

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 9 日現在

 機関番号： 24201
 研究種目： 基盤研究(C)
 研究期間： 2010～2012
 課題番号： 22560704

 研究課題名（和文） 高効率バルクヘテロ接合自己組織コアシェル量子ドット太陽電池の開発
 と光伝導機構解明

 研究課題名（英文） Development and carrier transport mechanism of self-organized
 core-shell quantum dot bulk heterojunction solar cells

研究代表者

 奥 健夫 (Takeo Oku)
 滋賀県立大学・工学部・教授
 研究者番号：30221849

研究成果の概要（和文）：

本研究では、従来のシリコン系太陽電池に代わる、安価で環境にも配慮した、バンドギャップデザイン可能な有機・無機系バルクヘテロ接合自己組織量子ドット太陽電池の研究開発を行なった。光電変換効率向上及び原子配列・光起電力機構を明らかにし、今後の材料設計原理確立のための指針を得た。今後さらなる原子配列制御及びバンド設計により、高効率化への道が期待される。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of the present work is to develop and clarify carrier transport mechanism of self-organized core-shell quantum dot bulk heterojunction solar cells. Bulk heterojunction is an efficient method to generate free charge carriers, and the charge transfer is possible at the semiconductor interface. In the present work, fullerenes were used for n-type semiconductors, and metal copper oxides, CuInS₂, metal phthalocyanine derivative, porphyrin and poly-vinylcarbazole were used for p-type semiconductors. Exciton diffusion blocking layers were also introduced and evaluated. In addition, nanodiamond and germanium based molecules were added into the active layers of the solar cells. The novel aspect of the research is to investigate the relation between properties and microstructures of the solar cells using transmission electron microscopy, X-ray diffraction and electronic structure calculation. The impact of the research concerns the study of the solar cells by means of microstructural analysis, property measurements and theoretical calculations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学 構造・機能材料

 キーワード： 太陽電池、ナノ構造、バルクヘテロ接合、量子ドット、自己組織、フラーレン、
 フタロシアニン、ポリシラン

1. 研究開始当初の背景

有機系太陽電池は、プラスチック型で非常に簡易に作成でき、軽量でフレキシブルという特徴をもつ。2004年に報告されてから研究開発が活発になり、単層型では4%、タンデム型で6%を超える最高効率のものが、Scienceに報告されている。一方、量子ドット型太陽電池は、理論的に予言されている構造で、Si量子ドットを用いて60%を超える最高効率が計算されている。しかしSi量子ドット制御技術が確立していないために、いまだに発電効率をきちんと評価した論文はでていない状況であり、原子配列制御・高効率化・材料設計原理の構築が必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来のシリコン系太陽電池に代わる、安価で環境にも配慮した、バンドギャップ（禁制帯）を自由にデザイン可能な有機・無機系超高効率バルクヘテロ接合自己組織量子ドット太陽電池の研究開発を行なうことである。高効率発電を目指すとともに、その原子配列や光起電力機構を量子物理学的手法を用いて解明する。

3. 研究の方法

① 物質デザイン・研究詳細指針設定

全体の研究詳細指針を取りまとめ、C-Si-Geをベースとした高効率太陽電池のバンドデザインを行なった。

② 太陽電池デバイス形成

光吸収波長やキャリア移動度が変化するC-Si-Ge系有機半導体導入を検討し、バルクヘテロジャンクション型太陽電池を形成した。光吸収は光電変換効率にも大きな影響を与えるので、デバイス設計時に適切な物質を選択した。

③ 光電変換効率測定・物性評価

作製した太陽電池デバイスにおいて、ソーラーシミュレーター照射下にて、電流密度-電圧(J-V)特性を測定し発電効率を評価した。また得られた薄膜を、光吸収測定、薄膜X線回折、透過型電子顕微鏡(TEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、ホール効果測定などで、原子構造、電子状態、バンドギャップ、キャリア移動度を調べた。

④ 量子物理的電子構造評価・セル高効率化

全電子第一原理計算により、原子配列・電子構造を評価した。計算結果と実験結果を統合して、量子ドット太陽電池の再設計を行ない、有機化学修飾によるコアシェル型構造の分子設計や、光収集構造形成による電荷分離の高効率化、薄膜配向制御、電子・ホール移動度の向上のための指針をとりまとめた。

4. 研究成果

本研究では、以下新規太陽電池を開発し、その原子レベルのナノ構造・電子状態・光起電力特性に関する知見を得ることができた。

- ① Ge量子ドット導入Cuフタロシアニン/C₆₀系太陽電池
- ② ホール輸送層へのAuナノ粒子導入型太陽電池
- ③ ナノダイヤモンドクラスター導入C₆₀系太陽電池
- ④ ポルフィリン・TTF/ナノ粒子/C₆₀系太陽電池
- ⑤ PVK/C₆₀/電子輸送層系バルクヘテロ接合太陽電池
- ⑥ フタロシアニン二量体-C₆₀系逆型有機薄膜太陽電池
- ⑦ ポリシラン(Si)-C₆₀系薄膜太陽電池
- ⑧ 銅酸化物/C₆₀系有機無機ハイブリッド太陽電池
- ⑨ ZnO/Cu₂O系ヘテロ接合太陽電池
- ⑩ CuInS₂/C₆₀系バルクヘテロ接合太陽電池

CuPc:C₆₀層有機半導体層中に、Ge系有機溶液をベースにしたナノ粒子を導入することでエネルギーレベルを制御し光吸収率を増加させ、光電変換効率を向上させることができた。図1に示すように電子顕微鏡像によりGeドットが分散している様子が観察された。バルクヘテロ接合(BHJ)及び量子ドット界面にて電荷分離が生じ、PEDOT-PSS、ITOにホールが移動し、生成した電子はC₆₀、Al電極に移動し、光起電力を発生する。有機系Ge材料を量子ドットとして機能させ、光吸収率が増加し短絡電流密度・光電変換効率増加という結果を得ることができた。

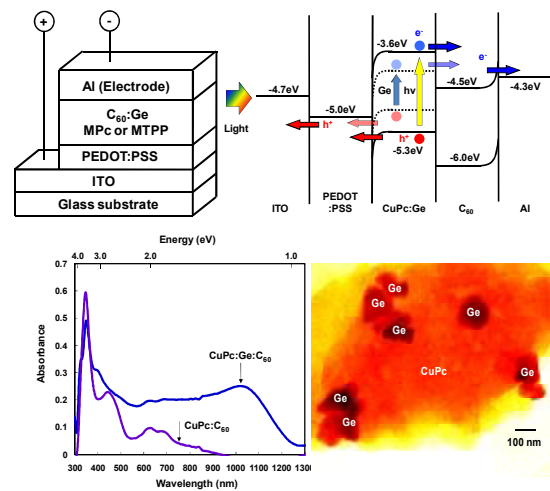


図1 Ge ドット分散 BHJ 太陽電池

アモルファスシリコンを形成する材料としてポリシランを使用し、ホウ素やリンを含む混合溶液をスピコート法を用いて成膜・熱処理を行なうことにより pn 接合を形成し、光起電力を得ることができた。また熱処理温度の違いにより変換効率を向上させることができ、これはポリシランが熱分解しアモルファスを形成し、電荷移動がスムーズに行われ短絡電流密度が上昇したためと考えられる。

p 型半導体として、 C_{60} と混晶構造をとることが報告されている ZnTPP、TTF 及び $CuInS_2$ (CIS)、n 型半導体として高いキャリア移動度をもつ C_{60} を用いた有機薄膜太陽電池を作製し、バルクヘテロ混晶構造の形成を試みた。 $ZnTPP:C_{60}$ の X 線回折及び電子回折パターンから ZnTPP と C_{60} の混晶を示すと思われるピークが観測された。ZnTPP、 C_{60} の電子状態計算結果から、ZnTPP: C_{60} 太陽電池のエネルギーレベル図として、ZnTPP で光吸収による励起子が発生し、ZnTPP/ C_{60} の界面においてホールと電子に電荷分離し、発生した電子が C_{60} から Al 電極へと移動し、ホールは PEDOT:PSS を通り ITO 電極へと移動するモデルを提案した。今回作製した太陽電池は、自己組織型バルクヘテロ C_{60} 系混晶型構造形成により太陽電池機能させることができた。

以上、本研究では、従来のシリコン系太陽電池に代わる、安価で環境にも配慮した、バンドギャップデザイン可能な有機・無機系バルクヘテロ接合自己組織量子ドット太陽電池の研究開発を行なった。効率向上及び原子配列や光起電力機構を明らかにした。今後さらなる原子配列制御及びバンド設計により、高効率化への道が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者及び連携研究者に下線)

[雑誌論文] (計 16 件) 全て査読有り

1. T. Oku, A. Takeda, A. Nagata, T. Noma, A. Suzuki and K. Kikuchi
Fabrication and characterization of fullerene-based bulk heterojunction solar cells with porphyrin, $CuInS_2$, diamond and exciton-diffusion blocking layer
Energies 3 (2010) 671-685.
doi:10.3390/en3040671
2. A. Suzuki, K. Inoue, K. Yano, T. Oku and K. Kikuchi
Fabrication and characterization of C_{60} /tetrathiafulvalene solar cells
Journal of Physics and Chemistry of Solids 71 (2010) 1587-1591.
doi:10.1016/j.jpcs.2010.08.007
3. A. Nagata, T. Oku, A. Suzuki, K. Kikuchi, S. Kikuchi
Fabrication and photovoltaic property of diamond:fullerene nanocomposite thin films
Journal of the Ceramic Society of Japan 118 (2010) 1006-1008.
Doi:10.2109/jcersj2.118.1006
4. R. Motoyoshi, T. Oku, H. Kidowaki, A. Suzuki, K. Kikuchi, S. Kikuchi, B. Jeyadevan Structure and photovoltaic activity of cupric oxide-based thin film solar cells
Journal of the Ceramic Society of Japan 118 (2010) 1021-1023.
doi: 10.2109/jcersj2.118.1021
5. A. Nagata, T. Oku, K. Kikuchi, A. Suzuki, Y. Yamasaki, E. Ōsawa
Fabrication, nanostructures and electronic properties of nanodiamond-based solar cells
Progress in Natural Science 20 (2010) 38-43.
doi:10.1016/S1002-0071(12)60004-5
6. A. Takeda, A. Minowa, T. Oku, A. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Yamasaki
Formation and characterization of phthalocyanine dimer/ C_{60} solar cells
Progress in Natural Science 21 (2011) 27-30.
doi:10.1016/S1002-0071(12)60020-3
7. A. Takeda, T. Oku, A. Suzuki, Y. Yamasaki
Theoretical study of gallium phthalocyanine dimer-fullerene complex for photovoltaic device
Journal of Modern Physics 2 (2011) 966-969.
doi:10.4236/jmp.2011.29116
8. T. Oku, R. Motoyoshi, K. Fujimoto, T. Akiyama, B. Jeyadevan, J. Cuya

- Structures and photovoltaic properties of copper oxides / fullerene solar cells
Journal of Physics and Chemistry of Solids 72 (2011) 1206-1211.
doi: 10.1016/j.jpcs.2011.06.014
9. A. Nagata, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki, Y. Yamasaki, T. Mori
Effects of Au nanoparticle addition to hole transfer layer in organic photovoltaic cells based on phthalocyanines and fullerene
Journal of Nanotechnology 2011 (2011) 869596-1-6.
doi:10.1155/2011/869596
 10. T. Oku, K. Nomura, A. Suzuki, K. Kikuchi
Effect of perylenetetracarboxylic dianhydride layer as a hole blocking layer on photovoltaic performance of poly-vinylcarbazole:C₆₀ bulk heterojunction thin films
Thin Solid Films 520 (2012) 2545-2548.
doi:10.1016/j.tsf.2011.10.163
 11. T. Oku, K. Kumada, A. Suzuki, K. Kikuchi
Effects of germanium addition to copper phthalocyanine/fullerene-based solar cells
Central European Journal of Engineering 2 (2012) 248-252.
doi:10.2478/s13531-011-0069-7
 12. M. Iwase, T. Oku, A. Suzuki, T. Akiyama, K. Tokumitsu, M. Yamada and M. Nakamura
Fabrication and characterization of poly[decaphenylcyclopentasilane]-based solar cells
Advances in Materials Physics and Chemistry 2 (2012) 121-125.
doi:10.4236/ampc.2012.23020
 13. A. Kawashima, T. Oku, A. Suzuki, K. Kikuchi, S. Kikuchi
Microstructures and photovoltaic properties of polysilane/C₆₀-based solar cells
Materials Sciences and Applications 3 (2012) 557-561.
- doi:10.4236/msa.2012.38079
14. K. Yoshida, T. Oku, A. Suzuki, T. Akiyama, Y. Yamasaki
Fabrication and characterization of phthalocyanine/C₆₀ solar cells with inverted structure
Advances in Chemical Engineering and Science 2 (2012) 461-464.
doi:10.4236/aces.2012.24056
 15. T. Oku, A. Takeda, A. Nagata, K. Fujimoto, T. Akiyama, A. Suzuki
Microstructures and photovoltaic properties of fullerene-based organic-inorganic hybrid solar cells
Journal of Physics: Conference Series 352 (2012) 012024-1-9.
doi:10.1088/1742-6596/352/1/012024
 16. T. Oku, A. Takeda, A. Nagata, H. Kidowaki, K. Kumada, K. Fujimoto, A. Suzuki, T. Akiyama, Y. Yamasaki, E. Ōsawa
Microstructures and photovoltaic properties of C₆₀-based solar cells with copper oxides, CuInS₂, phthalocyanines, porphyrin, PVK, nanodiamond, germanium and exciton-diffusion blocking layers
Materials Technology 28 (2013) 21-39.
doi:10.1179/1753555712Y.0000000042
- [学会発表] (計 11 件) 第一著者のみ記載
1. T. Oku, N. Kakuta, A. Suzuki, K. Kikuchi
Effect of amorphous TiO₂ addition to dye-sensitized solar cells with organic dyes
International Union of Materials Research Societies 11th International Conference in Asia, September 25-28, 2010, Qingdao, China, Abstracts Book NP 37.
 2. T. Oku, T. Noma, K. Kumada, A. Suzuki, T. Akiyama
Fabrication and characterization of C₆₀ fullerene-based bulk-heterojunction solar cells
The 1st International Symposium on Advanced Nanostructured Materials for Clean Energy, March 9-11, 2011, Osaka,

Abstracts P. 53.

3. T. Oku, T. Noma, K. Kumada, T. Yoshikawa, A. Suzuki, T. Akiyama, K. Kikuchi
Fabrication and characterization of fullerene-based bulk-heterojunction solar cells
Sixth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, March 16-18, 2011, Sendai, Proceedings of M&BE6, P. 296.
4. T. Oku, A. Takeda, A. Nagata, K. Fujimoto, T. Akiyama, A. Suzuki
Microstructures and photovoltaic properties of fullerene-based organic-inorganic hybrid solar cells
The Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference 2011, Nov. 17-18, 2011, Toyohashi, Aichi, Abstracts P. 150.
5. T. Oku, A. Suzuki, T. Akiyama
Microstructures and photovoltaic properties of C₆₀ fullerene-based bulk-heterojunction solar cells
3rd International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, 5-8 December, 2011, Shenzhen, China 132.
6. T. Oku, A. Takeda, A. Nagata, T. Akiyama, A. Suzuki, Y. Yamasaki, T. Mori
Fabrication and characterization of phthalocyanine-based solar cells
3rd International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, 5-8 December, 2011, Shenzhen, China 081.
7. T. Oku, K. Yoshida, T. Yoshikawa, A. Kawashima, A. Suzuki, T. Akiyama, K. Tokumitsu, M. Nakamura, M. Yamada
Fabrication, photovoltaic properties and nanostructures of polysilane-based solar cells
3rd International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering, 5-8 December, 2011, Shenzhen, China 092.
8. T. Oku, A. Nagata, A. Takeda, T. Akiyama, A. Suzuki, Y. Yamasaki, T. Mori
Fabrication, nanostructures and photovoltaic properties of phthalocyanine-fullerene based solar cells
Sixth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, February 10-12, 2012, Sendai, Abstracts PS-43.
9. T. Oku, K. Yoshida, T. Yoshikawa, A. Kawashima, A. Suzuki, T. Akiyama, K. Tokumitsu, M. Nakamura, M. Yamada
Fabrication, photovoltaic properties and nanostructures of polysilane-fullerene based solar cells
Sixth General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, February 10-12, 2012, Sendai, Abstracts PS-45.
10. T. Oku, J. Nakagawa, M. Iwase, K. Yoshida, A. Kawashima, A. Suzuki, T. Akiyama, K. Tokumitsu, M. Yamada, M. Nakamura
Fabrication, nanostructures and photovoltaic properties of polysilane-based solar cells
Seventh General Meeting of Asian Consortium on Computational Materials Science - Virtual Organization, November 23-25, 2012, Sendai, Abstracts PS-24.
11. T. Oku, J. Nakagawa, M. Iwase, K. Yoshida, A. Suzuki, T. Akiyama, M. Yamada, S. Fukunishi, K. Kohno
Fabrication, nanostructures and photovoltaic properties of polysilane-based heterojunction and bulk heterojunction solar cells
8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium - Nanoscience and Nanotechnology for Energy Harvesting and Saving, December 10-11, 2012, Osaka, Abstracts P. 187.

[図書] (計3件)

1. T. Oku, R. Motoyoshi, A. Takeda, A. Nagata, T. Noma, A. Suzuki, K. Kikuchi,

- S. Kikuchi, B. Jeyadevan, J. Cuya
Chapter 7: Fabrication and
characterization of C₆₀-based bulk
heterojunction solar cells with Cu₂O,
CuInS₂, diamond, porphyrin and
exciton-diffusion blocking layer
Dye-Sensitized Solar Cells and Solar
Cell Performance
Nova Science Publishers, Inc. Editor:
Michael R. Travino (2011) P. 155-174.
2. T. Oku, A. Nagata, A. Takeda, A. Minowa,
A. Suzuki, K. Kikuchi, Y. Yamasaki and
E. Ōsawa
Chapter 15: Fabrication and
characterization of
phthalocyanine/C₆₀-based solar cells
with diamond nanoclusters
Handbook on Fullerene: Synthesis,
Properties and Applications
Nova Science Publishers, Inc., Editors:
R. F. Verner and C. Benvegna (2012) P.
489-504.
3. 奥健夫、エネルギー科学、三恵社 (2012)
322.

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称：有機薄膜太陽電池の製造方法および有
機薄膜太陽電池

発明者：奥健夫、鈴木厚志、菊地憲次

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2011-95

出願年月日：2010 年 1 月 4 日

国内外の別：国内

名称：銅酸化物薄膜太陽電池の製造方法

発明者：奥健夫、藤本和也、秋山毅、鈴木厚志

権利者：奥健夫、秋山毅、鈴木厚志

種類：特許

番号：特願 2013-057569

取得年月日：2013 年 03 月 21 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.mat.usp.ac.jp/energy/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥健夫 (Takeo Oku)

滋賀県立大学工学部・教授

研究者番号：30221849

(3) 連携研究者

鈴木厚志 (Atsushi Suzuki)

滋賀県立大学工学部・助教

研究者番号：30281603

菊地憲次 (Kenji Kikuchi)

滋賀県立大学工学部・教授

研究者番号：10074080