

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04651

研究課題名(和文) 可溶性フタロシアニンを用いた塗布型有機薄膜太陽電池の膜内結晶性制御による高効率化

研究課題名(英文) Improvement of the photoconversion efficiency of soluble-phthalocyanine-based solar cells by controlling the crystallinity of organic layer

研究代表者

広光 一郎 (Hiromitsu, Ichiro)

島根大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：40199138

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：可溶性亜鉛フタロシアニン(ZnPc-TB)をドナー材料に用いた太陽電池の作製条件の検討及び素子構造の設計指針を確立することを目的として研究を行った。ITOとZnPc-TB層の間にZnOを挿入層として挿入した逆構造型太陽電池では、従来型素子と比較してZnPc-TBの光電流生成への寄与が増加することがわかった。さらにエネルギー変換効率を向上させるためにZnPc-TB:PCBM/バルクヘテロ接合型太陽電池(ITO/ZnO/ZnPc-TB:PCBM/MoO₃/Ag)を作製した結果、 4.5×10^{-2} %まで変換効率を増大させることができた。

研究成果の概要(英文)：We aimed to design the device architectures and optimize the fabrication conditions of organic solar cells using soluble zinc phthalocyanine (ZnPc-TB). Inverted type solar cells fabricated with ZnO, which was inserted between indium-tin-oxide (ITO) and ZnPc-TB layers, resulted in an enhanced carrier generation activity of ZnPc-TB compared with the conventional type solar cells. Furthermore, an inverted type bulk heterojunction solar cell (ITO/ZnO/ZnPc-TB:PCBM/MoO₃/Ag) showed a higher power conversion efficiency (PCE) of 4.5×10^{-2} %.

研究分野：有機半導体デバイス

キーワード：有機薄膜太陽電池 塗布型デバイス 可溶性フタロシアニン

1. 研究開始当初の背景

導電性ポリマーを用いた塗布型太陽電池は、12%程度の高いエネルギー変換効率を得られているが、長い分子鎖長を持つポリマーの高配向膜を得ることは困難であることや材料費が高価であるため、安価な低分子材料で高効率な太陽電池を実現する研究が近年活発に行われている。代表的な低分子有機半導体である亜鉛フタロシアニン(ZnPc)は、吸収係数大きい、電荷生成効率が高い、熱に対しても安定であるなどの利点を有することから、有機薄膜太陽電池のドナー材料として広く用いられている。しかし、ZnPcを用いた太陽電池のほとんどは、これまで真空蒸着法により作製されてきた。一方で、フタロシアニン塗布膜を用いた太陽電池は、蒸着型に比べて結晶性が劣るため、これまであまり研究されてこなかった。低分子を用いた塗布型太陽電池のエネルギー変換効率を向上させることは、太陽電池の低コスト化に繋がる。

2. 研究の目的

本研究では、可溶性亜鉛フタロシアニン(ZnPc-TB)をドナー材料に用いた太陽電池の作製条件の検討及び素子構造の設計指針を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

以下の構造の太陽電池を作製し、光電流-電圧 (J - V)測定及び外部量子効率(EQE)スペクトル測定を行うことにより、素子構造と光電変換特性との関係を調べた。

(従来型構造)

ITO/ZnPc-TB/PTCBI/In/Al

(逆型構造)

ITO/ZnO/ZnPc-TB/CuI/Ag

ITO/ZnO/ZnPc-TB:ZnO/CuI/Ag

ITO/ZnO/ZnPc-TB:PCBM/MoO₃/Ag

4. 研究成果

(1) 従来型太陽電池の光電変換特性

ITO/ZnPc-TB/PTCBI/In/Al 素子の J - V 曲線と EQE スペクトルを図 1 に示す。照射下での J - V 曲線より、 1.0×10^{-3} % のエネルギー変換効率を得られた。素子の EQE スペクトルと ZnPc-TB 及び PTCBI の光吸収スペクトルを比較すると、EQE スペクトルは ZnPc-TB の光吸収スペクトル形状を反映していないことから、ZnPc-TB の光電流生成への寄与は小さいことがわかる。500 nm 付近の光電流応答ピークは、PTCBI 励起によるものであることから、ITO 側から照射された白色光が ZnPc-TB 層で吸収され、その透過光が PTCBI 層で吸収されることによって励起子が発生し、ドナー・アクセプター界面での電荷分離によって光電荷キャリアが生成されることで光電流が発生していると考えられる。この場合、ZnPc-TB 層は、光電荷キャリアのうち、ホ

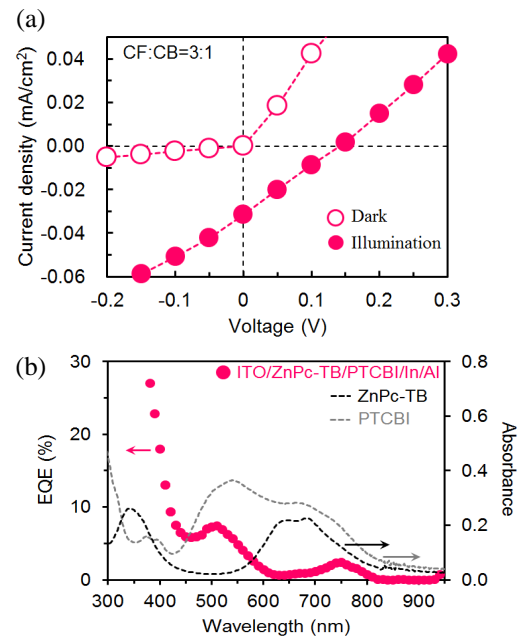


図 1. ITO/ZnPc-TB/PTCBI/In/Al 素子の J - V 曲線 (白丸は暗状態、赤丸は照射下) (a) 及びその EQE スペクトル (b). 黒色破線と灰色破線はそれぞれ、ZnPc-TB と PTCBI の光吸収スペクトルを表している。

ールを輸送する層として機能していると予想される。

(2) 逆型太陽電池の光電変換特性

(2)-1. ZnPc-TB と ZnO を用いた逆構造型太陽電池

前述した従来型素子の変換効率が非常に低い理由の一つは、ZnPc-TB と PTCBI の光吸収スペクトルの重なりが大きいことによるフィルター効果の影響が考えられる。そこで、ZnPc-TB と可視域での光吸収スペクトルの重なりを持たない ZnO をアクセプター材料として用いた素子を作製し、光起電力特性への影響を調べた。

ZnO ナノ粒子は、ゾル-ゲル法により作製した。ZnO ナノ粒子層は、成膜後に 400°C で熱処理をする必要があることから、ZnPc-TB 層の上には成膜せず、ITO 上にスピンコートをする事により、逆構造型太陽電池を作製した。図 2(a) と 2(b) はそれぞれ、ZnPc-TB と ZnO からなるヘテロ接合型及びバルクヘテロ接合型太陽電池の J - V 曲線とそれらの EQE スペクトルを示している。図 2(c) は、ZnPc-TB と ZnO の光吸収スペクトルを示している。ZnO/ZnPc-TB ヘテロ接合型素子の J - V 測定の結果、 8.4×10^{-3} % の変換効率を得られ、従来型太陽電池と比べて 8.4 倍効率が向上した。EQE スペクトル測定より、ZnPc-TB の Q 帯に相当する 550-800 nm 付近において光電流が発生し、ZnPc-TB が光電流生成に寄与していることを示す結果を得た。ZnPc-TB:ZnO バルクヘテロ接合型太陽電池においては、 1.5×10^{-2} % の変換効率を示

し, ZnPc-TB の Q 帯において約 7.8 % の EQE が得られた.

以上より, ZnPc-TB の光電流生成への寄与を増加させるためには, ITO と ZnPc-TB 層の間に挿入層を挿入し, バルクヘテロ接合構造を採用することが有効であるとわかった. ZnPc-TB と ZnO を用いた太陽電池の変換効率を更に向上させるためには, 400-550 nm 付近に吸収帯を持つアクセプター材料を組み合わせ, 集光性を向上させることが有効である. そこで次に我々は, ZnPc-TB と PCBM からな

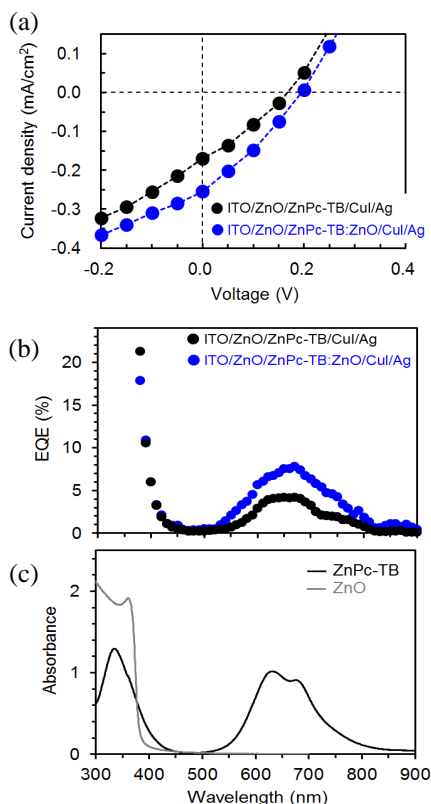


図 2. ITO/ZnO/ZnPc-TB/CuI/Ag (黒丸) 及び ITO/ZnO/ZnPc-TB:ZnO/CuI/Ag (青丸) 素子の J - V 曲線 (a) とそれらの EQE スペクトル (b). (c) ZnPc-TB (黒線) と ZnO (灰色線) の光吸収スペクトル.

るドナー・アクセプターバルクヘテロ接合型太陽電池を作製し, その機能評価を行った.

(2)-2. ZnPc-TB と PCBM を用いた逆構造型太陽電池

ZnPc-TB:PCBM を 1:1.3 のモル比で混合し, クロロホルム (CF):クロロベンゼン (CB) (3:1 の体積比) の混合溶媒に溶解させた. この混合溶液を ZnO 薄膜上にスピコートすることにより混合膜を作製した. その上に MoO_3 (10 nm) と Ag (60 nm) を真空蒸着することにより, 太陽電池を作製した.

ZnPc-TB:PCBM バルクヘテロ接合型太陽電池 (ITO/ZnO/ZnPc-TB:PCBM/ MoO_3 /Ag) の J - V 曲線, EQE スペクトルと ZnPc-TB 及び PCBM の光吸収スペクトルを図 3 に示す. J - V 測定より, 3.4×10^{-2} % が得られ, ZnPc-TB:ZnO 混合膜を用いた場合と比べ

て約 2.3 倍変換効率が向上した. EQE スペクトルを見ると, ZnPc-TB の Q 帯である 680 nm において約 9.5 % の EQE が得られ, PCBM の光吸収に伴う 400-550 nm 付近の EQE の向上により変換効率が增大したことがわかる.

また, ZnPc-TB:PCBM を溶解させる溶媒を CF, CF:CB (体積比 3:1), ジクロロメタン (DM) に変えたときの光起電力特性への影響を調べた. その結果, CF, CF:CB, DM を用いた場合での変換効率はそれぞれ, 2.3×10^{-2} %, 3.9×10^{-2} %, 4.5×10^{-2} % となり,

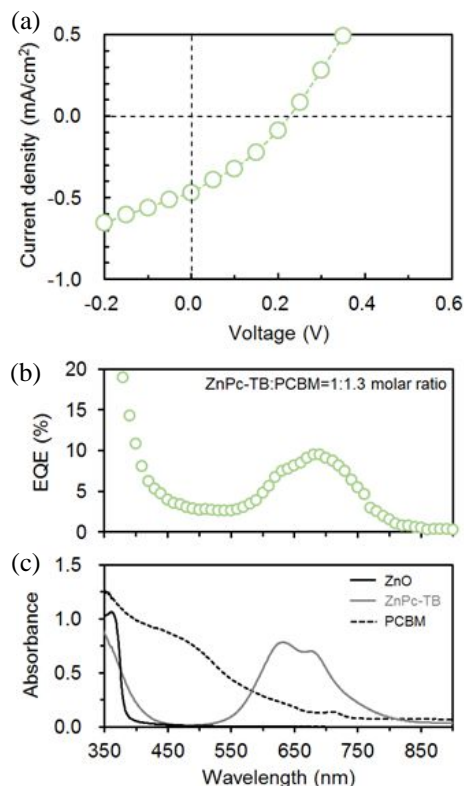


図 3. ITO/ZnO/ZnPc-TB:PCBM/ MoO_3 /Ag 素子の J - V 曲線 (a) 及び EQE スペクトル (b). (c) ZnO (黒色実線), ZnPc-TB (灰色実線), PCBM (黒色破線) の吸収スペクトル.

DM を用いて作製した素子が最も高い変換効率を与えることがわかった.

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)

H. Mizuno, K. Nagano, S. Tomita, H. Yanagi, I. Hiromitsu, "Organic photovoltaic cells with onion-like carbon thin films as hole collection layers", *Thin Solid Films*, **654**, 69-76 (2018).

H. Mizuno, S. Nasu, K. Kitamura, T. Aoki-Matsumoto, A. Fujita, Y. Fujita, I. Hiromitsu, "Enhanced photoluminescence by excitation energy transfer in thin films consisting of fluorescent conjugated polymer and porphyrin", *Thin Solid Films*, **653**,

136-142 (2018).

H. Mizuno, T. Tsutsui, K. Nagano, I. Hiromitsu, "Photoconversion Characteristics of Zinc Phthalocyanine-Based Thin Film Photovoltaics", 第14回日中国際学術セミナー論文集, 179-190 (2017).

H. Mizuno, N. Tanijiri, Y. Kawanishi, A. Ishizumi, H. Yanagi, I. Hiromitsu, "Fabrication and characterization of silver mirror planar microcavity with dye J-aggregates", Mater. Lett., **168**, 210-213 (2016).

[学会発表](計27件)

第65回応用物理学会春季学術講演会, 水野 斎, 湯浅 泰之, 富田 知志, 柳 久雄, 廣光 一郎, "オニオンライクカーボンを用いたホール収集層を用いた低分子有機薄膜太陽電池の特性評価", 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018年3月20日.

第65回応用物理学会春季学術講演会, 水野 斎, 藤村 卓也, 笹井 亮, 廣光 一郎, "無機ナノシート/色素分子複合薄膜を含有するマイクロキャピティの作製とその光学特性", 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018年3月20日.

5th NANO TODAY CONFERENCE, H. Mizuno, T. Tsutsui, I. Hiromitsu, "Photovoltaic Properties of Inverted-Type Hybrid Solar Cells Using a Soluble Zinc Phthalocyanine", Waikoloa Beach Marriott, Hawaii, USA, 8, December, 2017.

(招待講演) 18th International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2017), H. Mizuno, S. Tomita, H. Yanagi, I. Hiromitsu, "Influence of Onion-Like Carbon Layers on the Photovoltaic Properties in Zinc Phthalocyanine-Based Solar Cells", Taipei Nangang Exhibition Hall, Taipei, Taiwan, 8, November, 2017.

第4回 島根大学 - 信州大学合同セミナー, 水野 斎, 那須 俊佑, 廣光 一郎, "MEH-PPV:H₂TPP(COOH)混合膜を活性層に用いたマイクロキャピティの光学特性", 島根大学松江キャンパス, 2017年11月29日.

第4回 島根大学 - 信州大学合同セミナー, 平野那由多, Morten Madsen, 水野 斎, 廣光 一郎, "半透明逆型ポリマー太陽電池の特性評価", 島根大学松江キャンパス, 2017年11月29日.

第4回 島根大学 - 信州大学合同セミナー, 中村 昇太, 水野 斎, 廣光 一郎, "有機溶媒分散PEDOTを用いた逆型鉛ハライドペロブスカイト太陽電池", 島根大学松江キャンパス, 2017年11月29日.

第4回 島根大学 - 信州大学合同セミナー, 櫻井 彩樺, 水野 斎, 廣光 一郎, "BP2T

をドナー材料に用いた非フラーレン系太陽電池", 島根大学松江キャンパス, 2017年11月29日.

2017年度応用物理・物理系学会中国四国支部 合同学術講演会, 那須 俊佑, 水野 斎, 青木 珠緒, 廣光 一郎, "導電性高分子: ポルフィリン混合膜を活性層に用いた光共振器の光学特性", 愛媛大学城北キャンパス, 2017年7月29日.

ナノ学会第15回大会, 水野 斎, 長野 和基, 三輪 涼太, 富田 知志, 柳 久雄, 廣光 一郎, "有機薄膜太陽電池の光電変換特性に及ぼすカーボンオニオンの著しい影響", 北海道立道民活動センター かでる2・7, 2017年5月10日.

ナノ学会第15回大会, 樋口 進哉, 水野 斎, 廣光 一郎, "P3HT/PCBM ナノ粒子を用いた逆型有機薄膜太陽電池の特性評価", 北海道立道民活動センター かでる2・7, 2017年5月10日.

ナノ学会第15回大会, 中村 昇太, 水野 斎, 廣光 一郎, "有機溶媒分散PEDOTを用いた逆型ペロブスカイト太陽電池の光電変換特性", 北海道立道民活動センター かでる2・7, 2017年5月10日.

ナノ学会第15回大会, 筒井 猛壮, 水野 斎, 廣光 一郎, "可溶性亜鉛フタロシアニンを用いた逆構造型バルクヘテロ接合型太陽電池", 北海道立道民活動センター かでる2・7, 2017年5月10日.

(招待講演) Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2016), H. Mizuno, T. Tsutsui, K. Nagano, I. Hiromitsu, "Photoconversion Properties of Thin Film Photovoltaics Using a Soluble Zinc Phthalocyanine", Taipei, Taiwan, 24, December, 2016.

The 8th Asian Conference on Organic Electronics (A-COE 2016), H. Mizuno, Y. Hirota, I. Hiromitsu, "Heterojunction Photovoltaic Cells Consisting of 5,5'-Di(4-biphenyl)-2,2'-bithiophene and 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole", Kyoto University, 6, December, 2016.

日中国際学術セミナー, 水野 斎, 筒井 猛壮, 赤松 和也, 廣光 一郎, "亜鉛フタロシアニン塗布膜太陽電池の光電変換特性", 島根大学(島根県松江市), 2016年10月16日(日).

ナノ学会第14回大会, 水野 斎, 赤松 和也, 川西 有輝, 廣光 一郎, "亜鉛フタロシアニン塗布膜を用いた薄膜太陽電池の評価", 北九州国際会議場, 2016年6月14日(火).

ナノ学会第14回大会, 水野 斎, 大野 光紀, 柳 久雄, 廣光 一郎, "CH₃NH₃PbI₃太陽電池の評価", 北九州国際会議場, 2016年6月14日(火).

The 2015 International Chemical Congress of

Pacific Basin Societies (Pacifichem), H. Mizuno, N. Tanijiri, Y. Kawanishi, A. Ishizumi, H. Yanagi, I. Hiromitsu, "Fabrication and characterization of a silver mirror planar microcavity with organic dye J-aggregates", Honolulu, Hawaii, USA, 13, December, 2015.

第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015 ~ 島根大学—首都大学東京合同光機能材料セミナー~, 水野 斎, 石墨 淳, 柳久雄, 岡野 泰彬, 大森 賢治, 廣光 一郎, "色素 J 会合体金属微小共振器における共振器ポラリトン", 島根大学, 2015 年 10 月 30 日.

- ⑳ 第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015 ~ 島根大学—首都大学東京合同光機能材料セミナー~, 赤松 和也, 水野 斎, 廣光 一郎, "可溶性亜鉛フタロシアニン塗布膜の評価", 島根大学, 2015 年 10 月 30 日.
- ㉑ 第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015 ~ 島根大学—首都大学東京合同光機能材料セミナー~, 大野 光紀, 水野 斎, 廣光 一郎, "鉛ハライドペロブスカイト膜の評価", 島根大学, 2015 年 10 月 30 日.
- ㉒ 第 2 回 Ryo's Laboratory Open Seminar 2015 ~ 島根大学—首都大学東京合同光機能材料セミナー~, 那須 俊佑, 水野 斎, 北村 幸一郎, 東影 勇介, 廣光 一郎, "導電性高分子—ポルフィリン積層膜における励起エネルギー移動", 島根大学, 2015 年 10 月 30 日.
- ㉓ (依頼講演) Green Photonics Workshop on Exciton-Polariton and Their Laer Applications, H. Mizuno, A. Ishizumi, H. Yanagi, Y. Okano, K. Ohmori, I. Hiromitsu, "Optical properties of J-aggregate microcavity polaritons", Nara Institute of Science and Technology, 21, October, 2015.
- ㉔ 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 水野 斎, 那須 俊佑, 北村 幸一郎, 東影 勇介, 廣光 一郎, "導電性高分子—ポルフィリン積層膜における励起エネルギー移動", 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 14 日.
- ㉕ 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 水野 斎, 長尾 建輔, 谷尻 尚之, 石墨 淳, 柳久雄, 廣光 一郎, "有機色素 J 会合体を含有する金属微小共振器の光学特性", 名古屋国際会議場, 2015 年 9 月 13 日.
- ㉖ (基調講演) 2015 International Symposium for Advanced Materials Research (ISAMR 2015), H. Mizuno, A. Ishizumi, H. Yanagi, Y. Okano, K. Ohmori, I. Hiromitsu, "Fabrication and Optical Properties of Metallic Microcavities Containing Dye J-aggregates", Sun Moon Lake, Taiwan, 20, August, 2015.

〔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

廣光 一郎 (HIROMITSU, ICHIRO)

島根大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：40199138

(2) 研究分担者

半田 真 (HANDA, MAKOTO)

島根大学・総合理工学研究科・教授

研究者番号：70208700

池上 崇久 (IKEUE, TAKAHISA)

島根大学・総合理工学研究科・准教授

研究者番号：00379033