

早瀬修二

九州工業大学・生命体工学研究科・教授

酸化物半導体プリカーサーを用いる相互侵入型無機・有機(無機)バルクヘテロナノ
界面の一括構築と太陽電池への応用

§ 1. 研究実施体制

(1) 九州工業大学グループ

- ① 研究代表者: 早瀬 修二 (九州工業大学・大学院生命体工学研究科、教授)
- ② 研究項目
 - ・無機・有機(無機)バルクヘテロジャンクション界面を有する薄膜太陽電池の作製と機能解明

(2) 電気通信大学グループ

- ① 主たる共同研究者: 沈 青 (電気通信大学・大学院情報理工学研究科、助教)
- ② 研究項目
 - ・無機・有機バルクヘテロジャンクション界面での電荷分離・電荷再結合プロセスの検討

(3) 宮崎大学グループ

- ① 主たる共同研究者: 吉野 賢二 (宮崎大学・工学部、准教授)
- ② 研究項目
 - ・無機半導体、化合物半導体色素の作製と光学的、電気的物性の解明および大気生成プロセスの解明

§2. 研究実施内容

(1) 九州工業大学グループ

ジエチル亜鉛を n 型酸化亜鉛半導体として用い、一括塗布でバルクヘテロジャンクション型光電変換層を作製することができる太陽電池を提案している。プリカーサー溶液はジエチル亜鉛、p-型半導体ポリマ(P3HT)、および有機色素の三成分を含んでいる。水蒸気濃度をコントロールした窒素雰囲気下で成膜し、ポリマ層中に酸化亜鉛を成長させるとともに、ジエチル亜鉛と P3HT の界面に色素層を形成する。今期は、ポリマの構造依存性、デバイス構造依存性、種々のデバイス作製条件下での光電変換効率を比較し、大まかな全体層、および傾向を把握することを研究の目的とした。これまで P3HT と色素の光吸収に相当する IPCE 曲線が得られていることより、色素が P3HT と酸化亜鉛の界面に存在することを予測していた。九州工業大学から供与した基板を用いて電気通信大学で時間分解スペクトルを測定したところ、色素が界面に存在することが強く示唆された((2)の電気通信大学報告を参照)。これまで酸化亜鉛層が共連続型に形成されているかどうかに関しては推定の域を出なかったが、高格散乱環状視野操作透過顕微鏡法を用いることにより酸化亜鉛と P3HT の共連続構造が一括塗布により作製されていることが明らかとなった(図1参照)。

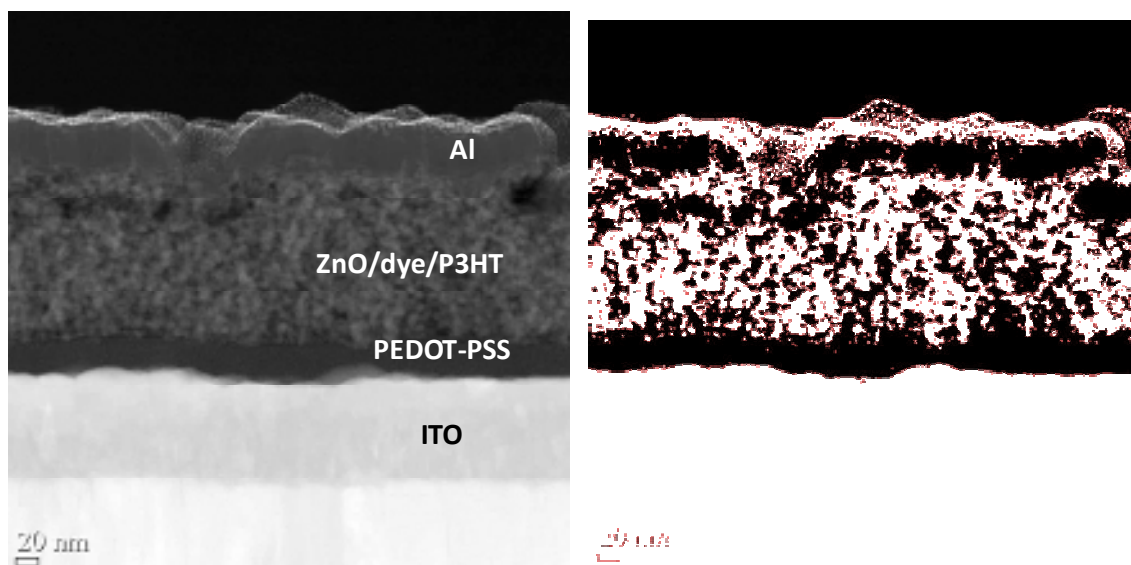


図1 酸化亜鉛前駆体/色素/p 型半導体ポリマをスピコートすることにより形成された太陽電池の断面 TEM 像

薄膜太陽電池には、透明導電膜基板に電子ブロッキング層/光電変換バルクヘテロ接合層/ホールブロッキング層を順次形成した順構造型太陽電池と、透明導電膜基板にホールブロッキング層/光電変換バルクヘテロ接合層/電子ブロッキング層を形成した逆構造型太陽電池があり、性能が異なることが知られている。本提案の構造では、逆構造型デバイスよりも順構造型デバイスの光電

変換効率が高いことがわかった。TEMによる観察の結果、順構造型デバイスのほうが酸化亜鉛のマトリックスが太く良く発達しておりキャリアの収集が有効に行われていることがわかった。いくつかの酸化亜鉛前駆体を用いて検討を行ったが、酸化亜鉛前駆体の種類によってはP3HTが上部電極付近に形成され、下部電極付近で酸化亜鉛の濃度が高い二層分離状態になり、光電変換効率が著しく低下することがわかった。バルクヘテロ層を形成する時の前駆体とポリマの界面エネルギーの違いにより、相分離構造が大きく異なっており、用いる材料の界面エネルギーを十分考慮する必要があることがわかった。逆構造では酸化亜鉛をホールブロッキング材料として用いているが、膜厚が厚いほど短絡電流 (J_{sc}) は高くなり電圧は若干低下した。ブロッキング層の膜厚は40nmで最も高い効率が得られた。ポリチオフェンに置換しているアルキル基の種類によって光電変換効率は変化した。炭素鎖を6, 8, 10, 12と長くすると V_{oc} は上昇し、電流、FFは炭素差が炭素鎖が8-10で最大を示した。効率は炭素鎖10の 때가最も高く、側鎖の長さで電荷再結合が抑制され、電荷収集パスが最もよく形成されているためであると考えられた。これらの結果から、ポリマと酸化亜鉛前駆体の界面エネルギーをコントロールすることにより、バルクヘテロジャンクション構造が構築され、立体的にp型半導体ポリマと酸化亜鉛の距離を離すことにより効率が向上することが示唆された。また、宮崎大学に化合物半導体用のプリカーサーを合成し提供した。結果については、(3)の宮崎大学の報告を参照していただきたい。これらのプリカーサーを用いた全固体薄膜色素増感太陽電池の検討を宮崎大学と共同で進めている。

(2) 電通大グループ

一括塗布法で作製した無機・有機バルクヘテロジャンクション太陽電池の電荷分離・電荷再結合プロセスを過渡吸収法を用いて検討した。デバイスは九州工業大学で試作された一括塗布バルクヘテロジャンクション型 P3HT/ZnO 太陽電池と P3HT/色素/ZnO 太陽電池を用いた。P3HT/ZnO 太陽電池の界面における電荷分離は数 100 fs 以内で起こった。その後、数 100 ps と数 ns の 2 つの緩和過程(再結合プロセス)が観察され、前者は ZnO 中の電子と P3HT 中のホールの直接再結合、後者は ZnO の表面準位を介した電荷再結合と帰属した。これらの速い再結合のため ZnO/P3HT 太陽電池の J_{sc} が低いものと思われる。この早い電荷再結合は P3HT/ZnO ヘテロジャンクションのナノモファロージ(サイズが小さいと界面の面積が大きい)に起因すると考えられた。しかし、P3HT と

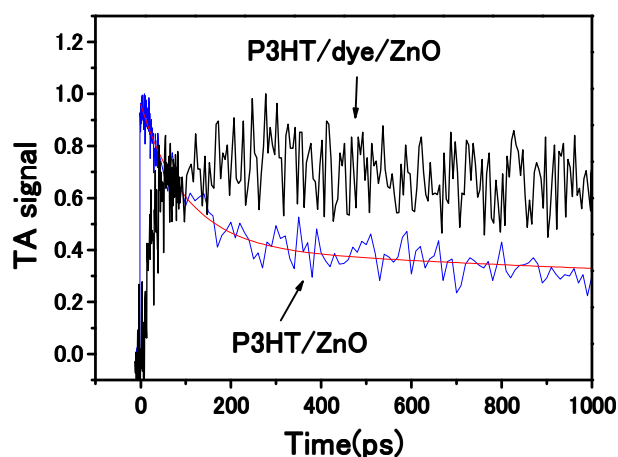


図2 過渡吸収法により測定した P3HT/ZnO と P3HT/dye/ZnO の再結合ダイナミクス

ZnO の界面に適切に色素を局在させることにより、再結合が著しく抑制されることを見つけた。これらの結果より、P3HT/ZnO ヘテロジャンクションのナノモファロージの制御と色素の界面への適切な配置により、 J_{sc} の向上が十分可能であることが判明した。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1-1. Sandeep K Das, Daiki Yamashita, Yuhei Ogomi, Shyam S. Pandey, Kenji Yoshino, and Shuzi Hayase, “Single step fabrication of all solid dye-sensitized solar cells using solution processable precursor” *Physica Status Solidi*, accepted.

1-2. Sandeep K Das, Yuhei Ogomi, Shyam S. Pandey, Kenji Yoshino, and Shuzi Hayase, “Controlling the Processable ZnO and Polythiophene Interface for Dye-Sensitized Thin Film Organic Solar Cells”, *Thin Solid Films*, in press.

2-1. Naotaka Maeda, Hiroaki Hata, Naoya Osada, [Qing Shen*](#), [Taro Toyoda](#), Shota Kuwahara, and Kenji Katayama*: Carrier dynamics in quantum-dot sensitized solar cells measured by transient grating and transient absorption methods, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, accepted.