

機関番号：12102

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760229

研究課題名 (和文) 電荷移動錯体薄膜を用いた高効率有機薄膜太陽電池の開発

研究課題名 (英文) Development of high efficiency organic solar cells based on charge transfer complexes

研究代表者

櫻井 岳暁 (SAKURAI TAKEAKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師

研究者番号：00344870

研究成果の概要 (和文)：本研究では、近赤外光に対して高い量子効率を示す有機光電変換材料の開発を目指し、有機半導体-金属系電荷移動錯体薄膜の開発を試みた。フェナントロリン系化合物(Bathocuproine)と金属から成る電荷移動錯体では、Caとの組み合わせにより、半導体的な物性を示すことが示された。この電子構造を分析したところ、Bathocuproine - Ca間の強い界面相互作用により電荷移動量が増大し、半導体的物性の起源になることが明らかになった。一方、鉛フタロシアニンへのAg添加による電荷移動錯体の形成に関しては、Agの微量添加時に光伝導度の向上が認められた。ただし、これを多量に添加すると、結晶性が乱れ電気特性が悪化することが判明した。高品質な電荷移動錯体を得るためには有機-金属界面相互作用の制御だけでなく結晶性の向上が不可欠であることが分かった。

研究成果の概要 (英文)： We have developed organic-metal charge transfer complex (CT complex) thin films for near infrared light driven organic solar cells. We found that bathocuproine (BCP)- Ca complex shows semiconductor-like properties. A strong chemical interaction between BCP and Ca induces a large number of charge transfer and a peculiar electric structure. Another good material that we found is lead phthalocyanine- Ag complex, which demonstrated high photoconductivity. For these complexes, however, a control of the structural properties is required for the enhancement of their photoelectric conversion efficiency.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：光半導体工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：太陽電池、電荷移動錯体、有機/金属界面、紫外光電子分光、光伝導度

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、大規模生産が容易で安価に製造することができる次世代太陽電池の有力候補として注目を集めており、近年

研究開発が著しく活発化している。ただし、現在開発中の有機薄膜太陽電池は (i) 直列抵抗が高く電力損失が生じる (ii) 光吸収帯が狭く可視光領域の限られた波長成分しか光

電変換に利用することができない等の問題を抱えており、エネルギー変換効率が約 5% 程度に留まっている。現在、この問題を解決するため、近赤外光領域に光吸収帯を有する有機半導体の開発が世界各地で活発化しているが、分子構造の複雑化とキャリア移動度の大幅に低下により、デバイス特性が低下してしまう。このため、有機半導体材料の開発は現在困難に直面しており、斬新な発想を用いたブレイクスルーが求められている。

2. 研究の目的

このような背景のもと、今後開拓すべき有機薄膜太陽電池材料は、近赤外光を中心とした広い波長領域で光電流応答があり、かつ優れたキャリア移動度を示す材料である。本研究では、これまで取り組まれてきた材料合成からの研究アプローチではなく、光電変換材料にふさわしい物性を示す有機電荷移動錯体薄膜(CT 薄膜)の開発に取り組む。これにより、過去の有機薄膜太陽電池では困難とされた近赤外光領域の光電変換を高効率に行い、デバイスの高効率化を目指す。

3. 研究の方法

有機半導体-金属系の CT 錯体薄膜の材料探索を行い、光電変換層にふさわしい材料の組み合わせを見出すことを目指した。今回の研究では、正孔輸送性を有する鉛フタロシアニン(PbPc)、電子輸送性を有する Bathocuproine (BCP)を母体材料として選択した(図 1)。光電子分光法による電子状態の評価、そして電気特性評価を並行して行い、CT 錯体薄膜の物性評価とその発現メカニズムの考察、太陽電池への適用可能性に関する議論を行った。

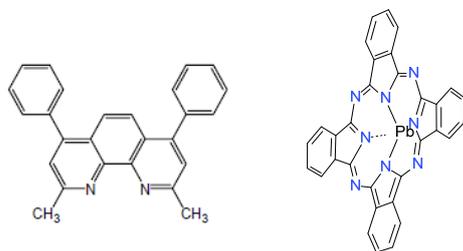


図 1. BCP(左)と PbPc (右) の化学構造

4. 研究成果

(1) BCP への金属添加による電荷移動錯体形成

フェナントロリン誘導体 (BCP) は、電子輸送性を有する有機薄膜太陽電池材料である。本研究では、BCP-金属系 CT 錯体薄膜の材料探索を行い、光電変換層にふさわしい材料の組み合わせを模索した。その結果、BCP と Ca からなる CT 錯体薄膜の作製に成功し、これらのモル比を変化させると金属的な物性 (Ca/BCP 比 < 0.6) から半導体的な物性 (Ca/BCP 比 > 0.6) に変化することを見出した。一方、Ca よりも仕事関数の大きな Ag, Au に関しては、モル比を変化させても半導体的な物性は発現せず、金属的な物性のみ出現した(図 2)。

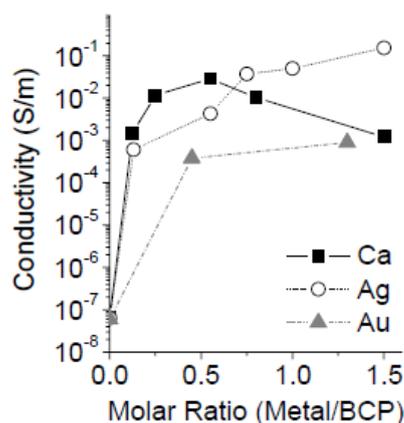


図 2. 金属添加 BCP 膜の電気伝導度

CT 錯体薄膜の物性の発現機構を調べるため、紫外光電子分光法によりフェルミ準位近傍の電子状態を観測した(図 3)。その結果、電荷移動には Ca のフェルミ準位近傍の sp 軌道と BCP の LUMO 軌道間の相互作用が関与しており、これらの軌道間での電子の移動量に依存して物性変化が誘起されることが明らかになった(図 4)。一方、Ag の場合にもフェルミ準位近傍の sp 軌道と BCP の LUMO 軌道間の相互作用が起こるが、Ca/BCP 間と比べると弱く、また軌道間の電子移動量が少ないため、金属的な物性しか出現しないことが明らかになった(図 4)。以上の結果より、CT 錯体薄膜の開発には有機-金属間の相互作用制御も重要であることが明らかになった。なお、BCP/金属間相互作用による物性発現メカニズムに関しては、密度汎関数法を用いた第一原理計算からも確認することができた。

有機-金属間の相互作用が電荷移動錯体の形成にどのような影響を与えるのか調べる

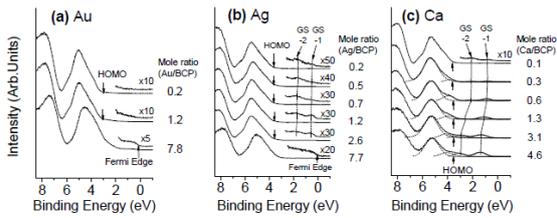


図3.金属添加BCP膜の紫外光電子スペクトル(a) Au添加, (b) Ag添加, (c) Ca添加

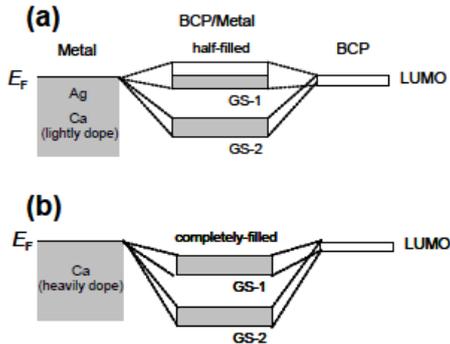


図4.金属添加BCP膜のエネルギー状態図 (a) Ag添加膜とCa添加膜(Ca/BCP比<0.6), (b)Ca添加膜(Ca/BCP比>0.6). (b)ではLUMO準位が金属からの電子注入により飽和し、束縛エネルギーが増大することにより、半導体的挙動を示すようになる。

ため、分子構造が類似したカルバゾール系分子4種類(図5)を対象に、有機-金属界面の電子構造を紫外光電子分光により調査した(図6)。その結果、電気陰性度の大きな元素(窒素)の π 軌道への寄与が高まると、有機/金属間における最外殻軌道間の強い相互作用ならびに界面電気二重層が誘起され、有機/金属界面のエネルギーアライメントが大きく変動する様子が確認できた。よって、分子の π -軌道の制御により、有機-金属の界面の軌道混成状態をコントロールでき

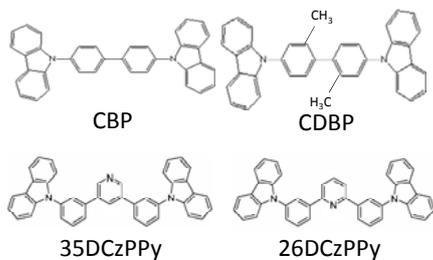


図5.カルバゾール系分子

るようになり、電荷移動状態や薄膜物性の制御が可能になることが明らかになった。得られた知見は、新規電荷移動錯体の材料開発に活用可能である。

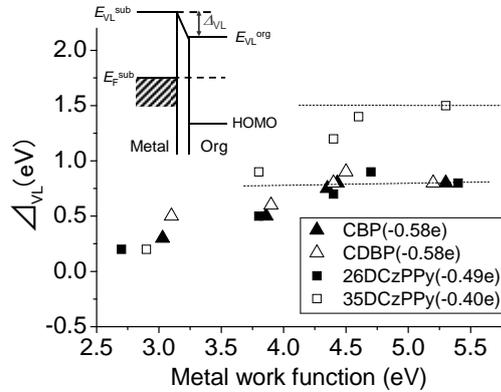


図6.カルバゾール系分子の各種金属基板上での電気二重層の大きさ。カッコ内の数字は窒素原子位置でのMulliken Charge(数字の絶対値が小さくなると、電子の非局在化、すなわち窒素の π 軌道への寄与の増大を示す)。

(2) PbPc分子におけるCT錯体形成時の問題点

鉛フタロシアニンとAgを利用した電荷移動錯体の形成を試み、金属添加量と電気伝導度(暗状態)、ならびに光伝導特性を調査した(図7)。その結果、金属をごく微量添加した段階では電気伝導度、光伝導度ともに増大し、有機-金属錯体の太陽電池への適用可能性が示された。ただし、金属の添加量が増すと、電気伝導度、光伝導度ともに減少することが明らかになった。電子スピン共鳴の測定では、PbPc-Ag錯体が半導体的な電子状態(図4(b)参照)をとることが確認できなかったため、X線構造解析を行った(図8)。その結果、Agの添加量が増すのに従い、PbPc

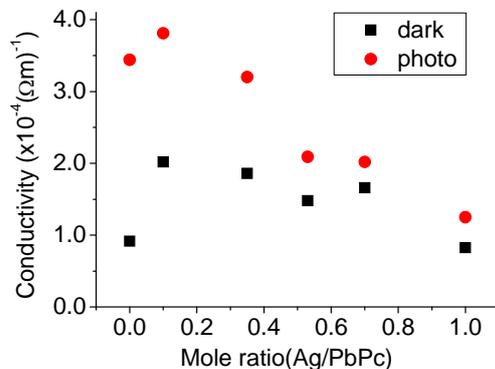


図7. Ag添加PbPc膜の電気伝導度

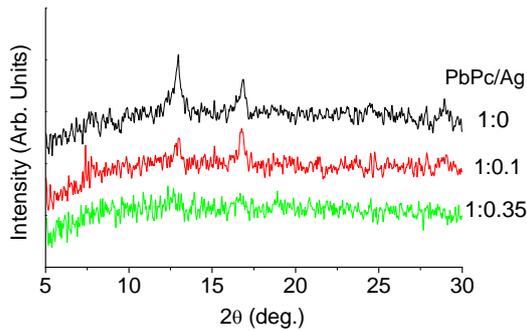


図 8. Ag 添加 PbPc 膜の X 線回折(θ - 2θ)

の結晶性が急激に悪化する様子が確認できた。このような、有機-金属CT錯体における結晶構造と電気特性の関係は、アモルファス的な結晶構造を有するBCPでは確認されなかった。従って、結晶性の優れた有機半導体を対象とした有機-金属CT錯体を作製する際には、界面でのエネルギーアライメントや電荷移動だけでなく、欠陥のない結晶成長が不可欠であることが明らかになった。

なお、我々は有機薄膜太陽電池において高品質薄膜結晶成長を促す最適な界面設計指針に関する知見を得ており(T. Sakurai et al., *Organic Electronics* **12** (2011) 966-973)、これを有機-金属CT錯体の結晶成長に適用し、結晶性の優れた高効率有機薄膜太陽電池を得ることを目指し、現在研究を進めている。

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 10 件) (全て査読有)

- ①“Effect of doping on metal doped semiconductor” B.M. Datt, S. Suzuki, T. Sakurai, K. Akimoto, *Current Applied Physics*, **11** (2011) 188-190.
- ②“Electronic states at 4,4'-N,N'-dicarbazol-biphenyl (CBP)-metal (Mg, Ag, and Au) interfaces: A joint experimental and theoretical study” B.M. Datt, S. Suzuki, T. Sakurai, K. Akimoto, *Current Applied Physics*, **11** (2011) 346-352.
- ③“Barrier formation at organic-metal interfaces studied by density functional theory” B.M. Datt, S. Suzuki, T. Sakurai, K. Akimoto, *Current Applied Physics*, **11** (2011) 447-450.
- ④“Structural control of organic solar cells based on nonplanar metallophthalocyanine/ C_{60} heterojunctions using organic buffer layers” Takeaki Sakurai, Tatsuya Ohashi, Hikaru Kitazume, Masato Kubota, Takashi

Suemasu, and Katsuhiko Akimoto, *Organic Electronics*, **12** (2011) 966-973.

⑤“Comparative study on structural properties of P3HT and P3HT:PCBM thin films by using synchrotron x-ray diffraction” Takeaki SAKURAI, Toshihiro YAMANARI, Masato KUBOTA, Susumu TOYOSHIMA, Tetsuya TAIMA, Yuji YOSHIDA, Katsuhiko AKIMOTO, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 01AC01.

⑥“Interaction of bathocuproine with metals (Ca, Mg, Al, Ag, and Au) studied by density functional theory”, Mahesh Datt Bhatt, Shugo Suzuki, Takeaki Sakurai, Katsuhiko Akimoto, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 2661-2667.

⑦“Influence of gap states on electrical properties at interface between bathocuproine and various types of metals”, Takeaki Sakurai, Susumu Toyoshima, Hikaru Kitazume, Shigeru Masuda, Hiroo Kato, Katsuhiko Akimoto, *Journal of Applied Physics*, **107** (2010) 043707.

⑧ “Orientation-controlled phthalocyanine-based photovoltaic cell formed on pentacene buffer layer”, Takeaki Sakurai, Ryusei Naito, Susumu Toyoshima, Tatsuya Ohashi, and Katsuhiko Akimoto, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, **1**, (2009) 23-27.

⑨“Level alignment of gap state at organic-metal interface” M. Aoki, S. Toyoshima, T. Kamada, M. Sogo, S. Masuda, T. Sakurai, and K. Akimoto, *Journal of Applied Physics*, **106** (2009) 043715.

⑩ “Interaction of Bathocuproine with Ca and Au Studied by Density Functional Theory”, Mahesh Datt Bhatt, Shugo Suzuki, Takeaki Sakurai, Katsuhiko Akimoto *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 125504.

[学会発表] (計 14 件)

- ① “鉛フタロシアニン/ C_{60} 太陽電池における有機緩衝層の役割” 櫻井岳暁, 大橋達也, 北爪 光, 久保田正人, 末益 崇, 秋本克洋, 平成 22 年秋季 第 71 回応用物理学学会学術講演会 (長崎大学, 平成 22 年 9 月 15 日)
- ② “有機/金属電極界面における電気二重層の発現機構” 櫻井岳暁, 馬場暁久, Ronit Prakash, 間瀬一彦, 秋本克洋, 平成 22 年秋季 第 71 回応用物理学学会学術講演会 (長崎大学, 平成 22 年 9 月 15 日)
- ③ (招待講演) “Characterization of properties at molecule/electrode interfaces in organic solar cells”, 櫻井岳暁, 第 2 回ナノ材料科学環境拠点・計測グループセミナー (物質・材料研究機構, 平成 22 年 6 月 22 日)
- ④ (招待講演) “有機薄膜太陽電池における界面制御・評価法開発”, 櫻井岳暁, 秋本克洋, 表面技術協会関東支部研究発表会「表面から臨む次世代グ

リーエエネルギー研究開発 ～若手研究者の挑戦～」(工学院大学, 平成 22 年 11 月 26 日)

⑤ “Structural and electrical properties of lead phthalocyanine based solar cells formed on organic buffer layer” Daiki Kishida, Takeaki Sakurai, Tatsuya Ohashi, Hikaru Kitazume and Katsuhiro Akimoto, The International Conference on Nanophotonics 2010, June 1, つくば国際会議場 (つくば市), P-B74.

⑥ (招待講演) “Control of properties of molecule/electrode interfaces in high-efficient organic solar cells” Takeaki Sakurai, Susumu Toyoshima, Mahesh Datt Bhatt, Katsuhiro Akimoto, The 5th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings (ThinFilms 2010), July 14, 2010, Harbin, China, CCE2-invited-4376.

⑦ “Interaction of bathocuproine with Ca and Au Studied by Density Functional Theory” Mahesh Bhatt, 櫻井岳暁, 鈴木修吾, 秋本克洋, 平成 21 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会 (富山大学, 平成 21 年 9 月 10 日)

⑧ “金属添加 BCP 膜における電子構造と電気特性の相関” 北爪 光, 豊島 晋, 櫻井岳暁, 増田 茂, 秋本克洋, 平成 21 年秋季 第 70 回応用物理学会学術講演会 (富山大学, 平成 21 年 9 月 10 日)

⑨ (招待講演) “有機太陽電池材料における金属界面の電子状態と電気特性の相関” 櫻井岳暁, 2009 年日本物理学会秋季大会 (熊本大学, 平成 21 年 9 月 25 日)

⑩ “Density Functional Theory によって研究される金属(Ca, Mg, Al, Ag, Au)との bathocuproine の相互作用”, Mahesh Bhatt, 櫻井岳暁, 鈴木修吾, 秋本克洋, 平成 22 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学, 平成 22 年 3 月 20 日)

⑪ “Control of structural properties and performances of phthalocyanine-based organic thin-film solar cells by using organic buffer layer” Takeaki Sakurai, Tatsuya Ohashi, Hikaru Kitazume, and Katsuhiro Akimoto, E-MRS 2009 Spring Meeting, June 9, 2009, Strasbourg, France, A-P1-31.

⑫ “Influence of Electronic Structure of Bathocuproine/Metal Interface on Performance of Organic Photovoltaic Cells”, T.Sakurai, S.Toyoshima, M.Aoki, T.Taima, Y.Yoshida, H.Kato, S.Masuda, K.Akimoto, The 26th European Conference on Surface Science, September 2, 2009, Parma, Italy, Mo-OXI-P-036.

⑬ “Study on Electronic Structure of Au, Ag, and Ca-doped Bathocuproine Layers” H. Kitazume, S. Toyoshima, T. Sakurai, M. Aoki, S. Masuda, K. Akimoto 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2009), October 8, 2009,

Sendai, Japan, P-10-15.

⑭ “Influence of molecule/electrode interfaces on performance of organic thin-film photovoltaic cells”, T.Sakurai, S.Toyoshima, T.Taima, Y.Yoshida, S.Masuda, H.Kato, K.Akimoto, , Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2009 (SURFINT-SREN II), November 17, 2009, Florence, Italy.

[図書] (計 1 件)

[1] “有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上 第 6 章 3 節 有機/無機界面の物性評価”櫻井岳暁, 秋本克洋, サイエンス&テクノロジー, pp.233-241, 2009 年.

[その他]

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~semicon/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

櫻井 岳暁 (SAKURAI TAKEAKI)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師
研究者番号 : 00344870