

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25年 6月 3日現在

機関番号：12102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760276

研究課題名（和文）量子ビームによる有機薄膜太陽電池のエネルギー損失機構の解明

研究課題名（英文）Study of energy loss mechanisms in organic thin film solar cells by using quantum beam based analytical techniques

研究代表者

櫻井 岳暁 (SAKURAI TAKEAKI)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：00344870

研究成果の概要（和文）：

本研究では、有機薄膜太陽電池の中でも特に電極界面に焦点を絞り、

- 1) 紫外光電子分光を利用した有機薄膜太陽電池電極緩衝層の電子物性
- 2) 電極界面での界面電荷移動速度

について量子ビーム計測を行った。その結果、金属から分子に効果的な電子ドーピングが行われた系において、オーム性接触が実現するとともに、10 fs未満の高速な電荷移動が起こることが明らかになった。また、この電子ドーピングの状態は、複数の有機層のエネルギー準位接続に影響を与えることが判明した。以上の結果より、有機/金属界面のドーピング状態の制御が、最適な光電変換層や緩衝層の選択に不可欠であり、太陽電池の高効率化の鍵となることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

In this research, we have investigated (1) electronic properties of electrode buffer layers by means of ultraviolet photoelectron spectroscopy, and (2) the charge transfer speed at molecule/electrode interfaces by means of photoelectron spectroscopy and core-hole clock spectroscopy. It was found that electron doping from metal to molecule results in effective electrode contact; that is, the high speed charge transfer of less than 10 fs happens at electrode interfaces. Moreover, it became clear that the electron doping affected energy level alignment of two or more organic layers. Thus, control of electron doping at organic/metal interface is indispensable to selection of the optimal device structure, and it became clear to become a key to highly efficient OSCs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：光半導体工学

科研費の分科・細目：電気電子工学、電子・電気材料工学

キーワード：太陽電池、有機/金属界面、ドーピング、量子ビーム計測

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は安価で大面積化が容易な太陽電池として注目を集めており、近年研究開発が活発化している。ただし、これを既に市販

されている無機材料系太陽電池と比較すると、エネルギー変換効率が低く長期信頼性に劣るため、これらの課題の克服、特にエネルギー損失機構の解明と抑制が不可欠である。なお、有機薄膜太陽電池では、特に有機/有機、有機/無

機界面が励起子再結合などエネルギー損失の原因になり、太陽電池特性の低下に直結する。ところが、有機薄膜太陽電池界面でのエネルギー損失機構は、実験的に評価を行うことが困難であり、未だほとんど解明されていない。このため、エネルギー損失を最小化するための界面設計指針についても明らかでなく、現状では材料合成と勘に頼りながらデバイス開発が行われている。

以上の背景のもと、これまでに我々は、有機薄膜太陽電池の動作機構の解明を目指し、放射光を利用した電子状態・構造解析の研究を行ってきた。輝度が高くエネルギーを幅広く選択できる放射光を用いると、市販の実験装置では捕えることのできない物理現象が検出可能になる。量子ビーム測定のための利点としては、

- 1) 元素(分子)選択的な電子励起を利用した特殊な評価法を利用することが可能になる。
- 2) 有機分子界面での分子軌道相互作用や分子構造緩和過程など有用な情報が得られる。

が挙げられる。本研究では、この量子ビーム測定を有機薄膜太陽電池に適用することで、有機薄膜太陽電池界面におけるエネルギー損失機構を実験的に評価することができるようになることを考えた。

2. 研究の目的

本研究では、有機界面電子構造の詳細を、量子ビーム測定により解析し、系統的に分子の組み合わせや分子構造を変化させた試料での界面相互作用の違いを分析する。さらに、蛍光測定を行い、これを量子ビーム測定と合わせて解析を行うことにより、有機薄膜太陽電池界面でのエネルギー損失を議論する。

3. 研究の方法

界面電子構造を紫外・軟 X 専攻電子分光、吸着分子の配向を軟 X 線吸収端近傍微細構造(NEXAFS)、界面電荷移動ダイナミクスをCore-hole clock 分光法により、それぞれ計測した。測定は高エネルギー加速器研究機構BL-13A,-3Bにて行った。蛍光測定は、532nm YAGレーザーを利用して行った。

4. 研究成果

(1) 電極緩衝層の電子物性計測[1,2]

高効率な有機薄膜太陽電池に不可欠なBathocuproine (BCP : 図1) 緩衝層の役割について調べるため、紫外光電子分光を用い緩衝層界面のエネルギー準位接続について調査を行った(図2)。その結果、 C_{60} /BCP界面のエネルギー準位接続が、金属電極に影響を受けることが明らかになった。

具体的に、BCP緩衝層の膜厚が1~2分子層程度(0.8 nm)と薄い場合、BCP緩衝層内には電

子ドーピングの可能なギャップ内準位 (gap state) が形成される[3]。この状態で C_{60} 層をBCP層上に形成すると、 C_{60} のLUMO準位とBCPのLUMO準位の間でエネルギー障壁がほぼなくなる現象を見出した。一方、BCP層が5~10分子層程度まで厚くなり、層内にギャップ内準位が形成されなくなると、Ag電極からBCP層

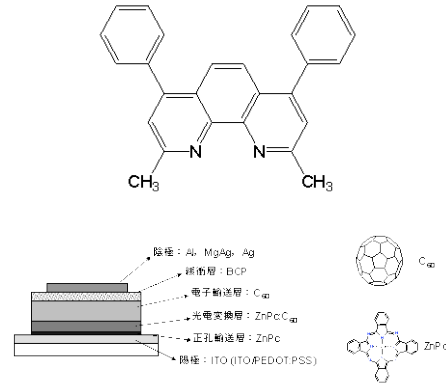


図1. (上)BCPの化学構造、(下)太陽電池構造

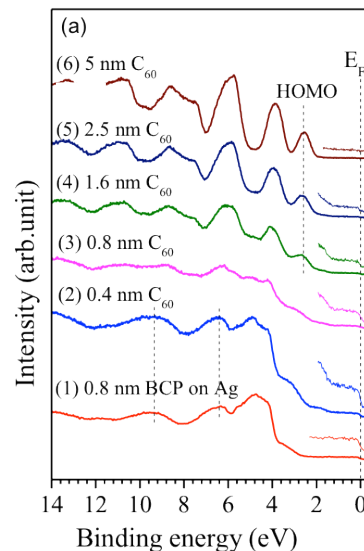


図2. C_{60} /BCP/Ag 界面の UPS スペクトル

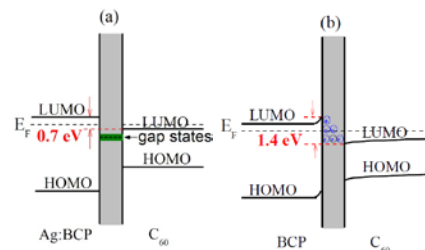


図3. (a)Ag ドープ BCP 膜、(b)BCP 膜上に形成した C_{60} 層のエネルギー準位接続

へのドーピングの影響が C_{60} 層まで及ばなくなり、BCP/ C_{60} 界面のエネルギー障壁が0.7 eV程度大きくなる様子を観測した(図3)。なお、

AgをドーブしたBCP緩衝層では、金属的な電気伝導特性を示すことが知られている[3]。したがって、微量にAg電極が拡散したBCP緩衝層では、良好な電気伝導特性を示しつつ、C₆₀層との界面でオーム性接触をとることが明らかになった。

一方、C₆₀/AgドーブBCP/glassヘテロ構造試料について、Agのドーブ比率を変化させながらC₆₀層の蛍光測定を行った(図4)。その結果、Ag:BCPのモル比が1:1程度までは、C₆₀/BCP界面での励起子失活が起こらないことが明らかになった。一方、Agのモル比が高くなると、C₆₀層由来の蛍光が顕著に失活した。

以上の結果より、適度に電極金属が拡散したBCP緩衝層は、電極との電氣的接触を有効に保ちながら励起子失活を抑制することができ、光電変換過程でエネルギー損失を低減する働きのあることが明らかになった。

また、本研究では耐久性に乏しいBCP緩衝層に替わる新材料の候補についても調査を行った。通常、有機/金属界面では界面電気二重層が発生し、エネルギー準位接続が大きく変動する。この法則性を明らかにするため、系統的な分子構造を有するカルバゾール系化合物/Au間での電気二重層について調査を行った。その結果、窒素、酸素など、電気陰性度の高い元素を二重結合に組み込んだ有機半導体分子が分子構造に含むと電気二重層の大きさが大きくなる傾向のあることが明らかになった。界面電気二重層の大きな系では、酸化が起こりにくい高仕事関数金属を電極に用いた場合でも緩衝層に電子ドーブが行われる(金属的な電気特性を示す)傾向があり、これを活用することが優れた緩衝層を見出すヒントになると思われる。

(2) 有機薄膜太陽電池界面のCore-Hole Clock分光

有機薄膜太陽電池の電気特性(電荷注入特性)に多大な影響を及ぼす有機/金属界面の電荷移動ダイナミクスの検出を、Core-Hole Clock分光により行った。Core-Hole Clock分光では、炭素や窒素の内殻空孔緩和時間(6 fs)の1/10~10倍の範囲にある高速電荷移動プロセスが検出可能である[4]。本研究では、エネルギー準位接続を計測済みの35DCzPPy/金属(Ag,Mg,Au)界面について、Core-Hole Clock分光の計測を行った。35DCzPPy/金属界面の電子構造はAgの場合オーム性接触、AuではLUMO準位と金属のフェルミ準位間でエネルギー障壁が生成する。これらの系でC-K edge吸収端近傍で光のエネルギーを変化させながら観測した光電子のスペクトルを図

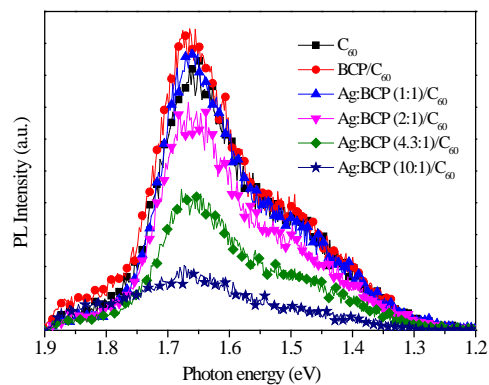
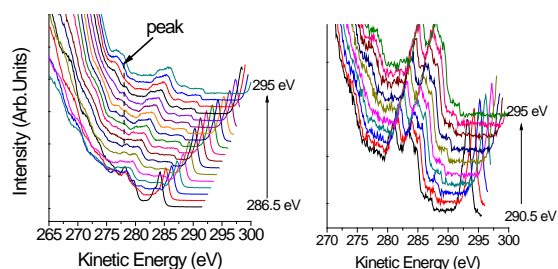


図4. AgドーブBCP層上に形成したC₆₀層の蛍光スペクトル



5に示す。これより、Au基板上では全てのプロファイルが入射光エネルギーの増大に伴いシフトするのに対し、Ag基板上では光エネルギーに依存しないピークが運動エネルギー278 eV近傍に観測された。これはオージェ緩和過程に対応するspectatorピークに帰属され、35DCzPPyのLUMO準位に電子が存在しない場合には観測されない。spectatorピークは35DCzPPyが厚膜では確認されないことから、35DCzPPy/Ag界面で炭素元素のオージェ緩和寿命(6フェムト秒)に匹敵する高速な界面電荷移動が起こっていることが明らかになった。なお、同様のspectatorピークはオーム性接触の35DCzPPy/Mg界面でも確認され、界面でのエネルギー準位接続が電荷移動特性に直接反映されることが明らかになった

参考文献)

- [1] S.Wang, **T.Sakurai**, et al., *Applied Physics Letters*, **100**, Art.243302 (2012).
- [2] S.Wang, **T.Sakurai**, et al., *Journal of Crystal Growth*, in press.
- [3] **T.Sakurai** et al., *Journal of Applied Physics*, **107**, Art 043707 (2010)
- [4] A.Fohlisch et al., *Nature* **436**, 373-376 (2005).

図5. 35DCzPPy/金属界面のCore-Hole Clock分光 ((左)Ag基板、(右)Au基板)

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5件、全て査読有)

1. “Effect of Ag-doped bathocuproine on the recombination properties of exciton in fullerene” Shenghao Wang, Takeaki Sakurai, Keiichirou Komatsu, Katsuhiro Akimoto, *Journal of Crystal Growth*, in press. (DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.12.126)
2. “Energy band bending induced charge accumulation at fullerene/bathocuproine heterojunction interface”, S.Wang, T.Sakurai, R.Kuroda, K.Akimoto, *Applied Physics Letters*, **100**, Art.243302 (2012). (DOI: 10.1063/1.4728996)
3. “Energy level alignment at interfaces between 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl phenyl)-1, 2, 4-triazole (TAZ) and metals (Ca, Mg, Ag, and Au): experiment and theory”, B.M. Datt, A. Baba, T. Sakurai, K. Akimoto, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **3**, pp.1141-1149 (2012). (DOI: 10.1007/s10008-011-1497-2)
4. “Energy level alignment of C₆₀/Ca interface with bathocuproine as a interlayer studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy”, S.Wang, T.Sakurai, R.Kuroda, H.Kato, K.Akimoto, *Japanese Journal of Applied Physics*, **51**, 10NE32 (2012). (DOI: 10.1143/JJAP.51.10NE32)
5. “Structural control of organic solar cells based on nonplanar metallophthalocyanine/C₆₀ heterojunctions using organic buffer layers”, T. Sakurai, T. Ohashi, H. Kitazume, M. Kubota, T. Suemasu, K. Akimoto, *Organic Electronics*, **12** (2011) 966. (DOI: 10.1016/j.orgel.2011.03.016)

[学会発表] (計24件)

1. “有機半導体/金属界面電子準位接続と分子構造の相関”, 櫻井岳暁, 王生浩, 付巍, 間瀬一彦, 秋本克洋, 平成25年春季第60回応用物理学関係連合講演会(神奈川工科大学, 平成25年3月27-3月30日)
2. “紫外光電子分光による有機ヘテロ界面の電子準位接続に関する研究” 付巍, 王生浩, 櫻井岳暁, 間瀬一彦, 秋本克洋, 平

成25年春季第60回応用物理学関係連合講演会(神奈川工科大学, 平成25年3月27日-3月30日)

3. “Chemical interaction at the interfaces between bathocuproine and Mg” Shenghao Wang, Takeaki Sakurai, Kazuhiko Mase, Katsuhiro Akimoto, 7th International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, March 17-19, 2013, 福岡 E-P19.
4. “Role of electrode buffer layers in organic solar cells”, T.Sakurai, S.Wang, S.Toyoshima, K.Akimoto, IEEE international renewable and sustainable energy conference, March 7-9, 2013, Ourazazate, Morocco. S-1(oral)
5. (招待講演) “Role of cathode buffer layer in organic solar cells”, T.Sakurai, 2012 *Energy Materials Nanotechnology (EMN) Fall meeting*, November 30, 2012, Las Vegas, USA.
6. (招待講演) “有機薄膜太陽電池における電極界面電子状態の放射光解析” 櫻井岳暁, UVSOR 研究会「UVSOR 有機固体専用ラインの今後の展開」(分子科学研究所, 2012年9月25日)
7. “The effect of bathocuproine on the recombination of exciton in fullerene” Shenghao Wang, Takeaki Sakurai, Keiichirou Komatsu, Katsuhiro Akimoto, The 17th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, September 23-28, 2012, 奈良, MoP-46
8. “Study on the interaction between Bathocuproine and Mg by Photoemission Spectroscopy” 王生浩, 櫻井岳暁, 付巍, 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, 平成24年秋季第73回応用物理学学会学術講演会(愛媛大学, 平成24年9月11-14日)
9. “Core-hole clock分光によるカルバゾール化合物/金属界面電荷移動の評価” 櫻井岳暁, 王生浩, 付巍, 間瀬一彦, 秋本克洋, 平成24年秋季第73回応用物理学学会学術講演会(愛媛大学, 平成24年9月11-14日)
10. (招待講演) “低分子系有機薄膜太陽電池の界面物性評価” 櫻井岳暁, 太陽電池材料開発の現在と未来-第4回半導体若手ワークショップ-(東北大学, 2012年7月30日)
11. (招待講演) “有機薄膜太陽電池におけ

- る界面物性評価とその制御”櫻井岳暁, 第3回つくばグリーンイノベーションフォーラム「有機電子・光機能材料の最前線」(筑波大学, 2012年5月25日)
12. “Gap states induced energy level alignment of fullerene (C₆₀)/bathocuproine (BCP) heterojunction interface”, 王生浩, 櫻井岳暁, 黒田龍介, 豊島晋, 加藤博雄, 秋本克洋, 平成24年春季第59回応用物理学関係連合講演会(早稲田大学, 平成24年3月15日-3月18日)
 13. “分子構造の異なるカルバゾール系化合物における有機/金属界面電子物性”, 櫻井岳暁, 王生活, 黒田龍介, 間瀬一彦, 秋本克洋, 平成24年春季第59回応用物理学関係連合講演会(早稲田大学, 平成24年3月15日-3月18日)
 14. (招待講演) “有機薄膜太陽電池における界面物性”, 櫻井岳暁, 神奈川技術アカデミー 有機薄膜太陽電池セミナー (神奈川技術アカデミー (川崎市), 平成24年3月8日)
 15. (招待講演) “有機薄膜太陽電池における界面物性”, 櫻井岳暁, 秋本克洋, 第21回日本 MRS 学術シンポジウム (MRS-J) 【セッション A】先端プラズマ技術が拓くナノマテリアルズフロンティア(横浜開港記念会館(横浜市), 平成23年12月21日)
 16. (招待講演) “有機薄膜太陽電池の物性評価”, 櫻井岳暁, 電子情報技術産業協会 (JEITA) 電子材料・デバイス技術専門委員会太陽電池技術分科会 第5回委員会 (JEITA (東京), 平成23年12月19日)
 17. “ENERGY LEVEL ALIGNMENT OF Ca/BCP/C₆₀ INTERFACES” S. Wang, T. Sakurai, R. Kuroda, H. Kato and K. Akimoto, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, November 28-December 2, 2011, 福岡, 4D-5P-27.
 18. “Study on the electronic properties of C₆₀ and bathocuproine interface using ultraviolet photoelectron spectroscopy”, S. Wang, T. Sakurai, R. Kuroda, S. Toyoshima, H. Kato and K. Akimoto, The 6th Japan-Sweden Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-VI), November 24-26, 2011, 加賀温泉, P-6.
 19. (招待講演) “CIGS 太陽電池ならびに有機薄膜太陽電池のエネルギー損失に関する研究”, 櫻井岳暁, 第3回半導体デバイス若手ワークショップ(ホテルメリージュ (宮崎), 平成23年11月11日)
 20. “紫外光電子分光による C₆₀/BCP 界面の電子構造に関する研究”, 黒田龍介, 王生浩, 豊島晋, 櫻井岳暁, 加藤博雄, 秋本克洋, 平成23年秋季第72回応用物理学学会学術講演会(山形大学, 平成23年8月29日-9月2日)
 21. (招待講演) “有機薄膜太陽電池における界面制御と評価”, 櫻井岳暁, 表面技術協会 第42回『ナノテク部会』研究会「クリーンエネルギー創製のためのナノ材料開発」(産業技術総合研究所 臨海副都心センター別館(東京), 平成23年8月22日)
 22. (招待講演) “放射光光電子分光による有機太陽電池モデル系の界面電子物性評価”櫻井岳暁, 表面科学会学術講演会シンポジウム「放射光表面化学研究の最前線」(東北大学, 2012年11月22日)(招待講演) “有機薄膜太陽電池の概要～界面の話題を中心に～”, 櫻井岳暁, 有機太陽電池研究会 (和歌山大学, 平成23年7月28日)
 23. (招待講演) “Interface control of small molecule-based organic solar cells” Takeaki Sakurai, 2011 Workshops on Nanotechnology and Solar Cells & Green Chemical Processes and Materials, June 18, 2011, Taisan, Taiwan.
 24. “Theoretical study of interaction between bathocuproine and various types of metals” M.D.Bhatt, T.Sakurai, S.Suzuki, K.Akimoto, E-MRS 2011 Spring Meeting, May 9-13, 2011, Nice, France, N-15.11.
- [図書] (計1件)
1. 有機薄膜太陽電池の研究最前線 第3章4節「有機薄膜太陽電池における界面電子構造評価」櫻井岳暁, CMC 出版, pp.154-164 (2012)
- [その他]
ホームページ
<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~semicon>

6. 研究組織

(1)研究代表者

櫻井 岳暁 (SAKURAI TAKEAKI)

筑波大学・数理物質系・講師

研究者番号：00344870