有機太陽電池の外部量子効率と電子供与体膜の 結晶性・分子配向性

尾 上 順

名古屋大学大学院工学研究科 ☎ 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

(2014 年 7 月 15 日受付 ; 2014 年 8 月 7 日掲載決定)

Effects of Molecular Crystallinity/Orientation of Donor Film on the External Quantum Efficiency of Organic Solar Cells

Jun ONOE

Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603

(Received July 15, 2014 ; Accepted August 7, 2014)

Organic solar cells have been intensively investigated as next-generation solar cells, because of their fascinating advantages of lightweight, low fabrication cost, resource-free, and flexibility. However, the fundamental aspects for improving the energy conversion efficiency (η) have been unclear satisfactorily. In this review, I report on the effects of molecular crystallinity/orientation of a donor film on the external quantum efficiency, which is one of the most important factors to determine the η , of Zinc-porphyrin/ C_{60} hetero-junction solar cells.

KEYWORDS : external quantum efficiency, molecular crystallinity/orientation, intra/inter molecular excitons, carrier mobility

1. は じ め に

太陽電池はここ数年で飛躍的に普及をしているが、他のベース電源に比べて発電コストが高く（火力発電のおよそ2倍）、太陽電池を主としたエネルギーシステムの普及にはまだまだ課題が山積している。たとえば、汎用のシリコン（Si）太陽電池を作製するためには、素材のSiの純度を上げる必要があり、相当量の熱（化石燃料）を要する。さらに、日本はそのSiのほとんどを輸入に頼っている。したがって、Si太陽電池が「再生可能エネルギー」の将来まで含めたフロントランナーとして期待するのはいささか疑問が残る。その他の太陽電池として化合物半導体を用いたものもあるが、素材となるガリウムヒ素（GaAs）などは環境負荷が大きいと、現状では人工衛星などへの使用に限られている。

有機太陽電池（OPV）は、資源フリー・低コスト・環

境低負荷・フレキシブルなどの利点があるため、上述したような既存の太陽電池が抱えている問題を解決できると期待され、近年、世界中で研究が進められている。Fig. 1 (a) に示すように、このOPVの基本構造は電子受容体（A）と電子供与体（D）のヘテロ接合型構造であり、光電流は次の五つの過程を経て発生する（Fig. 1 (b) 参照）：①光照射によって有機膜内に励起子が発生する、②励起子がD/A界面へ拡散する、③イオン化ポテンシャル・電子親和力等の違いによってD/A界面に生じる電位勾配により励起子が分離し、キャリア（電子、正孔）が発生する、④電子はA膜中を、正孔はD膜中を移動し、⑤キャリアが電極に到達し、電流が発生する。

しかしながら、励起子拡散長が短いこと（10~30 nm）や有機膜の抵抗率が高い（たとえば、 C_{60} 膜の抵抗値： $10^8 \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ ）ためにキャリア移動度が小さいことが要因となり、エネルギー変換効率（ η ）は既存のSi太陽電池に比べて低く、実用化に至っていない。具体的

Fig. 1. (color online). Schematic illustration of a typical hetero-junction OPV cell (a). I - V characteristics of OPV cells under dark (blue) and illumination (red) conditions (b). Schematic illustration of elementary photo-generated current processes for OPV cell (c).

には、Si 太陽電池の η が 20% 以上得られているのに対し、OPV の η は最大でも 10% 程度であるため、 η を向上させることが最大の課題であるが、上記五つの素過程とエネルギー変換効率との相関関係が十分明らかにされていないのが現状である。

エネルギー変換効率 η [%] は、入射光のエネルギー (P_0) に対する素子の最大出力 (P_m) との比で定義される。すなわち、

$$\eta = \frac{P_m}{P_0} = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_0} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 I_{sc} 、 V_{oc} 、 FF は短絡電流、開放電圧、フィルファクター、をそれぞれ表す。Fig. 1 (c) に示すように、 I_{sc} と V_{oc} は電流-電圧 (I - V) 曲線と Y 軸 (電流) と X 軸 (電圧) の交点からそれぞれ求められる。 FF は、

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} \quad (2)$$

で与えられる。また、 I_{sc} はつぎの式で表される。

$$I_{sc} = \int \left(\frac{\lambda q}{hc} \right) EQE(\lambda) S(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

ここで、 λ 、 q 、 h 、 c 、 EQE 、 S は、照射光の波長、電気素量、プランク定数、光速、外部量子効率、照射光強度、をそれぞれ表す。(1)式に示されるように、エネルギー変換効率 η を増加させるためには、 I_{sc} 、 V_{oc} 、 FF

を大きくすることが必要不可欠である。しかし、 FF は素子の抵抗に依存するため、おおむね I_{sc} と比例関係にあり、本質的には I_{sc} と V_{oc} を向上させることが重要となる。また、(3)式より I_{sc} を向上させるためには、外部量子効率 (EQE) を上げる必要がある。 EQE は、

$$EQE = \frac{\text{(素子から取り出されたキャリア数)}}{\text{(照射された光子数)}}$$

として定義される。

V_{oc} は D/A 界面での電子状態が深くかかわっていることは明らかにされているが、その起源は十分に理解されていなかった。最近、筆者らは動作中の OPV に *in situ* 非破壊インピーダンス分光することにより、D/A 界面近傍の D および A 膜に発生する内蔵電位の和が開放電圧と良い一致を示すことを見いだしている¹⁻⁴⁾。一方、 I_{sc} では、過程②において励起子拡散長 (10~30 nm) が短いこと⁵⁾、過程④において有機膜が高抵抗のためにキャリア移動度が小さいこと、などが律速であることが明らかにされており、有機膜中の分子配向を制御することで、励起子拡散長やキャリア移動度を向上させることが試みられてきた。

分子配向制御の一般的な手法としては、膜のアニール処理 (室温で製膜後、膜に熱を加える) や基板温度を上げた状態で真空蒸着を行う手法などがある。しかしながら、これらの手法の多くは分子配向変化に伴い膜の表面/界面状態も変化してしまう。そのため、それらの膜を用いた素子では「分子配向変化」と「表面/界面状態変化」の両方の寄与が同時に素子特性に反映されてしまい、分子配向と素子特性の直接的な関係はわかっていないのが現状である。 I_{sc} を向上させる他の手法としては、共蒸着法などによって D/A 界面をバルクヘテロ接合させることで界面積を増やす手法が知られている⁶⁾。しかしながら、この手法においても、D/A 界面構造の詳細は明らかにされておらず、光电変換効率向上の直接的な要因は憶測の域を出ない。また、同じバルクヘテロ接合を再現よく作製することも難しいと考えられ、実用的なプロセスで高い歩留まりが達成されないことが危惧される。OPV の光电変換率はここ近年伸び悩んでおり、素子構造をナノスケールで把握し、その素子構造と素子特性の相関性を明らかにすることが新たなブレイクスルーをもたらすといえる。

本稿では、電子受容体として C_{60} 薄膜を、電子供与体として亜鉛オクタエチルポルフィリン [(Zn(OEP)) 薄膜を ITO 透明電極基板上にヘテロ接合させ、アルミ電極 (Al) で挟んだ構造 [ITO/Zn(OEP)/ C_{60} /Al] の OPV 電池を例に、Zn(OEP) の表面形状を変えず分子配向・結晶性のみを変化させた膜を用いて、分子配向・結晶性と

EQE との相関を明らかにしたので紹介する⁷⁻¹³⁾。

2. 亜鉛ポルフィリン薄膜の結晶性・配向性

電子供与体として Zn(OEP) を選択した理由は、可視域に大きな吸収ピークをもち、C₆₀ 膜が Zn(OEP) 薄膜上に積層し、C₆₀ との相互作用が強い、等である。OPV セルの構造上、Zn(OEP) は ITO 透明電極基板上に製膜する必要があるため、まず ITO 基板上での Zn(OEP) 薄膜の結晶性・配向性を調べた。OPV セルでは一般的に膜厚 10~30 nm の有機膜が用いられるため、本実験では膜厚 20 nm の Zn(OEP) 膜を真空蒸着法 (1.0×10^{-7} Pa) により製膜し、その Zn(OEP) 膜の結晶性・配向性を X 線回折 (XRD) (2θ - ω スキャン, Cu K α : $\lambda = 0.15418$ nm) を用いて評価した。また、膜表面の形状評価には走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた。結晶性・配向性の制御には、超高真空中でのアニール処理法と基板温度を上げた状態で製膜する手法を用いた。本稿では、その効果がより顕著に現れた例として、室温で製膜後 200°C、1 分のアニール処理をした Zn(OEP) 膜と基板温度を 200°C にして製膜した Zn(OEP) 膜の結晶性・配向性の結果を紹介する。

Fig. 2 に基板温度を室温 (RT) にて作製した膜 (a) と基板温度 200°C にて作製した膜 (b)、アニール処理 (200°C, 1 min) を行った膜 (c) の 2θ - ω スキャンの結果をそれぞれ示す。

いずれの膜においても、 $2\theta = 20^\circ, 30^\circ, 35^\circ$ 付近でピークが現れているが、これは ITO 基板の (211), (222), (400) 面に由来する。そのため、室温で製膜した Zn(OEP) 蒸着膜の 2θ - ω スキャンの結果 (a) からは ITO 基板由来のピーク以外は現れなかったことから、アモルファスになっている。一方、200°C で作製した膜 (b) とアニール処理を行った膜 (c) の 2θ - ω スキャンの結果では、ともに $2\theta = 7.9^\circ$ のところに新たなピークが現れ、Zn(OEP) 膜が結晶性を有している。さらに、デバイ・シェラーの式

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4)$$

から、粒径 20 nm の結晶粒が形成されている。ここで、 D, λ, β は、結晶粒サイズ、X 線波長、ピークの半値幅、をそれぞれ表す。興味深いことに、この結晶粒のサイズは製膜方法や膜厚に依存せず、常に安定した大きさであった。また、粉末 XRD のシミュレーションの結果から、このピークは Zn(OEP) 単結晶の (0 1 -1) 面に相当し、Zn(OEP) 分子は基板に対しておよそ 52° 傾いていることがわかった (Fig. 2 挿入図)。

Fig. 3 に各膜の断面 (1) と表面 (2) の SEM 像と膜

Fig. 2. (color online). 2θ - ω XRD results of Zn(OEP) films deposited on ITO substrate (a) at room temperature (RT), (b) at 200°C, and (c) after post-annealing of (a) at 200°C for 1 min. Insert shows the schematic illustration of the molecular orientation of Zn(OEP).

Fig. 3. (color online). Cross-sectional (a, b, c-1) and surface (a, b, c-2) SEM images of Zn(OEP) films deposited on ITO (a) at RT, (b) at 200°C, and (c) after the post-annealing of (a), along with the corresponding schematic structures (a, b, c-3).

構造の模式図 (3) をそれぞれ示す。これらの SEM 像から、基板温度 RT で製膜した Zn(OEP) 膜 (a) は ITO 電極基板上に均一に蒸着されているが、基板温度 200°C で製膜した Zn(OEP) 膜 (b) では、表面ラフネスが著しく増加し、表面 SEM 像 (b-2) から Zn(OEP) が凹凸に膜成長し始めている様子が観察される。室温で製膜した場合と蒸着量が同じにもかかわらず、結晶性が向上した点で基板温度効果は有意であるが、200°C で作製した膜

を素子に用いた際は、結晶性・配向性の変化に伴う効果だけではなく、Zn(OEP)/C₆₀ 界面状態の変化による効果も考慮する必要がある、結晶性・配向性がEQEにどのような影響をもたらすのかを議論するためには、表面ラフネスが変化したことは望ましくない。一方、アニール処理(200℃, 1 min)を行った膜(c)では結晶性を有しているにもかかわらず、室温で作製した膜と同程度の表面ラフネスであった。したがって、200℃で1分間アニール処理を行うことにより、Zn(OEP)膜の表面状態を変化させることなく結晶構造(分子配向)のみを変化させられることがわかった。

また、Fig. 3 (c)-3 に示すように、膜厚と結晶粒の大きさが同程度であることから、キャリアの移動方向に関しては結晶粒界のない膜であるといえる。そのため、室温で作製した非結晶性 Zn(OEP) 膜と上記条件でアニール処理した結晶性 Zn(OEP) 膜を用いた素子をそれぞれ作製・評価することで、膜の結晶性・配向性と EQE との相関が明らかになる。

3. 有機薄膜太陽電池の作製と評価

3.1 素子作製

真空蒸着法により、ITO 基板上に Zn(OEP) 膜(膜厚 20 nm)を室温で作製した後、同チャンバー内で Zn(OEP) 膜上に C₆₀ 膜(膜厚 30 nm)を蒸着した。アニール処理した Zn(OEP) 膜を素子に用いる際は、C₆₀ 膜を蒸着する前にアニール処理(200℃, 1 min)を行った。Zn(OEP)と C₆₀ の積層膜を作製した後、別真空チャンバー(1.0×10⁻⁴ Pa)にて 1 mm 幅の Al 電極を最上部に蒸着した。ITO 基板も 1 mm 幅にエッチングし、Al 電極は ITO 電極に対して直角に交差するように蒸着したため、動作している素子の実効面積は 1 mm²である (Fig. 4 参

Fig. 4. (color online). Schematic representation of the present apparatus system to measure the external quantum efficiency of OPV cells.

照)。

3.2 外部量子効率の測定

Fig. 4 に示すように、分光器からの単色光(400~700 nm)をバンドルファイバーに通し、その光を平行光にするために、無限遠補正光学系の顕微鏡用対物レンズを用いた。平行光は最終的にアイリスを通り、素子の有効面積のみに照射され、素子からの出力はロックインアンプを介して測定した。対物レンズと素子の間に光学チョッパーを挿入し、素子への入射光を一定周波数(400~450 Hz)で変調することにより交流光束に変換した。この変調信号をロックインアンプの参照信号とすることで、変調周波数と同調した出力のみを取り出すことにより、素子からの出力信号を高感度に測定した。素子の実効面積が 1 mm²と小さいため、素子への光照射は顕微鏡下でアライメントを行った。

4. 亜鉛ポルフィリン薄膜の結晶性・配向性と外部量子効率

Fig. 5 (a) に室温にして製膜したアモルファス Zn(OEP) 膜を用いた素子(実線)と、アニール処理(200℃, 1 min)を行った結晶性 Zn(OEP) 膜を用いた素子(点線)の EQE の結果を示す。Fig. 5 (a) のおける横軸は照射光の波長である。また、Fig. 5 (b) には膜厚 30 nm の C₆₀ 膜(長鎖線)と膜厚 20 nm の Zn(OEP) 膜

Fig. 5. (color online). (a) the EQE of the OPV cells using amorphous (solid blue line) and crystalline (dotted orange line) Zn(OEP) films, (b) photo-absorption spectra of the 30 nm-thick C₆₀ film (broken green line), amorphous (solid blue line) and crystalline (dotted orange line) 20 nm-thick Zn(OEP) films.

(アモルファス：実線，結晶性：点線)，さらに Zn(OEP) 分子 (破線) の紫外可視吸収スペクトルを示す。アモルファス Zn(OEP) 膜を用いた素子 (実線) では，バッファ層を用いていないにもかかわらず最大 $EQE = 36\%$ (at 400 nm) を示し，バッファ層を用いた代表的な素子と同等の効率を示した。OPV セルでは一般的に電極/有機膜界面に PEDOT:PSS や BCP といったバッファ層が用いられる。PEDOT:PSS はスピンコート法により ITO 基板上に製膜され，ITO 表面の平滑化による短絡防止や仕事関数が ITO に比べ 0.5 eV 大きいことから正孔注入層の役割を担っている。BCP は有機膜/金属電極界面に真空蒸着法により製膜され，金属電極の蒸着時に有機膜を保護する働きなどがある。一方，結晶性 Zn(OEP) を用いた素子 (点線) では最大 EQE が 42% (at 400 nm) まで向上し，Zn(OEP) 膜の結晶化による効果が確認できた。これは，Zn(OEP) 膜の結晶化により，Zn(OEP) 膜内のキャリア (正孔) 移動度が向上していることが考えられる。実際，Fig. 5 (a) に示すように，Zn(OEP) 膜が吸収帯を持たない 630~700 nm においても EQE は僅かに増加している。これは， C_{60} 膜内で発生した励起子が D/A 界面で励起子分離し，Zn(OEP) 膜側へ移動した正孔の移動度が向上したことによると考えられる。正孔は 400~700 nm の全領域で発生しているため，正孔の移動度向上に起因する EQE 増加は波長帯に依存性しないと考えられるが，Fig. 5 (a) に示すように 420~520 nm 付近では， EQE は著しく向上 (平均して 37% 向上) しているのに対して，400 nm 付近と 550~700 nm では僅かな向上しか見られず， EQE 増加率は波長帯に依存している。そのため，「正孔の移動度向上」由来による EQE 増加は上述したように僅かであり，「正孔の移動度向上」以外にも EQE を増加させた要因が考えられる。この EQE 増加率の波長依存性は，素子内で発生した励起子の種類の違いに起因することが考えられる。

Fig. 5 (b) に示すように，400 nm と 550~600 nm は Zn(OEP) の B バンド (基底 1 重項 $S_0 \rightarrow$ 第 2 励起一重項 S_2)，Q バンド ($S_0 \rightarrow$ 第 1 励起一重項 S_1) の吸収に対応し，分子内励起であるのに対して，著しく EQE が向上した 420~520 nm は Zn(OEP) 分子自身 (Fig. 5 (b) 破線) は吸収帯を持たない波長域であり，膜になることで初めてこの波長域に吸収帯が形成されている。このように，膜形成によって現れる吸収帯は分子間をまたいで励起する分子間電荷移動型 (IMCT) 励起による吸収で， C_{60} も膜形成により IMCT 励起による吸収帯が現れることが報告されている。また，Fig. 5 (b) に示すように，420~520 nm において結晶性 Zn(OEP) 膜の吸収率はア

Fig. 6. (color online). (a) photoluminescence (PL) spectra of the crystalline Zn (OEP) film excited by 400 nm (solid line) and 440 nm (dotted line), (b) schematic energy diagram of the corresponding PL spectra.

モルファス Zn(OEP) 膜に比べて僅かに増加している。これは，発生した励起子数が増加したことを意味しており，IMCT 励起子の発生数は分子間距離 (結晶性・配向性) に依存するため，この波長帯での吸収が IMCT 励起によるものであることを示唆している。Zn(OEP) 膜の 420~520 nm での吸収帯が IMCT 励起による吸収であることを確かめるために，Zn(OEP) 膜の発光特性を調べた。

Fig. 6 (a) に励起光源として 400 nm (実線) と 440 nm (破線) の光を用いた結晶性 Zn(OEP) 膜の発光スペクトルの結果をそれぞれ示す。440 nm の励起の場合，スペクトル強度が 400 nm の場合に比べて若干減少するものの，Zn(OEP) 分子が吸収帯を持たない波長帯であるにもかかわらず，同程度のスペクトル強度が得られた。さらに，スペクトル形状は両スペクトルとも Q バンドからの発光特性を示していることから，Fig. 6 (b) に示すダイアグラムのように，440 nm の光で励起された電子は IMCT 励起子準位に遷移され，B バンド吸収によって生じた励起子と同様に，最終的に Q バンドの準位 S_1 まで下がり，そこから発光を伴って基底準位 S_0 に失活したと考えられ，420~520 nm の吸収帯が IMCT 励起による吸収であることがわかった。したがって，IMCT 励起子数は分子内励起子のそれと比べ，結晶性・配向性といった膜構造に影響されやすいため，結晶性 Zn(OEP) 膜を用いることにより，IMCT 励起子数が向上し，420~520 nm の波長帯で EQE が大きく向上したものと考えられる。

5. ま と め

有機太陽電池における光電変換効率と有機膜の結晶性・配向性との相関を明らかにすることを目的に，Zn(OEP) 膜の表面状態を変化させることなく結晶性のみを変化させることで，Zn(OEP) 膜の結晶性・配向性が外

部量子効率 (EQE) に及ぼす効果を調べた結果, IMCT 励起子数の増大と結晶化によるキャリア (今回は正孔) 移動度の向上が EQE 向上の要因であることを明らかにした。

既往の研究では, IMCT 励起子と分子内励起子の違いまで考慮した素子設計はされておらず, 理論的研究においても励起子の種類を区別した厳密な計算結果は報告されていない。今後は IMCT 励起子に着目することで新たなブレイクスルーや, より詳細な光電変換機構の解明が期待できる。また, 将来的には分子レベルで膜構造を制御し, 励起子拡散長やキャリア移動度を最大限に向上させるだけでなく, 理想的な D/A 界面も形成させることができれば, 有機太陽電池の実用化は十分に期待できる。

謝 辞

最後に, 本稿で紹介した研究成果は, 筆者の研究室で修士・博士課程を修了した龍崎 奏 博士 (現在: 九州大学先端物質科学研究所助教) の貢献によるところが大きい。また, 研究成果の多くは電源開発 (株) による助成により行われた。

文 献

- 1) S. Ryuzaki and J. Onoe : J. Phys. D : Appl. Phys. **44**, 265102 (2011).
- 2) 龍崎 奏, 尾上 順 : 表面科学 **33**, 93 (2012).
- 3) 龍崎 奏, 尾上 順 : 電気学会論文誌 C **132**, 1291 (2012).
- 4) S. Ryuzaki and J. Onoe : Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 06GD03 (2013).
- 5) P. Peumans, A. Yakimov and S.R. Forrest : J. Appl. Phys. **93**, 3693 (2003).
- 6) M. Hiramoto, H. Fujiwara and M. Yokoyama : J. Appl. Phys. **72**, 3781 (1992).
- 7) S. Ryuzaki, T. Ishii and J. Onoe : Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 5363 (2007).
- 8) S. Ryuzaki and J. Onoe : J. Appl. Phys. **103**, 33516 (2008).
- 9) S. Ryuzaki, T. Hasegawa and J. Onoe : J. Appl. Phys. **105**, 113529 (2009).
- 10) S. Ryuzaki and J. Onoe : J. Appl. Phys. **106**, 023526 (2009).
- 11) S. Ryuzaki, T. Kai, Y. Toda, S. Adachi and J. Onoe : J. Phys. D : Appl. Phys. **44**, 145103 (2011).
- 12) 龍崎 奏, 尾上 順 : ナノ学会会報 **10**, 57 (2012).
- 13) S. Ryuzaki and J. Onoe : Nano Rev. **4**, 21055 (2013).