

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360003

研究課題名(和文) ナノ構造制御による有機太陽電池の高効率化

研究課題名(英文) Nano-structural control for higher efficiency organic solar cells

研究代表者

秋本 克洋 (AKIMOTO KATSUHIRO)

筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授

研究者番号：90251040

研究成果の概要(和文)：

有機太陽電池の高効率化をめざし、有機分子の配向制御方法の確立と分子/金属界面の電子構造の解明を行った。数層厚さのバッファ層を挿入することにより分子の配向制御が可能であることを示した。また、配向性および結晶性が太陽電池特性を左右する重要な要因であることを明らかにした。さらに、電子輸送性分子の場合、LUMOと仕事関数の小さい金属との相互作用により界面状態が形成されることを実験およびシミュレーションにより明らかにした。これら相互作用がキャリア輸送に有効に働いていることを示し、材料設計の指針を確立した。

研究成果の概要(英文)：

The effects of the molecular orientation and the electronic structure at the interface between molecule and metal atoms were studied aiming at an improvement of organic solar cell performance. It was found that the molecular orientation is controllable by inserting a thin buffer layer and that the molecular orientation is one of the important factors to improve the device performance. Formation of interface states through an interaction between LUMO and metal atomic orbitals was confirmed by ultraviolet electron spectroscopy and the simulation of density functional theory. It is suggested the interaction between LUMO and metal atomic orbitals plays an important role in electron transport at the metal/molecule interface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2009年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：応用物理学

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：太陽光発電材料、太陽電池、新エネルギー、有機半導体、有機薄膜、光電変換

## 1. 研究開始当初の背景

環境問題の顕在化でクリーンエネルギーの需要が拡大し、その開発が急務である。太陽光発電はクリーンエネルギーの代表とみなされているが、低コスト、高効率化が

必要であり、有機薄膜太陽電池はこれら条件を満たす材料として期待されている。有機太陽電池の光吸収層に用いられる材料はフタロシアニン等平面型共役系分子が多く、これらの分子においては $\pi$ 電子が分布

する分子面垂直方向に電気伝導性が高く、また、光吸収が生じる $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の遷移モーメントの方向は分子面平行方向である。よって太陽電池を作成する際は、分子面を基板に平行にすることで高い電気伝導性と高い光吸収が得られる。すなわち、分子の配向制御はデバイス性能を向上させる上で極めて重要な事項である。また、光吸収により生成されたキャリアは電極金属まで移動しなければならないが、有機分子と金属電極のヘテロ界面におけるキャリアの輸送のメカニズムは無機材料との接合に比べ理解が進んでいない。様々なバッファ層を試行的に使い、良い電気特性が得られる系を模索している状態である。分子と金属の接合界面の電子構造を理解し、キャリア輸送に適した界面設計とその実現がデバイス性能向上に必要である。

以上の背景のもと、分子の配向制御と分子/金属界面電子構造の解明に向けた研究を行った。

## 2. 研究の目的

有機太陽電池の性能向上を目標に、分子の配向を左右する要因を明らかにし、配向制御方法を確立、また、分子/金属界面の電子構造の解析を通じてキャリア輸送メカニズムを解明し、界面輸送が容易な構造を提案することを目的とする。

## 3. 研究の方法

p型太陽電池材料としてフタロシアニンを、n型材料としてフラーレンを代表として取り上げ、フタロシアニン分子を基板面に平行配向させるためのバッファ層材料の探索、フタロシアニン分子を平行配向させるための製膜条件の最適化を行った。バッファ層はフタロシアニンを平行配向させるだけでなく、透明導電基板との電氣的接触が良好でなければ使うことができないため、電氣的特性の検討を行った。配向面の解析にはX線回折、赤外吸収スペクトルを用い、その効果をデバイス特性で評価した。バッファ層材料にはイオン化ポテンシャルや電子親和力がほぼ同じものを使い比較することによりその効果を検討した。

有機/金属界面の電子状態は実験的アプローチとして紫外光電子分光法、理論的アプローチとして密度汎関数法を用い、バッファ層に用いられている Bathocuproine と様々な仕事関数を持つ金属との相互作用を調査した。すべての試料は純化した原料を用いて真空蒸着法で作成した。

## 4. 研究成果

### (1) 分子の配向制御

予備実験により、3,4,9,10-perylene

tetracarboxylic dianhydride(PTCDA)、Pentaceneなどがフタロシアニン分子の配向性に影響を与えることが分かっていたため、これらをバッファ層として用いフタロシアニンを積層しその配向性を調べた。一例としてペンタセンをバッファ層に用いた結果を図1に示す。

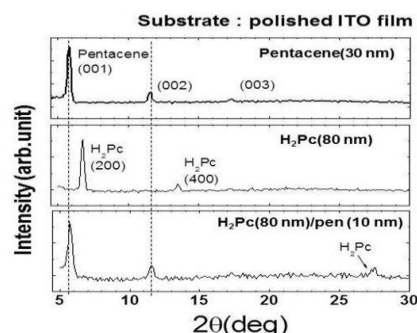


図1. 上から順番に、ペンタセン、フタロシアニン、ペンタセン上フタロシアニンのX線回折プロファイル。

ITO上に直接フタロシアニンを蒸着した系ではフタロシアニンは(400)面が出ているため、基板面に垂直に分子面を立てた構造となっているが、ペンタセンを下地に挿入した系ではフタロシアニンの分子面間隔に対応する27度に回折ピークが観測された。すなわち、何らかのバッファ層の挿入で目的とするフタロシアニンの分子面配向を変えることができることを示している。PTCDAでも同様の結果が得られた。バッファ層が基板平行に配向する場合フタロシアニンは基板に平行配向することが分かった。これは $\pi-\pi$ 相互作用による配向が効いていると考えられる。

基板に平行に配向したフタロシアニンの光吸収度は垂直配向時に比べ大きいことを確認したが、太陽電池特性は向上しなかった。この原因として、HOMOと金属電極との接合が悪いことが予想されたため、ITOに対して平行配向しやすく、また、HOMOレベルが金属のフェルミレベルに近い材料を探索し、oxovanadium phthalocyanine (VOPc), sexithiophene (6T), para-sexiphenylene (p-6P)をバッファ層材料に選択した。光吸収材料は鉛フタロシアニンとした。

これらをバッファ層にした場合のX線回折結果を図2に示す。6T, p-6P, VOPcをバッファ層に用いた場合トリクリニックの鉛フタロシアニン(100)が明瞭に観測された。

(100)面においては全ての鉛フタロシアニン分子が基板に平行配向しているわけではないが、配向が強く表れていることがわかる。特に6Tにおいては半値幅が狭い強度が強い回折ピークが得られ配向性が強いことを示している。

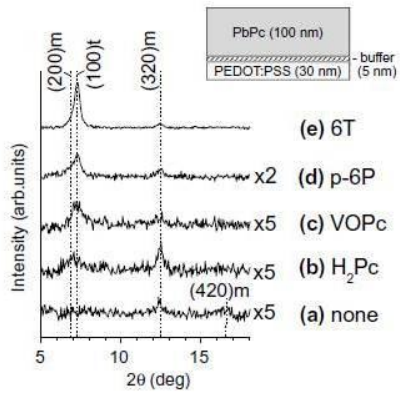


図2. 6T, p-6P, VOPc, H2Pc をバッファ層にした鉛フタロシアニンの X 線回折プロファイル。

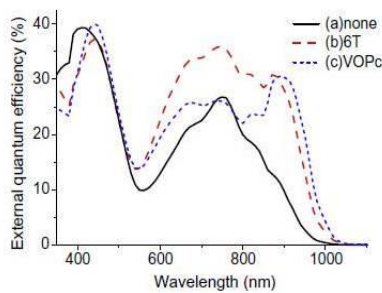


図3. バッファ層 6T, VOPc を用いた分光感度特性。参考にバッファ層なしも示す。

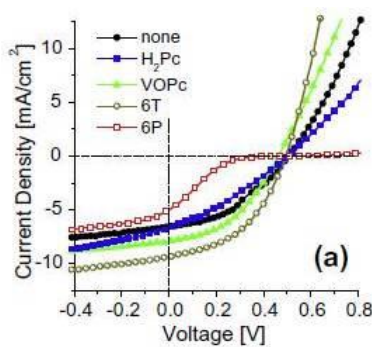


図4. バッファ層に 6T, VOPc, 6P, H2Pc を用いた際の電流—電圧特性。参考にバッファ層なしも示す。

分光感度特性と太陽電池特性をそれぞれ図3、4に示す。6TやVOPcをバッファ層に用いた場合分光感度が長波長側において大きく改善され、太陽電池特性は短絡電流の増加が認められた。太陽電池の変換効率にはバッファ層を用いない時に比べ60%もの改善効果が見られた。前述のように、HOMO レベルはどのバッファ層もほとんど変わらないため、これらの変化は鉛フタロシアニンの配向

性、結晶性の違いによるといえる。

以上の結果より、分子の配向性および結晶性は光吸収度、太陽電池特性に大きな影響を与えており制御すべき重要なパラメータであることが明らかとなった。

## (2) 分子/金属界面の電子構造

金属電極との接触界面においては Bathocuproine(BCP)がオーミック接触を改善することが知られているが、そのメカニズムについて理解されていなかった。そこで、BCP と様々な仕事関数を持つ金属との接触界面の電子構造について、紫外光電子分光法で検討した。

図5にCa,Mg,Ag,Cu,Au上にBCPを1.6nm堆積した時の紫外光電子分光スペクトルを示す。

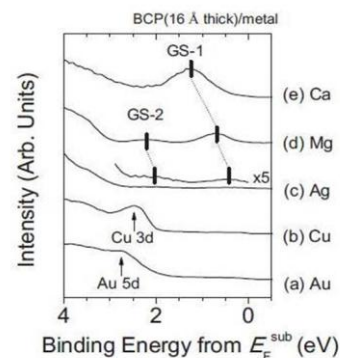


図5. 各種金属上 BCP の UPS スペクトル。

仕事関数が高いCu,Auでは変化は見られないが、仕事関数が小さいCa,Mg,Agでフェルミレベル近傍に新たなピークが観測された。太陽電池特性はCa,Mg,Ag等を用いた方が電流—電圧特性がよく、輸送特性は仕事関数と関係がありそうであることが分かった。

紫外光電子分光測定から得られたエネルギー—電圧特性を図6に示す。

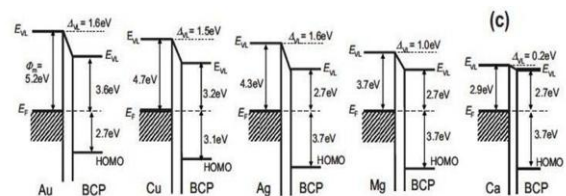


図6. 各種金属と BCP のエネルギー—電圧関係。

太陽電池の特性が改善され、紫外光電子分光でフェルミレベル近傍に新しいピークが観測されたCa,Mg,Agでは、フェルミレベルとHOMOのエネルギー差が同じで金属による変化がないことが分かった。このエネルギー

差はほぼ HOMO と LUMO の差に対応していることからフェルミレベル近傍の準位と LUMO が何らかの相互作用をしている可能性を予想し、これを検証すべく密度汎関数法による電子状態のシミュレーションを行った。

電子状態シミュレーションに用いた原子配列モデルは、基板として 1 3 原子から成る (111) 面の金属表面第 1 層と 1 分子の BCP である。BCP の分子面の向きや方向を変化させ最安定構造として得られたのが金属表面に分子面がほぼ平行となった構造である。安定構造における BCP 分子と金属表面との結合エネルギーは、Ca, Mg, Al, Ag, Au の順番に、0.63, 0.49, 0.36, 0.26, 0.17eV であり、電荷移動量は 0.64, 0.31, 0.21, 0.17, 0.02 であった。これらの金属の仕事関数は、2.6, 3.1, 3.9, 4.0, 5.3 であり、仕事関数が小さい金属原子との結合が強く電荷移動量も大きいことがわかる。

図 7 には BCP/Au と Au の状態密度の差スペクトルを示す。

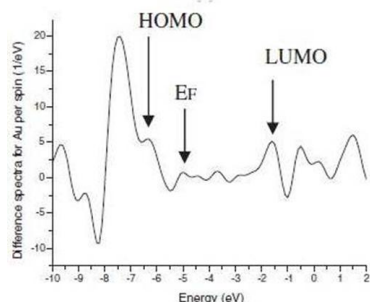


図 7. BCP/Au と Au の状態密度差スペクトル。

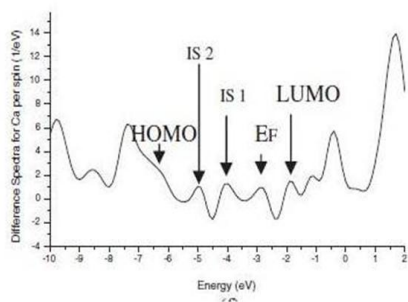


図 8. BCP/Ca と Ca の状態密度差スペクトル。

フェルミレベル近傍に状態密度が観測されるが、形状はほぼ BCP の状態密度と同じとみなせる。すなわち、Au と BCP 間の相互作用は極めて弱いといえる。

図 8 に BCP/Ca と Ca の状態密度の差スペクトルを示す。

BCP/Ca の場合もフェルミレベル近傍に状態密度が観測されるが、IS1, IS2 と記号付し

た新たな 2 つのピークが出現していることがわかる。紫外光電子分光において、BCP/Au では新しいピークの出現はなかったが、BCP/Ca の系では図 6 に示すようにフェルミレベルより 1 ~ 2 eV に新たなピークの出現を観測しており、実験と矛盾しない結果である。図には示さないが、紫外光電子分光において新たなピークの出現を観察した Mg, Ag の系においてもシミュレーションで同様の状態密度を確認した。

この新たなピークの原因を考察するため、代表的な電子軌道の成分を解析した。その結果を表 I に示す。

表 I. BCP/金属の系における、HOMO, IS1, IS2, フェルミレベル、LUMO の構成成分比。  
BCP 由来成分 : 金属由来成分の比で表す。

BCP/metal	HOMO	Interface states		$E_f$	LUMO
		IS1	IS2		
BCP/Ca	0.93:0.07	0.18:0.82	0.17:0.83	0.42:0.58	0.51:0.49
BCP/Mg	0.91:0.09	0.25:0.75	0.24:0.76	0.45:0.55	0.50:0.50
BCP/Al	0.90:0.10	0.24:0.76	0.23:0.77	0.24:0.76	0.49:0.51
BCP/Ag	0.89:0.11	0.21:0.79	0.19:0.81	0.23:0.77	0.43:0.57
BCP/Au	0.98:0.02	-	-	0.09:0.91	0.93:0.07

HOMO はどの系においても BCP 由来の軌道成分で形成されていることがわかる。IS1, IS2 は BCP 成分 2 割、金属成分 8 割で形成されており、BCP と金属の相互作用で新しいピークが形成されたと理解できる。

フェルミレベルは Ca の系で BCP と Ca が半々程度であるが、Au の系においてはほぼ Au 成分だけとなっている。また、LUMO においては Ca の系では同様半々程度の成分構成となっているが Au の系ではほぼ BCP 由来となっている。すなわち、仕事関数が小さい金属は LUMO と相互作用し、結合の形成がなされていると解釈することができる。LUMO と金属のフェルミレベル近傍の軌道成分の混じりによりキャリア輸送が容易になることが理解できる。

## 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 3 件)

1. Structural control of organic solar cells based on nonplanar metallophthalocyanine/C<sub>60</sub> heterojunctions using organic buffer layer, T. Sakurai, T. Ohashi, H. Kitazume, M. Kubota, T. Suemasu, and K. Akimoto, Organic Electron., **12**, (2011) 966-973. 査読あり
2. Effect of doping on metal doped



- semiconductor, B.M. Datt, S. Suzuki, T. Sakurai, K. Akimoto, *Current Appl. Phys.*, **11**, (2011) 188-190. 査読あり
3. Electronic states at 4,4'-N,N'-dicarbazol-biphenyl (CBP)-metal (Mg, Ag, and Au) interfaces: A joint experimental and theoretical study, B.M. Datt, S. Suzuki, T. Sakurai, K. Akimoto, *Current Appl. Phys.*, **11**, (2011) 346-352. 査読あり
  4. Barrier formation at organic-metal interfaces studied by density functional theory, B.M. Datt, S. Suzuki, T. Sakurai, K. Akimoto, *Current Appl. Phys.*, **11**, (2011) 447-450. 査読あり
  5. Comparative study on structural properties of P3HT and P3HT:PCBM thin films by using synchrotron x-ray diffraction, T. Sakurai, T. Yamanari, M. Kubota, S. Toyoshima, T. Taima, Y. Yoshida, K. Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49**, (2010) 01AC01 (4 pages). 査読あり
  6. Interaction of bathocuproine with metals (Ca, Mg, Al, Ag, and Au) studied by density functional theory, M. D. Bhatt, S. Suzuki, T. Sakurai, K. Akimoto, *Appl. Surf. Sci.* **256**, (2010) 2661-2667. 査読あり
  7. Influence of gap states on electrical properties at interface between bathocuproine and various types of metals, T. Sakurai, S. Toyoshima, H. Kitazume, S. Masuda, H. Kato, K. Akimoto, *J. Appl. Phys.*, **107**, (2010) 043707 (6 pages). 査読あり
  8. Interaction of organic semiconductor with low work function metals Ca and K, B.M. Datt, S. Suzuki, K. Akimoto, *Physica B: Condensed Matter.*, **405**, (2010) 3520-3524. 査読あり
  9. Orientation-controlled phthalocyanine-based photovoltaic cell formed on pentacene buffer layer, T. Sakurai, R. Naito, S. Toyoshima, T. Ohashi, K. Akimoto, *Nanosci. Nanotech. Lett.*, **1**, (2009) 23-27. 査読あり
  10. Level alignment of gap state at organic-metal interface, M. Aoki, S. Toyoshima, T. Kamada, M. Sogo, S. Masuda, T. Sakurai, and K. Akimoto, *J. Appl. Phys.*, **106**, (2009) 043715 (4 pages). 査読あり
  11. Interaction of Bathocuproine with Ca and Au Studied by Density Functional Theory, M. D. Bhatt, S. Suzuki, T. Sakurai, K. Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 125504 (4 pages). 査読あり
  12. Ultraviolet Photoemission Study of Calcium Doped Bathocuproine, S. Toyoshima, T. Sakurai, T. Taima, K. Saito, H. Kato, K. Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, (2008) 1397-1399. 査読あり
  13. Molecular Orientation Control of Phthalocyanine Thin Film by Inserting Pentacene Buffer Layer, R. Naito, S. Toyoshima, T. Ohashi, T. Sakurai, K. Akimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, (2008) 1416-1418. 査読あり
- [学会発表] (国際会議計 8 件、国内会議計 8 件)  
国際会議
1. Structural and electrical properties of lead phthalocyanine based solar cells formed on organic buffer layer, D. Kishida, T. Sakurai, T. Ohashi, H. Kitazume and K. Akimoto, The International Conference on Nanophotonics 2010, June 2, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan, P-B74.
  2. (招待講演) Control of properties of molecule/electrode interfaces in high-efficient organic solar cells, T. Sakurai, S. Toyoshima, M. D. Bhatt, K. Akimoto, The 5th International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings (ThinFilms 2010), July 13, 2010, Harbin, China, CCE2-invited-4376.
  3. Control of structural properties and performances of phthalocyanine-based organic thin-film solar cells by using organic buffer layer, T. Sakurai, T. Ohashi, H. Kitazume, and K. Akimoto, E-MRS 2009 Spring Meeting, June 10, 2009, Strasbourg, France, A-P1-31.
  4. Influence of Electronic Structure of Bathocuproine/Metal Interface on Performance of Organic Photovoltaic Cells, T. Sakurai, S. Toyoshima, M. Aoki, T. Taima, Y. Yoshida, H. Kato, S. Masuda, K. Akimoto, The 26<sup>th</sup> European Conference on Surface Science, September 2, 2009, Parma, Italy, Mo-OXI-P-036.
  5. Study on Electronic Structure of Au, Ag, and Ca-doped Bathocuproine Layers, H. Kitazume, S. Toyoshima, T. Sakurai, M. Aoki, S. Masuda, K. Akimoto, 2009 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2009), October 8, 2009, Sendai Kokusai Hotel, Sendai, Japan, P-10-15.
  6. Influence of molecule/electrode interfaces on performance of organic thin-film photovoltaic cells, T. Sakurai, S. Toyoshima, T. Taima, Y. Yoshida, S. Masuda, H. Kato, K. Akimoto, , Progress in Applied Surface, Interface and Thin Film Science 2009 (SURFINT-SREN II), November 17, 2009, Florence, Italy.
  7. Orientation controlled H<sub>2</sub>Pc/C<sub>60</sub> photovoltaic cell formed on pentacene buffer layer, T. Sakurai, R. Naito, S. Toyoshima, T. Ohashi, K. Akimoto, E-MRS 2008 Spring Meeting,

May 29, 2008, Strasbourg, France (2008)  
O-16-16.

8. Orientation-controlled phthalocyanine-based photovoltaic cell formed on pentacene buffer layer, T. Sakurai, R. Naito, S. Toyoshima, T. Ohashi, K. Akimoto, The 4<sup>th</sup> International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings, July 15, Singapore (2008) CCE-4421.

#### 国内会議

1. Density Functional Theory による金属 (Ca, Mg, Al, Ag, Au) と bathocuproine の相互作用の研究, Mahesh Bhatt, 櫻井岳暁, 鈴木修吾, 秋本克洋, 平成 22 年春季 第 57 回応用物理学関係連合講演会 (東海大学, 平成 22 年 3 月 18 日)。
2. 鉛フタロシアン/C<sub>60</sub> 太陽電池における有機緩衝層の役割, 櫻井岳暁, 大橋達也, 北爪 光, 久保田正人, 末益 崇, 秋本克洋, 平成 22 年秋季 第 71 回応用物理学学会学術講演会 (長崎大学, 平成 22 年 9 月 16 日)。
3. 有機/金属電極界面における電気二重層の発現機構, 櫻井岳暁, 馬場暁久, Ronit Prakash, 間瀬一彦, 秋本克洋, 平成 22 年秋季 第 71 回応用物理学学会学術講演会 (長崎大学, 平成 22 年 9 月 15 日)。
4. (招待講演) 有機薄膜太陽電池における界面制御・評価法開発, 櫻井岳暁, 秋本克洋, 表面技術協会関東支部研究発表会「表面から臨む次世代グリーンエネルギー研究開発 ～若手研究者の挑戦～」(工学院大学, 平成 22 年 11 月 26 日)
5. フタロシアン系有機薄膜太陽電池における有機緩衝層の挿入効果, 大橋達也, 北爪光, 櫻井岳暁, 秋本克洋, 平成 21 年春季 第 56 回応用物理学関係連合講演会 (筑波大, 平成 21 年 3 月 30 日)。
6. Interaction of bathocuproine with Ca and Au Studied by Density Functional Theory, Mahesh Bhatt, 櫻井岳暁, 鈴木修吾, 秋本克洋, 平成 21 年秋季 第 70 回応用物理学学会学術講演会 (富山大学, 平成 21 年 9 月 10 日)。
7. 金属添加 BCP 膜における電子構造と電気特性の相関, 北爪 光, 豊島 晋, 櫻井岳暁, 増田 茂, 秋本克洋, 平成 21 年秋季 第 70 回応用物理学学会学術講演会 (富山大学, 平成 21 年 9 月 10 日)。
8. 金属添加 BCP 膜における電気伝導特性の測定, 北爪 光, 豊島 晋, 櫻井岳暁, 増田 茂, 秋本克洋, 平成 20 年秋季 第 69 回応用物理学学会学術講演会 (中部大学, 平成 20 年 9 月 3 日)。

#### 〔図書〕 (計 3 件)

1. CIGS 太陽電池の最先端技術 第 5 章 3 節 電気的手法による CIGS 太陽電池の欠陥評価” 櫻井岳暁, 秋本克洋 (分担執筆)、CMC 出版、2010 年、総ページ数 282 頁、分担 241-252 頁。
2. 有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上 第 6 章 3 節 有機/無機界面の物性評価, 櫻井岳暁, 秋本克洋 (分担執筆)、サイエンス&テクノロジー、2009 年、総ページ数 373 頁、分担 233-241 頁。
3. 発光と受光の物理と応用 第 6 章 3 節 希土類添加半導体発光デバイス, 秋本克洋 (分担執筆)、培風館、2008 年、総ページ数 423 頁、分担 217-227 頁。

#### 〔その他〕

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~semicon/publication.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

秋本 克洋 (AKIMOTO KATSUHIRO)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・教授  
研究者番号：9 0 2 5 1 0 4 0

##### (2) 研究分担者

櫻井 岳暁 (SAKURAI TAKEAKI)  
筑波大学・大学院数理物質科学研究科・講師  
研究者番号：0 0 3 4 4 8 7 0