

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620208

研究課題名(和文)重水素置換p型有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池の高効率化

研究課題名(英文) Enhancement in conversion efficiency of organic thin-film solar cells using deuterated p-type organic semiconductors

研究代表者

古川 行夫 (FURUKAWA, YUKIO)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50156965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ITO/PEDOT-PSS/ペンタセンまたはペンタセン-d14 (45 nm)/C60(50 nm)/BCP(10 nm)/Al構造の太陽電池を製作し、HをDに置換することによる性能の違いを検討した。ペンタセンでは $V_{oc} = 0.30$  V,  $J_{sc} = 8.0$  mA,  $FF = 0.27$ ,  $PCE = 0.65\%$ , ペンタセン-d14では $V_{oc} = 0.34$  V,  $J_{sc} = 6.1$  mA,  $FF = 0.51$ ,  $PCE = 1.1\%$ であった。D置換により $V_{oc}$ が約1.24 V大きくなる予測であったが、実際は0.04 Vの増加であった。その原因は、イオン状態の考慮が足りなかったためと考えられる。

研究成果の概要(英文)：We fabricated a solar cell having ITO/PEDOT-PSS/pentacene or pentacene-d14 (45 nm)/C60(50 nm)/BCP(10 nm)/Al structure, and investigated current-voltage characteristics of this cell. The pentacene-d14 cell showed  $V_{oc} = 0.34$  V,  $J_{sc} = 6.1$  mA,  $FF = 0.51$ ,  $PCE = 1.1\%$ , whereas the pentacene cell showed  $V_{oc} = 0.30$  V,  $J_{sc} = 8.0$  mA,  $FF = 0.27$ ,  $PCE = 0.65\%$ . We estimated the increase in  $V_{oc}$  is 1.24 V on the basis of the results of quantum-chemical calculations. However, the observed value was 0.04 V. This originates from the lack of consideration of ionization energy of pentacene and pentacene-d14. The value of  $J_{sc}$  decreased upon deuteration.

研究分野：物理化学

キーワード：有機薄膜太陽電池 重水素置換体

## 1. 研究開始当初の背景

化石燃料や原子力に基づく発電に代わって、再生可能エネルギーとして太陽光発電が期待されている。太陽光発電の1つとして、有機薄膜太陽電池が研究開発の途上にある。有機薄膜太陽電池は、フレキシブルで広い面積のデバイスを安価に製造できるので、実用化が期待されている。高効率デバイスを開発するために、これまで、様々な試みがなされ、光電変換効率が10%程度が実現された。しかしながら、実用化の必要条件として、研究室レベルで15%以上の変換効率を実現することが必要であり、これまでにないブレイクスルーが必要な状況である。

有機化合物の水素を重水素に置換すると、分子間力が変化して、結晶構造、形態、光学的・電気的性質が変化すると考えられる。しかしながら、重水素置換された有機半導体を用いた太陽電池の特性はほとんど研究されていない。太陽電池の有機半導体材料として使われている代表的なp型半導体であるペンタセンや位置規則性ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)で重水素置換の効果を研究することを計画した。本申請が採用された2014年度に、M. Shaoらが、P3HTのチオフェン環の重水素置換体と側鎖の重水素置換体を用いて、固体の形態、結晶構造やPCBMとの混合物を活性材料とした太陽電池の電気特性を報告した(Nature Communications, 5 (2014) 4180)。それで、本研究計画では、ペンタセンの全重水素置換体(ペンタセン-d<sub>14</sub>)に焦点を絞り、ペンタセン-d<sub>14</sub>とC<sub>60</sub>との平面ヘテロ接合を有する有機薄膜太陽電池を作製して、電流密度・電圧特性を測定し、重水素置換効果を検討した。

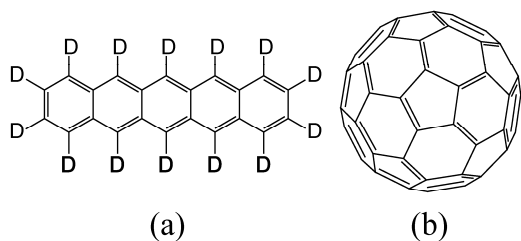


図1 (a) ペンタセンと (b) C<sub>60</sub>

## 2. 研究の目的

有機薄膜太陽電池の光電変換効率を高くする方法として、重水素置換したp型有機半導体を用いることが有用であることを実験的に示すことが目的である。有機薄膜太陽電池の変換効率( $\eta$ )は、開放電圧( $V_{oc}$ )、短絡電流( $J_{sc}$ )、フィルファクタ( $FF$ )で決まる。そのうち、 $V_{oc}$ は、n型有機半導体の最低空軌道(LUMO)とp型有機半導体の最高被占軌道(HOMO)の差で決まる。量子論によると基底電子状態のエネルギー準位は古典的な断熱ポテンシャルの極小値から振動の零点

エネルギーだけ上に位置している。有機化合物を重水素置換すると零点エネルギーは小さくなる。したがって、重水素置換したp型有機半導体を用いると、零点エネルギーが低くなった分だけ、HOMOが下がり、太陽電池の $V_{oc}$ が大きくなり、変換効率が上昇すると期待される。このアイデアを実証する。また、重水素置換体では、固体構造が変化するので、 $J_{sc}$ も変化すると考えられる。

## 3. 研究の方法

### (1) ペンタセン-d<sub>14</sub>の合成

試薬会社に合成を依頼して購入する予定であったが、Pd/CまたはPt/Cを触媒とした重水素交換反応の重水素化率が高くなく、また、薬品の価格も非常に高く、依頼合成を断念した。有機合成化学の柴田高範教授(早稲田大学)に依頼し、共同研究として、ペンタセン-d<sub>14</sub>を合成してもらった。合成経路を図2に示した。

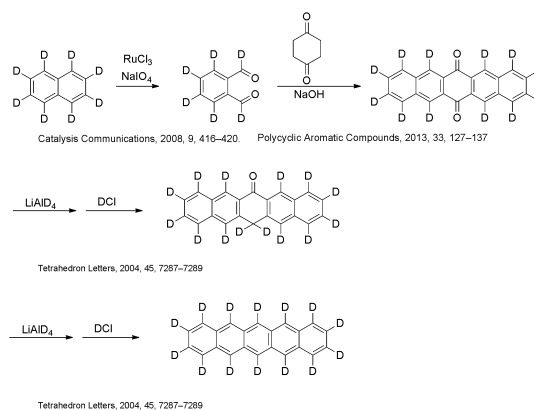


図2 ペンタセン-d<sub>14</sub>の合成経路

### (2) 試料の質量スペクトル、赤外スペクトル、ラマンスペクトルの測定

### (3) 有機薄膜太陽電池の作製

ペンタセンを用いて次のデバイス構造の有機薄膜太陽電池を作製した。インジウム・スズ酸化物(ITO)をパターニングした基板を購入して、その基板表面を洗浄後、ペンタセン、C<sub>60</sub>、bathocuproine (BCP)の薄膜、Al電極を蒸着する。デバイスは、現有設備である簡易グローブボックス中で封止した。

デバイス構造：

- (A) ITO/ペンタセンまたはペンタセン-d<sub>14</sub> (45 nm)/C<sub>60</sub> (50 nm)/BCP (10 nm)/Al  
 (B) ITO/PEDOT-PSS/ペンタセンまたはペンタセン-d<sub>14</sub> (45 nm)/C<sub>60</sub> (50 nm)/BCP (10 nm)/Al

### (4) 有機薄膜太陽電池の電流密度・電圧特性の測定

作製したデバイスに関して、疑似太陽光AM1.5G (100 mW/cm<sup>2</sup>)を照射しながら、電流密度と電圧の特性を測定する。測定データから、 $V_{oc}$ 、 $J_{sc}$ 、 $FF$ を求めて、光電変換効率 $\eta$

を計算した。

(5) イオン化エネルギーの測定

光電子収量分光法により、ペンタセンとペンタセン-d<sub>14</sub> のイオン化エネルギーを測定した。

(6) 量子化学計算

現有設備を使用して、密度汎関数法理論 (B3LYP/6-311+G\*\*レベル) により、ペンタセンとペンタセン-d<sub>14</sub> の基準振動を計算し、零点エネルギーの差を求めた。

4. 研究成果

(1) ペンタセン-d<sub>14</sub> の質量スペクトル, 赤外スペクトル, ラマンスペクトルの測定

ペンタセン-d<sub>14</sub> の実測ラマンスペクトルと計算スペクトルを図3に示した。また、実測赤外スペクトルと計算スペクトルを図4に示した。

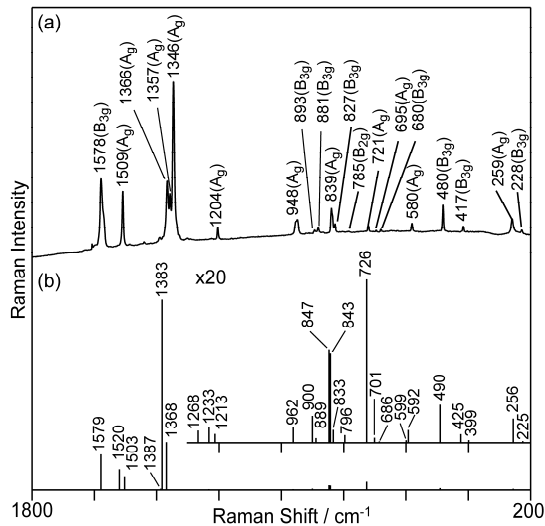


図3 ペンタセン-d<sub>14</sub> の (a) 実測ラマンスペクトル (励起光波長, 785 nm) と (b) 計算スペクトル

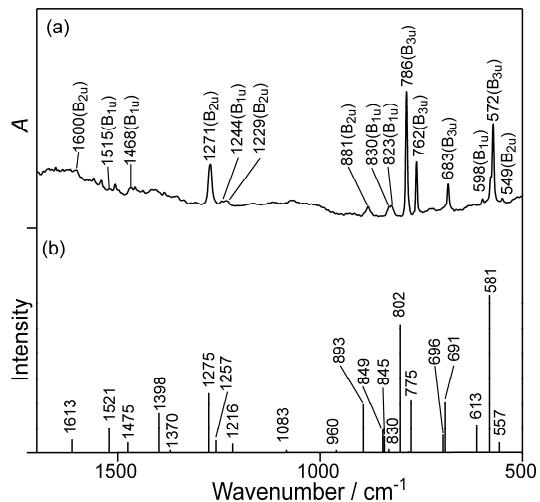


図4 ペンタセン-d<sub>14</sub> の (a) 実測赤外スペク

トルと (b) 計算スペクトル

これらのスペクトルと質量スペクトルから、重水素置換はほぼ 100%であることを確認した。

(2) 電流密度・電圧特性

構造 A のデバイスに関して測定した電流密度と電圧の関係を図5に示した。グラフから、ペンタセンの場合、 $V_{oc} = 0.36$  V,  $J_{sc} = 5.2$  mA,  $FF = 0.47$ ,  $\eta = 0.89$  %, ペンタセン-d<sub>14</sub> の場合、 $V_{oc} = 0.38$  V,  $J_{sc} = 4.3$  mA,  $FF = 0.47$ ,  $\eta = 0.76$  %であった。

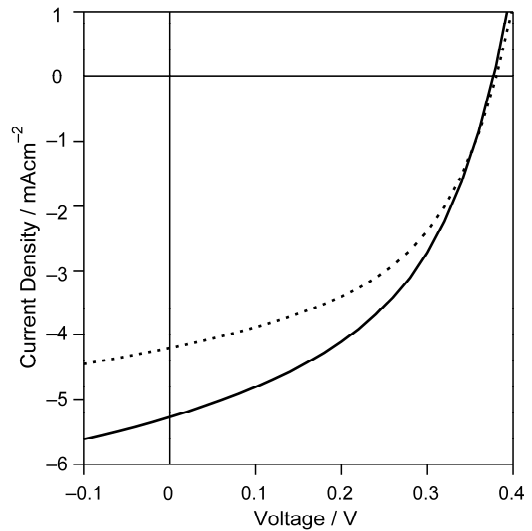


図5 デバイス構造 A (ITO/ペンタセンまたはペンタセン-d<sub>14</sub> (45 nm)/C<sub>60</sub> (50 nm)/BCP (10 nm)/Al) の太陽電池の電流密度と電圧の関係。実線がペンタセン、点線がペンタセン-d<sub>14</sub> のデバイス

構造Bのデバイスに関して測定した電流密度と電圧の関係を図6に示した。

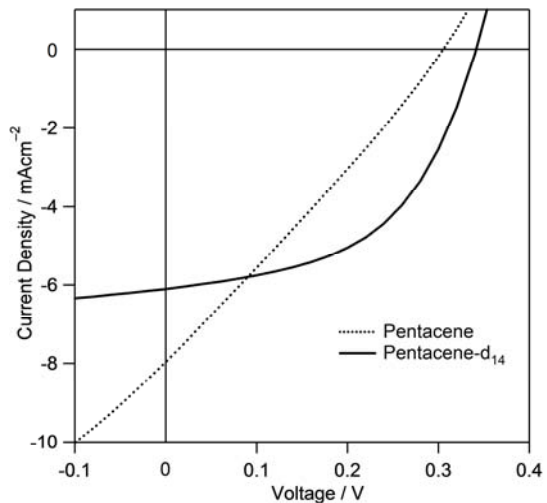


図6 デバイス構造 B (ITO/PEDOT-PSS/ペンタセンまたはペンタセン-d<sub>14</sub> (45 nm)/C<sub>60</sub> (50 nm)/BCP (10 nm)/Al) 太陽電池の電流密度と

## 電圧の関係

グラフから、ペンタセンの場合、 $V_{oc} = 0.30$  V,  $J_{sc} = 8.0$  mA,  $FF = 0.27$ ,  $\eta = 0.65$  %, ペンタセン-d<sub>14</sub>の場合、 $V_{oc} = 0.34$  V,  $J_{sc} = 6.1$  mA,  $FF = 0.51$ ,  $\eta = 1.1$  %であった。

以上の結果をまとめると、ペンタセン-d<sub>14</sub>を用いると、ペンタセンの場合よりも $V_{oc}$ が、デバイス構造Aで0.02 V、デバイス構造Bで0.04 V大きくなった。

当初は、 $V_{oc}$ は、n型有機半導体の最低空軌道(LUMO)とp型有機半導体の最高被占軌道(HOMO)の差で決まると認識し、ペンタセンとペンタセン-d<sub>14</sub>のゼロ点エネルギーの差が $V_{oc}$ の差に現れると考えていた。量子化学計算の結果に基づくゼロ点エネルギーの差から、 $V_{oc}$ が1.24 V大きくなるという予想であった。しかしながら、実験値は予想ほど大きくなかった。

当初の予想と実験値の違いに関して考察した。ペンタセンとペンタセン-d<sub>14</sub>のイオン化エネルギーを測定した結果、イオン化エネルギーはほとんど同じであった。当初 $V_{oc}$ を予想した際に、イオン状態を考慮せずに、中性状態のゼロ点エネルギーのみで考察した。しかしながら、これが適当でなく、 $V_{oc}$ は、p型有機半導体のイオン化エネルギーとn型有機半導体の電子親和力との差で決まると考えた方が適切で、その場合、イオン化状態と中性状態の電子エネルギー準位の差となるので、イオン化状態のゼロ点エネルギーを考慮すると当初の予想より $V_{oc}$ は小さくになると考えられる。

また、構造AとBのデバイスともに、重水素置換により、 $J_{sc}$ は小さくなった。これは、P3HTのチオフェン環の重水素置換体と同じ結果である。

### (3) ペンタセン-d<sub>14</sub>とC<sub>60</sub>のブレンド (バルクヘテロ接合) 薄膜の構造

図7に、ペンタセン-d<sub>14</sub>とC<sub>60</sub>のブレンドのラマンスペクトル (励起光波長、785 nm) を示した。

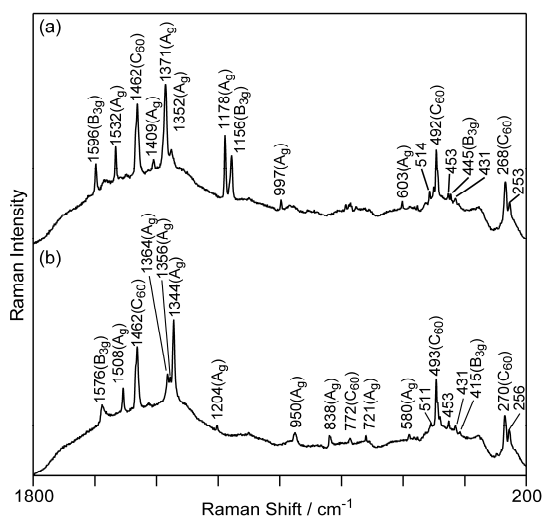


図7 (a) ペンタセンとC<sub>60</sub>と(b) ペンタセン-d<sub>14</sub>とC<sub>60</sub>のブレンド薄膜のラマンスペクトル (励起光波長、785 nm)

ペンタセンないしペンタセン-d<sub>14</sub>とC<sub>60</sub>とはナノメートルスケールで混ざっていると考えられている。ラマンスペクトルから、ペンタセンは結晶状態であり、C<sub>60</sub>はアモルファス状態であることが分かった。

なお、以上の研究では早稲田大学大学院学生である岩沢康宏君が実験を担当した。

### 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 1 件)

Y. Iwasawa, T. Sasaki, T. Shibata, and Y. Furukawa, *Vib. Spectrosc.*, **84** (2016) 133–138. doi: 10.1016/j.vibspec.2016.03.012 (査読あり)

[学会発表] (計 1 件)

Y. Iwasawa, T. Sasaki, T. Shibata, and Y. Furukawa, 8th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-8), Wien, Austria, July 12–17, 2015.

[図書] (計 0 件)

なし

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

なし

○取得状況 (計 0 件)

なし

[その他]

ホームページ等

なし

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

古川 行夫 (FURUKAWA, Yukio)

早稲田大学理工学術院・教授

研究者番号：50156965

#### (2) 研究分担者

なし

#### (3) 連携研究者

なし