

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560012

研究課題名(和文) 内部電場を極限まで増強させたショットキー障壁型有機薄膜太陽電池の開発

研究課題名(英文) Development of a Schottky-barrier organic thin-film solar cell having a very large internal electric field

研究代表者

広光 一郎 (HIROMITSU, ICHIRO)

島根大学・総合理工学研究科(研究院)・教授

研究者番号：40199138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の薄膜を用いたショットキー障壁型太陽電池の内部電場を増大させ、光電変換特性を向上させることを目指して研究を行った。内部電場の著しい増大は実現できなかったものの、ZnPc膜と透明電極との間にバッファ層としてNTCDAを挿入することで、短絡電流を約6倍に増大させることができた。また、アクセプター材料のPTCBIをバッファ層として挿入した場合、PTCBI層中での光キャリア生成効率が異常に高いという興味深い現象を見出した。また、新しい測定手法である白色光照射下電場変調吸収分光法を開発し、作動中の太陽電池の内部電場測定を可能とした。

研究成果の概要(英文)： Internal electric field and photovoltaic performance of the Schottky-barrier solar cells made of a Zn-phthalocyanine(ZnPc) thin film were studied. By an insertion of a NTCDA buffer layer between the ZnPc film and transparent electrode, the short-circuit current increased to a 6 times larger value. When PTCBI was used for the buffer layer, an interesting phenomenon was observed, i.e. the photocarrier-generation efficiency in the PTCBI layer was anomalously high. A new experimental technique, Electroabsorption under White Light Illumination(EAWL), was developed, which enabled the measurement of the internal electric field in the device under operation.

研究分野：有機半導体

キーワード：有機太陽電池 内部電場 ショットキー障壁 電場変調

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は 10% のエネルギー変換効率が報告されるようになってきており、実用化を目指した研究が国内外で極めて盛んである。このタイプの太陽電池には大きく分けてヘテロ接合型とショットキー障壁型の 2 種類があるが、ヘテロ接合型の方が変換効率が高いため、現状では専らヘテロ接合型が研究されている。一方、ショットキー障壁型は、1986 年に Tang がヘテロ接合型太陽電池を発表するまでは有機太陽電池研究の主流であったが、変換効率が低いため、Tang の論文発表以降は半ば見放された存在、と言っても過言ではない。

2. 研究の目的

上述のように、1986 年以降ショットキー障壁型はほとんど研究されてこなかった。しかし、最近 20 年間の有機 EL、有機トランジスタ、有機太陽電池の研究により種々の界面制御技術が培われており、それらを利用すれば、ショットキー障壁型の変換効率も向上させることができる、と我々は考えた。ショットキー障壁型におけるキャリア生成は膜内の内部電場によって引き起こされることが我々の以前の研究でわかっている。そこで、本研究は、薄膜の界面制御によりショットキー障壁型太陽電池の内部電場を増大させる手法を確立し、その変換効率向上を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

GZO/亜鉛フタロシアニン(ZnPc)/陽極 という構造のショットキー障壁型太陽電池について研究を行った。GZO は Ga ドープ酸化亜鉛であり、透明陰極として使用した。上記の構造の素子は GZO/ZnPc 界面にショットキー障壁が形成されるため、キャリア生成は ZnPc 層内の GZO 付近で起こる。従って、GZO 側から入射した光を有効に光電変換に使うことができる。デバイスの内部電場は電場変調吸収分光法により測定した。

4. 研究成果

(1) 白色光照射下での内部電場測定法の開発

これまで我々は、有機薄膜太陽電池の内部電場を電場変調吸収分光法(EA法)を用いて測定してきたが、この方法では極めて弱い単色光を試料に入射させて測定するため、測定された内部電場は暗状態での内部電場と考えることができる。本研究ではまず、白色光照射下で作動状態にある太陽電池の内部電場を測定する方法を開発した。これは通常の EA 測定装置に少しだけ手を加えることで可能となる。装置の概要を図 1 に示す。これは通常の EA 測定装置のモノクロメーターと試料の位置を入れ替えたものであり、試料にハロゲンランプからの白色光を入射させ、試料を透過した光をモノクロメーターで分光する。我々はこの方法により、太陽電池に白色

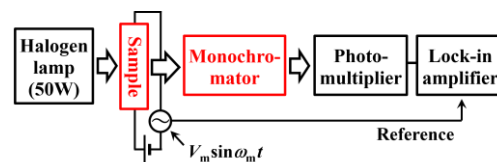


図 1 白色光照射下電場変調吸収分光法(EAWL法)のブロックダイアグラム

光を照射して光電流が流れている状態での内部電場を測定することを可能とし、この方法を白色光照射下電場変調吸収分光法(EAWL法)と命名した。それに対して、通常の EA 法を単色光照射下電場変調吸収分光法(EAML法)と呼ぶ。

(2) 陽極材料の検討

陽極材料としては基本的には Au を用いるのが有利と考えられる。Au は仕事関数が比較的大きいため陽極材料として適している上に、化学的に安定で真空蒸着による成膜も容易、という利点があるからである。しかし、Au は、有機膜の上に蒸着すると Au 粒子が有機層中にもぐり込みショートが起こりやすい、という欠点がある。そこで、有機層と Au 膜の間にバッファー層を挿入して Au のもぐり込みを防ぐことを試みた。バッファー層用材料として MoO₃ と CuI の 2 種類を試みたが、CuI を用いた時の方が変換効率が高く、経時劣化も少なかったので、陽極としては CuI/Au の 2 層膜を用いることにした。

(3) GZO/ZnPc 界面への絶縁性バッファー層挿入効果

図 2 の構造の太陽電池の GZO/ZnPc 界面に薄い絶縁性のバッファー層を挿入すること

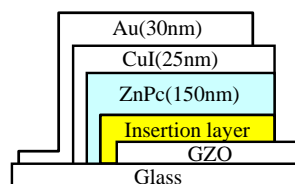


図 2 作製した太陽電池の構造

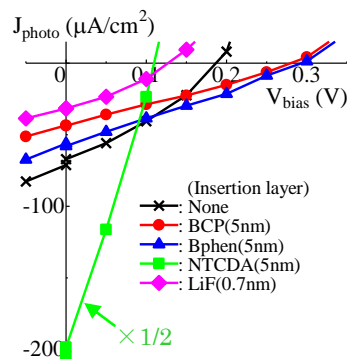


図 3 絶縁性バッファー層を挿入した太陽電池の電流密度-電圧特性

により、内部電場を増大させ、光電変換特性を向上させることを試みた。バッファ層用材料としては、BCP、Bphen、NTCDA、LiFを用いた。作製した試料の電流密度(J)-電圧(V)特性を図3に示す。バッファ層がないとき、解放電圧 $V_{oc} = 0.19$ V、短絡電流密度 $J_{sc} = 67 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であったがBCPまたはBphenを挿入することにより V_{oc} が0.28 Vまで増大した。一方、NTCDAを挿入すると J_{sc} が $396 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ まで大幅に増大した。ただし、NTCDAを挿入した時は、 V_{oc} は0.11 Vまで減少した。

バッファ層なしの試料とBCPを挿入した試料のEA測定結果を図4に示す。ここで、縦軸の V_{EA} はEA信号強度で、ZnPc層中の内部電場に比例すると考えることができる。一方、横軸の V_{bias} は試料にかけたバイアス電圧である。白色光照射下で V_{EA} が0となるときのバイアス電圧は、挿入層なしの試料では1.0 Vであるのに対して、BCPを挿入した試料では1.4 Vにまで増大している。これはBCP挿入により V_{oc} が増大したことに対応している。次に、白色光照射下と単色光照射下の V_{EA} を比較すると、バッファ層なしの試料では順バイアス下で違いが見られるが、BCPを挿入した試料では違いがほとんど見られない。これは、バッファ層なしの試料では、白色光照射によって生成されたキャリアが界面等にトラップされたためと考えられる。このように、バッファ層挿入により内部電場のバイアス電圧依存性に明確な変化が観測された。しかし、内部電場の著しい増大は起こらなかった。

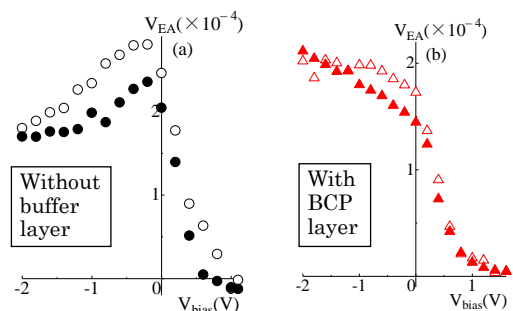


図4 ZnPCのEA信号強度のバイアス電圧依存性。●, ▲: 単色光照射下。○, △: 白色光照射下

(4) GZO/ZnPc 界面へのアクセプター性バッファ層挿入効果

上で見たように、GZO/ZnPc界面に絶縁性バッファ層を挿入することで、光電変換特性の向上が達成できたが、変換効率は最大でもNTCDAを挿入した場合の0.012%であった。純粋なショットキー障壁型太陽電池の変換効率をこれ以上上げるのは困難と考えざるを得ない。そこで、次に、バッファ層にアクセプター性有機材料を用いて実験を行った。ZnPcはドナー性を持つため、アクセプター層

を挿入した素子は基本的にはヘテロ接合型である。しかし、アクセプター層が極めて薄い(5 nm)ことから、この素子は擬ショットキー障壁型ととらえることができる。

用いたバッファ層用アクセプター材料はPTCDA、Me-PTC、PTCBI、 C_{60} である。作製した試料の電流密度-電圧特性を図5に示す。予想されたように、バッファ層挿入により、光電変換特性が大幅に向上した。最大の変換効率はPTCBIを挿入した場合で、0.19%であった(バッファ層なしの場合0.002%)。図6にIPCEスペクトルを示す。

(IPCEは入射光子1個あたりの生成電子数を表す。)極めて興味深いのは、PTCBIを挿入した場合である。510 nm付近のピークはPTCBI励起によるものであり、その膜厚がわずか5 nmであるにもかかわらず、光電流は主にPTCBI励起により生成する、ということがわかった。この結果は、今後、変換効率向上のための新しい手法の開発につながり得る。

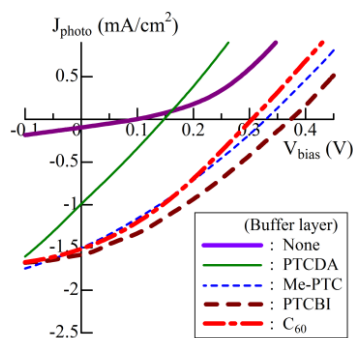


図5 アクセプター性バッファ層を挿入した太陽電池の電流密度-電圧特性

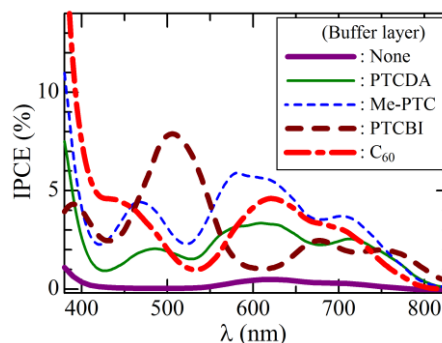


図6 アクセプター性バッファ層を挿入した太陽電池のIPCEスペクトル

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5件)

- ① Takahisa Ikeue, Naoko Sawada, Naomi Matsumoto, Ayaka Miyazaki, Tamotsu Sugimori, Masayuki Koikawa, Ichiro Hiromitsu, Katsumi Yoshino, Masahiro

Mikuriya, Yusuke Kataoka, and Makoto Handa: "Synthesis and magnetic properties of an annulated dinuclear copper(II) phthalocyanine peripherally having 2,6-dimethylphenoxy substituents", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **18**, (2014) pp.708-714 (査読有り) .

DOI: 10.1142/S1088424614500485

② Senku Tanaka, Tomohiro Otani, Ken Fukuzawa, Koji Ogawa, Junpei Azuma, Isamu Yamamoto, Kazutoshi Takahashi, Masao Kamada, and Ichiro Hiromitsu: "Anomalous photoelectric emission from Ag on zinc-phthalocyanine film", *Applied Physics Letters*, **104**, (2014) 193304-pp.1-4 (査読有り) .
DOI: 10.1063/1.4876956

③ Takahisa Ikeue, Toshiro Fukahori, Teppei Mitsumune, Koyuru Ueda, Kazusa Fujii, Satoshi Kurahashi, Masayuki Koikawa, Tamotsu Sugimori, Ichiro Hiromitsu, Katsumi Yoshino, Masahiro Mikuriya, Makoto Handa: "Homo- and hetero-dinuclear nickel(II), copper(II), and oxidovanadium(IV) complexes of a Schiff-base-fused phthalocyanine with 2,6-dimethylphenoxy and *t*-butyl groups", *Inorganica Chimica Acta*, **409**, (2014) pp.433-440 (査読有り) .
DOI: 10.1016/j.ica.2013.09.036

④ Takuya Nishimura, Tomotaka Furuyama, Masaru Miyazaki, Senku Tanaka, and Ichiro Hiromitsu: "Electroabsorption under white light illumination to investigate the internal electric field of the organic thin-film solar cells under operation", *Applied Physics Letters*, **103**, (2013) 223306-pp.1-4 (査読有り) .
DOI: 10.1063/1.4835096

[学会発表] (計7件)

① 岡田香奈, 樋口進哉, 宮崎優, 水野斎, 広光一郎: 「フタロシアニン薄膜を用いた擬ショットキー障壁型太陽電池の特性」, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年03月11日~2015年03月14日, 東海大学(神奈川県平塚市) .

② 西村拓也, 上田稔晃, 広光一郎: 「GZOを陰極として用いたショットキー障壁型有機薄膜太陽電池の効率向上の試みと動作状態での内部電場」, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年03月17日~2014年03月20日, 青山学院大学(神奈川県相模原市) .

③ 川西有輝, 吉原健太, 池上崇久, 半田真, 田中仙君, 広光一郎: 「フタロシアニン塗布膜をドナー層とする有機薄膜太陽電池の効率向上の試み」, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年03月17日~2014年03月20日, 青山学院大学(神奈川県相模原市) .

④ 宮崎優, 山口元気, 広光一郎: 「電場変調吸収分光法を用いたp-i-n型有機薄膜太陽電池の内部電場の研究」, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年03月17日~2014年03月20日, 青山学院大学(神奈川県相模原市) .

⑤ 西村拓也, 古山智隆, 田中仙君, 広光一郎: 「白色光照射電場変調吸収分光法で見たショットキー障壁型有機薄膜太陽電池の内部電場」, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 2013年03月27日~2013年03月30日, 神奈川工科大学(神奈川県厚木市) .

⑥ 広光一郎: 「電場変調分光法による有機半導体デバイスの内部電界の評価」, 有機EL討論会第15回例会(招待講演), 2012年11月21日~2012年11月22日, くびきメッセ(島根県松江市) .

⑦ 広光一郎: 「電場変調分光法による有機薄膜太陽電池の内部電界分布の評価」, (独)日本学術振興会「アモルファス・ナノ材料第147委員会」第117回研究会(招待講演), 2012年10月05日, 弘済会館(東京都千代田区) .

[その他]

ホームページ等

http://www.phys.shimane-u.ac.jp/hiromitsu_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

広光 一郎 (HIROMITSU ICHIRO)

島根大学・総合理工学部・教授

研究者番号: 40199138

(2) 研究分担者

半田 真 (HANDA MAKOTO)

島根大学・総合理工学部・教授

研究者番号: 70208700

(3) 連携研究者

田中 仙君 (TANAKA SENKU)

島根大学・総合理工学部・助教

(平成24年度末まで島根大学。平成25年度以降は近畿大学)

研究者番号: 20397855