

平成 30 年 4 月 13 日現在

機関番号：63903

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H07421

研究課題名(和文)混合膜中の界面構造制御による有機薄膜太陽電池の高効率化

研究課題名(英文)Controlling Interfacial Structure in Mixed Films for Efficient Organic Solar Cells

研究代表者

伊澤 誠一郎(Izawa, Seiichiro)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：60779809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池は、低製造コスト、柔軟性などの利点から、将来のエネルギー変換デバイスとして大きな注目を集めている。本研究では、電荷分離・再結合が起こる電子ドナー/アクセプター界面の構造を混合膜中で制御し、そのナノ構造と光電変換素過程との相関を明らかにすること、また有機薄膜太陽電池のデバイス性能の向上を目指して研究を行った。まずポリマー側鎖構造の違いで界面の混合状態を制御し、開放端電圧向上のためにはクーロン束縛を弱める必要があることを明らかにした。またドーピングにより、開放端電圧を制御することにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Organic solar cells attract much attention as future energy conversion devices due to their advantages such as low manufacturing cost and flexibility. In this study, we controlled the structure of the electron donor/acceptor interfaces where charge separation and recombination occurred in the mixed film. We clarified the relationship between the nanostructure and the photoelectric conversion process, and improved the performance. First, we controlled the mixed state near the interface by the difference of polymer side chain structure, and clarified the necessity of weakening Coulomb binding energy in order to improve the open-circuit voltage. We also succeeded in controlling the open-circuit voltage by impurity doping.

研究分野：有機半導体、材料化学、デバイス物理

キーワード：有機太陽電池 有機半導体 界面 電荷再結合 電荷分離 ドーピング エネルギー準位接続

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、低製造コスト、柔軟性などの多くの利点から、将来のエネルギー変換デバイスとして近年大きな注目を集めている。電子ドナー (D) である半導体高分子と、電子アクセプター (A) であるフラレン誘導体を薄膜中で混合したデバイス構造が広く用いられ、その界面で励起子が電荷に分離されることで発電する。これまで主に半導体高分子材料の開発によりその光電変換効率は向上してきたが、未だ実用化に必要と言われる 15% を達成するには至っていない。光電変換効率を制限する最大の原因として、D/A 界面で起こる電荷分離・再結合過程に関連したエネルギーロスが存在し、出力電圧を大きく失うことが挙げられる。しかし、この制限がどのような機構で決まっているかは明らかでなく、そのための D/A 界面構造と電荷移動挙動の相関の精密な解析も行われていなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では D/A 混合膜中における界面構造を制御することで、そのナノ構造と光電変換素過程との関連を明らかにすること、また有機薄膜太陽電池のデバイス性能の向上を目指して研究を行った。

まず界面の混合状態が太陽電池性能に与える影響について、側鎖の異なる二種類のドナーポリマーを用い明らかにした。さらに界面に不純物ドーパントを混合した際に界面構造とデバイス性能の相関について明らかにした。

3. 研究の方法

(1) 界面の混合状態が太陽電池性能に与える影響の解明

主鎖骨格が同じで側鎖構造のみ違うドナーポリマーを用い、エネルギーレベルは同じであるが、D/A 界面近傍の混合状態が違うモデルケースを作り出した。デバイス構造を積層型の D/A 界面がフラットな状態、短時間の熱アニールにより界面をわずかに混合させた状態を作り、それらのデバイス性能を比較し、界面近傍のナノ構造と光電変換素過程との相関を調べた。

(2) 不純物ドーパントの混合による開放端電圧制御

二層型有機太陽電池のドナー層 (フタロシアン) に共蒸着法で、p 型ドーパントとして  $\text{MoO}_3$ 、n 型ドーパントとして  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  を混合した。アクセプターとしてはフラレンを用いた。太陽電池性能を擬似太陽光照射下で評価した。

また D/A 界面近傍での電子準位接続について、ケルビンプローブ法を用いて測定した。

4. 研究成果

(1) 界面の混合状態が太陽電池性能に与える影響の解明

主鎖骨格が同じで側鎖構造のみ違うドナーポリマーと、フラレン誘導体をアクセプター層として用いた二層型太陽電池の熱アニール前の IV カーブを図 1 a に示す。双方のポリマーの開放端電圧はほぼ等しくなることがわかった。これはポリマーのエネルギーレベルが等しいためにフラットな D/A 界面をもつデバイスについては、その光電変換性能に差がないことを示している。一方、図 1 b の熱アニール後の IV カーブにおいては、分岐鎖をもつポリマーのデバイスにおいて、開放端電圧が向上することがわかった。温度可変電流電圧測定から D/A 界面での実効的なバンドギャップに相当する電荷移動状態エネルギーが分岐鎖ポリマーのデバイスにおいて増加したことがわかった。これは熱アニールにより、D/A 界面近傍でポリマーとフラレンの混合が起き、分岐鎖のポリマーのデバイスにおいて、フラレンとの D/A の距離が大きくなり、クーロン束縛エネルギーが弱くなったことに起因する。以上の結果から、D/A 界面近傍の混合状態の違いは光電変換性能に大きな影響を与え、また D/A 界面近傍での電荷対のクーロン束縛を弱めることがデバイス性能向上の鍵であることを明らかにした。

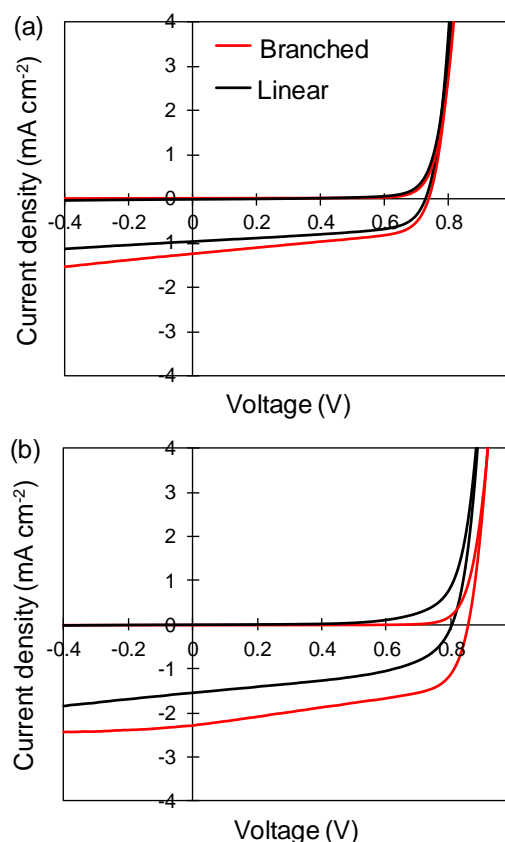


図 1 a) 熱アニール前の二層型太陽電池の IV カーブ、b) 熱アニール後の二層型太陽電池の IV カーブ。

## (2) 不純物ドーパントの混合による開放端電圧制御

まずドナー層に不純物ドーパントを混合した有機太陽電池の IV カーブを図2に示す。p型ドーパントを混合すると、その濃度を上げていく毎に開放端電圧が低下していくことがわかった。逆に n 型ドーパントを混合すると開放端電圧を向上させることに成功した。これは D/A 界面近傍のエネルギー準位接続が不純物ドーパントの混合により大幅に変化したことを示唆している。

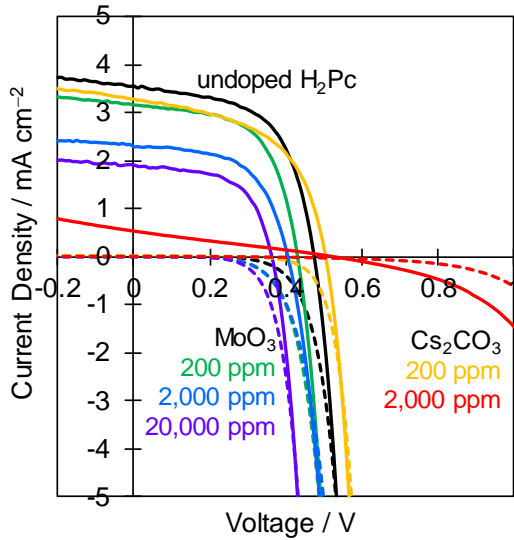


図2 ドナー層に不純物ドーパントを混合した有機太陽電池の IV カーブ。

そこで D/A 界面近傍の仕事関数の変化をケルビンプローブ法で測定した。その結果、p型ドーパントの混合では仕事関数が増加し、逆に n 型ドーパントの混合では低下することがわかった。D/A 界面近傍での電子準位接続の模式図を図3に示す。ドーピングによって、

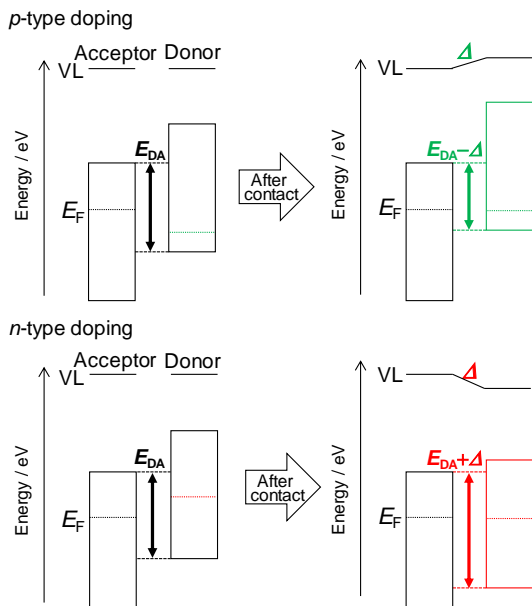


図3 ドーパントの混合が界面の電子準位接続に与える影響の模式図。

ドナー層中でのフェルミ準位が変化する。アクセプター層と接合した際に、D/A 界面でフェルミ準位が一致する。ドーピングによるフェルミ準位の違いにより、異なる方向に真空準位のシフトが起こり、その結果、開放端電圧の変化を引き起こした。これまではドナー層にはホール輸送性を高めるために p 型ドーパントを混合する必要があると考えられてきた。一方、本研究において D/A 界面近傍のエネルギー準位接続を考慮すると、n 型ドーパントの混合が開放端電圧の向上には必要であることを明らかにした。

図2の IV カーブでは n 型ドーパントを混合した際に、開放端電圧は向上したものの、短絡電流密度、曲線因子は低下してしまっている。そこで n 型ドーパントを D/A 界面近傍にのみ混合した三層型の太陽電池を作製した。その IV カーブを図4に示す。まず開放端電圧の向上は 10nm 程度で飽和することがわかった。これはケルビン法で求めた D/A 界面近傍の電子準位接続の結果と一致するものである。また短絡電流密度、曲線因子についてはドーパント混合層の厚さを薄くすることで、その低下を抑えられることがわかった。この結果から、界面近傍にのみドーパントを混合すれば、短絡電流密度などの低下を抑制しつつ、開放端電圧の向上が達成できることがわかった。

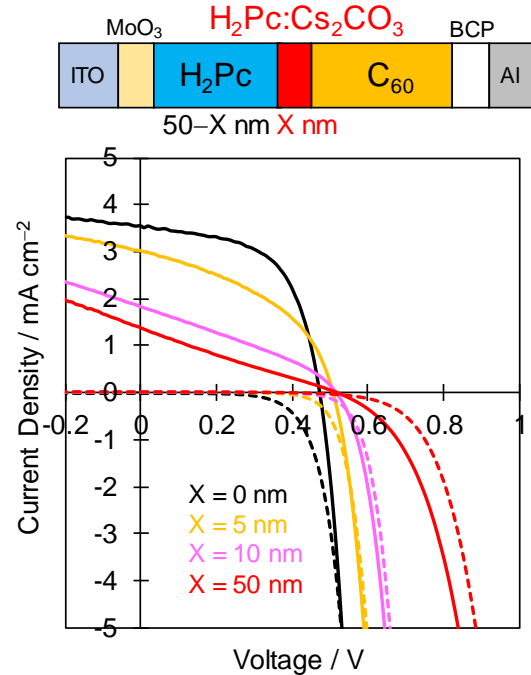


図4 D/A 界面近傍にのみ不純物ドーパントを混合した有機太陽電池の IV カーブ。

### <引用文献>

N. Shintaku, M. Hiramoto, S. Izawa, "Doping for Controlling Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 5248-5253, (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12203.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- [1] N. Shintaku, M. Hiramoto, S. Izawa, “Doping for Controlling Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells”, *J. Phys. Chem. C*, 査読あり, *122*, 5248-5253, (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12203.
- [2] N. Shintaku, M. Hiramoto, S. Izawa, “Effect of trap-assisted recombination on open-circuit voltage loss in phthalocyanine/fullerene solar cells”, *Org. Electron.*, 査読あり, *55*, 69-74, (2018). DOI: 10.1016/j.orgel.2018.01.016.
- [3] S. Izawa, K. Nakano, K. Suzuki, Y. Chen, T. Kikitsu, D. Hashizume, T. Koganezawa, T. Q. Nguyen, K. Tajima, “Crystallization and Polymorphism of Organic Semiconductor in Thin Film Induced by Surface Segregated Monolayers” *Sci. Rep.*, 査読あり, *8*, 481, (2018). DOI: 10.1038/s41598-017-18881-y.
- [4] K. Suzuki, S. Izawa, Y. Chen, K. Nakano, K. Tajima, “Drawing organic photovoltaics using paint marker pens” *AIP Adv.*, 査読あり, *7*, 115002, (2017). DOI: 10.1063/1.5006352.
- [5] N. Shintaku, S. Izawa, K. Takagi, H. Naito, M. Hiramoto, “Hole- and electron-only transport in ratio-controlled organic co-deposited films observed by impedance spectroscopy”, *Org. Electron.*, 査読あり, *50*, 515-520, (2017). DOI: 10.1016/j.orgel.2017.08.020.
- [6] C. Ohashi, S. Izawa, Y. Shinmura, M. Kikuchi, S. Watase, M. Izaki, H. Naito, M. Hiramoto, “Hall Effect in Bulk-Doped Organic Single Crystals”, *Adv. Mater.*, 査読あり, *29*, 1605619, (2017). DOI: 10.1002/adma.201605619.

[学会発表] (計 6 件)

- [1] S. Izawa, K. Nakano, K. Suzuki, Y. Chen, T. Kikitsu, D. Hashizume, T. Koganezawa, T. Q. Nguyen, K. Tajima, “Induced Crystallization of Organic Semiconductor in Thin Film by Surface Segregated Monolayers” 27<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference, 2017.
- [2] 伊澤誠一郎、菊地満、新宅直人、平本昌宏、「ドナー／アクセプター界面の結晶性が有機薄膜太陽電池の開放電圧に与える影響」、応用物理学会春季学術講演会、2017年。
- [3] S. Izawa, K. Nakano, K. Suzuki, Y. Chen, T. Kikitsu, D. Hashizume, T. Koganezawa, T. Q. Nguyen, K. Tajima, “Induced Crystallization of [6, 6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester in Thin Film by Surface Segregated Monolayers”, European

Conference, Molecular Electronics, 2017.

- [4] 伊澤誠一郎、「有機電子デバイスの高性能化に向けた界面構造制御」、SPRING-8 次世代先端デバイス研究会、招待講演、2017年。
- [5] 伊澤誠一郎、菊地満、新宅直人、平本昌宏、「有機薄膜太陽電池で電荷再結合を抑制するためのドナー／アクセプター界面構造」、応用物理学会春季学術講演会、2017年。
- [6] S. Izawa, K. Nakano, K. Suzuki, T. Q. Nguyen, K. Tajima, “Effects of Energetics at Donor/Acceptor Interfaces on Organic Solar Cells”, KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics, 2016.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

[https://groups.ims.ac.jp/organization/hiramoto\\_g/research.html](https://groups.ims.ac.jp/organization/hiramoto_g/research.html)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊澤 誠一郎 (Izawa Seiichiro)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号: 60779809

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号:

(4) 研究協力者

( )