

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月31日現在

機関番号：82401

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010～2011

課題番号：22850012

研究課題名（和文） バンド構造・界面構造制御による高効率有機太陽電池の開発

研究課題名（英文） Development of high efficient organic photovoltaics by control of electronic structure and interface structure

研究代表者

赤池 幸紀 (AKAIKE KOUKI)

独立行政法人理化学研究所・光電変換研究チーム・特別研究員

研究者番号：90581695

研究成果の概要（和文）：近年急速に開発が進んでいる有機太陽電池の高効率化のための、基礎科学に基づいた素子設計指針を打ち出すには、キャリアが通り抜ける界面の電子構造と太陽電池特性を関連づけることが不可欠である。本研究では、まず、典型的な積層型有機太陽電池内で内蔵電位がどのように分布しているかをケルビンプローブ法で明らかにした。また、ITO 基板の仕事関数を制御することでドナー/アクセプター界面の電子状態を意図的に改変させることにも成功した。これを応用して、同界面における界面双極子の形成が光電流発生に大きく寄与することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Correlation between the interfacial electronic structure and device performance of organic photovoltaics is indispensable to provide well-defined guidelines for highly efficient organic photovoltaics (OPVs). In this research, we first elucidated the distribution of the internal potential in planar heterojunction OPVs using Kelvin probe method. Secondly, the electronic structure at donor/acceptor interface could be modified by the control of substrate work function. Based on this finding, it was found that the formation of the interfacial dipole at the donor/acceptor interface strongly influences photocurrent generation

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：有機太陽電池、ケルビンプローブ法、界面電子構造、光電流発生

1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池は従来の太陽電池に比べて生産コストが安く、ペイバック期間が短いいため、これまでに製品化を目指して盛んに研究されてきた。有機太陽電池の変換効率は現在7-8%に達している。一方、有機太陽電池の重要なプロセスである、ドナー／アクセプター界面における励起子の電荷分離(自由な電子と正孔が発生)の機構は、ほとんど分かっていない。そのため、効率が低い、電荷分離を促進するための指針は未だ得られていない。電荷分離機構に大きく影響するドナー／アクセプター界面の電子構造の理論研究は近年ようやく始まったが、それと相補的な実験研究は占有準位(価電子準位・内殻準位)の測定に留まるなど、十分ではなかった。

申請者は博士課程の研究で光電子分光法を駆使し、ドナー／アクセプター界面における励起子の電荷分離は、界面双極子の形成及び分極エネルギーの低下に依り、不利な状況にあることを見出した。その研究結果を基に、電子構造・界面構造の観点から電荷分離を促進するための指針を得ようと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、申請者の過去の研究により、電子構造の観点から見てドナー／アクセプター界面の電子構造がキャリアの電荷分離に不利な状態になっていることを踏まえ、膜構造および電子構造を電荷分離に理想的なものにするための指針を得ることにある。なお、計画当初は、パルスレーザー堆積法を用いて作製したITO単結晶の上に高秩序ドナー／アクセプター界面を構築することも計画していた。しかし、岡山大学にて使用予定であったパルスレーザー堆積法の稼働状況に問題があり、ITO単結晶の準備を断念せざるを得なかった。その代わりに、積層型有機太陽電池のデバイス内部(バッファ層、陰極まで含んだ)の電子構造の解明を研究の目的に加えた。

3. 研究の方法

申請者は過去の研究でITO/CuPc/C₆₀界面については光電子分光法を駆使し、価電子準位・空準位の解析を行った。しかしながら、バッファ層・陰極まで含めた、デバイス構造の界面に関してはこれまでに全く調べられていなかった。そのため、まず積層型有機太陽電池内部の内蔵電位の分布をケルビンプローブ法で解明する、という手法をとった。その結果を踏まえ、基板仕事関数制御により

ドナー／アクセプター界面のバンドの曲がりを制御し、キャリア発生に影響する電子的要因を精査し、さらには界面の電場に依って電荷分離を促進する有機 *p-n* 接合を作製するための、安定な有機分子 *n* 型ドーパントについて、ドーピング方法等も含めて検討する。

4. 研究成果

(1)積層型有機太陽電池の内蔵電位分布の解明

太陽電池素子中の内蔵電位は、ドナー／アクセプター界面で生じたキャリアが陽極および陰極に輸送されるために重要である。これまでは、bathocuproine(BCP)などのバッファ層や、Alなどの陰極まで含めた素子の内蔵電位は全く調べられていなかった。申請者はこの点に着目し、2010年度に岡山大学にて真空対応のケルビンプローブ(接触電位から仕事関数の決定が可能)を立ち上げた。この装置を用いて、典型的な積層型太陽電池である、ITO/銅フタロシアニン(CuPc)/フラーレン(C₆₀)/BCP/Alデバイスを真空蒸着で作りながら、表面電位を測定することにより内蔵電位分布を調べた。ITO/CuPcおよびCuPc/C₆₀界面では、フェルミニレベルがCuPcおよびC₆₀のHOMO, LUMO近辺にピンニングされることにより、界面電気二重層が形成されることが分かった。

興味深いことに、C₆₀/BCP界面では0.9 eVの内蔵電位が発生し、電子の取り出し効率を高めていることが分かった。これは、BCPを挿入することで太陽電池特性を決定する要因で重要な、フィルファクターが向上することを説明できる。しかし、BCP/Al界面では、電子の取り出しに不利な電場が生じており、強誘電性のバッファ層を入れる等、効率向上のためにはさらなる対策をする必要があるという結論に至った。申請者はドナーをCuPcの代わりにペンタセンを用いた系でも同様の実験を行ったが、CuPcを用いた素子と酷似した内蔵電位分布であることが分かった。

なお、ケルビンプローブで内蔵電位分布を解析後に全く同じサンプルに対して電流-電圧特性を測り、太陽電池として作動することも確認できた。これは、動作するデバイスの界面電子構造を全て調べた初めての例であり、今までの界面研究とは一線を画すものである。

(2)基板の仕事関数制御による光電変換特性と界面電子構造の相関の解明

近年の有機/有機界面の電子構造研究におけるトピックの一つとして、有機/有機界面に対する基板の仕事関数依存性が挙げられる。この点に着目し、申請者はITO基板上にAlの極薄膜(~1 nm)を蒸着することで仕事関数を1 eV程度下げ、ドナー/アクセプター界面に上向きバンドの曲がりを生じさせることを見出した。これは、キャリアの電荷分離に不利に働くはずである。

このバンドの曲がり光電荷分離に与える影響を調べるため、仕事関数の異なるITOを用いたCuPc/C₆₀太陽電池の電流-電圧特性を比較した。その結果、低仕事関数のITOを用いると、正バイアス側で光電流の発生が抑制されることが明らかとなった。ドナー/アクセプター界面に置ける電子構造が光電流発生に大きく影響することを示した初めての例であり、今後、分子配向の影響等も検証することを含めた研究を推進して行く予定である。

(3)n型有機ドーパントの溶液プロセスによるドーピングの開発

テトラシアナフタセン(TTN)はイオンポテンシャルが4.4 eVと報告され、そのドーピング効果が光電子分光などで報告されてきた。しかし、デバイスの応用は未開拓である。申請者は、有機p-n接合を形成するためのドーピング材としてTTNを選び、溶液プロセスでのドーピング方法を模索した。当初ドーピングは蒸着で行う予定であったが、高分子系への展開も見込み、溶液プロセスでのドーピングに変更した。TTNの合成は理研エネルギー変換研究チームの協力で行った。TTNはトルエンやベンゼン等の汎用溶媒に可溶であることが見出された。現在、TTN/フラーレンおよびTTN/PCBM混合膜でドーピング効果の有無を電流-電圧測定により確認を進めている。

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4件)

- [1] Y. Kaji, K. Ogawa, R. Eguchi, H. Goto, Y. Sugawara, T. Kambe, K. Akaike, S. Gohda, A. Fujiwara, Y. Kubozono, 'Characteristics of conjugated hydrocarbon based thin film

transistor with ionic liquid gate dielectric' Org. Electron., **12**, 2076 (2011). (査読あり)

- [2] O. Endo, T. Horikoshi, N. Katsumata, K. Otani, T. Fujishima, H. Goto, K. Minami, K.

Akaike, and H. Ozaki, 'Incommensurate Crystalline phase of n-Alkane Monolayers on Graphite (0001)' J. Phys. Chem. C, **115**, 5720-5725 (2011). (査読あり)

- [3] Y. Kubozono, H. Mitamura, X. Lee, X. He, Y. Yamanari, Y. Takahashi, Y. Suzuki, Y. Kaji, R. Eguchi, K. Akaike, T. Kambe, H. Okamoto, A. Fujiwara, T. Kato, T. Kosugi and H. Aoki,

'Metal-intercalated aromatic hydrocarbons: a new class of carbon-based superconductors' Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 16476 (2011). *有機半導体の電子構造に関連する部分を執筆した。(査読あり)

- [4] K. Akaike, A. Opitz, J. Wagner, W. Brütting, K. Kanai, Y. Ouchi and K. Seki, 'Unoccupied states in copper phthalocyanine/fullerene blended films determined by inverse photoemission spectroscopy' Org. Electron., **11**, 1853 (2010). (査読あり)

[学会発表] (計3件)

- [1] Kouki Akaike and Yoshihiro Kubozono, 'Correlation between Energy Level Alignment and Device Performance in Small-Molecule Based Organic Photovoltaic Cells'

The 6th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications, ホテルアローレ (加賀市)、2011年11月24日。

- [2] ○赤池幸紀『界面電子構造研究の有機太陽電池への展開』(招待講演)

九州大学、有機デバイス院生研究会 チュートリアル講演、2011年6月18日。

- [3] ○赤池幸紀『有機太陽電池と界面電子構

造の相関』(招待講演)

京都大学化学研究所セミナー, 京都大学化学
研究所、2012年5月17日.

〔図書〕(計1件)

[1] 有機分子性固体における電界効果キャリア
ア注入と物性制御」久保園 芳博, 加地 由美
子, 小川 景子, 菅原 保幸, 江口 律子, 赤池
幸紀, 神戸 高志, 藤原 明比古, □表面科学,
32, 27-32 (2011).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤池 幸紀 (AKAIKE KOUKI)

独立行政法人理化学研究所・光電変換研究チ
ーム・特別研究員

研究者番号: 90581695