

学 位 論 文 題 名

A Study of the Origin of the Open Circuit Voltage in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells

(有機バルクヘテロ接合太陽電池における開放端電圧の起源に関する研究)

学位論文内容の要旨

現在、地球上では有限な化石資源に代わるクリーンで持続可能なエネルギー源が求められている。その有力な候補の一つとして太陽電池があげられているが、その中でも有機物を用いた有機バルクヘテロ接合太陽電池は作製法の簡便さ、低作製コスト可能性、材料の多様性から次世代の太陽電池として注目を浴びている。ところが、そのエネルギー変換効率は現在のところ 5-8 %程度と低く、そもそも光起電力の発生メカニズムも完全には明らかになっていない。

有機バルクヘテロ接合太陽電池における開放端電圧(V_{oc})の起源については以前から議論されているが、様々な起源が提唱されていて議論の余地がある。物理的観点から光起電力のメカニズムを明らかにすることは重要で、これは有機バルクヘテロ接合太陽電池の素過程を明らかにすることになる。本研究は、有機バルクヘテロ接合太陽電池の開放端電圧の起源を明らかにするために、 V_{oc} のモデルを提案し、アクセプター材料を PCBM に固定してドナー材料を代えてデバイスを作製し、作製したデバイスの電流電圧特性の測定を行った。

有機バルクヘテロ接合太陽電池とは電子供与体（ドナー）分子と電子受容体（アクセプター）分子を混ぜたものを活性層に使用してその活性層を仕事関数の異なる電極で挟んで作製した太陽電池である。片側の電極には透明電極を用いている。透明電極側から光は入射する。ドナーの最高被占分子軌道（HOMO）準位と最低空分子軌道（LUMO）準位の差である HOMO-LUMO ギャップ以上のエネルギーを持つ光子を吸収するとドナーの HOMO からドナーの LUMO まで電子が励起される。ドナーの HOMO には正孔が、ドナーの LUMO には電子が形成する。有機半導体は比誘電率が 3-5 程度で室温では電子と正孔はクーロン力により束縛されフレンケル励起子を生成する。この励起子が拡散してドナーとアクセプターの界面にたどりつくると電荷の移動が起こり、ドナーの LUMO にいる電子がアクセプターの LUMO に移動しドナーの HOMO の正孔とクーロン力により束縛され新たに電荷移動励起子を生成する。このドナーとアクセプターの界面で生成した電荷移動励起子は電子と正孔に分離し自由キャリアとなる。自由なキャリアは仕事関数の異なる電極によって作られた内部電場によってドリフトしてそれぞれの電極にたどりつく。これが有機バルクヘテロ接合太陽電池のメカニズムとして今のところ考えられている。

有機バルクヘテロ接合太陽電池における V_{oc} の起源は両電極の仕事関数差が V_{oc} となる Metal-Insulator-Metal (MIM) モデルとドナーの HOMO(D)とアクセプターの LUMO(A)の差が V_{oc} となるモデルで説明されている。それぞれのモデルを支持する実験事実があり V_{oc} の起源は明らかになっていない。そこで、我々は、有機バルクヘテロ接合太陽電池における V_{oc} を説明する新しいモデルを提案した。我々の提案するモデルでは仕事関数の異なる二つの電極によってドナーとアクセプターが混同した層が挟まれた構造をしている。正孔を取り出す陽極（アノード）の仕事関数 (ϕ_{anode}) は電子を取り出す陰極（カソード）の仕事関数 ($\phi_{cathode}$) よりも深い。ドナーとアクセプターの HOMO 準位と LUMO 準位の関係は以下のようになっている。

$$LUMO(D) > LUMO(A) > HOMO(D) > HOMO(A)$$

我々のモデルでは取りうる最大の V_{oc} は有効内蔵電位(effective built-in potential)によって決まり、 ϕ_{anode} , $\phi_{cathode}$, LUMO(A), HOMO(D)のそれぞれの位置関係で以下の4通りがある。

1. $\phi_{cathode} \geq |LUMO(A)| > |HOMO(D)| \geq \phi_{anode}$ の場合、

$$V_{oc} = 1/e E_{CT} = 1/e (|HOMO(D)| - |LUMO(A)|) + 1/e E_b,$$

ここで、 e は電荷素量、 E_{CT} は電荷移動励起子のエネルギー、 E_b (≈ -0.3 eV) は励起子の束縛エネルギーである。

2. $|LUMO(A)| > \phi_{cathode} > |HOMO(D)| > \phi_{anode}$ の場合、

$$V_{oc} = 1/e (|HOMO(D)| - \phi_{cathode}).$$

3. $\phi_{cathode} \geq |LUMO(A)| > \phi_{anode} > |HOMO(D)|$ の場合、

$$V_{oc} = 1/e (\phi_{anode} - |LUMO(A)|).$$

4. $|LUMO(A)| > \phi_{cathode} > \phi_{anode} > |HOMO(D)|$ の場合、

$$V_{oc} = 1/e (\phi_{anode} - \phi_{cathode}).$$

我々のモデルの正当性を評価するために、アクセプター材料を PCBM に固定してドナー材料を5種類のポリマー (P3HT, P3OT, PTAA, MDMO-PPV, F8T2) にそれぞれ代えてデバイスを作製し電流電圧特性の測定を行った。アノードには ITO/galss 基板に PEDOT:PSS をスピコートしたものを使用し、カソードには Al を用いた。

ドナーに P3HT を用いた場合は、2 の場合に相当し、 V_{oc} は HOMO(D)と $\phi_{cathode}$ の差で決まることが予想される。さらにドナーを P3OT, PTAA, MOMO-PPV, F8T2 と代えていくと HOMO(D)が ϕ_{anode} よりも深くなるため、4 の場合に相当し、 V_{oc} は ϕ_{anode} と $\phi_{cathode}$ の差で決まり一定値になることが期待される。実験から得た V_{oc} は期待した傾向を示し、ドナーの HOMO(D)の位置を深くするにつれて増加し、HOMO(D)の位置が電極の仕事関数よりも深くなると一定の値を示した。この実験結果は我々のモデルと良い一致を示した。

したがって、我々のモデルによれば、 V_{oc} を最大化するには上述の1を実現するように ϕ_{anode} を HOMO(D)準位よりも深くし、 $\phi_{cathode}$ を LUMO(A)よりも浅くする必要がある。さらに、HOMO(D)-LUMO(A)ギャップをできるだけ最大にすることで V_{oc} が大きくなることが期待される。

最後に、有機バルクヘテロ接合太陽電池の V_{oc} は有効内蔵電位(effective built-in potential)によって決まり、 ϕ_{anode} , $\phi_{cathode}$, LUMO(A), HOMO(D)のそれぞれの位置関係で上述の4通りがあ

ることを明らかにし，有機バルクヘテロ接合太陽電池の V_{oc} の起源を明らかにした．

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 橋 晃
副 査 教 授 伊 土 政 幸
副 査 教 授 末 宗 幾 夫 (情報科学研究科)
副 査 講 師 近 藤 憲 治

学 位 論 文 題 名

A Study of the Origin of the Open Circuit Voltage in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells

(有機バルクヘテロ接合太陽電池における開放端電圧の起源に関する研究)

有機バルクヘテロ接合太陽電池の開放端電圧 V_{oc} の起源を明らかにするために、アクセプター材料をPCBMに固定してドナー材料を5種類のポリマー(P3HT、P3OT、PTAA、MDMO-PPV、F8T2.)にそれぞれ代えてデバイスを作製し電流電圧特性の測定を行ない、有機バルクヘテロ接合太陽電池の開放端電圧はカソードとアノードの両電極の仕事関数と活性層に用いるドナーのHOMOとアクセプターのLUMOの位置で決まることを明らかにした。これにより開放端電圧を最大にするには、アノード電極をドナーのHOMO位置よりも深くしてカソード電極をアクセプターのLUMO位置よりも浅くするとともに、ドナーのHOMOとアクセプターのLUMO間のエネルギーギャップを大きくするという重要な指針が得られた。申請者が、本学位申請論文において成し遂げた、有機バルクヘテロ接合太陽電池における開放端電圧の起源の同定は、有限な化石資源に変わるクリーンで持続可能なエネルギー源が求められている現状にあって、新しい地平を切り拓くものであり、この業績は有機光電変換素子・太陽電池研究の新しい展開に寄与するところ大なるものがある。

これを要するに、著者は、有機バルクヘテロ接合太陽電池における開放端電圧の起源の同定について新知見を得たものであり、有機光電変換素子・太陽電池研究に対する新しい展開に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(理学)の学位を授与される資格あるものと認める。