

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：63903

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22175

研究課題名（和文）ドーピング有機単結晶ウェハーを用いた新原理太陽電池

研究課題名（英文）New type solar cells using doped organic single crystal wafers

研究代表者

平本 昌宏（Hiramoto, Masahiro）

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・教授

研究者番号：20208854

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：ドーピングルブレン単結晶ウェハー基板を用いた新原理有機太陽電池の動作に成功した。ルブレン単結晶基板の長距離励起子拡散距離（2.7ミクロン）を利用して、励起子収集効率47%を達成できた。また、キャリアを水平方向に取り出す「水平接合」という新しいコンセプトを提案し、水平接合長さ依存性を評価し、1.8 cm というマクロな距離での動作に成功した。

これらのセル構造によって、バルクヘテロ接合が不必要にでき、有機太陽電池の新原理を提案できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機太陽電池は、ドナー性とアクセプター性の有機半導体を混合するバルクヘテロ接合が主流となっているが、正負キャリアを電極に取り出すナノ構造制御の方法が未だ確立されていない。本研究の成果は、以上の問題を持つバルクヘテロ接合を不要にし、将来の有機太陽電池の新しい発展の道筋を提案するもので、学問的に非常に意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：New-type of organic solar cells using p-doped rubrene single crystal wafers were successfully operated. Exciton collection efficiency reached 47% by utilizing very long exciton diffusion length of 2.7 micrometer in rubrene single crystals. On the other hand, new concept of “lateral junction”, in which the photogenerated carriers are extracted laterally to the substrate, the photovoltaic cell having the lateral junction of macroscopic length of 1.8 cm was successfully operated. Thus, we proposed the new architecture of organic solar cells free from “bulkheterojunction”.

研究分野：有機半導体の光電物性と有機太陽電池応用

キーワード：有機太陽電池 ドーピング有機単結晶 長距離励起子拡散距離 ルブレン単結晶 バルクヘテロ接合  
ドナー/アクセプター接合 水平接合 無輻射再結合

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

バルクヘテロ接合は、ドナー性 (D)とアクセプター性(A)の有機半導体分子をブレンドした接合で、D/A 界面で光生成した励起子を解離する機能を持つため、有機太陽電池に不可欠である。バルクヘテロ接合が必要となる本質は、(1) 励起子解離にドナー/アクセプター分子接触が必要、(2) 10 nm 以下の非常に短い励起子拡散距離、の2点にある。その代償が、キャリア取り出しのためのナノメートルオーダーのルート形成という問題である。本質から考えると、十分に長い励起子拡散長により、また、設計可能な水平接合によって、バルクヘテロ接合が不要になり、ルート形成問題から解放される。

### 2. 研究の目的

バルクヘテロ接合は、D/A 界面で光生成した励起子を解離する機能を持つため、有機太陽電池に不可欠である。一方、有機単結晶は、これまでの常識を破るマイクロメートルに及ぶ長い励起子拡散距離が観測された。さらに我々は、不純物ドーピングによって、単独の有機単結晶の抵抗を本質的に低くする方法を見出した。これらを組み合わせることで、バルクヘテロ接合が不必要な新原理有機太陽電池が実現できる。なお、蒸着膜厚制御によってナノメートル制度の設計が可能な、水平交互接合によっても、バルクヘテロ接合を不要にできる (図6)。

本研究では、ドーピング有機単結晶ウェハーを用いた新原理太陽電池(図1)と水平接合セル(図6)を作製し、バルクヘテロ接合がなくても実用的な効率を得られることを実証する。

### 3. 研究の方法

新原理太陽電池(図1)の動作のためには、(1) 励起子収集：光生成励起子を有機単結晶バルク(下オレンジ枠)で拡散させてpnホモ接合(上赤枠)に収集、(2) キャリア収集：有機単結晶バルク(下青枠)でキャリア収集、の2つの機能を開拓する必要がある。また、水平交互接合によっても、バルクヘテロ接合を不要にできる(図6)。

#### 新原理(1):長い励起子拡散距離

有機単結晶が長い励起子拡散長を示すことを実証し、100%に迫る励起子収集効率を得る。拡散距離が長いので平面接合に励起子が到達でき、バルクヘテロ接合が不要になる。

#### 新原理(2):ドーピング有機単結晶ウェハーによるキャリア収集

有機単結晶バルクにはキャリアが不在であるが、シリコンウェハー類似の、低抵抗のドーピング有機単結晶ウェハーを作製し、キャリア収集効率100%を得る。 - スタッキングによって高移動度を示す表面に平行な方向にキャリア収集する。

#### 新原理(3):水平交互接合によるキャリア収集

電子とホールを基板に対して水平方向に取り出す「水平接合」においては、蒸着膜厚制御によって、励起子拡散距離10 nmの設計を正確に行えるので、バルクヘテロ接合が不要になる。

### 4. 研究成果

#### 4.(1). ルブレン単結晶の長距離励起子拡散を利用した光起電力セル

励起子を長距離拡散できるルブレン単結晶を基板として用いた光起電力セルの試作を行い、バルクヘテロ接合が不要になる可能性を示した[1]。

セル構造を図1に示す。ルブレン単結晶上にルブレンを低速レートで蒸着することでホモエピ膜を作製し、そこに、アクセプター( $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ )、ドナー( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )を共蒸着することでp型およびn型化した[2]。光照射によって生成した励起子は単結晶中を拡散し、pn接合界面(図1、赤枠)で解離し、電子は縦方向へ、正孔は $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ -100 ppm ドープ層(図1、青枠)を横方向に移動し、それぞれ電極に到達する。

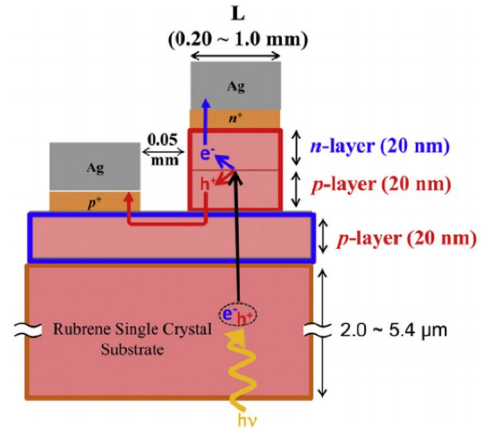


図1 ルブレン単結晶基板を用いた光起電力セルの構造。

図2に、電流-電圧特性を示す。単結晶膜中にpn接合を作製することで開放端電圧が発生し、明瞭な光起電力特性を示した。短絡光電流は、pn接合層の幅(L)に対して、0.2から1.0 mmの間で比例関係を示した(図3)。これは、1 mmというマクロな大きさのpn接合全面積からホールが収集できること、すなわち、p型ホモエピ層(青枠)が、ホール収集電極として動作していることを意味している。

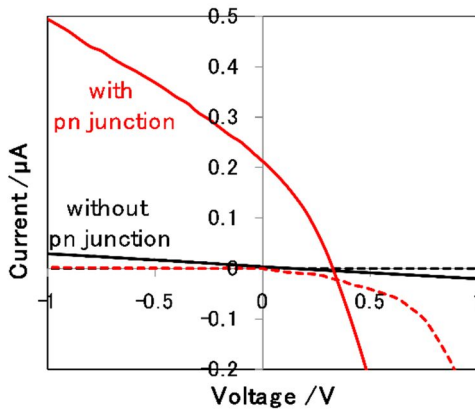


図2 電流 電圧特性。

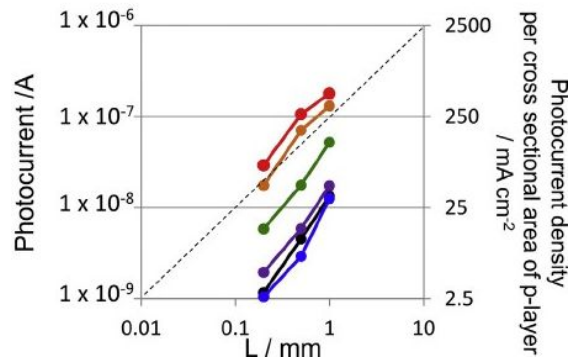


図3 短絡光電流のpn接合層幅(L)依存性。

図4に、単結晶基板側(赤線)、または電極側(青線)から光照射した場合の内部量子収率(IQE)スペクトルを示す。厚さ2 μmの単結晶基板側から照射した場合においても光電流が生成しているのは、単結晶基板内で生成した励起子がpn接合界面まで拡散していることを示している。光照射方向によるIQEの差をpn接合界面での励起子収集量の差と考え、励起子拡散長を求めた。ルブレン単結晶基板の励起子拡散距離は、2.7 μmに達し(図5)、励起子収集効率は47%(Ag側照射)が得られた。この結果は、ルブレン単結晶は、励起子の相当部分をpn接合に収集でき、バルクヘテロ接合が不必要になることを証明している。

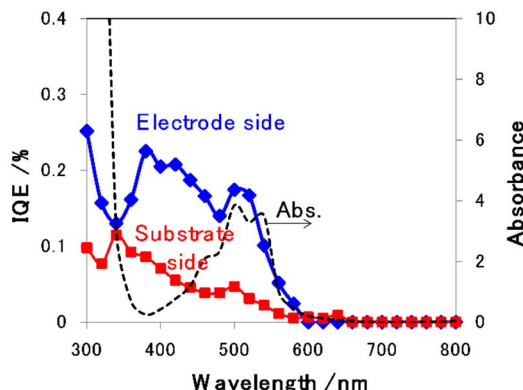


図4 内部量子収率(IQE)の作用スペクトル。

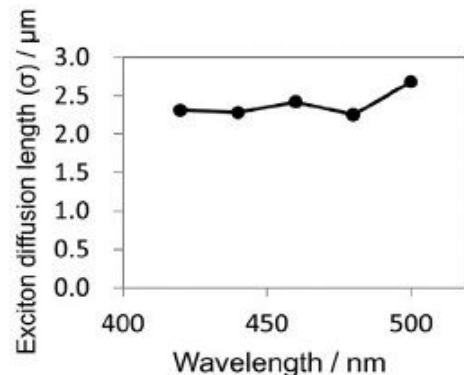


図5 励起子拡散距離の波長依存性。

#### 4.(2). センチメートル長さの水平接合を持つ有機太陽電池

電子とホールを基板に対して水平方向に取り出す「水平交互接合」という新しいコンセプトを提案し [3]、水平接合長さ依存性を評価した結果、1.8 cm というマクロな距離で太陽電池動作を観測できた[4]。

高速ホール移動度を示す C8-BTBT ( $\mu_h = 43 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (50 nm) と高速電子移動度を示す PTCDI-C8 ( $\mu_e = 1.7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) (50 nm) を蒸着によって積層した 2 層セルを作製した(図 6)。ホールと電子の取り出しは、膜の両端に  $\text{MoO}_3/\text{Ag}$  と  $\text{BCP}/\text{Ag}$  電極を設けることで選択した。水平接合長さ(L)を

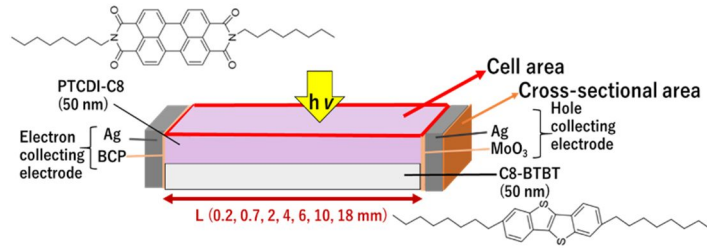


図 6 (a) 水平接合セルの構造。(b) 水平セルの写真(L = 18mm)。

0.2 から 18 mm まで変え、光起電力特性を測定した。

水平接合長さ(L)が、0.2, 0.7, 2, 18 mm の場合の J-V 特性を図 7 に示す。水平接合を長くすると、 $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  は減少するが、驚くべきことに、 $L = 18 \text{ mm}$  においても明瞭な光起電力特性が観測できた。 $J_{sc}$  の光強度依存性(0.1 - 10 sun)の傾きは、 $L = 18 \text{ mm}$  でも 0.9 程度であった(図 8)。これは、2 分子再結合がほとんど起こっていないことを示している。

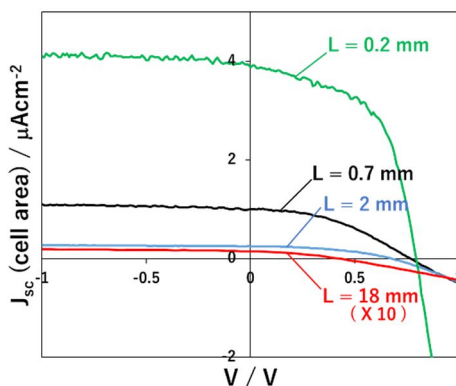


図 7 光電流 電圧特性。L = 0.2 (緑), 0.7 (黒), 2 (青), 18 mm (赤)。擬似太陽光源(100  $\text{mWcm}^{-2}$ )照射。

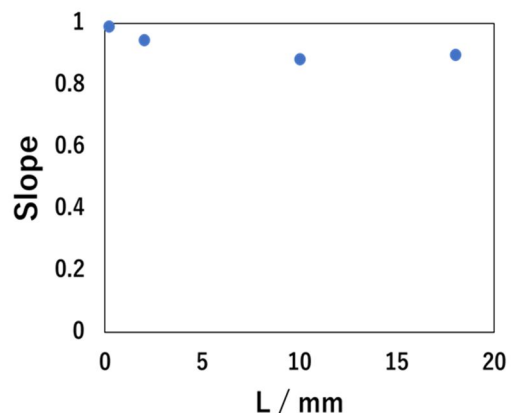


図 8 短絡光電流( $J_{sc}$ )の光強度依存性の傾き(n)とLとの関係。

本セルの動作機構を解明するため、ホール収集電極側(図 9、青色)または、電子収集電極側(図 9、赤色)から、可動マスクを用いて、距離を変えながらセルへの光照射をさえぎり、ホール拡散距離( $L_h$ )と電子拡散距離( $L_e$ )を決定した。 $L = 4, 6, 18 \text{ mm}$  のセルにおいてほぼ同じ値が得られ、平均することで、電子とホールの拡散距離を、それぞれ

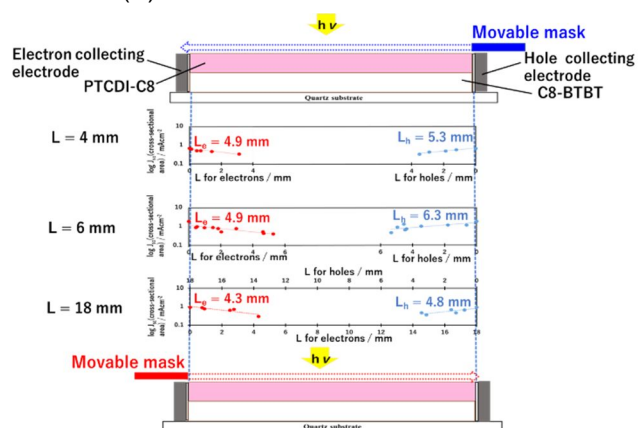


図 9 ホール(上)と電子(下)に対する可動マスク実験の概念図。マスクで光を遮った距離と  $J_{sc}$  の関係を中央に示してある。赤が電子、青がホールに対する実験。同じ実験を  $L = 4, 6, \text{ and } 18 \text{ mm}$  の 3 つのセルに対して行っている。

4.67 と 4.63 mm と決定できた。

ホールが光生成する場所が、ホール収集電極から遠くなるほど、ホールがトラップに捕獲されるため、ホール収集電極に到達するホールの数が減少する(図 10 (a))。これがホール拡散距離( $L_n$ )を決める。電子についても同様である。水平セルにおいて、光電流が流れるためには、光によって生成したホールと電子の両方がそれぞれの電極まで到達する必要がある(図 10 (b)、緑色部分)。図 10 (c)に、このモデルに基づいて計算した  $J_{sc}$  の  $L$  依存性を青線で示す。計算による減少(青線)は、トラップされたキャリアを介したトラップ誘起再結合(図 10 (d) (e))による光電流の減少に起因している。一方、観測値(赤線)は、計算値よりも急激に減少しているが、この差が2分子再結合(図 10 (f))による光電流の減少と考えている。 $L = 18$  mm のセルにおいては、トラップ誘起再結合が 94%でほとんどを占め、2分子再結合は6%に過ぎない。トラップとして働く分子欠陥を除去することで、水平接合セルの性能をさらに向上できる可能性がある。水平接合セルはバルクヘテロ接合を不要にできる有力な候補である。

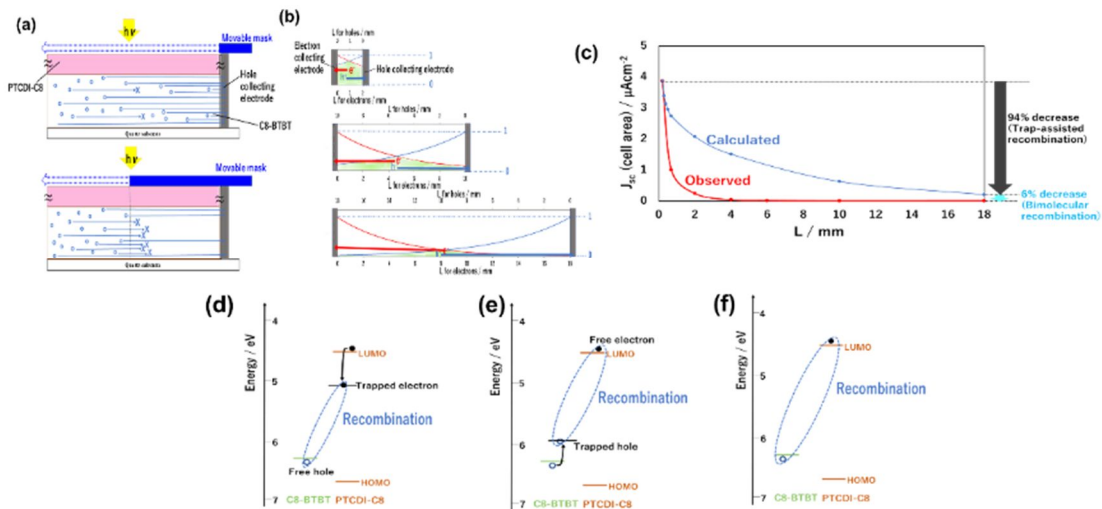


図 10 (a) マスクで光を遮った時と、マスクのない時のホールの動きの模式図。(b) 電子(赤線)とホール(青線)がそれぞれの電極に収集される割合のプロファイル。緑色の部分のみが光電流として現れる。(c)  $J_{sc}$  の  $L$  依存性。計算値(青線)と実測値(赤線)が示してある。(d) トラップされた電子と自由なホールとのトラップ誘起再結合。(e) トラップされたホールと自由なホールとのトラップ誘起再結合。(f) 2分子再結合。

## 参考文献

- [1] M. Kikuchi, S. Makmuang, S. Izawa, K. Wongravee, M. Hiramoto, *Org. Electron.*, **64**, 92 (2019).
- [2] C. Ohashi, S. Izawa, Y. Shinmura, M. Kikuchi, S. Watase, M. Izaki, H. Naito, M. Hiramoto, *Adv. Mater.*, **29**, 1605619 (2017).
- [3] M. Kikuchi, M. Hirota, T. Kunawong, Y. Shinmura, M. Abe, Y. Sadamitsu, A. M. Moh, S. Izawa, M. Izaki, H. Naito, M. Hiramoto, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 2087 (2019).
- [4] J. P. Ithikkal, A. Girault, M. Kikuchi, Y. Yabara, S. Izawa, M. Hiramoto, APEX, (2021), submitted.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mitsuru Kikuchi, Sureerat Makmuang, Seiichiro Izawa, Kanet Wongravee, Masahiro Hiramoto	4. 巻 64
2. 論文標題 Doped Organic Single Crystal Photovoltaic Cell	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 92-96
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.orgel.2018.10.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Seiichiro Izawa, Armand Perrot, Jihyun Lee, Masahiro Hiramoto	4. 巻 71
2. 論文標題 Organic pn Homojunction Solar cell	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Organic Electronics	6. 最初と最後の頁 45-49
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.orgel.2019.04.039	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Yusuke Yabara, Seiichiro Izawa, Masahiro Hiramoto	4. 巻 13
2. 論文標題 Donor/Acceptor Photovoltaic Cells Fabricated on p-Doped Organic Single-Crystal Substrates	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2068-2076
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma13092068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Ji-Hyun Lee, Armand Perrot, Masahiro Hiramoto, Seiichiro Izawa	4. 巻 13
2. 論文標題 Photoconversion Mechanism at pn-Homojunction Interface in Single Organic Semiconductor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1727-1735
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma13071727	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 JiHyun Lee、伊澤誠一郎、平本昌宏
2. 発表標題 pnホモ接合有機太陽電池の光電変換メカニズムの解明
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 谷原祐輔、菊地 満、Sureerat Makmuang、伊澤誠一郎、平本昌宏
2. 発表標題 ルブレ単結晶の長距離励起子拡散を利用した光起電力セル
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jaseela Palasheriihikkal, A. Girault, Yusuke Yabara, Seiichiro Izawa, Masahiro Hiramoto
2. 発表標題 Lateral Junctions Reaching 1.8 cm for Organic Solar Cells
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 谷原 祐輔、菊地 満、伊澤 誠一郎、平本 昌宏
2. 発表標題 pドーブルブレ単結晶基板を用いた D/A光起電力セル
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平本 昌宏、P.I. Jaseela、A. Girault、谷原 佑輔、伊澤 誠一郎
2. 発表標題 センチメートル長さの水平接合を持つ有機太陽電池
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平本 昌宏
2. 発表標題 高移動度有機半導体を用いた有機太陽電池
3. 学会等名 第69回高分子討論会、 S12. 有機・ハイブリッドエレクトロニクス材料の研究（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masahiro Hiramoto
2. 発表標題 Lateral Alternating Multilayered Junction for Organic Solar Cells
3. 学会等名 2020 Virtual MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

平本グループホームページ <a href="https://groups.ims.ac.jp/organization/hiramoto_g/">https://groups.ims.ac.jp/organization/hiramoto_g/</a>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	伊澤 誠一郎  (Izawa Seiichiro)  (60779809)	分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教    (63903)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関