

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390063

研究課題名(和文) 変調フラックス蒸着法と放射光解析法を利用した不純物ドーピング有機薄膜太陽電池開発

研究課題名(英文) Development of doping techniques in organic solar cells by flux-controlled deposition and synchrotron based analyses

研究代表者

櫻井 岳暁 (Sakurai, Takeaki)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号：00344870

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：SubPc/C60ヘテロ構造太陽電池のドーピング技術について研究開発を行った。C60についてはCaが良いドーパントであり、Ca/C60モル比0.5の添加量で伝導度が3桁向上した。一方SubPcについてはMoO₃が効果的なドーパントであるものの、Caより高いドーピング濃度が必要であり、かつ電気伝導度の向上が一桁程度しか見られなかった。この性質を理解するため、紫外光電子分光の計測を行ったところ、SubPc薄膜の方が膜構造の乱れに伴いTail Stateが高密度に発生することが判明した。よって、SubPc薄膜の構造物性の改善が良質な不純物ドーピング太陽電池の鍵となることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Doping techniques of SubPc/C60 heterostructure based solar cells were studied. We found Ca is a good dopant for C60 films; the electric conductivity was improved by three orders of magnitude by Ca doping with molar ratio of 0.2. The effective dopant for SubPc films, on the other hand, was MoO₃. But the improvement of the electric conductivity was only one order of magnitude even though huge amount of MoO₃ was added. To understand this phenomena, we studied electrical properties of both films by ultraviolet photoelectron spectroscopy. It was found that SubPc thin films showed highly dense tail states due to the disturbance of SubPc films. Thus, the improvement of the structural properties of the SubPc thin films is a key of high-quality impurity-doped solar cell.

研究分野：光半導体工学

キーワード：有機薄膜太陽電池 ドーピング バンドベンディング 光電子分光

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直列抵抗が高く電力損失が生じる問題を抱えており、光電変換の量子効率が最大でも 70%程度にとどまる。現在この問題を解決するため、優れた物性を示す有機半導体材料の開発が、世界各地で活発化している。ただし、大規模生産に優れる低分子系化合物に関しては、長年にわたる電子写真感光体(コピー機)開発の歴史的蓄積があり、すでに有望な分子が選別されている。このため、材料開発だけで飛躍的なデバイス特性の向上を望むのは難しい。以上の背景のもと我々は、有機半導体薄膜中に不純物を混入させ電気伝導度を向上させる「不純物ドーピング」に着目した。

不純物ドーピングは、電気伝導度を制御するのに不可欠な技術として無機半導体で広く活用されており、有機半導体についても同様に電気伝導度の変化がみられる。ただし、有機半導体に対する不純物ドーピングの制御は難しく、「不純物の凝集」、「結晶構造の劣化」、「物性制御が困難」など未解決な課題が多数存在する。これは、有機半導体は共有結合が分子内で完結しており、このため分子間に働く弱い van der Waals 相互作用や、分子-不純物界面で起こる電荷移動現象を十分に制御する必要があるためである。このため、過去に有機薄膜太陽電池に不純物ドーピング技術を活用し、これを高効率化した研究報告は存在しない。一方、上記の課題を克服すれば、例えば移動度が低く太陽電池の適用対象とならなかった分子についても電気伝導度を増すことが可能になるなど開発の幅が広がり、太陽電池特性の飛躍的向上につながる可能性が十分にある。

2. 研究の目的

過去の研究成果を活用し、研究課題「有機半導体薄膜の不純物ドーピング精密制御技術の開発と太陽電池応用」に取り組む。精密な製膜制御、評価法を新たに採用し、高品質薄膜の作製プロセスの開発と高効率太陽電池の実現を目指す。

3. 研究の方法

SubPc(図1)/C₆₀ヘテロ構造太陽電池をベースとし、各層に不純物ドーピングを行い、有機薄膜太陽電池の光電変換層に適した不純物ドーピング薄膜を開発する。これにより、ドーピング処理を施さない太陽電池構造と比較して直列抵抗が低減した高効率太陽電池を開発することを目指した。電気特性評価は二短針法による暗電流、光電流評価を活用した。紫外光電子分光は、高エネルギー加速器研究機構の BL-3B を活用した。

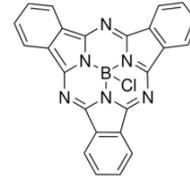


図1 サブフタロシアンニン(SubPc)の化学構造

4. 研究成果

(1)Ca ドープ C₆₀ 膜の電子物性評価

C₆₀ 薄膜への Ca ドープの効果を調べるため、二短針法により暗電流、光電流を計測した(図2)。その結果、Ca/C₆₀ モル比が 1 以下の範囲で暗電流、光電流が数桁向上し、Ca ドープにより電気特性が改善することを明らかにした。ただし、モル比 0.5 から 1 の範囲では、暗電流、光電流の増加分が小さくなった。この原因を調べるために X 線回折の計測を行った(図3)。その結果、モル比が 0.4 以上に増大すると C₆₀ 回折ピークの半値幅が増大し、かつピーク強度が弱くなる様子を確認した。このことは、Ca ドープにより C₆₀ 薄膜の結晶性が乱れ、その結果、電気伝導性が劣化し、Ca ドープの効果が相殺されていることを示唆している。

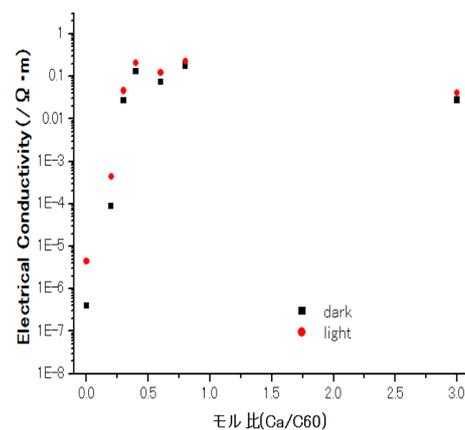


図2 Ca ドープ C₆₀ 薄膜の電気伝導度

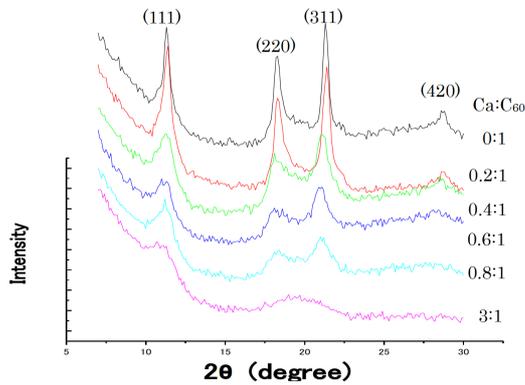


図3 Ca ドープ C₆₀ 薄膜の X 線回折

Ca ドープ C₆₀ 薄膜を利用した、SubPc/C₆₀ ヘテロ構造太陽電池のデバイス特性は、モル比 0.5-0.6 で極大を示した(図4)。特に短絡電流(Jsc)が Ca ドープ量の増大により増大し、直列抵抗の改善がエネルギー損失を抑制する一つの鍵となることが明らかになった。

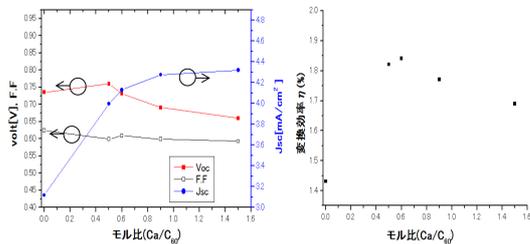


図4 Ca ドープ C₆₀ 薄膜の採用による SubPc/C₆₀ 太陽電池の(左)デバイスパラメータと(右)変換効率

(2) MoO₃ ドープ SubPc 膜の電子物性評価

続いて、SubPc 薄膜への MoO₃ ドープの効果調べた。暗電流、光電流計測(図5)を行った結果、MoO₃ ドープ SubPc 薄膜では、ドープ濃度を増やしても暗電流、光電流とも一桁程度しか改善しなかった。

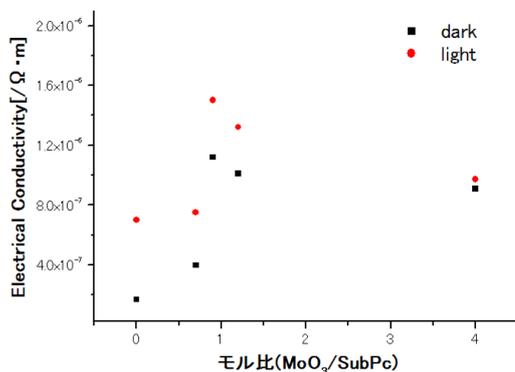


図5 MoO₃ ドープ SubPc 薄膜の電気伝導度

この原因を調べるため、X線回折を測定したところ、MoO₃ ドープ量の増大に伴い SubPc 由来の回折ピークが消失する様子が確認できた(図6)。これは Ca ドープ C₆₀ 薄膜の場合と同様、SubPc 薄膜の結晶性の乱れに伴う電気伝導性の悪化が、ドープの効果を打ち消すと考えてよい。ただし、Ca ドープ C₆₀ 薄膜と比較して、なぜ電気伝導性があまり改善しないのかについて、これらの結果だけでは不明瞭であった。

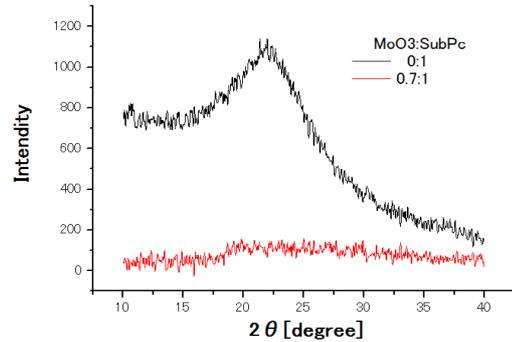


図6 MoO₃ ドープ SubPc 薄膜の X 線回折

MoO₃ ドープ SubPc 薄膜を利用した SubPc/C₆₀ ヘテロ構造太陽電池のデバイス特性は、MoO₃/SubPc モル比 0.6 程度で極大を示した。このデバイス構造においても、ドープ量の増大により短絡電流密度の増大が確認でき、直列抵抗の減少がデバイスの高効率化に不可欠であることを明らかにした。

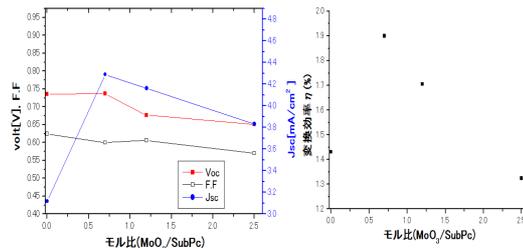


図7 MoO₃ ドープ SubPc 薄膜の採用による SubPc/C₆₀ 太陽電池の(左)デバイスパラメータと(右)変換効率

(3) 紫外光電子分光による SubPc 薄膜の電子構造評価

C₆₀ 薄膜と SubPc 薄膜のドープ効率の違いを明らかにするため、紫外光電子分光により各膜の電子構造測定を行った。その結果、C₆₀ 薄膜は HOMO ピークの半値幅が ≈280 meV であり、どのような有機薄膜上でもほぼ同一の値を示した。しかし、SubPc 薄膜の HOMO

ピークは ≈ 400 meV 程度と広がり、かつ多量の Tail State を確認した。この Tail State を説明するため、図 10 のようなモデルを構築した。

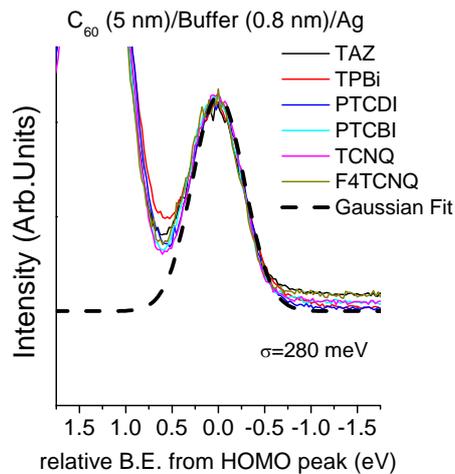


図 8 各種有機薄膜上に形成した C_{60} 薄膜の UPS スペクトル (HOMO ピークの位置を基準にしてスペクトルを並べている)

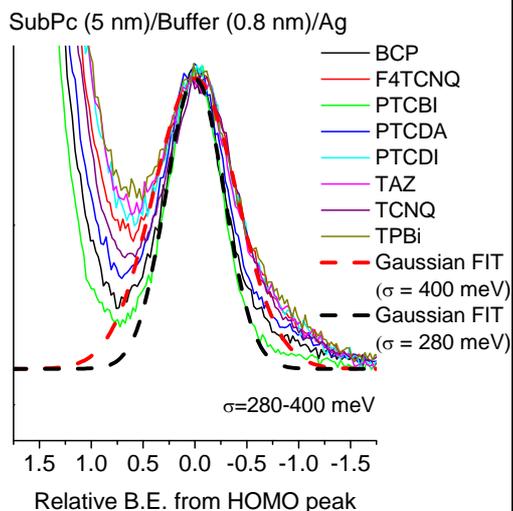


図 9 各種有機薄膜上に形成した SubPc 薄膜の UPS スペクトル (HOMO ピークの位置を基準にしてスペクトルを並べている)

SubPc 分子は、永久双極子モーメント (μ) が 4.6 debye と極めて大きく、構造の乱れに伴い局所電場 V を誘起し周辺分子のポテンシャルを変動させる。

$$V = \frac{\mu \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 r^2}$$

このポテンシャル揺らぎが薄膜内部に多数

存在し、Tail State が観測された。なお、有機薄膜に効果的なドーパントを添加すると、Tail State の端から徐々に電子を埋めていき、薄膜のフェルミ準位をシフトさせていく。このため、Tail State が多量に存在すると、HOMO-LUMO ギャップの中央付近でフェルミ準位がピンングされてしまう。以上のことから、 MoO_3 ドープ SubPc 薄膜では、ドーパント濃度を高めても、電気伝導度がほとんど改善しなかったと推測できる。以上の結果より、SubPc では、ホスト材料の結晶性を高めることが、ドーパント効率の改善に有効であることが示唆された。

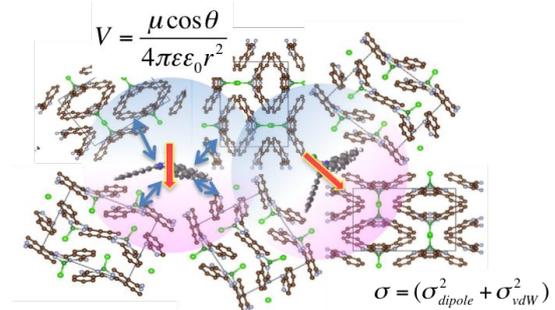


図 10 SubPc 薄膜の構造乱れに伴う、ポテンシャル揺らぎ発生モデル図

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- 1) “Effect of bathocuproine buffer layer in small molecule organic solar cells with inverted structure”, X.Hao, S.Wang, **T Sakurai**, K.Akimoto, *Japanese Journal of Applied Physics*(査読有) **54**, 04DK06 (2015).
- 2) “Fullerene mixing effect on carrier formation in bulk-hetero organic solar cell”, Y. Moritomo, T.Yasuda, K.Yonezawa, **T Sakurai**, Y.Takeichi, H.Suga, Y.Takahashi, N.Inami, K.Mase, K.Ono, *Scientific Reports*(査読有) **5**, Art.9483 (2015).
- 3) “Improvement of Stability for Small Molecule Organic Solar Cells by Suppressing the Trap Mediated Recombination”, X. Hao, S.Wang, **T Sakurai**, S.Masuda, K.Akimoto, *ACS applied materials & interfaces*(査読有) **7**, pp.18379-18386 (2015).
- 4) “A new anodic buffer layer material for non-mixed planar heterojunction

chloroboron subphthalocyanine organic photovoltaic achieving 96% internal quantum efficiency”, C-F Lin, S-W Liu, C-C Lee, **T.Sakurai**, M.Kubota, W-C Su, J-C Huang, T-L Chiu, H-C Han, L-C Chen, C-T Chen, J-H Lee, *Solar Energy Materials and Solar Cells*(査読有) **137**, pp.138-145 (2015).

- 5) “Novel cathode buffer layer of Ag-doped bathocuproine for small molecule organic solar cell with inverted structure”, X Hao, S Wang, W Fu, **T.Sakurai**, S Masuda, K Akimoto, *Organic Electronics*(査読有) **15**, 1773-1779 (2014).
- 6) “Molecular mixing in donor and acceptor domains as investigated by scanning transmission X-ray microscopy”, Y Moritomo, **T.Sakurai**, T Yasuda, Y Takeichi, K Yonezawa, H Kamioka, H Suga, Y Takahashi, Y Yoshida, N Inami, K Mase, K Ono, *Applied Physics Express*(査読有), **7**, Art.052302 (2014).
- 7) “Favorable electronic structure for organic solar cells induced by strong interaction at interface” S.Wang, **T.Sakurai**, X.Hao, W.Fu, S.Masuda, and K.Akimoto, *Journal of Applied Physics*(査読有), **114**, Art.183707 (2013).
- 8) “Effect of Ag-doped bathocuproine on the recombination properties of exciton in fullerene” S.Wang, **T.Sakurai**, K.Komatsu, K.Akimoto, *Journal of Crystal Growth*(査読有), **378**, pp. 415-417 (2013).

[学会発表](計 21 件)

- 1) (依頼講演)”有機系太陽電池の電子物性評価~CIGS系太陽電池との比較~, **櫻井岳曉**, 平成 26 年度地域イノベーション戦略支援プログラム有機系太陽電池フォーラム, 平成 27 年 2 月 19 日, 熊本県産業技術センター(熊本県熊本市)
- 2) (招待講演)”Influence of buffer layers on energy-level alignment in organic thin-film solar cells”, T.Sakurai, SPIE Photonics Europe, 2014/4/15, Brussels, Belgium.
- 3) (招待講演)”Analyses of heterointerfaes

in organic solar cells”, **T.Sakurai**, The 3rd Malaysia-Japan Joint Workshop on Compound Solar Cells and Systems, 2014/9/22, Kuala Lumpur, Malaysia.

- 4) (招待講演)”Study of energy level alignment at electrode interfaces in organic solar cells” **T.Sakurai**, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2014), 2014/12/9, Hawaii, USA.
- 5) (依頼講演)”放射光による有機薄膜太陽電池界面の分析” **櫻井岳曉**, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会「有機半導体デバイスの界面分析の基礎と応用」, 平成 26 年 11 月 10 日, 産総研臨海副都心センター(東京都江東区)
- 6) (依頼講演)”有機薄膜太陽電池における有機/金属界面の物性評価” **櫻井岳曉**, 王生浩, 秋本克洋, 第二回有機系太陽電池つくば地区研究会, 2013/6/21, 筑波大学(茨城県つくば市)
- 7) (依頼講演)”有機薄膜太陽電池の電極界面物性評価” **櫻井岳曉**, CREST 有機太陽電池シンポジウム, 2013/7/13, 京都大学(京都府京都市)
- 8) (依頼講演)”有機薄膜太陽電池界面の電子構造研究~パルス放射光実験に寄せる期待~” **櫻井岳曉**, 放射光学会第五回若手研究会パルス特性を用いた次世代材料研究の最前線, 2013/9/10, 東京大学(千葉県柏市)
- 9) (依頼講演)”有機薄膜太陽電池における電極界面物性の評価と制御” **櫻井岳曉**, 第四回金沢大学 RSET 公開セミナー「有機太陽電池の実用化に向けた界面化学技術の応用」, 2013/12/26, 金沢大学(石川県金沢市)
- 10) ”量子ビームによる有機太陽電池薄膜におけるドメイン構造の研究” 久保田 正人, 宮寺 哲彦, **櫻井 岳曉**, 吉田 郵司, 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 27 年 3 月 11-14 日, 東海大学(神奈川県平塚市)
- 11) ”高分子ドメイン内の PC₇₁BM 含有量に

- よる太陽電池特性変化安田 剛, 米澤宏平, **櫻井 岳暁**, 武市泰男, 菅 大暉, 高橋 嘉夫, 井波 暢人, 間瀬 一彦, 小野 寛太, 守友 浩 2015 年 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 27 年 3 月 11-14 日, 東海大学 (神奈川県平塚市)
- 12) X. Hao, S. Wang, **T. Sakurai** and K. Akimoto. Morphological influences on the open circuit voltage in small molecule bulk solar cells. The 8th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE15), July 6th-9th, 2015, Thessaloniki, Greece.
- 13) X. Hao, S. Wang, **T. Sakurai** and K. Akimoto. Morphology of Active Layer: Effect on the Open Circuit Voltage of Small Molecule Bulk Solar Cells. The 5th Asia-Africa Sustainable Energy Forum (5thAASEF), May 10th-13rd, 2015, University of Tsukuba, Japan.
- 14) **T. Sakurai**, T. Miyazawa, K. Cnops, D. Cheyens and K. Akimoto. Energy level alignment at cathode interfaces in subphthalocyanine acceptor based organic solar cells. MRS Fall Meeting & Exhibit, Nov. 29th~Dec. 4th, 2015, Boston, USA.
- 15) ”有機薄膜太陽電池における界面光起電圧の過渡応答計測” **櫻井岳暁**, 東京大学放射光アウトステーション報告会「SPRING-8 BL07LSU の現状と第 II 期への展望」, 2014/2/19, 東京大学 (千葉県柏市)
- 16) “軟 X 線共鳴散乱による有機太陽電池薄膜の研究” 久保田正人, **櫻井岳暁**, 宮寺哲彦, 吉田郵司, 中尾裕則, 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 26 年 3 月 17-20 日, 青山学院大学 (神奈川県相模原市)
- 17) “有機薄膜太陽電池電極緩衝層界面におけるエネルギー準位接続” 宮澤徹也, **櫻井岳暁**, 付巍, 王生浩, 秋本克洋, 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 26 年 3 月 17-20 日, 青山学院大学 (神奈川県相模原市)
- 18) “Device stability of small molecular organic solar cells with inverted and conventional structure based on boron subphthalocyanine chloride and fullerene” Xia Hao, Shenghao Wang, **Takeaki Sakurai**, Katsuhiko Akimoto, 2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 26 年 3 月 17-20 日, 青山学院大学 (神奈川県相模原市)
- 19) ”時分割 X 線光電子分光による有機薄膜太陽電池界面光起電圧の検出” **櫻井岳暁**, 小澤健一, 湯川龍, 秋久保一馬, 山本達, 松田巖, 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 26 年 9 月 17-20 日, 北海道大学 (北海道札幌市)
- 20) “軟 X 線顕微鏡による有機薄膜太陽電池の分子混合” 守友浩, **櫻井岳暁**, 安田剛, 武市泰男, 米澤宏平, 上岡隼人, 菅大暉, 高橋嘉夫, 吉田郵司, 井波暢人, 間瀬一彦, 小野寛太 2014 年 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 平成 26 年 9 月 17-20 日, 北海道大学 (北海道札幌市)
- 21) “Effective cathode buffer layer of Ag-doped bathocuproine for inverted structure small molecule organic solar cell” S.Wang, H.Xia, **T.Sakurai**, K.Akimoto, 6th International Symposium on Flexible Organic Electronics, 2013/7/8, Thessaloniki, Greece.
- 〔図書〕(計 1 件)
- 1) 太陽光と光電変換機能(早瀬修二編、シーエムシー出版) 第 4 章 4 節“放射光を利用した有機薄膜太陽電池の物性評価” **櫻井岳暁** (分担執筆) p238-245. (総ページ数 307)
- 〔その他〕
ホームページ
<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・数理物質系・講師
研究者番号: 00344870