

「太陽光と光電変換機能」研究領域 領域活動・評価報告書
－平成24年度終了研究課題－

研究総括 早瀬 修二

1. 研究領域の概要

本研究領域では、次世代太陽電池の提案につながる研究を対象とします。化学、物理、電子工学等の幅広い分野の研究者の参画により異分野融合を促進し、未来の太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目指します。具体的には、色素増感系、有機薄膜系、量子ドット系高性能太陽電池の研究や、従来とは異なるアプローチによるシリコン系、化合物系太陽電池の研究を対象とします。同時に、まったく新しい原理に基づいた太陽電池の創出につながる界面制御技術、薄膜・結晶成長、新材料開拓、新プロセス、新デバイス構造などの要素研究も対象とします。次世代太陽電池の創出という視点を重視し、理論研究から実用化に向けたプロセス研究にわたる広域な研究を対象とします。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 11件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

(1)選考は、「太陽光と光電変換機能」領域に設けた選考委員12名の協力を得て、研究総括が行う。

(2)選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

(3)選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL:<http://www.jst.go.jp/pr/info/info666/shiryoku4.html>)の他、面接選考において、「提案する研究が、将来の太陽電池のどの部分に、どのように貢献できるか、具体的に説明できるかどうか」を重要な選考基準とした。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー3名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会(書類選考会議)へ2課題を推薦した。

選考	書類選考	面接選考	採択数		
			14件	内訳	3年型
対象数	106件	25件			

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

1)平成21年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価対象としない。

・大北英生 研究者、當摩哲也 研究者、田部勢津久 研究者

研究期間が5年で、今年度終了しないため。今年度は中間評価を実施する(中間評価結果:

http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/mid-term/39photoelec_H24mid_ev.pdf)

5. 研究実施期間

平成21年10月～平成25年3月

6. 領域の活動状況

(1) 領域会議:7回

太陽電池の理解をより深め、さきがけ研究に資することを目的として、領域アドバイザーによる特別講義、ならびに太陽光発電施設の見学会を企画実施した。



- ・第1回領域会議：2010年1月21日、22日(@別府市)
 - 小長井 AD 『太陽電池開発の現状と将来展望 -2020年、2030年、2050年を目指して-』
 - 吉川 AD 『有機薄膜太陽電池の現状と将来展望』
 - ・第2回領域会議：2010年5月17日、18日(@つくば市)
 - 錦谷 AD 『有機太陽電池開発の高効率化に向けた新展開』
 - 近藤 AD 『薄膜シリコン太陽電池の基礎と将来展望』
 - 【見学会】産総研 太陽光発電工学研究センター
 - ・第3回領域会議：2011年1月17日～19日(@北杜市)
 - 平本 AD 『有機薄膜太陽電池の基礎』
 - 櫛屋 AD 『CIS系薄膜太陽電池の技術開発の歴史、商業化動向および今後の課題』
 - 【見学会】北杜サイト NEDO 大規模電力供給用太陽光発電系統安定化等実証研究施設
 - ・第4回領域会議：2011年6月8日～10日(@姫路市)
 - 韓 AD 『色素増感太陽電池の高効率化研究について』
 - 【見学会】三洋電機 加西グリーンエナジーパーク
 - ・第5回領域会議：2012年1月16日～18日(@福岡市)
 - 増田 先生 『太陽電池モジュールの信頼性』
 - 岡田 AD 『量子ドット太陽電池の現状と将来展望』
 - 【見学会】産総研 太陽光発電工学研究センター 九州センター
 - ・第6回領域会議：2012年6月18日～20日(@甲府市)
 - 清水 AD 『次世代太陽光発電システムの課題と展望』
 - 【見学会】米倉山太陽光発電所(東京電力株)
 - ・第7回領域会議：2012年12月18日(@東京都千代田区)
- (2) 研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:
- ・ サイトビジット
 - 早瀬研究総括とともに事務参事、技術参事が、さきがけ研究者第1期生の先生が所属する全研究室を訪問し、さきがけ研究者の上司の先生へ「さきがけ研究」へのご理解をお願いするとともに、研究施設を見学した。
 - ・ 研究者訪問
 - 必要に応じて、さきがけ研究者を訪問し、研究総括、技術参事による面談や特許出願相談に対応した。
- (3) 研究成果報告会(公開): 1回
- ・ 2012年12月17日(@東京都) 第1回領域公開シンポジウム ～融合から生まれる新技術～の題目で、第1期研究者の研究成果報告会を開催した。
- (4) 外部への研究成果発信
- ・ 日本学術振興会 産学協力研究委員会 第175委員会シンポジウムで、さきがけ研究成果を発信した。
 - 第7回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム ～環境モデル都市・北九州市と太陽電池～
 - さきがけ研究者 ポスター発表7件(2010年7月8日@北九州市)
 - 第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム ～岐阜県の取組み～
 - さきがけ研究者 ポスター発表12件(2011年6月30日、7月1日@岐阜市)
 - 第9回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム ～震災からの復興、再生の実現～
 - さきがけ研究者 ポスター発表22件、口頭発表4件(2012年5月31日、6月1日@京都市)
 - ・ JST さきがけ4領域合同国際シンポジウム ～持続する社会を先導する光科学・エネルギー・機能材料～
 - さきがけ研究者 口頭発表3件、ポスター発表25件(2012年3月26日、27日@慶応大学)
 - ・ 再生可能エネルギー国際会議 RE2010(2010年6月28日@横浜市)
 - さきがけ研究者 口頭発表8件
 - ・ 第21回太陽光発電国際会議 PVSEC21(2011年11月28日～12月2日@福岡市)
 - 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference
 - さきがけ研究者 講演件数20件(口頭発表&ポスター発表)
- (5) さきがけ研究者による企画プログラム『次世代太陽電池研究会』
- ・ 第1回次世代太陽電池研究会(2011年7月27日@京都大学)
 - ・ 第2回次世代太陽電池研究会(2012年1月19日@嬉野市)
 - ・ 次世代太陽電池研究会より参画(2012年10月18日、19日 第4回薄膜太陽電池セミナーへ参画@京都市)

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成 21 年 10 月	(研究開始)～平成 25 年 3 月(研究期間終了)
平成 24 年 12 月	研究成果報告会実施
平成 25 年 2 月	研究報告書提出 (さきがけ研究者より)
平成 25 年 2 月	領域アドバイザーによる事後評価
平成 25 年 3 月	研究総括による事後評価

8. 事後評価項目

- (1) 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献
- (3) 表彰、招待講演、新聞記事発表など外部からの評価状況
- (4) 次世代太陽電池の開発へ貢献できる研究成果の明確化

9. 事後評価

本研究領域では、次世代太陽電池の提案につながる研究を対象とし、化学、物理、電子工学等の幅広い研究者の結集により異分野融合を促進し、次世代太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目指している。平成 21 年度には、シリコン系太陽電池、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、化合物系太陽電池、および量子ドット太陽電池に関する要素研究、太陽電池物性評価方法、新材料合成などの広い分野から、14 件(3 年型研究課題 11 件、5 年型研究課題 3 件)の研究課題が採択され、いずれも新しい発想に基づく意欲的な研究課題であり、将来の太陽電池像を明確にできるテーマであると考えられる。

以下に、第 1 期 3 年型研究者 11 名が取り組んだ研究の狙い、結果及び評価を個別に記述する。

○市川 結 研究者

「層間励起移動を用いた光捕集系を有する広帯域有機薄膜太陽電池」

本研究では、光捕集・伝達システムを有する有機薄膜太陽電池の創出のために、さまざまな波長の光を吸収する積層構造にエネルギー伝達のための一方向的な励起移動の仕掛けを組み入れることで、太陽光スペクトルを有効活用し、層間励起移動を利用した光電変換スペクトルの広帯域化による太陽電池特性向上を目指している。

有機分子の狭い吸収帯での励起子生成の問題を解決する層間励起移動を提案し、層間励起エネルギー移動に基づくエネルギー伝達によって有機薄膜太陽電池の増感が可能であるというコンセプトの実証に成功した。特に吸収の低い n 型フラーレンに対しても有効であることを示した点、さらにフラーレンに対し、表面プラズモンによる増強手法を確立できた点は大いに評価される。また、移動効率測定を行い、光吸収材料の多層化によって広帯域化と 3 層間にわたるカスケード的励起伝達の可能性を検討した。励起移動効率が重要であり、高い励起移動効率を実現可能な増強手法の開発が重要であることが分かった。しかしながら、光電変換効率の高い有機薄膜太陽電池を実現させる点は不十分であり、また、効率の高い有機太陽電池を励起移動によるエネルギー伝達機構に基づいて実現するには、励起移動増強が重要であり、それが今後の課題として残った。励起子の熱損失により、タンデムに比べ開放端電圧 V_{oc} を充分に取り出せないという問題に対する定量的考察と中間層の層数を減らせると言うプロセス上の利点とを、有機太陽電池を開発する上での最重要課題である経済効果も含めて、比較しながら実用上、真に優れた多層構造であるかどうかを常に問いながら研究を進めることが重要であろう。今後、新しいデバイス構成や材料を開発することにより、層間励起移動に基づく有機太陽電池の高効率化を期待する。

○大平 圭介 研究者

「瞬間結晶化によるガラス基板上への超高性能多結晶 Si 薄膜形成」

フラッシュランプアニール(FLA)を用いた瞬間結晶化により、安価なガラス基板上に形成される、膜厚 1 μm 以上の高品質多結晶シリコン(poly-Si)薄膜の結晶化は、周期凹凸構造を形成しながら平面方向に進行する。本研究では、この結晶化機構、ならびに周期構造と太陽電池特性との関連性を明らかにすることで、太陽電池用材料としての高品質化への指針を得て、効率 15%以上の低コスト薄膜 poly-Si 太陽電池を実現するための基盤技術の確立を目指した。



準安定状態の a-Si から安定状態の結晶 Si への遷移を FLA により誘導し、その際に放出される熱とその拡散が駆動力となり、横方向に結晶化が進行する、Explosive Crystallization(EC)法を見出し、結晶化現象の基本的な事項についての理解が深まった。従来のレーザー結晶化法と比べて短時間に結晶化が終了するのでドーピング相との混晶化が起こらないなど優れた特質を持つ新しい方法を発見した点は高く評価できる。また、メカニズムの解明だけでなく構造を制御しデバイス化まで進めている点も評価できる。FLA によるポリシリコン薄膜の形成技術の案出や成長速度の導出に見られる材料学的手法を駆使したアプローチは段階を踏んで研究開発を進めることができた。しかしながら、提案した新規製造法で、それなりに製造できることを示せたが、性能面では既存バルク結晶 Si およびアモルファス Si 技術に遠く及ばず、太陽電池作製も性能面での優位性を示すことができていない。FLA を用いて a-Si 膜の結晶化により多結晶 Si 膜を安価なガラス基板上に形成するための基礎研究であるが、この方法の他の低コスト化技術との優位性を示すために何をすべきか整理する必要がある。多結晶のパッシベーションについてはセルメーカーの蓄積が大きいはずも公開されていない状況の中で、FLA 後の水素パッシベーションだけではなく、水素中の FLA なども含めた検討、太陽電池に向けた理想的な粒径、形状などの結晶品質向上検討が必要である。FLA 後の結晶品質を抜本的に改善することが最重要であり、素子特性を見ながら結晶成長プロセスの改善が進展することを期待したい。

○岡本 晃一 研究者

「プラズモニクスを利用した高効率・超薄膜太陽電池」

本研究では、独自に培ってきたプラズモン発光増強技術を応用する新しいアプローチにより、太陽電池の飛躍的な光電変換効率の改善と、超薄膜化によるコスト削減を狙った実用化達成を目指す。表面プラズモンは金属表面のナノメートル領域に局在し、著しい電場増強効果があるため、うまく利用すれば太陽電池の超薄膜化と高効率化の達成が期待される。膜厚が薄い有機薄膜太陽電池の光吸収を増大させる方法として、表面プラズモンを駆使することは重要なアプローチの一つである。表面近傍にプラズモンを閉じ込めながら、ナノ構造を介して内部へ放射させるところがユニークで、有機系や量子ドット系にも使える可能性がある。

岡本研究者は、理論と実験結果の両面からの検討が行える数少ない研究者であり、その特徴を生かした研究を進めている。伝搬型プラズモンを利用した太陽電池の高効率化という新しい切り口を見出し、プラズモニクスを利用して薄膜の高い光吸収を示したことは高く評価できる。物性評価と理論計算を併せて、着実に研究成果を挙げている。プラズモニクスを太陽電池の高効率化に取り入れられるか、取り入れるための構造はどうかについて局在・伝搬協調モードに注目し基礎検討を実施済みであり、素子設計の段階にある。ナノ微粒シートを有する有機薄膜太陽電池の変換効率を計算し従来の 2 倍の効率を得ている。しかしながら、太陽電池の効率の向上がまだ認められていないことは、プラズモニクスとエレクトロニクスとのメカニズム解明のさらなる研究が必要であることを示唆している。素子設計の要件を精査し、モデルを修正する作業をくり返すことで太陽電池高効率化の可能性が見えてくると思われる。さきがけ研究で得られた知見と人脈を活用し、新規なデバイス構造やナノ材料を開発する事で、太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。有機太陽電池への応用であればその動作メカニズムに併せた設計が最重要であり、素子特性を見ながら改善を進めてほしい。

○佐伯 昭紀 研究者

「マイクロ波法によるドナー・アクセプター系薄膜中の光誘起電荷ナノダイナミクス」

本研究では、バルクヘテロジャンクションに代表されるドナー・アクセプター含有薄膜中で、光パルス照射により過渡的に生成した電荷キャリアが引き起こすナノスケール電気伝導度とそのダイナミクスについて、マイクロ波を用いた非接触時間分解測定を行い、測定・解析、理論・計算、材料から多面的に有機太陽電池の基礎科学にアプローチし、新たな光電気特性評価手法の確立と新規光機能性材料の開発を目指している。

この時間分解マイクロ波伝導度法(Time-Resolved Microwave Conductivity: TRMC 法)を用いて、白色パルス光を使用する新しい測定法を開発し、有機太陽電池の評価、性能予測が可能となり、TRMC 法を有機電荷キャリア移動度の迅速簡便に測定できる優れた装置として確立したことは高く評価される。動作機構解明にも切り込み、研究は当初目標以上に進展している。また、JACS、AFM 等の IF の高いジャーナルに計5本の論文が掲載されており、十分な研究成果が得られている。具体的には、代表的な BHJ であるポリチオフェン(P3HT)と可溶性フラウレン(PCBM)混合膜の光過渡電気伝導度を検討し、過渡伝導度信号の強度・減衰速度の積を指標とすることで、デバイスでの最適比率を一意に与えることが分かった。マイクロ波評価法においても、周波数変調(周波数依存性)と複素伝導度分離のための装置と解析法を開発し、色素増感太陽電池を対象とした興味深い結果が得られつつある。今後、レーザーと疑似太陽光白色パルスとの比



較を深化させることにより、電荷キャリアダイナミクスの基礎過程(励起子生成・電荷分離・電荷輸送)のより深い理解へと発展させ、異分野融合を促進し、より広範な応用展開に発展することを期待したい。さらに、研究成果を高効率素子技術へと展開し、階層的な電荷輸送特性の解明に活かしてほしい。そして、他の方法と組み合わせることにより、有機エレクトロニクスのキャリアダイナミクスの基礎的な学理究明につながることを期待したい。

○沈 青 研究者

「半導体量子ドットの多重励起子生成と太陽電池への応用」

沈研究者は、時間分解分光法による解析技術と量子ドット型色素増感太陽電池作製技術を有しており、半導体量子ドットにおける多重励起子生成発現と向上に関わるキャリアーキャリア相互作用とキャリアーフォノン相互作用のメカニズムを、過渡回折格子法を用いて解明することを提案した。本研究では、ナノ構造 TiO₂ 光電極に対して、半導体量子ドットを増感剤として適用し、①MEG 効果の発現と向上に関わるメカニズムの解明と実験条件の最適化を行い、②各ナノ接合光機能界面の改質と制御に還元し、光電変換効率の向上を目指している。

半導体量子ドットを吸着した TiO₂ 光電極系の作製に関するテーマから、光励起キャリア緩和過程の評価と多重励起子生成(MEG)メカニズムの評価と解析、そして半導体量子ドット増感 TiO₂ 太陽電池の作製と評価に至るまで幅広く手がけ、全体として順調に研究を進展させ、半導体量子ドット中の MEG 現象の発現を明らかにした点は高く評価できる。論文、特許、プレスリリースなど成果の公表も順調に行った。具体的には、MEG 効果を太陽電池に利用する場合、利用できる条件は、光エネルギーが 2.7E_g 以上であること、また数 10 ps 以内に電子と正孔に電荷分離させるべきであることを示した。半導体量子ドット増感太陽電池において、表面修飾、TiO₂ ナノ構造電極の表面形態、量子ドットの種類等が、光電変換特性に強く影響することを系統的に調べ上げ、PbS 量子ドットにおける光励起キャリアダイナミクスを評価し、世界で初めて MEG の生成ダイナミクスの観察に成功した。このことは太陽電池の設計に有意義なデータとなる。今後、得られた知見を基に、実際に MEG 動作する太陽電池とその高効率化へ向けた研究の展開に期待する。また、他の方法と組み合わせることにより、MEG 観測のための必須の評価手法として確立し、量子ドット創生の手法と合わせて、高効率素子構造の最適化を進めてほしい。

○橘 泰宏 研究者

「量子界面制御による半導体量子ドット増感太陽電池の開発」

サイズに依存して、光学特性並びにポテンシャルエネルギーレベルが変化する現象を示し、この量子ドットを電荷輸送性を持つ金属酸化物半導体と組み合わせると、光励起された量子ドットから金属酸化物への電荷移動が可能となる。本研究では、この電荷移動の速度並びに収率を制御する因子を解明し、さらに界面量子ナノ構造を制御することによって、高効率太陽電池の開発を目指している。

これまでに半導体量子ドットを増感剤として用いた太陽電池の高効率化に向けて、量子ドットから電荷を分離する効率のよい界面の構築及び電荷移動メカニズムの解明に関して、順調に研究を進めている。半導体量子ドットのナノ構造界面の制御が増感型太陽電池における電流の取り出しに大変重要であることが改めて明確となり、光誘起電荷移動反応に及ぼす影響を詳細に検討した点は評価できる。具体的には、サイズ分散性の小さい CdS 量子ドットの合成を試み、サイズの分散性が 10%以内で、1.5~5 nm の範囲内でサイズ制御を可能にできた。CdS 量子ドット増感太陽電池について、フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオンを含む電解質を用いて最適化を行い、変換効率 2% (J_{sc}: 3.8 mA/cm², Voc: 800 mV, FF: 0.66) を達成し、高い Voc が得られている。今回は CdS という従来から知られている量子ドット材料を用いているため、短波長の光電変換に限られるので、長波長領域まで吸収可能な量子ドットを用いて、界面電荷移動反応機構を探ることにより、太陽電池性能の大幅な向上を目指し、量子ドット太陽電池の大きな理論効率が実現可能であることを示して欲しい。

○太野垣 健 研究者

「ホットキャリア太陽電池へ向けたキャリア間相互作用制御の探索」

本研究では、マルチエキシトン生成やオージェ過程など、半導体ナノ構造で顕著となる多体キャリア効果について、超高速レーザー分光とナノ構造の制御を用いて解明することにより、キャリア間の相互作用を制御し利用する方法を開拓し、従来の太陽電池においては熱として散逸されていた光励起キャリアの余剰エネルギーを有効に利用するホットキャリア太陽電池の原理実証を目指している。



これまでに当初の研究計画に沿って、ホットキャリア太陽電池の原理検証に向けた研究を進めている。ヘテロ界面形状がキャリアダイナミクスに及ぼす影響について、半導体ナノ構造形状の制御や太陽電池のデバイス構造が、ホットキャリアの取り出し効率に強く影響することを改めて系統的に調べ上げ、時間分解発光の詳細な研究によりオージェ再結合のキャリアダイナミクスを明らかにしたことは評価できる。具体的には、Ge/Si 量子ドット太陽電池において、照射光強度が強く、キャリア密度が高い状態において、光電流が非線形に増大する振る舞いが観測されること、またその起源として、オージェ再結合などのキャリア間相互作用の発現や、低エネルギー光の2段階吸収によるアップコンバージョンの可能性が示唆されることを実験的に示した。しかしながら、基礎研究レベルでの成果が、実際の超高効率達成にどうつながるのか、効率をどう上げるのかを示す必要があり、デバイス実証が今一步不十分である点は課題が残った。今回の研究で端緒を得たキャリア間相互作用を太陽電池の高効率化設計に繋げるため、デバイスの専門家と共同であるいは本人がデバイスを創成する覚悟で基礎研究を継続推進してほしい。高エネルギー光を吸収した際に発生するホットキャリアの余剰エネルギーを利用する太陽電池はチャレンジングではあるが今後の展開が期待される。

○江 東林

「シート状高分子を用いた光エネルギー変換材料の創製」

本研究では、シート状高分子が提供する特異な空間構造に着目し、幅広い波長領域にわたって効率的な光捕集が可能なアンテナ分子の人工的な構築により、「方向性を持たせた高速励起エネルギー伝達」を実現し、「巨大な内部表面を介した効率的な電荷分離」、そして「二相連続性から生まれた電子・ホール」の独立輸送経路の確保などの過程が連鎖して働く革新的な光エネルギー変換材料の創製を目指している。

これまでに、 π 電子系色素からなるシート状高分子を合成し、一次元チャンネル構造を活用することで、これまでにない新規な光機能材料を創出するとともに、新しい概念に基づいた光捕集・エネルギー変換システムの構築に挑戦し、シート状高分子設計・合成・構造制御・機能開拓をもとに、「光捕集」・「電荷分離」・「キャリア輸送」などの諸過程に対して新しい分子仕組みを開発した。また、Angewante、JACS 等のインパクトファクターの高い Journal に論文掲載されており、十分な研究成果が得られている。具体的には、ドナーとアクセプターから成るシート状高分子の作製に成功し、独立2層連続 pn 接合を持つ 1%効率の太陽電池まで作製することに成功している。変換効率は約 1%であるが、移動度も高く、また電荷分離状態の寿命も長いことからさらなる性能の向上が期待される。ナノレベルで光生成した電子、ホールを別々に輸送できる機能を持っており、界面や高分子間の粒界なしに太陽電池を作製できれば、本質的に高い効率が得られる可能性があり、是非、挑戦して欲しい。今後、デバイス創製のグループと組んで、分子設計・材料調整・素子性能の体系的な比較研究が展開されることを期待する。

○野瀬 嘉太郎 研究者

「カルコパイライト型リン化物を用いた新規太陽電池の創製」

本研究では、CIGS と同じカルコパイライト構造を持ち、安全で豊富な元素で構成される亜鉛すずリン化物に着目し、規則-不規則変態を利用したバンドギャップの制御、化学ポテンシャル図に立脚した薄膜作製プロセスの確立を行い、安価で高効率な太陽電池の実現を目指している。

ZnSnP₂ という全く新しい材料で太陽電池を作製するという難しいテーマに対して、材料合成上の様々な問題を克服し、新規材料開発のアプローチ法を示し、開発した新規材料を活用したカルコパイライト系薄膜太陽電池デバイス作製まで試み、材料としての第一関門をクリアした。三元系状態図を決めることから始める新しい材料系を対象に、この3年型の研究期間で太陽電池作製に至ることは困難が予想されたが、デバイスの検討はまだ開始したばかりで不十分ではあるものの、①半導体特性の制御、②薄膜作製プロセスの確立、③デバイス構造の検討、までそれなりに進めることができおり、その成果は高く評価できる。しかしながら、実用化レベルにつながる太陽電池特性が得られなかったことは課題となった。太陽電池作製はかなりの熟練が必要であるが、試行錯誤を続けることで理解が深まり効率の出るデバイスが作製できると期待できる。残された課題は効率の出る太陽電池の作製である。これ自体、かなりの熟練が必要であるが、効率の出るデバイスが作製できるまで粘り強い取り組みを期待する。そして、今回の研究成果から、①薄膜の結晶品質、伝導性制御向上、Cd を含まない系でのバンドギャップ制御の探索、②ラフネス制御可能なプロセス技術の確立、デバイス構造の最適化などの課題を克服することでセル化の共同研究を成功させて欲しい。



○丸本 一弘 研究者

「有機薄膜太陽電池の劣化機構のマイクロ解明と耐久性向上」

本研究では、高感度高精度かつ分子レベルでマイクロ評価が可能な電子スピン共鳴(ESR)の解析手法と、有機薄膜太陽電池の作製技術との異分野融合により、電荷蓄積に伴う素子の劣化機構をマイクロな観点から解明し、この劣化機構についての知見に基づいて素子構造を改良し、特性を評価するとともに、耐久性の大幅な向上を目指している。

これまでに、ESR 測定用の有機薄膜太陽電池の作製技術を確立し、次いで素子作製時の有機界面での電荷形成を解析し、さらに光照射時の有機界面での電荷トラップ解析を通して、素子劣化要因を明らかにした。このように有機太陽電池の劣化機構として電荷トラップを ESR で特定し、劣化機構の解明に繋がっており、有機系太陽電池の素子の安定性向上に関して、この測定法ならではのメッセージを出すことができ、Adv.Mat.等のインパクトファクターの高い論文に研究成果が掲載されており、十分な成果が得られている。しかしながら、この劣化機構に基づいた素子構造の改良と、素子特性の向上の確認、および、耐久性の大幅な向上にまでは、さがけ研究期間で十分に行えなかった。また、劣化機構を解明できたのが特定の材料のセルにとどまっており、より統一的な劣化機構のコンセプトの提出が望まれる。また、劣化機構に関する解析について熱刺激電流測定法等による報告があり、これらの他の検証法との比較検討を行い、劣化機構をより確かなものとして欲しい。初期的な劣化と年単位の長期劣化の双方に対しても、劣化抑制の方法の原理の提出を希望する。今後、ESR 測定装置を有効に駆使し、電荷蓄積がない有機薄膜太陽電池の設計と実際の作製、さらに競争力のある変換効率達成につながる研究を期待したい。

○吉田 弘幸 研究者

「超低速電子線源を用いた有機半導体の伝導帯の直接観測法の開発」

有機薄膜太陽電池は、2種類の性質の異なる有機半導体を接触した構造をもち、光照射により正電荷をもつ「ホール」と負電荷をもつ「電子」に分離することで発電するが、これまで、電子の伝導を担う伝導帯の電子構造を解明する良い研究手段がなかった。本研究では、有機薄膜太陽電池の動作解明や発電効率の向上を目的に、超低速電子線を用いて有機半導体に損傷を与えずに精度よく伝導帯を調べる新しい解析法を開発することを目指している。

これまでに、5eV 以下の超低速電子線源と近紫外光検出器の開発により、有機半導体の電子線照射損傷を回避できる条件下で伝導帯位の高精度測定を可能とする装置を開発した。超低速電子線源を用いて、これまで正確な測定に限界があった、有機半導体の伝導帯レベルの測定を、精確、簡便に測定する新しい手法を開発でき、初期の目標を達成し、十分な成果が得られている。有機半導体の伝導帯位を低ダメージで逆光電子分光を測定するというのは、今だかつてない難しいテーマであり、装置上の問題を数多く克服する必要があったが、結果的に所望の測定ができるようになった点は高く評価できる。限られた研究期間中に所期の成果を得て、低ダメージであることを実証したことで測定の信頼性が大幅に向上し、この測定結果で材料デバイス研究者が同じ土俵で議論できるようになったことは特筆すべきである。今後、開発した装置の更なるブラッシュアップを行い、安価で使い勝手の良い汎用機器としてデファクト技術に育て上げ、当該分野の研究者・技術者に普及するための活動を期待している。

10. 評価者

研究総括 早瀬 修二 九州工業大学 大学院生命体工学研究科・教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 25 年 3 月末現在)

阿澄 玲子	産業技術総合研究所 電子光技術研究部門・グループ長
安達 千波矢	九州大学 未来化学創造センター・教授
岡田 至崇	東京大学 先端科学技術研究センター・教授
櫛屋 勝巳	昭和シェル石油(株)ソーラー事業本部・担当副部長
小長井 誠	東京工業大学 大学院理工学研究科・教授
近藤 道雄	産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター・研究センター長
清水 正文	エネルギー・環境研究所 代表
瀬川 浩司	東京大学 先端科学技術研究センター・教授
中嶋 一雄	京都大学 大学院エネルギー科学研究科・客員教授
錦谷 禎範	JX 日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所・エグゼクティブリサーチャー
韓 礼元*1	物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門・ユニット長



平本 昌宏 自然科学研究機構 分子科学研究所・教授
 藤平 正道*2 東京工業大学・名誉教授
 吉川 暹 京都大学 エネルギー理工学研究所・特任教授
 *1 平成 22 年 5 月から委嘱開始
 *2 平成 24 年 1 月から委嘱開始

(参考)

件数はいずれも、平成25年3月末現在。

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	18	173	191
口頭	266	150	416
その他	51	40	91
合計	335	363	698

(2)特許出願件数

国内	国際	計
7	6	13

(3)受賞等

- ・佐伯 昭紀
第 28 回応用物理学会講演奨励賞(H22.9)
- ・大平 圭介 他
三洋クリーンテクノロジー財団ソーラーエネルギー論文コンクール 2010 研究論文賞(H22.11)
第 9 回 Cat-CVD 研究会 講演奨励賞(H24.6)
- ・野瀬 嘉太郎
第 36 回資源・素材学会 奨励賞(H23.3)
- ・太野垣 健
第 5 回日本物理学会若手奨励賞(H23.3)

(4)招待講演

国際 69 件
 国内 88 件

「太陽光と光電変換機能」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成25年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
市川 結 (兼任)	層間励起移動を用いた光捕集系を有する広帯域有機薄膜太陽電池 (信州大学 大学院総合工学系研究科)	信州大学大学院総合工学系研究科 准教授 (同大学 繊維工学部 准教授)	39
大平 圭介 (兼任)	瞬間結晶化によるガラス基板上への超高性能多結晶 Si 薄膜形成 (北陸先端科学技術大学院大学 グリーンデバイス研究センター)	北陸先端科学技術大学院大学 准教授 (同大学 マテリアルサイエンス研究科 助教)	39
岡本 晃一 (兼任)	プラズモニクスを利用した高効率・超薄膜太陽電池 (九州大学 先導物質化学研究所)	九州大学 先導物質化学研究所 准教授 (JST さきがけ研究者)	45
佐伯 昭紀 (兼任)	マイクロ波法によるドナー・アクセプター系薄膜中の光誘起電荷ナノダイナミクス (大阪大学 大学院工学研究科)	大阪大学大学院工学研究科 助教 (同大学 産業科学研究所 特任助教)	41
沈 青 (兼任)	半導体量子ドットの多重励起子生成と太陽電池への応用 (電気通信大学大学院情報理工学研究科)	電気通信大学大学院情報理工学研究科 助教 (同大学 電子通信学部 助教)	46
橋 泰宏 (兼任)	量子界面制御による半導体量子ドット増感太陽電池の開発 (RMIT 大学 航空・機械・製造加工研究科)	ロイヤルメルボルン工科大学 航空・機械・製造加工研究科 准教授 (大阪大学大学院工学研究科 講師)	49
太野垣 健 (兼任)	ホットキャリア太陽電池へ向けたキャリア間相互作用制御の探索 (京都大学 化学研究所)	京都大学 化学研究所 准教授 (同大学 化学研究所 助教)	35
江 東林 (兼任)	シート状高分子を用いた光エネルギー変換材料の創製 (自然科学研究機構 分子科学研究所)	自然科学研究機構分子科学研究所 准教授 (同上)	40
野瀬 嘉太郎 (兼任)	カルコパイライト型リン化物を用いた新規太陽電池の創製 (京都大学 大学院工学研究科)	京都大学大学院工学研究科 助教 (同上)	51
丸本 一弘 (兼任)	有機薄膜太陽電池の劣化機構のミクロ解明と耐久性向上 (筑波大学 数理物質系)	筑波大学 数理物質系 准教授 (同大学大学院数理物質科学研究科 准教授)	41
吉田 弘幸 (兼任)	超低速電子線源を用いた有機半導体の伝導体の直接観測法の開発 (京都大学 化学研究所)	京都大学 化学研究所 助教 (同上)	48

研究報告書

「層間励起移動を用いた光捕集系を有する広帯域有機薄膜太陽電池」

研究タイプ: 通常型

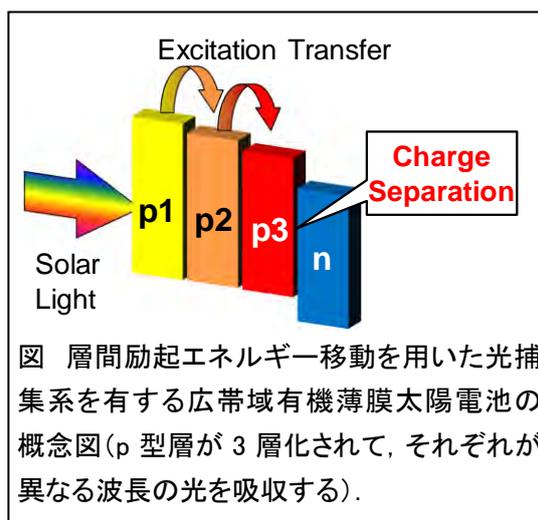
研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 市川 結

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池は、低コスト、省エネルギー製造、大面積生産性の高さなどから、有用な次世代太陽電池の1つとして期待され、世界レベルの研究開発競争が過熱している。しかし、パワー変換効率が他の次世代太陽電池と比較して低いため、変換効率の向上が最重要課題となっている。有機薄膜太陽電池の場合、有機分子の離散的な電子準位を反映して吸収スペクトルの幅が比較的狭い場合が多く、また、励起子拡散長やキャリア移動度等の制約から有機層の厚膜化が制限される。結果として、太陽光の有効利用が制限され、高効率化を妨げている。

本研究では、有機薄膜太陽電池が吸収し利用できる光波長領域(帯域)を拡大しパワー変換効率の向上を図るための新しいアイデアとして、図の様にバンドギャップを段階的に変化させることで起こると考えられる半導体層間での自発的で一方向的な励起移動を利用することを提案し、高効率有機薄膜太陽電池が創出可能であることを実証する。太陽電池のカギ構造である p/n 接合は、通常、それぞれ 1 種類の p, n 型半導体で構成されるが、このアイデアでは、p 型半導体、もしくは、n 型半導体をいずれか、もしくはその両方を 2 層以上に複層化する。複層化された p 型もしくは n 型半導体層間での高効率励起エネルギー移動を利用し励起エネルギーを p/n 接合面へと捕集・伝達することで、有機薄膜太陽電池を広帯域化することが可能となると考えられる。



2. 研究成果

(1) 概要

本提案技術を有機薄膜太陽電池の高効率化技術として進展させて行くために必要な研究テーマとして以下が挙げられる。

- A: 層間励起移動による有機薄膜太陽電池増感の実証
- B: 層間励起移動の実証と移動効率測定, 3層以上への多層化
- C: n 型半導体層の多層化
- D: 励起子拡散長の測定手法としての展開
- E: 層間励起移動増強手法の確立

まず、層間励起エネルギー移動に基づくエネルギー伝達によって有機薄膜太陽電池が増感

可能であるかを実証した。次に、移動効率測定の測定を行い、また、光吸収材料の多層化によって広帯域化と3層間にわたるカスケード的励起伝達の可能性を検討した。

n型層間における励起移動によるエネルギー伝達についても検討した。有機薄膜太陽電池に広く使われているn型有機半導体であるフラーレン類は、黒色の粉体ではあるが、その高い分子対称性のため、光学遷移が禁制であり、可視光域、特に緑色光より長波長側の吸収係数は小さい。主にp型半導体で検討を行ってきた層間励起移動による有機薄膜太陽電池増感をn型材料に拡張することで、電荷分離に必須のC60等のフラーレン誘導体の低光吸収性を補うことができる。すなわち、n型半導体層において、光吸収と電荷分離の機能分離が実現できる。顔料として知られるペリレンジイミド誘導体とC60の組み合わせにおいて、n型層間励起移動による増感を実証した。

層間励起移動によって形成される励起子のデルタ関数的な分布を用いて、励起子拡散長を計測する方法を提案し、いくつかの非発光性のフタロシアニン類の励起子拡散長を測定した。

(2) 詳細

研究テーマA: 層間励起移動による有機薄膜太陽電池増感の実証

図1に構造を示す有機薄膜太陽電池を作製し層間励起移動による増感について検討した。BP3T, P6Tはp型有機半導体でありフタロシアニン(Pc)類とは相補的な光吸収—Pcが光吸収を示さない青～緑色光領域に光吸収をしめし、バンドギャップもPcより大きい—をもつが、n型半導体C60とは直接接触しておらず、P6T等による光吸収は光電変換に結びつかない。

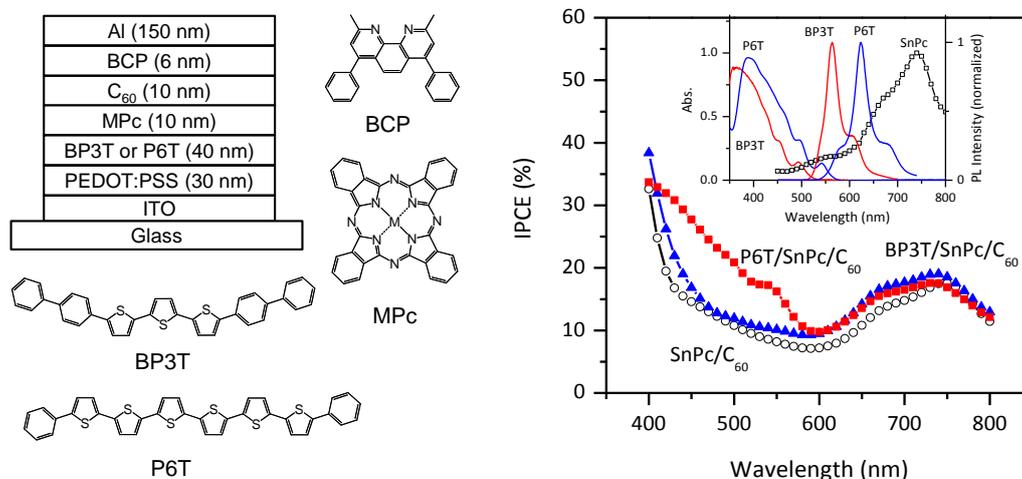


図1(左) P6T, BP3T の化学構造および試料の構造。図 2(右) P6T もしくは BP3T と SnPc からなる2層型p型層を有するセルのIPCEスペクトル。SnPc/C60はチオフェン類層を持たない単層p型セル(リファレンスセル) 挿入図:P6TとBP3Tの吸収スペクトルおよび発光スペクトル, SnPcの吸収スペクトル

しかし、図2のIPCEスペクトルに示す様に、P6T層の導入によってP6Tに由来するIPCEが観察され増感が見られた。なお、Pcとしてスズフタロシアニン(SnPc)を用いた。図には示さないがBP3T/銅フタロシアニン(CuPc)/C60やP6T/CuPc/C60など複数の構成において、チオフェン類の吸収に由来する増感が観察された。一方、図2に示す様に、BP3T/SnPc/C60の系で

は BP3T に由来する増感は観察されない。挿入図に示すように、BP3T の発光スペクトルと SnPc の吸収スペクトルの重なりは小さいため、励起移動が起らなかったためと考えられる。以上のことから、層間励起移動による有機薄膜太陽電池の増感が実証された。研究結果は学術論文として発表した(発表文献 1)。

研究テーマ B: 層間励起移動の実証と移動効率測定, 3層以上への多層化

Pc 類と BP3T もしくは P6T の 2層薄膜を調製し、オリゴチオフェン類の発光効率から励起移動効率を見積もった。その結果、30~70%程度の効率で層間励起エネルギー移動が起ることが明らかとなった。また、BP3T/P6T2 層膜の発光効率から BP3T から P6T への励起移動を実証することができた。

BP3T から P6T への層間励起移動が実証されたことから、3層化されたp型層を有し、3重光捕集と2段階の励起移動によるカスケード型エネルギー伝達系を有する太陽電池の構築を試みた。デバイス構造は、ITO / PEDOT:PSS / BP3T (x nm) / P6T (10 nm) / CuPc (10 nm) / C60 (10 nm) / BCP (6 nm) / Al (150 nm)とした。ここで、x は 0~40 で変化させた。

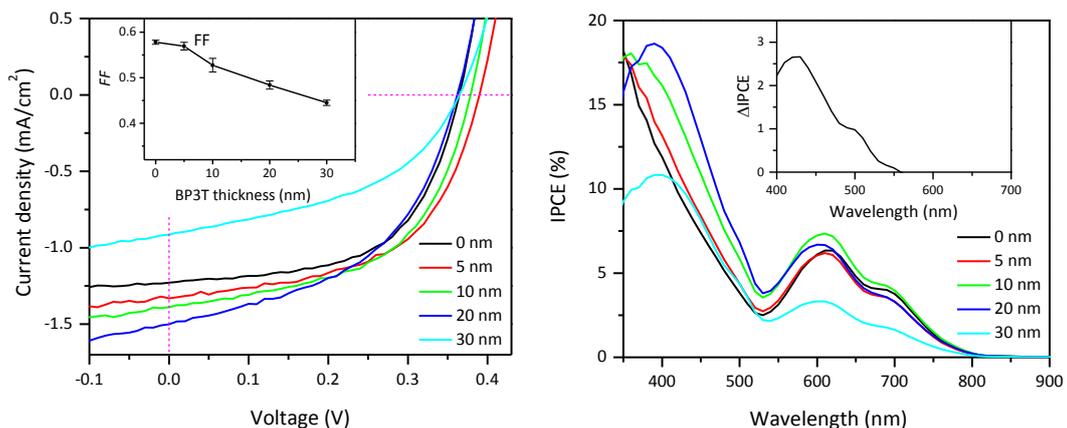


図3 (a:左)異なるBP3T 膜厚の素子の電流密度電圧特性。挿入図:FF のBP3T 膜厚依存性。(b:右)異なるBP3T 膜厚の素子のIPCE スペクトル。挿入図:BP3T 膜厚が 20 nm のものから 10 nm のものを差し引いた差 IPCE スペクトル。

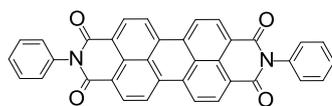
図 3a にデバイスの光照射下での電流密度-電圧特性を示す。BP3T 層を持たない素子 (x=0)と比較して、BP3T 層を導入した素子(x=10, 20)で短絡電流の増加が見られた。さらにBP3T 膜厚を増大させると、短絡電流は逆に低下していった。図 3a の挿入図に示すように、曲線因子(FF)は、BP3T 層膜厚が 5 nm のときはほとんど低下しないものの、その後は増大と共に一様に低下していく。BP3T 層における膜厚方向のホール移動度が、分子配向の関係であまり高くないと予想されるが、FF の低下は BP3T 膜中のホール輸送にかかるものと考えられる。一方、5 nm の時、ほとんど低下しないがこれは結晶性の高い BP3T が凝集するため連続膜とならず部分的に欠陥を有し、欠陥を介して P6T から直接電極へとホールの排出が起っていることを示唆している。しかし、BP3T 層膜厚が 10nm 以上では連続性の高い膜となっていると考えられる。図 3b に示した各セルの IPCE スペクトル、さらに、挿入図に示した IPCE 差スペクトルが

ら、BP3T の光吸収による寄与が示される。また、BP3T から P6T さらに P6T から CuPc への層間励起エネルギー移動は実証されていることから、今回の短絡電流増加は、BP3T による光捕集とさらに BP3T から CuPc への P6T を介したカスケード型の励起伝達によるものであることが示された。なお、詳細は割愛するが、同一構造のセルにおける P6T 膜厚の依存性を解析した結果、P6T の励起子拡散長は数 10 nm 程度になる可能性が示唆された。これら研究結果は学術論文(発表文献 5)として発表した。

研究テーマ C:n 型半導体層の多層化

図 4a に示す PTCDI-Ph 等のペリレンジイミド誘導体は n 型半導体として広く知られている一方、赤色～黒色を呈する堅牢な顔料としても知られている。図 5 に PTCDI-Ph の吸収係数スペクトルを示すが、400～600 nm 付近に C60 と比して強い吸収を有することがわかる。PTCDI-Ph と C60 の層間励起移動による増感を実証するために 4b に示す様なセルを作製し、その電流密度－電圧特性(1sun 照射)を評価した。結果を図 6 にしめす。まず、PTCDI-Ph 無しのセルについて、BP3T と C60 で作製した p/n 接合が機能していることが理解できる。次に、PTCDI-Ph 層の導入によって短絡電流が増加していることがわかる。PTCDI-Ph 層を厚くしていくと、短絡電流は順次増加し、30nm で最大となり、40nm では低下した。また、開放電圧も 30nm までは増加するが、40nm ではほとんど変化しなかった。

短絡電流の増加は、図 7 に示す IPCE スペクトルから考察できる。例えば、PTCDI-Ph 膜厚が 30nm をみると、560nm 付近に明白なショルダーが観察される。図 7 の吸収係数スペクトルを見ると、この付近に強い吸収を示すものは、PTCDI-Ph のみであり、PTCDI-Ph の光吸収が光電変換に寄与したことがわかる。C60 膜厚が 40nm であることを考えると、PTCDI-Ph が p 型材料である BP3T に直接接触するとは考えにくい。PTCDI-Ph のバンドギャップは C60 より大きいため、PTCDI-Ph から C60 への層間励起移動によって、PTCDI-Ph 励起は結果として、C60 励起子を作り出し、光電変換にされたものと考えられる p 型層で検討した層間励起移動による増感が n 型半導体においても実現可能であることが実証できた。これら研究結果は学術論文(発表文献 4)として発表した。



PTCDI-Ph

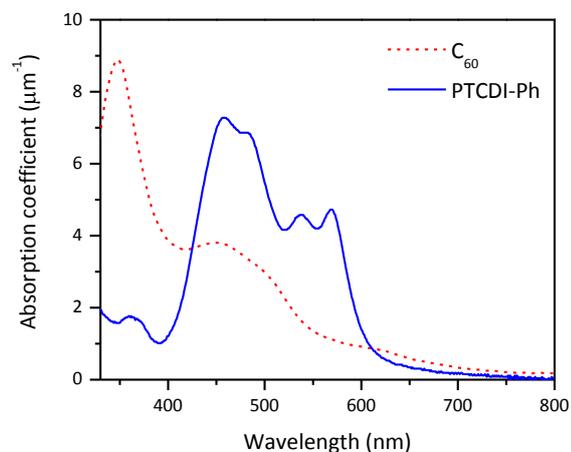
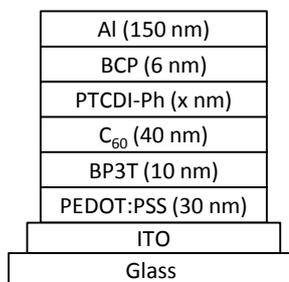


図 4 (a) PTCDI-Ph, (b) セルの断面構造 図 5 PTCDI-Ph, C60 薄膜の吸収係数スペクトル

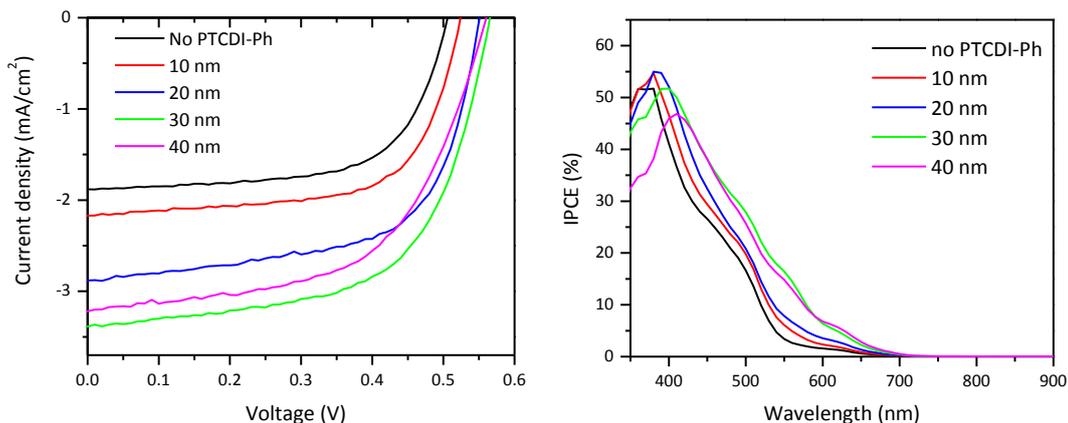


図 6 (左)異なる膜厚の PTCDI-Ph 層を有するセルの電流密度-電圧特性 図 7 (右)異なる膜厚の PTCDI-Ph 層を有するセルの IPCE スペクトル

研究テーマ D: 励起子拡散長の測定手法としての展開

図 1 に示すセル構造において, Pc 層膜厚を変化させ, P6T の寄与が大きい 440nm における IPCE の Pc 膜厚依存性を測定した。種々の Pc 類を用いた場合の結果を図 8 にしめす。発表文献 3 に記載の方法で, 解析した結果, 励起子拡散長としてそれぞれ, 4.7 nm (CuPc), 6.5 nm (H₂Pc), 18.5 nm (SnPc)を得た。SnPc 以外はいずれも拡散長が短いことが明らかとなった。SnPc の励起子拡散長が大きいのは, スズ原子による重原子効果によって 3 重項励起子となるため, 励起子が長寿命化する効果, SnPc はピラミッド型分子となるため J 会合体状の結晶構造となるため, 励起子相互作用が大きくなるためなどが考えられる。

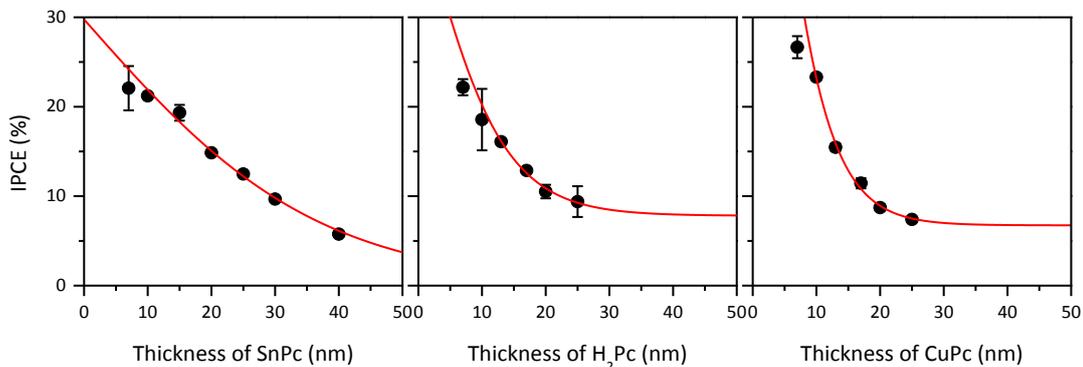


図 8 各 Pc 類を用いたセルの 440nm の IPCE 値の Pc 膜厚依存性とフィッティング結果

3. 今後の展開

層間励起移動によるエネルギー伝達が有機薄膜太陽電池の増感に効果があることが示された。特に, n 型半導体層間においては, C60 の弱い光吸収を補い, n 型半導体層における電荷分離と光吸収の機能分離が可能であることが示された。太陽電池においては, 光吸収, 電荷分離, キャリア輸送, これらの機能を高い次元でバランスさせる必要があり, 分子間相互作用があまり

大きくない有機半導体でこれらをすべて達成するのは非常に難しい。励起移動を用いることによって、光吸収と電荷分離の機能を分離できることを示したが、この考えを発展させ、機能分離積層型の有機ELの様な有機薄膜太陽電池とすることで、変換効率の向上につながると考えられる。この際、励起移動効率が重要であり、高い励起移動効率を実現可能な増強手法の開発が重要である。励起移動の増強について、公開研究成果に記すことはできなかったが、期間内を通して、精力的に進めており、予備的な結果は得られつつある。今後、この結果を発展させ、真に効率向上に寄与する技術として、発展させて行きたいと考えている。

4. 自己評価

層間励起移動を用いてエネルギー伝達を行うという考え方は、国内学会、国際学会等で発表した際、注目を浴び、コンセプトを実証することに成功した。そして、その発展に必要なものとして設定した4つのテーマについて、3つにはまとまった成果を得ることができた。3年半という短い研究期間の成果としては、十分であったと考えている。しかし、効率の高い有機薄膜太陽電池を実現させる点は不十分であった。また、効率の高い有機薄膜太陽電池を励起移動によるエネルギー伝達機構に基づいて実現するには、励起移動増強が重要であり、それが今後の課題として残った。

5. 研究総括の見解

本研究では、光捕集・伝達システムを有する有機薄膜太陽電池の創出のために、さまざまな波長の光を吸収する積層構造にエネルギー伝達のための一方向的な励起移動の仕掛けを組み入れることで、太陽光スペクトルを有効活用し、層間励起移動を利用した光電変換スペクトルの広帯域化による太陽電池特性向上を目指している。

有機分子の狭い吸収帯での励起子生成の問題を解決する層間励起移動を提案し、層間励起エネルギー移動に基づくエネルギー伝達によって有機薄膜太陽電池の増感が可能であるというコンセプトの実証に成功した。特に吸収の低いn型フラーレンに対しても有効であることを示した点、さらにフラーレンに対し、表面プラズモンによる増強手法を確立できた点は大いに評価される。また、移動効率測定を行い、光吸収材料の多層化によって広帯域化と3層間にわたるカスケード的励起伝達の可能性を検討した。励起移動効率が重要であり、高い励起移動効率を実現可能な増強手法の開発が重要であることが分かった。しかしながら、光電変換効率の高い有機薄膜太陽電池を実現させる点は不十分であり、また、効率の高い有機太陽電池を励起移動によるエネルギー伝達機構に基づいて実現するには、励起移動増強が重要であり、それが今後の課題として残った。励起子の熱損失により、タンデムに比べ開放端電圧 V_{oc} を充分に取り出せないという問題に対する定量的考察と中間層の層数を減らせるというプロセス上の利点とを、有機太陽電池を開発する上での最重要課題である経済効果も含めて、比較しながら実用上、真に優れた多層構造であるかどうかを常に問いながら研究を進めることが重要であろう。今後、新しいデバイス構成や材料を開発することにより、層間励起移動に基づく有機太陽電池の高効率化を期待する。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. M. Ichikawa, E. Suto, H.-G. Jeon, Y. Taniguchi, "Sensitization of Organic Photovoltaic Cells Based on Interlayer Excitation Energy Transfer", <i>Org. Electron.</i> , 11 (4), 700-704 (2010). |
| 2. M. Ichikawa, T. Takeuchi, H.-G. Jeon, Y. Jin, S. Lee, K.-S. Kim, "Organic photodiode with high infrared light sensitivity based on tin phthalocyanine/C60 bulk heterojunction and optical interference effect", <i>Jpn. J. Appl. Phys.</i> , 51 (3), 034103-1-4 (2012). |
| 3. M. Ichikawa, "Measurement of Exciton Diffusion Lengths of Phthalocyanine Derivatives Based on Interlayer Excitation Transfer", <i>Thin Solid Films</i> , 527 , 239-243 (2013). |
| 4. M. Ichikawa, S. Deguchi, T. Onoguchi, H.-G. Jeon, G.R. Banoukepa, "N,N'-diphenylperylene diimide functioning as a sensitizing light absorber based on excitation transfer for organic thin-film solar cells", <i>Org. Electron.</i> , 14 (2), 464-468 (2013). |
| 5. M. Ichikawa, D. Takekawa, H.-G. Jeon, G.D.R. Banoukepa, "Cascade-Type Excitation Energy Relay in Organic Thin-Film Solar Cells", <i>Org. Electron.</i> , 14 (3), 814-820 (2013). |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- (19a-ZL-9)オリゴチオフェン/フタロシアニン層間における励起エネルギー移動効率(2010年春季 第57回応用物理学関係連合講演会(東海大・湘南キャンパス))
信州大・繊維 1, JST さきがけ 2 ○市川 結 1,2
- (15a-R-4)溶媒蒸気処理由来のC60柱状構造を利用したCuPc/C60バルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池(2010年秋季 第71回応用物理学学会学術講演会(長崎大学))
信州大・繊維 1, JST さきがけ 2 ○春原義美 1, 全 現九 1, 市川 結 1,2
- Organic Thin-Film Solar Cells Having Photo-Harvesting and Energy-Transferring System Based on Interlayer Excitation Transfer (International Conference on Electroluminescence & Organic Optoelectronics (ICEL 2010)(Michigan University, USA))
Musubu Ichikawa, Eiichi Suto, Hyeon-Gu Jeon, Yoshio Taniguchi
- (24p-BD-3)層間励起移動による局所生成を用いた励起子拡散長の見積もり(2011年春季 第58回応用物理学関係連合講演会(神奈川工科大学))
信州大繊維 1, JST・さきがけ 2 ○市川 結 1,2
- (24a-BZ-8)シャトルコック型フタロシアニンを基盤とする有機赤外光センサ(2011年春季 第58回応用物理学関係連合講演会(神奈川工科大学))
信州大繊維 1, サムスン電子 2 ○竹内俊貴 1, Kyu-Sik Kim 2, Sang-Yon Lee 2, 市川 結 1



6. (2p-L-5)カスケード型エネルギー伝達機構を有する有機薄膜太陽電池(2011 年秋季 第72 回応用物理学会学術講演会(山形大学小白川キャンパス))

信州大・繊維 1, JST・さきがけ 2 ○武川大起 1, 全 現九 1, 市川 結 1,2

7. 膜積層型有機太陽電池におけるカスケードエネルギー伝達(第 30 回 固体・表面光化学討論会(信州大学工学部))

信州大・繊維*, JST・さきがけ** ○武川 大起*, 全 現九*, 市川 結**,**

8. エネルギー捕集・伝達型有機太陽電池におけるプラズモン励起移動増強(第 30 回 固体・表面光化学討論会(信州大学工学部))

信州大・繊維*, JST・さきがけ** ○今村 祐介*, 全 現九*, 市川 結**,**

9. Using excitation transfer and plasmon enhanced excitation transfer for organic thin-film solar cell(Hybrid and Organic Photovoltaics (HOPV12)(Uppsala, Sweden))

Yusuke Imamura and Musubu Ichikawa (Shinshu Univ. JST/PRESTO)

10. Using excitation transfer for organic thin-film solar cell (Invited)(The 7th International Symposium on Organic and Molecular Electronics (ISOME2012)(NTT Musashino R&D center, Tokyo, Japan))

Musubu Ichikawa (Shinshu Univ. JST/PRESTO)

研究報告書

「瞬間結晶化によるガラス基板上への超高性能多結晶 Si 薄膜形成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 大平 圭介

1. 研究のねらい

バルク結晶 Si 太陽電池は、変換効率での優位性から、現在主流となっているが、コスト低減のため、および、将来の大幅な生産量増大に対応するべく、Si の使用量の低減が求められている。その解決策の一つとして、安価な基板上に結晶 Si 薄膜を形成し、太陽電池用材料として利用する取り組みが注目されており、多くの薄膜結晶 Si の形成法が提案されている。キセノンランプからのパルス光で試料を加熱するフラッシュランプアニール (FLA) は、ミリ秒台の熱処理時間であるため、ガラス基板全体への熱損傷を避けつつ、 μm 台の膜厚の非晶質 Si 膜 (a-Si) 膜の加熱・結晶化が可能である。

本研究では、この FLA での a-Si 膜の結晶化による多結晶 Si (poly-Si) 膜形成に関する基礎的理解を深め、太陽電池用薄膜 poly-Si 膜を、安価なガラス基板上に形成するための基盤技術を確立することを目的とする。FLA による a-Si 膜の結晶化においては、準安定状態である a-Si から安定状態の結晶 Si への遷移の際の熱放出とその拡散が駆動力となり、ドミノ倒しのような原理で横方向に進行する、“explosive crystallization (EC)” と呼ばれる興味深い現象が発現する。EC により形成した poly-Si 膜を太陽電池に利用する研究は過去に例が無く、この現象を深く理解するとともに、粒径など微細構造の制御を行うための要点を明確化する必要がある。また、この手法で形成する poly-Si 膜を太陽電池に応用する際の利点および課題を明らかにすることが、高効率太陽電池用薄膜 poly-Si の実現への鍵となると考えられる。

2. 研究成果

(1) 概要

EC の現象の理解には、横方向結晶化速度を定量的に導出することが不可欠であるが、本研究において導入したマルチパルス型 FLA により結晶化を行うことで、poly-Si 表面に巨視的な縞模様が形成されることを利用して、結晶化速度を導出する手法を確立した。この方法により EC 速度の導出を行ったところ、前駆体 a-Si 膜の作製法により、結晶化速度に大きな差があり、特に電子線 (EB) 蒸着 a-Si 膜を結晶化した際には、14 m/s という高速横方向結晶化が発現していることを確認した。この結果から、FLA により発現する EC には、液相エピタキシー (LPE) のみによるものと、固相核生成と LPE が交互に出現するものの少なくとも 2 種類が存在することを見出し、また、発現する EC により、粒径の制御が可能であることも明らかにした。EC による結晶化は、広い面積にわたり膜が一度熔融してから固化する様式と異なり、一か所の熔融時間がきわめて短いため、pn 接合を含む積層 a-Si に対し一括で FLA を行った場合でも、ドーパントのプロファイルを大きく崩すことなく poly-Si の形成が可能であることも実証した。この FLA による EC を経て形成した poly-Si を太陽電池に応用したところ、2 種類の EC により形成した poly-Si 膜それぞれにおいて、開放電圧 (V_{oc}) 300 mV 前後の発電特性を確認した。

(2) 詳細

研究テーマ A「EC 速度の定量化」(参考文献 1)

本研究において、複数のサブパルスからなる疑似ミリ秒パルス光を照射可能なマルチパルス型 FLA 装置を導入した。サブパルス光の照射周期も制御可能である。このマルチパルス光の照射により形成した poly-Si 膜表面に、巨視的な縞模様が観察され、この縞間隔が、サブパルス光の照射周期により系統的に変化していることが明らかとなった。また、この縞間隔とサブパルス光の照射周期の関係から、煩雑なその場観察機構を導入することなく、簡便に横方向結晶化速度を導出可能となった(図 1)。ちなみに、この poly-Si 表面に巨視的な縞模様が形成される現象は、結晶化が FLA 光の照射中に、横方向に進行していることの実験的証拠ともなっている。

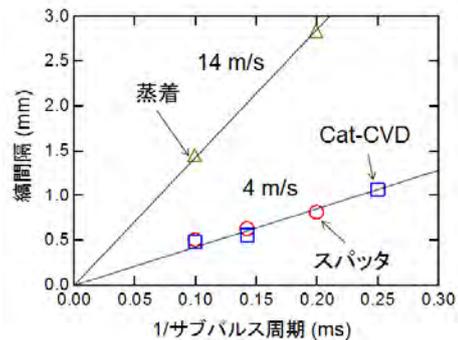


図 1 サブパルス光照射周期の逆数と巨視的縞間隔の関係。傾きが結晶化速度に対応する。

研究テーマ B「異なる EC 機構の発現とその制御」(参考文献 2-4 他)

前駆体 a-Si 膜の形成方法として、触媒化学気相堆積 (Cat-CVD)、スパッタ、および EB 蒸着を試みた。このうち、Cat-CVD およびスパッタ膜を前駆体に用いた場合には、上記手法により求めた EC 速度が 4 m/s であるのに対し、EB 蒸着膜では 14 m/s と、全く異なる値を示した。このことは、2 種類の異なる EC が発現していることを示唆している。断面透過電子顕微鏡 (TEM) により微細構造の観察を行うと、前者は、直径約 10 nm の微小結晶粒のみからなる領域と EC 方向に数百 nm 延伸した比較的大きな結晶粒を含む領域が約 1 μm の間隔で周期的に形成されているのに対し、後者は EC 方向に数十 μm 延伸した結晶粒のみからなる構造であることが明らかとなった(図 2)。14 m/s という値が、a-Si の融点付近の LPE 速度と良い一致を示しており、また、EC の進行方向について (111) 方位の出現が抑制されていることから、後者の EC が、LPE が支配的な機構であることが分かる。一方前者は、単純な LPE では説明がつかず、固相核生成過程が関与した EC であると考えられる。

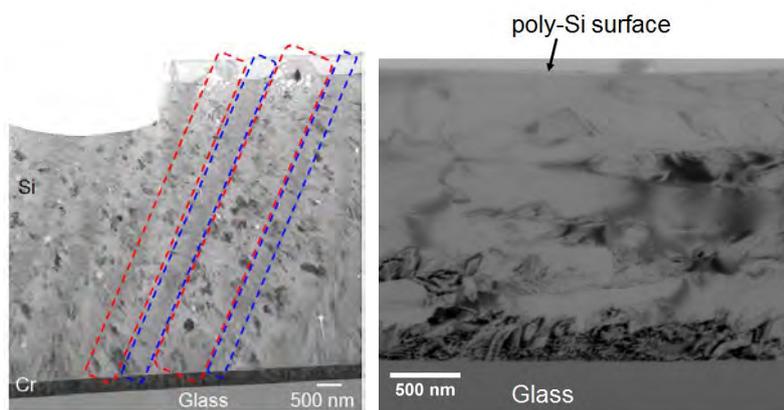


図 2 Cat-CVD (左) および EB 蒸着 (右) a-Si 膜から形成した poly-Si 膜の断面 TEM 像。

この異なる EC が

発現する理由として、1)膜中不純物、2)膜応力、3)膜厚の影響を調査した。膜中不純物につい

では、スパッタ/EB 蒸着積層 a-Si の結晶化により形成した poly-Si 膜において、不純物が少ない EB 蒸着膜領域においても、10 nm 程度の微小結晶粒が確認されたことから、不純物により固相核生成が促進された可能性は低いと考えられる。また、膜応力については、Cat-CVD の製膜条件の制御により、圧縮応力だけでなく、EB 蒸着 a-Si 膜と同等の引っ張り応力を持つ a-Si 膜の製膜を実現し、それらの FLA による結晶化を試みたが、結晶化機構の大きな変化は確認されなかった。一方、EB 蒸着膜でも、膜厚 10 μm の a-Si 膜の場合では、Cat-CVD 膜やスパッタ膜と同様の、微細周期構造が自然形成される機構の EC が発現することから、膜厚の影響が最も大きいと考えられる。a-Si 膜の製法により、結晶化機構が変化する膜厚が異なるのは、Cat-CVD 膜、スパッタ膜では、ガス成分の突沸などにより EC の”点火”が起こりやすく、より低い温度で EC が進行し、LPE のみの EC が出現しづらいためと考えられる。

なお、Cat-CVD およびスパッタ a-Si 膜を用いた場合に poly-Si 中に自然形成される微細周期構造は、非晶質ゲルマニウム(a-Ge)の結晶化においても確認された。微細構造の周期は、0.7-0.85 μm であり、この値は、poly-Si 膜における約 1 μm と異なる値を示した。結晶化による発熱量は Si と Ge 同等であり、一方で、熱拡散係数が異なることから、熱拡散のしやすさが微細構造の周期に影響を及ぼしていることを示唆する結果であると考えられる。

研究テーマ C「太陽電池応用に向けた要素技術開発」(参考文献 2 他)

Cat-CVD a-Si 膜から形成した poly-Si は、結晶化後も 10^{21} / cm^3 台の水素が膜中に残留しているため、単純なアニールを行うことで、残留水素による欠陥低減が期待される。窒素雰囲気でのアニールの温度および時間を最適化することで、 10^{16} / cm^3 台の欠陥密度の poly-Si 膜が実現可能であることを明らかにした。ちなみに、この残留水素については、昇温脱離ガス分析法(TDS)により評価を行った結果、poly-Si 中では結晶粒界に偏在している可能性を示唆する結果が得られた。一方、EB 蒸着 a-Si 膜から形成した大粒径結晶粒 poly-Si は、水素を含んでいないため、未結合手を終端するための種を事後に供給する必要がある。この手段として、原子状水素処理、および高圧水蒸気熱処理が有効であることを、実験的に明らかにした。

FLA によるドーパントプロファイル変化の調査も行った。結晶化前後の試料について P および B の二次イオン質量分析(SIMS)測定を行った結果、プロファイルの広がりには確認できるものの、その拡散長は 50 nm 程度に抑えられており、太陽電池として利用可能な pn 接合構造を維持したまま poly-Si 形成が可能であることが明らかとなった。

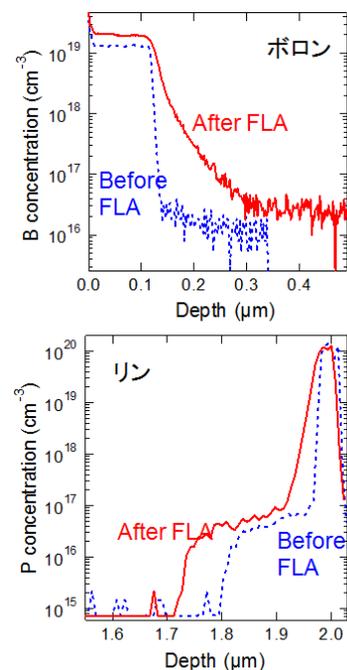


図 3 B および P 原子の FLA 前後の SIMS プロファイル。

研究テーマ D「発電特性の確認」(参考文献 5 他)

Cat-CVD a-Si 膜から形成した微小結晶粒 poly-Si、EB 蒸着 a-Si 膜から形成した大粒径化粒流 poly-Si 膜それぞれにおいて、pn 接合を形成し、発電特性の確認を行った。

微小結晶粒 poly-Si については、まず基板材料の選定を行い、コーニング社の無アルカリガラス(Eagle XG)において、ガラスおよび下地金属膜への亀裂の抑止が可能であることを確認した。この無アルカリガラス上に poly-Si 膜を形成し、セル特性の評価を行ったところ、300 mV 程度の Voc 値を得た。

大粒径結晶粒 poly-Si については、poly-Si 膜の p 層、n 層それぞれにプローブを接して Suns-Voc 測定を行ったところ、Voc が計測可能であることを見出した。また、欠陥終端化前に 241 mV であった Voc が、原子状水素処理後には 300 mV まで改善できることが明らかとなった。

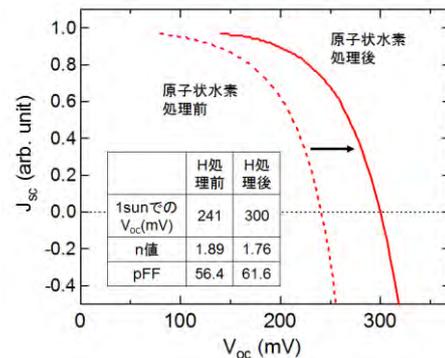


図 4 pn 接合を有する大粒径結晶粒 poly-Si 膜の Suns-Voc 測定結果。

3. 今後の展開

FLA を行うことで発現する EC により形成した poly-Si の太陽電池応用という世界で初めての試みにおいて、発現する EC の機構を変化させることで結晶粒径の制御ができることを明らかにするとともに、発電特性が得られることを確認した。今後は、太陽電池特性の改善に向けた取り組みを引き続き進める。上述の通り、粒径が全く異なる 2 種類の poly-Si において同等の Voc となることから、膜内部ではなく、膜表面および膜/基板界面の特性がセル特性を律速している可能性が考えられる。a-Si/結晶 Si ヘテロ接合の利用などによる特性向上が期待される。FLA 装置については、応用を見据えると、大面積化が必要となる。量産技術としての大面積 FLA 装置も存在するが、太陽電池の生産ラインに導入するためには、低コスト化も含めた研究開発が求められる。また、大きな面積にわたる結晶化には、EC の起点形成技術の確立も必要である。これらの課題が解決すれば、薄膜結晶 Si 太陽電池を高い生産性で製造する技術の一つとしての地位を得られる可能性がある」と期待される。

4. 自己評価

マルチパルス型 FLA を利用した EC 速度導出方法の確立は、実は偶然の産物ではあったが、簡便な手法で EC に関する定量的な議論が行えるため、価値の高い成果であると考えている。また、EB 蒸着 a-Si 膜を用いると、異なる EC が発現し、大結晶粒 poly-Si が得られる点についても、当初想定してはいなかったが、応用上貴重な発見であったと感じている。太陽電池特性としては、現時点では十分なものが得られていないが、実用の水準に到達できるよう、ライフワークの一つとして、今後も引き続き取り組んでいきたい。

5. 研究総括の見解

フラッシュランプアニール (FLA) を用いた瞬間結晶化により、安価なガラス基板上に形成される、膜厚 1 μm 以上の高品質多結晶シリコン (poly-Si) 薄膜の結晶化は、周期凹凸構造を形成しながら平面方向に進行する。本研究では、この結晶化機構、ならびに周期構造と太陽電池特性との関連性を明らかにすることで、太陽電池用材料としての高品質化への指針

を得て、効率 15%以上の低コスト薄膜 poly-Si 太陽電池を実現するための基盤技術の確立を目指した。

準安定状態の a-Si から安定状態の結晶 Si への遷移を FLA により誘導し、その際に放出される熱とその拡散が駆動力となり、横方向に結晶化が進行する、Explosive Crystallization(EC)法を見出し、結晶化現象の基本的な事項についての理解が深まった。従来のレーザー結晶化法と比べて短時間に結晶化が終了するのでドーピング相との混晶化が起こらないなど優れた特質を持つ新しい方法を発見した点は高く評価できる。また、メカニズムの解明だけでなく構造を制御しデバイス化まで進めている点も評価できる。FLA によるポリシリコン薄膜の形成技術の案出や成長速度の導出に見られる材料学的手法を駆使したアプローチは段階を踏んで研究開発を進めることができた。しかしながら、提案した新規製造法で、それなりに製造できることを示せたが、性能面では既存バルク結晶 Si およびアモルファス Si 技術に遠く及ばず、太陽電池作製も性能面での優位性を示すことができていない。FLA を用いて a-Si 膜の結晶化により多結晶 Si 膜を安価なガラス基板上に形成するための基礎研究であるが、この方法の他の低コスト化技術との優位性を示すために何をすべきか整理する必要がある。多結晶のパッシベーションについてはセルメーカーの蓄積が大きいが必要不可欠な公開されていない状況の中で、FLA 後の水素パッシベーションだけではなく、水素中の FLA なども含めた検討、太陽電池に向けた理想的な粒径、形状などの結晶品質向上検討が必要である。FLA 後の結晶品質を抜本的に改善することが最重要であり、素子特性を見ながら結晶成長プロセスの改善が進展することを期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. K. Ohdaira, N. Tomura, S. Ishii, and H. Matsumura, "Lateral crystallization velocity in explosive crystallization of amorphous silicon films induced by flash lamp annealing", *Electrochem. Solid-State Lett.* **14**, H372-H374 (2011)
2. K. Ohdaira, K. Sawada, N. Usami, S. Varlamov, and H. Matsumura, "Large-Grain Polycrystalline Silicon Films Formed through Flash-Lamp-Induced Explosive Crystallization", *Jpn. J. Appl. Phys* **51**, 10NB15-1-4 (2012)
3. K. Ohdaira and H. Matsumura, "Flash-Lamp-Induced Explosive Crystallization of Amorphous Germanium Films Leaving Behind Periodic Microstructures", *Thin Solid Films* **524**, 161-165 (2012)
4. K. Ohdaira, T. Nishikawa, and H. Matsumura, "Variation of Crystallization Mechanisms in Flash-Lamp-Irradiated Amorphous Silicon Films", *J. Cryst. Growth* **312**, 2834-2839 (2010)
5. K. Ohdaira, N. Tomura, S. Ishii, K. Sawada, and H. Matsumura, "Mechanism and Control of Crack Generation in Glass Substrates during Crystallization of a-Si Films by Flash Lamp Annealing", *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2154-2158 (2012)

他、原著論文 計 14 報

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

<学会発表>

- 1) K. Ohdaira, "Polycrystalline Silicon Films Formed by Flash Lamp Annealing for Solar Cell Application", The Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG) 2012, Orlando Florida, USA, 2012 年 12 月 11-14 日(招待講演)
- 2) K. Ohdaira, "The control of the film stress of Cat-CVD a-Si films and its impact on explosive crystallization induced by flash lamp annealing", 7th International Conference on Hot-Wire Chemical Vapor Deposition, 大阪, 2012 年 10 月 8-12 日
- 3) 太平圭介, "フラッシュランプアニールによる太陽電池用多結晶シリコン薄膜形成", 日本真空協会 2011 年 11 月研究例会「太陽電池における革新技術の開発動向と将来展望」, 石川県政記念しいのき迎賓館, 2011 年 11 月 25 日(招待講演)
- 4) K. Ohdaira and H. Matsumura, "Formation of high-quality poly-Si films by flash lamp annealing", International topical workshop on Subsecond thermal processing of Advanced Materials (subtherm-2011), Dresden, Germany, 2011 年 10 月 25-27 日(招待講演)

他、国際学会発表計 21 件、国内学会発表計 21 件

<著作物>

- 5) 太平圭介, "フラッシュランプアニールによる太陽電池用多結晶シリコン薄膜形成", 真空 **55**, pp. 535-540 (2012) (解説記事)

研究報告書

「プラズモニクスを利用した高効率・超薄膜太陽電池」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 岡本 晃一

1. 研究のねらい

今世紀半ばに枯渇することが予想される化石燃料に替わるエネルギー源として、再生利用エネルギーが注目されており、中でも太陽光発電への期待が高まっている。そのためには太陽電池の光電変換効率を大幅に改善することが最重要課題である。化合物半導体や、単結晶シリコン系など、非常に高純度な結晶を用いた太陽電池においては、すでに理論限界に近い高効率が達成されており、大面積利用のための材料・コストの大幅な削減が今後の重要な課題である。一方、アモルファス系や有機系の薄膜太陽電池においては、結晶系と比べて材料が安価であり、プロセスも非常に容易であるが、光電変換効率は実用化の域には達していない。よって効率の大幅な改善と、さらに材料の耐久性、デバイスの長寿命化が重要課題である。結晶系太陽電池の薄膜化か、薄膜系太陽電池の高効率化か、どちらか一方だけでも達成できれば、太陽光発電にとって大きなブレークスルーになると思われる。それらを達成するためには、既存の技術の延長だけでは限界があり、斬新なアイデアを取り入れる必要がある。そこで本研究が注目するのがプラズモニクスの利用である。

プラズモニクスは、金属／誘電体界面での電子のプラズマ振動である表面プラズモン(SP)を制御・利用する技術である。SPは界面に強く局在した電磁波モードである表面プラズモン・ポラリトン(SPP)を伴い、これが外部の光と相互作用することによってユニークな光学特性・光機能性を作り出す。特に近年の微細加工技術の急速な発展に伴って、ナノ構造によるSPPの制御が可能になり、急激に注目を集めている。例えば、SPPが界面に作り出す巨大な電場増強効果を利用した超高感度センサーや、光の波長限界を超えたナノ空間を伝搬できるプラズモニック導波路、さらには可視光領域で負の屈折率を実現させるプラズモニック・メタマテリアルなど、様々な斬新な光学素子への応用が期待されている。プラズモニクスを太陽電池に応用すれば、電場増強効果によって太陽電池の光吸収効率が向上し、光電変換効率が大幅に改善されることが期待できる。またSPPは金属表面のナノメートル領域に局在し、面内を通常の光よりも遅い速度で伝搬するため、超薄膜においても十分な光路長をかせぐことができる。これらを利用して、各種太陽電池の飛躍的な高効率化と超薄膜化を達成することが本研究のねらいである。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究ではプラズモニクスを用いた新しいアプローチにより、太陽電池の飛躍的な光電変換効率の改善と、超薄膜化を目指している。プラズモニクスの太陽電池応用の試みは、1990年代から始まっており、ここ数年で特に活発になってきた。様々な金属ナノ微粒子、ナノ構造が、有機・無機材料を用いたあらゆるタイプの太陽電池の高効率化に試され、その効果はすでに実験室レベルでは実証されている。にもかかわらず、実用の域にはまだまだ達していない。一方、プラズモニクスの高効率発光素子への応用については、2004年に世界で初めて実験で示

すことに成功し、さきがけ研究(平成 18 年~22 年)として、ナノ構造の制御による最適化、さらなる高効率化のノウハウを培ってきた。これらを有効に活かすことにより、初めての实用化レベルでのプラズモニック太陽電池が実現できると期待している。

プラズモニクスによる高効率発光の機構は、材料内に発生した電子・正孔対(励起子)が、近傍の金属表面に発生する SP と共鳴することにより、発光速度が増加し、それによって非発光過程が相対的に抑制され、発光の内部量子効率が向上することに基づいている。この機構における各過程は可逆過程である。したがって光と SP の共鳴により光のエネルギーを金属界面に集め、励起子と SP の共鳴によって材料を効率よく励起できれば、光による材料の直接励起よりも高い効率で励起子を作ることができるはずである。それによって光電流が増加し、光電変換効率が向上する。このようにプラズモニクスは高効率化とまったく同様の原理において、太陽電池の高効率化にも応用可能である。また局在表面プラズモン(LSP)や伝搬型の SPP は、金属界面のごく近傍に強く局在しているため、膜厚が薄い材料においても十分な光吸収が得られ、太陽電池材料の超薄膜化によるコストダウンにもつながることが期待される。

(2) 詳細

「金属ナノグレイン構造を用いた伝搬型表面プラズモンの制御・利用」

これまで提案されてきたプラズモニック太陽電池は、単に金属微粒子を材料表面に分散させ、微粒子近傍に発生する LSP の散乱増強や電場増強の効果を利用したものがほとんどであった。LSP は光の直接照射によって簡単に励起できるが、増強電場は微粒子表面から半径程度のごくわずかな空間に局在しているため、そのエネルギーを材料に効率よく移動させるのが困難である。一方で伝搬型の SPP を太陽電池に応用できれば、光吸収の大幅な増加と薄膜化が期待できるが、光と SPP を結合させるためには、プリズムの全反射やナノグレーティング等の配置が必要になり、入射角や波長帯域が制限される。

これらの問題を解決し、広い波長域において効率的な SP 結合を得るためには、特殊な構造が必要である。例えば図1に示したナノ金属グレインを背面に用いた太陽電池構造により、広い波長域で、広い角度の入射光を SPP に結合させると考えられる。

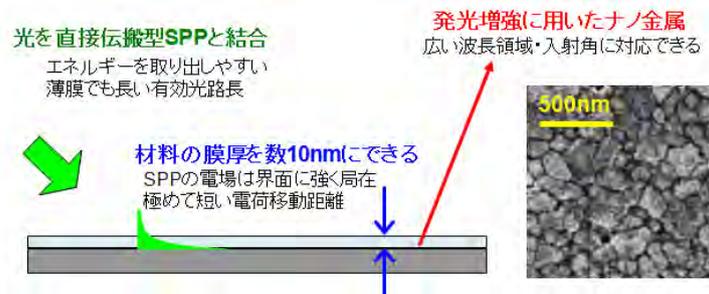


図1 背面に金属ナノ構造表面をもつプラズモニック太陽電池。

ナノグレイン構造による光と SPP の有効な共鳴を実証するために、Ag 表面の金属ナノグレインサイズを変化させて、InGa_{0.5}N/GaN 量子井戸の発光増強の観測を行った。スパッターによって Ag の成長速度を変化させて作製した Ag 薄膜 50nm の表面の(原子間力顕微鏡)AFM 像と蛍光像を図 2(a)に示す。図 2(b)はスパッターによる Ag 薄膜の成長速度とグレインサイズの関係で、成長速度によってナノグレインのサイズを制御できている。図 2(c)はそれぞれの成長速度で成膜した Ag 薄膜の発光増強効果であり、強いグレインサイズ依存性があることがわかった。最も強い増強比を示すグレインサイズ(50nm)は、理論から予想した値と一致した。

このことから、光と SP の共鳴には、周期の揃ったナノ回折格子やプリズム全反射は必ずしも

必要ではなく、金属表面のランダムな構造でも十分であることを明らかにした。このことは SPP を利用したプラズモン太陽電池を実現する上で重要な知見である。

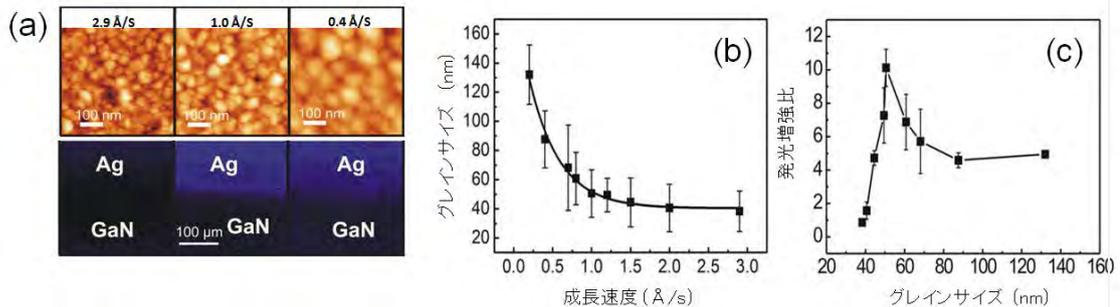


図2 (a)各成長速度によって成膜したAgグレイン構造のAFM像と蛍光顕微像。(b)スパッタによるAgの成長速度とグレインサイズの関係。(c)InGaN/GaN系QWの発光増強比のAgグレインサイズ依存性。

「金属ナノシート構造を用いた局在・伝搬協調モードの制御・利用」

気液界面にミリスチン酸でコートされた金属微粒子を展開し、基板の上に細密充填させた2次元微粒子シート構造(図3左)も、光捕獲に非常に有効な構造であると期待できる。2つの隣接する金属微粒子間のナノギャップにおいては、互いのLSPが相互作用して新たな共鳴条件を生じ、ホットサイトとよばれる、より強い電場増強効果をもたらす。金属ナノ微粒子ナノシート構造の場合、すべての微粒子間でホットサイトを生成することができる。そのような場合、どのような光学特性を示すのか、3D-FDTD法を用いて電磁波解析を行った。

図3右は、直径5nmのAg微粒子シート構造において、微粒子間隔 $d=1, 2, 3$, および4nmと変化させた時のLSPの共鳴スペクトルの変化であり、太陽光のスペクトルに重なるほどの幅広い波長シフトが得られた。同様の傾向は吸収スペクトルの実験によっても確認できた。FDTD計算の結果から、各微粒子に強く局在するLSPモードが広範囲において相互作用し、広い周期で協調的に伝搬していることがわかった。このようなSPの局在・伝搬協調モードは、光と直接結合できるというLSPの利点と、材料の励起子とよく結合できるというSPPの利点の両方を併せ持っていると考えられる。局在・伝搬協調モードの光学特性は、微粒子のサイズ・間隔を変えることによって、フレキシブルに変化させることができ、SPの結合条件も自由に調整することが可能になる。このような一種のプラズモニック・メタマテリアルともいべきナノ構造材料は、プラズモニックのLEDと太陽電池の両方の応用に適している。

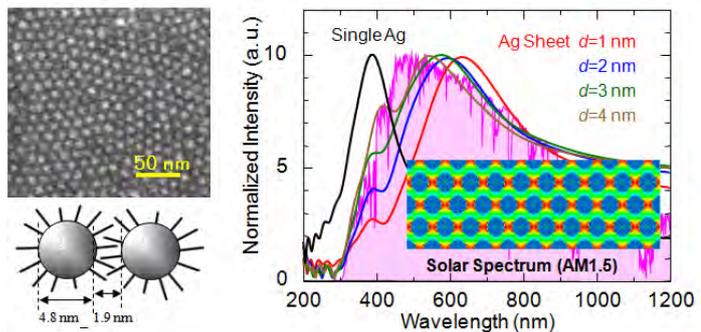


図3 金属ナノ微粒子構造(左)とその光学特性のFDTD計算(右)。

「プラズモニック太陽電池のデバイス化に向けて」

ナノ微粒子シート構造においては、各微粒子に強く局在した LSP と、それらが集団的に相互作用して形成された広い周期の SPP の両方が混在し、光との強い相互作用を示すことがわかった。最適な条件下においては、SP 共鳴ピーク波長の吸光度は ~ 2 に達し、入射光の 99%以上を厚みわずか数ナノメートルの微粒子シートに閉じ込めることが可能であることがわかった。

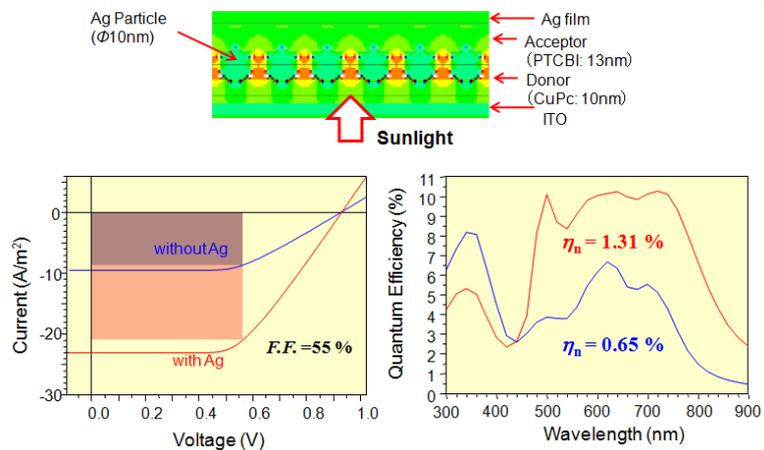


図 4 ナノ微粒子シートを用いた有機薄膜太陽電池(上)の IV 特性(左)と光電変換効率(右)の計算結果

これを有機薄膜太陽電池に応用した場合の、光吸収と光電変換効率の向上について、3D-FDTD 法による電磁波解析と、生じたキャリアの挙動を解析するデバイスシミュレーションとの組み合わせによって計算した。その結果、図 4 に示すように、光吸収の増加によって約2倍のキャリアが発生し、約2倍の短絡電流密度、光電変換効率が達成できることがわかった。実際にはこれに励起子-SP 結合の効果が加わり、励起子発生速度が増加することによって、さらなる高効率化が達成できる可能性もある。一刻も早い実験での検証が望まれる。

「プラズモニクスにおける、利用金属種、応用波長領域の拡張」

金属微粒子に生じる LSP は、金属微粒子の種類・形・サイズによって、可視光領域ほぼ全域において共鳴スペクトルを調節できるが、現在のところ使用できる金属種は金、銀、銅に限られている。大抵の金属は誘電関数の虚数部が大きく、損失によって良好な SP 共鳴特性を持たないが、例えば Al は深紫外域に SP 共鳴振動数を持ち、比較的 SP の効果が強く現れる金属である。以前の研究で、Al のナノグレイン構造を用いることにより、250nm 付近にピークを持つ AlGaIn/GaN 系 QW からの深紫外発光の高効率化にも初めて成功している。

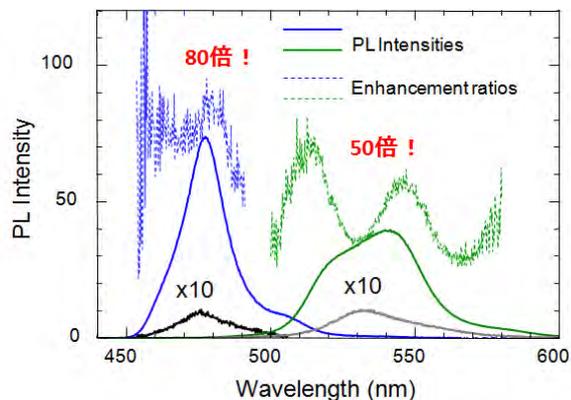


図 5 アルミニウムを用いたプラズモニクスによる InGaIn 系量子井戸の発光増強

Al は紫外域に SP 振動数を持つために、紫外光と最もよく結合するが、これをあえて可視域で用いることにより、幅広い波長域、より広空間において増強効果が期待できる。図 5 は Al を InGaIn 系量子井戸に蒸着した時の、青色・緑色発光における増強スペクトルである。驚くべきことに、青色、緑色において、それぞれ、 ~ 100 倍、 ~ 40 倍といったこれまでの報告をはるかに

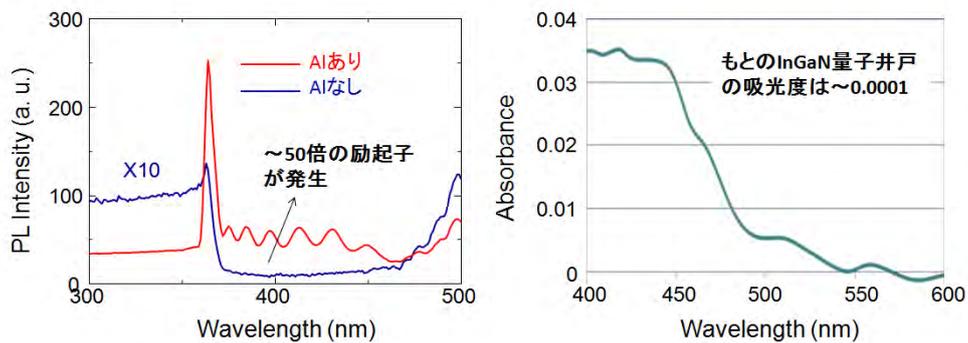


図6 Al/InGaNの励起スペクトル(左)と反射率から求めた吸光度(右)

上回る著しい発光増強が得られた。発光増強の効果が Al の蒸着速度に依存することから、Al のナノグレイン構造によって SP 共鳴が達成されていると考えられる。図6はこの試料の励起スペクトルと光吸光度であり、得られた増強は Ag を用いた時のように発光効率の増加によるものではなく、光吸収の増加により通常の 50~100 倍もの励起子が発生したためであることがわかった。これを光電流として取り出すことができれば、50~100 倍の光電流が得られることが期待できる。

さらに太陽光の有効利用には、赤外波長領域での SP 共鳴が重要である。赤外プラズモニクスには Au のナノロッドがしばしば用いられる。ナノロッドの長軸方向に偏光する赤外光を SP と共鳴させることができるが、無偏光の光に用いれば多くのロスが生じる。応用上は球形のナノ微粒子が望ましく、それには Au 以外の金属を用いる必要がある。例えば Ta は、若干のプラズモン特性を示すことが理論から予想できる。そこで Ta ナノ微粒子の SP 共鳴について FDTD 計算により解析した。Ta の誘電関数は単純な Drude モデルで表すことができず、Lorentz 型の共鳴吸収を持つ。これが Ag, Au, Al に比べて Ta のプラズモン特性が乏しい一因である。そこで図7(a)に示すように、Drude-Lorentz 複合型として Ta の誘電関数の文献値を最適化した。図7(b)に FDTD 計算の結果得られた Ta 微粒子近傍に発生した LSP の増強分布とそのスペクトルを示した。Ta は伝搬型の SPP 特性はほとんど示さないが、径 10nm の微粒子構造にすることによって、LSP は発生しうることがわかった。Ag, Au 微粒子の LSP も同時に示した。Ta の LSP スペクトルは Ag よりも遥かに小さいが、Au と同程度の強さを持っており、赤外波長領域に共鳴ピークをもつ。これを用いて 2 次元微粒子シート構造など超格子膜を設計することにより、波長制御性を持たすことができると期待できる。

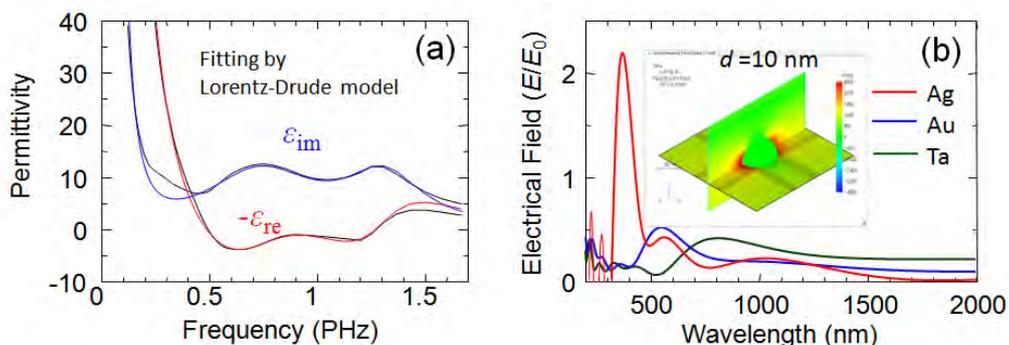


図7(a) Ta の誘電関数の Drude-Lorentz 複合モデルによる最適化。(b) 径 10nm の Ta ナノ微粒子近傍に発生した局在表面プラズモンの増強分布とそのスペクトル

3. 今後の展開

表面プラズモン(SP)を利用する技術「プラズモニクス」が注目されているが、本研究が目指している高効率太陽電池や、高輝度 LED、ナノ光集積回路といった斬新な光・電子デバイス応用については、実用化レベルにはなかなか到達できないのが状況である。例えば高効率 LED への応用に対しては、光励起のフォトルミネセンスにおいては何十倍もの著しい増強効果が得られているのに対し、電流注入においては同様の構造を用いても2倍を超える増強度は報告されていない。また太陽電池応用においても、金属ナノ構造による著しい吸光度の増強は、本さきがけ研究も含め多く報告されているものの、実際に得られる光電流においてはそれほど効果は得られない。これらはすべて電子系と SP の相互作用について、まだ不明な点が多いことに起因しており、それを明らかにすることが重要である。つまりはプラズモニクスとエレクトロニクスの関わりを理解し、それを制御・利用する技術基盤を確立することである。

プラズモニクスは SP 共鳴分光(SPR)や表面増強ラマン分光(SERS)のような高感度光センシング、あるいは電場増強効果を利用した非線形光学効果の増強、異常透過特性を利用した光フィルターなど、様々な用途にすでに応用されている。これらは、すべて光と SP の相互作用を利用したものであり、その物理を議論する際にも SP の電磁波としての側面である SPP として扱われることがほとんどである。すなわち、従来の研究では、SP の利用は光波としての特性が強く表れる波長領域に限られており、電子波領域での挙動はほとんど注目されていない。

電子系と SP の相互作用の機構・物理については、本さきがけ研究において解明を進めてきたが、不明な部分もまだ多く残されている。例えば励起子と SP が相互作用する確率・速度が、両者の距離、ナノ形状、サイズ、分散、密度、温度等の条件に対してどのような影響を受けるのか、さらにはどのような温度依存性を示すのか、励起子-SP 相互作用の時間分解-空間分解ダイナミクスはどのようにになっているのか、その詳細をさらに定量的に解明する必要がある。金属ナノ構造における SP と電気特性の相互作用の原理を解明すれば、光によって電気特性を、あるいは電流・電圧印加によって光特性を制御できる可能性もある。

本来、プラズモニクスは光と電子を繋ぐ新技術であるので、従来の光-SP 相互作用の研究だけでは片手落ちであり、それがデバイス化への壁の要因にもなっている。空間を伝搬する光と界面に局在する低次元波である SPP は、どちらも電磁波モードであるために、その振る舞いは古典的な Maxwell 方程式によって記述できる。よって従来の光-SP 相互作用を利用した技術においては、電磁気学的応用の範疇を越えない。そのためにプラズモニクスそのものも、単なる古典的電磁気学を超えないものと誤解されることがしばしばある。しかし、1999 年に Yablomvitch らが提唱したように、電子-正孔対(励起子)と SP の相互作用によって励起子の自然放出速度が変化する現象は、フェルミの黄金律によって量子力学的な摂動として記述されるべきである。我々は本さきがけ研究において、プラズモニクスにおける量子力学的な摂動の重要性を、発光速度の増強に関する実験で明らかにした(Phys. Stat. Sol. C, 5, 2822-2824, 2008)。この成果がプラズモニクスの量子力学的解釈のきっかけになると思われる。様々な系において系統的に同様の観測・解析を定量的に行うことによって、SP と電子系の相互作用メカニズムを解明することができれば、プラズモニクスの量子力学的解釈が確立される。それによって、高効率 LED、太陽電池の発展が期待され、加えて、プラズモンレーザー、ナノ集積回路、高速演算素子等の次世代エレクトロニクスデバイスの実現可能性が大幅に前進する。実用レベルのプラズモニック LED、太陽電池の実現は、低消費電力駆動や熱の発生の抑制につながり、エネルギー、環境問題にも大きな影

響を及ぼす。さらにプラズモンレーザー、プラズモンナノ集積回路といった未来技術は、電子工学分野の発展に大きく寄与すると期待できる。

4. 自己評価

本研究は、プラズモニクスを利用した太陽電池を実用レベルにまで高めることを目的としており、主に①SP 結合を促進するためのナノ構造デザイン・最適化、②微細加工技術による界面ナノ構造の作成・制御、③空間・時間分解測定による光学特性評価・メカニズム解明、④プラズモニック太陽電池のデバイス試作・評価の研究課題によって遂行した。①に関しては、FDTDシミュレーションにより金属ナノ微粒子シート、その多層膜、ナノピラーアレイといった様々な構造で計算を行い、光を効率よく捕獲するナノ構造・デザインの最適化を行った。特に Ag ナノ微粒子シートの多層膜により、特定の波長の入射光を、わずか厚み数十 nm のシートに 99% 以上閉じ込めることに成功した。②に関しては、金属微粒子、金属ナノグレイン構造といったボトムアップ手法によるナノ構造の作製・制御に取り組んだ。特にスパッターにより作成した金属ナノグレインにおいては、サイズの制御に再考し、プラズモン共鳴の効果を最適化することに成功した。③に関しては、原子間力顕微鏡 (AFM) と光学測定を同時に計測できる装置を立ち上げ、ナノ構造とプラズモン特性の密接な関係の解明を進めた。FDTD 計算で得られるナノスケールでの光学特性を実感においても検出し比較するために、さらに解像度の高い近接場光学顕微鏡 (SNOM) との組み合わせに加え、AFM の分解能で光学測定が可能なチップエンハンス SNOM の系を立ち上げた。これに関しては装置の立ち上げ・調整に予想以上に手間取り、まとまった結果が出るまでにはまだ至っていないが、今後も引き続き遂行していく予定である。④の太陽電池デバイスに関しては、FDTD 計算による電磁波解析と、デバイスシミュレーションを組み合わせることにより、有機膜太陽電池に Ag ナノシートを導入することで約 2 倍の高効率化が図れることを示した。しかし、残念ながら実験においては、吸光度の向上は計算で予想した通りの結果が得られたが、高電流として取り出すことにまだ成功していない。よって実際のデバイス開発までには至っていない。しかしデバイス開発に必要な様々な知見を本さきがけ研究において得ることができたので、それらを有効に活用することにより、近い将来にデバイス開発まで達成できると期待している。

5. 研究総括の見解

本研究では、独自に培ってきたプラズモニック発光増強技術を応用する新しいアプローチにより、太陽電池の飛躍的な光電変換効率の改善と、超薄膜化によるコスト削減を狙った実用化達成を目指す。表面プラズモンは金属表面のナノメートル領域に局在し、著しい電場増強効果があるため、うまく利用すれば太陽電池の超薄膜化と高効率化の達成が期待される。膜厚が薄い有機薄膜太陽電池の光吸収を増大させる方法として、表面プラズモンを駆使することは重要なアプローチの一つである。表面近傍にプラズモンを閉じ込めながら、ナノ構造を介して内部へ放射させるところがユニークで、有機系や量子ドット系にも使える可能性がある。

岡本研究者は、理論と実験結果の両面からの検討が行える数少ない研究者であり、その特徴を生かした研究を進めている。伝搬型プラズモンを利用した太陽電池の高効率化という新しい切り口を見出し、プラズモニクスを利用して薄膜の高い光吸収を示したことは高く評価できる。物性評価と理論計算を併せて、着実に研究成果を挙げている。プラズモニクスを太陽電池の高効率化に取り入れられるか、取り入れるための構造はどうかについて局在・伝搬協調モードに注目

し基礎検討を実施済みであり、素子設計の段階にある。ナノ微粒子シートを有する有機薄膜太陽電池の変換効率を計算し従来の 2 倍の効率を得ている。しかしながら、太陽電池の効率の向上がまだ認められていないことは、プラズモニクスとエレクトロニクスとのメカニズム解明のさらなる研究が必要であることを示唆している。素子設計の要件を精査し、モデルを修正する作業をくり返すことで太陽電池高効率化の可能性が見えてくると思われる。さきがけ研究で得られた知見と人脈を活用し、新規なデバイス構造やナノ材料を開発する事で、太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。有機太陽電池への応用であればその動作メカニズムに併せた設計が最重要であり、素子特性を見ながら改善を進めてほしい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. X.-Y. Xu, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada. "Grain size dependence of surface plasmon enhanced photoluminescence". Optics Express. 2013, Vol. 21, No. 3, pp. 3145-3151.
2. K. Okamoto, B. Lin, K. Imazu, A. Yoshida, K. Toma, M. Toma, and K. Tamada. "Tuning colors of silver nanoparticle sheets by multilayered crystalline structures on metal substrates". Plasmonics. 2013, DOI: 10.1007/s11468-012-9437-2.
3. 岡本 晃一. "プラズモニクスのグリーンテクノロジーへの応用—高効率 LED・太陽電池を目指して—". 超精密, 2012, vol. 18, pp. 14-20.
4. K. Okamoto, and Y. Kawakami. "Enhancements of emission rates and efficiencies by surface plasmon coupling". Physica Status Solidi C. 2010, Vol. 7, No. 10, pp. 2582-2585.
5. K. Okamoto, Y. Kawakami. "Nanostructure-controlled plasmonics towards high-efficiency light-emitting diodes and solar cells". Renewable Energy 2010 Proceedings. 2010, O-Pv-1-3.

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

著書

1. "プラズモニクス ~光・電子デバイス開発最前線~". 2011 年 8 月, エヌティーエス出版 (分担執筆: 第 2 章 プラズモニクスの電子工学的アプローチ, 第 4 章総説 プラズモニック光源の研究開発動向)
2. "プラズモン基礎理解の徹底と応用展開~実用化への要求仕様と課題/解決策検討~". 2011 年 4 月, 情報機構, (分担執筆: 第 5 章 LED~実用化のための要求仕様/課題/解決策候補等~, 第 9 章 薄膜太陽電池におけるプラズモニクスによる高効率化, 付録 3: 主な材料の波長依存性データ一覧).
3. "フォトニックナノ構造の最近の進展". 2011 年 3 月, シーエムシー出版. (監修: 野田進, 分担執筆: 第 10 章 プラズモニクスの光デバイス応用).
4. "Nanoscale Photonics and Optoelectronics, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology 9". 2011, Springer, (Editor: Z.M. Wang, A. Neogi, 分担執筆: Chapter 2, Surface Plasmon Enhanced Solid-State Light-Emitting Devices)

5. “Advanced Photonic Sciences”. 2012, InTech (Editor: M. Fadhali, 分担執筆: Chapter 8, Plasmonics for Green Technologies: Toward High-Efficiency LEDs and Solar Cells).

総説、解説

1. 岡本 晃一. “プラズモニクスが拓く革新的光デバイス”. 未来材料. 2011, vol. 11, No. 4, pp.43-49.
2. 岡本 晃一. “プラズモニクスを用いた LED の発光増強”. 光学. 2011, vol. 40, No. 2, pp.83-90, (特集:進展するプラズモニック・デバイス).
3. 岡本 晃一. “ナノフォトニクスを用いた新規光計測と発光素子”. 化学工業. 2010, vol. 61, No. 10, pp.737-743, (特集:先端フォトニクスの展開).
4. 岡本 晃一. “プラズモニクスによる高効率発光”. 表面技術. 2010, vol. 61, No. 9, pp.617-623, (小特集:LED 照明と表面技術).
5. 岡本 晃一. “プラズモニクスの高効率発光デバイスへの応用”. O plus E. 2010, vol. 32, No. 2, pp.169-174, (ナノフォトニクス特集号).

国際会議招待講演

1. K. Okamoto. “Plasmonic Nanostructures for High-Efficiency LEDs and Solar Cells”. 10th International Conference on Nano-molecular Electronics, Awaji, 12-14, Dec. 2012.
2. K. Okamoto. “Plasmonics for Energy: Toward High Efficiency LEDs and Solar Cells”. 8th International Conference on Optics-photonics Design & Fabrication, St. Petersburg, Jul. 2-5, 2012.
3. K. Okamoto, Y. Kawakami, K. Tamada. “Applications of Plasmonics for Green Technology -Toward High Efficiency LEDs and Solar Cells-”. International Symposium on Material Science and Innovation for Sustainable Society, Eco-materials and Eco-innovation for Global Sustainability, Hotel Hankyu Expo Park, Osaka, Nov. 29, 2011.
4. K. Okamoto. “Nanostructure Controlled Plasmonics Towards High-Efficiency LEDs and Solar Cells”. 8th International Symposium on Modern Optics and Its Applications, Bandung, Indonesia, Jul. 4-7, 2011.
5. K. Okamoto. “Plasmonics toward high-efficiency LEDs and solar cells”. Workshop on Information, Nano and Photonics Technology, Kobe University, Dec. 2-3, 2010.

国内学会招待講演

1. 岡本 晃一. “プラズモニクスのグリーンデバイス応用の将来展望”. 日本光学会ナノオプティクス研究グループ研究討論会 第 20 回記念シンポジウム(慶應義塾大学), 2012 年 5 月.
2. 岡本 晃一. “プラズモニック太陽電池の新展開”. 日本化学会第 92 春季年会 中長期テーマシンポジウム “プラズモニック化学の新展開”, 慶應義塾大学, 2012 年 3 月.
3. 岡本 晃一. “プラズモニクスを用いた高効率発光素子に向けて”. 日本分光学会北海道支部シンポジウム, 北海道大学, 2011 年 10 月.

4. 岡本 晃一. “プラズモニクスの高効率太陽電池への応用”. 応用物理学会分科会日本光学会光設計研究グループ第47回研究会 “環境と光学”, 京都大学桂, 2011年6月.
5. 岡本 晃一. “プラズモニクスのLED と太陽電池への応用”. 応用物理学会関西支部平成22年度第2回講演会 “プラズモニクスの最近の進展と展望”, 大阪大学中之島センター, 2011年1月.

研究報告書

「マイクロ波法によるドナー・アクセプター系薄膜中の光誘起電荷ナノダイナミクス」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 佐伯 昭紀

1. 研究のねらい

フレキシブル・低価格な有機薄膜太陽電池は、実用化に向けて世界中で研究が行われている。太陽電池は光を電気に変えて電荷を輸送する活性層と電流・電圧としてエネルギーを取り出す電極などから構成されるが、この性能を高めるには新規材料開発に加えて、材料の混合比、用いる溶媒と熱処理、活性層の厚み、電極の種類を選択、さらには有機材料の純度など、数多くのパラメーターを最適化して試作を行わなければならない、高度な装置と技術、時間を必要とする。

本研究では、有機エレクトロニクス材料、特に電子ドナー・電子アクセプターから成る有機薄膜中で、光パルス照射によって過渡的に生じる電気伝導度をギガヘルツ電磁波(マイクロ波)によってプローブし、光誘起電荷キャリアの移動度とダイナミクスに関する研究を行う。電荷キャリアはマイクロ波つまり高周波が作り出す交流電場と相互作用し、マイクロ波の吸収を引き起こす。この吸収量はギガヘルツ領域の交流電場極性変化速度に対応して、電荷キャリアのナノスケールの輸送特性を反映する。マイクロ波をプローブとして用いるため、有機半導体材料の電気特性の測定に通常よく用いられている電界効果型トランジスタなどと違い、電極を使わずに電気特性を測定することができる。そのため電極界面のコンタクトの問題を排除でき、材料自身が有するナノスケールの界面・形態(モーフロジー、分子間相互作用)・構造(超分子構造、高分子の主鎖構造)等を強く反映した情報を簡便に得ることができるという大きな特徴を持つ。さらに光パルスで過渡的に電荷を注入して時間分解測定を行うため、ナノ～ミリ秒にわたる電荷ダイナミクスを、マイクロ波と光過渡吸収分光で追跡することが可能である。

この手法を用い、バルクヘテロジャンクション(BHJ)に代表されるドナー・アクセプター系薄膜中の光誘起電荷キャリアのダイナミクスの研究を行う。光パルス照射で得られる BHJ 材料の電気・光学特性およびそれらのダイナミクスを追跡し、光機能性の解明と高効率太陽電池の実現に向けた基礎的研究を行う。マイクロ波法による非接触電気伝導度評価法を高度化し、材料・プロセス開発において有用な評価装置の開発、高性能・高機能材料の探索、ドナー・アクセプター系薄膜中の電荷キャリアダイナミクスに関する基礎科学的知見の確立を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

レーザー励起・時間分解マイクロ波伝導度法(laser-flash time-resolved microwave conductivity: TRMC)を用い、代表的な BHJ であるポリチオフェン(P3HT)と可溶性フラレン(PCBM)混合膜の光過渡電気伝導度を検討した。その結果、伝導度強度およびダイナミクス(減衰時間)とデバイス性能の相関が明らかとなり、この手法は不純物や劣化効果を最小にし、さらに界面の影響を完全に排除した安定な評価が可能であることを実証した。しかし、光

パルス照射源としてナノ秒パルスレーザーを用いているため、一度に1つの色の光照射しか行えず、太陽電池評価において迅速という特徴を完全に生かすことができなかった。

そこで、キセノンフラッシュランプからの疑似太陽光・白色パルス光源に着目し、マイクロ波測定装置に組み込みこんだ。通常のキセノンフラッシュランプは、数ミリ秒程度の長いパルス光だが、本装置に利用するために 10 マイクロ秒の高強度短パルスを生産できるように改良し、マイクロ波測定時に問題となる特有の電気ノイズ軽減の開発を行った結果、期待通りに有機薄膜太陽電池の光伝導度信号を得ることに成功した。この装置を用いて、高い変換効率が報告されている代表的な高分子材料とPCBMのBHJ薄膜の光電気特性を評価した。ドナー・アクセプター混合比や溶媒・熱処理プロセスに応じて、これまでの単色レーザーパルス励起と比べても、よりデバイス性能と統一的に相関する信号が得られた。従って、未知の材料と薄膜作製条件であっても、本新規評価システムを用いて素子を作成することなく、迅速で安定に性能を診断・予測することが可能である。

近年の有機太陽電池材料開発では、複数のπ共役ユニットの共重合化によって、高い開放電圧と広波長での光吸収とを同時に満たす材料が報告されている。また、ナノ構造体を利用した光吸収機能の向上もはかられている。本研究ではマイクロ波伝導度法を用い、系統的に合成した共重合体の分子内ホール移動度と分子量・化学構造の関係を明らかにし、また、ドナー・アクセプター層から成る自己組織化ナノチューブのマイクロ・マクロ電荷輸送特性の解明を行った。さらに、高エネルギーイオンビームによるフラーレンナノワイヤーの基板上への直接構築に成功し、BHJ型太陽電池へ応用することで変換効率を向上できることを見出した。

(2) 詳細

研究テーマA「新規評価システムの開発と高度化」

まずは通常のナノ秒レーザー励起(355、400~700 nm)TRMC法を用い、代表的なBHJであるポリチオフェン(P3HT)と可溶性フラーレン(PCBM)混合膜の混合比に対する過渡伝導度を評価した。その結果、過渡伝導度信号の強度・減衰速度の積を指標とすることで、デバイスでの最適比率(P3HT:PCBM=1:1付近)を一意に与えることが分かった。さらに混合率を1:1に固定し、各種溶媒・アニール温度・時間を変えて作製したサンプルのデバイス性能とlaser-flash TRMC評価を行なったところ、統一的な相関が得られた(図1)。また、不純物(Pd錯体)や劣化効果を検討した結果、TRMC法は不純物や劣化の影響を最小化し、BHJのモーフロジーを反映した光電気特性を直接評価できることを実証した(論文3)。

しかし、光パルス照射源としてナノ秒パルスレーザーを用いていたため、一度に1つの色の光照射しか行えず、太陽光のように多くの色の光を含む白色光に対する評価を行うにはレーザーの色を少しずつ変えて測定し、太陽光のそれぞれの色での強度補正を伴う解析を行わなければならないため、迅速な評価という特徴を完全に生かすことができなかった。そこで、

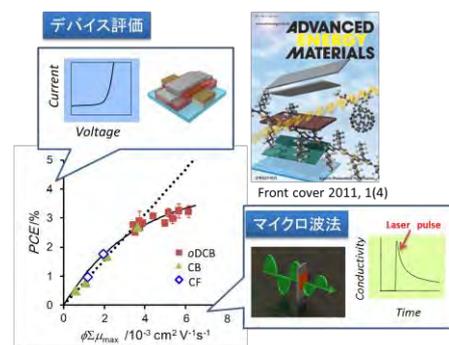


図1. Laser-flash TRMCによるP3HT:PCBM=1:1フィルム¹の過渡伝導度(横軸)とデバイス性能(変換効率、縦軸)の相関。

キセノンフラッシュランプからの疑似太陽光白色パルス光を励起源とした、太陽電池評価に特化した新規装置を開発した(図 2a)。この装置を用いて、高い変換効率が報告されている代表的な高分子材料とPCBMの2種混合膜からなる有機薄膜太陽電池の光電気特性を評価した。その結果、従来のナノ秒レーザーからの単色光パルスを用いた実験では、信号が最大になる電子供与体・受容体比率が照射する光の色によって異なる結果となり、どの比率が最適になるかを判別するのが困難であったが、キセノンフラッシュランプを用いた実験では、報告されている素子での最適比率に対応する混合比率の場所で最大値を示す結果となり、本装置が有効であることが確認された(図 2b)。

次に、電子供与体・受容体混合比率だけでなく、薄膜作成に用いる溶媒の違いと材料の違いを统一的に評価できるかどうかを検討するため、4種類の高分子材料と可溶性フラレンからなる活性層の光電気特性をさらに詳細に検討した。その結果、材料と溶媒が異なっても、统一的な相関があることが分かった。従来のナノ秒レーザーを用いた方法でも同様の検討を行ったが、用いる波長によって結果が異なり、かつキセノンフラッシュの結果と比べると素子性能との相関は不明確なものであったため、今回の装置の有効性が非常に高いことが分かった(論文 1、プレスリリース 2、特許)。

研究テーマB「ドナー・アクセプター系薄膜のナノスケール電荷ダイナミクスの解明」

TRMC で得られる過渡伝導度は、キャリア生成量子収率 ϕ と正負の局所的電荷キャリア移動度の和 $\Sigma \mu$ である。しかし、低レーザー強度において非線形効果の減少によって ϕ は増加するため、レーザー強度依存性から最少移動度を求めることができる。図 3 は 0.77、1.75、3.26% の変換効率を示した P3HT:PCBM = 1:1 薄膜の、Laser-flash TRMC 測定 (355 nm 励起) による励起強度依存性である。バルク電荷再結合が抑制されることで、 $\phi \Sigma \mu_{\max}$ の値が増加し、 $10^{11} \sim 10^{12}$ photons /cm² の領域で飽和が観測され、最小電荷キャリア移動度 0.021、0.050、0.22 cm²/Vs がそれぞれ得られた。空間電荷制限電流法などで得られる BHJ

膜内でのキャリア移動度に比べ、数桁高い値であり、2 成分混合系においても、TRMC でプロットされるナノスケールの領域では、高いキャリア移動度を有し、その値はデバイスの変換効

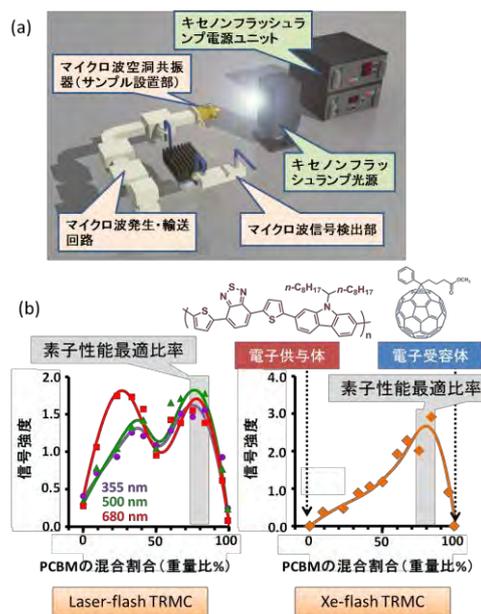


図 2. (a) Xe-flash TRMC 装置概略図。(b) ドナーとアクセプター混合比を変えた時の、単色光および白色光照射による評価。左：●355 nm、▲500 nm、■680 nm) 単色ナノ秒レーザー励起。右：白色パルス光励起。

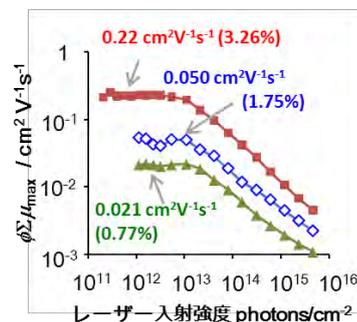


図 3. Laser-flash TRMC による P3HT:PCBM=1:1 フィルム光過渡伝導度強度のレーザー強度依存性。() 内は対応する変換効率。

率とも相関していることが分かった(論文 3)。また、Xe-flash TRMC でも、白色光強度依存性を評価し、低励起パワーかつ低時間分解能によるメリットを示した(論文 1)。

ナノ～マイクロスケールでのドナー・アクセプター系材料の電荷ダイナミクスを明らかにするため、両親媒性ヘキサベンゾコロネン(HBC)と電子アクセプターTNF からなる自己組織化ナノチューブの laser-flash TRMC 評価を行った(図 4)。同時に、過渡吸収分光法を用いて HBC ラジカルカチオンの収量を評価することで、チューブ内局所的電荷キャリア移動度の完全実験定量に成功した。さらに、減衰挙動を1次・2次微分方程式の解で解析することにより、長距離電荷キャリア移動度も同時に評価するスキームを確立した。その結果、1次元電荷キャリア移動度 $3.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と長距離移動度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。それぞれ、電子アクセプターの割合に応じて異なった挙動を示し、今後、BHJ 薄膜系に同様の解析法を用いることで、階層的な電荷輸送特性の研究に応用できる(論文 5)。

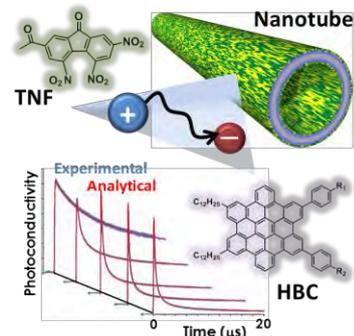


図 4. ドナー・アクセプター層から成る自己組織化ナノチューブの電荷キャリアダイナミクス。

研究テーマC「材料からのアプローチ」

複数の π 共役ユニットから成る共重合体は、有機電子デバイスを指向して数多くの研究が行われている。その基礎的な光・電気特性を解明するため、チオフェン・フルオレン共重合体のチオフェンユニットの数、ならびにその導入割合を系統的に変えた高分子を合成し、TRMC 法を用いて分子内電荷移動度を評価した。各共重合体の局所的電荷キャリア移動度を求めたところ、図 5 のようにオリゴチオフェンユニットの偶数・奇数、および導入割合に応じた依存性が初めて明らかとなった。さらに、分子内移動度は分子構造で決まるコンフォーメーションによっても、影響を受けることが分かり、BHJ 共重合体においても同様な効果があることが示唆された(論文 4)。

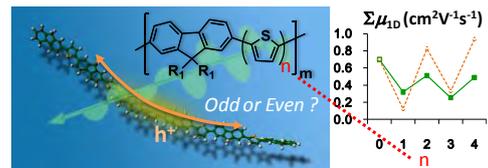


図 5. チオフェン・フルオレン共重合体の分子内電荷移動度の偶奇効果。

有機薄膜太陽電池において、金属や有機物のナノ構造体を利用することで、変換効率の向上をはかる研究が行われている。今回、高エネルギーイオンビームをフラーレン膜に照射し、一つ一つのイオンが通過した航跡にそって局所的に重合反応を引き起こし、フラーレンナノワイヤーを汎用的に形成する技術を開発した(図 6)。いわば究極のこのナノワイヤーの形状と電気特性を利用して有機薄膜太陽電池に応用したところ、ナノワイヤーなしのデバイスに比べて変換効率を向上できることを見出した。ナノワイヤー内のフラーレン分子は化学的に結合しているため、長期的な熱安定性の向上も期待できる(論文 2、プレスリリース 1)。

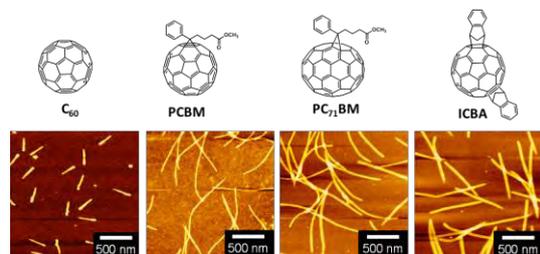


図 6. 単一ナノ粒子加工法で生成したフラーレン誘導体ナノワイヤー。

3. 今後の展開

Laser-flash および新たに開発した Xe-flash TRMC 法が、有機薄膜太陽電池の安定・迅速な評価法であることを確立した。今後は、この手法を最大限に利用して、新規材料・プロセス開発を行っていくとともに、電荷キャリアダイナミクスの基礎過程をさらに詳細に解明していく。装置と解析法の高度化・多角化・高効率化を引き続き行い、適応できる材料範囲の拡大と、得られる情報の深化を進める。また、一連の有機薄膜太陽電池の研究からスピアウトした研究を進展させ、光電変換機能だけに捉われない研究領域を開拓していく。

4. 自己評価

本研究申請時に掲げた、時間分解マイクロ波伝導度法を軸とする「新規評価システムの開発と高度化」「ドナー・アクセプター系薄膜のナノスケール電荷ダイナミクスの解明」「材料からのアプローチ」について、どの項目においても期間内に優れた成果があがったと考えている。そのおよそ半分は、申請時には構想になかった個別アイデアを研究期間中に発案・導入・発展させることによって、最終的な成果につながった。例えば、キセノンランプからの白色光を用いた装置の開発では、当初はノイズが大きく、信号がまったく見えない状況だったが、改良により5ケタ近く性能を向上することができた。また、レーザーに比べて時間分解能が2~3桁悪くなるというデメリットも、太陽電池性能評価においては逆に有利に働くという予測してなかった効果もあった。本さきがけ領域は、材料・デバイス・物性評価、無機・有機系の物理から化学まで、幅広いアドバイザーの先生方と研究者から構成され、「異分野融合を促進し、未来の太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目指す」という領域概要に相応した体制が築かれ、その中で切磋琢磨することで、研究を加速することができたと感じている。

5. 研究総括の見解

本研究では、バルクヘテロジャンクションに代表されるドナー・アクセプター含有薄膜中で、光パルス照射により過渡的に生成した電荷キャリアが引き起こすナノスケール電気伝導度とそのダイナミクスについて、マイクロ波を用いた非接触時間分解測定を行い、測定・解析、理論・計算、材料から多面的に有機太陽電池の基礎科学にアプローチし、新たな光電気特性評価手法の確立と新規光機能性材料の開発を目指している。

この時間分解マイクロ波伝導度法(Time-Resolved Microwave Conductivity: TRMC 法)を用いて、白色パルス光を使用する新しい測定法を開発し、有機太陽電池の評価、性能予測が可能となり、TRMC法を有機電荷キャリア移動度の迅速簡便に測定できる優れた装置として確立したことは高く評価される。動作機構解明にも切り込み、研究は当初目標以上に進展している。また、JACS、AFM等のIFの高いジャーナルに計5本の論文が掲載されており、十分な研究成果が得られている。具体的には、代表的なBHJであるポリチオフェン(P3HT)と可溶性フラレン(PCBM)混合膜の光過渡電気伝導度を検討し、過渡伝導度信号の強度・減衰速度の積を指標とすることで、デバイスでの最適比率を一意に与えることが分かった。マイクロ波 評価法においても、周波数変調(周波数依存性)と複素伝導度分離のための装置と解析法を開発し、色素増感太陽電池を対象とした興味深い結果が得られつつある。今後、レーザーと疑似太陽光白色パルスとの比較を深化させることにより、電荷キャリアダイナミクスの基礎過程(励起子生成・電荷分離・電荷輸送)のより深い理解へと進展させ、異分野融合を促進し、より広範な

応用展開に発展することを期待したい。さらに、研究成果を高効率素子技術へと展開し、階層的な電荷輸送特性の解明に活かしてほしい。そして、他の方法と組み合わせることにより、有機エレクトロニクスのカリヤダイナミクスの基礎的な学理究明につながることを期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, and S. Seki, "A Versatile Approach to Organic Photovoltaics Evaluation Using White Light Pulse and Microwave Conductivity" <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2012 , <i>134</i> , 19035–19042.
2. Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, and S. Seki, "Fullerene nanowires as a versatile platform for organic electronics" <i>Sci. Rep.</i> 2012 , <i>2</i> , 600/1–6.
3. A. Saeki, M. Tsuji, and S. Seki, "Direct Evaluation of Intrinsic Optoelectronic Performance of Organic Photovoltaic Cells with Minimizing Impurity and Degradation Effects" <i>Adv. Energy Mater.</i> 2011 , <i>1</i> , 661–669. Selected as a Cover.
4. A. Saeki, T. Fukumatsu, and S. Seki, "Intramolecular Charge Carrier Mobility in Fluorene-Thiophene Copolymer Films Studied by Microwave Conductivity" <i>Macromolecules</i> 2011 , <i>44</i> , 3416–3424.
5. A. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, and S. Seki "Photoconductivity of Self-Assembled Hexabenzocoronene Nanotube: Insight into the Charge Carrier Mobilities on Local and Long-Range Scales" <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> 2011 , <i>2</i> , 2549–2554.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 3件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. プレスリリース「放射線を用いた高効率有機太陽電池の形成に成功ーナノワイヤーによる新しい再生可能エネルギーシステムの創成ー」 2012年8月21日
2. プレスリリース「素子を作らなくとも有機薄膜太陽電池性能を予測診断する装置と手法を開発ーデジカメと電子レンジ技術の応用による迅速評価法ー」 2012年11月12日
3. 佐伯昭紀, 関修平 “マイクロ波法によるデバイスレス有機薄膜太陽電池評価”, 有機薄膜太陽電池の研究最前線(監修: 松尾豊), CMC 出版(2012) 219–226. ISBN 978-4-7813-0600-1
4. A. Saeki, Y. Koizumi, T. Aida, and S. Seki, "Comprehensive Approach to Intrinsic Charge Carrier Mobility in Conjugated Organic Molecules, Macromolecules, and Supramolecular Architectures" *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1193–1202.
5. 応用物理学会講演奨励賞 第28回(2010年春季)

研究報告書

「半導体量子ドットの多重励起子生成と太陽電池への応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 沈 青

1. 研究のねらい

現在エネルギーと環境問題はますます深刻になってきたため、無尽蔵で安全なエネルギー源である太陽光の活用が強く望まれる。太陽エネルギー電力源として太陽電池があるが、問題点として太陽電池の作製コストが高く、かつ変換効率が十分には高くないことにある。一方、半導体量子ドットを利用した太陽電池(量子ドット太陽電池)は、現在まだ基礎研究段階であるが、集光時の理論効率は60%以上ともいわれる高効率次世代太陽電池として注目されている。量子ドット太陽電池の強みは、これまで活用できなかった幅広い波長の光吸収を行えることと、高いエネルギーの光を熱エネルギーとして損失する前に励起子生成に活用できることである。どちらも従来の太陽電池のボトルネックを解決するものであるが、高いエネルギーの光を活用するには、通常1光子に1つしか取り出せない励起子を、図1に示すような複数取り出すことができる多重励起子生成(MEG)の発現が鍵となる。半導体量子ドットにおけるMEGを効率的に生成出来ることが10年前に理論的に予測され、近年実験的にも確認された[1,2]。MEGを太陽電池に応用するために、MEGのメカニズム、半導体量子ドットにおけるホットキャリアの緩和機構、多重励起子生成と緩和ダイナミクスの解明が重要であるが、まだ十分に理解されていない。一方、MEGを利用できる太陽電池のデバイス構造の一つとして、安価に作製できる量子ドット増感太陽電池が提案されている[2]。しかし、この系のエネルギー変換効率は現在5%以下である。その主な原因としては、各ナノ機能界面(量子ドット/TiO₂ ナノ電極、量子ドット/電解液界面など)に関する理解と制御がまだ十分ではないことにある。

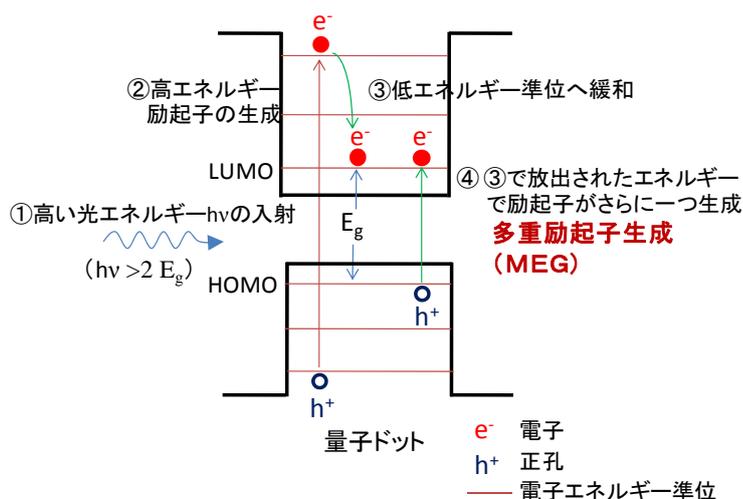


図1 量子ドットにおける多重励起子生成(MEG)の模式図

本研究では、MEGの有効利用とナノ構造光電極に対する半導体量子ドットの増感機能の向上のための指針を与えることを目的として、(1)ナノ構造光電極に吸着した半導体量子ドットの作製と評価、(2)(1)の系に対して、高速レーザー分光法の一つである改良型過渡回折格子(TG)法[3,4]を用いて光励起キャリア・光エネルギーの緩和機構の解明を行い、①MEG発現に関わるキャリア生成・緩和ダイナミクスの解明、②各ナノ接合光機能界面の評価と制御に還元し、安価・高効率な半導体量子ドット増感太陽電池の創成を図る。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、以下の4テーマで研究を進めてきた。

研究テーマA 「半導体量子ドットを吸着したTiO₂光電極系の作製と評価」

研究テーマB 「ナノ接合機能界面改質」

研究テーマC 「半導体量子ドットにおける光励起キャリア緩和過程の評価と多重励起子生成(MEG)メカニズムの解明」

研究テーマD 「半導体量子ドット増感TiO₂太陽電池の作製と評価」

以下はこの4テーマで得られた主な研究成果の概要である。

- (a) 半導体量子ドット(QD)を吸着した電極系の化学的な作製法(4種類)の確立と各ナノ接合機能界面の制御を実現できた。具体的に、①量子ドット吸着の方法・条件と複合化の効果、②吸着電極の表面形態(ナノ粒子、ナノチューブ、規則的な逆オパール)の依存性、③量子ドットの表面修飾による光励起キャリアダイナミクスと光電変換特性の変化およびそのメカニズムなどについて検討を行った。これらの結果により、量子ドット吸着電極の光電変換機能の各種パラメータ(J_{sc} , V_{oc} , FF, と効率)の向上に関わる因子を解明した。
- (b) PbSの量子ドットをモデル材料として適用し、半導体量子ドットの多重励起子生成(MEG)過程と緩和過程の解明に成功した。具体的に、①MEGの新しい評価手法の開発、②MEGの発現(200 fs)から収束(3 ps)、消滅(数10 ps)するまでのプロセスをとらえることに、世界で初めての成功、③MEGの発現条件(光エネルギーが量子ドットのバンドギャップ E_g の2.7倍以上)の同定などが挙げられる。これらの成果により、MEG型量子ドット太陽電池デバイス設計の指針となる基礎データの取得に成功した。

(2) 詳細

(a) 量子ドット増感 TiO₂ 電極の光電変換機能の向上に関わる因子の解明[5,6]

① 量子ドットの表面修飾効果

半導体量子ドット(CdSe, PbS, CdS)の表面に適切な ZnS 表面修飾により、光電流変換量子効率(IPCE)、短絡電流、開放電圧、変換効率および安定性の著しい向上が実現できた。そのメカニズムを解明するために、①交流インピーダンス測定による TiO₂/量子ドット光電極と電解液界面での再結合抵抗の評価;②過渡電圧法による TiO₂ 電極に注入された電子の寿命の評価;③レーザー分光法による量子ドットの光励起キャリアダイナミクス(電荷分離、トラップと再結合)の評価等を行った。これらの実験結果により、適切な ZnS 表面修飾による TiO₂ から電解液への逆電子移動反応の減少や量子ドットの表面・界面準位の減少と共に TiO₂ への電子注入効率の向上により、各種光電変換特性が向上できたことを判明した。

② TiO₂ 光電極のナノ構造依存性

規則性が良くない TiO₂ ナノ粒子電極と 3 次元的に規則性が良好な逆オパール電極を用いた CdSe 量子ドット増感太陽電池を作製し、各種特性(光吸収、IPCE、光電変換特性)評価を行い、TiO₂ 光電極のナノ構造が量子ドット増感太陽電池の光電変換特性に及ぼす影響について検討した。2 種類の TiO₂ 電極の厚さが同じで、また同じサイズの CdSe 量子ドットを吸着した。光吸収スペクトルはほぼ同じであったが、TiO₂ ナノ粒子電極を用いた量子ドット増感太陽電池の IPCE ピーク値(60%)が逆オパール電極を用いたものの IPCE ピーク値(45%)より大きいことが観察された。これは、逆オパール電極の比表面積がナノ粒子電極の比表面積の約 3 分の 1 であり、吸着した CdSe 量子ドットの量が少ないためであると考えられる。また、逆オパール電極を用いた場合の短絡電流(7.7 mA/cm²)がナノ粒子電極を用いた場合の短絡電流(8.6 mA/cm²)より小さいことが分かった。この結果は IPCE の結果とよく一致する。一方、逆オパール電極を用いた場合の開放電圧(0.7 V)がナノ粒子電極を用いた場合での開放電圧(0.5 V)より 0.2 V 大きいことが見られた。開放電圧は TiO₂ 電極の準フェルミー準位と電解液の酸化還元電位の差である。すべての場合では、同じ polysulfide 電解液を用いたため、逆オパール電極の適用による開放電圧の向上の原因としては、①量子ドットから TiO₂ 電極への電子注入数の増加;②表面、界面欠陥を介した再結合や逆電子移動の減少であると考えられる。しかし、逆オパール電極を用いた場合の短絡電流が低いことから、①の原因ではないことが分かった。②の原因を確認するために、交流インピーダンス法を用いて電極と電解質界面における電子移動反応抵抗 R_{ct} を測定した。その結果、逆オパール電極を用いた場合の R_{ct} はナノ粒子電極の場合の R_{ct} より 1 桁以上大きくなったことが分かった。この結果は、逆オパール TiO₂ の骨格に沿って規則よい量子ドットの吸着により、①TiO₂ 電極のトラップサイトの減少、②TiO₂ 電極と電解液の接触界面の減少であることが示唆される。以上のように、逆オパール電極の適用による開放電圧(0.2 V)と変換効率の向上(増加率: 35%)に成功した。

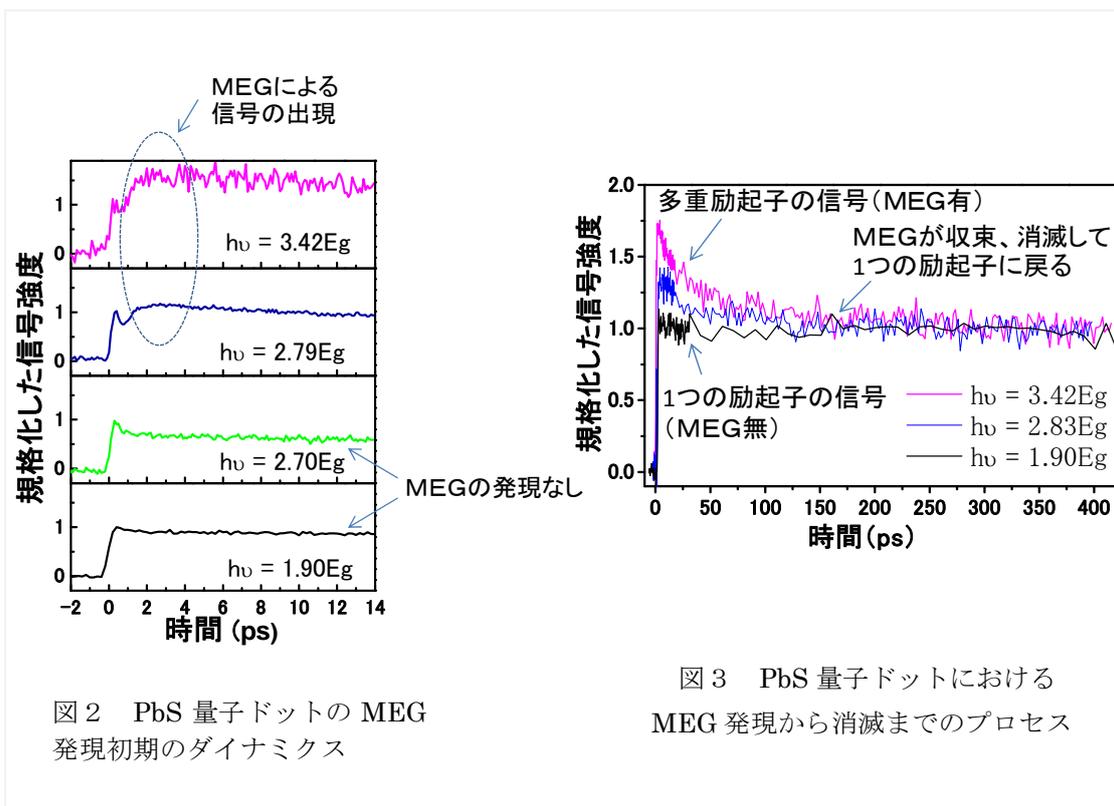
③ 量子ドット複合化の効果

TiO₂ 電極を逆オパール電極に固定し、増感材である半導体量子ドットの複合化による光電変換機能の向上について検討した。これまでに、私たちのグループを含め、いくつかの研究グループより、CdS/CdSe 複合化量子ドットの適用により、単独の量子ドットの使用と比べ、光電変換特性が向上したことが報告されたが、そのメカニズムはまだ解明されていなかった。本研究では、量子ドット複合化による光励起キャリアダイナミクスの変化の観点から検討し、そのメ

カニズムの解明を行った。CdS を先に 30 分間で吸着した後 CdSe を 6 時間の吸着を行った。また、比較のために、CdSe のみ 6 時間吸着した試料も作製した。CdS のみ吸着したものと CdSe のみ吸着したものの光吸収スペクトルより、CdS と CdSe のサイズはそれぞれ約 4 nm と 6.6 nm であることを推定した。また、CdS/CdSe 複合した電極と CdSe のみ吸着した電極の光吸収スペクトルがほぼ同じである。しかし、CdS/CdSe 複合化した電極の場合では IPCE 値 (70%) が CdSe のみ吸着した電極の IPCE 値 (55%) より大きいことが確認された。CdS 吸収がない波長領域 (400 nm - 650 nm) において IPCE 値が大きいことから、CdS の光吸収による IPCE 値の向上ではないことが考察できる。また、光電変換特性の評価結果より、CdS/CdSe 複合化による短絡電流の向上が見られた。これは IPCE の結果と一致する。時間分解レーザー分光法により、2 種類の試料において、CdSe 量子ドットにおける光励起電子ダイナミクスを測定したところ、CdS/CdSe 複合化した試料における電子移動速度定数が CdSe のみ吸着したものの電子移動速度定数より大きくなったことが判明した。この結果から、量子ドットの複合化により CdSe 量子ドット中の光励起電子と正孔の電荷分離が促進されたため、IPCE と短絡電流そして変換効率の向上が実現されたと考えられる。

(b) MEG の生成・緩和ダイナミクスおよび MEG 発現条件の解明 [4]

TG 法を MEG の評価手法として用いた。TG 法は、光吸収による物質の屈折率の変化を測定するため、従来の過渡吸収法では測定困難だったプロセスの検出も可能である。3 種類の異なるサイズの PbS 量子ドットを対象として、励起光のエネルギーを、MEG が発現できない小さい値 ($1.9E_g$ (E_g は量子ドットの LUMO と HOMO 間のエネルギー差である)) から MEG が十分起こりうる大きい値 ($3.4E_g$) まで変化させ、光吸収により生成した励起子の TG 信号を測定した。図 2 に示すように、励起光エネルギーが PbS 量子ドットのバンドギャップ E_g の 2.7 倍以下の場合では、TG 信号の強度が単調に減衰するが、2.7 倍以上の光エネルギーになると、最初のピーク直後 200 fs から信号が増加し、3 ps 付近で MEG 発現を示す新しいピークが現れ、そのピークの強度は光子エネルギーの増加とともに大きくなる。これは MEG が多く発現していることを示すもので、その過程を初めて観察することに成功した。さらに、図 3 に示すように、数 100 ps までの TG 応答では、励起光エネルギーが $1.9E_g$ の時に MEG が発現しておらず単一励起子に対応する遅い緩和が見られるが、 $2.7E_g$ 以上では MEG 発現による Auger 再結合に対応する速い緩和成分が見られた。生成された多重励起子は数 10 ps で消滅して 1 つの励起子に戻ったことが判明し、MEG の発現から収束までの一連の観測に成功した (図 3)。これらの結果より、PbS 量子ドットの MEG について、(1) 発現条件: 光子エネルギーが E_g の 2.7 倍より大きいこと; (2) MEG 発現のプロセス: 200 fs で開始し、3 ps 秒で終了すること; (3) 多重励起子の寿命: 数 10 ps オーダーであることが明らかになった。また ZrO_2 、 TiO_2 ナノ構造薄膜に吸着した PbS 量子ドットについても、その光励起キャリアダイナミクスと MEG の評価を行い、MEG の発現条件について検討した。その結果より、さらに MEG を利用できる太陽電池の適切なデバイス構造について考案している。



3. 今後の展開

半導体量子ドット増感太陽電池の光電変換特性向上に関しては、表面修飾、 TiO_2 ナノ構造電極の表面形態、量子ドットの種類や複合化などは光励起キャリアダイナミクスと光電変換特性に強く影響することを判明した。また、TG法をMEGの評価手段として適用し、モデル材料としたPbS量子ドットにおける光励起キャリアダイナミクスを評価し、世界で初めてMEGの生成ダイナミクスの観察に成功した。PbS量子ドットのホットキャリアを利用するには、数100 fs以内に取り出す必要がある。MEGを太陽電池に利用する場合、利用できる条件は、光エネルギーが $2.7E_g$ 以上であること、また数10 ps以内に電子と正孔に電荷分離させるべきであることが判明した。さらに、薄膜電極に吸着したPbS量子ドットでも、MEGが発現できることが分かった。これらの実験結果は、定量的な基礎データとして、今後量子ドットのMEG発現を利用する太陽電池デバイス設計の明確な指針になることが期待される。

4. 自己評価

さがけ研究3年間で得られた研究成果が、量子ドットの多重励起子生成の有効利用と量子ドット増感太陽電池の光電変換機能向上に関する系統的かつ定量的な基礎データとなる。高効率かつ安価な量子ドット太陽電池の実現へ重要な基礎的な知見が得られたと信じる。

5. 研究総括の見解

沈研究者は、時間分解分光法による解析技術と量子ドット型色素増感太陽電池作製技術を有しており、半導体量子ドットにおける多重励起子生成発現と向上に関わるキャリアーキャリア相互作用とキャリアーフォノン相互作用のメカニズムを、過渡回折格子法を用いて解明すること

を提案した。本研究では、ナノ構造 TiO₂ 光電極に対して、半導体量子ドットを増感剤として適用し、①MEG 効果の発現と向上に関わるメカニズムの解明と実験条件の最適化を行い、②各ナノ接合光機能界面の改質と制御に還元し、光電変換効率の向上を目指している。

半導体量子ドットを吸着した TiO₂ 光電極系の作製に関するテーマから、光励起キャリア緩和過程の評価と多重励起子生成 (MEG) メカニズムの評価と解析、そして半導体量子ドット増感 TiO₂ 太陽電池の作製と評価に至るまで幅広く手がけ、全体として順調に研究を進展させ、半導体量子ドット中の MEG 現象の発現を明らかにした点は高く評価できる。論文、特許、プレスリリースなど成果の公表も順調に行った。具体的には、MEG 効果を太陽電池に利用する場合、利用できる条件は、光エネルギーが 2.7E_g 以上であること、また数 10 ps 以内に電子と正孔に電荷分離させるべきであることを示した。半導体量子ドット増感太陽電池において、表面修飾、TiO₂ ナノ構造電極の表面形態、量子ドットの種類等が、光電変換特性に強く影響することを系統的に調べ上げ、PbS 量子ドットにおける光励起キャリアダイナミクスを評価し、世界で初めて MEG の生成ダイナミクスの観察に成功した。このことは太陽電池の設計に有意義なデータとなる。今後、得られた知見を基に、実際に MEG 動作する太陽電池とその高効率化へ向けた研究の展開に期待する。また、他の方法と組み合わせることにより、MEG 観測のための必須の評価手法として確立し、量子ドット創生の手法と合わせて、高効率素子構造の最適化を進めてほしい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Q. Shen*, K. Katayama, T. Sawada, S. Hachiya, and T. Toyoda: Ultrafast Carrier Dynamics in PbS Quantum Dots, *Chem. Phys. Lett.*, **Vol. 542**, pp. 89–93, 2012.
2. Zhang, X. Z. Guo, X. M. Huang, S. Q. Huang, D. M. Li, Y. Hong Luo, Q. Shen*, T. Toyoda and Q.B. Meng: Highly Efficient CdS/CdSe–Sensitized Solar Cells Controlled by the Structural Properties of Mesoporous TiO₂ Photoelectrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **Vol. 13**, pp. 4659–4667, 2011.
3. Q. Shen* , Y. Ayuzawa, K. katayama, T. Sawada, and T. Toyoda: Separation of Ultrafast Photoexcited Electron and Hole Dynamics in CdSe Quantum Dots Adsorbed onto Nanostructured TiO₂ Films, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 97**, pp. 263113–1~3 , 2010.(This paper has been selected for the January 2011 issue of Virtual Journal of Ultrafast Science.)
4. Q. Shen*, A. Yamada, S. Tamura, and T. Toyoda: CdSe Quantum Dot–Sensitized Solar Cell Employing TiO₂ Nanotube Working–Electrode and Cu₂S Counter– Electrode, *Appl. Phys. Lett.*, **Vol. 97**, pp.123107–1~3, 2010. (This paper has been selected for the September 27, 2010 issue of Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology.)
5. N. Guijarro , Q. Shen* , S. Giménez, I. Mora–Seró, J. Bisquert, T. Lana–Villarreal, T. Toyoda, R. Gómez: Direct Correlation between Ultrafast Injection and Photoanode Performance in Quantum–Dot Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, **Vol. 114**, pp. 22352–22360, 2010.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 2件

1.

発明者: 沈青、片山建二、豊田太郎

発明の名称: 「半導体における多重励起子生成状態の評価方法」

出願人: 国立大学法人電気通信大学、学校法人 中央大学

出願日: 2011/2/22

出願番号: 特願 2011-36258

2.

発明者: 沈青、豊田太郎、大西陽平

発明の名称: 「量子ドット吸着基板及び量子ドット吸着基板の製造方法」

出願人: 国立大学法人電気通信大学

出願日: 2011/11/18

出願番号: 特願 2011-252701

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

○ 主要な学会発表:

(A) 国際学会口頭発表

- (1) Q. Shen and T. Toyoda: Semiconductor Quantum Dot Sensitized Solar Cells: Effects of Surface Modification and Photoanode Morphology on Photovoltaic Properties and Carrier Dynamics, The 68th IUVSTA Workshop: Multifunctional Surface Energy for Advanced Energy Applications (Hong Kong, China, Dec. 2012).**(Invited talk)**
- (2) Q. Shen, S. Hachiya, I. Mora-Sero, J. Bisquert, K. Katayama, and T. Toyoda: Effects of Surface Modification on Photovoltaic Property and Carrier Dynamics for Quantum Dot Sensitized Solar Cells, The 22th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC22) (HangZhou, China, Nov. 2012).
- (3) Q. Shen and T. Toyoda: Ultrafast Carrier Dynamics and Photovoltaic Property of Quantum Dot Sensitized Solar Cells, 9th International Symposium on Modern Acoustics (ISMA9) (Nanjing, China, May 2012).**(Invited talk)**
- (4) Q. Shen, K. Katayama, S. Hachiya, T. Sawada, and T. Toyoda: Observation of Multiple Exciton Generation in PbS Colloidal Quantum Dots Using An Improved Transient Grating Technique, The 2nd Semiconductor Sensitized Solar Cells Conference (Mallorca, Spain, Sep. 2011).
- (5) Q. Shen, K. Katayama, S. Hachiya, T. Sawada, and T. Toyoda: Hot Carrier Dynamics and Multiple Exciton Generation in PbS Quantum Dots, The 6th Aceanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells (Beppu, Japan, Oct. 2011).
- (6) Q. Shen, S. Hachiya, K. Katayama, T. Sawada, and T. Toyoda: Photovoltaic Property and Ultrafast Carrier Dynamics in Quantum Dot Sensitized Solar Cells, Low Carbon Earth Summit (Dalian, China, 2011) **(Invited talk)**.
- (7) Q. Shen, K. Katayama, S. Hachiya, T. Sawada, and T. Toyoda: Characterization of Multiple

Exciton Generation in PbS Quantum Dots Characterized with an Improved Transient Grating Technique, The 9th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PacRim9) (Australia, July 2011)

- (8) Q. Shen, K. Katayama, S. Hachiya, T. Sawada, and T. Toyoda: Hot Carrier and Multiple Exciton Generation in PbS Colloidal Quantum Dots Characterized with An Improved Transient Grating Technique, 2011 MRS Spring Meeting Symposia (San Francisco, U.S.A, April 2011).
- (9) Q. Shen, Y. Ayuzawa, K. Katayama, T. Sawada and T. Toyoda: Ultrafast Photoexcited Electron and Hole Dynamics in CdSe Quantum Dots Adsorbed onto Nanostructured TiO₂ Films, 5th Aseanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells (HuangShan, China, August 2010).
- (10) Q. Shen, Y. Ayuzawa, K. Katayama, T. Sawada and T. Toyoda: Photovoltaic Properties and Ultrafast Carrier Dynamics of CdSe QD Sensitized Solar Cells, Renewable Energy 2010 (Yokohama, June 2010).
- (11) Q. Shen, Y. Ayuzawa, K. Katayama, T. Sawada and T. Toyoda: Effects of Surface Modification on the Photovoltaic Properties and the Ultrafast Carrier Dynamics for CdSe QD Sensitized Solar Cells, International Workshop on Semiconductor Sensitized Solar Cells (Jerusalem, Israel, February 2010).

(B) 国内学会口頭発表

- (1) 沈青、豊田太郎:半導体量子ドットにおける多重励起子生成と太陽電池への応用、「次世代ナノ技術に関する時限研究専門委員会」第2回研究会(2013年1月29日、東京)(招待講演)。
- (2) 沈青:半導体量子ドットにおける多重励起子生成と太陽電池への応用、高分子同友会勉強会(2012年9月10日、東京、高分子学会事務局)(招待講演)
- (3) 沈青:Dynamics of Multiple Exciton Generation in PbS Quantum Dots、日本化学会第92春季年会、(2012年3月27日、東京)。
- (4) 沈青、鮎沢康正、豊田太郎:逆オパール構造 TiO₂ 電極に吸着した CdSe 量子ドットの光吸収と光電変換特性、第32回日本熱物性シンポジウム(2011年11月23日、東京)。
- (5) 沈青: PbS量子ドットの多重励起子生成の評価、日本化学会第91春季年会(2011年3月28日、東京)。
- (6) 沈青、豊田太郎:半導体量子ドットの応答特性と分光増感特性、第2回環境・生体の関わる物理・化学の研究会(2010年6月6日、沖縄)(依頼講演)。

○ 著作物:

- (1) Q. Shen and T. Toyoda, "Semiconductor Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Employing TiO₂ Nanostructured Photoanodes with Different Morphologies", *Quantum Dot Devices*, Chapter 13, Wang, Zhiming M. (Ed.), (Springer, 2012), ISBN 978-1-4614-3569-3.



- (2) Q. Shen and T. Toyoda, “Semiconductor quantum dot-sensitized solar cells: effects of surface modification and photoanode morphology on photovoltaic properties”, *Trends in Advanced and Organic Solar Cells*, Miyasaka T. (Ed.), (CMC, 2012), ISBN978-4-7813-0620-9.
- (3) Q. Shen and T. Toyoda, “Ultrafast Electron and Hole Dynamics in CdSe Quantum Dot Sensitized Solar Cells”, *Solar Cells – New Aspects and Solutions*, Chapters 13, Leonid A. Kosyachenko (Ed.), (*InTech*, 2011), ISBN 978-953-307-761-1.
- (4) T. Toyoda and Q. Shen, “Optical Absorption and Photocurrent Spectra of CdSe Quantum Dots Adsorbed on Nanocrystalline TiO₂ Electrode Together with Photovoltaic Properties”, *Solar Cells – New Aspects and Solutions*, Chapters 22, Leonid A. Kosyachenko (Ed.), (*InTech*, 2011), ISBN 978-953-307-761-1.
- (5) 量子ドット太陽電池の最前線: 第2章「量子ドットの作製」、1 化学吸着法、pp. 6-25; 第3章「太陽電池への応用」、1.2 ショットキー太陽電池、pp. 76-82; 1.3 空乏ヘテロ型、pp. 84-90、豊田太郎編(シーエムシー出版、2012年)。

○ プレスリリース

2012年6月26日: JST・電気通信大学 “一つの光子が複数の励起子を生成する過程を解明” —量子ドットMEG型太陽電池の実現に期待—

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120626/index.html>

○ 新聞・雑誌掲載

(1) “量子ドット型太陽電池 高効率化に道筋 電通大、物理現象を解明”

【2012年7月2日 日経産業新聞】

(2) “電通大「多重励起子生成」解明、量子ドット太陽電池の高効率化に道”

【2012年6月27日 日刊工業新聞】

(3) “電通大「多重励起子生成」解明、量子ドット太陽電池の高効率化に道”

【2012年6月27日 朝日新聞デジタル】

(4) “一つ光子で複数励起子生成プロセスを解明 電通大 高効率太陽電池開発の指針に”

【2012年7月6日 科学新聞】

(5) “電気通信大学、一つの光子が複数の励起子を生成する過程を解明”

【Laser Focus World Japan 2012年7月号、p. 10】

研究報告書

「量子界面制御による半導体量子ドット増感太陽電池の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 9 月～平成 25 年 3 月

研究者: 橘 泰宏

1. 研究のねらい

現在の太陽光発電普及を妨げる大きな問題は、高価な製造コストと相対的な効率の低さにある。一方、色素増感太陽電池は、安価で高効率な光電変換素子を生み出す大きな可能性を秘めている。しかし、その効率は～12%に留まり、大きなブレークスルーが期待されるような概念は未だ確立されていない。

半導体量子ドットは、サイズがナノメートルサイズの半導体結晶を指し、有機物にはないユニークな電子・光学特性を持つことから、様々な素子への応用研究が活発に行われている。最も大きな特徴は、同一の化学組成であってもサイズに依存してバンドギャップが大きく変化することである(量子サイズ効果)。量子ドット増感太陽電池は、安価で理論効率 44%を達成することが可能である次世代太陽電池(第 3 世代太陽電池)の有力な候補として期待されている。ところが、実際にこれまでに作製された量子ドット増感太陽電池効率は、わずか 3～5%前後に留まり、理論的予測とは大きな隔たりを持っている。この大きな原因として、量子ドットから電荷を分離する効率のよいシステムが未だ構築されておらず、また電荷移動メカニズムも明確には理解されていないことが挙げられる。

本研究課題では、サイズの精密制御された量子ドットと金属酸化物ナノ構造体並びに電解質を組み合わせた量子ドット増感システムを構築し、量子ドット界面に注目して電荷移動過程のメカニズムを解明することを目的とする。さらに解明された因子を基に、高効率太陽電池を開発することを目標とする。

2. 研究成果

(1) 概要

半導体量子ドットは、サイズに依存して、バンド準位が変化する光学特性を示す。この量子ドットを増感剤として用いた太陽電池は、次世代の低価格・高効率太陽電池として有力な候補である。しかし、実際の電池効率は、わずか 3～5%前後に留まり、理論的予測とは大きな隔たりを持っている。原因として、量子ドットから電荷を分離する効率のよいシステムが構築されておらず、また電荷移動メカニズムも明確に理解されていないことが挙げられる。本研究課題では、太陽電池の初期過程である界面電子移動反応の速度を制御する因子の解明並びに因子の最適化による高効率量子ドット増感太陽電池を開発することを目的とする。

量子ドット界面における電荷移動反応速度を制御する因子を解明するためには、量子ドットの電子準位、サイズ、表面状態を把握し、反応速度測定結果と関連付ける必要がある。そこで、本研究を推進するにあたり、以下の3つの研究テーマを設定し、集中的に開発を行った。

研究テーマ A「増感剤に適した半導体量子ドットの開発」

研究テーマ B「量子ドット界面の電荷移動反応速度の制御」

研究テーマ C「太陽電池性能の評価」

電荷移動反応速度は、量子ドット界面のナノ構造に大きな影響を受けるので、本課題では、研究テーマ A において、量子ドット合成における精密制御を試みた。さらに次世代の量子ドット太陽電池に応用可能な新規低毒性量子ドットの合成を試みた。次に、研究テーマ B では、精密合成された量子ドットを用いて界面電荷移動反応制御を試みた。例として、CdS 量子ドットと様々な色素(異なる準位を有する)を組み合わせて、電子移動並びにホール移動反応性を検討した。最後に、研究テーマ A と B で明らかになった因子を元に、研究テーマ C として最適な量子ドットと電解質を選択して、太陽電池を構築した。その結果、変換効率の大幅な向上が確認された。

(2) 詳細

研究テーマ A「増感剤に適した半導体量子ドットの開発」

1) 新規硫化カドミウム量子ドット合成法の確立とその特性評価

本項目では、サイズ分散性の小さい新規ワンポット硫化カドミウム量子ドットの合成を試みた。合成法に関しては、現京都大学の寺西利治教授との共同研究により最適法を探索し、研究を推進した。結果として、サイズの分散性が 10%以内で、1.5~5 nm の範囲内で自由にサイズを制御することが可能な量子ドットの合成に成功した。

物性に関しては、サイズに依存して、表面トラップ準位の分布、発光特性並びに発光寿命が変化することが明らかとなった。また、使用する溶媒や表面コート剤の種類によって安定性が影響を受けることを明らかにした。

2) 硫化カドミウム並びに硫化鉛量子ドットの合成

硫化カドミウム量子ドットと同様にセレン化カドミウム並びに硫化鉛に関して、サイズ分散性が 10 %以内の量子ドットの合成に成功している。サイズに関しては、2.5~6 nm の範囲で自由に制御することが可能になった。

これらの開発した 3 種の異なる組成を持つ量子ドットを組み合わせ、さらにサイズを変化させると、励起子ピーク(バンドギャップ近傍)を波長域 300~1,700 nm で自由に制御することが可能になる(図 1)。このことから、バンドのポテンシャル位置は異なるが、光吸収領域と太陽電池性能を比較するために、適した量子ドットの種類とサイズを選択することが可能になった。

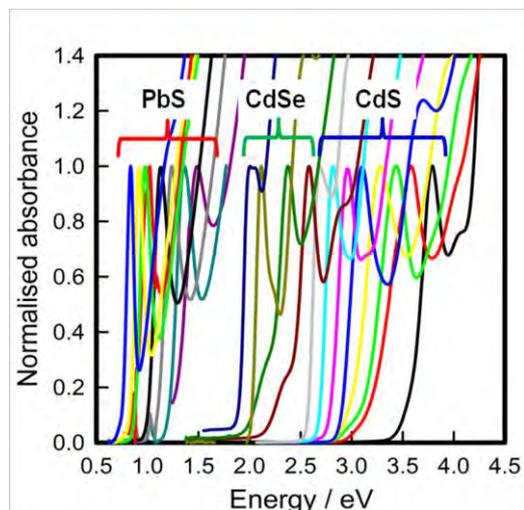


図 1. 異なるサイズを持つ 3 種の半導体量子ドットの吸収スペクトル

3) 新規低毒性量子ドットの開発

これまで量子ドットに関する研究は、主にカドミウムまたは鉛由来のカルコゲナイド化合物を対象としている。量子ドットを光・電子デバイスに応用する際には、環境・安全の問題を考慮

する必要がある。また、異なる電子特性を有する量子ドットの開発が必要とされる。本項目では、比較的資源豊富な元素を由来とし、低毒性の新規量子ドットを開発することを目的とする。

今回、新規並びに低毒性ナノ粒子材料として、硫化銅・アンチモン(ファマティナイト)に取り組み、世界で初めてナノ粒子の作製に成功した。その成果を J. Mater. Chem. に発表した。その後、更に詳細な検討を行った結果、結晶性の異なる硫化銅・アンチモンのナノ粒子の選択的合成に成功しており、サイズの制御も約 7~18 nm の間で行うことが可能であることが分かった。また、電子・光物性に関しても系統的なデータを取得し終えたので、現在は論文発表準備中である。

研究テーマ B「量子ドット界面の電荷移動反応速度の制御」

1) 硫化カドミウム量子ドットを用いた光誘起電荷移動反応の観測

硫化カドミウム量子ドットと異なる電子供与体並びに受容体を組み合わせることによって電子移動反応の評価を行った。その結果、供与体もしくは受容体が量子ドットの表面に吸着する挙動が色素によって異なり、吸着により速やかに電子移動が進行することが明らかとなった。また、量子ドットの表面を制御することにより、これらの移動効率を自由に制御することが可能となった。結果として、フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオンレドックス対が、電解質の候補のひとつとして最適であることが明らかとなった。

2) 硫化鉛量子ドット増感膜の光誘起電荷移動反応の評価

異なるサイズを持つ硫化鉛量子ドットを用いて増感膜を作製し、光誘起電荷移動反応の評価を行った。サンプル作製条件により、電荷移動反応のサイズ依存性が存在することが明らかとなった。

研究テーマ C「太陽電池性能の評価」

CdS 量子ドット増感太陽電池について、上記の結果から、フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオンを含む電解質を用いて最適化を行った。その結果、変換効率 2% (J_{sc} : 3.8 mA/cm², V_{oc} : 800 mV, FF: 0.66) を達成することに成功した(図 2)。量子ドット増感太陽電池においては、多硫化物電解質がよく用いられているが、その準位が比較的負側に位置するので(酸化チタンの伝導帯端に近い)、これまで高い開放端電圧を期待することはできなかった。一方、フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオンのレドックス準位はヨウ素電解質に近いレベルに位置するので(+0.21 V vs. SCE)、多硫化物電解質を用いる場合と比較し

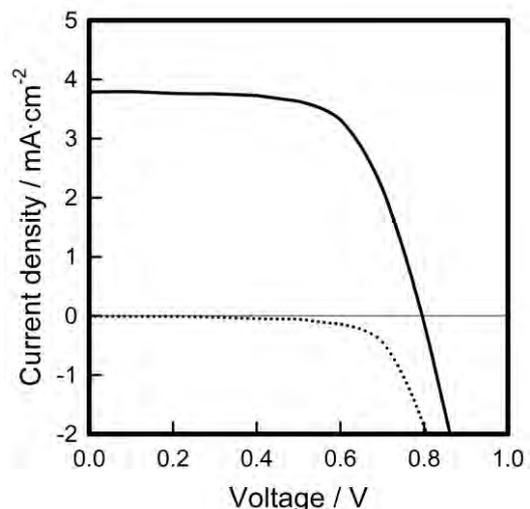


図 2. フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオン対を用いた硫化カドミウム量子ドット増感太陽電池の性能。実線：ソーラーシミュレータ照射下(100 mW/cm², 1 sun)。点線：暗時。

て、より高い開放端電圧を得ることに成功した。CdS 量子ドット増感太陽電池では、これまで変換効率 1.3%が最高であったが、その最高記録を大幅に更新することに成功した。

3. 今後の展開

本研究では、半導体量子ドットのナノ構造界面に着目し、構造の光誘起電荷移動反応に及ぼす影響を詳細に検討した。電荷移動反応に影響を及ぼす因子を明らかにした結果、太陽電池構造への指針が得られ、実際に太陽電池効率を大幅に向上することに成功した。今回、性能向上に成功した太陽電池に適用した量子ドットは、硫化カドミウムであるが、その太陽光吸収波長は短波長領域に限られている(300~520 nm)。このため、理論上の短絡光電流値は、8 mA/cm²に留まることから、4%以上の変換効率は期待できない。一方、すでに長波長領域の光を吸収することが可能な精密制御されたセレン化カドミウム並びに硫化カドミウム量子ドットの開発に成功している。今後は、これらの広波長領域吸収可能な量子ドットを用いて、界面電荷移動反応機構を探ることにより、太陽電池性能の大幅な向上を目指す予定である。

4. 自己評価

本研究課題は、量子ドットの開発・界面電荷移動機構の解明さらに太陽電池の性能向上を目指す多分野に渡る融合的な研究内容である。このため、かなりの実験時間を要するような研究テーマであったが、最終的に1種の量子ドットに絞り、電荷移動の因子を探ることで、太陽電池性能の向上を達成した。研究の狙いである界面電荷移動反応を制御する因子を探ることは、一見して太陽電池性能向上のためには、回り道をしているように見えるが、最終的に性能向上の手掛かりを得ることができ、論理的に性能を向上させる電池構造を設計することが可能となった。研究の狙いを達成する上では、非常に価値のある研究課題であると自負する。

一方、研究の初期段階において、新天地であるオーストラリア RMIT 大学で独立した研究室をゼロから立ち上げ、研究を軌道に乗せることに約2年を要した(改修による3回の引越しを含めて)。この損失した時間が本研究に多大な影響を及ぼしたことは、非常に残念であるが、最終的に研究の方向性を確認でき、今後の太陽電池性能向上の道筋を確立できたのは幸いである。

5. 研究総括の見解

サイズに依存して、光学特性並びにポテンシャルエネルギーレベルが変化する現象を示し、この量子ドットを電荷輸送性を持つ金属酸化物半導体と組み合わせると、光励起された量子ドットから金属酸化物への電荷移動が可能となる。本研究では、この電荷移動の速度並びに収率を制御する因子を解明し、さらに界面量子ナノ構造を制御することによって、高効率太陽電池の開発を目指している。

これまでに半導体量子ドットを増感剤として用いた太陽電池の高効率化に向けて、量子ドットから電荷を分離する効率のよい界面の構築及び電荷移動メカニズムの解明に関して、順調に研究を進めている。半導体量子ドットのナノ構造界面の制御が増感型太陽電池における電流の取り出しに大変重要であることが改めて明確となり、光誘起電荷移動反応に及ぼす影響を詳細に検討した点は評価できる。具体的には、サイズ分散性の小さい CdS 量子ドットの合成を試み、サイズの分散性が 10%以内で、1.5~5 nm の範囲内でサイズ制御を可能にできた。CdS 量

量子ドット増感太陽電池について、フェリシアン化イオン・フェロシアン化イオンを含む電解質を用いて最適化を行い、変換効率 2% (J_{sc} : 3.8 mA/cm², V_{oc} : 800 mV, FF: 0.66) を達成し、高い V_{oc} が得られている。今回は CdS という従来から知られている量子ドット材料を用いているため、短波長の光電変換に限られるので、長波長領域まで吸収可能な量子ドットを用いて、界面電荷移動反応機構を探ることにより、太陽電池性能の大幅な向上を目指し、量子ドット太陽電池の大きな理論効率が実現可能であることを示して欲しい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. J. van Embden, <u>Y. Tachibana</u> , "Synthesis and characterisation of Famatinite Copper Antimony Sulfide nanocrystals" <i>J. Mater. Chem.</i> (2012) 22 , 11466–11469. DOI: 10.1039/c2jm32094k. Cited: 1, IF: 5.968, 5 year IF: 5.992 |
| 2. <u>Y. Tachibana</u> , L. Vayssieres, J. R. Durrant, "Artificial photosynthesis for solar water splitting" <i>Nat. Photonics</i> (2012) 6 (8) 511–518. DOI: 10.1038 (Review article) Cited: 4, IF: 29.278, 5 year IF: 30.773 |
| 3. T. Daeneke, A. J. Mozer, Y. Uemura, S. Makuta, M. Fekete, <u>Y. Tachibana</u> , N. Koumura, U. Bach, L. Spiccia, "Dye Regeneration Kinetics in Dye-Sensitized Solar Cells" <i>J. Am. Chem. Soc.</i> (2012) 134 (41), 16925–16928. IF: 9.907, 5 year IF: 9.766 |
| 4. H. Zheng, <u>Y. Tachibana</u> , K. Kalantar-zadeh, "Dye-sensitized solar cells based on WO ₃ " <i>Langmuir</i> (2010) 26 (24), 19148–19152. Cited: 32, IF: 4.186, 5 year IF: 4.514 |
| 5. S. Takagi, S. Makuta, A. Veamatahau, Y. Otsuka, <u>Y. Tachibana,*</u> "Organic/inorganic hybrid electrochromic devices based on photoelectrochemically formed polypyrrole/TiO ₂ nanohybrid films" <i>J. Mater. Chem.</i> , 22 , 22181–22189 (2012). DOI:10.1039/C2JM33135G. IF: 5.968, 5 year IF: 5.992 |

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演リスト

- [1] Y. Tachibana, "Development of semiconductor quantum dot and dye sensitized solar cells" the Sixth International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (**AMN-6**), *Auckland, New Zealand*, 11–15 February 2013.
- [2] Y. Tachibana, "Development of semiconductor quantum dot sensitized solar cells" International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (**ICEAN**), *Brisbane, Australia*, 22–25 October 2012. (**Session chair**)
- [3] Y. Tachibana, "Photo-induced electron transfer reactions at semiconductor quantum dot interfaces" Optics & Photonics, The international Society for Optical Engineering (**SPIE**), *San Diego, USA*, 12–16 August 2012. (**Session chair**)
- [4] Y. Tachibana, "Photo-induced charge separation and recombination at semiconductor quantum dot interfaces" International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (**ICONN**), *Perth, Australia*, 5–9 February 2012. (**Session chair**)
- [5] Y. Tachibana, "Photo-induced electron transfer reactions at semiconductor quantum dot interfaces" 36th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites (**ICACC 2012**), *Daytona Beach, USA*, 22–27 January 2012.

研究報告書

「ホットキャリア太陽電池へ向けたキャリア間相互作用制御の探索」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 太野垣 健

1. 研究のねらい

近年、既存の太陽電池の高効率化に加え、従来にない高効率の実現に向けた新概念の検証が重要な課題となっている。超高効率太陽電池を実現するためには、高エネルギー光を吸収した際に発生する熱散逸など、これまで損失していたエネルギーを有効利用する必要がある。本研究では、マルチエキシトン生成型、中間バンド型などの新しいコンセプトや、半導体量子ドットなどの新しい材料を用いたアプローチについての検討を進め、従来にない超高効率デバイスのコンセプトの提案と原理検証を進めた。

本研究では、超高効率型太陽電池の一つとして提案されているホットキャリア太陽電池というアプローチに着目した。ホットキャリア太陽電池は、広いエネルギー範囲に分布する太陽光を光吸収し、生成されたキャリアを電気エネルギーとして取り出すようなデバイスである。高エネルギー光を吸収した際の余剰エネルギーも、低エネルギー光により生成されたキャリアも、電子間相互作用を介して電気エネルギーとして取り出すことができるような光電変換素子である。理論的には、非集光条件でも 60% 以上の変換効率が可能になると予測されている。これまでに、ナノ構造体を利用した方法などが理論的に提案されているものの、実験的な検証はほとんど行われてこなかった。本研究では、ナノ構造半導体で顕著となるキャリア間相互作用の利用に着目して、ホットキャリア太陽電池の原理検証に向けた研究を進めた。特に、(1) 高エネルギー光を吸収した際に生じるキャリアの余剰エネルギーを、熱散逸される前にキャリア間相互作用によりキャリア生成に利用すること、(2) 低エネルギー光で生成されたキャリアは、相互作用により他のキャリアの再結合エネルギーを受取り、高エネルギーキャリアとして光電流生成に利用すること、に着目した。これらを組み合わせることで、ホットキャリア型の高効率光電変換デバイスを実現することをねらいとした。

2. 研究成果

(1) 概要

結晶 Si 太陽電池との融合性という観点から結晶 Si 中の Ge 量子ドット(Ge/Si 量子ドット)に着目し、(A)レーザー分光によるキャリアダイナミクスの評価と、(B)キャリア間相互作用を利用した高効率光電変換の実証について、研究を進めた。

(A)レーザー分光によるキャリアダイナミクスの評価

レーザー分光により量子ドットにおけるキャリアダイナミクスを明らかにし、ナノ構造体形状とキャリア間相互作用についての知見を得ることを目的とした。これをもとに、キャリア間相互作用の活用に向けた最適構造についての検討を行った。



Ge/Si 量子井戸や量子ドット、また、それらに外部電場やビルトイン電界を加えた条件について、近赤外時間分解発光測定を行い、光励起キャリアのダイナミクスの解明を進めた。その結果、以下のような成果を得た。(1) Ge/Si 量子井戸のキャリアダイナミクスにおいて、高密度状態ではオージェ再結合が支配的であり、逆過程であるインパクトイオン化は低密度状態で現れることがわかった。(2) Ge/Si 量子ドットにおいて高キャリア密度状態ではオージェ再結合が発現し、再結合エネルギーによって余剰エネルギーを持ったホットキャリアが生成されることがわかった。(3) Ge/Si 量子ドットの形状、特に界面を熱アニールによって制御することによってオージェ再結合効率を制御可能であることがわかった。

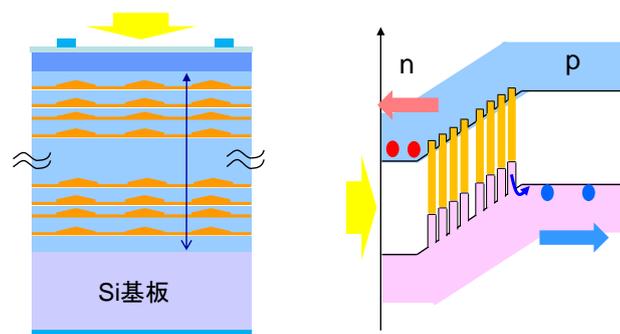
(B) キャリア間相互作用を利用した高効率光電変換の実証

量子ドット太陽電池において、キャリア間相互作用を利用した高効率光エネルギー変換について検討した。また、量子ドットからキャリアを取り出す方法の検討を行った。

Ge 量子ドットを結晶Si太陽電池に挿入した太陽電池素子を試作し、その光電変換特性の基礎的評価を行った。その結果、以下のような成果を得た。(1) 素子作製における熱アニール処理温度によって、太陽電池特性とともに量子ドットからのキャリア取り出し効率が大きく変化することがわかった。(2) Ge/Si 量子ドットをもとにして太陽電池表面にフォトニックナノ構造が形成されることで、元の結晶 Si 太陽電池よりも高いエネルギー変換効率を得られることを発見した。(3) 強い光照射や高キャリア密度においては、光電流が光強度に対して非線形に増大することを発見し、量子ドットからのキャリア取り出し効率が増大することがわかった。

(2) 詳細

Si/Ge ヘテロ構造はシリコンエレクトロニクスデバイス作製技術に適したナノ構造体であり、結晶 Si 太陽電池との融合性という観点からも注目すべきナノ構造半導体の一つである。本研究では、結晶 Si 中の Ge 量子ドット (Ge/Si 量子ドット) に着目し、レーザー分光を用いたキャリアダイナミクスの評価を行った。発光ダイナミクス測定により、高密度光励起状態で発現するオージェ再結合などのキャリア間相互作用について詳細に調べた。これにより、キャリア間相互作用を積極的に利用する目的に適した量子ドット形状の探索を行った。また、これと並行して、下図のような Ge/Si 量子ドット太陽電池において、量子ドットからキャリアを取り出す方法およびキャリア間相互作用を利用する方法の検討を行った。Ge 量子ドット結晶Si太陽電池において、強い光照射や高キャリア密度条件での光電変換特性について調べ、キャリア間相互作用に起因した



研究テーマA「レーザー分光によるキャリアダイナミクスの評価」

Ge 量子ドットなど、Ge/Si ヘテロ構造におけるキャリア間相互作用の特性を明らかにするために、時間分解発光分光によるキャリアダイナミクスの評価を行った。シリコン系ナノ構造は近赤外域で発光するので、近赤外時間分解発光測定によるキャリアダイナミクスの定量的評価装置を構築した。キャリア密度の上昇によりキャリアの減衰寿命が短くなる振る舞いから、オージェ再結合過程の発現を定量的に評価した。以下のような研究成果が得られた。

(1) 電場印加による SiGe/Si 量子井戸のキャリアダイナミクス制御[論文発表1]

電場印加条件における量子井戸の発光ダイナミクスについて系統的に調べ、高キャリア密度条件で現れるオージェ再結合や強電場条件で現れるインパクトイオン化などのキャリア間相互作用の競合関係について調べた。その結果、高密度状態では電場によるキャリア損失とオージェ再結合がキャリアダイナミクスに支配的であり、低密度状態ではオージェ再結合効率が小さくなり、逆過程であるインパクトイオン化がキャリアダイナミクスに現れることがわかった。

(2) オージェ再結合によるホットキャリア生成の観測[論文発表2]

オージェ再結合などのキャリア間相互作用をより系統的に理解するために、Ge/Si 量子ドットについて研究を行った。Ge/Si 量子ドットにおいては、高密度光励起を行った際に発光効率が下がるなどのオージェ再結合の発現を示唆する現象が知られていたが、オージェ再結合を直接的に観測した例はなかった。そこで本研究では、時間分解発光測定により発光ダイナミクスを系統的に調べ、高キャリア密度状態ではキャリア減衰時間が短くなることからオージェ再結合が発現していることを明らかにした。また、発光スペクトル形状変化の定量評価から、オージェ再結合により余剰エネルギーを持ったホットキャリアが生成されることを明らかにした。この結果から、オージェ再結合によって余剰エネルギーをもったキャリアが生じ、量子ドットに閉じ込められたキャリアを取り出せる可能性が示唆された。量子ドットへのキャリア注入や量子ドットからのキャリア取り出しは、太陽電池のみならず量子ドットを用いた光電素子全般に関連した現象であり、本研究成果はキャリア間相互作用が量子ドットのキャリアダイナミクスの素過程において重要な役割を果たしていることを示している。

(3) 熱アニールによる界面制御とオージェ再結合の相関の解明[論文発表2]

デバイス作製時に用いられる熱アニール処理が、オージェ再結合効率などキャリア間相互作用に及ぼす影響について検討した。熱アニールにより Si/Ge 量子ドット界面では原子拡散が起こる。理論的な研究から、原子拡散が進むと、ホールの閉じ込めポテンシャルが一旦小さくなり、その後、閉じ込めポテンシャルが浅く緩やかになることが示唆されていた。これは、ホール波動関数の形状変化によって、電子とホールの重なりが一旦小さくなった後に、再び大きくなることに対応する。そこで、異なる温度で熱アニールした量子ドット試料について、前項のような時間分解発光測定によりオージェ再結合効率を調べた。その結果、熱アニールによる原子拡散が進むとともに、オージェ再結合効率は、一旦減少し、再び増大するという特異な振る舞いが観測された。このような結果から、量子ドットの形状、特に界面を制御することによってオージェ再結合効率は制御可能であることがわかった。また、キャリア間相互作用を利

用するためには、熱アニールが加わらない量子ドットを用いてオージェ再結合効率を増大させると良いことが示唆された。

研究テーマB「キャリア間相互作用を利用した高効率光電変換の実証」

結晶 Si 太陽電池に Ge 量子ドットを埋め込んだ太陽電池について、キャリア間相互作用を利用したエネルギー変換過程の探索を行った。特に、ホットキャリアの余剰エネルギーを利用して電気エネルギーへの変換効率を向上させる方法の提案と検証をおこなった。以下のような成果が得られた。

(1) 量子ドットを挿入したセルの作製方法に関する検討[論文発表3]

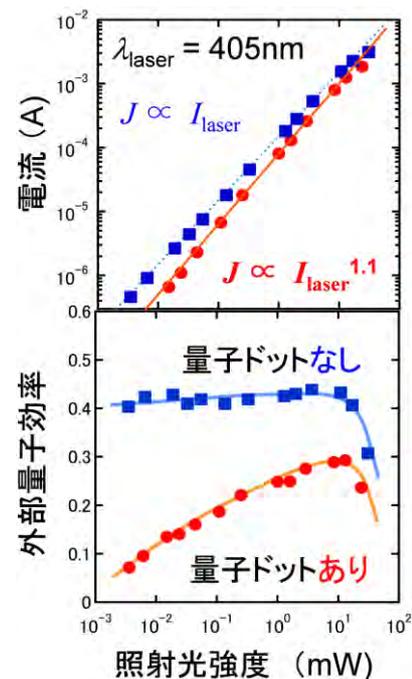
熱拡散を用いた結晶 Si 太陽電池作製プロセスを、Ge/Si 量子ドット太陽電池に適用することを検討した。異なる温度条件の熱アニールにより作製した試料において、電気容量測定によるビルトイン電圧の評価、量子ドットからキャリアを取り出す効率についての比較を行った。高温条件で作製されたダイオードにおいては、高い電圧特性が得られる一方で、熱拡散による Ge 量子ドットの混晶化により光電流が小さくなってしまったことがわかった。より低熱供給のプロセスで量子ドット太陽電池を作製する必要があることがわかった。

(2) 量子ドットに起因したフォトニック構造の発見[論文発表4]

高エネルギー光吸収によるキャリア増殖の検討を行った。光侵入長の短い高エネルギー光を Ge 量子ドットに吸収させるため、薄膜結晶 Si でキャップした Ge/Si 量子ドット太陽電池の作製を行った。セル作製プロセス中に、光入射面に量子ドットを種とした規則的なフォトニックナノ構造が形成されることがわかった。また、このようなフォトニック構造の付加によって、同様の手法で Ge 量子ドットなしに作成された結晶シリコン太陽電池よりも高い光電変換効率が見られることがわかった。

(3) 非線形光電流生成の発見[論文発表5]

Ge/Si 量子ドット太陽電池において、光電流の精密測定を行い、光励起キャリアが Ge 量子ドットから取り出されるメカニズムについて調べた。量子ドット挿入した太陽電池では、照射光強度が強くなり、キャリア密度が高い状態において、光電流が非線形に増大する振る舞いが観測された。これは量子ドット太陽電池では外部量子効率が照射光強度とともに増大することを示す。(右図)。この非線形電流特性の起源を解明するため、量子ドットのない結晶 Si と比較した。量子ドット無しのセルでは光電流はほぼ線形に増大し、外部量子効率もほぼ一定の値が得られた。したがって、この非線形電流増大が量子ドット挿入に起因することがわかった。量子ドットに直接キャリアを生成する近赤外



光領域でも非線形増大が観測されたことから、量子ドットからキャリアを取り出す過程が非線形光電流特性に関連していると考えられる。このような結果から、強い光照射条件においては高キャリア密度状態が生成され、量子ドットからのキャリア取り出し効率が增大することがわかった。通常の、集光による開放電圧増大による効率増大とは異なる機構によって効率増大に寄与すると考えられる。その起源としては、オージェ再結合などのキャリア間相互作用の発現や、低エネルギー光の2段階吸収によるアップコンバージョンの可能性が示唆される。これまでの量子ドットを用いた受光素子では、量子ドットからキャリアを取り出す方法として熱励起が広く用いられている。しかし、太陽電池の場合には、熱励起は開放電圧低下の原因となってしまう。本研究で発見した非線形光電流は、熱励起に代わるキャリア取り出し方法として利用可能であり、今後、集光型太陽電池の高効率化などにも寄与するのではないかと期待される。

3. 今後の展開

界面など半導体ナノ構造形状の制御や太陽電池素子構造の改善によって、キャリアダイナミクス・キャリア間相互作用の特性を光電変換効率の向上に結び付けることが今後の大きな課題である。特に、高エネルギー光を吸収した際に発生するホットキャリアの余剰エネルギーを利用するキャリア間相互作用の巨大化と利用は今後の課題である。また、Ge/Si 量子ドットの特徴である電荷分離型ポテンシャル構造を活用した光電機能のさらなる探求も重要な課題のひとつである。

4. 自己評価

太陽電池素子についての研究経験がない状態で本研究をスタートしたが、最終的に太陽電池特性の研究までに辿り着くことができた点は満足している。狙いとしたホットキャリアの相互作用の制御と利用に関しては、ヘテロ界面形状がキャリアダイナミクスに及ぼす影響について基礎的知見が得られた点は良かった。太陽電池素子への応用という観点に関しては、低エネルギーの光を吸収しキャリア間相互作用によって光電流を生成する過程については成果が得られたと思う。また、量子ドットを用いた太陽電池からキャリアを取り出すという重要な課題についても解決指針の一つを与えることができたのではないかと考えている。一方で、高エネルギー光を吸収した際に生じる余剰エネルギーを活用するという課題に関しては、期待した成果がまだ得られていない。今後の研究における課題として研究を継続したい。

5. 研究総括の見解

本研究では、マルチエキシトン生成やオージェ過程など、半導体ナノ構造で顕著となる多体キャリア効果について、超高速レーザー分光とナノ構造の制御を用いて解明することにより、キャリア間の相互作用を制御し利用する方法を開拓し、従来の太陽電池においては熱として散逸されていた光励起キャリアの余剰エネルギーを有効に利用するホットキャリア太陽電池の原理実証を目指している。

これまでに当初の研究計画に沿って、ホットキャリア太陽電池の原理検証に向けた研究を進めている。ヘテロ界面形状がキャリアダイナミクスに及ぼす影響について、半導体ナノ構造形状の制御や太陽電池のデバイス構造が、ホットキャリアの取り出し効率に強く影響することを改め

て系統的に調べ上げ、時間分解発光の詳細な研究によりオージェ再結合のキャリアダイナミクスを明らかにしたことは評価できる。具体的には、Ge/Si 量子ドット太陽電池において、照射光強度が強く、キャリア密度が高い状態において、光電流が非線形に増大する振る舞いが観測されること、またその起源として、オージェ再結合などのキャリア間相互作用の発現や、低エネルギー光の2段階吸収によるアップコンバージョンの可能性が示唆されることを実験的に示した。しかしながら、基礎研究レベルでの成果が、実際の超高効率達成にどうつながるのか、効率をどう上げるのかを示す必要があり、デバイス実証が今一步不十分である点は課題が残った。今回の研究で端緒を得たキャリア間相互作用を太陽電池の高効率化設計に繋げるため、デバイスの専門家と共同であるいは本人がデバイスを創成する覚悟で基礎研究を継続推進してほしい。高エネルギー光を吸収した際に発生するホットキャリアの余剰エネルギーを利用する太陽電池はチャレンジングではあるが今後の展開が期待される。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Tayagaki, S. Fukatsu, and Y. Kanemitsu, “Auger recombination in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ quantum wells under high-density photoexcitation”, physica status solidi. C 8, 1049–1054 (2011).(Invited Article)
2. T. Tayagaki, K. Ueda, S. Fukatsu, and Y. Kanemitsu, “Recombination dynamics of high-density photocarriers in type-II Ge/Si quantum dots”, J. Phys. Soc. Jpn. 81, 064712/1–064712/6 (2012).
3. T. Tayagaki, N. Usami, and Y. Kanemitsu, “Influence of thermal annealing on the carrier extraction in Ge/Si quantum dot solar cells”, Jpn. J. Appl. Phys. 51, 10NE24 (2012).
4. N. Usami, W. Pan, T. Tayagaki, S. T. Chu, J. Li, T. Feng, and T. Kiguchi, “Simultaneous Enhanced Photons Capture and Carriers Generation in Si Solar Cell using Ge Quantum Dots Photonic Nanocrystals”, Nanotechnology 23, 185401 (2012).
5. T. Tayagaki, N. Usami, W. Pan, Y. Hoshi, K. Ooi, and Y. Kanemitsu, “Enhanced carrier extraction from Ge quantum dots in Si solar cells under strong photoexcitation”, Appl. Phys. Lett. 101, 133905/1–133905/4 (2012).

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際会議招待講演

- ・ T. Tayagaki, S. Fukatsu, Y. Kanemitsu, “Well-width dependence of Auger recombination rate in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ single quantum wells under high-density photoexcitation”, European Materials Research Society Spring Meeting, 2010.

受賞

- ・ 第5回日本物理学会若手奨励賞(領域5)「高密度光励起状態の研究」,



日本物理学会第 65 回年次大会 2010/3/26

解説記事

- ・ 太野垣健, “多重励起子生成型量子ドット太陽電池”, オプトロニクス 368, 43 (2012).
- ・ 太野垣健, ”ホットキャリアを利用した超高効率太陽電池”, 「最新フォトニクスポリマー材料と応用技術」(シーエムシー出版), 235 (2011).
- ・ 太野垣健, ”多重励起子生成の最近の進展”, 応用物理 79, 417 (2010).

研究報告書

「シート状高分子を用いた光エネルギー変換材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 江東林

1. 研究のねらい

本研究では、シート状高分子が提供する特異な空間構造に着眼し、共有結合を用いて π 電子系色素ユニットの高度な空間配列制御を通じて、可視・赤外幅広い領域にわたって効率的な光捕集が可能な超高密度アンテナ分子を人工的に構築することを目指す。ならびにこのような手法で『方向性を持たせた高速励起エネルギー伝達』を実現し、『巨大な内部表面を介した効率的な電荷分離』、そして『二相連続性から生まれた電子・ホール独立輸送経路の確保』などの過程が連鎖して働く革新的な光エネルギー変換材料の創製を狙う。

シート状高分子は規則正しいポア構造を有する二次元高分子で、積層することにより一次元チャンネルを有する多孔性有機骨格を形成する。本研究では、 π 電子系色素からなるシート状高分子を合成し、さらに、一次元チャンネル構造を活用することで、これまでにない新規な光機能材料を創出すると共に、新しい概念に基づいた光捕集・エネルギー変換システムの構築に挑む。

2. 研究成果

(1) 概要

地球に到達する太陽光は光子密度(約 1 kW m^{-2})が低く、可視光と近赤外線がそのエネルギーの 97%を占めている。太陽光エネルギーを利用する上で、いかに可視光と近赤外線を効率よく捕集することが重要である。一方、光エネルギーを電気エネルギーに変換するには、吸収した光エネルギーを電子ドナー・アクセプターの界面において効率よく電荷分離し、かつ生じたキャリアを速やかに電極まで輸送可能な独立二相連続接合分子システムが理想的である。本研究では、これらの「光捕集」・「電荷分離」・「キャリア輸送」の各素過程に対して革新的な分子機構の確立を目指し、新しい分子設計に基づいた光機能性材料の開発を行ってきた。具体的に、分子設計に幾何学的手法を導入し、独自の合成戦略により π 電子系シート状高分子を開発し、原子・分子レベルでの構造制御を通じて、「光捕集」と「独立二相連続接合」をシームレスに統合した新しい概念での光エネルギー変換システムの構築に成功した。

(2) 詳細

1. 光捕集システムの構築: π 電子系シート状高分子の設計・合成と機能開拓

本研究では、幾何学的な設計手法を用いて、ナノメートル間隔で π 電子系ユニットを共有結合で連結し、二次元的に拡張した高分子シートを化学的に合成できることを発見した。さらに、二次元シートが積層することによって、 π 電子系ユニットを超高密度で集積化することができ、効率的な光捕集システムとして機能することを見いだした。本研究では、可視部に大きな吸収断面積を有するポルフィリンをビルディングブロックとして開発し、ポルフィリンシート状高分子が結晶性多孔材料として安定であることを明らかにした(図1A)。この手法を展開し、種々の金属ポルフィリンシート状高分子群を合成した(図1B)。さらに、近赤外部に極大吸収を有するフタロシアニンからなるシート状高分子を合成し、近赤外部における光吸収が著しく増大し、さらに長波長側にシフトしていることを明らかにした。

シート状高分子は、周期的な π カラム構造を有し、キャリア輸送経路が内蔵されている。フリーベースポルフィリンシート状高分子は $3.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ という類のない高い移動度を示し、電荷が π カラム中を速やかに移動できることを実証した。ポルフィリンの中心金属種によって、ホール伝導や電子伝導、双方伝導(Ambipolar)などを制御してつくることができる。また、フタロシアニンの系では、ホール伝導と電子伝導を作り分けることができる(図1C, D)。 π 電子系シート状高分子は、周期的な π カラム構造、大きな光捕集能、高いキャリア移動度、及び優れた光伝導を兼備する新規な光・電子機能性材料として期待されている。

2. 電荷分離システムの構築: π 電子系ドナー・アクセプターシート状高分子の設計・合成と機能開拓

本研究では、電子ドナーとアクセプターをそれぞれ独立したカラム構造を周期的に連結して構築できる合成手法を開発した。X線構造解析により電子ドナーとアクセプターカラムはナノメートル間隔で交互に連結することにより、一つのカラムは等距離に位置する複数の他カラムで囲まれ、巨大なインタフェースを有する独立二相連続 p-n 接合を形成していることを明らかにした。この手法を展開することにより、効率的な電荷分離を可能とするシステムを見いだしている。

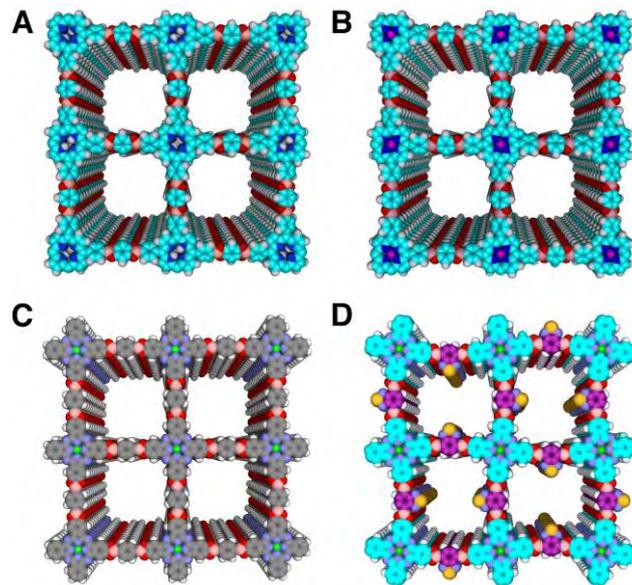


図1. 光捕集 π 電子系シート状高分子の積層構造。(A、B) ポルフィリン。(C、D) フタロシアニン。

電子ドナーとアクセプターからなるシート状高分子は、ホールと電子を輸送することができる(図2A)。このことは、周期的に連結されているドナーとアクセプターカラムがキャリアパスの役割を担っていることを示唆している。時間分解過渡吸収スペクトル測定から、

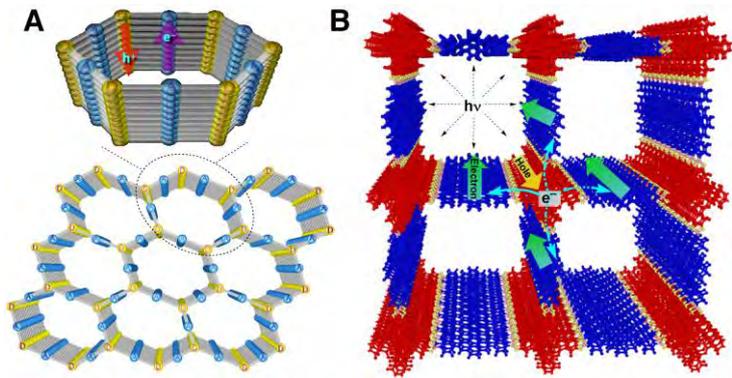


図2. ドナー・アクセプターシート状高分子。(A) キャリアの輸送パス。(B) 光捕集・電子移動・電荷分離の諸過程。

フタロシアニンとナフタレンジイミドからなるシート状高分子は、光吸収から電子移動、電荷分離までの諸過程が 1.4 ps という極めて短いタイムスケールで完了し、「超高速」電荷分離が可能であることを明らかになった(図2B)。生じたキャリアは π カラム中を移動することで逆電子移動反応が抑制され、電荷分離状態を数マイクロ秒オーダーで長く保つことを可能とした。

3. 光エネルギー変換システムの構築: 光捕集と独立二相連続p-n接合を統合した分子システムの設計・合成と機能開拓

本研究では、シート状高分子を用いて、光捕集と独立二相連続p-n接合構造を統合した分子仕組みの構築が可能であることを明らかにした。電子ドナー・アクセプターとしてポルフィリンとフタロシアニンを用い、ポルフィリンとフタロシアニンからなるシート状高分子の合成手法を開発し、種々の金属ポルフィリンや金属フタロシアニンに展開できることを見いだしている。また、連結ユニットによりチャンネルサイズを制御して高分子を構築することができる(図3A, B)。ポルフィリン-フタロシアニンシート状高分子は可視光から近赤外部(1350 nm)まで幅広い波長領域の太陽光を効率よく捕集できる。さらに、本研究では、分子骨格とチャンネル構造の補完的な利用を可能とする手法を見いだしている。すなわち、分子骨格には電子ドナー、チャンネルには物理吸着(図3C)あるいは表面エンジニアリング(図3D)によってアクセプター(フラーレン誘導体)を導入し、光捕集と独立二相連続p-n接合構造を統合した分子システムの構築を可能とした。補完的な分子システムを用いて、バルク状態での太陽電を組み立て、エネルギー変換効率が約1%であることを明らかにした。シート状高分子ならではの機能を発現させる

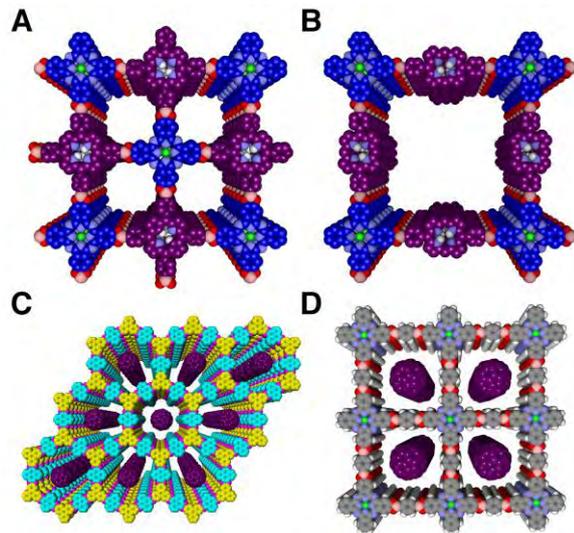


図3. 光エネルギー変換分子システムの構築。(A, B) ポルフィリンとフタロシアニンからなる分子システム。(C, D) 分子骨格とチャンネルを補完的に利用できる分子システム。

エネルギー変換効率が約1%であることを明らかにした。シート状高分子ならではの機能を発現させる

ため、本研究では、透明電極にシート状高分子の薄膜を成長させる手法を開発し、独立二相連続p-n接合を用いた太陽電池の構築原理を確立した。この手法を展開し、様々なシート状高分子から薄膜太陽電池を作成できることを見だし、エネルギー変換効率のさらなる向上が期待される。

以上のように、本研究では、シート状高分子の設計・合成・構造制御・機能開拓をもとに、「光捕集」・「電荷分離」・「キャリア輸送」などの諸過程に対して新しい分子仕組みを開発し、光捕集と独立二相連続 p-n 接合をシームレスに統合した光エネルギー変換システムの構築を可能とした。

3. 今後の展開

本研究では、 π 電子系ユニットを組み込んだシート状高分子の合成法を確立した。また、シート状高分子における光・電子・ホールの相互作用及びその制御を通じて、機能開拓の新しいモチーフとして、シート状高分子を用いた光エネルギー変換の可能性を示した。これらの知見をもとに、合成法の開拓、構造の設計、機能の開拓、デバイスの作成という「分子科学」と「物性物理」のシームレスな融合により、「シート状高分子」という新しい科学領域で、美しい構造に秘められている可能性に挑戦していくことを願う。

4. 自己評価

以上のように、シート状高分子の分子設計と合成開拓をベースに、 π 電子系構造を精密に制御することを通じて、新しい光・電子機能を開拓した。特に、これまでになかった π 電子系シート状高分子を用いた光電変換の新しい分子仕組みを確立した。これらのシート状高分子の合成と物性解明は、分子科学・物質科学に新しいモチーフを提供することができた。

5. 研究総括の見解

本研究では、シート状高分子が提供する特異な空間構造に着眼し、幅広い波長領域にわたって効率的な光捕集が可能なアンテナ分子の人工的な構築により、「方向性を持たせた高速励起エネルギー伝達」を実現し、「巨大な内部表面を介した効率的な電荷分離」、そして「二相連続性から生まれた電子・ホールの独立輸送経路の確保」などの過程が連鎖して働く革新的な光エネルギー変換材料の創製を目指している。

これまでに、 π 電子系色素からなるシート状高分子を合成し、一次元チャンネル構造を活用することで、これまでにない新規な光機能材料を創出するとともに、新しい概念に基づいた光捕集・エネルギー変換システムの構築に挑戦し、シート状高分子設計・合成・構造制御・機能開拓をもとに、「光捕集」・「電荷分離」・「キャリア輸送」などの諸過程に対して新しい分子仕組みを開発した。また、Angewante、JACS等のインパクトファクターの高いJournalに論文掲載されており、十分な研究成果が得られている。具体的には、ドナーとアクセプターから成るシート状高分子の作製に成功し、独立2層連続pn接合を持つ1%効率の太陽電池まで作製することに成功している。変換効率は約1%であるが、移動度も高く、また電荷分離状態の寿命も長いことからさらなる性能の向上が期待される。ナノレベルで光生成した電子、ホールを別々に輸送できる機能を持っており、界面や高分子間の粒界なしに太陽電池を作製できれば、本質的に高い効率が得られる可能性があり、是非、挑戦して欲しい。今後、デバイス創製のグル

ープと組んで、分子設計・材料調整・素子性能の一体的な比較研究が展開されることを期待する。

6. 主な研究成果リスト

1. 光捕集システムの構築: π 電子系シート状高分子の設計・合成と機能開拓

- D. Jiang *et. al. Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1979–1981.
D. Jiang *et. al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 2618–2622.
D. Jiang *et. al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 1289–1293.
D. Jiang *et. al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14510–14513.
D. Jiang *et. al. Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8952–8954.

2. 電荷分離システムの構築: π 電子系ドナー・アクセプターシート状高分子の設計・合成と機能開拓

- D. Jiang *et. al. Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3026–3031.
D. Jiang *et. al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 2017–2021.

3. 光エネルギー変換システムの構築: 光捕集と独立二相連続p-n接合を統合した分子システムの設計・合成と機能開拓

- D. Jiang *et. al. Nat. Commun.* **2011**, 2:536 doi: 10.1038/ncomms1542.
D. Jiang *et. al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, DOI:10.1002/anie.201300256
D. Jiang *et. al. J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 546–549.

(1) 論文(原著論文)発表

1. Atsushi Nagai, Xiong Chen, Xiao Feng, Xuesong Ding, Zhaoqi Guo, and Donglin Jiang, A Squaraine-Linked Covalent Organic Framework, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, DOI:10.1002/anie.201300256
2. Shangbin Jin, Xuesong Ding, Xiao Feng, Mustafa Supur, Ko Furukawa, Seiya Takahashi, Matthew Addicoat, Mohamed E. El-Khouly, Toshikazu Nakamura, Stephan Irle, Shunichi Fukuzumi, Atsushi Nagai, and Donglin Jiang, Charge Dynamics in a Donor-Acceptor Covalent Organic Framework with Periodically Ordered Bicontinuous Heterojunctions, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, *52*, 2017–2021.
3. Xiong Chen, Matthew Addicoat, Stephan Irle, Atsushi Nagai, and Donglin Jiang, Control Crystallinity and Porosity of Covalent Organic Frameworks through Managing Interlayer Interactions Based on Self-Complementary π -Electronic Force, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *135*, 546–549.
4. Xiao Feng, Yuping Dong, and Donglin Jiang, Star-Shaped Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks, *CrystEngComm.* 2013, *15*, 1508–1511.
5. Xuesong Ding, Xiao Feng, Akinori Saeki, Shu Seki, Atsushi Nagai, and Donglin Jiang, Conducting metallophthalocyanine 2D covalent organic frameworks: The role of central metals in controlling π -electronic functions, *Chem. Commun.* 2012, *48*, 8952–8954.
6. Xiao Feng, Long Chen, Yoshihito Honsho, Oraphan Saengsawang, Lili Liu, Lu Wang, Akinori

<p>Saeki, Stephan Irle, Shu Seki, Yuping Dong, and Donglin Jiang, An Ambipolar Covalent Organic Framework with Self-Sorted and Periodic Electron Donor-Acceptor Ordering, <i>Adv. Mater.</i> 2012, 24, 3026–3031.</p>
<p>7. Xiao Feng, Lili Liu, Yoshihito Honsho, Akinori Saeki, Shu Seki, Stephan Irle, Yuping Dong, Atsushi Nagai, and Donglin Jiang, High-Rate Charge Carrier Transport in Porphyrin Covalent Organic Frameworks: Switching from Hole to Electron, and to Ambipolar, <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2012, 51, 2618–2622.</p>
<p>8. Atsushi Nagai, Zhaoqi Guo, Xiao Feng, Shangbin Jin, Xiong Chen, Xuesong Ding, and Donglin Jiang, Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks, <i>Nature Communications</i> 2011, 2:536 doi: 10.1038/ncomms1542.</p>
<p>9. Xuesong Ding, Long Chen, Yoshihito Honsho, Xiao Feng, Oraphan Saengsawang, Jingdong Guo, Akinori Saeki, Shu Seki, Stefan Irle, Shigeru Nagase, Parasuk Vudhichai, and Donglin Jiang, An n-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2011, 133, 14510–14513.</p>
<p>10. Xiao Feng, Long Chen, Yuping Dong, and Donglin Jiang, Porphyrin-based Two-dimensional Covalent Organic Frameworks: Synchronized Synthetic Control of Macroscopic Structures and Pore Parameters, <i>Chem. Commun.</i> 2011, 47, 1979–1981.</p>
<p>11. Xuesong Ding, Jia Guo, Xiao Feng, Yoshihito Honsho, Jingdong Guo, Shu Seki, Phornphimon Maitarad, Akinori Saeki, Shigeru Nagase, and Donglin Jiang, Synthesis of Metallophthalocyanine Covalent Organic Frameworks That Exhibit High Carrier Mobility and Photoconductivity, <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> 2011, 50, 1289–1293.</p>

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. Donglin Jiang, Molecular Design and Functions of Two-dimensional Conjugated Macromolecules, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Changchun, July 25–28 (2010)
2. Donglin Jiang, Design and Functions of Two-dimensional Conjugated Macromolecules, Xiangshan Science Conference on Functional Supramolecular Systems, Beijing, October 27–29 (2010)
3. Donglin Jiang, Design and Functions of Two-dimensional Porous Macromolecules, Beijing-Guangzhou-Hongkong Symposium on Polymer, Guangzhou, January 3–6 (2011)
4. Donglin Jiang, Design and Functions of Two-dimensional Macromolecules and Organic Frameworks, FAPS-PC2011, Beijing, May 8–12 (2011)
5. Donglin Jiang, Two-dimensional Macromolecules: Design, Precise Synthesis, and Applications, 2011 National Polymer Symposium of China, Dalian, September 24–28 (2011)
6. Donglin Jiang, Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing, October 6–10(2011)

7. Donglin Jiang, Design and Precise Synthesis of π -Electronic Two-Dimensional Macromolecules, The 10th International Symposium on Functional π -Electron Systems (F- π -10), Beijing, October 13-17 (2011)
8. Donglin Jiang, Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks, The 244th ACS National Meeting, Philadelphia, August 19-23 (2012)

総説

1. Xiao Feng, Xuesong Ding, and Donglin Jiang, Covalent Organic Frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 6010-6022.
2. 江東林*, 永井篤志, 二次元高分子の合成戦略 - 分子骨格とポアの完全制御を目指して, *化学*, 2012, 67(5), 66-67.

書籍

1. Donglin Jiang, Xuesong Ding, Jia Guo, Two-Dimensional Semiconductive π -Electronic Frameworks, Chapter 8 In *Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. 2011.

プレスリリース・新聞報道

1. Jan 28, 2013, 日刊工業新聞
2. Jan 16, 2013, 分子科学研究所プレスリリース
3. May 16, 2012, 日経産業新聞
4. May 14, 2012, 日刊工業新聞
5. May 14, 2012, 日刊化学新聞
6. December 2, 2011, 科学新聞
7. November 30, 2011, 日刊工業新聞
8. November 28, 2011, Nanotech Japan
9. November 24, 2011, 日経産業新聞
10. November 21, 2011, 日刊工業新聞
11. November 17, 2011, 日経バイオテクonline
12. November 16, 2011, 化学工業日報
13. November 16, 2011, 分子科学研究所とJSTの共同プレスリリース
14. September 20, 2011, DIME
15. September 15, 2011, DWV-Mitteilungen

16. September 1, 2011, SpectroscopyNOW
17. August 23, 2011, Physorg.com
18. August 22, 2011, Green Car Congress
19. August 22, 2011, Nano Werk
20. August 1, 2011, 日刊工業新聞
21. July 29, 2010, 科学新聞
22. August 1, 2011, 日刊工業新聞

研究報告書

「カルコパイライト型リン化物を用いた新規太陽電池の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成25年3月

研究者: 野瀬 嘉太郎

1. 研究のねらい

現在、太陽電池用材料としては、Si が主流であるが、さらなる高効率化、低コスト化が求められており、様々な材料を用いた太陽電池についても研究が行われている。中でも、化合物半導体を用いた薄膜太陽電池は、その優れた光吸収特性を生かして、省資源、低コストである観点から期待されている。その一方で、化合物薄膜太陽電池に用いられている材料には毒性元素やレアメタルが含まれており、将来的にはこれらを用いない材料を開発する必要がある。そこで本研究では、化合物薄膜太陽電池の新しい光吸収層材料として、これらの元素を含まない亜鉛わずリン化物 $ZnSnP_2$ を提案する。 $ZnSnP_2$ を光吸収層に用いた太陽電池を実現するためには、①半導体特性の評価と制御、②薄膜作製プロセスの確立、③デバイス構造の検討を行う必要がある。①に関しては、バルク結晶を作製し、規則不規則変態に伴う原子配列の乱れおよび添加元素によるバンドギャップおよびキャリア濃度の変化について明らかにする。②については、リン化法による薄膜作製を検討し、熱力学的な観点からそのメカニズムを解明すると共に、プロセスの最適化を行う。③デバイス作成に関しては、pn 接合のためのパートナーとなる材料および電極材料について探索を行い、太陽電池を構築し、その特性を明らかにする。材料探索から薄膜作製まで幅広い研究を行い、 $ZnSnP_2$ 太陽電池の動作を実証すると共に、シリコン太陽電池並みの変換効率を実現するための指針を得る。これにより、安価で高効率な太陽電池の開発を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、 $ZnSnP_2$ を光吸収層に用いた太陽電池を実現するために、①半導体特性の評価と制御、②薄膜作製プロセスの確立、③デバイス構造の検討について研究を行った。まず、バルク結晶を作製するためにこれまで詳細が明らかではなかった Zn-Sn-P 三元系状態図を実験的に決定し、バルク結晶作製のための条件を確立した。作製したバルク結晶を用いて種々の特性評価を行ったところ、特に電気的特性に関しては $CuInSe_2$ と同等であることを明らかにし、 $ZnSnP_2$ が太陽電池材料として有望であることを確認した。そこで、このバルク結晶を用いて簡便な太陽電池を試作し、変換効率は低いながらも発電を確認した。次に、薄膜作製に関しては、実用プロセスを見据えて、リン化法を採用した。このとき、どのようにリン蒸気を供給するかが重要なポイントとなる。従来供給源として用いられているホスフィンや赤リンは、毒性がある、蒸気圧制御が困難などの問題点がある。そこで、本研究では、Sn と Sn のリン化物である Sn_4P_3 との熱力学的平衡を用いることによる蒸気圧制御を着想した。これにより、リン蒸気圧を大気圧以下で自在に制御できることを実験的に明らかにした。この技術に関しては特許を出願している。これを用いて、スパッタリングにより成膜した Zn-Sn 膜をリン化

し、単相膜の得られる条件を確立した。その電気的特性はバルク結晶と同等であった。そこで次に、この薄膜を用いて太陽電池を作製するため、裏面電極について検討した。仕事関数の観点から、Cu と Mo を検討した結果、いずれも ZnSnP₂ とオーミック性を示すことがわかった。しかし、裏面電極に Cu を用いた場合、リン化により ZnSnP₂ を作製する際、Cu までリン化してしまうことことから、裏面電極としては Mo を選択した。これを踏まえ、CIGS 太陽電池と同様に、SLG/Mo/ZnSnP₂/CdS/AZO/Al 構造の太陽電池を作製したが、光電流は確認されなかった。その要因のひとつは、リン化後の ZnSnP₂ 膜表面のラフネスが大きいことが挙げられる。そこで、リン化物形成メカニズムを明らかにするとともに、ラフネス改善のための方法を提示した。以上、本研究では ZnSnP₂ が太陽電池材料として有望であることを明らかにするとともに、太陽電池セル作製に向けた問題点とその解決方法について明確にした。

(2) 詳細

研究テーマA「ZnSnP₂の半導体特性の評価と制御」

材料の半導体特性を評価するためには、バルクの結晶を作製し、その物性を測定することが望ましい。そこで、まずはバルク結晶の作製に取り組んだ。ZnSnP₂ は包晶反応により生成されることが報告されているが、詳細は明らかではなかった。そこで、Zn-Sn-P 三元系状態図を実験的に決定し、そこから、Sn-ZnP₂ 擬二元系状態図を推定することで、バルク結晶作製条件を検討した。その結果、

表1 ZnSnP₂ および CuInSe₂ の物性.

	キャリアタイプ	ホール濃度 / cm ⁻³	ホール易動度 / cm ² V ⁻¹ s ⁻¹
CuInSe ₂ バルク	p	10 ¹⁷ ~10 ¹⁹	50
ZnSnP ₂ バルク	p	10 ¹⁶ ~10 ¹⁷	~10
ZnSnP ₂ 薄膜	p	10 ¹⁶ ~10 ¹⁸	~1

90mol%Sn 以上の組成の液相から、フラックス法により作製する必要があることがわかった。実際に、そのような条件でバルク結晶を作製することができた。作製した結晶に対して、光学的、電気的特性を測定した結果を表1に示す。ホール濃度、易動度に関しては、CuInSe₂ にと同等の値が得られており、光吸収層用材料として有望であることが明らかとなった。そこで、このバルク結晶を用いて簡便な太陽電池を試作し、電流-電圧特性、分光感度特性を評価した。その結果、図1に示すように電流密度は低いものの、光電流が発生していることを確認した。また、分光感度特性からも ZnSnP₂ が光吸収層として働いていることがわかった。

次に、添加元素による特性制御に関する研究を行った。まずは、CIGS と同様、固溶体(混晶)によるバンドギャップ制御を試みた。バンドギャップ 1.7eV の ZnSnP₂ と同じ II-IV-V₂ 型のカルコパイライト化合物のうち、バンドギャップが 0.3eV の ZnSnSb₂、1.1eV の CdSnP₂ について検討を行った。前者については、Sb が ZnSnP₂ に 3mol%程度しか固溶せず、バンドギャップ制御は困難であることがわかった。一方、ZnSnP₂-CdSnP₂ 系については全率固溶型であることを明らかにし、実際にバンドギャップ 1.4eV 程度を持つ固溶体バルク結晶を作製し、バンドギャップ制御を実証した。

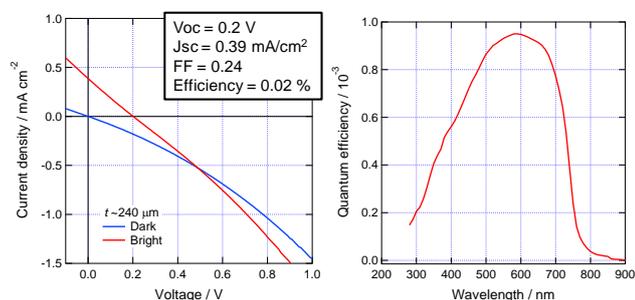


図1 電流-電圧特性と分光感度特性.

研究テーマB「リン化法による薄膜作製プロセスの確立」

リン化法による薄膜作製プロセスについては、SnとSnのリン化物である Sn_4P_3 との熱力学的平衡を用いることによるリン蒸気圧制御を着想し、リン蒸気圧を大気圧以下で自在に制御できることを実験的に明らかにした。図2に実験的に得られたリン蒸気圧と熱力学的に計算される平衡蒸気圧との関係を示す。赤リンの場合は、両者の差が2桁以上あるのに対し、Sn/ Sn_4P_3 二相試料を用いた場合は、両者が一致していることがわかる。この技術に関しては特許を出願した。(特開 2012-201545)これ

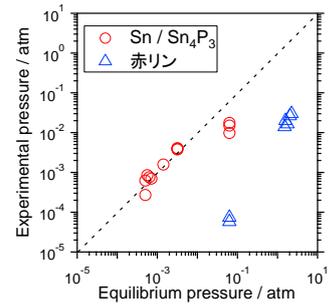


図2 実験によるリン蒸気圧と平衡蒸気圧との関係。

を用いて、スパッタリングにより成膜した Zn-Sn 膜をリン化し、単相膜の得られる条件を確立した。また、その電気的特性も表1に示すようにバルク結晶と同等であった。一方で、図3に示すように表面形状はラフネスが大きく、後に述べるようにデバイス作製の際に問題となることがわかった。そこで、リン化物および表面形状が形成されるメカニズムについて考察した。リン化過程を追っていくと、Zn がまずリン化され Zn_3P_2 となり、これが Sn、リン蒸気と反応して ZnSnP_2 となることが示唆された。さらに、リン化前の Zn-Sn 合金薄膜について詳細に調べたところ、Sn の粒子は Zn 粒子よりも大きく、さらに空間的には均一ではないことがわかった。これらの実験結果を基に、Cu 上の Sn 薄膜におけるウイスキー生成のメカニズムから類推して、図4に示すようなメカニズムを考えた。まず、リン化の初期段階では、Zn-Sn 合金が空間的に不均一であるために、リン化が局所的に起こると考えられる。この場合、リン化物(主に Zn_3P_2 であると考えられる)は Sn に比べモル体積が大きいために、まだリン化されていない液相 Sn には圧縮応力が働くと考えられる。その圧縮応力を緩和するために、液相 Sn はあたかも”もち”のように薄膜表面に押し出される。これがさらにリン化物として成長するために、ラフネスが大きくなる。これを抑制するためには、Zn-Sn 合金をいかに均一に作製するかが鍵となる。

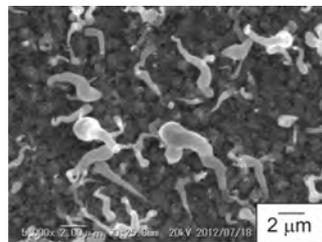


図3 リン化後の SEM 像。

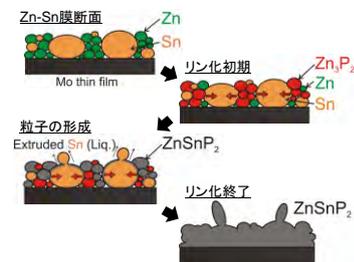


図4 リン化物形成メカニズム。

研究テーマC「薄膜太陽電池の試作と特性評価」

まず、裏面電極について検討した。仕事関数の観点から、CuとMoを検討した結果、いずれも ZnSnP_2 とオーミック性を示すことがわかった。しかし、裏面電極に Cu を用いた場合、リン化の際、Cu がリン化されてしまうことことから、裏面電極としては Mo を選択した。太陽電池構造に関しては CIGS と同様に、SLG/Mo/ ZnSnP_2 /CdS/AZO 構造とした。特性評価の結果、光起電力は生じておらず、短絡状態となっていることが示唆された。この要因の一つとしては、 ZnSnP_2 薄膜のラフネスが大きいことが挙げられる。従って、短絡を改善するために、先に述べたようにラフネス改善に取り組む必要がある。

3. 今後の展開

まずは、 ZnSnP_2 薄膜を用いた太陽電池セルで光起電力を確認する必要がある。セル化に関しては、現在、外部との共同研究を行っており、近いうちに結果が出る予定である。光起電力が確認できない場合は、その原因を特定する。確認した場合は、高効率化に向け、固溶体を利用したバンドギャップの最適化、第一原理計算を援用したデバイス構造の検討などを行う。

4. 自己評価

本研究では、 ZnSnP_2 を光吸収層に用いた新しい太陽電池の開発に向けた基礎研究を行ってきた。 ZnSnP_2 という新しい材料に関する基本的な物性とその制御、および実用プロセスを睨んだ薄膜作製プロセスの確立に関しては、当初の計画通り進められたと考えている。一方で、デバイス作製に関しては予定通りではない部分もあるが、新たに共同研究も開始しており、今後の研究で達成できると考えている。一方で、本研究を通して、リン蒸気圧の制御方法など、太陽電池だけではなく、他の分野への応用ができる技術、知見もいくつか得ることができ、今後、さらなる研究展開を期待している。

5. 研究総括の見解

本研究では、CIGS と同じカルコパイライト構造を持ち、安全で豊富な元素で構成される亜鉛不硫化物に着目し、規則-不規則変態を利用したバンドギャップの制御、化学ポテンシャル図に立脚した薄膜作製プロセスの確立を行い、安価で高効率な太陽電池の実現を目指している。

ZnSnP_2 という全く新しい材料で太陽電池を作製するという難しいテーマに対して、材料合成上の様々な問題を克服し、新規材料開発のアプローチ法を示し、開発した新規材料を利活用したカルコパイライト系薄膜太陽電池デバイス作製まで試み、材料としての第一関門をクリアした。三元系状態図を決めることから始める新しい材料系を対象に、この3年型の研究期間で太陽電池作製に至ることは困難が予想されたが、デバイスの検討はまだ開始したばかりで不十分ではあるものの、①半導体特性の制御、②薄膜作製プロセスの確立、③デバイス構造の検討、までそれなりに進めることができ、その成果は高く評価できる。しかしながら、実用化レベルにつながる太陽電池特性が得られなかったことは課題となった。太陽電池作製はかなりの熟練が必要であるが、試行錯誤を続けることで理解が深まり効率の出るデバイスが作製できると期待できる。残された課題は効率の出る太陽電池の作製である。これ自体、かなりの熟練が必要であるが、効率の出るデバイスが作製できるまで粘り強い取り組みを期待する。そして、今回の研究成果から、①薄膜の結晶品質、伝導性制御向上、Cd を含まない系でのバンドギャップ制御の探索、②ラフネス制御可能なプロセス技術の確立、デバイス構造の最適化などの課題を克服することでセル化の共同研究を成功させて欲しい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Y. Nose, K. Hosokawa, T. Uda, Y. Awakura

“Electrochemical deposition of Zn_3P_2 thin film semiconductors based on potential-pH diagram of the Zn-P- H_2O system”, J. Electrochem. Soc., 159, (2012), D181-D186.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

1.

発明者: 野瀬 嘉太郎, 藤川 皓太, 宇田 哲也

発明の名称: リン系化合物半導体の作製方法

出願人: 国立大学法人京都大学

出願日: 2011/3/25

出願番号: 特願 2011-067091, 特開 2012-201545

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【著作物】

“Preparation of ZnS Thin Film for Compound Semiconductor Solar Cells”

S. Kimura, Y. Nose, K. Toyoura, T. Uda

Fray International Symposium, Mexico, (2011), November 27 – December 1

Metals and materials processing in a clean environment, 6 Aqueous, Low temperature & Electrochemical processing, 165-172.

Y. Nose, T. Uda

“BUICK CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATION OF CHALCOPYRITE-TYPE SEMICONDUCTOR $ZnSnP_2$ FOR SOLAR CELLS”

PVSEC21, Technical Digest, 2D-3P-35.

野瀬嘉太郎, 東野孝浩, 宇田哲也

「Zn-Cd-Sn-P 系カルコパイライト相の固溶体形成」

硫酸と工業, 65, (2012), 117-126.

【招待講演・依頼講演】

Yoshitaro NOSE

“New group of chalcopyrite-type semiconductor for solar cells”

First Symposium Japanese-French Frontiers of Engineering, 2010/10/12

野瀬嘉太郎

「リン化物半導体の合成とリン化物太陽電池の可能性」

資源・素材 2011 (堺), 2011 年 9 月 26 日



Yoshitaro NOSE

“Development of phosphidation technique for solar cells using chalcopyrite phosphide semiconductors”

The 2nd Sino-Japan Young Scientist Forum on Chemistry, 2012/4/13

他 3 件

研究報告書

「有機薄膜太陽電池の劣化機構のマイクロ解明と耐久性向上」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 丸本 一弘

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池はプリンタブル・フレキシブルな次世代太陽電池として注目され、近年光エネルギー変換効率も大幅に向上し、その実用化が期待されている。しかし、素子性能の低下機構や、光生成電荷キャリアのトラップなどによる素子の劣化機構などについては未解明の問題も多く、特に、微視的な観点からの研究はほとんど行われていない。

本研究では、高感度高精度かつ分子レベルでマイクロ評価が可能な電子スピン共鳴(ESR)の解析手法と、有機薄膜太陽電池の作製技術の異分野融合による革新的技術により、有機薄膜太陽電池研究で大きな問題の一つとなっている素子の劣化機構をマイクロな観点から解明する。素子劣化機構の原因の一つとして、素子動作中の電荷トラップによる電荷蓄積が考えられている。その素子劣化機構を解明するため、ESR 測定可能な有機薄膜太陽電池を作製し、素子特性評価を行うと共に、同一素子を用いて ESR 特性を評価する。そして、電荷蓄積に起因した材料固有な ESR 信号の観測により、電荷蓄積に伴い素子劣化が生じている箇所を分子レベルで特定する。それにより、素子構造中の電荷キャリア状態や分子状態などのマイクロ特性と素子特性との相関を調べ、それらの光照射下での経時変化を明らかにする。その結果を用いて有機薄膜太陽電池の電荷蓄積に伴う素子劣化機構を解明する。さらに、この劣化機構に基づいて素子構造の改良を行い、素子特性の向上を確認するとともに、耐久性の大幅な向上を目指し、有機薄膜太陽電池の実用化に貢献する。

2. 研究成果

(1) 概要

ESR 測定可能な有機薄膜太陽電池の素子開発を行った。真空下で ESR 試料管に封入・配線し、酸素や水分等の外因的な要因を排除した。暗状態や疑似太陽光照射下で ESR と素子特性の同時測定を、同一素子を用いて室温で行った。比較のため、素子構造に用いられている有機積層膜についても暗状態や疑似太陽光照射下で ESR 測定を行った。

初めに、低分子有機薄膜太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/pentacene/C₆₀/BCP/Al)の結果を述べる。この太陽電池では正孔バッファ層 PEDOT:PSS を素子の陽極に挿入すると、短絡電流や開放電圧は低下する。その理由が不明であり、ESRによるマイクロ評価を行った。その結果、ESR 信号が PEDOT:PSS 層の挿入に依存することが分かり、暗状態でも PEDOT:PSS 層の挿入により素子中に電荷形成が生じていることを見出した。そして、ESR 信号の解析から、この信号はペンタセンに起因することを分子レベルで同定した。さらに、有機積層膜の ESR 研究により、この電荷形成は PEDOT:PSS とペンタセンとの有機界面で生じていることを明らかにした。これはペンタセンから PEDOT:PSS への電子移動に起因している。この電荷形成が素子の初期特性の低下を引き起こしていることを、マイクロな観点で初めて立証した。

次に、高分子有機薄膜太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pd/LiF/Al)の結果を述べる。高分子太陽電池では、光照射下での素子特性劣化の原因の一つとして、光生成電荷キャリアのトラップが考えられていたが、そのトラップ箇所を分子レベルで特定出来ていなかった。そこで、ESR と素子特性の同時測定を行い、電荷トラップ箇所のマイクロ解析を行った。その結果、疑似太陽光照射下で ESR 信号強度が単調に増加し、信号解析からその起源が高分子 P3HT 中にトラップされた正孔であると同定出来た。そして、電荷トラップ数は短絡電流や開放電圧と明瞭な相関を示した。さらに、電荷トラップ箇所を詳細に解明するために、有機積層膜の研究を行った。その結果、PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の有機界面の P3HT に深いトラップ準位が形成され、そこに光生成電荷キャリアがトラップされることが明らかになった。この電荷トラップが素子特性の光劣化を引き起こしていることを、マイクロな観点で初めて立証した。

(2) 詳細

研究テーマ A「ESR 測定用の有機薄膜太陽電池の作製技術の確立」

ESR 測定可能な有機薄膜太陽電池(活性面積 0.2 cm^2)を作製した。真空下で ESR 試料管に封入・配線し、酸素や水分等の外因的な要因を排除した。図1は低分子材料を用いた例を示す。暗状態や疑似太陽光照射下で ESR と素子特性の同時測定を、同一素子を用いて室温で行った。ESR 信号の g 値と強度は、標準試料 Mn^{2+} マーカーを用いて校正した。比較のため、素子構造に用いられている有機積層膜についても暗状態や疑似太陽光照射下で ESR 測定を行った。この技術については特許出願(1-4)を行い、学会発表(6)で報告した。

研究テーマ B「素子作製時の有機界面での電荷形成解析:初期特性の低下要因」

低分子有機薄膜太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/pentacene/ C_{60} /BCP/Al)で得られた成果を説明する。通常、高分子太陽電池では正孔バッファー層である導電性高分子ポリエチレンジオキシチオフェン:ポリスチレンスルホン酸(PEDOT:PSS)を素子の陽極に挿入すると、短絡電流などの素子特性が向上する。しかし、この低分子太陽電池では、曲線因子は向上するものの、短絡電流や開放電圧は逆に低下し、その理由が不明であった。そこで、ESR 測定可能な特殊な形状の素子構造の作製を行い(図 1 参照)、素子の ESR 評価を行った。その結果、ESR 信号が PEDOT:PSS 層の挿入に依存することが分かり、暗状態でも PEDOT:PSS 層の挿入により素子中に電荷形成が生じていることを明らかにした(図 2 参照)。図 2 で定義される ESR 信号の g 値($g=2.0024$)とピーク間 ESR 線幅 ΔH_{pp} の値($\Delta H_{pp}=47 \mu\text{T}$)や、それらの外部磁場方向への異方性から、この信号はペンタセンに起因することを分子レベルで同定した。さらに、有機積層膜の ESR 研究により、この電荷形成は PEDOT:PSS とペンタセンとの有機界面で生じていることを明らかにした(図 3 参照)。これはペンタセンから PEDOT:PSS への電子移動に起因している。この電荷形成が短絡電流や開放電圧の初期特性の低下を引き起こしていることを、マイクロな観点で初めて立証した。この成果については、論文発表(2, 3)、学会発表(2, 3)、著作物(1, 2)、プレスリリース(1-3)、新聞掲載(1-5)で報告した。

研究テーマ C「光照射時の有機界面での電荷トラップ解析:素子光劣化要因」

高分子有機薄膜太陽電池(ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pd/LiF/Al)で得られた成果を

説明する。高分子太陽電池では、不活性雰囲気下でも光照射下で素子特性の低下が報告されている。そして、熱処理によりその低下した素子特性が可逆的に復活することから、素子中の光生成電荷キャリアのトラップが考えられていた。しかし、そのトラップ箇所を分子レベルで特定出来ていなかった。そこで、疑似太陽光照射下で ESR と素子特性の同時測定を行い、電荷トラップ箇所のマイクロ解析を行った。ESR 測定は連続波法で行っているため、電荷トラップが生じていれば、その信号の検出が期待できる。測定の結果、疑似太陽光照射下で ESR 信号強度が単調に増加することが分かった。光照射下の ESR 信号から暗状態下の ESR 信号を差し引いて光誘起 ESR (LESR) 信号を求めた。その LESR 信号の疑似太陽光照射時間依存性を図 4 に示す。得られた信号の g 値 ($g = 2.0022$) と ΔH_{pp} の値 ($\Delta H_{pp} = 0.25$ mT) から、信号の起源が高分子 P3HT 中にトラップされた正孔であると同定した。さらに、その信号から計算される電荷トラップ数の時間依存性は、素子特性の短絡電流や開放電圧の時間依存性と良い相関を示した(図 5,6)。つまり、光照射時間が増加するにつれて電荷トラップ数は単調に増加し、それに付随して短絡電流や開放電圧が単調に減少した。この結果から、P3HT 中の電荷トラップが素子特性の低下を引き起こしていることが分かった。その電荷トラップの素子中の箇所を解明するために、PEDOT:PSS/P3HT:PCBM 等の有機積層膜の LESR 信号を研究した。その結果、PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の有機界面の P3HT に深いトラップ準位が形成され、そこに光生成電荷キャリアがトラップされることが明らかになった。この電荷トラップが光照射状態下での短絡電流や開放電圧の低下を引き起こしていることを、マイクロな観点で初めて立証した。この成果については、論文発表(1, 4)、学会発表(2-6)、著作物(3)で報告した。また、プレスリリースも行う予定である。

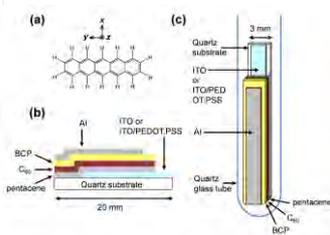


図 1 ESR 測定用の有機薄膜太陽電池の素子構造

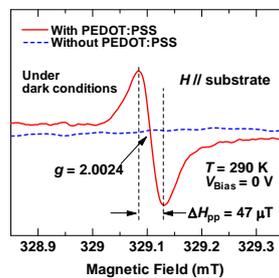


図 2 低分子有機薄膜太陽電池の ESR 信号

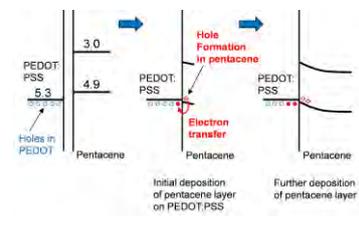


図 3 暗状態で生じる低分子有機薄膜太陽電池の有機界面における電荷形成

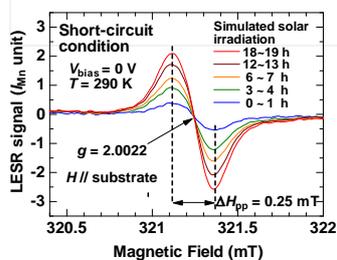


図 4 高分子有機薄膜太陽電池の光誘起 ESR 信号

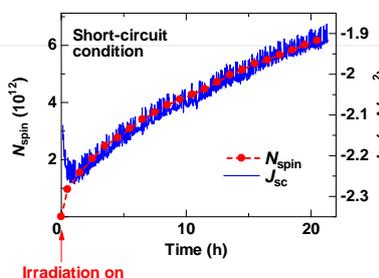


図 5 電荷トラップ数の増加と短絡電流の減少との相関

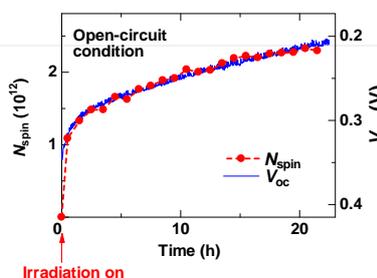


図 6 電荷トラップ数の増加と開放電圧の減少との相関

3. 今後の展開

我々はヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池 ITO/PEDOT:PSS/pentacene/C₆₀/BCP/Al を作製し、ESR 研究を暗状態、室温で行った。その結果、暗状態で作製された素子内でも、ペンタセン層における電荷キャリア(正孔)の存在を ESR 法により明らかにした。そして、これらの電荷は、PEDOT:PSS 上にペンタセン分子を蒸着した際に、PEDOT:PSS/ペンタセン界面に形成されることが分かった。これらの電荷は素子特性を低下させる。従って、素子特性を向上させるためには、PEDOT:PSS/ペンタセン界面の改良が必要である。

また、バルクヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池 ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Pd/LiF/Al を作製し、光誘起 ESR 研究を室温で行った。その結果、疑似太陽光照射下での素子特性の劣化と光誘起 ESR 信号強度の増加との間に明瞭な相関を観測し、それが PEDOT:PSS/P3HT:PCBM の有機界面の P3HT での電荷キャリア(正孔)のトラップに由来していることを立証した。従って、素子の耐久性を向上させるためには、PEDOT:PSS/P3HT:PCBM 界面の改良が必要である。

今後、他の太陽電池についても、本研究や今後の ESR 研究により得られた微視的な性質に基づいて、素子作製時や素子動作時における素子内の電荷形成と電荷蓄積を減少させることにより、素子の変換効率や耐久性などの素子特性の向上を行えると考えられる。

4. 自己評価

さきがけ研究期間で得られた研究成果により、有機薄膜太陽電池の劣化機構の一つである素子中の電荷蓄積をミクロな観点から解明するために必要な、ESR 測定可能な有機薄膜太陽電池の素子作製法を確立出来た。そして、素子特性と ESR 特性を、同一素子を用いた同時計測により評価する手法も確立できた。それにより、電荷蓄積に起因した材料固有な ESR 信号の観測に成功し、電荷蓄積に伴い素子劣化が生じている箇所を分子レベルで特定出来た。さらに、素子構造中の電荷キャリア状態や分子状態などのミクロ特性と素子特性との相関を調べ、それらの光照射下での経時変化を明らかできた。よって、低分子太陽電池と高分子太陽電池の典型的な例に対してではあるが、有機薄膜太陽電池の電荷蓄積に伴う素子劣化機構を解明するというさきがけ研究のねらいは、ある程度達成されたと考えられる。課題として、この劣化機構に基づいた素子構造の改良と、素子特性の向上の確認、および、耐久性の大幅な向上をさきがけ研究期間では十分に行えなかった点が挙げられる。今後、これらの課題を十分に研究し、有機薄膜太陽電池の実用化に貢献することが必要と考えている。

5. 研究総括の見解

本研究では、高感度高精度かつ分子レベルでミクロ評価が可能な電子スピン共鳴(ESR)の解析手法と、有機薄膜太陽電池の作製技術との異分野融合により、電荷蓄積に伴う素子の劣化機構をミクロな観点から解明し、この劣化機構についての知見に基づいて素子構造を改良し、特性を評価するとともに、耐久性の大幅な向上を目指している。

これまでに、ESR 測定用の有機薄膜太陽電池の作製技術を確立し、次いで素子作製時の有機界面での電荷形成を解析し、さらに光照射時の有機界面での電荷トラップ解析を通して、素子劣化要因を明らかにした。このように有機太陽電池の劣化機構として電荷トラップを ESR で特定し、劣化機構の解明に繋がっており、有機系太陽電池の素子の安定性向上に関し

て、この測定法ならではのメッセージを出すことができ、Adv.Mat.等のインパクトファクターの高い論文に研究成果が掲載されており、十分な成果が得られている。しかしながら、この劣化機構に基づいた素子構造の改良と、素子特性の向上の確認、および、耐久性の大幅な向上にまでは、さきがけ研究期間で十分に行えなかった。また、劣化機構を解明できたのが特定の材料のセルにとどまっており、より統一的な劣化機構のコンセプトの提出が望まれる。また、劣化機構に関する解析を熱刺激電流測定法等による報告があり、これらの他の検証法との比較検討を行い、劣化機構をより確かなものとして欲しい。初期的な劣化と年単位の長期劣化の双方に対しても、劣化抑制の方法の原理の提出を希望する。今後、ESR 測定装置を有効に駆使し、電荷蓄積がない有機薄膜太陽電池の設計と実際の作製、さらに競争力のある変換効率達成につながる研究を期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. T. Nagamori and K. Marumoto. "Direct Observation of Hole Accumulation in Polymer Solar Cells during Device Operation using Light-Induced Electron Spin Resonance". Advanced Materials. 2013, in press.
2. K. Marumoto, T. Fujimori, M. Ito and T. Mori. "Charge Formation in Pentacene Layers During Solar-Cell Fabrication: Direct Observation by Electron Spin Resonance". Advanced Energy Materials. 2012, 2(5), 591-597. (DOI: 10.1002/aenm.201100774)
3. M. Ito and K. Marumoto. "Charge transfer at the interfaces between poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and pentacene as investigated by ESR". Chemistry Letters. 2012, 41(7), 696-698. (DOI: 10.1246/cl.2012.696)
4. K. Marumoto and T. Nagamori. "Evaluation of Microscopic Properties of Organic Solar Cells by Light-Induced Electron Spin Resonance". Japanese Journal of Applied Physics. 2012, 51(10), 10NE08-1-10NE08-3. (DOI: 10.1143/JJAP.51.10NE08)
5. K. Marumoto, Y. Yamaki, T. Fujimori and T. Mori. "Improved Efficiency of Bulk-Heterojunction Organic Thin-Film Solar Cells by Adding Glycerol to PEDOT:PSS Solutions for Fabricating Buffer Layers". Journal of the Japan Institute of Energy. 2011, 90(5), 461-465. (DOI: 10.3775/jie.90.461)

(2)特許出願

研究期間累積件数:4件

1.

発明者:丸本一弘

発明の名称:電子スピン測定装置及び測定方法

出願人:筑波大学

出願日:2009.10.2

出願番号:特願2010-532792



2.

発明者：丸本 一弘
発明の名称：電子スピン測定装置及び測定方法
出願人：筑波大学
出願日：2011.4.6
出願番号：US 13/122,819

3.

発明者：丸本 一弘
発明の名称：電子スピン測定装置及び測定方法
出願人：筑波大学
出願日：2011.5.6
出願番号：EP 09818933.5

4.

発明者：丸本 一弘
発明の名称：電子スピン測定装置及び測定方法
出願人：筑波大学
出願日：2011.5.6
出願番号：KR 10-2011-7010305

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. K. Marumoto. “ Charge transport and ESR spectroscopy in organic semiconductors” <Invited>. OFET 2012: an International Symposium on Fundamental Electronic Processes in Organic Semiconductors and Functional Interfaces. Princeton, New Jersey, USA, October 30, 2012.
2. 丸本一弘. 「有機薄膜太陽電池の ESR によるトラップ状態の評価」(招待講演). 日本学術振興会 アモルファス・ナノ材料第 147 委員会 第 117 回研究会「有機薄膜太陽電池の評価法」、弘済会館、東京、2012 年 10 月 5 日.
3. 丸本一弘. 「光誘起 ESR 法による有機薄膜太陽電池の電荷キャリアトラップ機構のマイクロ評価」(招待講演). 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会、シンポジウム「薄膜シリコン太陽電池と有機薄膜太陽電池のサイエンス」、16a-F7-6、早稲田大学、東京、2012 年 3 月 16 日.
4. 丸本一弘. 「Electron Spin Resonance (ESR)法を用いた有機半導体薄膜デバイスのマイクロ特性評価」(招待講演). 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会「有機半導体薄膜の機器分析」、産業技術総合研究所臨海副都心センター、東京、2011 年 11 月 11 日.
5. 丸本一弘. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構のマイクロ解明と耐久性向上」(招待講演). 高分子学会関東支部主催 第43回茨城地区・第25回群馬・栃木地区合同活動講演会、筑波大学、つくば、2010 年 11 月 5 日.
6. 丸本一弘. 「有機デバイスのマイクロ特性評価用の電子スピン測定装置」(招待講演). JST 筑波大学新技術説明会、科学技術振興機構 JST ホール、東京、2011 年 7 月 19 日.
7. K. Marumoto. “Improved efficiency of bulk-heterojunction organic thin-film solar cells by



modifying buffer layers” <Invited>. Renewable Energy 2010 International Conference, Yokohama, Japan, June 28, 2010.

著作物

1. 丸本一弘. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構の解明と特性向上」. 化学工業. 2012, 第 63 巻第 11 号, 6-12. (ISSN 0451-2014)
2. 丸本一弘. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構のマイクロ解明と耐久性向上」. 月刊ディスプレイ. 2012, 第 18 巻第 6 号, 29-35. (ISSN 1341-3961)
3. 丸本一弘. 「Electron Spin Resonance (ESR)法を用いた有機半導体薄膜デバイスのマイクロ特性評価」. 有機半導体薄膜の機器分析. 応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会, 2011, 41-50 頁. (ISBN978-4-86348-209-8)
4. S. Kuroda and K. Marumoto. “Electron Spin Resonance of Organic Devices”. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (second edition). American Scientific Publishers, 2011, Vol. 13, Pages 481-496.

プレスリリース

1. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明 一新解析手法による有機太陽電池の高効率化へー」、科学技術振興機構(JST)プレスリリース、2012年3月1日.
2. 「筑波大学など、有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明」、日本経済新聞(プレスリリース)、2012年3月1日.
3. 丸本一弘、「有機薄膜太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明 一新解析手法による有機太陽電池の高効率化へー」、記者会見、筑波大学、つくば、2012年3月2日.

新聞掲載

1. 「有機薄膜太陽電池 筑波大、解析手法開発 性能向上へ足掛かり」、日刊工業新聞、2012年3月2日、朝刊、全国版17面.
2. 「有機太陽電池内、細かく観察 効率阻害の要因特定 筑波大」、日経産業新聞、2012年3月2日、朝刊、全国版9面.
3. 「有機薄膜太陽電池 初期劣化原因を解明 積層界面の電荷が影響 筑波大」、化学工業日報、2012年3月2日、朝刊、全国版.
4. 「有機薄膜太陽電池の劣化機構 筑波大 分子レベルで解明」、科学新聞、2012年3月23日、朝刊、全国版4面.
5. 「有機薄膜太陽電池 新たな調査方法を開発 実用化へ貢献」、筑波大学新聞、2012年4月9日、第299号、2面.

研究報告書

超低速電子線源を用いた有機半導体の伝導帯の直接観測法の開発

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 21 年 10 月～平成 25 年 3 月

研究者: 吉田 弘幸

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池などの半導体デバイスは、ホールと電子が働くことで動作することから、ホール伝導を担う被占準位(HOMO 準位)と電子伝導を担う伝導準位(LUMO 準位)の両方を調べることが必要である。これまで、被占準位については、光電子分光法(photoemission spectroscopy; PES)により詳細に研究されてきた。これに対して、これまで有機半導体の伝導準位を測定する有効な研究手段がなく、研究が大きく遅れている。

有機半導体の伝導準位の測定法としては、固体で測定することに加えて、試料に電子を注入して測定することが望まれる。伝導準位の下端エネルギーである電子親和力を電気化学的手法(サイクリックボルタンメトリー; cyclic voltammetry, CV)の還元電位から見積もることが多いが、溶液中で測定するため固体の正確な値を求めることはできない。また、固体試料の伝導準位を調べる方法として、PES で測定した被占準位の上端(イオン化エネルギー)に光吸収分光法により求めた光学ギャップ(optical gap)を加えるという方法もしばしば用いられる。しかし、有機固体の光学ギャップは、実際のエネルギーギャップ(transport gap)に比べて、0.2～1 eV 狭いことから、正確に伝導準位を求めることはできない。

このような点で、固体試料に電子を照射し、この電子が伝導準位に緩和する際の発光を検出する逆光電子分光法(IPES)は、原理的には理想的な実験手法である。電子親和力が決められるだけでなく、伝導準位の状態密度を求めることができる。しかし、光放出の断面積が PES に比べ 10^5 も小さいため、大量の電子を試料に照射して微弱光を検出する必要がある。このため、従来の IPES は分解能が 0.5 eV 以下と低く、さらに有機半導体の測定では試料損傷が避けられないという欠点があった。

このようなことから、有機半導体の伝導準位を、固体状態で正確に測定する新しい観測法を開発することを目的とした。有機試料の損傷がないことに加え、分解能は、有機デバイス研究で必要とされる精度をめざす。

2. 研究成果

(1) 概要

原理的には、IPES は理想的な伝導準位測定法である。そこで、IPES 原理を基礎として、従来の IPES のもつ問題点を解決し、有機半導体の信頼できる測定が可能な新しい測定法を開発を目指した。具体的には、図 1 に示すように、照射する電子の運動エネルギーを分子の損傷閾値(有機分子内の共有結合のエネルギー程度)である 5 eV 以下に下げることによって、有機試料の損傷をほぼ無視できる程度にまで低減できると考えた。また、電子の運動エネルギーを下げると、エネルギー保存則により放出される光のエネルギーも 5 eV 以下(波長で 250 nm 以上)の近紫外光になる。このような近紫外光は、真空紫外光に比べはるかに扱いが容易で

ある。このため、光検出が容易になり、従来の問題点であった光検出器の性能が大幅に向上することが期待される。

このようなアイデアに基づき、5 eV 以下の超低速電子線源と近紫外光検出器の開発を進めた。その結果、電子源には、酸化バリウムカソードを用いた電子銃により、当初の目標を達成することができた。また、光検出器には、誘電多層膜バンドパスフィルターと光電子増倍管を組み合わせることで、従来の IPES のバンドパス検出器に比べて、感度を向上させつつ、2 倍～7 倍の分解能を実現することに成功した。この結果、装置全体の分解能は、従来の実用的な IPES の約 2 倍である 0.3 eV に向上し、有機半導体デバイス研究で必要とされる精度を達成した。

実際に、代表的な有機半導体である銅フタロシアニンで性能評価を行った。試料損傷については、従来法では 10 分程度で試料損傷が起こるのに対し、本研究の方法では、10 時間以上の測定でも試料損傷は認められなかった。また、分解能が向上したことに加え、感度が向上し試料損傷が避けられることから、信号対ノイズ比が大幅に向上した。これにより、電子親和力などの物理パラメータが精密に決定できるようになった。特に電子親和力の決定に際しては、本研究の方式では波長を変えて測定することが容易であるため、系統誤差を抑えて信頼できる測定が可能になった。

このように、本研究では、原理的に優れている IPES を、従来の研究者がまだ試みたことのない 5 eV 以下の超低速電子線照射と近紫外光検出により測定できることを実証した。この方法によって、初めて有機半導体の伝導準位の信頼できる測定が可能になった。現在は、有機薄膜太陽電池のアクセプター材料の測定に適用し、伝導準位と電子親和力の決定を進めている。

(a) 従来の真空紫外逆光電子分光法 (b) 本研究の逆光電子分光法

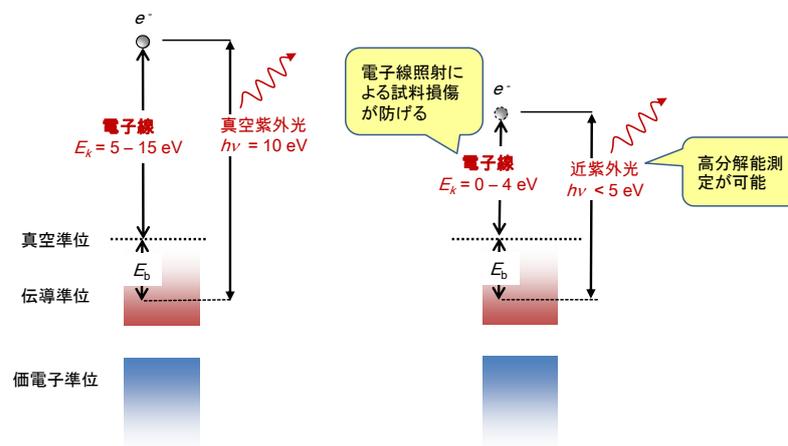


図 1: 従来の逆光電子分光法と本研究で開発した逆光電子分光法の原理を示すエネルギーダイアグラム。

(2) 詳細

研究テーマ A「超低速電子源の開発」

本研究の目的に合う低速電子源の条件としては、5 eV 以下の電子を発生し、1 μ A 以上の電流が安定に取れることが挙げられる。また、電子線のエネルギー広がり分解能に影響するので、0.3 eV 以下、できれば 0.1 eV 以下にしたい。これに加え、光測定を妨害しないよう、近紫外光を発生しないことが求められる。

このような条件を満たす電子源として、当初はカーボンナノチューブなどのカーボン新材料を用いた電界放出型カソードの開発を進めた。しかし、動作が不安定で電流が安定せず、また取り出せる電流が数 10 nA 以下と少ないことがわかった。また、エネルギー広がりも 0.5 eV 以上と大きかった。

そこで、エネルギーの熱広がりが小さい酸化バリウム熱カソードに注目した。アノードのアーチチャー径を最適化するなどの工夫をすることで、懸念された熱カソードからの発光をできる限り遮光することに成功した。このようにして、最終的には、数週間以上にわたって安定に電流が 2 μ A 以上、エネルギー広がりが 0.25 eV の電子線を取り出すことに成功した。

研究テーマ B「光検出器の開発」

従来の IPES では、分解能を制限する最も大きな要因が光検出であった。IPES では、もともと放出光強度がきわめて弱いため、光検出法として一般的な手法である分光器の利用が難しい。そこで多くの研究者は、1970 年代後半に Dose の開発したバンドパス検出器を用いて、 $h\nu=10$ eV 付近の真空紫外光を検出している。その感度特性を図 2(a)に示す。この光検出器は、分解能や中心波長がフィルターと光検出に用いる物質の性質により決まるため、自由に選ぶことができない。しかも、分解能を上げようとすると検出感度が大きく低下するため、実用的な分解能は 0.4 eV しか得られない。このような光検出器が、開発から 30 年以上たった今でも、基本的な原理を変えずに用いられている。

本研究では、従来法の真空紫外光ではなく、近紫外光を検出することから、全く異なる光検出法が可能となる。多くの光検出法を検討した結果、誘電多層膜によるバンドパスフィルターが最も本研究の目的に合致することが分かった。このフィルターは、中心波長を近赤外から近紫外域で変えられるほか、分解能も自由に選べる。透過率も 60%~90%と高い。バンドパスフィルターと高感度の光電子増倍管を組み合わせた光検出器の感度曲線を図 2(b)にしめす。分解能は 0.1~0.2 eV と従来のバンドパス検出器の 2 倍~7 倍に向上した。感度曲線は矩形であり、高い透過特性と分解能を同時に実現する理想的な形状である。このようにして、近紫外光の高分解能・高感度の検出が可能になった。

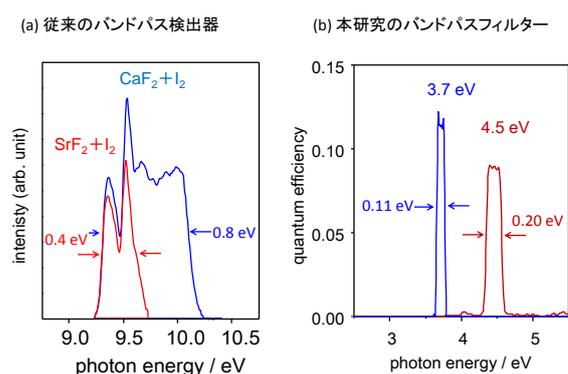
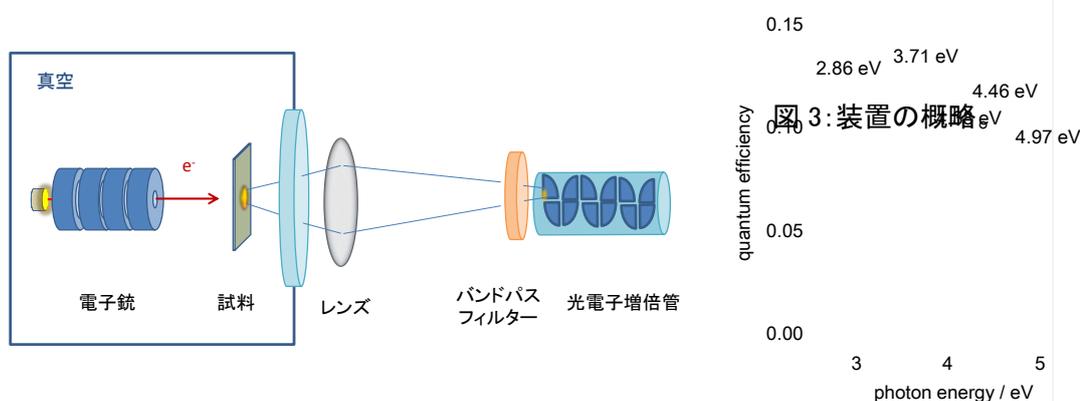


図 2: 光検出器の感度曲線。(a)従来のバンドパス検出器の例と(b)本研究で開発したバンドパスフィルターと光電子増倍管による検出器。

研究テーマ C 「逆光電子分光装置の開発」

低速電子源と光検出器を組み合わせ、実際に測定装置を組み立て、IPES の測定を試みた。装置の概略を図 3 に示す。超高真空装置に、低速電子源である電子銃と試料薄膜を設置した。電子線を照射することで発生した光を真空外に導き、レンズにより光検出器に集光した。光検出器は、バンドパスフィルターとホトマルにより構成されており、照射電子の運動エネルギーの関数として光強度を観測することで、IPES スペクトルを得る。従来の IPES では、波長 130 nm の真空紫外光を検出するため使用できる光学部品の選択肢が極めて狭く高価である。また、酸素による吸収があるため、検出は真空中で行わなければならなかった。本研究の IPES では近紫外光を観測するため、石英レンズなどの安価で高性能の光学部品が使えるほか、光検出器を大気中に設置できるなど、装置の製作・調整が飛躍的に容易になった。



この装置を用いて、まず電子線照射による試料損傷を評価した。CuPc について 1 回約 1 時間の測定を繰り返してスペクトルの変化を観察した。図 4 に示すように、14 時間の測定後も試料損傷はほとんど認められない。これに対して、従来の IPES と同条件の電子照射では、わずか 10 分で試料損傷が認められる。フタロシアニンは、有機分子の中では電子線照射に対して強いことが知られている。他の有機半導体では、さらに電子線照射で損傷を受けやすい。特に、ポリマーは、フタロシアニンに比べ、3~4 桁も電子線照射により損傷を受けやすく、従来法では測定は困難である。

装置の分解能を評価するため、銀の薄膜のフェルミ付近のスペクトルを測定した。半値幅 0.2 eV のバンドパスフィルターを使って測定したとき、装置の分解能は、0.33 eV であった。エ

エネルギー分解能は、光検出器の分解能だけでなく、電子線のエネルギー広がりにも左右される。電子線のエネルギー広がり、カソードの温度から 0.25 eV と見積もられ、バンドパスフィルターの半値幅 0.2 eV との畳み込みである 0.32 eV は、上記の測定値とよく合う。これによれば、バンドパスフィルターに半値幅 0.11 eV のものを使うと、エネルギー分解能は 0.27 eV に向上する。従来の VUV-IPES の分解能は 0.5 eV 程度であったから、分解能は約 2 倍に向上したことになる。

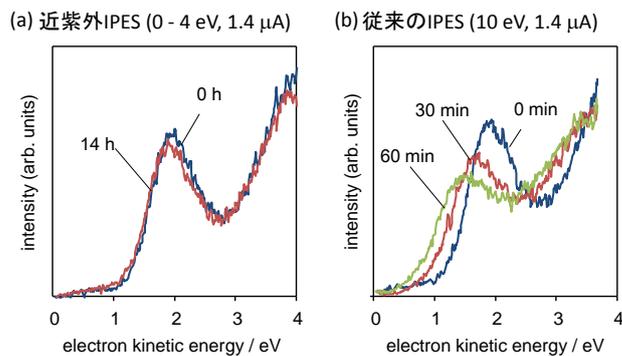


図 4: 銅フタロシアニン(CuPc)の近紫外逆光電子スペクトルの試料損傷による変化を(a) 近紫外逆光電子分光、(b)従来の真空紫外逆光電子分光法と同じ条件で電子線照射した場合で比較。

図 6: 銅フタロシアニン (CuPc) の近紫外逆光電子スペクトルの測定時間による変化を (a) 近紫外逆光電子分光の通常の測定条件、(b) 従来の真空紫外逆光電子分光と同じ条件で電子線照射した試料で比較。

研究テーマ D 「新手法による伝導準位測定」

このように、超低速電子線を試料に照射し、放出される近紫外光を観測することで伝導準位を測定できることが分かった。そこで、本手法をいくつかの典型的な有機半導体に適用した。例として、銅フタロシアニン(CuPc)の IPES スペクトルを示す。電子親和力は、スペクトルの立ち上がりと真空準位の差として求められる。ここでは、図 5 のスペクトルの立ち上がりエネルギーと検出光波長のプロットに、傾き 1 の直線をフィッティングすることで、電子親和力を 3.1 ± 0.1 eV と決定した。このようにバンドパスフィルターを変えて、異なる光エネルギーで測定することで、系統誤差を大幅に抑えることができる。それに加えて、従来法に比べ分解能が 2 倍に向上したこと、試料損傷がきわめて少ないことから長時間スペクトルを積算できるようになり信号対ノイズ比(SN 比)が大幅に向上したことから、スペクトルの立ち上がりを正確に決定できる。その結果、電子親和力を精密に決定できるようになった。

本研究では、このほかに有機薄膜太陽電池のアクセプター材料であるフラレーン C₆₀ や C₇₀、その誘導体である、[6,6]-Phenyl-C₆₁-Butyric Acid Methyl Ester (PC₆₁BM)、[6,6]-Phenyl-C₇₁-Butyric Acid Methyl Ester(PC₇₁BM)や indene-C₆₀ bisadduct(ICBA)などの測定を行い、電子親和力を決定した。また、太陽電池に使われる N 型ポリマー材料の測定も進めている。

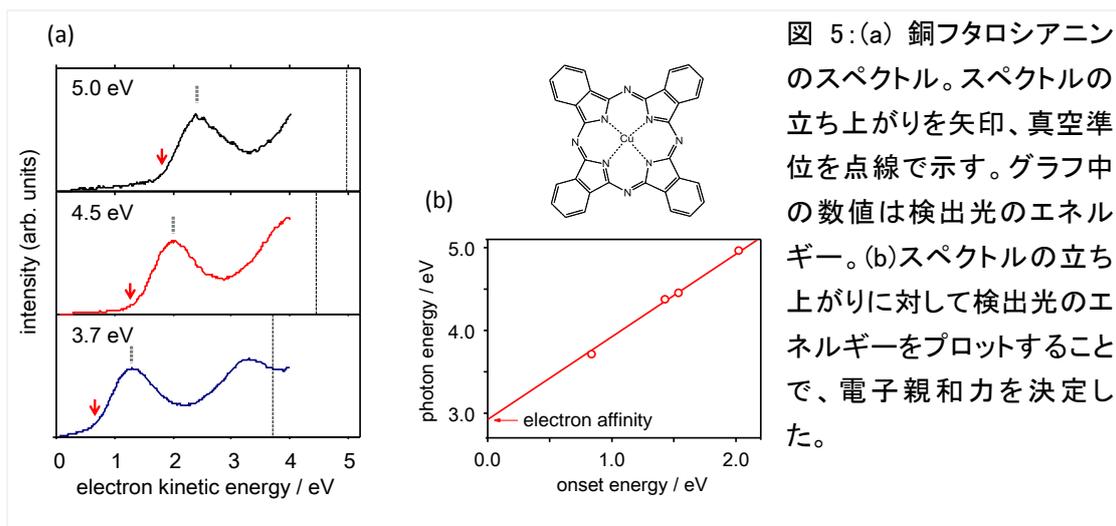


図 5:(a) 銅フタロシアニンのスペクトル。スペクトルの立ち上がりを矢印、真空準位を点線で示す。グラフ中の数値は検出光のエネルギー。(b)スペクトルの立ち上がりに対して検出光のエネルギーをプロットすることで、電子親和力を決定した。

3. 今後の展開

本研究で開発した研究手法は、有機半導体の伝導準位を調べる原理的に優れた方法である。しかし、まだ原理が正しいことを証明した段階であり、今後、発展させていく必要がある。次の二つの観点から、展開していきたい。

- (1) 本研究で開発した実験手法が有機半導体の標準的な伝導準位 (LUMO 準位) 測定法として、広く普及するように努力する。より多くの有機半導体の測定を通じて、本手法の有用性をアピールする他、多くの研究者にとって使いやすい装置をつくり、装置の市販を目指す。
- (2) 有機半導体の伝導準位と電子伝導機構は、未だに未解明の研究分野である。まずは、分解能などの装置性能を、価電子準位測定の有力な研究手法である光電子分光に近づけていく必要がある。このような最先端の測定装置を駆使して、界面電子構造や価電子準位の非局在性などの未解決問題にチャレンジする。このような研究成果は、有機太陽電池など有機半導体デバイス動作の基本原則と直結しており、今後の有機デバイス研究の発展を支えていくことになる。

4. 自己評価

有機半導体の伝導準位を、固体中で高精度に測定する新しい実験手法の開発に成功した。この結果、有機半導体の電子親和力を、試料損傷なく、有機デバイス研究で必要とされる 0.1 eV の精度で決定することが初めて可能になった。信号強度は、当初懸念していたよりもはるかに強く、従来の IPES を上回る。また、光検出器を真空外に設置できるなど、将来の市販化に向けても有利であることが分かってきた。このような点から、本研究の目標は十分に達成できたと考えている。

5. 研究総括の見解

有機薄膜太陽電池は、2種類の性質の異なる有機半導体を接触した構造をもち、光照射により正電荷をもつ「ホール」と負電荷をもつ「電子」に分離することで発電するが、これまで、電子の伝導を担う伝導帯の電子構造を解明する良い研究手段がなかった。本研究では、有機

薄膜太陽電池の動作解明や発電効率の向上を目的に、超低速電子線を用いて有機半導体に損傷を与えずに精度よく伝導帯を調べる新しい解析法を開発することを目指している。

これまでに、5eV以下の超低速電子線源と近紫外光検出器の開発により、有機半導体の電子線照射損傷を回避できる条件下で伝導準位の高精度測定を可能とする装置を開発した。超低速電子線源を用いて、これまで正確な測定に限界があった、有機半導体の伝導体レベルの測定を、精確、簡便に測定する新しい手法を開発でき、初期の目標を達成し、十分な成果が得られている。有機半導体の伝導準位を低ダメージで逆光電子分光を測定するというのは、今だかつてない難しいテーマであり、装置上の問題を数多く克服する必要があったが、結果的に所望の測定ができるようになった点は高く評価できる。限られた研究期間中に所期の成果を得て、低ダメージであることを実証したことで測定の信頼性が大幅に向上し、この測定結果で材料デバイス研究者が同じ土俵で議論できるようになったことは特筆すべきである。今後、開発した装置の更なるブラッシュアップを行い、安価で使い勝手の良い汎用機器としてデファクト技術に育て上げ、当該分野の研究者・技術者に普及するための活動を期待している。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Hiroyuki Yoshida. Near-ultraviolet inverse photoemission spectroscopy using ultra-low energy electrons. Chem. Phys. Lett. 2012, 539-540, 180-185. |
| 2. 吉田弘幸、大津彰良『電子エネルギー分析器コムストック AC-900 シリーズ』、Molecular Science, 6, NP0019 (2012). |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

1.

発 明 者: 吉田 弘幸
発明の名称: 固体の空準位測定方法及び装置
出 願 人: 京都大学
出 願 日: 2012/2/28
出 願 番 号: 特願 2012-042213

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・ プレスリリース

「有機半導体を格付けできる新・伝導準位測定法と装置を発明」(2012年5月)

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20120511-2/index.html>

・ 国際学会での口頭発表

2012 MRS Fall Meeting

“New experimental method to precisely examine the LUMO levels of organic semiconductors and application to the fullerene derivatives”

Hiroyuki Yoshida (2012年11月25日-11月30日, Boston, USA).

