

「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

H23 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 制御と一連の基本接合の試作
 - ・ 第3分子による共蒸着膜ナノ構造制御
 - ・ 上記技術による有機太陽電池効率向上

(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
 - ・ 有機半導体/無機半導体ハイブリッド太陽電池

(3) 吉田グループ((独)産業技術総合研究所)

- ① 主たる共同研究者:吉田郵司 ((独)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と太陽電池への組み込み

§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

代表的な有機半導体である C₆₀ とフタロシアニン(H₂Pc)について、ドーピングによる pn 制御と pn ホモ接合の形成技術を確認した²⁾。n 型化ドーパントとして Cs₂CO₃ および Ca、p 型化ドーパントとして MoO₃ および V₂O₅ を見いだした。この結果は、ほぼ全ての有機半導体に対して、pn 制御が一般的に可能であることを意味する。

(2) 共蒸着膜の pn 制御と一連の基本接合の試作

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。本年度、6T(チオフェン誘導体):C₆₀ および H₂Pc:C₆₀ 共蒸着膜において pn 制御技術を確認した³⁾。その結果、p 型、n 型ショットキー接合、pn ホモ接合、p⁺、n⁺(ハイドープ)電極金属オーミック接合、pin 接合、クロスドープ pin 接合、p⁺in⁺接合、p⁺n⁺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自由自在に作製できた。これらのほとんどが有機接合としては世界初である。今後、効率向上のため、ドーピング濃度を最適化する。

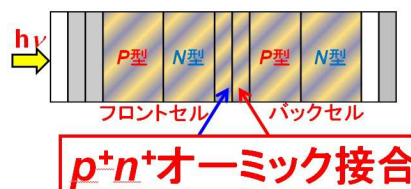


図1 タンデムセルの構造。

図1に、pn ホモ接合と p⁺n⁺オーミック接合を組み合わせた、タンデムセルの構造を示す。pn 単接合の示す V_{oc}は 0.7 V であるが、タンデムセルでは2倍の 1.4 V を得た。

ドーピング接合のパラメータ(内蔵電界、キャリア濃度、空乏層幅)を、ケルビン法、C-V 測定によって定量的に求め、接合のエネルギー構造を実スケールで描けるようになった。図2に、タンデムセル(図1)でセル連結に用いた、p⁺n⁺オーミック接合の例を示す。空乏層が 13 nm と非常に薄く、トンネリングによりオーミック化すると考えている。

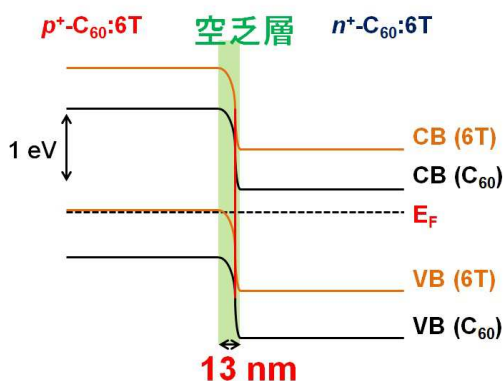


図2 p⁺n⁺オーミックホモ接合のエネルギー構造。

(3) 第3分子による共蒸着膜ナノ構造制御

第3分子の導入によって、どのような有機半導体の組み合わせにも普遍的に適用できる、共蒸着膜のナノ構造制御方法を開発した(図3)¹⁾。第3分子として、液体で、基板加熱下で基板に付着しない有機分子を共蒸着中に3元蒸着によって共蒸発させた。検討したすべての系で、光電流の頭

著な増大が観測された。共蒸着膜は、通常分子レベル混合となるが、第3分子は、基板上で共蒸着分子と衝突を繰り返し、結晶化と相分離を引き起こし、光生成電子とホールルートが形成される。本方法によって、光をすべて吸収利用できる400 nm以上のセル厚膜化ができる。

今後、光を充分吸収できる共蒸着厚膜に様々な接合を作り込み、高効率セルに展開する。

(4) 有機半導体/無機半導体ハイブリッド太陽電池

ZnO/フタロシアニン(Pc) pn 接合型ハイブリッド太陽電池は、そのままではダイオード特性が悪く、変換効率は $7 \times 10^{-7}\%$ と低いが、n-ZnO/p-Pc 間に高品質抵抗層(i-ZnO)を導入し、pin 構造にすることで、順方向電流 1000 倍、効率は 2000 倍以上と、劇的に向上した。

また、有機(Pc): 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バルクヘテロ混合層(図4)を作製すると、 mA/cm^2 オーダーの実用レベルの光電流が得られ、変換効率は 20,000 倍以上に増加した。

今後、無機/有機ハイブリッド太陽電池の実用レベルの高効率化を行う。

(5) 新しい有機半導体の分子設計

高い開放端電圧(0.9 V)を示すオリゴチオフェンを基本とした、新しい有機半導体分子を合成しセル特性を評価した。セキシチオフェン(6T)(図5(d))は、 C_{60} とバルクヘテロ接合を形成した場合、 $6\text{T}:\text{C}_{60} = 1:5$ の C_{60} リッチにせざるを得ず、

効率向上の妨げとなっていた。今回、分子凝集を阻害する *t*Bu, *o*Bi(図5(a)(b))といった嵩高い置換基を導入し、6T 由来の一連の新しい有機半導体を合成した。その結果、*t*BuPh4T(図5(a))において、*t*BuPh4T: $\text{C}_{60} = 1:3$ の高比率添加で効率 1.4%を観測した。今後、平本 G と化学構造、デバイス構造の最適化により効率向上する。

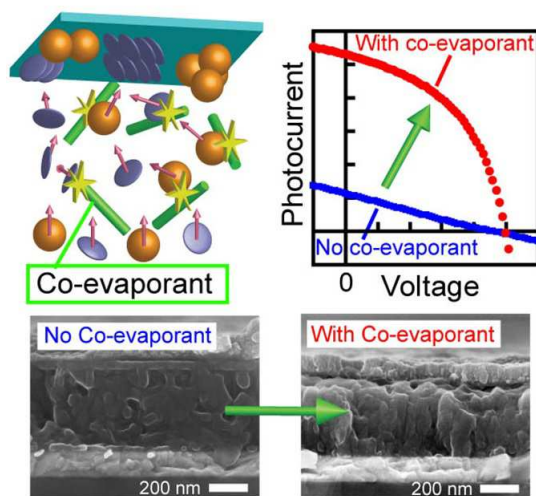


図3 第3分子(Co-evaporant)による共蒸着膜ナノ構造制御。

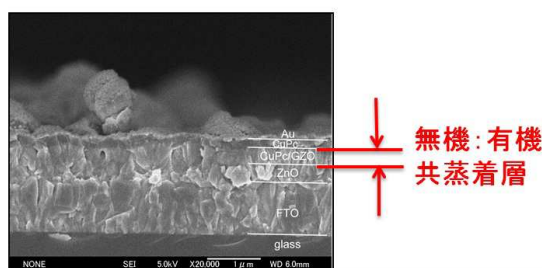


図4 無機(ZnO):有機(Pc)共蒸着層を有するハイブリッドセルの断面SEM。

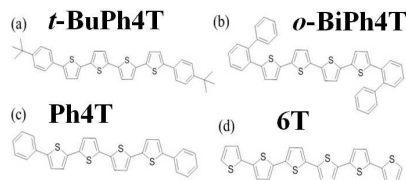


図5 新しく合成した有機半導体。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 1) T. Kaji, M. Zhang, S. Nakao, K. Iketaki, K. Yokoyama, C. W. Tang, M. Hiramoto, “Co-evaporant Induced Crystalline Donor:Acceptor Blends in Organic Solar Cells”, *Adv. Mater.*, **23**, 3320-3325 (2011). (DOI:10.1002/adma.20111305)
- 2) M. Kubo, T. Kaji, M. Hiarmoto, “pn-Homojunction Formation in Single Fullerene Films, *AIP Advances*, **1**, 032177 (2011). (DOI:10.1063/1.3647994) [Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology に editor 選定]
- 3) N. Ishiyama, M. Kubo, T. Kaji, M. Hiramoto, “Doping-based Control of the Energetic Structure of Photovoltaic Co-deposited Films”, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 133301 (2011). (DOI:10.1063/1.3643045)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)