

「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」  
平成 21 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告
----------------

平本 昌宏

自然科学研究機構分子科学研究所  
分子スケールナノサイエンスセンター  
ナノ分子科学研究部門 教授

有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス

## §1. 研究実施体制

(1) 平本グループ(自然科学研究機構 分子科学研究所)

- ① 研究代表者:平本昌宏(自然科学研究機構 分子科学研究所、教授)
- ② 研究項目
  - ・有機半導体の pn 制御技術の確立
  - ・共蒸着膜の pn 制御とセル作製

(2) 伊崎グループ(豊橋技術科学大学)

- ① 主たる共同研究者:伊崎昌伸 (豊橋技術科学大学大学院工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・有機/無機ハイブリッド太陽電池

(3) 吉田グループ(産業技術総合研究所)

- ① 主たる共同研究者:吉田郵司 (産業技術総合研究所、研究チーム長)
- ② 研究項目
  - ・新しい有機半導体の分子設計

## §2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

### (1) 有機半導体の pn 制御技術の確立

全ての有機半導体に対して、ppm レベルの不純物ドーピングによる pn 制御が一般的に可能であることを実証した(図1)。n型化ドーパントとしてCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、p型化ドーパントとしてMoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を見いだした。C<sub>60</sub>とフタロシアニン(H<sub>2</sub>Pc)については、ドーピングのみによる、pn ホモ接合<sup>1)</sup>、n<sup>+</sup>p<sup>+</sup>有機間オーミック接合(+は高濃度(ハイ)ドーブを意味)、それらの組み合わせによるタンデムセルの作製に成功した<sup>3)</sup>。金属電極と有機半導体の界面に、ハイドーブ層を挿入することで、金属/有機接合をオーミック化する技術を確認した<sup>2)</sup>。以上のように、有機半導体においても、無機半導体と同様の、ドーピングによるエネルギー設計が自由自在にできることを示し、バンドギャップサイエンスの基礎を構築できた。

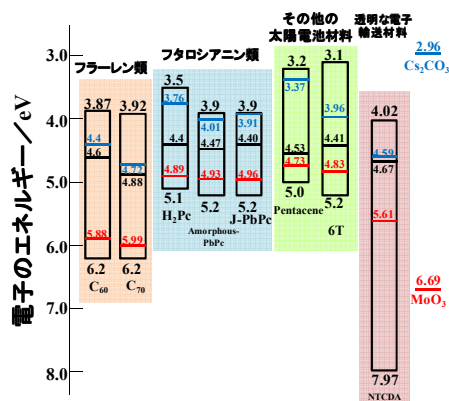


図1 有機半導体の pn 制御。黒線はノンドーブ、青線はCs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>ドーブ(n型)、赤線はMoO<sub>3</sub>ドーブ(p型)。

### (2) 共蒸着膜の pn 制御とセル作製

有機薄膜太陽電池においては、2つの有機半導体の共蒸着膜を用いることが光電流発生に不可欠である。そのため、共蒸着膜を1つの有機半導体とみなしてドーピングすれば、共蒸着膜は全バルクで励起子が分離するので、「励起子が分離しない」という、有機特有の問題はなくなり、無機と同じ取り扱いができる。これまでに、6T(チオフェン誘導体):C<sub>60</sub>およびH<sub>2</sub>Pc:C<sub>60</sub>共蒸着膜においてpn制御技術を確認した<sup>4,6,7)</sup>。その結果、p型、n型ショットキー接合、pnホモ接合、p<sup>+</sup>、n<sup>+</sup>電極金属オーミック接合、p<sup>+</sup>i n<sup>+</sup>接合、n<sup>+</sup>p<sup>+</sup>ホモ接合(有機間オーミック接合)、タンデムセルなど、一連の基本接合をドーピングのみで、共蒸着膜中に作り込むことに成功した。

図2に、p<sup>+</sup>i n<sup>+</sup>光起電力接合とn<sup>+</sup>p<sup>+</sup>オーミック接合を組み合わせ、タンデムセルの特性と、ケルビン法による実測エネルギー構造を示す。タンデム化でV<sub>oc</sub>は2倍となり1.7Vとなり、効率2.4%が得られた。セルを連結するn<sup>+</sup>p<sup>+</sup>オーミック接合の空乏層は13nmと非常に薄く、トンネリングによりオーミック化する。

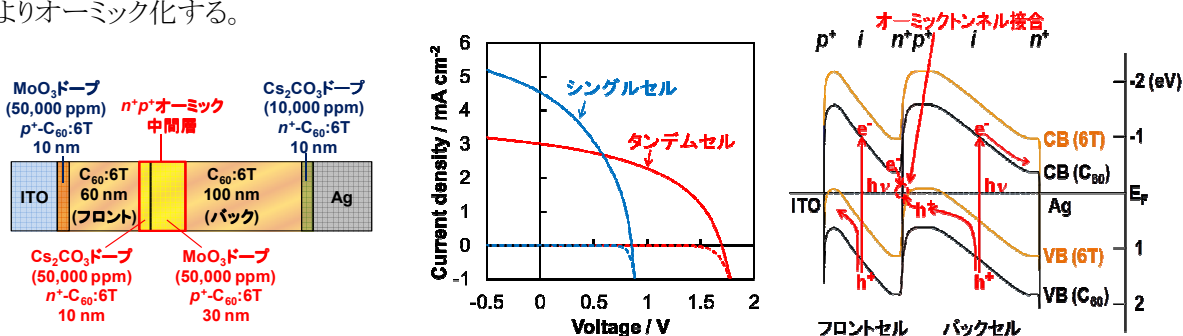


図2 ドーピングのみで共蒸着膜中に作り込んだタンデムセルの実測エネルギー構造と特性。

### (3) 有機/無機ハイブリッド太陽電池

有機(フタロシアニン): 無機(ZnO)間に、ドナー:アクセプター増感があり、電子ビーム/抵抗加熱共蒸着によって両者の共蒸着混合層を作製すると、 $J_{sc}$ :  $0.25 \text{ mA/cm}^2$  程度が得られた。一方、ZnO/ フタロシアニン界面に高品質 i-ZnO を導入すると、再結合損失が抑制され、 $J_{sc}$  が 約 200 倍となった。この ZnO/i-ZnO 作製技術を、ホールブロック層として、有機太陽電池に組み込み、伊崎 G/平本双方で、効率向上を行っている。

### (4) 新しい有機半導体の分子設計

光吸収係数およびキャリア輸送性を高めるために、ドナー部位とアクセプター部位を  $\pi$  電子共役系分子スペーサーで連結した非対称 Push-Pull 型分子構造に着目した。ドナー部位に Carbazole (Cz)骨格を、アクセプター部位に 2-(3-oxo-1-ylidene)malononitrile (OM)を、分子スペーサーにはチオフェン環を連結した分子を合成した。

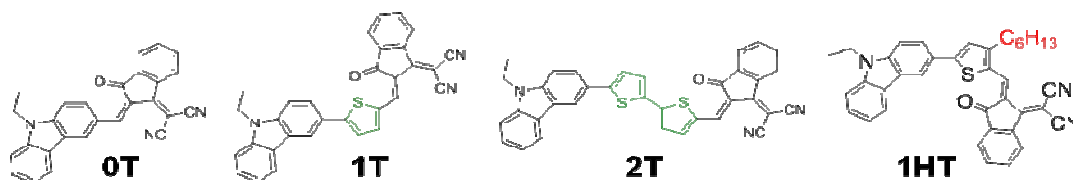


図3 合成した非対称 Push-Pull 型分子

1Tにおいて高い  $V_{oc}$ (0.94 V)と  $J_{sc}$ ( $7.4 \text{ mAcm}^{-1}$ )を有するデバイスの作成に成功した。しかしながら、曲線因子(FF)は0.43程度のため、光電変換効率は最大3.0%程度であった。このFFの改善に関しては、現在、平本 G に材料を提供し、これまでに確立したバンドギャップサイエンス蒸着技術により効率向上を行っている。

## §3. 成果発表等

### (3-1) 原著論文発表

#### (A) 平本グループ

##### ●論文詳細情報

- 1) *pn*-Control and *pn*-Homojunction Formation of Metal-free Phthalocyanine by Doping, Yusuke Shinmura, Masayuki Kubo, Norihiro Ishiyama, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, *AIP Advances*, **2**, 032145-1-6 (2012). (DOI: 10.1063/1.4747814)
- 2) Invertible Organic Photovoltaic Cells with Heavily-doped Organic/Metal Ohmic Contacts, Masayuki Kubo, Yusuke Shinmura, Norihiro Ishiyama, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, *Appl. Phys. Express*, **5**(9), 092302 (2012). (DOI: 10.1143)
- 3) Tandem Photovoltaic Cells Formed in Single Fullerene Films by Impurity Doping,

- Norihiro Ishiyama, Masayuki Kubo, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 233303 (2012). (DOI:10.1063/1.4769455 )
- 4) Tuning of Barrier Parameters of *n*-type Schottky Junction in Photovoltaic Co-deposited Films by Doping, Norihiro Ishiyama, Tadashi Yoshioka, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, *Appl. Phys. Express*, **6**(1), 012301 (2013). (DOI: 10.7567)
  - 5) Double Co-deposited Layered Organic Photovoltaic Cells with Sensitivity Through the Visible to Near-Infrared, Kazuya Yokoyama, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**,04CR06 (2013)(DOI:10.7567).
  - 6) Junction Formation by Doping in H<sub>2</sub>Pc:C<sub>60</sub> Co-evaporated Films for Solar Cell Application, Masayuki Kubo, Yusuke Shinmura, Norihiro Ishiyama, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, accepted (2013).
  - 7) Evaluation of Carrier Concentration by C-V Measurements for p,n-Controlled C<sub>60</sub> Films, Tadashi Yoshioka, Masayuki Kubo, Norihiro Ishiyama, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, accepted.
  - 8) Effect of Co-evaporant Induced Crystallization on Needle Growth of Phthalocyanine Thin Films, Toshihiko Kaji, Satoru Nakao, and Masahiro Hiramoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, accepted (2013).
  - 9) Improved Photovoltaic Characteristics by MoO<sub>3</sub>-doping to Thick Hole Transporting Films, Yusuke Shinmura, Masayuki Kubo, Toshihiko Kaji, and Masahiro Hiramoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** (2013), in press.

(B) 伊崎グループ

- 10) Masanobu Izaki, Takamasa Saito, Tatsuya Ohata, Kazufumi Murata, Binti Mohamad Fariza, Junji Sasano, Tsutomu Shinagawa, and Seiji Watase “Hybrid Cu<sub>2</sub>O Diode with Orientation-Controlled C<sub>60</sub> Polycrystal”, *Appl. Mater. & Interface*, vol. 4, No. 7, pp.3558-3565. (DOI: 10.1021/am3006093).

(C) 吉田グループ

- 11) Takahiro Kono., Takurou N. Murakami, Junichi Nishida, Yuji Yoshida, , Kohjiro Hara, , Yoshiro Yamashita Synthesis and photo-electrochemical properties of novel thienopyrazine and quinoxaline derivatives, and their dye-sensitized solar cell performance. *Org. Electron.* 13 pp3097-3101, 2012. (DOI: 10.1016/j.orgel.2012.09.005)
- 12) Shibata, Y., Kono, T., Komura, N., Yoshida, Y., Structural Control of Bulk Heterojunction Films Based on Oligothiophene with Sterically-Bulky Groups.

*Org. Electron.*(in press) (DOI: 10.1016/j.orgel.2013.01.015)

(3-2) 知財出願

CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)