

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号： 82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012~2013

課題番号：24750188

研究課題名(和文) 液晶有機半導体の配向制御とその応用による太陽電池の電子物性の解明

研究課題名(英文) Elucidation of electronic properties of solar cells by orientational control of liquid crystal organic semiconductor and its application

研究代表者 赤池 幸紀 (Akaike Kouki)

独立行政法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・特別研究員

研究者番号 90581695

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000 円、(間接経費) 1,050,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機太陽電池の特性と有機半導体の分子配向の相関を解明することを試みた。典型的なドナーポリマーである P3HT とアクセプターである PC₇₀BM の界面における光誘起電子移動は、face-on 配向の方が有利であることを見出した。また、高効率を示す PTB7 の配向分布を熱アニールで調整することにも成功し、接触転写法を用いて作製した積層型太陽電池における短絡電流と PTB7 の配向分布の間に相関があることも分かった。

研究成果の概要(英文)：This research focused on elucidating correlations between device performance of organic photovoltaics and molecular orientation of organic semiconductors. It was found that face-on oriented P3HT is favorable for photo-induced electron transfer at P3HT/PC₇₀BM interface. Besides, simple thermal annealing successfully controlled the orientation distribution of PTB7. Interestingly, there is a correlation between the orientation distribution of donor polymer and short circuit current obtained for planar heterojunction organic photovoltaics.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス・材料化学

キーワード：太陽電池、表面・界面物性、半導体物性

1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池(OPV)は次世代太陽電池として注目され、研究開発が盛んに行われている。今年に入り塗布型 OPV の変換効率が実験レベルで 10% を越えたことにより、実用化への道が開けてきた。更なる効率改善が望まれるが、電子構造・膜構造と OPV の各パラメータの関連が明確ではなく、OPV を高効率化するための基礎科学に立脚した指針は得られていない。

研究開始時まで、分子配向は電荷輸送に主に焦点をあてて議論されてきた。しかし、実際はドナー/アクセプター(DA)界面における電荷分離効率にも影響する場合がある。私は、前任地の岡山大で、ペンタセン/ペリレン界面を用いた OPV を作製し、特性と界面構造の関連を探った。ITO 上でペンタセンは基板に対して垂直に配向する(edge-on とよぶ)が、その上に face-on を示すペリレン無水物(PTCDA)を積層した場合、光電流が発生しないことを見いだした。一方、edge-on を示す PTCDI-C₈ をアクセプターに用いた場合は

光電流が観測される。これらの結果は、分子配向が電荷分離効率に影響することを示している。

DA 界面における上向きの内蔵電位が光電流を抑制する(論文投稿済、後に受理)するため、PTCDA を用いた場合は DA 界面の電子構造が電荷分離に不利に働くことが原因であると推測される。現状では、DA 界面における電荷分離効率に関する研究は理論研究に留まり、分子配向・界面電子構造を OPV 特性と結びつけ、電荷分離効率に言及した研究は皆無である。

また、最近の光電子分光法の研究により、キャリア輸送に重要な最高被占軌道(HOMO)/最低空軌道(LUMO)のエネルギーが配向に依存して 0.4-1.0 eV も変化することが知られている。OPV の開放端電圧(V_{oc})はドナーの HOMO とアクセプターの LUMO のエネルギー差に関連するため、ドナー・アクセプターの配向により V_{oc} が変化する可能性がある。しかし、これまでに V_{oc} に対する分子配向の影響を調べた例がなく、未解明なままで

ある。

本研究では、以上2つの問題点を踏まえて研究を推進し、分子配向の制御を最適化する指針を得る。それを基に、高効率 OPV の開発を目指すことにした。

2. 研究の目的

OPV が第三世代の太陽電池として注目を浴び始めてから久しいが、今年に入り、立て続けに単セルで 11-12 % の変換効率が報告されるようになってきた。高効率を示すほとんどの OPV では、ドナーとアクセプターが膜内で一様に混合した、バルクヘテロ接合が用いられている。この光電変換層(活性層)内のドナーとアクセプターの相対配置については十分に調べられていないが、両者の相対配置は、ドナー/アクセプター間の距離・最高被占軌道(HOMO)/最低空軌道(LUMO)のエネルギー・界面電子準位接続・電子移動準位のエネルギーなどに影響しうるため、電荷分離/再結合機構に与える因子を解明する上で重要である。

そこで本研究では、ドナーの分子配向を意図的に edge-on と face-on を制御できる方法を確立し、合わせて配向の異なる積層型太陽電池の特性、光学特性および電子構造を調べ、両者の相関を見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

研究開始当初は、アルコキシフタロシアニン(液晶有機半導体)を用い、熱アニールによりその分子配向を edge-on 配向から face-on 配向に変え、研究に応用しようと考えていた。しかし、実際はそれが困難である事が分かった。ポリビニルアルコールを犠牲層として用い、表面張力を抑えることを予想していたが、やはり face-on 配向膜を得ることができなかった。

そこで、液晶半導体ではなく、典型的なドナーポリマーである、poly(3-hexylthiophene)(P3HT)の分子配向を柔らかい布を用いたラビング法で変える事を試みた。図1は、ラビング前後の P3HT の X 線回折(XRD)パターンである。ラビング後に in-plane XRD で P3HT (001)反射が観測されていることから、配向が edge-on から face-on に変化したことが分かる。

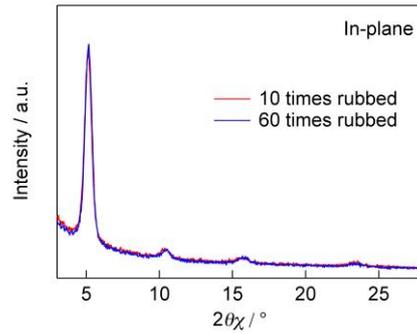
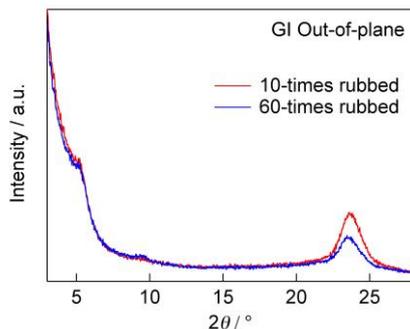


図1 ラビング前後における P3HT の XRD パターンの比較

当初の考案した方法とは異なるが、この P3HT の明確な配向変化は十分に本研究に利用できると考えた。また、高効率を示す PTB7 も研究対象に加えた。poly(p-styrene sulphonate)(PSS)/glass 基板上に作製した PTB7 膜の 2 次元 XRD を Spring-8 で測定したところ、150 °C でアニールすることで π - π スタックの分布が Out-of-plane 方向に揃うことが分かった(図2)。この現象は、バルクヘテロ接合層内で PTB7 とアクセプターの微妙な相対配置の差と太陽電池特性を比較できる、非常にいい系である。

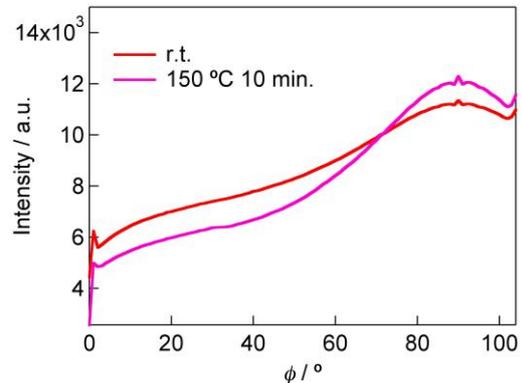


図2 PTB7 膜の熱アニール前後における配向分布の変化

これらに加え、接触転写法を用いた積層型 OPV の電流-電圧(I - V)特性の測定、紫外-可視吸収分光、蛍光測定、紫外光電子分光(UPS)により、配向と素子特性の比較を行った。

4. 研究成果

(1) 電荷分離/電荷抽出には face-on 配向が有利

ラビング法で配向を変えた P3HT 膜を用い、まず光学特性を検討した。Face-on 配向では従来ならば入射光の電場と遷移双極子の方向が一致するため、吸収が増大するはずである。しかし、ラビングによりポリマー鎖が一方方向に揃ってしまい、吸収に寄与する遷移双

極子は限られる。したがって、吸収は face-on の方が若干弱まった。一方、太陽電池作製時と同様の接触転写法を用い、P3HT/PC₇₀BM 試料を作製し、蛍光消光度を比較したところ、face-on で消光が強く観測された。これは、face-on の方が励起子の電荷分離に有利であることを意味する。

次に、積層型太陽電池を作製し、評価した。ITO/TiO₂/P3HT/PC₇₀BM/PEDOT:PSS/V₂O₅/Al 構造の積層型有機太陽電池の I-V 特性を図 3 に示した。face-on 配向の素子では、フィルファクター (FF) が増加した。これは、face-on 配向膜の高い移動度により (Gargi *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, (2013))、電荷輸送・電荷抽出の効率が改善したと考えられる。また、吸光度に差があるものの、短絡電流密度 (J_{sc}) は配向によりあまり変わらなかった。これは、電流の取り出し効率が低いことを裏付けている。

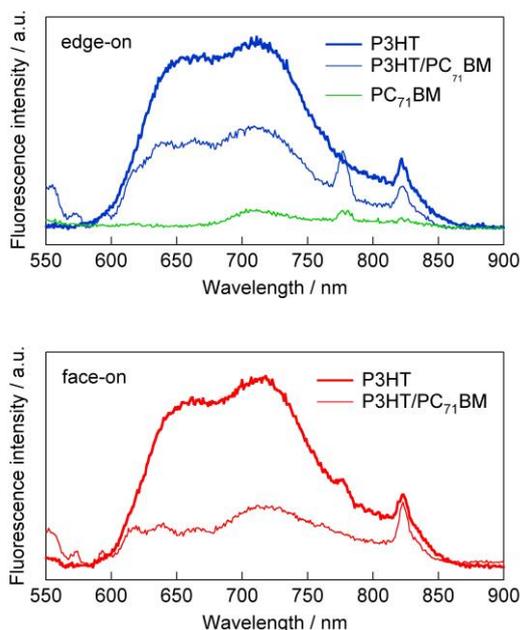


図 3 蛍光 P3HT/PC₇₀BM 積層膜の蛍光スペクトル

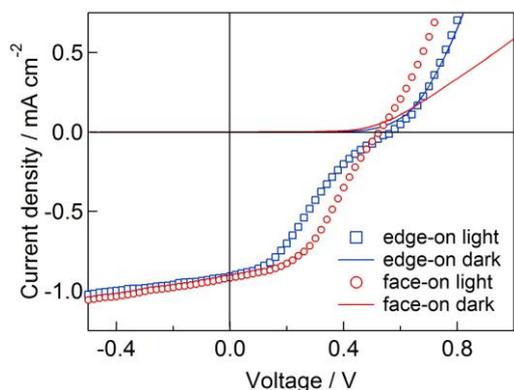


図 4 配向が異なる P3HT 膜を用いた積層型太陽電池のデバイス特性。

なお、開放端電圧 (V_{oc}) は 0.04 V だけ face-on では低くなった。UPS 測定によると、face-on ではイオン化ポテンシャルが 0.4 eV 大きくなるが、 V_{oc} の差はこれに対応しない。今後詳細な電子準位接続の精査を含め、電子移動準位のエネルギーを検討する必要がある。

(2) 光電変換界面における分子配向分布と太陽電池特性の相関を観測

熱アニールで PTB7 膜の face-on 配向の分布を変化させ、太陽電池特性との関係を調べた。図 5 にその結果を示す。アクセプターには PC₇₀BM を用いた。150 °C でアニールすると π - π スタックが揃い、移動度/吸光度が増加する。しかし、期待とは裏腹に J_{sc}/FF が加熱により低下した。蛍光測定・原子間力顕微鏡観察からは、アニール前後での励起子の解離効率、表面形状の違いを見出せなかった。

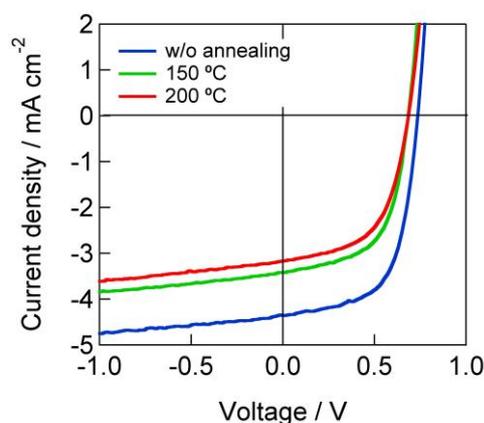


図 5 配向分布が異なる PTB7 膜を用いた積層型太陽電池のデバイス特性。

そこで、電子移動吸収に対応する波長の単色光照射下で I-V 測定を行った結果、加熱後に負バイアス側で kink が観測された。これは、自由キャリアの生成時に形成される、電荷移動準位において、よりホールと電子が強く束縛され、電荷分離効率が低下したことを意味する。より face-on 配向になることで光電変換界面における PC₇₀BM との間の距離が短くなり、ホール-電子間に強いクーロン引力が働いたと考えられる。今後、電荷移動準位の直接観測も含め、キャリア生成効率低下の原因について精査が必要である。

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. A. Nogimura, K. Akaike, R. Nakanishi, R. Eguchi and K. Kanai 'Electronic structure and surface morphology of [6,6]-phenyl-C₇₁-butyric

acid methyl ester films', Org. Electron., volume:14, pages: 3222-3227 (2013) DOI: 10.1016/j.orgel.2013.09.031 [査読あり].

2. K. Akaike, H. Enozawa, T. Kajitani, M. Koizumi, A. Kosaka, D. Hashizume, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Seki and T. Fukushima, 'Tetrathiafulvalene Hybridized with Indacenetetraone as Visible-light-harvesting Electron Acceptor Applicable to Bulk-heterojunction Organic Photovoltaics' Chem. Lett., volume: 42, pages: 1417-1419 (2013) DOI: 10.1246/cl.130702 [査読あり].

3. K. Akaike, K. Kanai, Y. Ouchi and K. Seki, 'Side chain effect on electronic structure of spin-coated films of [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester and its bis-adduct', Chem. Phys., volume: 415, pages: 31-35 (2013) DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.02.011 [査読あり].

4. K. Akaike and Y. Kubozono, 'Correlation between energy level alignment and device performance in planar heterojunction organic photovoltaics' Org. Electron., volume: 14, pages: 1-7 (2013) DOI: 10.1016/j.orgel.2012.09.025 [査読あり].

[学会発表] (計6件)

1. 赤池幸紀、但馬敬介「分子配向が異なるポリマー薄膜を用いた積層型有機太陽電池」高分子討論会、2013年9月12日、石川県金沢市(口頭)
2. K. Akaike, H. Enozawa, M. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, 'A New Non-Fullerene Type Electron Acceptor for Organic Photovoltaics' MRS Spring Meeting, 2013年4月4日 San Francisco, the U.S.
3. 赤池幸紀、安藤伸治、江野澤英穂、梶谷孝、福島孝典「平行配向を示す非フラーレンアクセプターの太陽電池への応用」応用物理学会、2013年3月27日、神奈川県厚木市(口頭)
4. 赤池幸紀、江野澤英穂、小泉真里、川本益揮、福島孝典、相田卓三「ヤヌスジオン誘導体をアクセプターに用いた有機太陽電池」応用物理学会、2012年9月12日、愛媛県松山市(口頭)
5. 赤池幸紀、久保園芳博「基板の仕事関数が界面電子構造・太陽電池特性に与える影響」応用物理学会、2012年9月11日、愛媛県松山市(ポスター)
6. 赤池幸紀、「有機太陽電池の特性と界面電子構造の相関」京都大学化学研究所セミナー、2012年5月17日、京都府宇治市(招待講演)

取得状況 (計1件)

名称 : g-C₃N₄ フィルムの製造方法とその応用
発明者 : 川本益揮、荒添弘樹、赤池幸紀、森竹美子、相田卓三

権利者 : 同上
種類 : 特許
番号 : 特願 2012-280283
取得年月日 : 24年12月21日
国内外の別 : 国内

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・創発物性科学
研究センター・特別研究員
研究者番号 : 90581695