

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 19 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750190

研究課題名(和文)電荷移動励起子を用いた光電変換機能の開発

研究課題名(英文)Development of photovoltaics utilizing charge-transfer exciton

研究代表者

堤 潤也(Tsutsumi, Jun'ya)

独立行政法人産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロニクス研究センター・研究員

研究者番号：30573141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：分子間電荷移動(CT)励起子を用いた新たな光電変換機能を開発することを目的とし、これを可能とする分子化合物半導体材料の探索を行った。その結果、中間的な電荷移動度をもつ分子化合物半導体において、光電荷キャリアの生成効率と拡散長が最大化することを見出し、これが光電変換に最適な材料系であることを明らかにした。さらに、このような材料系を用いた光電変換素子の実現にむけて、構成分子にアルキル側鎖を導入することで、製膜性に優れた分子化合物半導体材料の開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Photoelectric conversion utilizing charge-transfer excitation was studied in molecular compound semiconductors. We found that the molecular compound semiconductors with moderate charge-transfer degree exhibit high photocarrier generation efficiency and extremely long photocarrier diffusion length. Furthermore, we developed the molecular compound semiconductors with excellent film formability by adding alkyl side chain to the component molecules, which make it possible to realize the photovoltaic cells using the molecular compound semiconductors.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：有機半導体デバイス 電荷移動励起子 光電変換 分子化合物

1. 研究開始当初の背景

従来、有機太陽電池の発電には電子と正孔が強く束縛しあったフレネル励起子が例外なく利用されてきた。近年、このフレネル励起子の性質に由来する問題点が、高効率化にむけた取り組みの中で指摘されている。その一つに、光吸収波長の制約があげられる。フレネル励起子の光吸収が起こるエネルギーは、有機分子のHOMO-LUMOギャップに対応し、通常 2 eV 以上であるから、その光吸収は可視光領域に限られることになり、太陽光エネルギーの約 4 割を占める近赤外光を光電変換に利用することができない。もう一つの問題点として、短い励起子寿命が挙げられる。フレネル励起子の電子-正孔束縛エネルギーは非常に大きいので、電荷分離は強い電界が集中した接合界面でしか起こらない。このため、拡散により接合界面まで到達したフレネル励起子のみが電荷キャリアに分離されるが、励起子寿命がピコ秒程度と非常に短いために、界面に到達する前に大多数が失活してしまい、エネルギーロスが大きくなってしまふ。このような問題に対処するため、様々な取り組みがなされてきたが、フレネル励起子を発電に利用する限り、本質的な解決は難しいと考えられていた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、電荷移動 (CT) 励起子を用いた光電変換機能を開発することにある。CT 励起子は、有機半導体を光励起して得られる励起子の一種であるが、従来の有機太陽電池に用いられてきた単一成分子の有機半導体では振動子強度が小さくほとんど生成しないため、発電に利用されることはなかった。一方、ドナーとアクセプター2種類の有機分子からなる分子化合物型半導体の場合には効率的に生成することが知られており、その光吸収が起こるエネルギーは、ドナーのHOMOとアクセプターのLUMOの差 (ΔE) に対応する (図1)。このため、ドナーとアクセプターの組み合わせにより光吸収波長を近赤外に至る幅広い領域で調節することができ、フレネル励起子では不可能であった近赤外域での光電変換が可能となる。また、CT 励起子は分子間にまたがって生成する電子-正孔束縛対であるから、フレネル励起子に比べて電荷分離し易いとも期待できる。実際、これまでの研究から、CT 励起子が、接合界面でなくともバルクで電荷分離を起こすことや、電荷分離により生成した光電荷キャリアの拡散長が励起子拡散長 (通常数十 nm) に比べて 1000 倍も大きいことが明らかになっている。このようなことから、本研究では、有機太陽電池について CT 励起子を用いた光電変換機能を開発することを念頭に置き、光電変換に最適な分子化合物半導体材料の探索を行った。

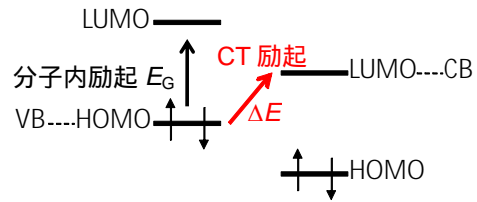
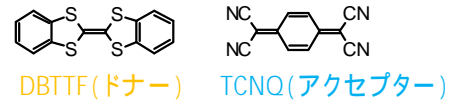


図1. 分子化合物半導体における電荷移動 (CT) 励起と分子内励起。

3. 研究の方法

分子化合物半導体において、ドナーのHOMOとアクセプターのLUMOの差 ΔE が分子のエネルギーギャップ E_G と同程度かそれ以上になると、分子内励起が優先的に起こるのに対し、 ΔE が E_G に比べて極端に小さい場合には、CT 励起が優先的に起こる (図2)。このように、CT 励起子の生成には、ドナーとアクセプターの組み合わせが本質的に重要であるため、CT 励起系からフレネル励起系まで分子組み合わせを系統的に変えて、高い電荷分離効率を与える分子化合物半導体の探索を行った。分子化合物半導体の探索は、レーザー誘起光電流 (LBIC) 法を用いて行った。LBIC 法は、波長限界程度まで集光したレーザー光を半導体表面に照射し、その光照射位置を半導体表面で走査して、光照射位置に対する光電流の変化を測定する手法であり、半導体表面を光励起状態が拡散していく様子や、界面電荷分離の様子を観測することができる (図3)。LBIC の測定結果をもとに、光電荷キャリアを生成し易い材料の選定を進めた。

さらに、分子化合物半導体を用いた有機太陽電池素子を実現するため、分子化合物半導体の薄膜作製にも取り組んだ。分子化合物半導体は、ドナーとアクセプターが交互に積層した結晶構造に起因して、1次元的な結晶成長を示すため、均質な薄膜を形成することが著しく困難である。このため、アルキル側鎖を有する有機分子が結晶性薄膜を形成し易いことに着目し、これを構成分子に用いることで、高均質・高結晶性の分子化合物半導体薄膜の作製を試みた。

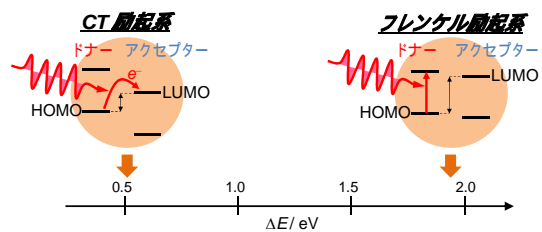


図2. CT 励起系とフレネル励起系。

4. 研究成果

ドナー・アクセプター間の電荷移動度の異なる種々の分子化合物半導体について、レーザー誘起光電流法を用いて光電変換機構の検討を行った。図3に5種類の分子化合物半導体について測定したLBIC測定結果を示す。図に示すように、光電流は電極界面で最大となり、界面から遠ざかるにつれて徐々に減衰する様子が観測された。この減衰は、分子化合物半導体中で生成した光励起状態が電極まで拡散する様子を反映しており、その幅から励起状態の拡散長を求めることができる。単一成分子有機半導体である C_{60} では、本測定法の分解能以下 ($< 2 \mu\text{m}$) の拡散長しか観測されなかったのに対し、分子化合物半導体では $20 \mu\text{m}$ 以上の拡散長が観測された。この値は、通常数十 nm とされる有機半導体の励起子拡散長に比べて 1000 倍も大きいことから、励起子とは異なる励起状態が生成しているものと考えられる。実際、LBIC の電場依存性を測定したところ、電場に依存してプロファイルが変化する様子が観測されたことから、励起子ではなく、電荷キャリアが生成しているものと考えられる。以上より、分子化合物半導体では、CT 励起により電荷キャリアが生成しやすいことが明らかになった。

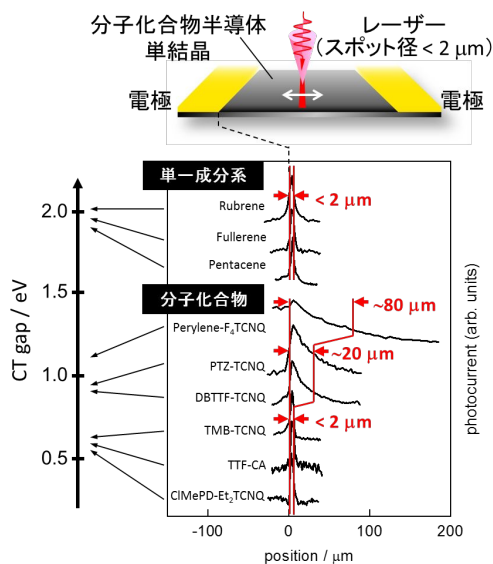


図3. LBIC測定模式図と、5種類の分子化合物半導体について測定したLBICプロファイル。

図3に示すように、分子化合物半導体の中でも TTF-CA のようにキャリア拡散長が短い材料があることが分かる。TTF-CA は、図2の励起系の図で $\Delta E = 0.5 \text{ eV}$ に相当し、 $\Delta E = 0.8 \sim 1.0 \text{ eV}$ の PTZ-TCNQ や DBTTF-TCNQ に比べて電荷移動度の大きな材料であることから、過度に電荷移動度の大きな材料では、電荷キャリアが逆に生成しにくくなるものと考えられる。一方、電荷移動のない材料では、フレンケル励起子が形成されてしまい、電荷キ

ャリアが生成しにくくなってしまふことから、中間的な電荷移動度の材料で、電荷分離効率が最大となることが分かった。同様な傾向は、分子化合物半導体の類似材料であるドナー・アクセプター型ポリマー半導体についても確認された。図4に、3種類のDA型ポリマーについて測定した、内部量子効率、光伝導活性化エネルギー、蛍光寿命を示す。光伝導活性化エネルギーと蛍光寿命がそれぞれCT励起子の束縛エネルギーと寿命に対応すると考えると、CTギャップが小さな(つまり、電荷移動度が大きな)材料で、束縛エネルギーは増大、寿命は減少し、これに対応して内部量子効率が減少する様子が見取れる。

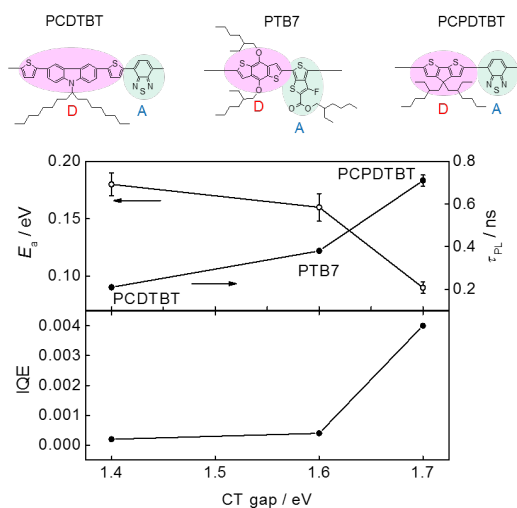


図4. 3種類のDA型ポリマーの内部量子効率 (IQE)、光伝導活性化エネルギー、蛍光寿命。

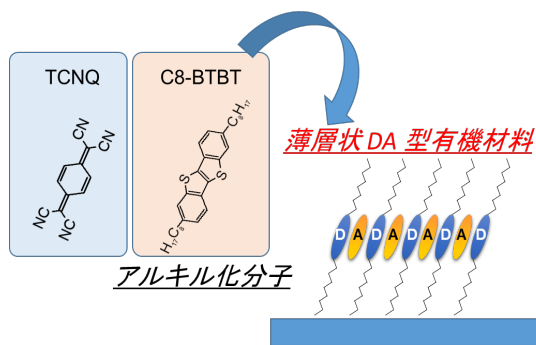


図5. アルキル側鎖を有する分子を構成成分とする薄層状 DA 型有機材料。

以上の知見をもとに、中間的な電荷移動度もつ分子化合物半導体について結晶性薄膜素子の作製に取り組んだ。具体的には、アルキル側鎖を有する有機分子が結晶性薄膜を形成し易いことに着目し、これを構成分子に用いることで、高均質・高結晶性の分子化合物半導体薄膜の作製に取り組んだ。その結果、C8-ベンゾチエノベンゾチオフェン (C8-BTBT) とテトラシアノキノジメタン

(TCNQ) 誘導体からなる分子化合物半導体について、両分子の 共役骨格がアルキル側鎖で挟まれた構造を有する層状結晶性薄膜を得ることに成功した(図5)。さらに、光電変換素子作製のため基礎物性評価を行い、得られた分子化合物半導体薄膜が2種類のCT吸収を介した光電変換が可能なること、電子と正孔の両方について高いキャリア移動度($>0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)をもち、光電荷キャリアを効率的に取り出せることを明らかにした。

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 6件)

- [1] J. Tsutsumi, T. Yamada, and T. Hasegawa, Electroabsorption study of charge-transfer excited state in donor-acceptor-type polymer, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 査読有, accepted.
- [2] J. Tsutsumi, H. Matsuzaki, N. Kanai, T. Yamada, and T. Hasegawa, Formation of relaxed charge-transfer excitons in donor-acceptor-type polymer solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, 53 (2014) 05HB12. DOI: 10.7567/JJAP.53.05HB12
- [3] J. Tsutsumi, H. Matsuzaki, N. Kanai, T. Yamada, and T. Hasegawa, Charge separation of charge-transfer excitons in donor-acceptor polymer solar cells, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 117 (2013) 16769. DOI: 10.1021/jp404094e
- [4] J. Tsutsumi, H. Matsui, T. Yamada, R. Kumai, and T. Hasegawa, Generation and diffusion of photocarriers in molecular donor-acceptor systems: dependence on charge-transfer gap energy, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 116 (2012) 23957. DOI: 10.1021/jp308720d
- [5] J. Tsutsumi, T. Yamada, H. Matsui, and T. Hasegawa, Competition between Exciplex Formation and PhotocARRIER Generation in Molecular-Scale Donor-Acceptor Heterojunctions, *MRS proceedings*, 査読有, 1435 (2012). DOI: 10.1557/opl.2013.928
- [6] J. Tsutsumi, H. Matsui, T. Yamada, and T. Hasegawa, PhotocARRIER Generation in Molecular-Scale Donor-Acceptor Heterojunctions, *IMID 2012 proceedings*, 査読有 (2012).

[学会発表](計 16件)

- [1] 堤潤也, 松崎弘幸, 山田寿一, 長谷川達生, The role of CT excitation on

Efficient photoelectric conversion in donor-acceptor-type polymer solar cells, 2014 MRS spring meeting, サンフランシスコ, 2014年4月22日.

- [2] 堤潤也, 松岡悟志, 山田寿一, 長谷川達生, 層状構造を有する新型ドナー・アクセプター型有機半導体の開発, 日本物理学会 2014年春季大会, 東海大学, 2014年3月29日.
[3] 堤潤也, 松岡悟志, 山田寿一, 長谷川達生, 2次元層状構造を持つ分子化合物半導体 C8BTBT-TCNQ のデバイス特性, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス, 2014年3月20日.
- [4] 堤潤也, 松崎弘幸, 山田寿一, 長谷川達生, Reconsideration of PhotocARRIER Generation Mechanism in Donor-Acceptor-Type Polymer Solar Cells, 2014 EMN spring meeting, ラスベガス, 2014年3月1日.
- [5] 堤潤也, 松崎弘幸, 金井直之, 山田寿一, 長谷川達生, Reconsideration of PhotocARRIER Generation Mechanism in Donor-Acceptor-Type Polymer Solar Cells, 第23回日本MRS年次大会, 2013年12月10日.
- [6] 松崎弘幸, 堤潤也, 長谷川達生, 電荷移動錯体 DBTTF-TCNQ 結晶のフェムト秒ポンププローブ分光, 日本物理学会 2013年秋季大会, 2013年9月26日.
- [7] 堤潤也, 松崎弘幸, 金井直之, 山田寿一, 長谷川達生, Origin of Efficient Photoelectric Conversion in Donor-Acceptor-Type Polymer Solar Cells, ICFPE 2013, 済州島(韓国), 2013年9月13日.
- [8] 堤潤也, 松崎弘幸, 山田寿一, 長谷川達生, Origin of High Efficiency in Donor-Acceptor-Type Polymer Solar Cells, The 11th China-Japan Joint Symposium on Conduction and PhotocARRIER in Organic Solids and Related Phenomena, 長春(中国), 2013年9月2日.
- [9] 堤潤也, 松崎弘幸, 山田寿一, 長谷川達生, DA型ポリマーにおける電荷移動励起子と光電変換, 第2回有機系太陽電池つくば地区研究会, 筑波大学, 2013年6月21日.
- [10] 松崎弘幸, 堤潤也, 長谷川達生, 有機電荷移動錯体 DBTTF-TCNQ のフェムト秒過渡分光, 日本物理学会 2013年春季大会, 広島大学, 2013年3月28日.
- [11] 堤潤也, 松崎弘幸, 金井直之, 山田寿一, 長谷川達生, DA型ポリマーにおける電荷移動励起子と光電変換, 日本物理学会 2013年春季大会, 広島大学, 2013年3月26日.
- [12] 堤潤也, 長谷川達生, Correlation

between Charge-Transfer Gap Energy and Carrier Generation Efficiency in Narrow-Gap Donor-Acceptor Systems, 5th International Symposium on Innovative Solar Cells, エポカルつくば, 2013年1月21日.

- [13] 堤潤也, 井川光弘, 松井弘之, 山田寿一, 長谷川達生, DA型ポリマーにおける電荷移動励起子と光電変換, 日本物理学会 2012年秋季大会, 横浜国立大学, 2012年9月18日.
- [14] 堤潤也, 松井弘之, 山田寿一, 長谷川達生, Photocarrier Generation in Molecular-Scale Donor-Acceptor Heterojunctions, The 12th International Meeting on Information Display (IMID2012), 大邱(韓国), 2012年8月28日.
- [15] 堤潤也, 松井弘之, 山田寿一, 長谷川達生, 電荷移動励起による電荷キャリアの直接生成, 第1回有機系太陽電池つくば地区研究会, 産業技術総合研究所, 2012年6月11日.
- [16] 堤潤也, 山田寿一, 松井弘之, 長谷川達生, Competition between charge-transfer exciton dissociation and direct photocarrier generation in molecular-scale heterojunctions, 2012 MRS spring meeting, サンフランシスコ, 2012年4月9日.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

第23回日本MRS年次大会奨励賞 2014年1月17日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堤潤也 (TSUTSUMI, JUN'YA)

産業技術総合研究所・フレキシブルエレクトロニクス研究センター・研究員

研究者番号: 30573141

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし