

氏名	Foggiatto Alexandre Lira			
学位の種類	博士（工学）			
学位記番号	博甲第9264号			
学位授与年月日	令和元年9月25日			
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	The relation between morphology and electrical properties in organic semiconductors (有機半導体における形態と電気的性質の関係)			
主査	筑波大学 准教授	博士(理学)	櫻井 岳暁	
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	佐々木 正洋	
副査	筑波大学 教授	博士(工学)	末益 崇	
副査	物質・材料研究機構 副拠点長	博士(工学)	若山 裕	

## 論文の要旨

有機系薄膜太陽電池は、フレキシブルな基板上に形成可能かつ大面積化が容易であり、研究開発が活発に行われている。しかし、その変換効率は実用化されている無機系太陽電池に比べ低く、エネルギー損失要因の除去が求められている。特に、光電変換層を構成するアクセプタに着目すると、基準物質であるフラーレン系材料は可視光領域で吸収帯が狭く、電子-正孔対の生成数が少ないという根本的な課題がある。このため、代替となるアクセプタ材料が検討されており、有望な候補として可視光領域に広い吸収帯があり高い変換効率を示すサブフタロシアン(SbPc)が注目を集めるようになった。本論文では、SbPc をアクセプタに用いた太陽電池のデバイス内部での電子状態を調査し、開放起電圧の損失要因について論じた結果がまとめられている。

まず、チオフェンオリゴマー(sexithiophene:6T)をドナー、SbPc をアクセプタに用いた2層ヘテロ構造太陽電池界面のエネルギー準位接続について、放射光光電子分光により調査した結果が述べられている。SbPc は非平面な分子構造を取り、いびつな分子形状のため結晶化しにくい。このため、基板を加熱することなく SbPc 薄膜を形成すると、膜中の分子配向がランダムになる。SbPc の双極子モーメントは巨大(4.59 Debye)であり、双極子の誘起する局所電場により、ポテンシャルゆらぎやバンドギャップ内準位が形成する。この準位への電荷蓄積によりデバイス内部でバンドベンディングや界面双極子が誘起され、開放起電圧の巨大な損失(0.8 V)の一因になることを明らかにしている。

続いて、開放起電圧の損失を防ぐため、アニールによる SbPc 薄膜の結晶化、SbPc 誘導体である Cl6SbPc(双極子モーメント 1.43 Debye)への置換、の2つの解決法を提案している。基板温度を 150°C

にアニールした場合、数マイクロメートルの領域で SubPc が分子配向を揃えながら結晶成長する様子を、放射光軟 X 線顕微鏡 (STXM) により確認している。このとき、結晶内で対向する分子が規則構造をとるため、局所電場は打ち消され、バンドギャップ内準位の低減に伴うバンドベンディング、界面双極子の解消が起こり、開放起電圧損失の要因が取り除かれることを明らかにしている。一方、Cl6SubPc にアクセプタ分子を置換した場合には、分子の双極子モーメントが小さくなることにより局所電場が小さくなり、これもバンドギャップ内準位の低減に結びつき、アニール時と同様、開放起電圧損失の要因が除去されることを述べている。以上の2つの試みは、非フラーレン系有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた新たな開発要素技術になりうると結論づけている。

なお、STXM 像の画像解析による結晶粒界構造評価や、密度汎関数法の計算による局所電場とエネルギー準位ゆらぎの相関について考察した結果についても紹介されており、前述の非フラーレン系有機薄膜太陽電池の電子状態に関する議論を補完している。

## 審 査 の 要 旨

### 〔批評〕

非フラーレン系アクセプタ材料を採用した有機薄膜太陽電池は、デバイスの高効率化に向け有望であるが、フラーレンよりも結晶化しにくく電子物性制御が困難あり、開放起電圧の損失が大きいという問題がある。本論文では、SubPc をアクセプタに用いた場合に起こる開放起電圧の損失が、分子の巨大な双極子が誘起する局所電場、ならびにバンドギャップ内準位に起因することを明らかにした。一方、この損失は、薄膜の結晶化や小さな双極子を有する分子誘導体の採用による局所電場の解消により抑制できることを見出した。本論文で取り組んだ系統的な電子状態評価は、今後の非フラーレン系有機薄膜太陽電池、ならびに有機半導体デバイスの設計指針の構築に広く貢献するものであり、高く評価できる。

### 〔最終試験結果〕

令和元年 7 月 31 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。