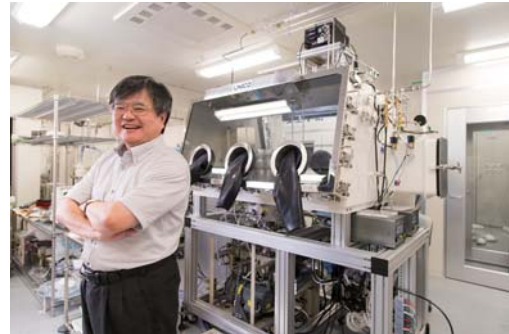


有機太陽電池のための バンドギャップサイエンス

平本 昌宏 物質分子科学研究領域 分子機能研究部門 教授

ひらもと・まさひろ
1958年広島県生まれ。1984年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系博士課程中退。1984年分子科学研究所文部技官。
1988年大阪大学工学部助手。1997年大阪大学大学院工学研究科准教授。2008年分子科学研究所教授。専門は有機半導体の光電物性と太陽電池、デバイス応用。



はじめに

有機薄膜太陽電池^[1,2]の変換効率は、実用化の目安である10%を越え^[3]、サンプル出荷が始まるレベルに達している。

私たちは、有機半導体に、無機半導体の考え方を直接適用して、「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」を確立することが重要と考えている。すなわち、有機半導体においても、超高純度化^[4]、ドーピングによるpn制

御、内蔵電界形成、半導体パラメータ精密評価等の、無機半導体であるシリコンに匹敵する、有機半導体の物性物理学の確立が必要である。

ドーピング技術

ドーピングは、共蒸着によって行った。単独有機半導体だけでなく、2種の有機半導体の共蒸着膜に対してドーピ

ングすることも考え、蒸着装置内に3つの蒸着源と水晶振動子膜厚計(QCM)を設置し、3種の材料の蒸着速度を独立にモニターできるように仕切り板を設けた(図1(a))。極微量ドーピングのために、QCMからの出力をPCに取り込んでディスプレイに表示し、非常にゆつくりとした膜厚の変化をモニターした(図1(b))。以上の工夫で、体積比10ppmまでの極微量ドーピングができる。

有機半導体薄膜には、酸素と水が不純物となる。そのため、一度でもサンプルを空気にさらすと、フェルミレベル(E_F)、セル特性が大きく影響を受ける。そのため、蒸着装置と E_F 測定のためのケルビンプローブ(図1(d))をグローブボックスに内蔵し(図1(c))、空気に全く晒さないシステムを構築した。

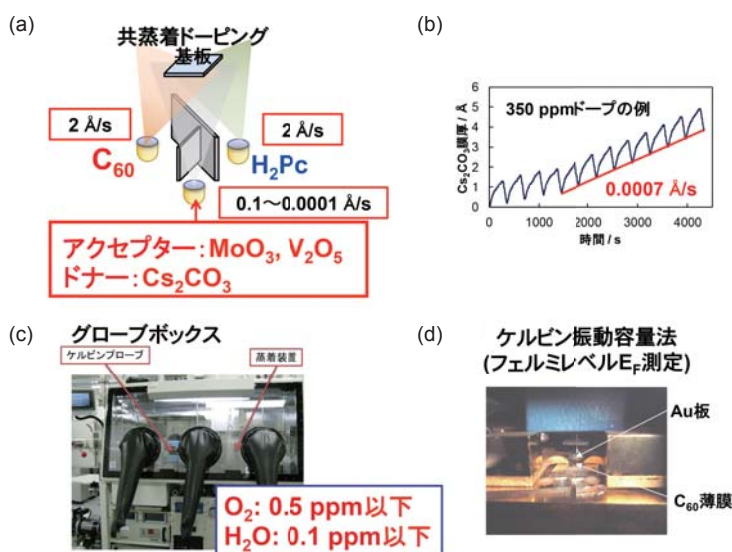


図1 (a) 共蒸着によるドーピング。(b) 極微量ドーピングのための膜厚計(QCM)出力例。ベースラインの変化から、0.0007 Å/sと分かる。(c) 蒸着装置/ケルビンプローブ/内蔵グローブボックス。(d) ケルビンプローブ。有機半導体薄膜サンプルと振動する金属板から成るコンデンサーを形成し、サンプルのフェルミレベル(E_F)を決定する。

有機半導体のpn制御

まず、有機太陽電池の基幹材料である C_{60} について、pn制御技術を確立した^[5]。酸化モリブデン(MoO_3)を共蒸着ドーピングした。 MoO_3 蒸着膜の E_F は6.7 eVと非常に深く(図2右端)、 C_{60} の価電子帯(6.4 eV)から十分電子を引き抜く能力を持つ(図2左端)。実

際、ノンドープC₆₀のE_Fはバンドギャップ中央より上に位置するが、MoO₃を3,300 ppmドープすると、EFは大きくプラスシフトして価電子帯に近づき、5.9 eVとなり、p型化した(図2左端)。

MoO₃とC₆₀の比率1:1の共蒸着膜は、強く着色して茶色になり、電荷移動(CT)錯体が形成されていることが明らかになった(図3上)。図3中段にドーピング機構を示す。基底状態でCT錯体(C₆₀⁺---MoO₃⁻)が形成される。室温の熱エネルギーでC₆₀上のプラス電荷は、MoO₃⁻イオンから解放され、価電子帯を自由に動けるようになり、EFがプラスシフトしp型化する(図3中段左)。これは、シリコンに対するホウ素(B)ドーピングの機構のアナロジーとして考えることができる(図3下)。なお、炭酸セシウム(Cs₂CO₃)は、C₆₀をn型化できるドナー性ドーパントとして働く^[6]。この場合は、裏返し機構となる(図3右)。

ドーピングによってC₆₀に発生した電荷が、室温の熱エネルギーで自由キャリアになる確率、すなわち、イオン化率が、Cs₂CO₃は約10%、MoO₃は約2%であることが分かった。シリコンにおけるP, Bドープの室温のイオン化率はほぼ100%なので、それよりもかなり小さい。有機半導体は無機半導体に比べて比誘電率が小さいため、CT錯体(C₆₀⁺---MoO₃⁻) (図3中段)のプラスとマイナス電荷に働く引力が強く、イオン化率が小さくなっていると考えている。

フラーレン類以外にも、フタロシアニン類^[7]、典型的有機太陽電池材料、電子、ホール輸送材料に対して、pn制御が可能である(図2)。原理的には、すべての有機半導体に対してドーピングによるpn制御が可能であることが分かる。

共蒸着膜のpn制御

単独の有機半導体では励起子が分離せず、光電流がほとんど生じない。有機太陽電池では、電荷分離エネルギー関係を持つ、2種の有機半導体の共蒸着膜中で励起子を分離させることが、実

用レベルの光電流量を得るために不可欠である^[8]。そこで、2つの有機半導体から成る共蒸着混合膜を、1つの半導体とみなしてドーピングによるpn制御を行った。この方法をとれば、共蒸着膜は全バルクで励起子が分離するため、

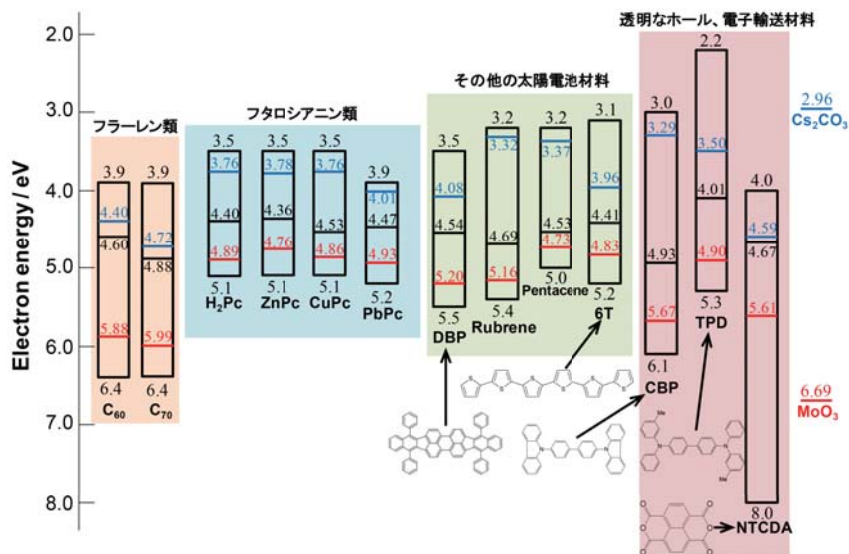


図2 種々の有機半導体に対するドーピング結果。中央の黒線がノンドープ、それよりも下側へプラスシフトした赤線がMoO₃ドープ、上側へマイナスシフトした青線がCs₂CO₃をドープした場合のフェルミレベル(E_F)の位置。ドーピング濃度3,000 ppm。pn制御は原理的に全ての有機半導体に対して可能である。

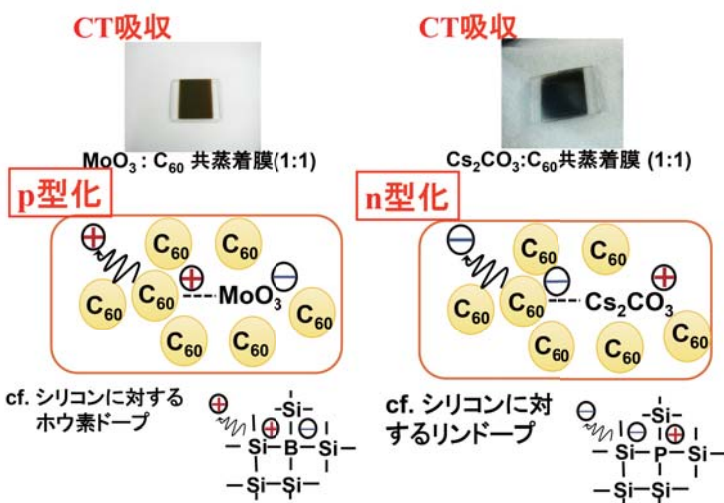


図3 MoO₃、および、Cs₂CO₃ドーピングによる、C₆₀のp型化、n型化の機構。シリコンにおけるドーピングと比較して示す。各ドーパントとC₆₀を、比率1:1の非常に高濃度で共蒸着膜化すると、強いCT吸収によって着色する。

「励起子が分離しない」という有機太陽電池特有の問題がなくなり、無機太陽電池と同様の取り扱いができるようになる。

図4に、フタロシアニン(H₂Pc)とフラーレン(C₆₀)共蒸着膜(H₂Pc:C₆₀)のpn制御の例を示す。共蒸着膜のフェルミレベル(E_F)は、C₆₀とH₂Pcのバンドギャップのオーバーラップした、C₆₀の伝導帯(CB)とH₂Pcの価電子帯(VB)の間、すなわち「共蒸着膜のバンドギャップ」の中で動く。すなわち、ドナー性ドーパント(Cs₂CO₃)、アクセプター性ドーパント(V₂O₅)のドーピングによって、E_Fはそれぞれ、4.2 eVまでマイナスシフトしてC₆₀の伝導帯下端に近づき、4.9 eVまでプラスシフトしてH₂Pcの価電子帯上端に近づいた。

この共蒸着膜のpn制御技術を応用することで、n型、p型ショットキー接合^[9]、pnホモ接合、p⁺、n⁺有機/金属オーミック接合(+は高濃度ドーピングを意味)、p⁺in⁺ホモ接合、n⁺p⁺有機/有機オーミック接合などの一連の基本接合を、共蒸着膜中に作り込むことができた。

ドーピングのみによるセル設計・作製

ドーピングのみによってセルを自由自在に設計できる。ここでは、C₆₀:6T(sexithiophene)共蒸着膜タンデムセルの例を示す(図5(a))^[10,11]。シングルセルは、絶縁層(i層)として働くノンドープ層をp⁺、n⁺層でサンドイッチしたp⁺in⁺構造、タンデムセルは、n⁺p⁺ハイドープオーミック接合によってシングルセルを2つ連結した構造である。図5(b)に示したように、シングルセルの開放端電圧(V_{oc})0.85 Vがタンデム化によって1.69 Vとほぼ2倍となり、ハイドープn⁺p⁺層がセル連結に有効であることが分かる。

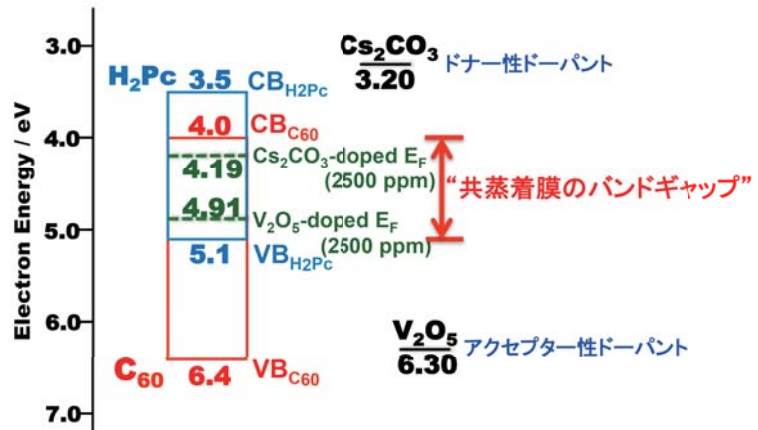


図4 2種の有機半導体から成る共蒸着膜へのドーピングによるpn制御。フェルミレベル(E_F)は、「共蒸着膜のバンドギャップ」の中で変化する。

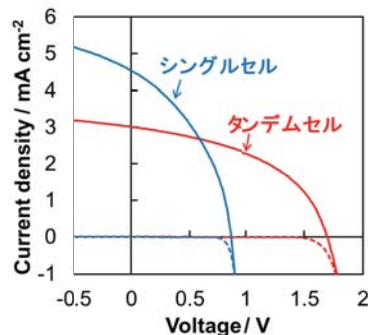
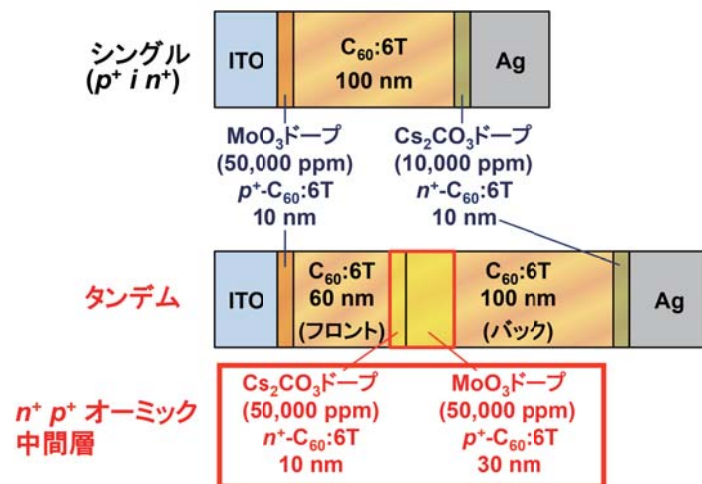


図5 (a) ドーピングのみで共蒸着膜中に作り込んだタンデムセルの構造。各ユニットセルはp⁺in⁺構造を持ち、n⁺p⁺ハイドープ接合で連結されている。(b) シングルセル(青色)とタンデムセル(赤色)の特性。シングルセル性能は、J_{sc}: 4.5 mA cm⁻², V_{oc}: 0.85 V, FF: 0.41, 効率: 1.6%。タンデムセル性能は、J_{sc}: 3.0 mA cm⁻², V_{oc}: 1.69 V, FF: 0.47, 効率: 2.4%。

ケルビンプローブ測定によって、今回のタンデムセルのエネルギーバンド図を実スケールで描くことができる(図6)。伝導帯(CB)と価電子帯(VB)が二重になっているのは、C₆₀と6Tの混合になっているためである。太陽光照射下、フロントセルとバックセルそれぞれのi層で、C₆₀と6Tの有機半導体間の光誘起電子移動によって光電流が発生する。n⁺p⁺接合は空乏層が13 nmと非常に薄いため、オーミックトンネル接合を形成し、フロントセルとバックセルで生成した電子とホールがここで互いに消滅し、その結果として、開放端電圧が2倍となる。

まとめと展望

有機半導体において、ドナー性、アクセプター性のドーパントを見だし、pn制御技術を確認した。ドーピングのみで、一連の基本的接合、さらには、セルそのものを、単独、共蒸着膜中に作り込む技術を確認した。有機太陽電池のセル設計に、無機太陽電池の方法論を積極的に適

用することは、非常に実りが多く、その過程で、逆に、有機半導体に特徴的な性質も浮き彫りになる。

伝導度(σ)は、キャリア濃度(n)とキャリア移動度(μ)の積で表されるため [$\sigma = en\mu$]、 n と μ の双方を増大できれば、セル抵抗を抜本的に減少できる。ドーピング技術は、キャリア濃度(n)を増大させることに相当する。私たちは、蒸着

中に第3分子を導入することで、共蒸着膜を相分離させ、ホールと電子それぞれの移動度(μ)を増大させる技術を確認している^[12]。現在、この2つの技術を統合し、無機系太陽電池に追いつくことを目指している。

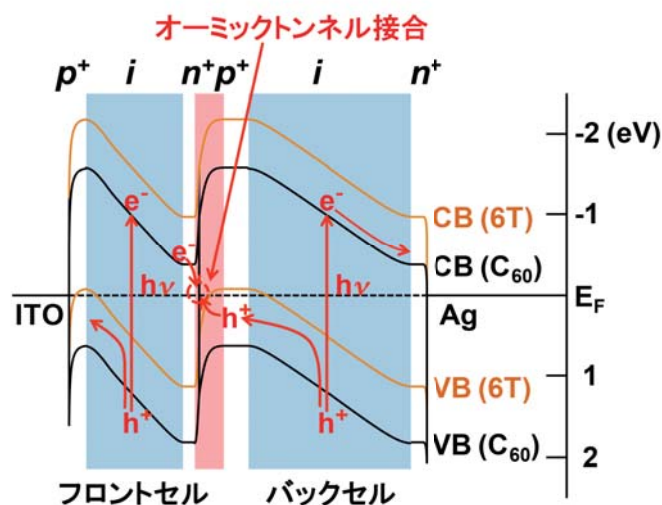


図6 実スケールで描いたタンデムセルのエネルギーバンド図。

参考文献

- [1] H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **83**, 125 (2004).
- [2] H. Hoppe, N. S. Sariciftci *J. Mater. Res.*, **19**, 1924 (2004).
- [3] 山岡弘明、日経エレクトロニクス、pp116-121、6月27日(2011).
- [4] 平本昌宏、分子研レターズ、**58**, 38(2008).
- [5] M. Kubo, K. Iketaki, T. Kaji, and M. Hiramoto, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 073311 (2011).
- [6] N. Ishiyama, T. Yoshioka, T. Kaji, and M. Hiramoto, *Appl. Phys. Express*, **6**, 012301 (2013).
- [7] Y. Shinmura, M. Kubo, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, *AIP Advances*, **2**, 032145 (2012).
- [8] 平本昌宏、応用物理、**77**, 539 (2008).
- [9] N. Ishiyama, M. Kubo, T. Kaji, M. Hiramoto, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 133301 (2011).
- [10] N. Ishiyama, M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, *Org. Electron.*, **14**, 1793 (2013).
- [11] 平本昌宏、応用物理、**82**, 480 (2013).
- [12] T. Kaji, M. Zhang, S. Nakao, K. Iketaki, K. Yokoyama, C. W. Tang, and M. Hiramoto, *Adv. Mater.*, **23**, 3320 (2011).