

## 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 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760008

研究課題名（和文） 光照射に伴う有機半導体の電子構造変化の直接観察

研究課題名（英文） Study of the effect of light irradiation on the electronic structure of organic semiconductor films

研究代表者

田中 仙君（TANAKA SENKU）

島根大学・総合理工学部・助教

研究者番号：20397855

研究成果の概要（和文）：

本研究では、有機薄膜太陽電池の光電変換界面であるドナー/アクセプター界面の光照射下での電子構造について、光電子分光法による観測をおこなった。その結果、界面で生じる光起電力に対応する光電子スペクトルのシフトが観測された。しかし、そのシフト量は予想された値よりも約1桁小さかった。この原因は究明できていないが、有機薄膜太陽電池素子の起電力発生において、電荷を発生する機構（励起子解離界面）に加えて、電荷の整流性を付与する何らかの機構が本質的に必要であることを示唆していると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

The effect of the light irradiation on the electronic structure of a donor/acceptor (DA) heterojunction interface was investigated by using the photoelectron spectroscopy. Under the light irradiation, the photoelectron spectrum was shifted corresponds to the polarity of the photovoltage of the DA heterojunction photovoltaic cell. The shift of photoelectron spectrum was caused by the photo-generated holes (electrons) in the donor (acceptor) layer. The shift value was, however, smaller than the typical value of open-circuit voltage of the DA heterojunction photovoltaic cell. The present results imply that the development of an electromotive force in an organic photovoltaic cell is closely related to a presence of semipermeable membranes for the photo-generated charges in the photovoltaic cell.

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	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、応用物性・結晶工学

キーワード：有機太陽電池、表面・界面物性、光物性、光電子分光法、フタロシアニン、フラレン

## 1. 研究開始当初の背景

有機半導体層を光電変換層としてもちいる有機薄膜太陽電池は、従来の無機太陽電池

とは違った特徴（軽量、柔軟性、物質選択性の豊富さ、Roll-to-Roll 法などによる低コスト化の可能性）をもっており、次世代の太

陽電池の一つとして期待されており、実用化に向けた研究が盛んにおこなわれている。実用化のための最大の問題は、エネルギー変換効率の低さである。高効率化のためには、動作環境下（光が照射され、また外部から電圧が印加された状態）での光電変換層、すなわち有機半導体層の電子構造を理解し制御することが非常に重要になってくる。

有機半導体層の電子構造についての研究手法の一つに、光電子分光法を用いた測定がある。光電子分光法は、試料の電子構造を直接観測できる強力な手法であり、有機エレクトロニクスデバイスに関連する電子構造についての研究は、関（名大）らのグループによる界面電子準位接続に関する先駆的研究（H. Ishii *et al.*, *Adv. Mater.* **11** (1999) 605.）以降、多くの研究が国内外のグループによって行われてきた。特に、有機/金属界面や有機/有機界面の電子構造は、デバイスの機能・性能を左右する情報であり、有機/金属界面における真空準位シフトや界面電子準位接続についての議論が活発になされてきた。（S. Braun *et al.*, *Adv. Mater.* **21** (2009) 1450.）

ただし、光電子分光法は、金属のフェルミ準位と有機分子の HOMO とのエネルギー差といった有機/金属界面での電荷移動に大きく影響する情報を得ることができる一方で、実際のデバイス動作環境下とは異なる測定条件での情報であるため、光電子分光法で得られる電子構造とデバイス動作特性との関係を必ずしも一対一に対応づけて説明できるわけではなかった。例えば、実際の太陽電池動作中には、光照射と外部電場の印加という外場が存在する。この外場が電子構造に与える影響については、ほとんど明らかにされてこなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、光照射による有機薄膜の電子構造への影響を明らかにすることを目的とする。これにより、有機薄膜太陽電池の光電変換界面であるドナー性分子とアクセプター性分子の界面における光起電力と電子構造との相関について考察し、光電変換機構の理解を深め、高エネルギー変換効率素子作製に向けた指針を得る。

## 3. 研究の方法

本研究では、ドナー性分子として亜鉛フタロシアニン（ZnPc）、アクセプター性分子としてフラレン（C<sub>60</sub>）をもちい、これらの積層膜について光電子分光法による電子構造測定をおこなった。実験は、放射光施設（分子科学研究所 UVSOR ビームライン 8B および SAGA Light Source ビームライン 13）にておこなった。全ての測定において、40 eV の放射光をプローブ光として使用し、室温で測定した。また、いずれの施設においても、試料作製槽と測定槽は繋がっており、試料作製後、大気に暴露することなく光電子分光測定をおこなった。光照射用の光源として、本申請で購入した疑似太陽光光源をもちいた。光ファイバーにより疑似太陽光を真空槽内の試料に照射した。遮光下と光照射下での光電子スペクトルを比較することで、光生成キャリアの電子構造への影響を観測した。

## 4. 研究成果

図 1 は、透明電極であるスズ添加酸化インジウム（ITO）基板上的 ZnPc 層（15 nm）に、C<sub>60</sub> を段階的に蒸着した場合の光電子スペクトルの変化である。横軸は光電子の運動エネルギーであり、縦軸は電子状態密度である。図 1 の左図は二次電子の立ち上がりのスペクトルであり、試料の真空準位の変化に対応する。図 1 の右図はフェルミ準位近傍の光電子スペクトルであり、34 eV 付近に見えるのが ZnPc の HOMO、32.5 eV 付近のピークが C<sub>60</sub> の HOMO である。光電子分光法は基本的に表面敏感な測定手法であり、おおよそ表面 1 nm 程度の情報を見ていると考えられる。これは、図において C<sub>60</sub> の膜厚が増えるにしたがって ZnPc のピークが見えなくなっていくことで

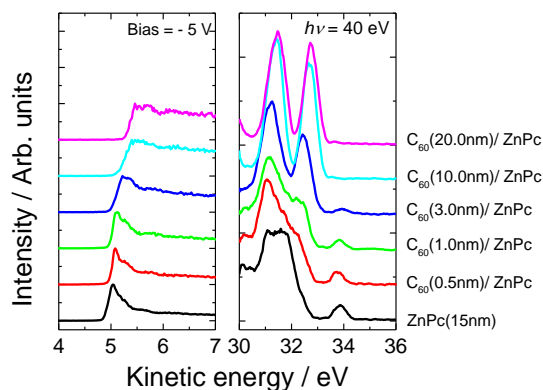


図 1 : ITO 基板上的 ZnPc 層（15 nm）に、C<sub>60</sub> を段階的に蒸着した場合の光電子スペクトルの変化（左）二次電子の立ち上がり（右）フェルミ準位近傍。

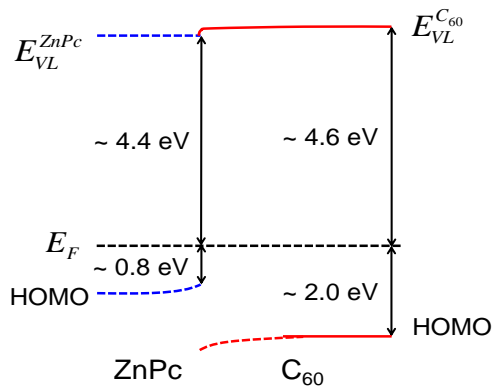


図 2 : 光電子スペクトルから推定された ZnPc/C<sub>60</sub> 界面のエネルギーダイアグラム。

もわかる。従って、各スペクトルにおける二次電子の立ち上がりや HOMO のエネルギーから、膜厚方向に対する電子構造の変化を見積ることで、図 2 のようなバンドダイアグラムを推定することができる。有機半導体のドナー/アクセプター界面のバンドダイアグラムの特徴のひとつとして、無機半導体の pn 接合界面のバンドダイアグラムと違い、キャリア拡散に伴う明確な空乏層の形成が見られない点が挙げられる。また、C<sub>60</sub> の HOMO には、わずかではあるが電荷分離にとって不利な方向へのシフトが観測されている。これは Akaike らの報告 [K. Akaike, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **20** (2010) 715-721.] にもあるように、ZnPc と C<sub>60</sub> との間の電荷移動や分極エネルギーの界面での変化などが原因であると考えられる。この試料に対して、疑似太陽光を照射した状態で光電子スペクトルを測定した。疑似太陽光の光強度は 100 ± 10 mW/cm<sup>2</sup> となるように調節した。疑似太陽光照射下で測定した光電子スペクトルでは、遮光下に比べてスペクトル全体が高運動エネルギー側にシフトする様子が観測された (図 3)。図では二次電子の立ち上がりのみを示しているが、フェルミ準位近傍のスペクトルも同程度のシフトを起こすことを観測している。この光電子スペクトルにおける光誘起シフトは、ZnPc 単層試料や C<sub>60</sub> 単層試料においては観測されない。また、ZnPc と C<sub>60</sub> の蒸着順序を逆にした場合、すなわち、C<sub>60</sub> 層の上に ZnPc を蒸着した試料においては、光照射下において、光電子スペクトルが低運動エネルギー側へシフトする様子が観測された。光電子スペクトル全体が平行にシフトしていることを考えると、これらのシフトは試料表面の電位の変化による光電子の加速

あるいは減速によるものであると考えられる。つまり、ZnPc 層の上に C<sub>60</sub> を堆積させた試料に光照射した場合には、表面層である C<sub>60</sub> 層に電子が余剰に蓄積されることにより、試料表面は基板に対して負に帯電したと考えられる。この余剰電子の電位によって、表面から脱出する光電子が加速されるため、高運動エネルギー側へとシフトすることになる。逆に、表面が ZnPc 層の場合には、ZnPc 層に余剰に蓄積した正孔によって、光電子は減速され、低運動エネルギー側へのシフトとして観測されたと思われる。この表面層の余剰電荷の極性と太陽電池素子における起電力の極性は一致しており、光電子スペクトルにおけるシフトは、光照射によって ZnPc/C<sub>60</sub> 界面で生成された電荷による効果であると考えられる。しかし、ここで注意したいのは、光電子スペクトルのシフト量と有機薄膜太陽電池素子で観測される開放電圧との間に大きな差があることである。一般的に、ZnPc と C<sub>60</sub> のヘテロ接合型太陽電池では、0.4 ~ 0.5 V 程度の開放電圧が観測される。従って、単純に考えると、ZnPc と C<sub>60</sub> の接合界面に対して光照射をおこなった場合、基板である下部電極に対して最表面は、開放電圧と同程度の 0.4 ~ 0.5 V 程度の電位差を持ちうると考えられる。この場合、光電子スペクトルのシフト量も同程度になると予想されるが、実際には、最表面層の膜厚が 10 nm 程度でシフト量は飽和する傾向が見られ、その値は約 60 meV 程度であった。また、ZnPc と C<sub>60</sub> を基板上に

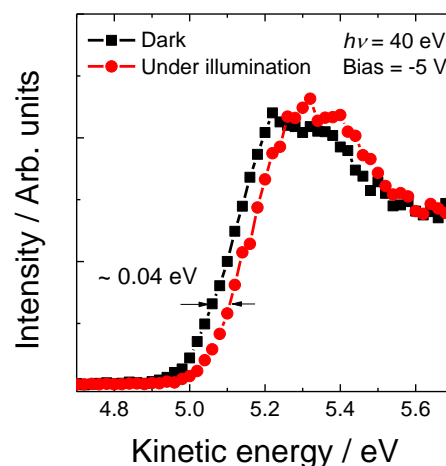


図 3 : ZnPc 層 (15nm) 上に C<sub>60</sub> を 3nm 蒸着した試料の疑似太陽光照射下 (●) および遮光下 (■) での光電子スペクトルの二次電子の立ち上がり近傍。

同時に蒸着することで、いわゆるバルクヘテロ構造を持った試料を作製し、この試料についても疑似太陽光照射下と遮光下での光電子スペクトルの比較をおこなった。その結果、積層構造で観測された光照射下での光電子スペクトルのシフトは観測されず、遮光下と光照射下でのスペクトルに明確な変化は現れなかった。

これらの実験結果は主に二つの点から興味深い。一つは、光電子スペクトルに見られるシフト量と開放電圧との大きさに違いがあるという点である。光電子スペクトルのシフト方向は、太陽電池の起電力の符号と一致しており、光誘起キャリアの表面有機層への局在が原因であると考えられる。従って、有機半導体層は太陽電池として動作する環境下にあると考えて良さそうであるが、光電子分光法から推測される電位変化は明らかに小さい。測定試料と太陽電池素子との構造の違いを考えると、有機層が金属電極で挟まれているということが起電力発生に対して重要であるのかもしれない。もう一点として、バルクヘテロ層の場合には、光照射下において明確な光電子スペクトルのシフトが観測されない、すなわち有機層内で電位差が生じないという点が挙げられる。これらの結果は、バルクヘテロ型太陽電池の動作において、キャリアの発生と電位差の発生とが異なる領域で起きていることを示唆しているとも受け取れる。

## 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1件)

①Senku Tanaka, Toshiyuki Hanada, Koji Ono, Kazuya Watanabe, Katsumi Yoshino and Ichiro Hiromitsu, "Improvement of power conversion efficiency of phthalocyanine/C<sub>60</sub> heterojunction solar cells by inserting a lithium phthalocyanine layer at the indium-tin oxide/phthalocyanine interface", Applied Physics Letters, **97** (2010) 253306\_1-3.

[学会発表] (計8件)

①田中仙君、他、「有機/有機界面での光起電力と太陽電池の開放電圧との相関」第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月16日、早稲田大学(新宿区)

②田中仙君、他、「有機半導体ナノ薄膜表面への光照射による電子構造変化の観測」佐賀大学シンクロトン光応用研究センターナノテク事業成果報告会、2012年3月14日、サンメッセ鳥栖(鳥栖市)

③田中仙君、他、「亜鉛フタロシアニン/C60界面における光起電力の光電子分光法による観測」第25回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2012年1月8日、鳥栖市民文化会館(鳥栖市)

④田中仙君「電子構造から考える有機薄膜太陽電池の光電変換特性」S-グリーン・ライフナノ材料プロジェクト研究講演会、2011年12月17日、島根大学(松江市)

⑤田中仙君、他、「Photoinduced Effects on the Electronic Structure of the Organic/Organic and Organic/Metal Interfaces」2011 MRS (Materials Research Society) Fall Meeting、2011年11月28日、Boston (MA, USA)

⑥福澤謙、田中仙君、他、「金属ドーピングした光電変換層を持つ有機薄膜太陽電池」第72回応用物理学学会学術講演会、2011年9月2日、山形大学(山形市)

⑦田中仙君、他、「光照射による有機薄膜の電子構造変化と光電変換特性との相関」第72回応用物理学学会学術講演会、2011年9月1日、山形大学(山形市)

⑧田中仙君、他、「透明導電膜/フタロシアニンおよびフタロシアニン/C60界面の電子構造と光電変換特性の関係」第24回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、2011年1月9日、つくば国際会議場(つくば市)

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称:有機フォトカソードおよびその製造方法

発明者:田中仙君、廣光一郎

権利者:島根大学

種類:特許

番号:2012-031253

出願年月日:2012年2月16日

国内外の別:国内

[その他]

ホームページ等

[http://www.phys.shimane-u.ac.jp/hiromitsu\\_lab/](http://www.phys.shimane-u.ac.jp/hiromitsu_lab/)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 仙君(TANAKA SENKU)

島根大学・総合理工学部・助教

研究者番号:20397855