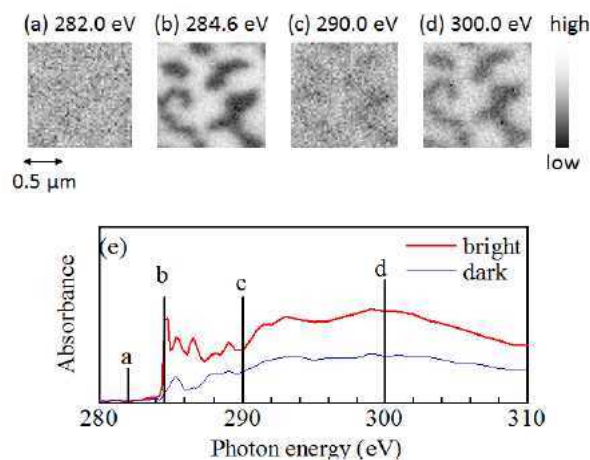


図 6. F8T2:PC₇₁BM バルクヘテロ構造(アニール温度 240°C)の STXM イメージ

研究テーマ D「時分割光電子分光によるドナー/アクセプタ界面光起電圧の時定数計測」

有機薄膜太陽電池におけるドナー・アクセプタ界面は、電荷生成・再結合を引き起こし、デバイス特性に多大な影響を与える。このうち再結合ダイナミクスの計測を目指し、時分割光電子分光による C₆₀/亜鉛フタロシアン(ZnPc)界面光起電圧測定に取り組んだ。ITO 基板上に CuI もしくは MoO₃ を形成すると、オーム性接触状態を保ちながら ZnPc の配向を垂直、平行に制御することが可能になる。この膜上に C₆₀ 薄膜を 0.8 nm、3 nm と膜厚を制御した試料について、フェムト秒レーザを照射した後の光起電力変化を時分割光電子分光法により追跡した。その結果、CuI バッファ形成後、ZnPc(平行配向)を膜厚 20 nm、C₆₀ の膜厚を 3 nm 形成した試料について、約 370 mV の起電圧をレーザ照射 100 ps 後に観測した(図 7)。この起電圧は 1 ns 程度で徐々に消失する様子を確認した。一方、MoO₃ バッファを導入した ZnPc(20 nm)/C₆₀(3 nm)構造では、光起電圧が 210 mV しか確認できなかった。この違

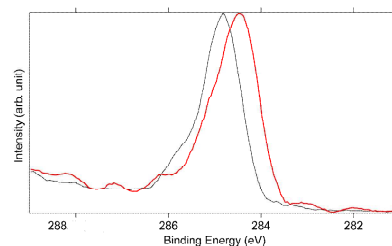


図 7. C₆₀/ZnPc ヘテロ構造上で発生した光起電圧 (赤:パルス光照射直後、黒:パルス光照射後 342 ns 経過)

いは、分子の吸収係数の異方性により、励起子形成密度が変化したことによるものと予想される。

本研究テーマでは、ドナー/アクセプター界面再結合過程を直接観測可能な新しい評価技術となる可能性を検証することができた。ただし、実験は現在のはじまったところであり、具体的な物理機構の解明までは至っていない。今後、実験を重ね分子配向レベルでの再結合メカニズム追求を行いたい。

3. 今後の展開

種々の放射光解析を用いることにより、有機薄膜太陽電池における界面物理現象ならびにエネルギー損失過程が明らかになりつつある。今後は、研究を進展させることにより、詳細な物理機構の解明を行うと同時にデバイス動作ともリンクさせ、高効率有機薄膜太陽電池の実現に向け、克服すべき課題を提案できるよう尽力する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

当初の目標から若干修正があり、ドナー/アクセプター界面を対象とした研究テーマから、対象を広げた形で研究が進むことになった(電極界面、バルクヘテロ相分離)。チャレンジしたが十分な結果が得られなかった実験もあり、その点見通しが甘かったと感じている。一方、多数の放射光解析を有機薄膜太陽電池に適用し、エネルギー損失原因がどこにあるのか、また、デバイス設計をどのようにすれば良いかというところまで踏み込んだ結論が得られたのは、大きな収穫だった。特に研究テーマBについては、さがけ領域会議で他の研究者より挙げた疑問に応えるべく研究を開始しており、現在ではベルギーIMECとの共同研究にまで発展した。このデバイス研究者と連携した共同研究は、有機薄膜太陽電池の研究を進展させる意味で大きな価値を持つ。他にも、研究テーマAはMRS Best Poster Nomineeに選ばれ、研究テーマCはプレスリリースにつながった。ただし、どの研究テーマも太陽電池特性と完全にリンクさせるには至っていないので、基礎物理を追究するだけでなく、デバイス動作につなげていくことが、今後課せられた課題と考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

有機薄膜太陽電池(OPV)の高効率化のためには、エキシトン解裂が起こるドナー/アクセプター界面での電荷移動機構の解明が必要であり、電荷移動反応の配位座標空間でのポテンシャル曲面に関する情報が得られれば、OPVの高効率化について重要な研究指針となる。本研究では、ドナー/アクセプター界面における電荷分離過程に対して、放射光を利用することにより、p/n界面情報のみを取り出し評価・解析できるユニークな手法を採用している。

本研究において、ともすればトライアンドエラーになりがちなOPVの設計指針につながるミクロな界面評価法に取り組み、OPVセルに内在する電極界面、バルクヘテロ層分離構造、ドナー

アクセプター界面でのエネルギー損失について着目し、放射光解析法を適用して、数多くの有益な成果をあげることができた。具体的には、放射光解析法を OPV の界面物性研究に適用し、電気二重層の形成により電子注入障壁を下げる事が可能になること、また、緩衝層/Ag ヘテロ構造の仕事関数の小さな系を選択すると良いことを見出した等、有機薄膜太陽電池の設計指針を提示することができた。多数の放射光解析を OPV セルに適用し、エネルギー損失原因がどこにあるのか、また、太陽電池設計指針を提案して、デバイス設計をどのようにすれば良いかという結論まで踏み込めた点は高く評価される。放射光を利用した研究は、誰でもできるわけではなく、さきがけ研究の枠組みの中で重要な成果が得られている。研究成果を論文に発表しており、受賞、招待講演も多く、評価されており、研究は堅実に進められている。

一方、太陽電池特性における検討において、モデル系とした太陽電池の変換効率が低いセルを解析して、「高効率化」とリンクできる有用な結果が得られるのか、もっと高い変換効率を有する太陽電池に対して評価すべきではないかとの指摘もある。高効率有機太陽電池の材料選択に有用な全体を一般化できる「汎用性のあるガイドライン」の作成についても検討してほしい。地道だが基礎的な研究の継続が必要であり、解析研究者自らが、太陽電池セル作成のスキルを保有するか、セル作製エキスパートと組むことで新規な高効率セルを設計、実現することには是非、挑戦してほしい。電気二重層の評価などはさまざまな材料系に対して行い、データベース化されると良いと思う。セル作成研究者は期待していた解析評価情報を入手することで、高効率化につながる成果をあげることができる。今後、基礎物理の追求のみならず、有機系太陽電池の高性能化に貢献できるレベルに達することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. X. Hao, S. Wang, W. Fu, T. Sakurai , S. Masuda, and K. Akimoto, "Novel cathode buffer layer of Ag-doped bathocuproine for small molecule organic solar cell with inverted structure" <i>Organic Electronics</i> , 2014, vol.15, pp.1773-1779. |
| 2. Y. Moritomo, T. Sakurai , T. Yasuda, Y. Takeichi, K. Yonezawa, H. Kamioka, H. Suga, Y. Takahashi, Y. Yoshida, N. Inami, K. Mase, and K. Ono, "Molecular mixing in donor and acceptor domains as investigated by scanning transmission X-ray microscopy", <i>Applied Physics Express</i> , 2014, vol.7, Art.052302. |
| 3. S. Wang, T. Sakurai , X. Hao, W. Fu, S. Masuda, and K. Akimoto, "Favorable electronic structure for organic solar cells induced by strong interaction at interface" <i>Journal of Applied Physics</i> , 2013, vol.114, Art.183707. |
| 4. S. Wang, T. Sakurai , K. Komatsu, K. Akimoto, "Effect of Ag-doped bathocuproine on the recombination properties of exciton in fullerene", <i>Journal of Crystal Growth</i> , 2013, vol.378, pp. 415-417. |
| 5. S. Wang, T. Sakurai , R. Kuroda, K. Akimoto, "Energy band bending induced charge accumulation at fullerene/bathocuproine heterojunction interface", <i>Applied Physics Letters</i> , 2012, vol.100, Art.243302. |
| 他、原著論文1件(投稿中3件)、プロシーディング1件 |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0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. (プレスリリース)“太陽電池のエネルギー変換効率のカギは分子混合” 筑波大学 、物質・材料研究機構、高エネルギー加速器研究機構、広島大学、産業技術総合研究所、平成26年4月17日 日刊工業新聞. |
| 2. (受賞) 櫻井岳暁 、Best Poster Nominee “Investigation of electrical properties at organic buffer layer/metal cathode interfaces for highly efficient small molecule based solar cells” (2012 MRS Fall Meeting, Boston, USA). |
| 3. (著作物) 櫻井岳暁 (分担執筆)、“有機薄膜太陽電池における界面電子構造評価” 有機薄膜太陽電池の研究最前線 第3章4節、CMC出版、154頁-164頁、2012年. |
| 4. (招待講演) S. Wang, T. Sakurai , K. Komatsu, K. Akimoto, “Effect of Ag-doped bathocuproine on the recombination properties of exciton in fullerene”, <i>Journal of Crystal Growth</i> , 2013, vol. 378 , pp. 415-417. |
| 5. (招待講演)S. Wang, T. Sakurai , R. Kuroda, K. Akimoto, “Energy band bending induced charge accumulation at fullerene/bathocuproine heterojunction interface”, <i>Applied Physics Letters</i> , 2012, vol. 100 , Art.243302. |
| 他、招待講演(海外)2件(国内)14件、学会発表(国際)11件(国内)15件 |