

〈一般研究課題〉 低環境負荷型有機薄膜太陽電池に関する基礎研究
助成研究者 名古屋大学 森 竜雄



低環境負荷型有機薄膜太陽電池に関する基礎研究

森 竜雄
(名古屋大学)

Study on environmentally-friendly organic thin-film solar cell

Tatsuo Mori
(Nagoya University)

Abstract

We studied the photovoltaic properties of organic thin-film solar cell using 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq3), 3,4,9,10- Perylenetetracarboxylicdianhydride (PTCDA) and Bathocuproine (BCP) as an exciton-diffusion blocking layer. Although the use of Alq3 caused comparative high open-circuit voltage, it led to much poor short-circuit current. The introduction of optimum thick BCP layer improved photovoltaic properties but the increase in BCP thickness incurred the reduction of those properties. organic thin-film solar cell with PTCDA showed stable photovoltaic properties in spite of the increase in PTCDA thickness. PTCDA was found to be one of excellent exciton-diffusion blocking materials.

1. はじめに

有機薄膜太陽電池の研究は30年以上前から行なわれているが、その効率は長く低い効率に留まっていた^[1]。しかし、Tangらによってドナー性とアクセプタ性の2種類の有機低分子からなるヘテロ接合素子で1%近い変換効率が報告されたことで盛んに研究が行なわれるようになった^[2]。さらに、平本らによって提案されたバルクヘテロ構造を持つ素子の登場で変換効率は飛躍的に向上した^[3]。また、平面ヘテロ構造においても、アクセプタに励起子拡散長の長いフラレンC₆₀を用い、exciton-blocking layerを採用したダブルヘテロ素子において3.6%という高い効率が報告されている^[4]。さらに、素子をタンデム化することで5%をこえる効率が報告されている^[5]。また、高分子を使った素子も、作製に高分子を必要としないなどのメリットから注目されており、Kimらによって導

電性高分子P3HTと溶媒に対して可溶性のフラーレン誘導体PCBMを用い、スピンコート法により作製した素子で5%の効率が達成されている^{16,7)}。有機薄膜太陽電池は薄膜、軽量などのような長所を多く有している。同じ有機系太陽電池である色素増感太陽電池¹⁸⁾に比べて電解液を利用する必要もない。また、基板温度も100℃以上で作成する必要もないので、一般的なプラスチック基板上に形成することも容易である。そのため、非常に環境に対して低負荷な太陽電池であると言える。

ここでは有機薄膜太陽電池の性能を向上させるのに利用される励起子拡散阻止層の材料を検討することにより、有機薄膜太陽電池の光キャリア生成に関するメカニズムを得ようとした。

2. 実験方法

銅フタロシアニン（ドナー）、 C_{60} （アクセプタ）をベースに、励起子拡散阻止材料にAlq3, BCP, 3, 4, 9, 10-Perilene-tetracarboxylic diangydride (PTCDA)を用いた。有機材料はすべて昇華精製された。図1に用いた試料の化学構造式を示す。有機EL用のITO基板を用いた。それぞれの有機薄膜は真空蒸着法で作成された。蒸着速度は約0.2nm/sである。試料面積は $2 \times 2 \text{mm}^2$ である。電流-電圧特性はケースレー2400を用いて測定した。太陽光シミュレータはSERIC, XIL-03Eを用いて、交差した電極面積と同じ遮光マスクを通して光を照射した。光電流測定はすべてAM1.5、光強度 100mA/cm^2 の下で行われた。試料の光学吸収スペクトルは日立、U-3000を用いて測定された。有機薄膜のイオン化ポテンシャルは理研計器の大気雰囲気型光電子分光器AC-2を用いた。

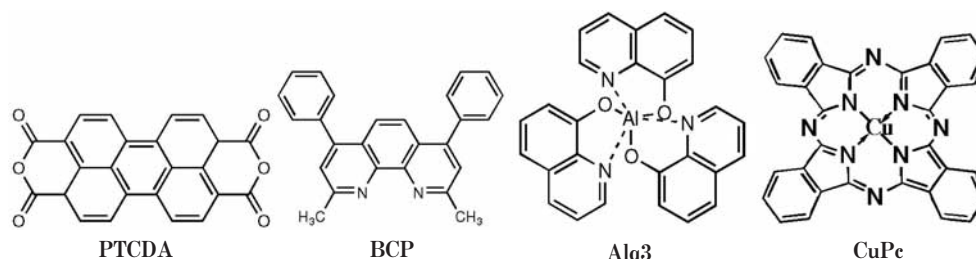


図1 用いた試料の化学構造

3. 実験結果および考察

図2 (a) は20nm厚さのAlq3, BCP, PTCDA薄膜の光学吸収スペクトルである。図2 (b) はCuPc(10nm)と C_{60} の吸収スペクトルである。Alq3は有機EL素子では比較的安定な電子輸送性材料

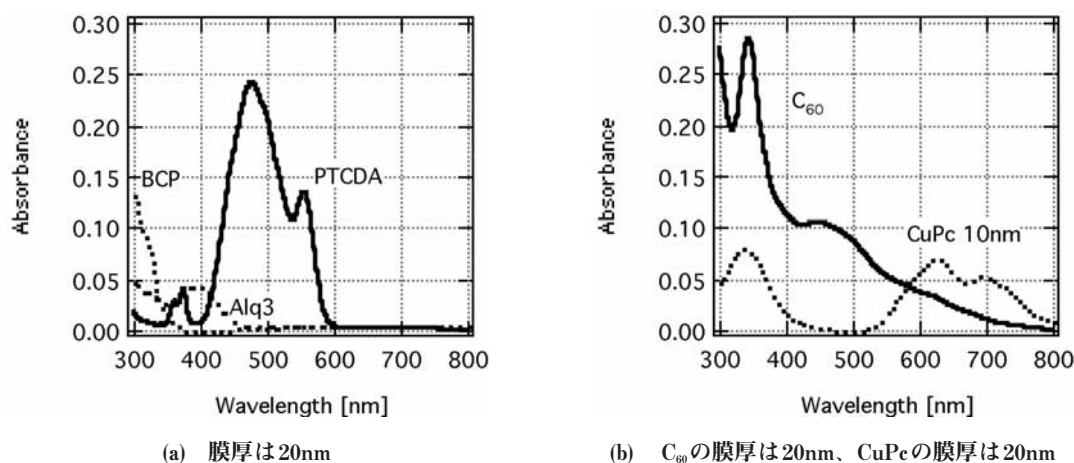


図2 (a)Alq3, BCP, PTCDA薄膜の吸収スペクトル、(b) C_{60} , CuPc薄膜の吸収スペクトル

(電子移動は $10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ^[9,10]) として、よく利用されている。BCPは薄膜太陽電池では非常にポピュラーな励起子拡散阻止材料である^[11,12]。PTCDAはタンが報告したペリレン誘導體、3,4,9,10-perylenetetracarboxyl-bis-benzimidazole (PTCBI) よりももっとシンプルなペリレン誘導體であり、その薄膜と電子状態などが広く報告されている^[13-16]。また、太陽電池への応用への報告もある。吸収の閾値が最も低いのは、PTCDAであり、もっとも高いのはBCPである。 C_{60} のHOMO-LUMO間エネルギーは1.7eV(波長では約730nm)と報告されているので^[17,18]、600nm付近から吸収の立ち上がりが見られるPTCDAでも十分に励起子の拡散は抑制できる。また、励起子生成の観点から見ると、BCPは紫外領域に強い吸収があるため、可視光では励起子生成がほとんど生成されない。Alq3は可視領域に吸収はあるが、吸光係数が低く、低い励起子生成効率である。それらに対して、PTCDAは C_{60} に匹敵するような大きな吸収係数をもっている。そのため単にCuPcの励起子の拡散を抑制するだけでなく、励起子拡散阻止層での励起子生成も重要な発光効率上昇の要因として考慮する必要がある。

図3はITO/CuPc(10nm)/ C_{60} (20nm)/BCP(15nm)/Alの光電流-電圧特性である。有機材料間、金属有機材料間でのエネルギー状態を平行に保つように個々の材料のエネルギー準位がシフトすると、デバイス全体としてbuilt-inポテンシャルが形成されるので、吸収された光により分子が励起状態、すなわち励起子となる。この励起子が濃度拡散により移動し、有機-有機界面のヘテロエネルギー準位間、有機-金属界面での空乏層などで光キャリアとして、電子と正孔に解離する。結果として外部回路に電流が流れる。この特性より光開放電圧 V_{oc} は0.37V、光短絡電流 J_{sc} は $2.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、フィルファクター(FF)は0.47、エネルギー変換効率(PCE)は0.42%と評価できる。FFは光開放電圧と光短絡電流の積に対する最大発生電力の比として表される。この光電流のJ-V曲線が四角であればFFファクターは1に近くなる。

図4はITO/CuPc(20nm)/ C_{60} (20nm)/Alq3(15nm)/Alの光電流-電圧特性である。 V_{oc} は0.75Vであり、有機薄膜太陽電池としては大きな値である。しかしながら、 J_{sc} はサブマイクロ A/cm^2 と他の(悪い)試料と比較しても10000分の1であった。J-Vカーブも第4象限で本来下に凸のであるべきなのに対して上に凸であるので、FFも0.21と良くない。そのため、PCEは格段に悪い。

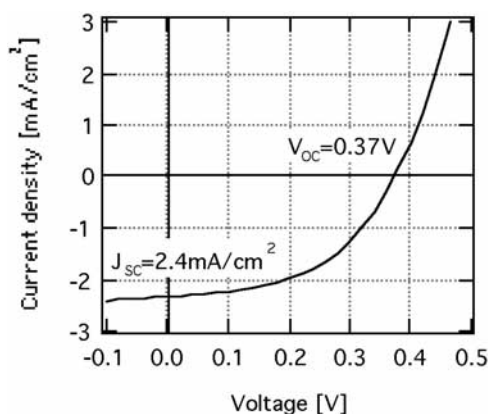


図3 ITO/CuPc(10nm)/ C_{60} (20nm)/BCP(15nm)/Alの光電流-電圧特性

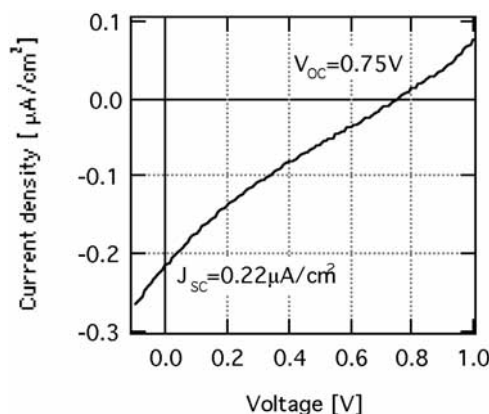


図4 ITO/CuPc(20nm)/ C_{60} (20nm)/Alq3(15nm)/Alの光電流-電圧特性

図5はITO/CuPc(10nm)/C₆₀(20nm)/PTCDA(15nm)/Alの光電流-電圧特性である。Vocは0.42V、Jscは2.5mA/cm²、FFは0.57、エネルギー変換効率(PCE)は0.57%である。JscはBCPとほとんど変わらないが、FFが向上したので、PCEが上昇した。表1にEBLの材料の違いによる薄膜太陽電池の素子性能の一覧を示す。

表1 EBL材料と太陽電池諸特性

EBL	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF	PCE [%]
BCP	0.37	2.4	0.47	0.42
Alq3	0.75	2.2x10 ⁻⁴	0.21	3x10 ⁻⁴
PTCDA	0.42	2.5	0.57	0.57

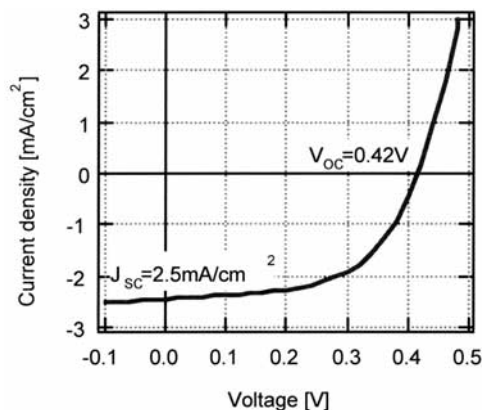


図5 ITO/CuPc(10nm)/C₆₀(20nm)/PTCDA(15nm)/Alの光電流-電圧特性

図6に基本的な有機薄膜太陽電池のエネルギーダイアグラムを示す^[19]。この図では光は左側のITO側より入射される。そのため、基本的に有機層中では左側の励起子濃度が高くなる。CuPcではC₆₀側に拡散により移動し、CuPcとC₆₀のエネルギーギャップにより解離する。C₆₀でも基本的に同様な拡散が生じると考えられるが、CuPcとC₆₀のエネルギーギャップ近くで生成された一部のC₆₀の励起子はすぐに解離してキャリアが生成され则认为られる。しかしながら、大部分のC₆₀の励起子はEBL側に拡散し、C₆₀とEBLのエネルギーギャップの影響を受ける。

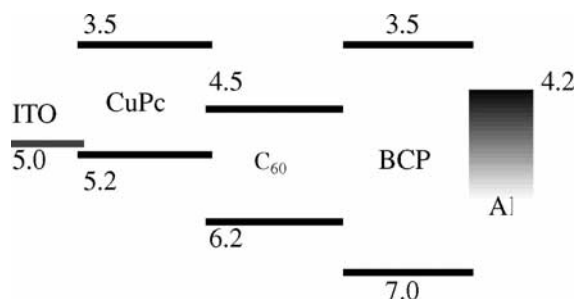


図6 基本的な有機薄膜太陽電池のエネルギーダイアグラム

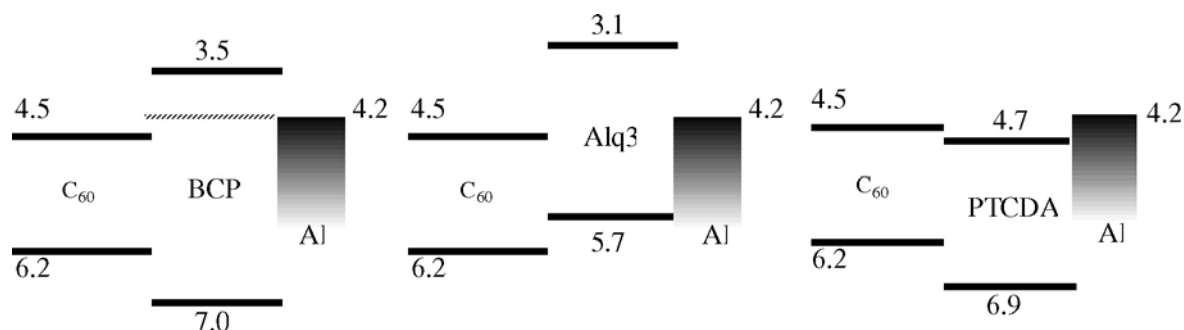
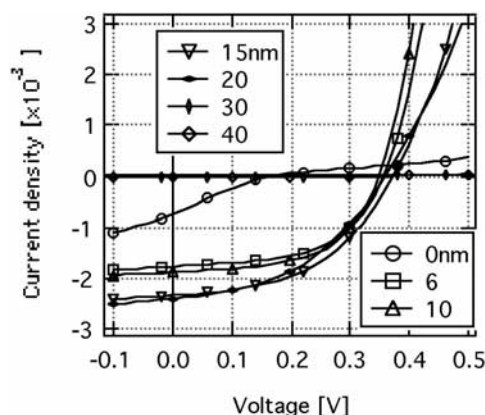


図7 C₆₀とEBL材料のエネルギーダイアグラム

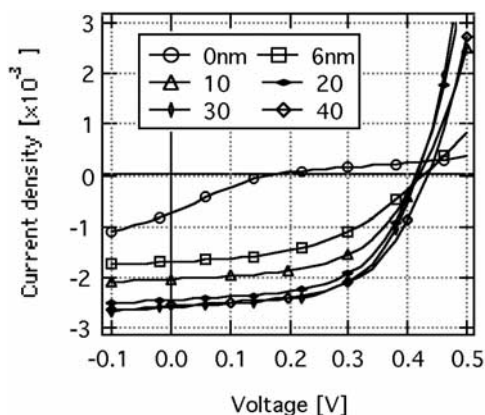
図7はC₆₀とEBL材料のエネルギーダイアグラムを示す。C₆₀のLUMOレベルより低いLUMOをもっているのはPTCDAだけである。しかしながら、PTCDAの場合にはAlに対する障壁が大きくなるので、この障壁によりAl電極からの電子の取り出し効率は悪くなると予想される。Alq3とBCPのLUMOはC₆₀よりもかなり高いので、C₆₀からの電子移動が抑制されると考えられる。しかし、BCPはAlq3に比較して短絡電流も大きく、効率もPTCDAと比較できるほどの大きさをもつ。

図8にBCPとPTCDAの光電流特性の膜厚依存性を示す。EBL層の導入は光短絡電流や光開放電圧の増大のみならず、FFも大幅に改善する。BCPは膜厚によって光電流特性がかなり変化しており、30nm以上の膜厚では電流はほとんど流れない。図8では個々のパラメータの変化がわかりづらいので、図9にBCPとPTCDAの(a)Voc, (b)Jsc, (c)FF, (d)PCEの膜厚依存性を示す。VocはどちらのEBL材料においても膜厚にかかわらず、ほぼ一定である。それゆえ材料間のエネルギー関係だけに依存してると考えられる。Jscは膜厚の増加と共に徐々に増加していくが、BCPでは20nmを越えると急激に低下し、BCPを堆積しない試料よりも電流が流れなくなる。FFはBCP, PTCDA共に10nmまでは上昇するが、PTCDAが40nmまで膜厚の増加と共にほぼ一定値を保つに対して、BCPでは急激に低下する。これらの結果よりPTCDAのPCEは膜厚と共に増加し、飽和するのにに対して、BCPでは15nmが最適な値となった。

BCPがC₆₀よりもLUMOが高いにもかかわらずAl電極へ電子が抜き取られる原因は必ずしも明確ではない。BCPは電極形成時に多結晶化などの膜質変化によりバンド内準位を形成し、そのバンド



(a)BCP



(b)PTCDA

図8 BCPとPTCDAを利用した素子の光電流特性の膜厚依存性

内準位を通してAl電極への電子の輸送されるというモデルが、Forrestの研究グループによって推定されている^[4,20]。この膜厚依存性は、BCPの膜質変化の影響が金属電極蒸着時に形成されている可能性が高いことが示唆される。BCPの膜質は非常に軟らかく、AFMでの表面観察においても小さな原子間力で膜表面のモルフォロジーが変化することは我々は報告している^[19]。

一方、PTCDAには膜厚依存性が見られなかったのは、PTCDAのキャリア輸送能の高さが原因であると考えられる。ほぼ同じ構造を有しているPTCBIにおいても膜厚依存性が見られることが報告されている^[21]。最適なPTCBIの膜厚は10nmであり、10nmを越えると変換効率は急速に低下する。CuPc/C₆₀/PTCBI/Al電極を用いた有機薄膜太陽電池の最適値はVocが1.15V, Jscが0.125mA/cm², FFは0.25である。図10は約100nmのPTCDA, BCP薄膜の電流-電圧特性である。PTCDAはBCPに比べ

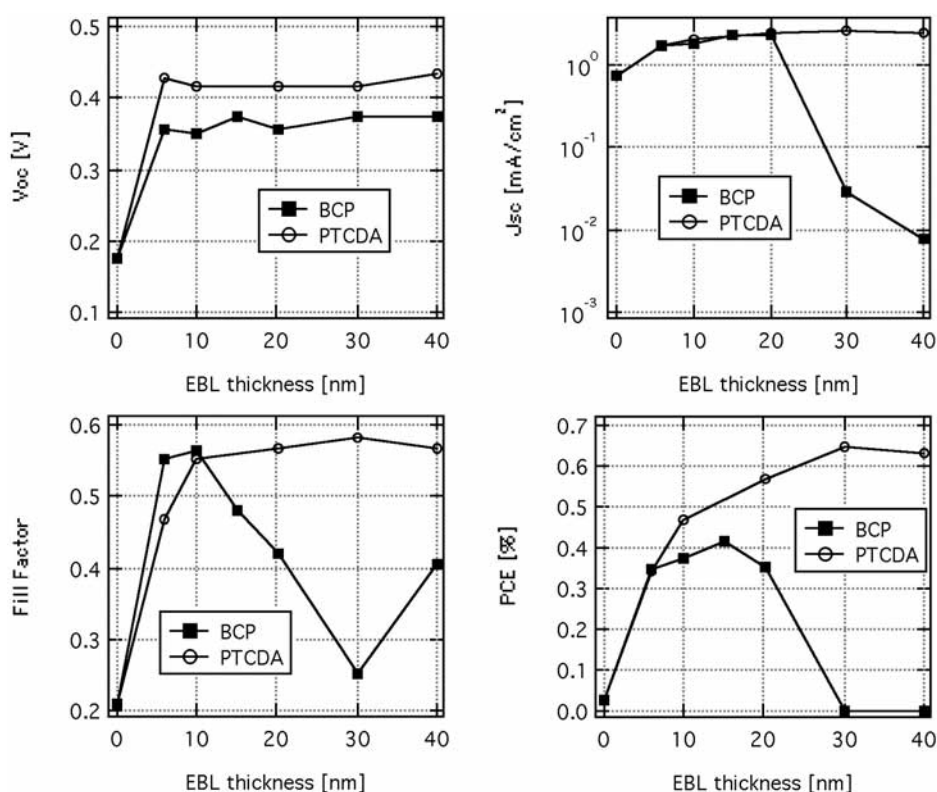


図9 BCPとPTCDAの(a)Voc, (b)Jsc, (c)FF, (d)PCEの膜厚依存性

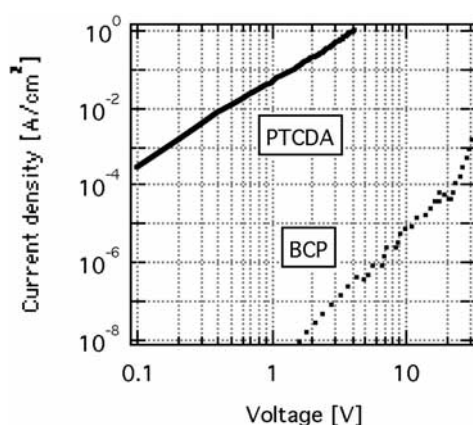


図10 ITO/PTCDA(95nm) or BCP(100nm)/Alの電流電圧特性

て7桁も電導性が高いことが分かる。膜厚が厚くても太陽電池特性に影響を与えないという点については、平本らによるNCDAの例が知られているが^[22]、我々は1 μm もPTCDA膜を形成したことはないので、さらに詳細な検討を進める必要がある。

BCPのケースでは低仕事関数の金属を電極として利用すると、障壁が低下するので、有機層からの抜き出し効率が上昇すると予測される。しかしながら、仕事関数の低いLiF/AlをAl電極の代わりに使用した場合には、VocとJscは減少する^[23]。それゆえ、BCPを利用した有機薄膜太陽電池では、有機層からの抜き取り効率は停止後と関数の金属を利用することで改善されない。一方、BCPより大きなLUMOを持っているPTCDAでは、AlよりもAuの方が好ましい。ただし、Auは電極として利用するのは高価であるので、コスト的には問題がある。

有機薄膜太陽電池のVocはドナー分子のHOMOとアクセプタ分子のLUMOのエネルギー差によって決定されると報告されている^[24,25]。しかしながら、励起子拡散阻止材料や金属の選択によって、素子中のbuilt-in-potentialは影響を受けるので、素子全体の材料の組み合わせというのは重要な要因であると考えられる。

4. 結論

我々は低環境負荷である有機薄膜太陽電池に関する励起子拡散阻止材料の影響を検討した。結果として、PTCDAは比較したBCPやAlq3に比べて優れた性能を有していることを明らかにした。しかしながら、Alq3を励起子拡散阻止層として利用すると、高いVocを実現できるので、うまく組み合わせれば効率の上昇に役立つと思われる。また、本研究以外に材料に純度に関する検討も行った。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、日比科学技術振興財団の研究助成に対して御礼申し上げます。

参考文献

- [1] A. K. Ghosh, T. Feng, *J. Appl. Phys.*, 44, 2781, (1973).
- [2] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183, (1986).
- [3] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1062, (1986).
- [4] P. Peumans, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 126, (2001).
- [5] J. Xue, S. Uchida, B.P. Rand, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 5757, (2004).
- [6] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1617, (2005).
- [7] J.Y. Kim, S.H. Kim, H.H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger, *Adv. Mater.*, 18, 572, (2006).
- [8] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991).
- [9] C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.*, 60 (1992) 1220.
- [10] R. G. Kepler, P. M. Beeson, S. J. Jacobs, R. A. Anderson, M. B. Sinclair, V. S. Valencia, *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 3618.
- [11] J. Xue, S. Uchida, B. O. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3013 (2004).
- [12] S. Uchida, J. Xue, B. O. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 4218 (2004).
- [13] J. Danziger, J. -P. Dodelt, P. Lee, K.W. Nebesny, N. R. Armstrong, *Chem. Mater.*, 3 (1991) 821.

- [14] V. Bulovic, S. R. Forrest, *Chem. Phys.*, 210 (1996) 13.
- [15] C. I. Wu, Y. Hirose, H. Sirringhaus, A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.*, 272 (1997) 43.
- [16] K. O. Sylvester-Hvid, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 2618.
- [17] R. E. Haufler, L. Wang, L. P. F. Chibante, C. Jin, J. Conceicao, Y. Chai and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 179 (1991) 49,
- [18] R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, K. Seki, K. Kikuchi, Y. Achiba, H. Kurosaki, T. Sonoda, H. Kobayashi, O. Boltalina, V. K. Pavlovich, L. N. Sidorov, Y. Hattori, N. Liu, S. Yajima, F. Okino, H. Touhara, *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 552.
- [19] T. Mori, Y. Masumoto, *J. Photopolym. Sci.*, 19 (2006) 209.
- [20] Y. Hirose, A. Kahn, V. Aristov, P. Soukiassian, V. Bulovic, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 13748.
- [21] V. P. Singh, R. S. Singh, B. Partharathy, A. Aguilera, J. Anthony, M. Payne, *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005) 082106.
- [22] K. Suemori, T. Miyata, M. Yokoyama, M. Hiramoto, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2004) 6269.
- [23] K. Kato, T. Mori, Korea-Japan Joint Forum 2006-Organic Materials for Electronics and Photonics-, O-5, p.9 Niigata, : *Molecul. Cryst. Liq. Cryst.*, in print.
- [24] V. Dyakonov, *Physica E* 14 (2002) 53.
- [25] T. Taima, J. Sakai, T. Yamanari, K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (2006) L995.