

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：32601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810103

研究課題名(和文)有機 無機ハイブリッド界面による高感度光センシング技術の創出と光発電素子への応用

研究課題名(英文)Development of high photosensing systems based on the organic-inorganic hybrid interface for application to photovoltaic devices

研究代表者

石井 あゆみ (Ishii, Ayumi)

青山学院大学・理工学部・助教

研究者番号：70406833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機-無機ナノ複合界面を有するハイブリッド型光電変換システムの構築により、一光子レベルで光をセンシングし電気エネルギーに変換する高感度光センシング技術の確立を目的とした。成果は大きくわけて二つである。酸化チタン多孔膜と有機色素を界面で錯形成により融合した素子において、単セルで1.2Vという世界最高レベルの高電圧出力に成功した。希土類イオンと有機分子からなる錯体を酸化チタン多孔膜の界面に導入した光電変換素子を作製し、紫外光領域の光に対し電流値を1000倍以上に増幅させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this investigation, we aim to develop high photosensing systems, which converts one photon to electricity, based on the organic-inorganic hybrid interface. We succeeded to make new hybrid device structures with a highly sensitive photoelectric conversion property: 1) A high voltage output (>1.2 V) can be induced by organic-inorganic hybrid photovoltaic cell sensitized with metal-ligand interfacial complexes. 2) A high sensitive photoelectric conversion was achieved by photomultiplication properties of the interfacial lanthanide complex on a mesoporous TiO₂ film.

研究分野：分子分光学、有機光エレクトロニクス、錯体化学

キーワード：光電変換 有機-無機ハイブリッド 錯体 高電圧出力 光電流増幅 界面

1. 研究開始当初の背景

分子レベルの光センシングは、生態系における光合成や人間の目の網膜に代表されるように、微量な光でさえも、エネルギーや信号として高効率で変換される。これらの特徴は、一分子が一光子を吸収して形成した励起子を利用し、分子やその集合体の配列や組み合わせが鍵となり、光が新たな機能やエネルギーに変換されるといった点にある。このような精巧なシステムの人工系への応用は、エレクトロニクス分野における長年の課題である。しかしながら、有機分子材料を用いたエレクトロニクスデバイス(有機EL、トランジスタ、太陽電池など)は、素子内におけるエネルギー損失が大きく、エネルギー(光、電子(電流)など)を操作するシステムとして、その機能を十分発揮できていない。有機系分子の特性と機能性を生かした上、耐久性や効率の問題を打破するような新規機能を持つ次世代型デバイスとして、材料選定とデバイス構造全体に大きなブレークスルーが必要である。そこで本研究では、新しい光エネルギー変換システムとして、無機半導体と有機半導体を分子レベルで融合することにより、分子による一光子センシング技術の創出を目指すとともに、新たなエレクトロニクス分野を開拓に焦点を当てた。

2. 研究の目的

本研究では、有機-無機ナノ複合界面を有するハイブリッド型光電変換システムの構築により、一光子レベルで光をセンシングし電気エネルギーに変換する高感度光センシング技術の確立を目的とした。既存の有機・無機半導体素子の機能を超越した新規デバイス構造の構築により、夜間や曇天時の光エネルギーを有効に利用した光電変換素子の実現を目指し研究をおこなった。

3. 研究の方法

研究項目は主に以下の三つである。

- ①分子設計と錯体による界面形成・配列制御
- ②メカニズム解明と機能制御
- ③デバイス構造の最適化

一年目は、分子設計と初期評価に重点をおき、界面における分子構造の決定と、有機分子から酸化物への電荷移動遷移を介した光発電の確認までを行なった。二年目は、一年目に得られた結果を最適化し更なる分子設計とデバイス構造へのフィードバックを行なった。最終年度は、外部量子効率の向上を目指し研究を進めた。

4. 研究成果

成果は大きくわけて二つである。

- ①1V以上の高電圧出力を示す新構造の薄膜太陽電池の開発
 - ②光電流増幅機能を有する光電変換素子の開発
- ①として、有機低分子材料と金属酸化物をハ

イブリッド化した固体素子の開発を行った。有機半導体の結晶性や配向性は、無機半導体との界面に強く依存する。無機半導体表面の化学修飾手法として、配意結合を用いると、多様な有機配位子が選択可能であることから、様々な展開が期待できる。そこで、光電極として広くに用いられているTiO₂多孔膜表面を、シクロペンタジエニル誘導体(Cp*)で化学修飾した(図1)。シクロペンタジエンは、フェロセンなどのメタロセン錯体の配位子として知られており、配位子から金属イオンへの強いLMCT(Ligand to Metal Charge Transfer)遷移に由来する強い吸収帯を可視光領域に示すことが知られている。このLMCT遷移による配位子から金属イオンへの電荷分離状態は非常に大きい。酸化物半導体(TiO₂)とシクロペンタジエンを反応させると、半導体界面にTi-シクロペンタジエニル(Cp*)錯体が形成する。このTi-Cp*錯体層上に、ホール輸送層としてPeryleneを真空蒸着法により成膜した。成膜条件を最適化した結果、Ti-Cp*錯体感光層上に、2次元πスタッキング構造を有する結晶性の高いPerylene積層膜が得られた。また、発光寿命および量子収率測定から、Ti-Cp*錯体分子層-Peryleneホール輸送層界面において非常に強い分子間相互作用が生じていることが示唆された。高効率な光吸収・電荷注入を示す界面Ti-Cp*錯体と、深いHOMOと高いキャリア輸送性を持つPerylene配向膜を接合した新規積層型有機薄膜素子の構築により、単セルで1.2Vという世界最高レベルの高電圧出力に成功した。本素子の光電気化学的特性は、Cp*との錯形成により無機半導体がπ共役面で修飾されたことにより、錯体分子/有機半導体界面の抵抗が低減した結果である。

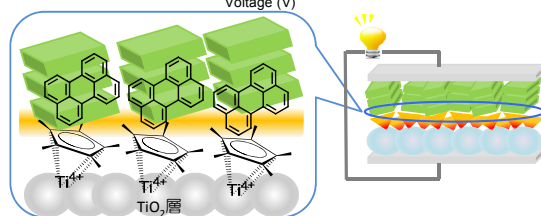
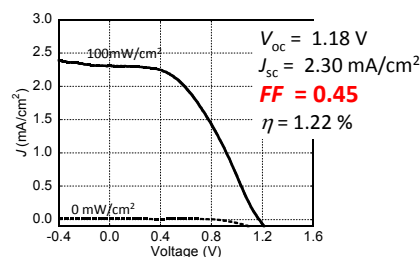


図1 Ti-Cp*錯体を感光層として用いたハイブリッド太陽電池の光電変換特性(J - V 曲線, 照射光量:100mW/cm²)

上記の結果から、有機/無機層における界面の接合状態と各半導体層の結晶性(配向性)の制御により、素子内における電荷移動エネルギーロスを最小とする指針を得ることができた。本手法に基づいて、光吸収層に有機金属錯体に替えてハロゲン化鉛系ペロブス

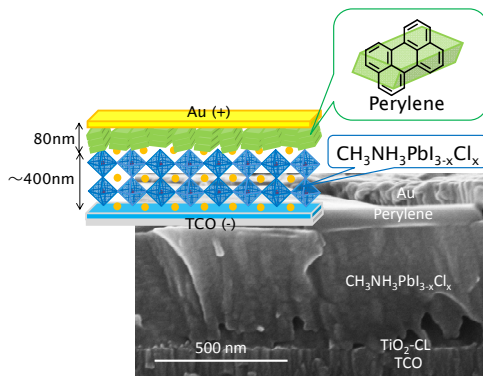


図2 ヨウ化ペロブスカイトを用いた有機-無機ハイブリッド太陽電池

キイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$) を用いた素子を作製した (図2)。ハロゲン化鉛系ペロブスカイトは電圧損失が小さいことが知られている。この特質をさらに引き出し、高電圧出力を可能とするための材料設計と構造制御を行った。本研究で着目した点は、ペロブスカイト薄膜およびホール輸送層の結晶性と配向の制御である。ペロブスカイトの格子構造中の電荷輸送層であるヨウ化鉛の(110)面を配向制御する方法として、溶液塗布で作るペロブスカイト膜を $60^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ でアニール処理することが効果をもたらすことを見出した。例えば、(110)面に帰属される反射は焼成温度を遅くすることで、積層方向に強く分布する。この方法で配向性を向上させたペロブスカイト層に対して、ホール輸送層として高結晶性有機半導体材料であるペリレンを積層した。興味深いことに、Perylene の結晶性は、ペロブスカイト層の配向状態に強く依存することが明らかとなった。XRD パターンの強度分布から

、高配向型結晶性ペロブスカイト薄膜上において、Perylene は結晶性・配向性の高い膜を形成する。すなわち配向性結晶膜間での界面における強い相互作用の存在を示唆しており、ペロブスカイト結晶膜の配向性の向上させることで、その界面を介し2次元 π スタッキング構造を有する結晶性の高い有機膜を形成させることができた。

上記の手法により高配向型ペロブスカイト膜と有機正孔輸送層の接合で作製した素子構造において、1.1V 以上の開放電圧を得ることに成功した (図3)。これはヨウ化鉛系ペロブスカイト結晶を光吸収層とする固体薄

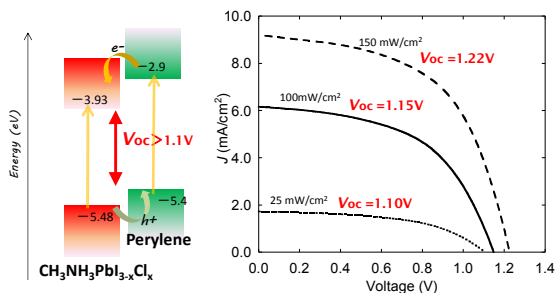


図3 ヨウ化鉛ペロブスカイト/Peryleneハイブリッド太陽電池のエネルギーダイアグラム (左図) と光電変換特性 (右図)

膜太陽電池で最高値であり、全結晶型ハイブリッド構造の構築により光発電の電圧ロスを最小化することができた。この 1.2V を超える電圧は、ペリレンとペロブスカイト、そして緻密層の TiO_2 の電子レベルの比較から、論理的に取り出せる最大電圧に近いと考えられる。すなわち、有機無機ペロブスカイトが無機半導体を用いた高効率太陽電池 (GaAs など) に並ぶ高効率発電素子としての可能性を示唆している。

②として、最終年度に、ユウロピウム (Eu) と有機分子からなる錯体を TiO_2 多孔膜の界面に導入した光電変換素子の開発を行なった (図4)。本素子では、紫外光領域の光に対し光電変換特性を示し、さらに 1000 倍以上に電流値が増幅できることが明らかとなった。さらに、太陽光の 1/1000 以下の光に対してもこの光電流増幅特性は保持される。すなわち、高感度に光をとらえ、電流に変換する素子の開発に成功した。本成果は現在論文投稿中である。

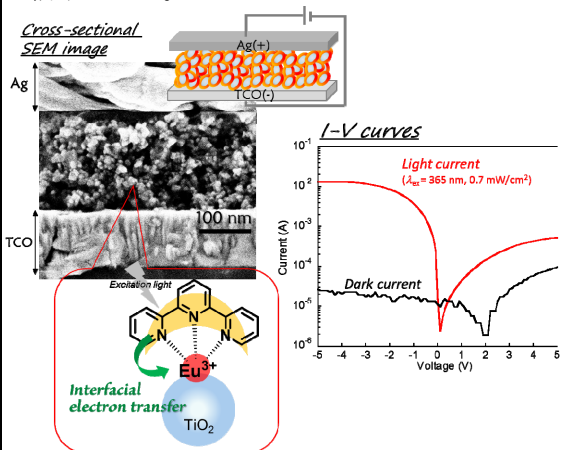


図4 TiO_2/Eu 錯体光電変換素子の断面SEM像 (左図) と光電変換特性 (右図)

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 11 件)

- [1] A. Ishii, M. Hasegawa, “Solar-Pumping Upconversion of Interfacial Coordination Nanoparticles”, Sci. Rep., 7, 41446 (2017).doi. 10.1038/srep41446
- [2] S. Ogata, A. Ishii, C. L. Lu, T. Kondo, N. Yajima, M. Hasegawa, “Polymorphism-based luminescence of lanthanide complexes with a deuterated 1,10-phenanthroline”, J. Photochem. Photobio. A, 334, 55-60 (2017). doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.031
- [3] A. Ishii, M. Hasegawa, “The Ethanol-Induced Interfacial Reduction of a Europium Complex on SiO_2 Nanoparticles”,

- Chem. Lett. 45, 1265-1267 (2016). doi.org/10.1246/cl.160698
- [4] A. Ishii, M. Hasegawa, "An Interfacial Europium Complex on SiO₂ Nanoparticles: Reduction-Induced Blue Emission System", Sci. Rep., 5, 11714 (2015). doi. 10.1038/srep11714
- [5] 石井あゆみ, 長谷川美貴「シリカナノ粒子と希土類によるインターフェイシャル錯体の低温合成と青色発光発現」, セラミックス, 50 巻, p887, 2015
- [6] 石井あゆみ, 長谷川美貴「希土類錯体の開発と光機能: 界面における錯形成を利用した発光性ナノ粒子の開発」, 化学工業, 66 巻 9 号, pp18-22, 2015
- [7] 長谷川美貴, 石井あゆみ「禁制遷移を光らせる」, 光アライアンス, 26 巻 7 号, pp17-22, 2015
- [8] S. Sato, A. Ishii, C. Yamada, J. Kim, C. H. Song, A. Fujiwara, M. Takata, M. Hasegawa, "Luminescence of fusion materials of polymeric chain-structured lanthanide complexes", Polymer Journal, 47, 195-200 (2015). doi.10.1038/pj.2014.88
- [9] 宮坂力, A. K. Jena, H.-W. Chen, K.-L. Wu, X.-F. Wang, 酒井誠弥, 古郷敦史, 實平義隆, 沼田陽平, 石井あゆみ, 池上和志「有機無機ペロブスカイト太陽電池の構造設計と高効率化」, 太陽エネルギー, 40 巻 4 号, 25-32, 2014
- [10] A. Ishii, A. K. Jena, T. Miyasaka, "Full crystalline perovskite-perylene hybrid photovoltaic cell capable of 1.2V output with a minimized voltage loss", Appl. Phys. Lett. Mater., 2, 091102 (2014). doi.org/10.1063/1.4895039
- [11] A. Ishii, T. Miyasaka, "A metallocene molecular complex as visible-light absorber for high-voltage organic-inorganic hybrid photovoltaic cells", ChemPhysChem, 15, 1028-1032 (2014). doi.10.1002/cphc.20131228
- [学会発表] (計 9 件)
- [1] A. Ishii, M. Hasegawa, 「The reduction induced emission mechanism of SiO₂ nanoparticles with an interfacial Eu complex」2016 年光化学討論会, 東京大学, 駒場キャンパス, 2016 年 9 月
- [2] 石井あゆみ, 堺達郎, 長谷川美貴「界面 Eu 錯体を導入した TiO₂ ナノ多孔膜の発光と光電変換機能」第 28 回配位化合物の光化学討論会, 京都工芸繊維大学, 松ヶ崎キャンパス, 2016 年 8 月
- [3] A. Ishii, M. Hasegawa, 「An interfacial Eu complex on a mesoporous TiO₂ nano film for photo-emission and photo-electric conversion devices」The International Conference on Rare Earths in Sapporo (Rare Earths 2016), Sapporo, Hokkaido, Japan, 2016 年 6 月
- [4] A. Ishii, M. Hasegawa, 「Reduction-Induced Blue emission system of the Interfacial Europium Complex on SiO₂ Nanoparticles」International Symposium on Lanthanide Coordination Chemistry (ISLCC2016), Aoyama Gakuin University, Sagamihara, Kanagawa, Japan, 2016 年 6 月
- [5] A. Ishii, T. Sakai, M. Hasegawa, 「Photo-emission and photo-electric conversion of an interfacial Eu complex on a mesoporous TiO₂ nano film」日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス, 2016 年 3 月
- [6] A. Ishii, M. Hasegawa, 「Interfacial europium complex on SiO₂ nanoparticles for reduction-induced blue emission system」The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 2015 年 12 月
- [7] A. Ishii, M. Hasegawa, 「Lineally polarized emission of lanthanide complexes with layer arrangement in the Langmuir-Blodgett film」The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), Honolulu, Hawaii, USA, 2015 年 12 月
- [8] 石井あゆみ, 長谷川美貴「コアシェル型 SiO₂/Eu ナノ粒子の界面錯形成による原子価制御と発光特性」第 27 回配位化合物の光化学討論会, 佐渡インフォメーションセンター (新潟), 2015 年 8 月
- [9] 石井あゆみ, 佐藤沙紀, 長谷川美貴「鎖状構造を有するランタニド錯体の多重発光制御」錯体化学会第 64 回討論会, 中央大学後楽園キャンパス, 2014 年 9 月
- [図書] (計 2 件)
- [1] 石井あゆみ, 宮坂力: ペロブスカイト薄膜太陽電池の開発と最新技術, 技術教育出版社, 第 3 編第 6 章「ペロブスカイト型太陽電池における高電圧化の要素技術」, pp185-193, 2014
- [2] 石井あゆみ: IR 分析テクニック事例集, 技術情報協会, 6 章 19 節「有機-無機ハイブリッド構造を有する薄膜太陽電池の開発—有機-無機界面における錯体分子感光層の構造解析—」, 2013
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 2 件)
- 名称: コアシェル型 Ln 錯体ナノ粒子
発明者: 二瓶あゆみ (戸籍名), 長谷川美貴
権利者: 二瓶あゆみ (戸籍名), 長谷川美貴
種類: 特許
番号: 特願 2017-65639
出願年月日: 2017/3/29
国内外の別: 国内

名称：コアシェル型 Ln 錯体ナノ粒子
発明者：宮坂力, 二瓶あゆみ (戸籍名)
権利者：学校法人桐蔭学園
種類：特許
番号：特開 2016-025170 特願 2014-147303
出願年月日：2014/7/28
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等
<http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemHP/inorg2/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井あゆみ (ISHII, Ayumi)
青山学院大学・理工学部・助教
研究者番号：70406833

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()