

令和元年6月14日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04943

研究課題名（和文）光・磁気局所解析法による有機半導体粒界物性評価ならびに粒界エンジニアリング

研究課題名（英文）Investigation of physical properties of grain boundary in organic semiconductor-based polycrystalline thin films

研究代表者

櫻井 岳暁（SAKURAI, TAKEAKI）

筑波大学・数理工学系・准教授

研究者番号：00344870

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：有機薄膜太陽電池の結晶粒界物性を明らかにし、これを制御することは、デバイスのエネルギー損失機構を理解・低減するうえで不可欠である。本研究は、試料に損傷を与えない光・磁気局所解析法を構築し、粒界近傍での分子の凝集構造（欠陥構造）、粒界電子物性の相関を明らかにした。これにより、粒界でおこるエネルギー失活過程がどのような粒界構造によりもたらされるか詳細を調べた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機薄膜太陽電池の効率改善の指針を提供しただけでなく、局所分子配向マップや粒界物性評価の手法を新たに提供した点が意義深く、今後バルクヘテロ構造などへの応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：Identifying and controlling properties of grain boundaries in organic thin films is essential to reducing the energy loss of the device. In this study, we clarified the correlation between the aggregation structure (defect structure) of the molecules near the grain boundaries and their electronic properties. We demonstrated in detail what kind of grain boundary structure causes the energy loss of the devices.

研究分野：光半導体工学

キーワード：軟X線顕微鏡 有機薄膜太陽電池 粒界

## 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、柔軟な素材かつ低温形成が可能、無機太陽電池と比較し開放起電圧の損失が小さいという特徴があり、フレキシブル太陽電池やタンデム型太陽電池のワイドギャップ半導体層(トップセル)への適用が期待されている。ただし、現状では直列抵抗が高く量子効率が高いなど電力損失が生じており、実用化に向け課題を克服する必要がある。なお、有機半導体は弱いVan-der-Waals結合により結晶を形成しており、結晶構造が乱れやすい。この結晶構造の乱れは、

- (1) キャリア再結合や移動度の低下
- (2) リーク電流の経路
- (3) バンドベンディング

など、薄膜電子物性に多大な影響を与えるため、太陽電池の高効率化に向け制御する必要がある。一方、有機太陽電池材料は、広い光吸収帯と高い電気伝導を両立するため、分子構造ならびに単位格子が複雑な形状になる傾向がある。さらに、有機薄膜の結晶成長には様々な要因(界面格子不整合、表面エネルギー、準安定相の混入など)が影響するため、この制御は難しいと考えられてきた。

近年、研究代表者や海外共同研究者(米国Princeton大)のグループは、蒸着膜形成後のアニール雰囲気圧力を制御することにより、100  $\mu\text{m}$ 超の大粒径多結晶有機太陽電池薄膜を得ることに成功した(図1)。この成膜法により、通常の蒸着法と比べて励起子拡散長が一桁向上し、内部量子効率75%を超える太陽電池の作製にも成功している。本手法は、過去に開発された手法と異なり簡便かつ適用範囲が広く、また電子物性も飛躍的に向上するため、デバイス開発にブレークスルーをもたらす可能性がある。ただし、多結晶薄膜のエネルギー損失を低減し、単結晶なみの電子物性を実現するためには、粒界の理解と物性制御技術開発が不可欠である。

結晶粒界は転位ならびに点欠陥の集合体であり、太陽電池において電流リークやキャリア散乱、再結合と関連を持つことが知られている。このため、粒界構造ならびに粒界物性の果たす役割を正確に理解し制御することは、太陽電池の光電変換効率を向上させるのに不可欠である。なお、各種太陽電池における粒界構造は、材料や粒界配向に依存して大きく変化し、また粒界構造の違いに応じてその物性も様変わりする。これは、粒界エネルギーが、結合様式、歪み、結晶構造界面原子配列、界面構造欠陥など複雑な要素の影響を受けるためである。過去の研究では、有機トランジスタにおける粒界でのキャリア散乱機構の解明を目的とし、グレイン内部の結晶配向から粒界構造を推測し議論を行っていた。しかし最近、有機半導体では粒界配向角の変化に伴い、粒界面での分子の凝集状態や物性が大きく変わるといった報告がなされ、物理の再構築が必要になることが明らかになった。

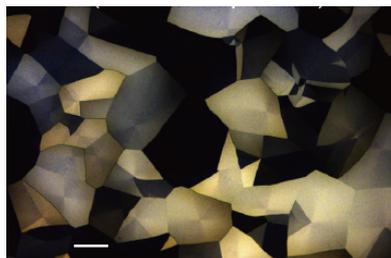


図1. 大粒径化したルブレノ多結晶薄膜の偏光顕微鏡像。

## 2. 研究の目的

有機薄膜太陽電池の結晶粒界物性を明らかにし、これを制御することは、デバイスのエネルギー損失機構を理解・低減するうえで不可欠である。本研究は、試料に損傷を与えない光・磁気局所解析法を構築し、粒界近傍での分子の凝集構造(欠陥構造)、粒界電子物性の相関を明らかにする。これにより、粒界でおこるエネルギー失活過程がどのような粒界構造によりもたらされるか詳細を調べる。

## 3. 研究の方法

放射光軟 X 線透過顕微鏡(STXM)による粒界構造評価ならびに高品質薄膜成長技術開発に取り組んだ。また、試料に損傷を与えずに粒界物性評価を行うため、光・磁気局所計測法(ODMR)のシステムを構築した。ルブレノとサブフラロシアニン(図2)の粒界物性計測を行い、特に粒界構造と粒界近傍で起こるエネルギー失活の関係について光電子分光のエネルギー状態解析と組み合わせ、系統的な調査を行った。STXM の計測は高エネルギー加速研究機構のBL-13A、光電子分光はBL-3Bにて取り組んだ。

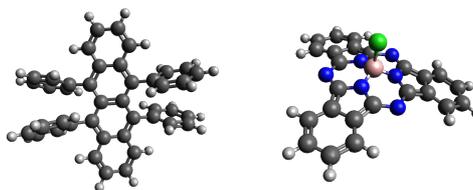


図2. (左) ルブレノ (右) サブフラロシアニンの分子構造

## 4. 研究成果

### 4. 1 STXM によるルブレング結晶薄膜の粒界構造評価

ルブレン単結晶は、キャリア移動度が数  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  に到達し、かつ励起子拡散長も  $\mu\text{m}$  スケールになるなど、優れた電子物性を示すことが知られている。よって、多結晶薄膜についても薄膜の電子物性を飛躍的に向上させ、低エネルギー損失なワイドギャップ光電変換層へ適用することが期待される。一方、ルブレン単結晶薄膜はアニール条件を窒素雰囲気下  $140^\circ\text{C}$ 、 $170^\circ\text{C}$  と微妙に変化させることにより、platelet (斜方晶)、spherulite (球晶) と二つの粒の形態が出現する (図 3)。このとき正孔移動度はそれぞれ  $4, 0.8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と変化するが X 線回折パターンは大きく変化せず、バルクと粒界のどちらが電気伝導に影響を及ぼしているのか理解し難かった。以上の背景のもと、二つの膜の STXM を計測し、特に粒界近傍の分子構造の乱れについて、Python コードで作成した画像解析プログラム (自作) を用いて解析を行った。

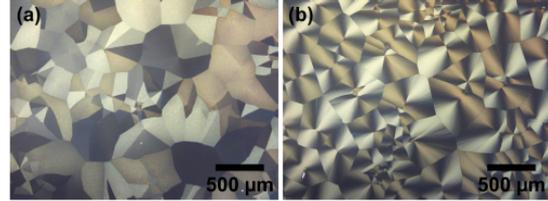


図 3. 実験に用いたルブレン薄膜(a)platelet, (b) spherulite の偏光顕微鏡像

図 4 に  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  の領域で取得したルブレン多結晶薄膜の分子配向マップを示す。この分子配向マップは、ペリレンの  $1s \rightarrow \pi^*$  遷移の起こる  $284.2 \text{ eV}$  での STXM 像を取得し、直線偏光 (入射角  $\beta$ 、偏光度係数  $P$  (ほぼ 1)) に対する遷移モーメントのなす角  $\theta$ 、吸収強度比  $I_0/I$  の関係を OD (optical density) としたときの

$$\begin{aligned} OD &= \ln(I_0/I) \\ &= M(P \cos^2(\beta + \theta) + (1 - P) \sin^2(\beta + \theta)) \\ &= M(\cos^2(\beta + \theta)) \end{aligned} \quad \dots(1)$$

の関係式を用い、水平偏光 ( $OD_H$ 、 $\beta = 0$ ) と垂直偏光 ( $OD_V$ 、 $\beta = \pi/2$ ) の OD 比を

$$\frac{OD_H}{OD_V} = \left( \frac{\cos^2(\theta)}{\cos^2(\frac{\pi}{2} + \theta)} \right) \quad \dots(2)$$

$$\theta = \cot^{-1} \left( \sqrt{\frac{OD_H}{OD_V}} \right) \quad \dots(3)$$

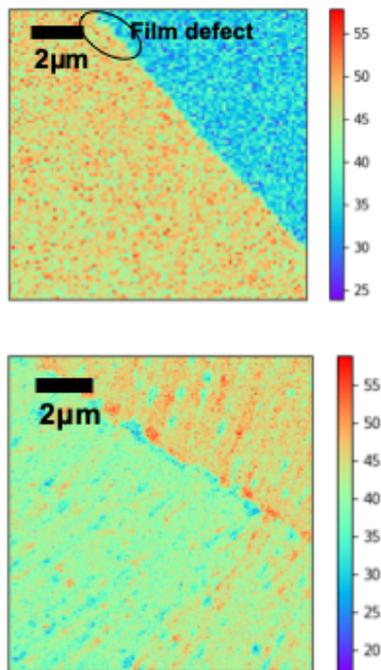


図 4 STXM により得たルブレン結晶薄膜 (上) platelet (下) spherulite の分子配向分布像。右のカラーバーは配向角を示す。

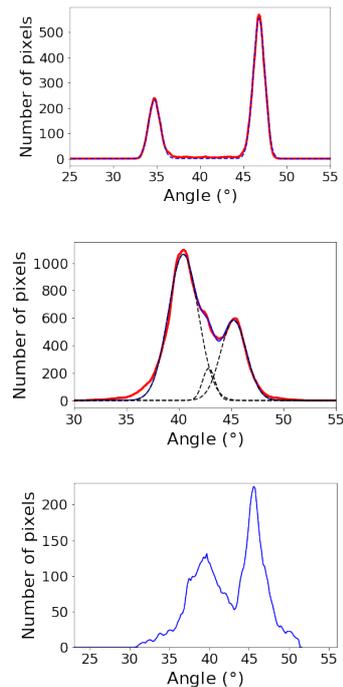


図 5. 図 4 の像全体の配向角分布 (a) platelet, (b) spherulite. (c) (b) の粒界  $500 \text{ nm}$  幅を抽出した部分の配向角分布。

と処理して、各計測スポットの強度比より算出、画像化した。これより、platelet(粒界の RMS = 0.04  $\mu\text{m}$ )よりも spherulite(粒界の RMS = 0.14  $\mu\text{m}$ )の方が、粒界構造が乱れていることがわかる。角度分布のヒストグラムを図5に示すが、plateletに比べ spheruliteの方が角度分布の幅が広く、さらに粒界付近500 nmを抽出したものとさらに広がることから明らかになった。これは、spherulite 薄膜では粒界で分子配向の乱れが導入されていることを示唆している。この粒界構造の違いは結晶成長様式が影響しているものと推測する。

platelet (アニール温度 140°C) では比較的低速で二次元的にルブレン結晶が成長し、van der Waals 相互作用を最大限大きくし系全体のエネルギーを下げるよう、粒界は直線的に綺麗に整列する。一方、spherulite (アニール温度 170°C) では結晶成長の速度異方性が激しく誘引され、一軸方向に繊維状の結晶が成長した。このとき、結晶の成長方向以外では相互作用が小さく、特に粒界付近で互いの繊維状結晶が会合し、粒界構造や配向の乱れが導入された。なお、粒界付近の結晶構造の乱れは HOMO もしくは LUMO バンドの裾の広がり、すなわちエネルギー障壁の導入につながるということが指摘されており、このことが移動度の減少につながったものと予想される。現在立ち上げた ODMR 装置を用い粒界付近の局所的な電荷捕獲状態を観測中である。

#### 4. 2 サブフタロシアン多結晶薄膜の局所分子配向評価とエネルギー状態密度の相関

現在有機薄膜太陽電池の研究では、短波の狭い帯域光しか吸収しかできないフラレンを置き換える非フラレン分子の開発が進んでいる。その一つの候補が可視光領域に広い吸収帯を有しており、比較的電子親和力が大きいためアクセプタ分子として活用可能なサブフタロシアンある。研究協力者のグループでは、サブフタロシアンをアクセプタに用いた太陽電池で 8.4%の変換効率を達成し、注目を集めるようになった。しかし、サブフタロシアンを用いた太陽電池では開放起電圧の損失が大きく、このエネルギー損失の原因は未だ理解が進んでいない。しかし、フラレンと比較し圧倒的に研究例が少ない状況にある。

以上の状況から、研究代表者のグループではサブフタロシアンを用いた太陽電池の内部電子構造を紫外光電子分光にて測定した。その結果、図6に示すように as grown 状態では大きなバンド湾曲構造がドナー/アクセプタ界面に加えられ、電荷分布の変動が確認された。これに対しアニールした試料ではこの湾曲は解消される様子が明らかになった。フラレン分子をアクセプタに用いた試料ではこのようなバンド湾曲構造は生じず、開放起電圧の損失とも直結するため原因を探る必要があった。

図7に as grown ならびにアニール試料の STXM 像 ( $1s \rightarrow \pi^*$ 遷移に対応する 284.8 eV の直線偏光を用いた透過像)、そして、各試料の 1-3 の位置で計測した軟 X 線吸収スペクトル (NEXAFS) を示す。これより As grown 膜では粒の構造が確認できず、また NEXAFS も位置依存性が見えなかった。これはサブフタロシアニンの分子配向がランダムなアモルファス状態であることを示唆する。一方、アニール試料では位置により NEXAFS の形状 (吸収強度)

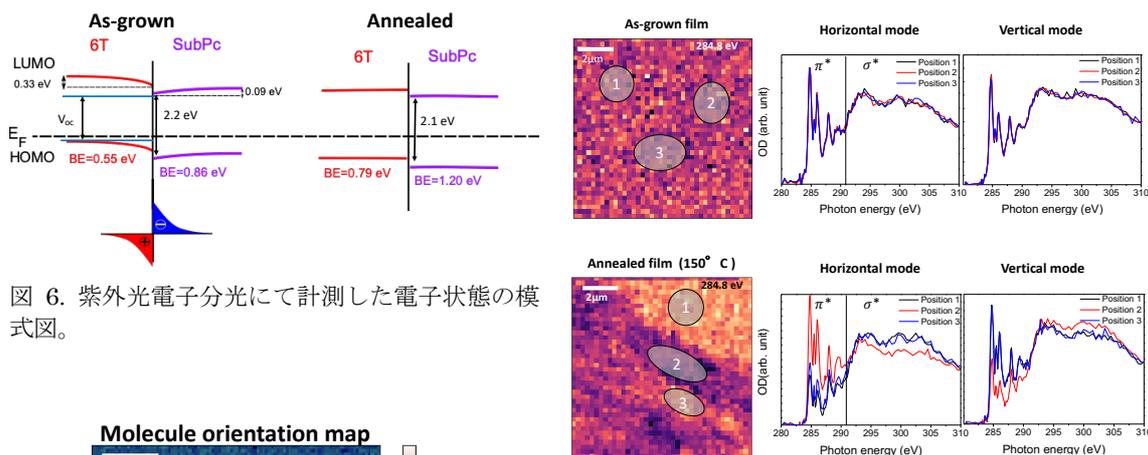


図 6. 紫外光電子分光にて計測した電子状態の模式図。

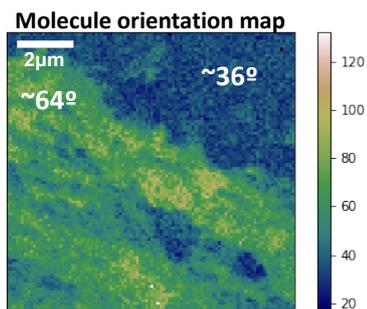


図 8 アニール膜の分子配向マップ

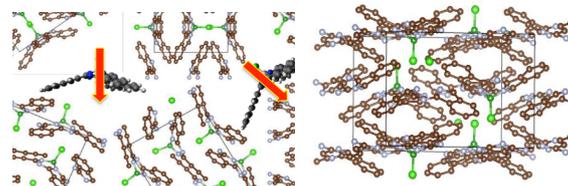


図 9. As grown とアニール膜の結晶構造の違い。

図 7. STXM 像と各領域での NEXAFS

が変化し、かつ STXM 像において粒の構造の出現が確認できた。4.1 節で述べた配向分布像の変換結果を図 8 に示す。大きく分けて配向角 36 度と 64 度の領域に分かれ、アニール後結晶粒が成長していることが明らかになった。

結晶粒が成長するとバンド湾曲が消えるのかについて、考察した結果を図 9 に示す。サブフラロシアンは双極子モーメントが 4.6 Debye もあり、周囲のポテンシャルを乱す。As grown 状態の場合、フィルム内の分子はランダムに配向しており、この乱れがポテンシャル揺らぎや Tail state を導入し、余計な電荷を膜中に蓄積させバンド湾曲を誘引する。これに対し、アニール膜では、B-C1 結合が規則的に対面した格好となるため、局所的な電場がキャンセルされ、ポテンシャル揺らぎ、Tail state の形成が抑えられ、結果的にバンド湾曲が起こらない。粒内での分子構造揺らぎを解消すればエネルギー損失を抑制可能ではないかと想像される結果が得られた。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文 (査読付き)] (計 4 件)

1. "Dependence of substrate work function on the energy-level alignment at organic-organic heterojunction interface", AL Foggianto, H Suga, Y Takeichi, K Ono, Y Takahashi, **K Kutsukake**, T. Ueba, S. Kera, **T. Sakurai**, Japanese Journal of Applied Physics **58**, SBBG06 (2019). <https://dx.doi.org/10.7567/1347-4065/aaffbf>
2. "Charge transfer induced by MoO<sub>3</sub> at boron subphthalocyanine chloride/ $\alpha$ -sexithiophene heterojunction interface". A. L. Foggianto and **T. Sakurai**. Japanese Journal of Applied Physics, **57**, 03EE01 (2018). <https://dx.doi.org/10.7567/JJAP.57.03EE01>
3. "Energy Level Alignment at Interfaces in Metal Halide Perovskite Solar Cells" S.Wang, **T. Sakurai**, W.Wen, Y.Qi Advanced Materials Interfaces **5**, 1800260 (2018) <https://dx.doi.org/10.1002/admi.201800260>
4. "Domain structure and electronic state in P3HT:PCBM blend thin films by soft X-ray resonant scattering", M. Kubota, **T. Sakurai**, T. Miyadera, H. Nakao, T. Sugita, and Y. Yoshida, J. Appl. Phys. **120** 165501 (2016). <https://dx.doi.org/10.1063/1.4965988>

[学会発表] (計 11 件)

1. "Study of local structure in rubrene thin films by Scanning Transmission X-ray Microscopy" Alexandre Foggianto, Yasuo Takeichi, Kanta Ono, Hiroki Suga, Yoshio Takahashi, Michael A. Fusella, Jordan T. Dull, **Barry P. Rand**, **Kentaro Kutsukake**, **Takeaki Sakurai** 第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、東京、2019 年 3 月 9 日-12 日。
2. "Influence of the work function of the substrate in the energy-level alignment of organic-organic heterojunction interface". A. L. Foggianto, T. Ueba, S. Kera, and **T. Sakurai**. 第 65 回応用物理学会春季学術講演会、早稲田大学・西早稲田キャンパス、2018 年 3 月 17 日-20 日。
3. "Influence of the work function of the substrate in the energy-level alignment at SubPc/6T interface". A. L. Foggianto, T. Ueba, S. Kera, and **T. Sakurai**. 2018 Joint Symposium on Energy Materials Science and Technology, Tsukuba, Japan, March 8-9, 2018.
4. (招待講演) "Impact of gap states on electrical structure of subphthalocyanine acceptor based solar cells" **Takeaki Sakurai**, Alexandre Foggianto L., Kazuhiko Mase, The 9<sup>th</sup> International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings (ThinFilms 2018), Shenzhen, China, July 17-20, 2018.
5. (招待講演) "Characterization of interface properties at organic-organic heterojunction using synchrotron based spectroscopy", **Takeaki Sakurai**, Alexandre L. Foggianto, Hiroki Suga Yasuo Takeichi, Kanta Ono, Kazuhiko Mase, Yoshio Takahashi, Interdisciplinary Workshop on Thin Films & Photonics and Organic Electronics (TF-POE2018), Shangdong University, China, Oct.10-11, 2018.
6. "Band Bending induced by MoO<sub>3</sub> at Organic-Organic Interface", Foggianto Alexandre, **Takeaki Sakurai**. 第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、横浜、2017 年 3 月 14 日-17 日。
7. "Charge transfer induced by MoO<sub>3</sub> at boron subphthalocyanine chloride/ $\alpha$ -sexithiophene heterojunction interface". A. L. Foggianto and **T. Sakurai**. The 9<sup>th</sup> International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9), Kanazawa, Japan, June 26-28, 2017.
8. "Charge transfer induced by MoO<sub>3</sub> at SubPc/6T heterojunction interface". A. L. Foggianto and **T. Sakurai**. 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、福岡国際会議場、2017 年 9 月 5 日-8 日。
9. "非フラーレン系有機薄膜太陽電池電極界面の電子構造観測"、**櫻井岳暁**、宮澤徹也、付巍、秋本克洋、Kjell Cnops、David Cheyns、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、朱鷺メッセ、新潟、2016 年 9 月 13 日~16 日。
10. "Investigation of electronic structure at cathode interfaces in Subphthalocyanine acceptor based organic solar cells", **T.Sakurai**, T.Miyazawa, W.Fu, K.Mase, K.Akimoto, International Conference

on Solid Films and Surfaces (ICSFS 18), Technical University of Chemnitz, Germany, Aug.28–Sep.2, 2016.

11. “Investigation of Photo-carrier Generation Processes of Organic Solar Cells Using Time Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy”, **T. Sakurai**, K.Ozawa, R.Yukawa, K.Akimbo, K.Takeuchi, S.Yamamoto, I.Matsuda, 2016 International conference on Solid State Materials and Devices (SSDM), Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Sep.27-29, 2016.

〔図書〕 (計 1 件)

1. “アドミッタンススペクトロスコピー法を用いた化合物薄膜太陽電池の欠陥準位検出” **櫻井 岳 曉**(分担執筆)、次世代の太陽電池・太陽光発電—その発電効率向上、用途と市場の可能性—第 13 章 2 節、技術情報協会、2018 年 4 月、pp.463-466.

〔その他〕

ホームページ等

[www.bk.tsukuba.ac.jp/~semicon](http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~semicon)

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：杓掛健太郎

ローマ字氏名：Kentarō Kutsukake

所属研究機関名：理化学研究所

部局名：革新知能統合研究センター

職名：研究員

研究者番号 (8 桁)：00463795

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：Barry Rand (Associate Professor, Department of Electrical Engineering, Princeton University)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。