

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390048

研究課題名(和文)有機薄膜太陽電池の動作環境下における電子構造と動作特性との相関

研究課題名(英文)Correlation between the electronic structure of organic thin films under operating condition and the photovoltaic properties of organic solar cells

研究代表者

田中 仙君 (TANAKA, Senku)

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：20397855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機薄膜太陽電池の高効率化のための重要な情報である、発電中の有機分子の電子状態についての測定法の確立に取り組んだ。また、分子の電子状態と太陽電池の動作特性との関係とを明らかにする実験を行った。光照射下での光電子分光、白色光照射下での電場変調分光法を用いることで、光照射効果による有機薄膜の電子状態の変化が観測できた。また、可視光を透過する電極を上下にもつ、電場変調吸収分光法による有機層内部電場測定に適した半透明有機薄膜太陽電池の作製方法を確立した。さらに、研究過程において、新しい太陽電池材料である鉛ハライドペロブスカイト薄膜が、単結晶を用いた蒸着法によって成膜できることを見出した。

研究成果の概要(英文)：The improvement of power conversion efficiency of organic solar cells are important problem for its practical application. The electronic structure of organic molecules in the organic solar cells is a crucial information to understand the photo current generation in organic solar cells. In this research, we studied a measurement method for the electronic state of organic molecules under operating condition of organic solar cells. By using the photoelectron spectroscopy under light irradiation and the electroabsorption spectroscopy under irradiation with white light, a change in the electronic states of the organic thin film caused by the light irradiation effect was observed. A fabrication method of semitransparent organic solar cells, which is suitable for the electroabsorption method, was established. Furthermore, it was found that a lead halide perovskite film was able to fabricate by the vacuum deposition method using the perovskite single crystal as a deposition source.

研究分野：有機薄膜太陽電池を含む有機エレクトロニクスデバイス

キーワード：有機薄膜太陽電池

### 1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は、有機薄膜デバイスの優れた特長(軽量、フレキシブル、高い意匠性、低コスト化可能)を生かすことで、次世代の太陽電池として期待され、実用化に向けた研究が進められている。実用化のための課題の一つは、高効率化である。

有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、光電変換過程(光吸収、励起子生成、励起子解離、電荷輸送、電荷収集)のすべてにおいて、そのメカニズムの詳細な理解と制御が要求される。このため、発電に寄与する有機分子の状態と光電変換過程との関連性は重要な情報となる。この情報を得るために、様々な研究がおこなわれているが、太陽電池として機能している(発電している)環境下で有機分子の状態を調べる有効な方法は限られていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、発電中の有機分子の電子構造に着目し、その直接観測、および太陽電池特性との相関を明らかにすることを目的とした。発電中の有機薄膜太陽電池の有機層には、光と電場という外場によって熱平衡状態とは異なる電子構造が形成されていると考えられる。この外場が存在する環境下での有機分子の電子状態の観測手法として、光照射・電場印加下での電場変調吸収分光法や、光照射下での光電子分光測定法が有効であると考へ、これらの手法の確立に取り組んだ。これらの手法を駆使して、動作中の有機薄膜太陽電池内部の電子構造のその場観察という新たな解析手法を提供することで、有機薄膜太陽電池の高効率化推進への貢献が期待された。

### 3. 研究の方法

上記目的達成のために、大きく分けて二つの研究を実施した。ひとつは、(1)外場(光・電場)のある環境下での有機薄膜の電子構造観測のための測定システムの開発であり、もうひとつは、(2)測定手法に適した有機薄膜太陽電池作製技術の確立である。

(1)外場(光・電場)のある環境下での有機薄膜の電子構造観測のための測定システムの開発

本研究では、光電子分光法(PES)、電場変調吸収分光法(EA)を改良し、有機薄膜の電子構造に対する外場の影響の観測を試みた。PESについては、疑似太陽光照射下、およびレーザー等を用いた単色光照射下での測定システムの開発を目指した。また、EAは、既存の装置を改良し、太陽電池素子を試料として、プローブ光とは別の単色励起光を照射しながら測定できるシステムを構築することで、動作環境下での内部電場観測を試みた。

(2)測定手法に適した有機薄膜太陽電池作製技術の確立

有機薄膜太陽電池の光電変換層の厚さは

数百ナノメートル程度であるため、一般に照射された光はすべて吸収されず、一部は透過する。そこで、太陽電池を作製する際に両面に透明な電極を用いれば、有機層を透過した光を検出することが可能となる。これはEAを実施する上で非常に効果的であるため、両透明の電極構造を持つ太陽電池の作製方法の確立を試みた。また、研究期間中に、非常に高い変換効率を示す新しい有機-無機ハイブリッド太陽電池材料として鉛ハライドペロブスカイトに大きな注目が集まったため、この薄膜についても動作環境下でのPESやEAを実施することを目指し、高品質な薄膜作製方法の検討を実施した。

### 4. 研究成果

(1)外場(光・電場)のある環境下での有機薄膜の電子構造観測のための測定システムの開発

光照射下でのPESについては、学外の共同利用実験施設である放射光施設において実施した。PESは表面敏感な測定手法であるため、太陽電池素子そのものを用いて実験を行うことはできない。そこで、光電変換層である有機分子の薄膜について、光照射下および遮光下での測定を実施した。照射光としては疑似太陽光を用いた。低分子系の太陽電池材料としてフタロシアニン類およびクロロフィル誘導体、C60、高分子系太陽電池材料としてポリ3ヘキシルチオフェン(P3HT)とフラーレン誘導体(PCBM)を対象に測定を行った。各分子の単層膜、積層膜、混合膜について、太陽電池動作時と類似の環境に置いた場合の電子状態を観測したところ、単層膜および混合膜では光照射下と遮光下で光電子スペクトルに大きな違いは見られないのに対し、積層膜では光照射下ではスペクトルのシフトが観測された。これは、光照射下で生成した電子正孔対が有機分子ヘテロ接合界面で空間的に分離すること生じた起電力によるものであり、光照射下での光電子分光が遮光下とはことなる状態にある電子構造を観測することが可能であることを示している。しかし、太陽電池では開放電圧として0.5~0.7V程度の電圧が観測されるのに対し、光電子スペクトルのシフトは一桁ほど小さい値であった。この原因についてはまだはっきりとした結論が得られていない。また、混合膜でスペクトルのシフトが見られないのは、光吸収によって生成した電荷を整流するための層の重要性を示唆している。

このように一定の成果があがり、更に詳細な実験を実施していく予定であったが、一部装置の故障などにより、当初想定していた成果よりもやや不満足な結果となった。しかし、本研究により着実に、今後も引き続き本手法の確立を目指していく予定である。

EAに関しては、本研究で導入した高感度光検出器と低ノイズ高電圧装置を用いた測定システムを完成させ、白色光下での太陽電池

素子の内部電場分布が観測可能となった。しかし、通常の太陽電池では金属電極が光を反射してしまうため、ほとんど光が透過しないので、測定精度に問題が生じた。この対応策として、両面に透明電極を持った有機太陽電池を作製に取り組んだ。

## (2) 測定手法に適した有機薄膜太陽電池作製技術の確立

上記 EA において信頼性のある測定結果を得るために、半透明太陽電池を作製し、その特性を評価した。また、鉛ハライドペロブスカイト太陽電池への適用を目指して、鉛ハライドペロブスカイト薄膜の作製方法についても研究を行った。

### 半透明太陽電池の作製と評価

一般的な OPV の電極には、光を透過する透明電極としてスズ添加酸化インジウム (ITO)、その対向電極として金属電極が用いられている。金属電極も透明電極に置き換えることができれば、両面で発電可能な OPV となる。本研究では、金属電極の代わりに透明電極として、カーボンナノチューブシート (CNT-sheet) を用いた。CNT-Sheet は、多層 CNT が面状に絡み合った物質で、軽量、フレキシブル、化学的に安定、可視光領域 (波長 400 ~ 800nm) における透過率 80% 以上といった特徴を有しているが、導電性が ITO よりも低いという問題点があった。そこで、本研究では、CNT-sheet の導電性を銀ナノワイヤとの組み合わせによって改善し、エネルギー変換効率 1.5% 程度の半透明太陽電池の作製に成功した。(図 1)

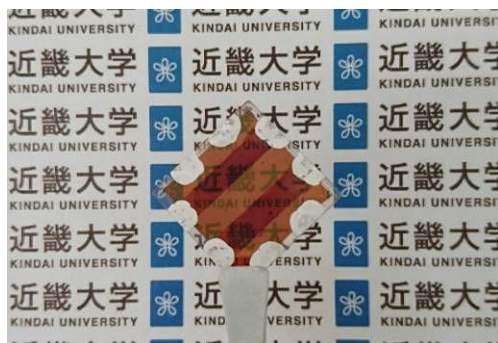


図 1 半透明有機太陽電池の写真

また、この半透明太陽電池の光電変換特性を調べたところ、光照射方向による光電変換特性が異なることを見出した。ITO 側から光照射した場合の方が CNT-sheet 側から光照射した場合よりも高いエネルギー変換効率を示すことがわかった。この光照射方向によるエネルギー変換効率の違いは主に短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) の違いによるものであった。しかし、この差は単純に ITO 電極と CNT-Sheet 電極の透過率によって生じた差ではなく、光照射によって有機層中に生成された電子および正孔の外部電極への取り出し効率の非対称性を示唆していることがわかった。さらに、

この半透明太陽電池の光電変換特性をより詳細に調べるため、各電極からの光照射に加え、両面から同時に光照射した際の光電変換特性を調べた。両方の透明電極から同時に光照射した際の  $J_{sc}$  は、片側から光照射した場合に得られる  $J_{sc}$  の和よりも大きい値を示した。(図 2)

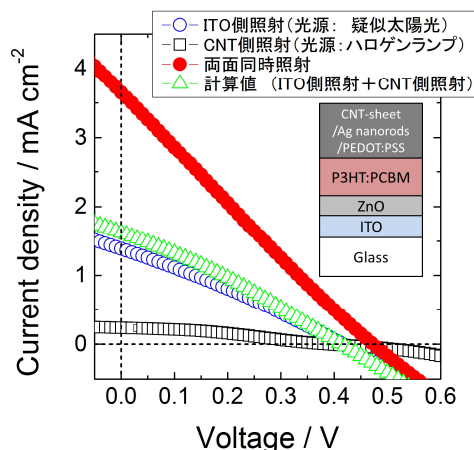


図 2 半透明有機太陽電池への片側照射時 (○: ITO 側照射、□: CNT 側照射)、両面照射時 (●) の光電流密度 - 電圧特性の一例。片側照射時の積算値 (▲) も示す。挿入図は半透明太陽電池の概略図。

同時光照射時に  $J_{sc}$  が増幅するのは、片側光照射時には、光源に近い電極近傍で生成したキャリアのうち対向電極へと向かうキャリアが移動中に失活してしまうのに対して、同時光照射時には、失活による損失が対向電極からの光照射によって補償され、実効的なキャリアの取り出し効率が向上するためであると考えられる。この興味深い現象については、今後、上記 EA などによる解析を進め、有機太陽電池の動作特性の理解を深めるとともに、半透明太陽電池の開発にも役立てていく予定である。

### 鉛ハライドペロブスカイト薄膜作製

鉛ハライドペロブスカイト薄膜の作製方法には大きく分けて溶液法と真空蒸着法の 2 種類がある。真空蒸着法では真空を用いるため製造コストが高くなるが、成膜条件の制御が容易であり、溶媒を用いないため高純度な成膜が可能かつ積層化が実現できるなどの利点がある。本研究で取り組んだ動作環境下での測定には、高品質なペロブスカイト薄膜をもつ太陽電池が必要である。このため、再現性良く高品質な薄膜を形成できる可能性のある真空蒸着法の成膜法の確立に取り組んだ。真空蒸着法で鉛ペロブスカイト薄膜を作製する方法は、主に二段階蒸着法と二元蒸着法が知られていた。しかし、これらの手法では蒸気圧の高い有機分子の蒸着速度を制御する必要があり、蒸着速度や基板温度、真空度などの条件によって鉛ペロブスカイト膜

の成膜状態が大きく影響を受けることが分かった。そこで、より簡便かつ再現性のよい蒸着方法として、単結晶を蒸着源とする手法の確立を試みた。鉛ハライドペロブスカイトの一種である  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) 単結晶作製は inverse temperature crystallization method を用いて作製した。作製した薄膜の光吸収スペクトルを測定したところ、 $\text{MAPbI}_3$  に特徴的な 750nm 付近の肩構造が観測された。(図3)

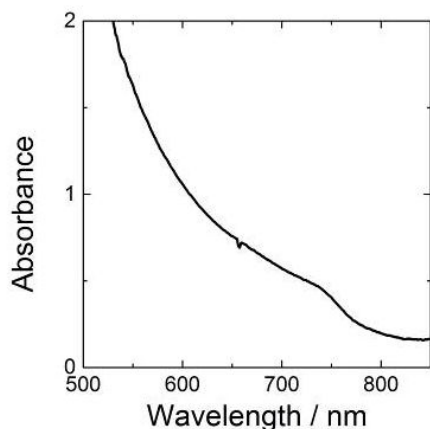


図3 単結晶蒸着法を用いて作製した  $\text{MAPbI}_3$  薄膜の光吸収スペクトル

この薄膜が  $\text{MAPbI}_3$  であることは、X線回折およびX線光電子分光法などでも確認された。現時点では、真空蒸着中に鉛ペロブスカイトの構成元素がどのような形で基板に到達し、基板上で鉛ペロブスカイトを形成するのかが不明であるが、単結晶蒸着法による薄膜作製は簡便に高品質な薄膜を再現性良く作製できる可能性が高いと考えている。今後、この手法を用いて作製した太陽電池について、動作環境下での電子構造観測を実施していく予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計0件)

[学会発表](計12件)

Senku Tanaka and Tsuyoshi Kajikawa, "Effect of Vacuum Deposition Conditions on Film Growth of Lead Halide Perovskite", 2016 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting, 2016年11月 (Boston, USA)

Senku Tanaka, "Photoelectron spectroscopy on the organic photovoltaic films under visible light irradiation", 8th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA 8), 2016年11月(分子科学研究所、愛知県)

塚昌樹、田中仙君, 「半透明有機薄膜太陽電池の上下電極への同時光照射による光電変換特性の向上」, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月(朱鷺メッセ、新潟県)

梶川剛志、松本晃尚、松岡佑樹、田中仙君, 「真空蒸着法を用いた  $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  薄膜の作製」, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月(東京工業大学、東京都)

田中仙君、他, "Carbon nanotube sheet as a transparent electrode for semi-transparent organic solar cell", 第50回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2016年2月(東京大学、東京都)

鋸本和英、甘利健太、佐賀佳央、田中仙君, 「クロロフィル誘導体を用いた三元混合有機太陽電池の作製および評価」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月(名古屋国際会議場、愛知県)

梶川 剛志、田中 仙君, 「二段階蒸着法を用いた  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_3$  薄膜の作製」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月(名古屋国際会議場、愛知県)

浦川直也、田中仙君, 「積層したカーボンナノチューブシートを電極とした有機薄膜太陽電池の作製」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月(名古屋国際会議場、愛知県)

Masaki Tsuka and Senku Tanaka, "Effect of Light Irradiation Condition on the Performance of Semi-transparent Organic Solar Cell" KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2016 (KJF-ICOMEF 2016), 2016年9月(アクロス福岡、福岡県)

Tsuyoshi Kajikawa, Senku Tanaka, "Electronic structure of organolead halide perovskite thin films fabricated by a two-step vapor deposition method", Eighth International Conference on Molecular Electronics, 2015年6月(船橋ホール、東京都)

Naoya Urakawa, Senku Tanaka, "Semitransparent organic solar cells using carbon nanotube sheet electrode fabricated under atmospheric pressure", Eighth International Conference on Molecular Electronics, 2015年6月(船橋ホール、東京都)

鋸本和英、田中仙君, 「還元剤のドーピングによる P3HT:PCBM バルクヘテロ太陽電池の長寿命化」, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014年9月(北海道大学、北海道)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者 田中 仙君 (TANAKA Senku)  
近畿大学・理工学部・講師  
研究者番号: 20397855