

プラズモニック電極を用いた
レアメタルフリー有機太陽電池

鷹取賢太郎

主指導教員

Ruggero Micheletto

副指導教員

野嶋俊司
山田重樹

目次

第 1 章	序論	5
1.1	研究背景	5
1.1.1	有機太陽電池の歴史	5
1.1.2	ITO 電極の欠点とその置き換え	6
1.2	目的	8
第 2 章	プラズモニック有機太陽電池の原理	11
2.1	有機薄膜太陽電池の原理	11
2.2	逆型有機薄膜太陽電池	14
2.3	プラズモニック太陽電池	17
2.3.1	伝搬型表面プラズモン	17
2.3.2	プラズモニック電極の構造	21
2.3.3	プラズモニック太陽電池の構造	22
第 3 章	プラズモニック太陽電池および逆型有機薄膜太陽電池の作製手順	25
3.1	プラズモニック電極の作製	25
3.2	ITO 基板のエッチング	28
3.3	ITO 基板の洗浄	28
3.4	TiO ₂ のスパッタリング	29
3.5	P3HT:PCBM と PEDOT:PSS の塗布	29
3.6	MoO ₃ と銀の蒸着	31
第 4 章	太陽電池の各層の膜厚制御と膜厚測定	33
4.1	膜厚測定の方法	33
4.2	膜厚測定結果	34
4.2.1	TiO ₂	34
4.2.2	P3HT:PCBM	34
4.2.3	PEDOT:PSS	35

4.2.4	銀	35
第5章	プラズモニック電極の光学および電気的特性	37
5.1	プラズモニック電極の光学的特性	37
5.1.1	測定方法	37
5.1.2	測定結果	38
5.2	プラズモニック電極の電気的特性	38
5.2.1	測定方法	38
5.2.2	測定結果	47
5.3	考察	48
第6章	逆型有機薄膜太陽電池の評価	49
6.1	太陽電池の評価方法	49
6.1.1	太陽光スペクトルとエアマス	49
6.1.2	フィルファクターと変換効率	50
6.1.3	量子効率	52
6.1.4	測定システム	54
6.2	I-V特性の測定による太陽電池の評価	60
6.2.1	逆型太陽電池のI-V特性のP3HT:PCBMの膜厚依存性	60
6.2.2	逆型太陽電池のI-V特性のアニール条件に関する依存性	62
6.2.3	逆型有機薄膜太陽電池とプラズモニック太陽電池のI-V特性のTiO ₂ の膜厚依存性	63
6.2.4	逆型有機薄膜太陽電池の性能のPEDOT:PSSの膜厚依存性	65
6.2.5	逆型有機薄膜太陽電池の性能のMoO ₃ の膜厚依存性	65
6.2.6	プラズモニック太陽電池のプラズモニック電極の膜厚依存性	67
6.2.7	プラズモニック太陽電池と逆型太陽電池のI-V特性の比較	68
6.3	外部量子効率の測定結果	68
6.4	考察	70
第7章	結論	75
	参考文献	77

プラズモニック電極を用いたレアメタルフリー有機太陽電池

物質システム科学専攻 鷹取賢太郎

指導教員 Ruggero Micheletto

[研究背景と目的] 近年、世界全体において温室効果ガスなどによる地球温暖化などの環境問題や石油資源枯渇によるエネルギーの問題が深刻化している中で、新しいクリーンなエネルギー源として簡易な作製工程と低コストという特徴を持つ、有機薄膜太陽電池が研究対象として注目されている。多くの有機薄膜太陽電池において、透明電極としてインジウム酸化スズ (ITO) が用いられている。しかし ITO はレアメタルであるインジウムを含むため高価である。また ITO はセラミックなので、比較弱い引っ張りに対しても小さな欠陥が生じやすく、それによって電極の電気伝導率が著しく低下するという欠点がある。現在最も多く用いられているシリコン系太陽電池と比較して、有機材料を用いる太陽電池の特長は曲面にも成膜できることである。このような有機材料の特長を生かすために、フレキシブルでレアメタルフリーな透明電極が求められている。

そこで最近、プラズモニック構造 [1] を有する金属薄膜を有機太陽電池の透明電極として用いる研究がなされている。金属はその高い自由電子密度のために透過率が低い、開孔やスリットを設けることでその透過率を向上させることができる。構造を設けることによって電極の電気伝導率が低下するのは問題だが、プラズモニック構造は入射光を 表面プラズモン [2] に変換することで電場を増強し、活性層における光吸収を増大させることができる。図 1 に ITO を用いた従来型の有機太陽電池の入射光の光路と、プラズモニック構造を有する電極を用いた太陽電池における光路を示す。有機太陽電池の活性層に用いられる有機半導体では 励起子の拡散長 [3] が $\sim 10\text{nm}$ と短いことから無機の活性層ほど厚膜にすることができず、膜厚は $100\text{-}200\text{nm}$ ほどで最適となる。つまり光が太陽電池の層構造に対して垂直に入射した場合を考えると、入射光の活性層中の伝搬長は $200\text{-}400\text{nm}$ であるといえる。それに対しプラズモニック構造を用いた電極の透過率は ITO に比べると低いが、プラズモニック構造は入射光を電極の面内方向に伝搬する表面プラズモンに変換する。表面プラズモンの伝搬長は数 μm と、ITO を用いた太陽電池の活性層における光の伝搬長に比べてかなり長いので、表面プラズモンの吸収による活性層中の顕著な光吸収の増大が期待できる。

[本研究の独自性と研究手法] しかし先行研究においてはプラズモニック構造が 1 次元または 2 次元で周期的であることから、表面プラズモンの励起に関していくつかの問題がある。例えば 1 次元格子構造は偏光依存性が大きく、表面プラズモンへの変換効率は 2 次元格子と比較して約 2 分の 1 である。さらに表面プラズモンに変換することのできる入射光の波数は格子のピッチと入射角に依存した離散的な値となるので、太陽光の表面プラズモンへの変換効率は低い。これらのことから 1 次元または 2 次元の周期的なプラズモニック構造を有する

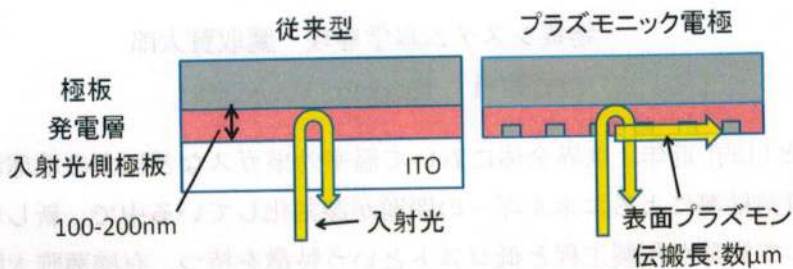


図 1: ITO を用いた太陽電池とプラズモニック構造を設けた電極を用いた太陽電池の入射光の光路

電極を太陽電池の透明電極として用いた場合、変換される表面プラズモンが大きな偏光依存性と入射角依存性を有することが問題であるといえる。そこで私はITOに代わる透明電極としてランダムに配置されたナノ円開孔を有する銀薄膜（プラズモニック電極）を考案した。図2(a)および(b)に作製したプラズモニック電極のAFM像およびパワースペクトル[4]を示す。図2(b)よりプラズモニック電極はそのランダム構造によって、あらゆる方向に広帯域の波数成分を有していることがわかる。これにより広帯域の入射光が表面プラズモンに変換されるので、1次元周期的な構造の問題点であった偏光依存性と入射角依存性を排除できる。このとき銀の膜厚は30nmで、穴の部分の面積は全体の約30%である。

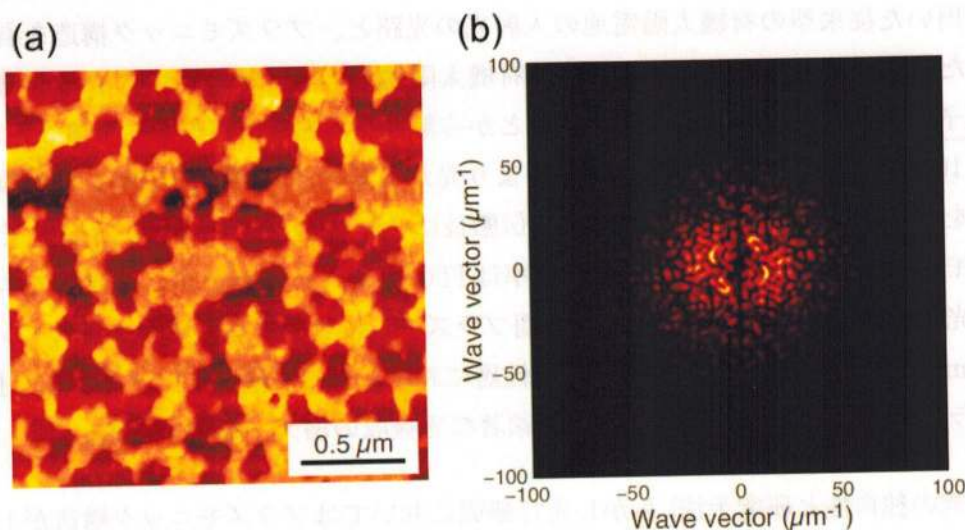


図 2: プラズモニック電極の (a)AFM 像と (b) パワースペクトル

30nm のプラズモニック電極とそれと同じ膜厚の銀薄膜の透過率、反射率および吸収率の

スペクトルを測定した。多数の開孔によって電極の透過率が向上し、銀薄膜と比較すると波長 500nm において 23%から 34%に向上した。さらに変換された表面プラズモンによって波長 450-800nm の広帯域で吸収率が 20%前後から 50%に増強されている。これら透過率と吸収率の増加に伴い、プラズモニック電極の反射率は銀薄膜に比べて劇的に減少していた。

ITO の代わりにプラズモニック電極を用いた太陽電池（プラズモニック太陽電池）とそのベースとなる ITO を用いた逆型有機薄膜太陽電池を作製した。それらの電流-電圧 (I-V) 測定および外部量子効率 (IPCE)[5] の測定結果を比較し、表面プラズモンによる発電増強の効果を調べた。

[測定結果] プラズモニック電極の透過率は ITO の 3分の 1 ほどにもかかわらず、プラズモニック太陽電池の変換効率 ($\eta=2.23 \pm 0.203\%$) は逆型太陽電池のそれ ($\eta=2.41 \pm 0.325\%$) よりもわずかに低い程度だった。この測定結果は表面プラズモンが発電に大きく寄与していることを示している。

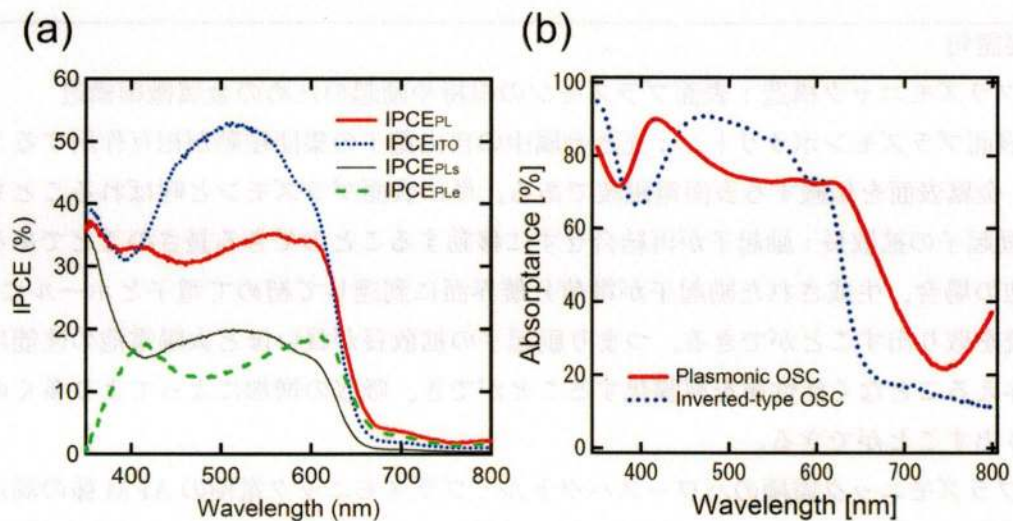


図 3: (a) 測定されたプラズモニック太陽電池 (IPCE_{PL}) と逆型太陽電池 (IPCE_{ITO}) の IPCE。IPCE はそれぞれの太陽電池の J_{sc} の平均値によって規格化されている。表面プラズモンを考慮しない場合のプラズモニック太陽電池の IPCE (IPCE_{PLs})。表面プラズモンによる IPCE (IPCE_{PLe})。 (b) プラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の吸収スペクトル。

測定したプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の IPCE スペクトルを図 3(a) に示す。IPCE は短絡電流値 J_{sc} によって計算される。測定された IPCE スペクトルは エアマス 1.5 で 1SUN の強度の太陽光スペクトル [6] を用いてそれぞれの J_{sc} の平均値によって規格化を行った。図 3(a) に示したスペクトルは規格化を行ったものである。プラズモニック太陽電池の

J_{sc} は逆型太陽電池の J_{sc} よりも低いので、プラズモニック太陽電池の IPCE(IPCE_{PL}) は逆型太陽電池の IPCE(IPCE_{ITO}) よりも全体的に低くなっている。しかしながら、400nm 付近および 630nm 以上の波長領域で IPCE_{PL} は IPCE_{ITO} よりも高かった。ここで表面プラズモンによる発電増強を考慮するため、IPCE_{ITO} に ITO とプラズモニック電極の透過率の比をかけ、表面プラズモンを考慮しない時のプラズモニック太陽電池の IPCE(IPCE_{PLs}) を算出した。実際に測定されたプラズモニック太陽電池の IPCE_{PL} と計算された IPCE_{PLs} の差が表面プラズモンによって発電された部分と考えられる。それをプロットしたものが IPCE_{PLe} である。400nm および 600nm 付近の波長領域において、表面プラズモンによる顕著な発電増強が見られた。

図 3(b) にプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の入射角 5°C における反射吸収スペクトルを示す。逆型太陽電池の吸収スペクトルは活性層の吸収スペクトルに大きく依存しており、活性層の吸収が貧弱な波長領域においてプラズモニック太陽電池の吸収が増強されていることがわかる。この領域は表面プラズモンによる IPCE の増強が顕著な領域と一致する。

重要語句

- [1] プラズモニック構造：表面プラズモンの担持や励起のための金属微細構造
- [2] 表面プラズモンポラリトン：光と金属中の自由電子の集団振動が相互作用することにより、金属表面を伝搬する表面電磁波である。単に表面プラズモンと呼ばれることもある。
- [3] 励起子の拡散長：励起子が再結合せずに移動することのできる長さのことである。太陽電池の場合、生成された励起子が電荷分離界面に到達して初めて電子とホールに分離し、電流を取り出すことができる。つまり励起子の拡散長が長いほど太陽電池の性能に悪影響を与えることなく活性層を厚膜化することができ、吸収の増加によってより多くの電流を取り出すことができる。
- [4] プラズモニック電極のパワースペクトル：プラズモニック電極の AFM 像の測定データをフーリエ変換して得られる空間周波数スペクトルに 2π を掛けた波数に対するスペクトル
- [5] 外部量子効率：入射した光子の数に対する外部回路を流れる電子の数の割合である。外部量子効率 (external quantum efficiency) は EQE と呼ばれるが、EQE をスペクトル表示したものを incident photon to current efficiency(IPCE) という。
- [6] エアマス 1.5 および 1SUN：エアマスとは太陽光の地球の大気中における光路長の最小値に対する実際の光路長の比によって表す太陽光のスペクトルである。つまり天頂から入射した場合はエアマス 1 であり、エアマス 1.5 は入射角 $\sim 48^\circ$ で照射された時の太陽光のスペクトルを指す。1SUN とは $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の太陽光の強度を表す。太陽電池を評価するにあたっての地上標準スペクトルおよび強度はエアマス 1.5 および 1SUN である。

第1章 序論

1.1 研究背景

1.1.1 有機太陽電池の歴史

近年、世界全体において温室効果ガスなどによる地球温暖化などの環境問題や石油資源枯渇によるエネルギーの問題が深刻化している中で、新しいクリーンなエネルギー源が注目されている。しかし、いまだ火力や原子力などの新エネルギー以外の発電への依存が強く、自然エネルギーの活用があまり進んでいないのが実状である。

新エネルギー源のひとつである太陽電池は制限のない再生可能資源である太陽光のエネルギーを利用し、二酸化炭素を排出しない。長期間における維持コストも安く、動力源として期待されている。図 1.1 は各種太陽電池の変換効率の推移のグラフである [1]。現在主に使われている比較的変換効率の高い太陽電池はシリコンを用いたもので、その変換効率は 20～30%ほどである。しかしこの種の太陽電池は製造コストが高く、現在は普及の促進には政府からの補助金が不可欠となっている。

そこで現在、簡易な作製工程と低コストという特徴を持つ、有機太陽電池が研究対象として注目されている [2, 3, 4]。有機太陽電池は有機材料のドナー性分子とアクセプタ性分子の間での光誘起電荷移動により発電する。低温プロセスで製造できる塗布型有機薄膜太陽電池は、フレキシブルな基板に適用可能であり、軽量であるという利点もある。さらに使用できる有機材料も多様であるため、光の吸収波長を調整して色彩豊かな太陽電池を開発することも可能である。しかし光電変換効率が低く、劣化しやすいなどの欠点も挙げられる。

有機太陽電池はその歴史の始めは 1 層の有機膜だけを用いたショットキー型であり、この構造を図 1.2(a) に示す。このときの変換効率は 1%にも満たなかった [5]。図 1.2(b) に 1986 年に C.W.Tang により報告された p 型と n 型の有機半導体を接合したヘテロ接合型の有機太陽電池の構造を示す。変換効率は大きく向上して 1%台に達した [6]。1991 年に平本が p 型と n 型の有機半導体の間に、両者を共蒸着させた層を取り入れ、バルクヘテロ接合の形成を報告した [7]。図 1.2(c) にバルクヘテロ型太陽電池の構造を示す。有機固体中で励起子が伝播できる距離 (拡散長) は数 nm～10 数 nm であることが知られているが、図 1.3 のようなバル

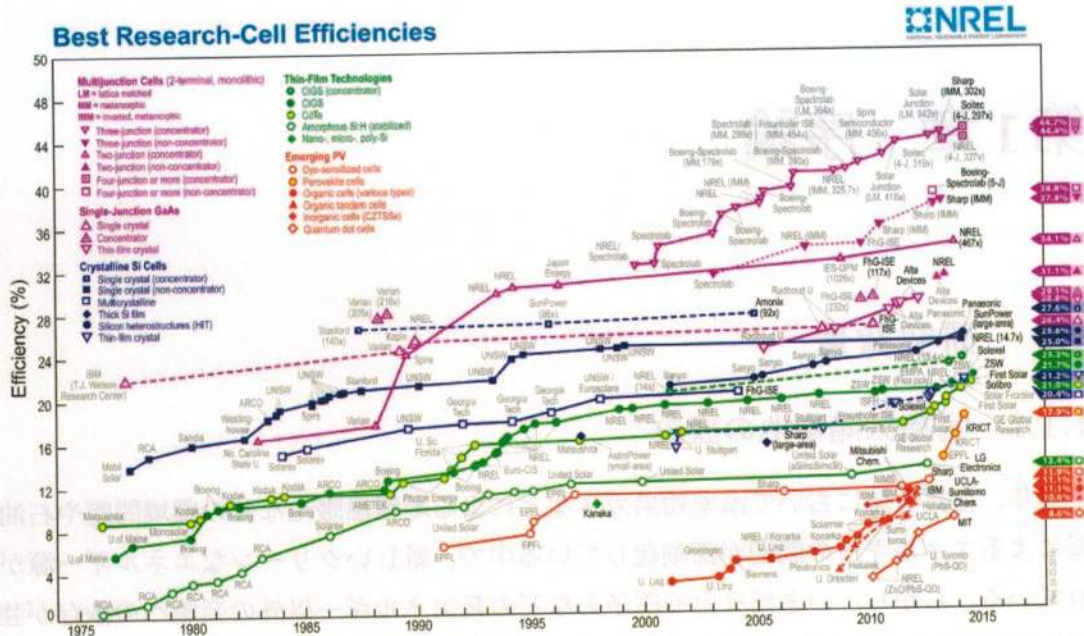


図 1.1: 様々な種類の太陽電池の変換効率の推移 [1]

クヘテロ接合型にすることで、ヘテロ接合に比べて広い電荷分離界面を取ることが可能になる。このように 10 数 nm レベルで相分離した構造となることで励起子を効率よく電荷分離界面に到達させることが可能になった。2002 年、C.J.Brabec が P3HT:PCBM を用いて変換効率 2.8 % の達成を報告した [8]。P3HT:PCBM を用いて作製した素子はポストトリートメントによってエネルギー変換効率が大きく変わり、さまざまな温度や時間でのアニールによる変換効率向上の結果が報告された [9, 10, 11]。これによって P3HT:PCBM は有機薄膜太陽電池の標準材料となった。現在報告されている有機薄膜太陽電池の研究での変換効率は、高いもので 10 % 強である。

1.1.2 ITO 電極の欠点とその置き換え

有機太陽電池では一般的に酸化インジウムスズ (ITO) が入射光側の電極に用いられる [12]。ITO は可視域における高い透明性と高い電気伝導性を有しているが、いくつかの欠点も持っている [13]。そのひとつは、インジウムはレアメタルであり戦略的物質なので高価であること。もうひとつの問題は ITO の柔軟性の低さである。ITO はセラミックなので、比較的弱い引っ張りに対してはひび割れたり砕けてしまう [14]。その小さな欠陥が著しく電気伝導性を低下させる [15]。ほかの金属酸化物の透明電極として、酸化亜鉛 (ZnO) や酸化フッ素スズ

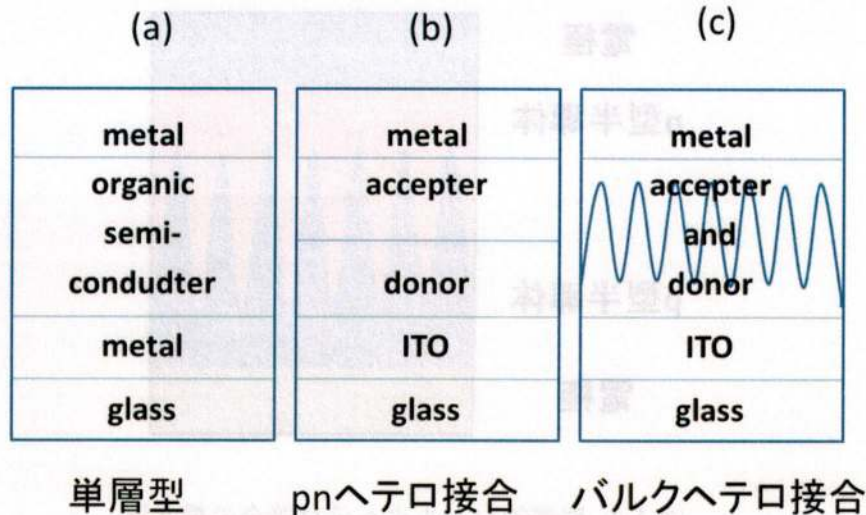


図 1.2: 有機薄膜太陽電池の接合系の種類

(FTO)も研究されているが、それらの光学的及び電気的特性はITOに劣っている[13, 16]。そのため、透明電極としてITOの代わりになる物質が求められている。

カーボンナノチューブとグラフェンも透明電極として研究されている。カーボンナノチューブは移動度が高く、高い電気伝導性が期待される[17]。しかしその一方で、可視から赤外領域までの広い領域において吸収による透過のロスと反射による透明性の低さは問題である。フィルムの膜厚を薄くすることで吸収による透過のロスを抑えることができるが、そうすることで大量生産時のフィルムの電気伝導の均一性に悪影響を与える。つまりカーボンナノチューブフィルムの透明性を確保するためには、電気伝導性を犠牲にしなくてはならないということが言え、その逆もまたそうである。最近、グラフェンはその高い移動度[18, 19]と透明性から次世代の透明電極として期待されている。論文において示唆された光学的および電気的特性[20, 21]はITOと同程度であるが、実際に実験において達成されたシート抵抗はそれよりも高い。このことから、今までのところグラフェンを太陽電池の透明電極として用いるのは難しいといえる。

金属はもっとも高い電気伝導性を有する物質としてよく知られている。金属の可視域における透過率は非常に小さいが、膜厚を極薄(< 10 nm)にすることで透明電極として十分な透過率を得ることができる[22, 23]。しかし、薄膜にすることで基板との境界における自由電子の散乱によって著しく電気伝導率が低下する[24, 25]。その一方膜厚を厚くすることで電気伝導率は向上するが、透過率が低下することが問題である。一般的に、有機薄膜太陽電池の透明電極にはITOと同等程度のシート抵抗(10 Ω/□)が必要とされる。そのため高い

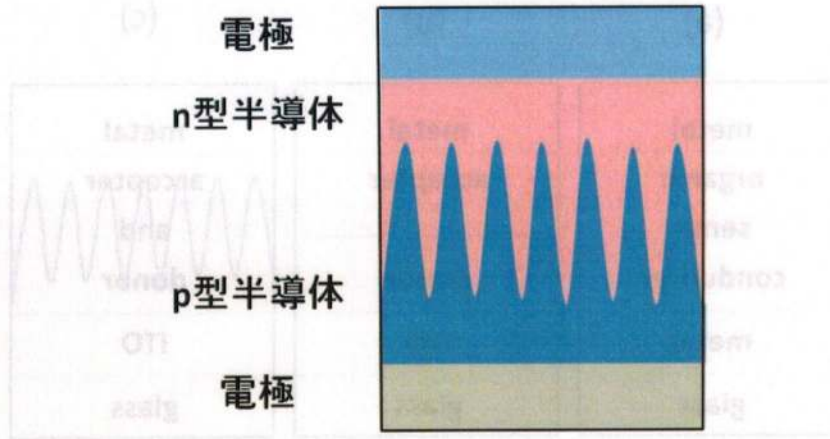


図 1.3: 理想的なバルクヘテロ接合の模式図

伝導性を有し、活性層における効果的な光吸収を導く電極が求められている。

1.2 目的

最近、この問題を解決し金属を透明電極として用いるための方法のひとつとして、スリット列や穴のようなプラズモニック構造を有する 20-40 nm の膜厚の金属を透明電極として取り入れた有機太陽電池 [26, 27, 28, 29, 30, 31] が提案されている。スリットや穴の部分は光を 100 % 透過し、金属の透過率を向上させることができる。その一方でスリット列や穴の構造は金属のシート抵抗を増加させる [32, 33]。このような電極のもう一つの特徴として、表面プラズモンによる活性層における光吸収の増強がある。スリット列や穴のようなプラズモニック構造は入射光を表面プラズモンに変換することができる。一般的に有機太陽電池の活性層の膜厚は 100-200 nm が最適とされているので、積層方向の入射光の活性層中の光路長は 200-400 nm である。これに対し表面プラズモンは金属の面内方向に伝搬する減衰波で、その伝搬長は数 μm [34] とかなり長いことがわかる。その間、表面電磁波は活性層と金属に吸収され、減衰しながら伝搬する。穴の構造によって金属の透過率が向上したとはいえ、有機太陽電池の電極としての使用に耐えうるシート抵抗を持たせたときの金属の透過率は ITO のそれよりもかなり低いので、表面プラズモンによる光吸収の増強効果が大きな役割を果たすことになる。

今までに報告されている 1次元または2次元のスリット列や穴列 [26, 27, 28, 31] では、変換される表面プラズモンの波数は入射光の入射角と格子ベクトルに大きく依存し、広い波長領域にわたって強い強度を有する太陽光の特徴を活用し切れていない。そこで本研究では銀

薄膜にランダムな円開孔を設けることで、変換される表面プラズモンの入射角および偏光依存性を排除した太陽電池のための新しい透明電極(プラズモニック電極)を提案する。この提案する電極を従来用いられているITO電極と置き換え、ITOを用いた有機太陽電池とプラズモニック電極を用いた有機太陽電池(プラズモニック太陽電池)の性能を比較する。

第2章 プラズモニック有機太陽電池の原理

2.1 有機薄膜太陽電池の原理

p-n 接合は正孔を有する p 型半導体と、電子を持った n 型半導体で構成される。まず、有機薄膜太陽電池の発電原理の前に一般的な無機太陽電池の p-n 接合について説明する。もっとも一般的な太陽電池は基本的には p 型半導体と n 型半導体の間に広い接合を有する p-n ダイオードである。

最初に、図 2.1(a) に示すように n 型半導体と p 型半導体が物理的に離れて存在しているとす。次に図 2.1(b) の示すように、仮想的にそれぞれの半導体を結合させた場合を考える。このとき、電子密度が大きい領域から電子密度が小さい領域に電子が流れ、正孔についても同様なことが起こる。ここで n 型半導体から電子が流れ出した後にはイオン化した正電荷が残り、p 型半導体には負の電荷が残る。それらの電荷は電子や正孔の本来の濃度拡散方向とは逆方向の電界を生じさせる。その結果、濃度勾配による拡散とその逆方向の電界によって見た目にはキャリア移動のない平衡状態となる。この見た目には電荷が打ち消しあった接合領域を空乏層という。p-n 接合の界面から十分に離れた領域では、p 型半導体と n 型半導体が孤立して存在している時と同じ状態を保っていると考える。平衡状態のある系においてはフェルミ準位は場所に依存せず、ダイオード全体にわたって一定であるといえる。

n 型半導体領域では高い電子濃度を有しているが、正孔濃度は低い。そのため、電子は n 型半導体中を容易に流れるが正孔が流れるのは困難である。p 型半導体中においてはこれと逆のことが言える。光が照射されると半導体中には励起子が生成される。空乏層内で生成された励起子は内部電界により電荷分離を引き起こし、電子は n 型領域に流れ込み、正孔は p 型領域に流れ込む。一方、空乏層から離れた領域で生成された励起子は拡散により空乏層に導かれ、電荷分離を引き起こす。図 2.2 にその様子を示す。光照射されている p-n 接合を電氣的に短絡すると、電子が短絡された導線を通じて電気として流れる。

有機薄膜太陽電池においては、p 型有機半導体と n 型有機半導体を堆積させたものを p-n 接合と呼び、前述した無機太陽電池の p-n 接合に相当する。p-n 接合型有機薄膜太陽電池の動作原理の模式図を図 2.3 に示す。有機半導体においては、おもに p 型半導体が光を吸収し

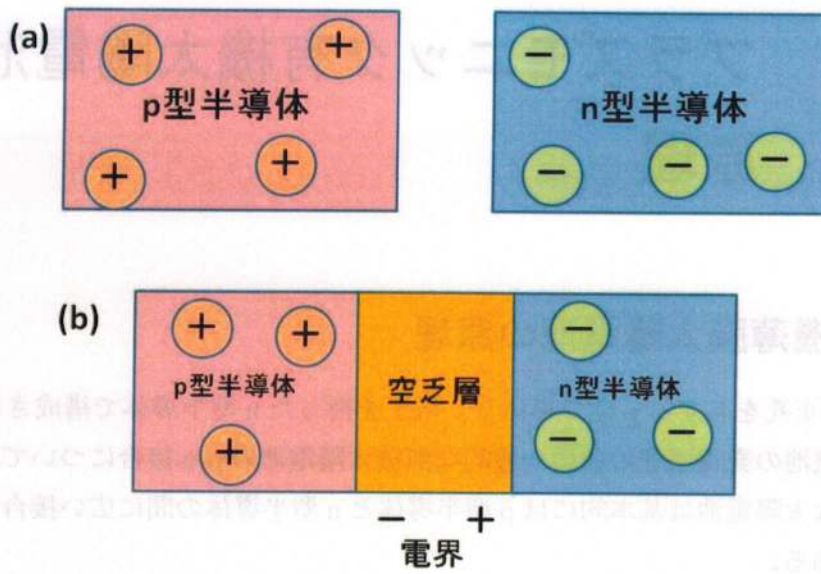


図 2.1: p-n 接合模式図

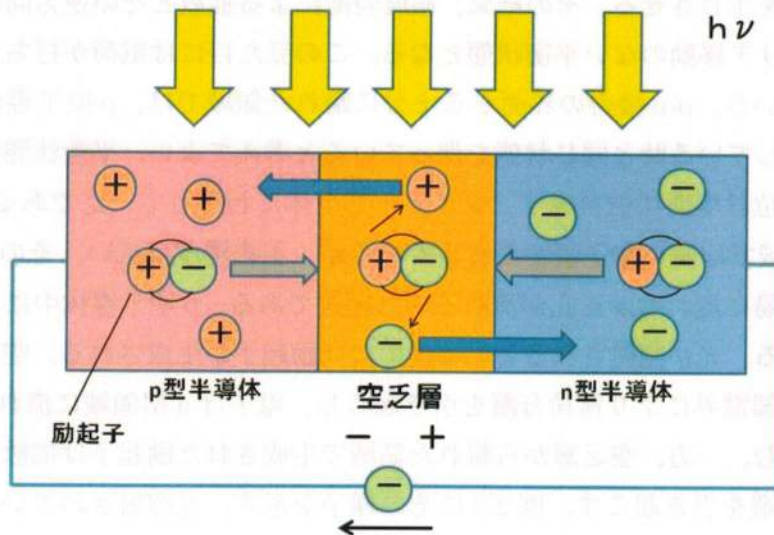


図 2.2: 光照射による発電原理

て励起され、電子と正孔がクーロン力で弱く結合した励起子が生成される。有機半導体の1分子が光を吸収して励起されたとき、最高被占分子軌道(HOMO)にある電子の1つが最低空分子軌道(LUMO)に上がり、LUMOにある電子とHOMOにできた正孔が対に見立てられる。この励起子が拡散してp-n接合界面に達するとp型有機半導体からn型有機半導体に電子が移動することで励起子が解裂して電子と正孔に電荷が分離する。つまり、p型有機半導体はn型有機半導体に電子を渡して自身はカチオンになり、n型有機半導体はアニオンになる。分離した電荷がp型半導体およびn型半導体層を輸送して正孔が正極に、電子が負極に流れることにより、外部回路に電流が流れて太陽電池になる。ここで、有機半導体中での励起子の拡散長は数nm~10数nmと短いため、p-n接合界面の極近傍の領域のみがキャリア生成に寄与する。この点が、空乏層での電界でキャリアを分離し、キャリア拡散長も長い無機太陽電池と大きく異なる。有機薄膜太陽電池における内部量子効率 η_{QE} を上記の各過程の効率に分離すると、次式で表わせる[35]。

$$\eta_{QE} = \eta_A \times \eta_{ED} \times \eta_{CT} \times \eta_{CC} \quad (2.1)$$

ここで η_A はセル内部に入射した光が吸収されて励起子を生成する効率、 η_{ED} は励起子が拡散してp-n接合界面に到達する効率、 η_{CT} は界面で励起子が解裂して電荷分離する効率、 η_{CC} は分離したキャリアが電極まで輸送される効率である。有機薄膜太陽電池に用いられる標準材料においては η_{CT} は100%に近い値であり、その他をいかに高効率するかがポイントである。

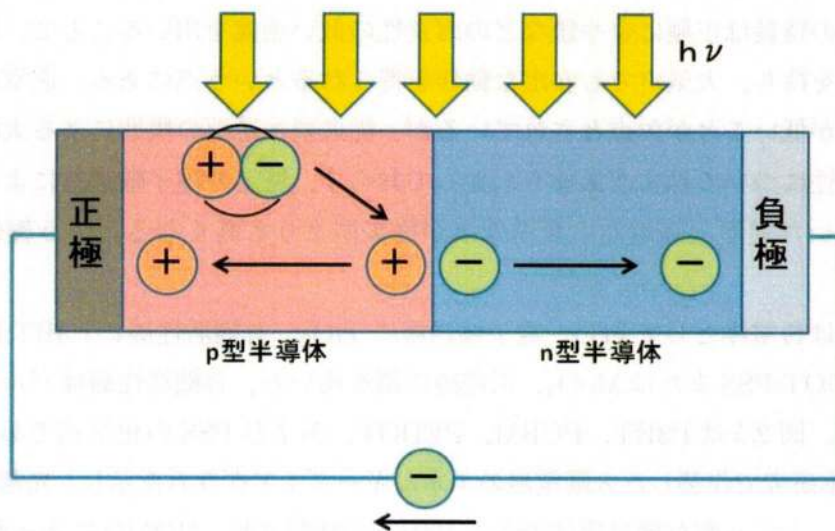


図 2.3: 有機薄膜太陽電池の発電原理

有機太陽電池の活性層を薄膜にする理由を説明する。電気を流す導体と電気を流さない絶縁体、そしてその中間にある半導体は、それが電気をどれだけ流すことができるかを示す電気伝導度によって定性的に大まかな区分けがされている。絶縁体と導体の間に位置するシリコンやゲルマニウムなどの無機半導体は、 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 程度の電気伝導度を持つ。一方で有機半導体の伝導度は無機半導体の値よりも低い $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 程度である [36]。この伝導度の低さゆえに有機化合物を使った電子デバイスでは分厚い塊ではなく、薄膜であることが必要なのである。つまり、厚膜では抵抗が非常に大きくなりデバイスとして機能しないので、薄膜にすることによって電気を流せるということである。

2.2 逆型有機薄膜太陽電池

本研究で作製した逆型有機薄膜太陽電池について説明する。図 2.4 に従来型の有機薄膜太陽電池と逆型有機薄膜太陽電池の構造を示す。従来型と逆型の共通点としては正孔輸送層、有機活性層および電子輸送層に同様の材料を用いることが挙げられる。従来型有機太陽電池の特徴は ITO に正孔輸送層を隣接させ、ITO が正極となるような層構造をとることである。一方で逆型太陽電池は ITO と電子輸送層を隣接させ、ITO が負極となるような層構造をとる。通常金属と有機薄膜が接触するとその界面に電気二重層が形成され、多くの場合で有機材料が正で金属が負となるので、電気を取り出すことに関して従来型の構造のほうが理に適っている [36]。しかし従来型の負極として多く用いられているアルミニウムやカルシウムなどは大気中で酸化しやすく、太陽電池としての耐久性に乏しいという面もある。逆型有機太陽電池の特長は正極に金や銀などの腐食性の低い金属を用いることで、従来型に比べて高い耐久性を持ち、大気中でも安定な動作を得られるという点にある。逆型は従来型に比べて変換効率が低いことが欠点とされているが、従来型と逆型の構造による太陽電池の性能に関する優位性についてはまだあまりわかっておらず、特定の電子輸送層によって銀などの金属電極を用いた逆型太陽電池の変換効率が従来型よりも高くなるという報告もされている [37]。

本研究では負電極として ITO、電子輸送層に TiO_2 、有機活性層に P3HT:PCBM、正孔輸送層に PEDOT:PSS または MoO_3 、正電極に銀を用いた。有機活性層はバルクヘテロ構造を成している。図 2.5 は P3HT、PCBM、PEDOT、および PSS の化学式である。

図 2.6 に本研究で作製した太陽電池のエネルギーダイアグラムを示し、光電変換メカニズムを説明する。主に p 型有機半導体である P3HT が励起され、HOMO にあった電子が LUMO 上がる。電子はエネルギーダイアグラムの下に向かって障壁なく流れる。n 型有機半導体である PCBM の LUMO で電子を受け持つほうが安定するため、P3HT の LUMO から PCBM

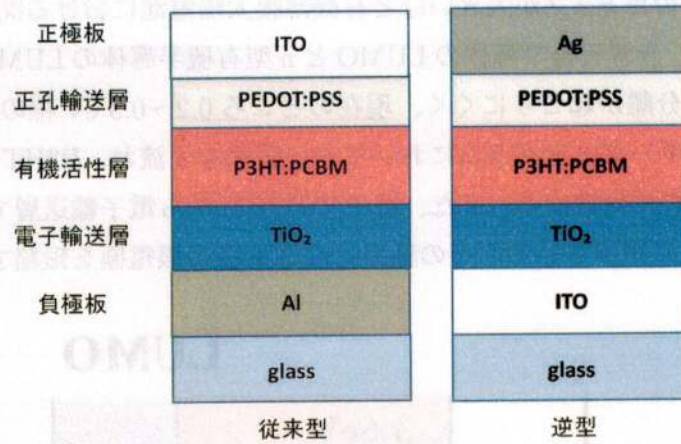


図 2.4: 従来型および逆型有機薄膜太陽電池の構造

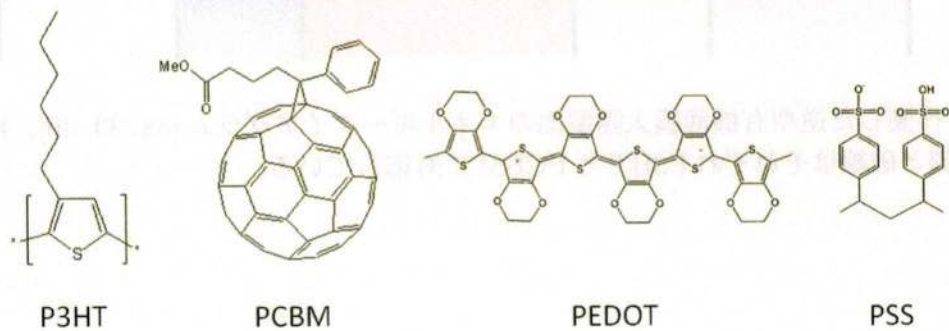


図 2.5: P3HT、PCBM、PEDOT、および PSS の化学式

のLUMOへ電子が移り、電荷分離状態となる。この状態で、P3HTのHOMOに正孔があるラジカルカチオンになっており、PCBMのLUMOにひとつの電子があるラジカルアニオンになっている。なお、このときp型有機半導体のHOMOとn型有機半導体のLUMOの間のHOMO-LUMOのギャップが大きいほど有機薄膜太陽電池における開放電圧が上昇する傾向にある。しかし、p型有機半導体のLUMOとn型有機半導体のLUMOレベルが近すぎると効率のよい電荷分離が起こりにくく、現在のところ0.2~0.3 eV程の差が必要とされている。正孔はエネルギーダイアグラムにおいて上に障壁なく流れ、P3HTから正孔輸送層を通じて正極板である銀に到達する。また、電子はPCBMから電子輸送層であるTiO₂を通して負極板であるITOに捕捉される。その結果、ITO電極と銀電極を短絡すると電流が流れる。

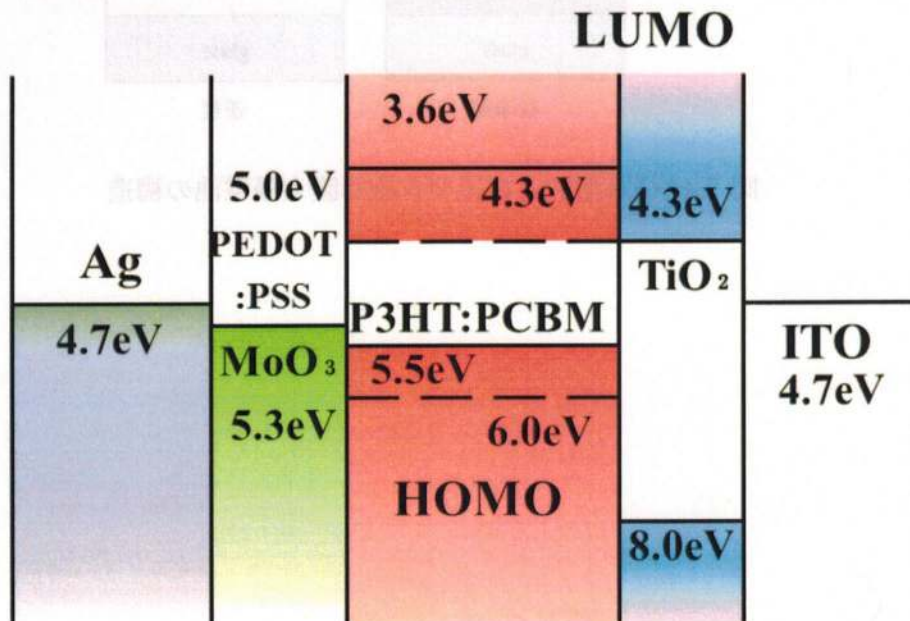


図 2.6: 作製した逆型有機薄膜太陽電池のエネルギーダイアグラム [38, 39, 40]。活性層における実線と破線はそれぞれP3HTとPCBMに対応している。

2.3 プラズモニック太陽電池

2.3.1 伝搬型表面プラズモン

プラズマとは電子やイオンが自由に動けるような状態を指す。金属は自由電子で満たされているので一種のプラズマだということができる。プラズマ中の自由電子やイオンの集団的振動はプラズモン (plasmon) と呼ばれるので、金属中の自由電子の振動も同様にプラズモンと呼ばれる。この振動は自由電子の疎密波であり、縦波である。一方で電磁波は波の進行方向と電場の方向が直行しており、横波であるのでプラズモンと電磁波の間でエネルギーのやり取りが行われることはない。しかし金属と誘電体の界面を表面プラズモンが伝搬するとき、誘電体中に電磁波が染み出すが、これは横波の成分を持っているのでプラズモンの伝搬には電磁波が付随することになる。この状態を表面プラズモンポラリトンと呼ぶ。

表面プラズモンの特徴は電場増強効果と、場の閉じ込め効果である。表面プラズモンを光で励起したとき、金属と誘電体界面における電場は入射光の電場と比べて著しく増強される。図 2.7 に示すように、表面電磁波は界面から波長程度の範囲内の空間に局在している。

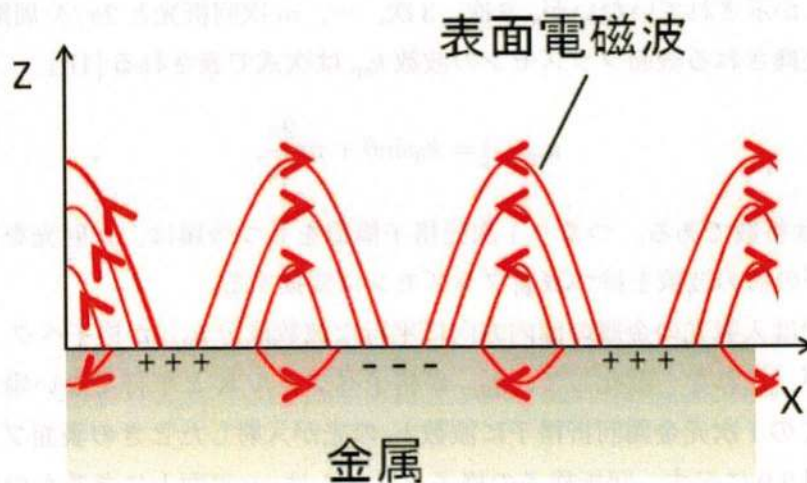


図 2.7: 伝搬型表面プラズモン

自由空間を伝搬する光と表面プラズモンが結合を生じるためにはある条件を満たさなければならない。この結合とはエネルギーのやり取りであり、光による表面プラズモンの励起と表面プラズモンの光の放射を意味する。2つの波が結合するためには、両者が空間的に重なり、かつそれらの波の角周波数 ω と波数 k が一致しなければならない。角周波数が異なって

いれば、両者の間の位相差は時間とともに周期的に変化し、ある時は強め合い、またある時は打ち消しあう関係になる。そのため、波の周期より長い時間で考えると、エネルギーのやり取りは生じない。このことを分散関係を用いて説明すると、2つの波の分散曲線が交わる点でのみエネルギーのやり取りが生じるということになる。平坦な金属と誘電体界面を伝搬する表面プラズモンの分散関係は、金属と誘電体の誘電率をそれぞれ ϵ_1 および ϵ_2 として次式で表される。

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (2.2)$$

図 2.8(a) に表面プラズモンと光の分散関係を示す。入射光の波数の接線成分が与える分散曲線は入射角 θ によって傾きが変化し、 θ が大きいときは緑の直線に近くなり、 θ が小さいときは縦軸に近づいていく。しかしこれでは $k = 0$ の点でしか交点がなく、入射光は表面プラズモンに変換されない。そこで図 2.8(b) に示すような回折格子を用いて表面プラズモンを励起する。図 2.8(b) は格子のピッチ Λ の 1 次元の回折格子に入射角 θ で波数 k_0 の光が入射する様子を表している。図 2.8(a) に示すように、回折格子によって生まれた回折光の分散曲線は表面プラズモンの分散曲線と $\omega = \omega_{sp}$ および $k = k_{sp}$ の点で交わる。図 2.8(a) では 1 次回折光までしか示されていないが、2 次、3 次、 \dots 、 m 次回折光と $2\pi/\Lambda$ 周期で続いていく。このとき、変換される表面プラズモンの波数 k_{sp} は次式で表される [41]。

$$k_{sp}(\omega) = k_0 \sin \theta + m \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.3)$$

このとき m は整数である。つまり 1 次元格子構造をもつ金属は、入射光を格子ピッチに応じたとびとびの値の波数を持つ表面プラズモンに変換する。

図 2.8(b) では入射光の金属の面内方向に平行な波数成分 $k_{0//}$ が格子ベクトル K と平行な時を考えたが、これを一般化して、 $k_{0//}$ が格子ベクトル K と平行でない場合を考える。格子ベクトル K の 1 次元金属回折格子に波数 k_0 の光が入射したときの表面プラズモンの励起の模式図を図 2.9 に示す。回折格子の格子ベクトルは xy 平面上にあるものとし、入射光の xy 平面に平行な波数を $k_{0//}$ とする。この場合励起される表面プラズモンの波数 k_{sp} は K と $k_{0//}$ によって形作られる平行四辺形の対角線で表される。つまり入射光の電場のうち、 k_{sp} に平行な電場 E_p が表面プラズモンに変換され、 k_{sp} に垂直な電場 E_N は変換されない。この場合も、変換される表面プラズモンの波数は、格子ベクトルと入射角に依存した離散的な値となる。

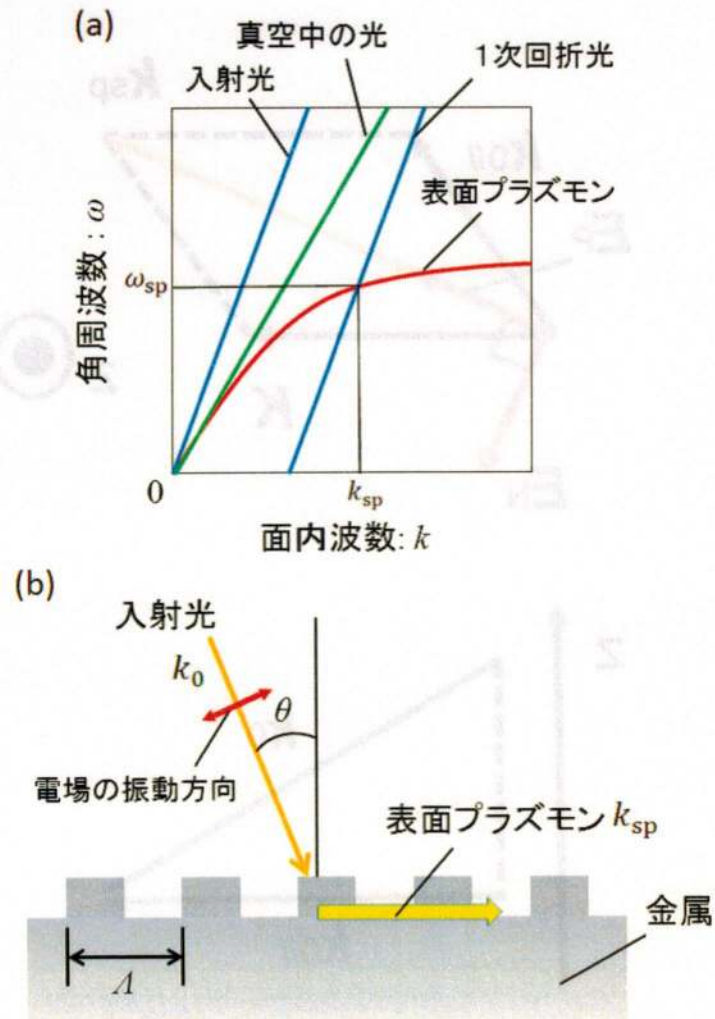


図 2.8: (a) 金属への入射光と表面プラズモンの分散、ただし面内波数は波数の接線成分 (b) 格子のピッチ Λ の 1 次元の回折格子と入射角 θ で入射する波数 k_0 の光

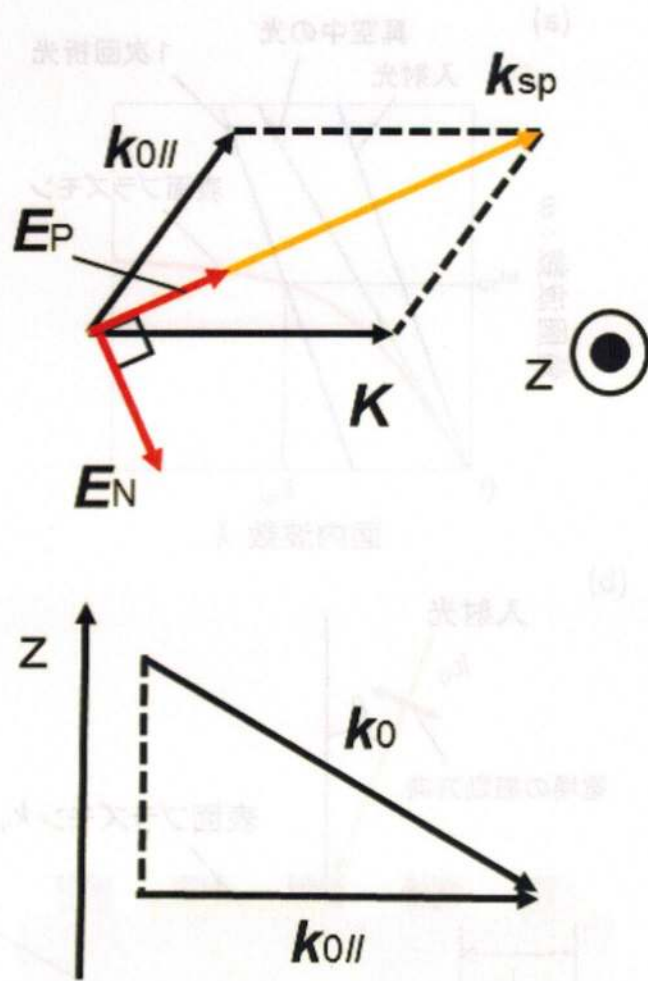


図 2.9: 1次元金属回折格子の格子ベクトル K に平行でない方向から波数 k_0 の光を入射したときの表面プラズモン

2.3.2 プラズモニック電極の構造

これまでも1次元または2次元のスリットや穴列を設けた金属薄膜を、太陽電池の透明電極として用いる研究はなされている。金属薄膜の透過率はITOなどの酸化物の電極と比べて大幅に低い、スリットや穴を設けることでその透過率を向上させることができる。しかし、そのような手法をもってしても金属の透過率はITOより低いので、それらの構造によって変換される表面プラズモンが発電において大きな役割を果たすことになる。

しかし1次元または2次元の周期的な構造は太陽電池の透明電極として致命的な欠点を有している。1次元格子構造は格子の並ぶ方向にとびとびの波数ベクトルを有しているが、これは2.3.1項で述べたことと対応しており、一次元の格子構造はある入射角においてとびとびの波数の光のみを表面プラズモンに変換することを示している。さらに図2.9に示したように1次元格子構造は格子ベクトル K と入射光の金属の面内方向に平行な波数成分 $k_{0//}$ によって決定される k_{sp} と平行な電場成分のみを表面プラズモンに変換する。つまり、1次元回折格子によって変換される表面プラズモンは大きな入射角依存性と偏光依存性を持つということがわかる。太陽光は直線偏光ではなく、さらに時間によって異なる角度から入射するので、太陽電池の透明電極として用いるためにはこれらの依存性を排除することが必要である。さらに太陽光は可視から近赤外域まで高い光強度を有しており、これらを効率よく光吸収に導くために広帯域の光を表面プラズモンに変換できる構造が求められる。

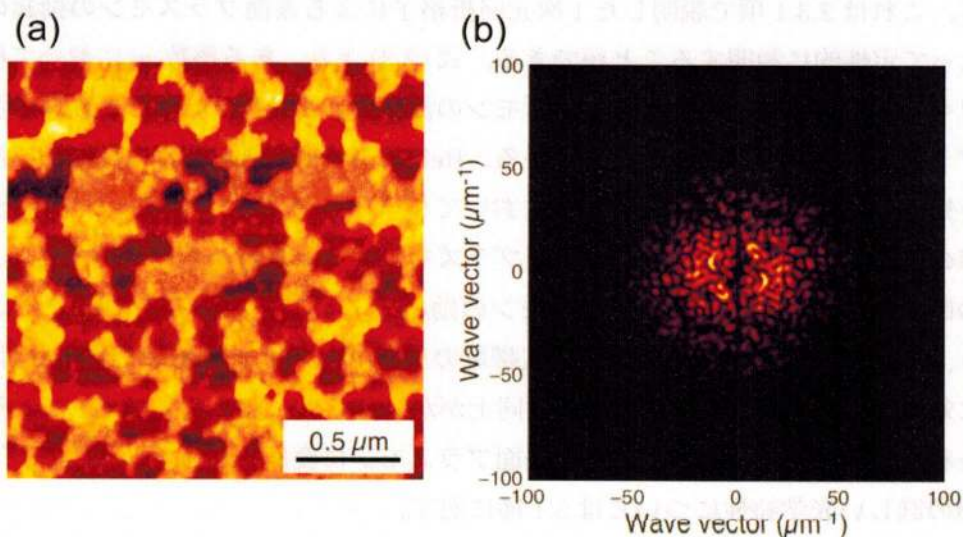


図 2.10: プラズモニック電極の (a)AFM 像と (b) 角周波数のパワースペクトル

そこで本研究ではランダムな円開孔を有する銀薄膜(プラズモニック電極)を考案した。図2.10(a)と(b)にプラズモニック電極のAFM像とそのパワースペクトルをそれぞれ示す。パワースペクトルはAFMによる測定で得た実空間の高さ分布を高速フーリエ変換することで得られ、 $\tilde{U}(K_x, K_y)$ および $U(x, y)$ をスペクトルおよび高さ分布として次式で表される。

$$\tilde{U}(K_x, K_y) = \int \int U(x, y) e^{-iK_x x} e^{-iK_y y} dx dy \quad (2.4)$$

パワースペクトルは $|\tilde{U}(K_x, K_y)|^2$ で与えられる。ランダムな構造によってプラズモニック電極はあらゆる方向に広帯域の空間周波数成分を有しており、これにより先行研究において問題であった入射光の表面プラズモンへの変換における偏光依存性と入射角依存性を排除できる。プラズモニック電極は偏光方向にかかわらず、広帯域の入射光を表面プラズモンに変換し、活性層における吸収の増強を導く。本研究では円開孔の直径を100 nm、開孔部分の被覆率を30%に固定して実験を行った。

似たような構造の金属薄膜は Reilly III らによって提案されている [29, 30]。しかしプラズモニック電極の開孔同士は凝集しているのに対し、彼らの作製した薄膜の開孔同士はそれぞれ離れているという点でプラズモニック電極の構造と異なる。彼らは電極の面積に対する開孔数の密度を変えることで開孔と開孔の間の距離の制御を行っており、開孔の被覆率を高くするにつれて表面プラズモンによる吸収率のピークが短波長側にシフトすることを観測している。これは2.3.1項で説明した1次元回折格子による表面プラズモンの励起のメカニズムによって定性的に説明することができる。式(2.3)より、ある整数 m において格子ピッチ Λ を短くすると、励起される表面プラズモンの波数 k_{sp} は大きくなり、より短い波長の光を表面プラズモンに変換できることがわかる。Reilly らが開孔の被覆率を高くし、開孔同士の距離を短くしたことは1次元回折格子において格子ピッチを短くすることに対応しており、被覆率の増加とともにより短波長の表面プラズモンによる吸収が表れているといえる。しかしこの時の吸収率における表面プラズモンの励起によるバンドの半値全幅はおよそ100 nmであり、太陽光のスペクトルに対して広帯域の表面プラズモンを励起できるとは言えない。それに対し、プラズモニック電極は開孔同士がかい離していないことによって広帯域の波数成分を有しており、広帯域の入射光を表面プラズモンに変換できるといえる。プラズモニック電極の詳しい光学特性については5.1節に記す。

2.3.3 プラズモニック太陽電池の構造

図2.11(a)に本研究で作製したプラズモニック電極を透明電極として取り入れた太陽電池(プラズモニック太陽電池)の構造を示す。比較のために、従来のITOを透明電極とした逆

型有機薄膜太陽電池の構造を図 2.11(b) に示す。プラズモニック太陽電池の電子輸送層、有機活性層、正孔輸送層および正極にはそれぞれ TiO_2 、P3HT:PCBM、PEDOT:PSS または MoO_3 、そして銀を用いた。それぞれの層の膜厚についてはのちの章で説明する。

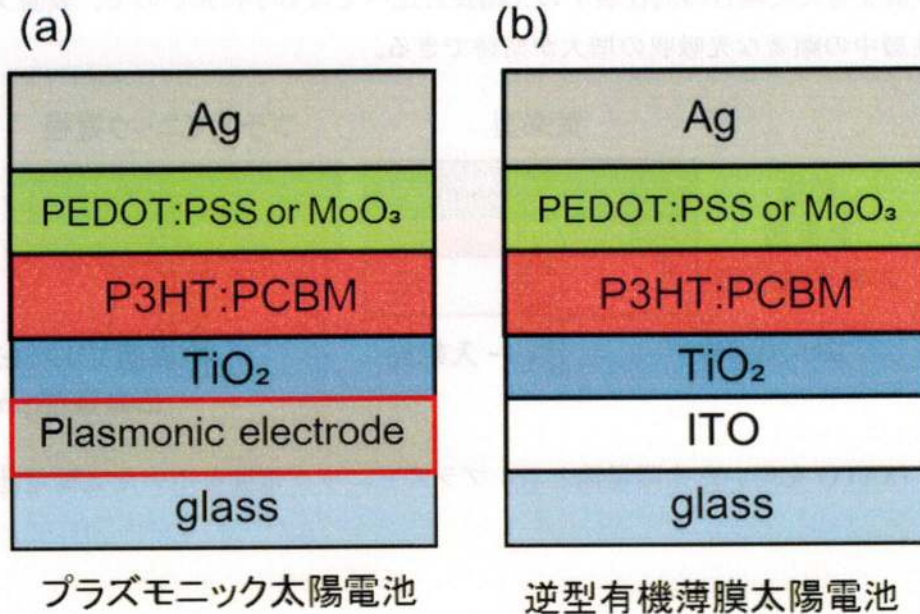


図 2.11: (a) プラズモニック太陽電池と (b) 逆型有機薄膜太陽電池の層構造

これらの太陽電池はそれぞれプラズモニック太陽電池および ITO を透明電極としており、それらの電極側から太陽光は入射する。図 2.12(a) および (b) に透明電極として ITO を用いた太陽電池と、プラズモニック電極を用いた太陽電池における入射光の光路を示す。ITO を入射光側の電極として用いた場合、ほとんどの光が ITO を透過し、活性層に吸収されながら伝搬する。そして反対側の厚い銀電極に反射され、また活性層に吸収されながら伝搬し、吸収されなかった光は ITO 側から太陽電池の外へ放出される。ITO は可視領域全体においてほぼ平坦な 85 % 以上の透過率を有しているため、吸収されなかったほとんどの光が活性層に吸収されることなく放出される。そのため、太陽電池の層構造に垂直に入射する光を考えた場合、入射光の活性層中の光路は活性層の膜厚の約 2 倍である。しかし 2.1 節でも述べた通り、有機太陽電池の活性層は無機太陽電池ほど厚膜にすることができず、特に P3HT:PCBM を用いた論文では厚さ 100-200 nm ほどが最適値となっている。つまり、ITO および P3HT:PCBM をそれぞれ透明電極および活性層として用いた太陽電池の活性層中の光路長は 200-400 nm だと言える。

それに対しプラズモニック電極の透過率は ITO の 2 分の 1 から 3 分の 1 ほどである。逆型

太陽電池に比べると透過光は少ないが、プラズモニック電極の構造は入射光を電極の面内方向に伝搬する表面プラズモンに変換する。表面プラズモンは金属表面を伝搬する表面電磁波であり、その間活性層と金属に吸収され、減衰しながら伝搬する。その伝搬長は数 μm [34] と垂直入射を考えた場合の活性層中の光路長と比べてはるかに長いので、表面プラズモンによる活性層中の顕著な光吸収の増大が期待できる。

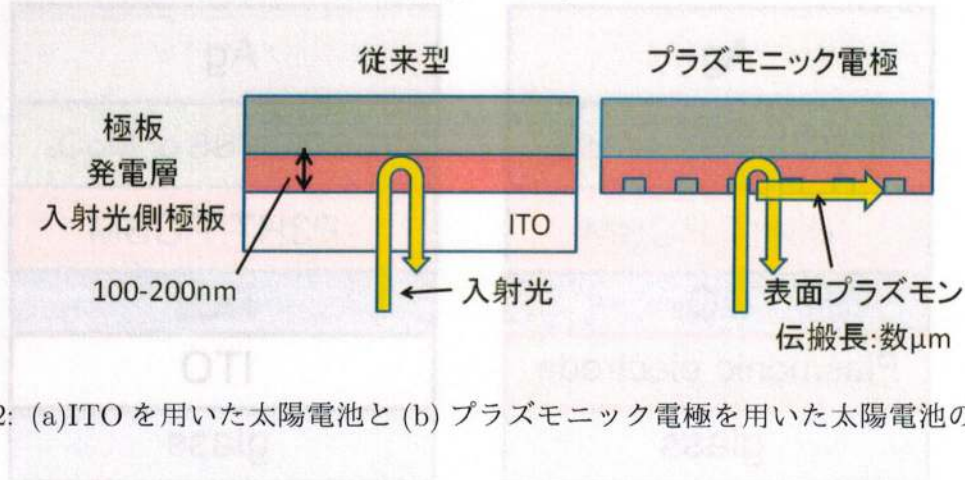


図 2.12: (a)ITO を用いた太陽電池と (b) プラズモニック電極を用いた太陽電池の入射光の光路

第3章 プラズモニック太陽電池および逆型有機薄膜太陽電池の作製手順

本章ではプラズモニック太陽電池および逆型太陽電池の作製方法を説明する。それぞれの太陽電池の層構造は2.3.3項で示したとおりで、プラズモニック電極およびITO電極を負極としてその上に電子輸送層、活性層、正孔輸送層および銀正極を堆積させた。2つの太陽電池の作製行程に関して、負極の作製や処理以外はすべて同じである。

3.1 プラズモニック電極の作製

プラズモニック電極のランダム円開孔の構造の作製のためにコロイダルリソグラフィーを用いた。図3.1にその作製手順を模式図で示す。はじめにガラス基板にランダムに粒子を固定する。粒子を定着した基板に銀を蒸着した後、スコッチテープを使って粒子を除去することで粒子のある場所の銀と粒子のみがはがれ、ランダムな円開孔を有する銀電極を得ることができる。

次にプラズモニック電極の詳細な作製手順を説明する。まず、ガラス基板 (Matsunami Micro Slide Glass Fine Frost FF-002) を2つに切断し、シランカップリング剤である 3-aminopropyltrimethoxysilane (和光純薬工業) を水を溶媒として質量比1%としたものに1分間浸漬した。その後、引き上げた基板を純水で洗浄し、オープンにて50°Cで乾燥した。次に直径0.1 μm のシリカ粒子懸濁液 (Polysciences, Silica Microspheres 0.10 $\mu\text{m} \pm 0.03 \mu\text{m}$, 5.4 % aqueous dispersion) を純水で二倍希釈したものを0.5 mL シャーレに滴下した。このシャーレに基板を裏返しにして1分間静置し、引き上げた基板を精製水にて洗浄した。最後にオープンで50°Cで乾燥した。次に基板の粒子を定着させた面に銀を蒸着した。膜厚とその条件については次の章で説明する。

次にスコッチテープで粒子を除去するが、このときにプラズモニック電極の一部を露出して配線に用いるため、電極の一部を堆積物で覆われないように工夫しなければならない。活性層の材料を基板全体にスピコートする工程において、ITO電極を用いたときはアセトンをしみこませた綿棒でこすって有機物を除去し、電極を露出させることができる。しかし

プラズモニック電極は綿棒でこすることで電極自体がはがれてしまうのでこの方法は使えない。このことを考慮したプラズモニック電極の粒子を除去する手順を図3.2に示す。粒子を定着させた基板に銀を蒸着した後、電極の端を残してスコッチテープで粒子を除去する。このとき粒子がムラなく除去できるようにスコッチテープはしっかりと貼り、その上から定規のような平らなものでかるくこすってからのはがした。次に、電極を露出させたい部分にスコッチテープを貼った。このとき電極に直接スコッチテープを貼ってしまうと、測定の際に開孔構造のある部分に導線を接続することになり、安定した測定が行えなくなる。さらにスコッチテープを長時間貼っておくことで粒子がない部分の銀まで一緒にはがれてしまうことも問題である。そこでスコッチテープと銀の間に小さく切ったパラフィルム (Pechiney Plastic Packaging) を挟み、太陽電池の最後の層を堆積させた後にこのテープとパラフィルムをはがした。

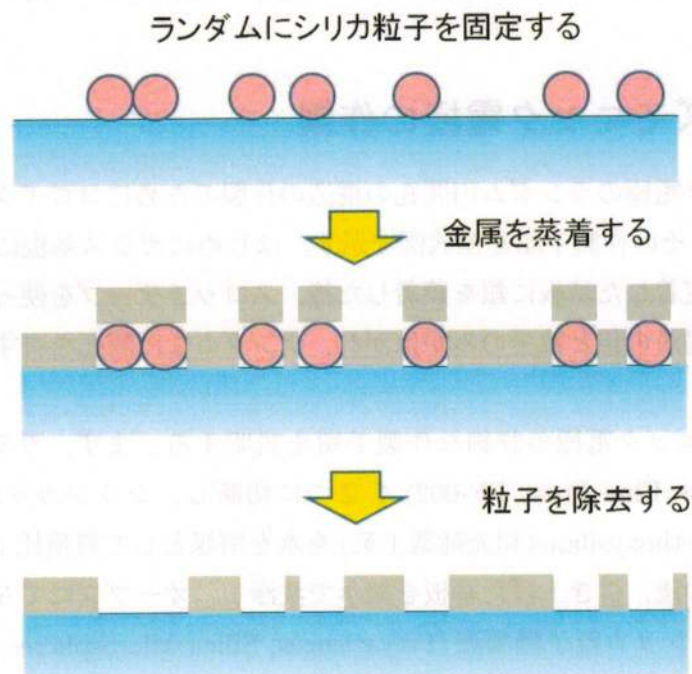


図 3.1: プラズモニック電極の作製工程

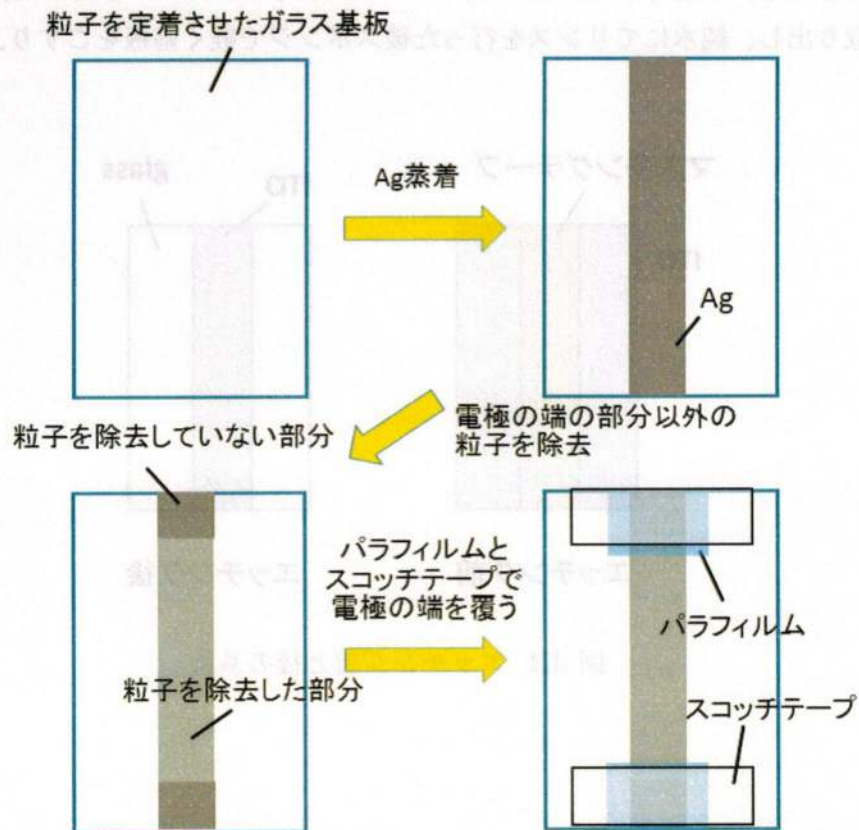


図 3.2: 粒子を除去する際の手順

3.2 ITO基板のエッチング

基板にはITO付きガラス基板 (EHC Global, M0846, 25.4 mm × 38.1 mm × 1.1 mm) を用いた。ITOの膜厚は約100 nmで、そのシート抵抗値は10 Ω/□である。この基板にはガラス基板全体にITOが成膜されているが、不要な部分のITOを除去するためにエッチングを行った。エッチング後に残す部分をマスクするため、5 mm幅に切った耐酸性マスクテープ (日東電工, エレップマスクング N-300) を図3.3に示すように基板に貼り付け、濃塩酸と濃硝酸を3:1に混合した溶液 (王水) にて10分間エッチングを行った。その後基板を溶液から取り出し、純水にてリンスを行った後スポンジで軽く基板をこすり、テープをはがした。

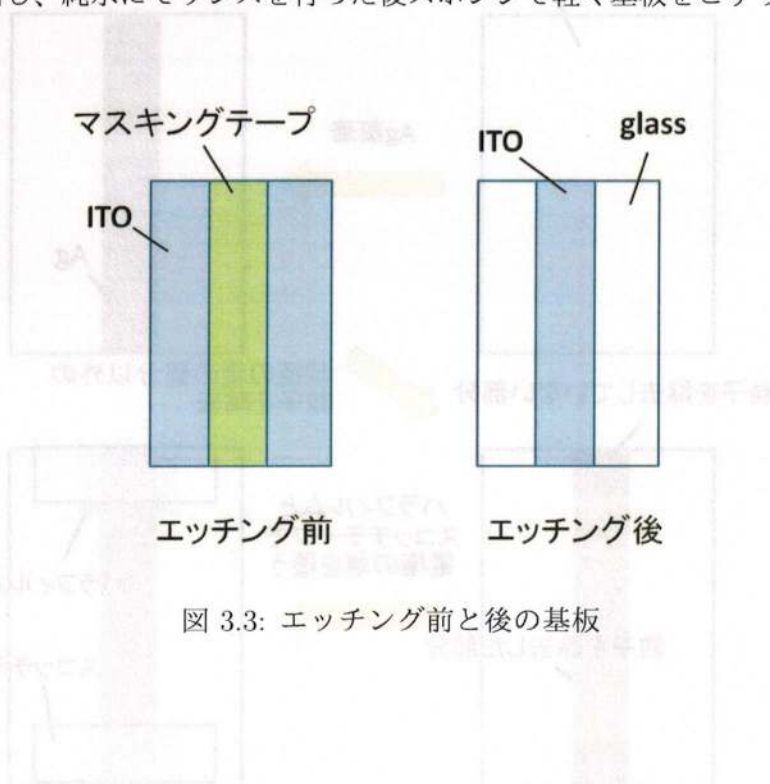


図 3.3: エッチング前と後の基板

3.3 ITO基板の洗浄

次に家庭用中性洗剤をつけたスポンジで基板表面を軽く洗浄した。その後、超音波洗浄用中性洗剤コンタミノンUS (和光純薬工業) を約1%に希釈した溶液中で15分間超音波洗浄を行い、純水での15分の超音波洗浄を2回行った。洗浄後の基板に窒素ガスを吹きつけ、十分に乾燥させた。プラズモニック電極の洗浄は行わなかった。

3.4 TiO₂ のスパッタリング

洗浄後のITO基板と作製したプラズモニック電極にTiO₂をアルゴンイオンスパッタした。図3.4はスパッタリング後の基板の図である。スパッタ装置にはアルバック社製のRFP-1SHを用いた。

5.0×10^{-5} Torr 程度の真空状態にしたチャンバー内にArガスを注入し 5.0×10^{-3} Torrに保った状態で、200 Wの電力で放電しスパッタリングを行った。なおITOとプラズモニック電極を負の電極として用いるため、TiO₂は基板全体にはスパッタリングせずに図のように電極をある程度露出させておいた。TiO₂の膜厚はスパッタリング時間を変えることによって調整した。

ITOを露出させておく

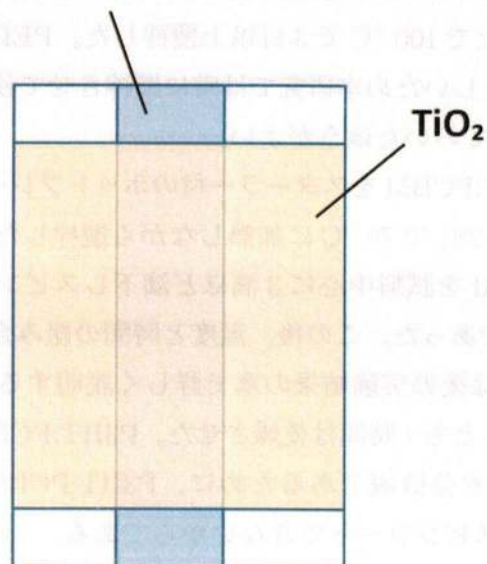


図 3.4: スパッタリング後の基板

3.5 P3HT:PCBM と PEDOT:PSS の塗布

次に有機活性層であるP3HT:PCBMと正孔輸送層であるPEDOT:PSSをこの順にスピノコーターによって基板に塗布した。スピノコーターはMIKASA社製のMIKASA SPIN-

COATER 1H-D3を用いた。

本研究では正孔輸送層として PEDOT:PSS もしくは MoO_3 を用いたので、 MoO_3 を正孔輸送層とする太陽電池を作製するときは PEDOT:PSS は塗布しておらず、逆もまたそうである。P3HT:PCBM は研究当初はキットとして最初から混合液として調製されているもの (Sigma-Aldrich, PV1000 kit Organic photovoltaic ink system) を使用した。この溶液は *o*-ジクロロベンゼンを溶媒として P3HT と PCBM を質量比 2.2 % で溶解させたものである。途中から P3HT (Luminescence Technology) と PCBM (American Dye Source, 99.5 %) を購入し、溶媒に自ら混合して作製した溶液を用いた。このとき、1 mL の *o*-ジクロロベンゼン (和光純薬工業) に対し P3HT と PCBM を 15 mg ずつ混合した。

P3HT:PCBM は空气中で劣化するため、あらかじめ少量を窒素雰囲気中で褐色のバイアル瓶に移し代えて用いた。このとき瓶に攪拌子を入れ、後に攪拌できるようにした。この溶液に不溶成分や凝集物が存在すると、成膜後に塗布欠陥ができてしまう。そのため P3HT:PCBM 溶液はホットプレート上で 100 °C で 3 日以上攪拌した。PEDOT:PSS は大気中で扱っても問題ないが、溶解性に乏しいため本研究では常に攪拌させて使用した。PEDOT:PSS は最初は 1~3 日ほど攪拌させておいたほうがよい。

まず小分けした P3HT:PCBM をスターラー付のホットプレート (AS ONE, DIGITAL HOT PLATE/STIRRER DP-2S) で 70 °C に加熱しながら攪拌した。試料表面に窒素ガスを吹きつけた後、P3HT:PCBM を試料中心に 3 滴ほど滴下しスピンコートを行った。このときの溶液の温度は約 50 °C であった。この後、温度と時間の組み合わせを変えてアニールを行った。この条件に関しては後の実験結果の章で詳しく説明する。アニール時間も含めスピンコートを行ってから短くとも 1 時間は乾燥させた。P3HT:PCBM は疎水性で後にスピンコートする PEDOT:PSS は水分散液であるために、P3HT:PCBM が十分に乾燥していないと PEDOT:PSS をうまくスピンコートできないからである。

十分な乾燥の後、PEDOT:PSS のスピンコートを行った。PEDOT:PSS は 50 °C 以上に加熱すると変質し、スピンコートを行った際に凝集が生じる原因となる。そのため PEDOT:PSS 溶液の温度は室温程度とし、基板の温度が 50 °C 以下になっていることを確認してからスピンコートを行った。その後、ホットプレートによってアニールを行った。アニールは有機活性層中の有機半導体である P3HT と PCBM を相分離させ、1.1.1 節で示した理想的なバルクヘテロ構造に近づけることを目的としている。このとき、アニールの温度や時間が相分離に大きく影響を与える。この条件については実験結果および考察において述べる。アニールの後、不要な部分の P3HT:PCBM と PEDOT:PSS をアセトンやクロロホルムによって除去した。図 3.5 は不要な部分を除去した後の試料の図である。

P3HT:PCBM, PEDOT:PSS

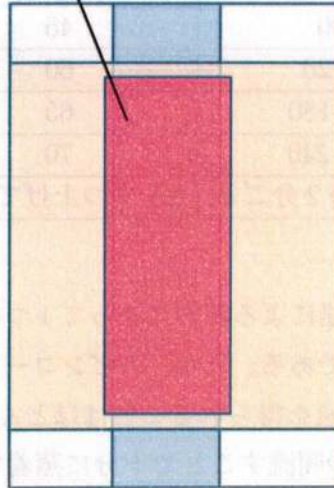


図 3.5: 不要な部分の活性層を除去した後の基板

3.6 MoO₃ と銀の蒸着

本研究における蒸着にはいずれも ALSTechnology 社製の E-100 を用いた。MoO₃ を正孔輸送層として用いる試料には、MoO₃ の粉末 (Alfa Aesar, 99.9995 %) を抵抗加熱を用いて P3HT:PCBM の上に蒸着した。このとき蒸着厚にむらが出ないように基板を 50 rpm で回転させた。MoO₃ は粉上のもので、急に電流を上げると突沸が生じるので注意しなければならない。MoO₃ の蒸着にはボートの部分が 10×20mm のタングステンボートを用いた。表 3.1 に電流を上げる過程を示す。この表に従い、12-15 分で膜厚約 10 nm の膜を堆積させた。

その後、PEDOT:PSS もしくは MoO₃ の上に正極板となる銀を蒸着した。ボートの部分が 6×40 mm のタングステンボート (ニラコ, SV106W) を使用した。直径 0.5 mm の銀線を切り取ってボートに乗せ、それをすべて蒸発させたが、このときの銀線の長さを変えることで膜厚を制御した。銀線の長さ蒸着後の膜厚の関係は次章で説明する。蒸着の際、マスクを用いて図 3.6 に示すような形状に金属を蒸着した。ITO もしくはプラズモニック電極と正極の銀電極が重なった部分が太陽電池として機能する。電極を大きくとると構造内に塗布欠陥などの問題が生じる可能性が高くなるため、極力電極を小さくする必要がある。電極を 3 つ作

表 3.1: MoO₃ の蒸着におけるプロセス

時間 (sec)	電流値 (A)
0-30	15
30-60	30
60-90	45
90-120	60
120-180	65
180-240	70
以降2分ごと	2A ずつ上げていく

製した理由は、前述した塗布欠陥による障害によって1つの電極からでは正確な測定結果が得られないことを考慮したためである。ただ、スピコーターの特性による膜厚の不均一性から3つの電極から同一の測定値を得られることはほとんどなかった。

銀線は75~90 Aの電流を数秒間流すことで十分に蒸着できる。このときチャンバー内の真空度は 5.0×10^{-6} Torr程度とし、蒸着厚にむらが出ないように基板を50 rpmで回転させた。このとき銀の膜厚は約100 nmであった。膜厚の測定方法に関しては次の章で詳しく説明する。

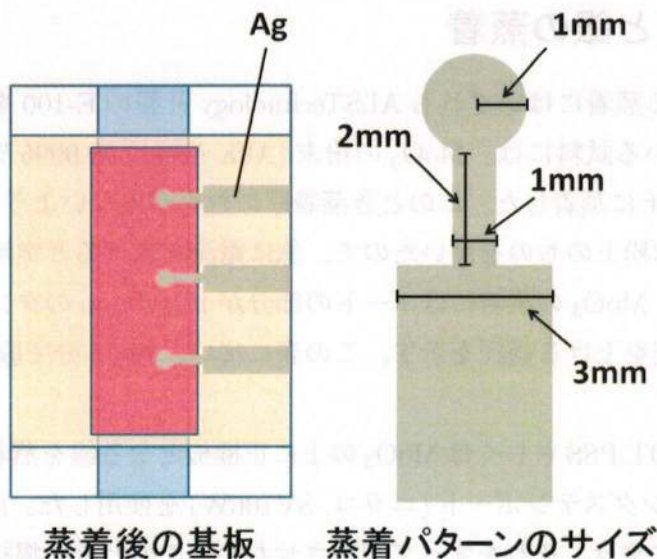


図 3.6: 蒸着後の基板

第4章 太陽電池の各層の膜厚制御と膜厚測定

4.1 膜厚測定の方法

膜厚の測定方法に関して記述する。本研究ではTiO₂、P3HT:PCBM、PEDOT:PSSおよび銀の膜厚を測定するためAFMを段差計として用いた。AFMはSPI3800N、SPA400(エスアイアイ・ナノテクノロジー)とNanoscale Hybrid Microscope VN-8010(KEYENCE)を用いた。

太陽電池作製に使用したITO基板と同サイズの洗浄したガラス基板に測定したい物質を成膜し、基板自体を傷つけないように注意して測定したい膜のみをカッターで傷つけ、AFMによって膜厚(段差)を測定した。なおP3HT:PCBMおよびPEDOT:PSSはスピンコートの特長上、基板の中心付近と外周付近では膜厚に多少の差があるが本測定では中心付近の膜厚を測定した。図4.1は銀の膜厚をAFMを用いて測定した図の一例である。

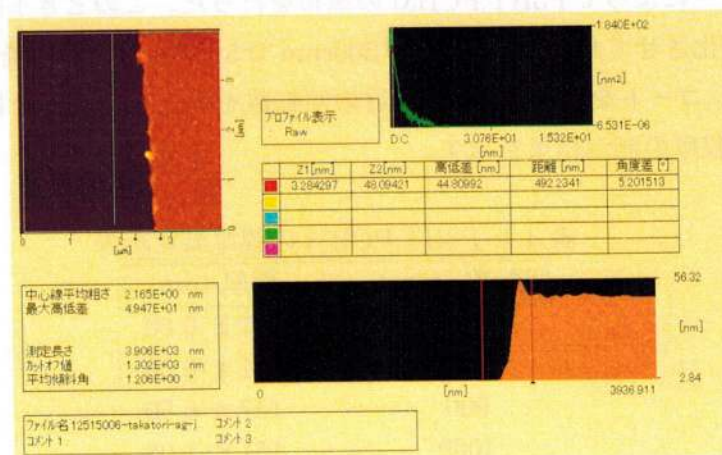


図 4.1: AFM を用いた膜厚の測定図

4.2 膜厚測定結果

4.2.1 TiO₂

3.4節に記した条件でスパッタ時間を変化させ、スパッタするTiO₂の膜厚を制御した。表4.1に膜厚の測定結果を示す。

表 4.1: TiO₂ の膜厚測定結果

スパッタ時間 (min)	膜厚 (nm)
1	6.85 ± 1.41
4	26.3 ± 0.652
7	47.0 ± 2.00

4.2.2 P3HT:PCBM

スピncerターによってP3HT:PCBMの塗布を行った。このとき1回のスピncerコートの中で回転数を変化させており、1段階目が500rpmで5秒間、2段階目を表4.2に示す回転数で30秒間スピncerコートを行った。2段階目の回転数を変化させることによって膜厚を制御した。表4.2に膜厚の測定結果を示す。

表 4.2: P3HT:PCBM の膜厚測定結果

回転数 (rpm)	膜厚 (nm)
600	237 ± 0.00
800	181 ± 6.50
900	157 ± 6.50
1000	151 ± 1.08
1200	125 ± 0.410
1500	103 ± 2.50
2000	76.3 ± 2.80

4.2.3 PEDOT:PSS

スピナーによって PEDOT:PSS の塗布を行った。P3HT:PCBM と同じ条件で、2 段階目の回転数を変化させることによって膜厚を制御した。表 4.3 に膜厚の測定結果を示す。

表 4.3: PEDOT:PSS の膜厚測定結果

回転数 (rpm)	膜厚 (nm)
1000	168 ± 7.39
2000	91.9 ± 4.80
3000	74.4 ± 8.08
4000	56.3 ± 4.15
5000	50.0 ± 0.00
6000	41.3 ± 2.17

4.2.4 銀

直径 0.5 mm の銀線を用いて銀の蒸着を行った。用いる銀線の長さを変えることによって膜厚を制御した。表 4.4 に膜厚の測定結果を示す。この結果から、30 nm の膜厚のプラズマ電極と 100nm の膜厚の反射側銀電極を作る際はそれぞれ 30 mm および 120 mm の銀線を切り取って蒸着を行った。

表 4.4: 銀の膜厚測定結果

銀線の長さ (mm)	膜厚 (nm)
30	32.3 ± 2.01
40	42.3 ± 0.354
80	69.9 ± 0.825
120	97.5 ± 0.816

第5章 プラズモニック電極の光学および電気的特性

5.1 プラズモニック電極の光学的特性

現在有機太陽電池の透明電極として最も一般的に用いられているITOは、可視の広い領域において85%以上の高い透過率を有している。それと比較して金属薄膜の透過率はかなり低い。プラズモニック電極の円開孔はその部分において100%の光を透過させ、さらにその構造によって励起された表面プラズモンが電極の面内方向に伝搬することによって入射光を効率よく活性層に吸収させることができる。これらの透過率や吸収率は電極の膜厚に依存するため、プラズモニック電極の透過率、反射率および吸収率の膜厚依存性を調査した。

5.1.1 測定方法

4.2.4項で示したように、直径0.5 mmの銀線の長さを変えることによって蒸着する銀の膜厚を制御し、10、20、30および40 nmの膜厚のプラズモニック電極を作製した。それらのプラズモニック電極の透過率および反射率を紫外可視分光光度計(島津製作所, UV-2550)を用いて測定した。比較のため、同じ膜厚の銀薄膜に対しても同様の測定を行った。透過率の測定では試料を装着せずに測定したものをベースラインとし、0.5 nm刻みに測定を行った。反射率は反射率測定ユニットを用いて、同じく0.5 nm刻みに測定を行った。このとき試料への入射角は5°で、ベースライン測定には測定領域にわたって反射率100%の誘電体多層膜反射鏡(Semrock, Max MirrorTM MMI-311-A)を用いた。プラズモニック電極および銀薄膜の吸収率は測定した透過率と反射率から計算によって求めた。透過率、反射率および吸収率をそれぞれ T 、 R および A とし、次式を用いて吸収率を算出した。

$$A = 1 - (T + R) \quad (5.1)$$

5.1.2 測定結果

測定した膜厚 10-40 nm のプラズモニック電極と銀薄膜の透過率、反射率および吸収率をそれぞれ図 5.1 および図 5.2 に示す。さらにこれらの結果から、波長 500 nm におけるプラズモニック電極と銀薄膜の透過率、反射率および吸収率の膜厚依存性を図 5.3 に示す。

図 5.3 よりプラズモニック電極と銀薄膜の両方において、膜厚が厚くなるにつれて反射率が増大し、透過率は減少した。一方で吸収率においては、銀薄膜では膜厚が厚くなるにつれて吸収率が減少するのに対し、プラズモニック電極では膜厚 10-40 nm の範囲では膜厚が厚くなるにつれて吸収率は増大した。開孔構造によってプラズモニック電極の透過率は同じ膜厚の銀薄膜よりも高くなり、透明電極としてより多くの入射光を透過することができることがわかる。銀薄膜の透過率、反射率および吸収率は膜厚 10-40 nm の範囲ではほぼ線形のふるまいがみられるが、プラズモニック電極のそれは 10-20 nm のところで最も傾きが大きく、膜厚が厚くなるにつれて傾きが 0 に近づいている。

5.2 プラズモニック電極の電気的特性

金属は薄膜にすることで高い透過率を得ることができるが、そうすることで抵抗値が増大し、特に極薄 (< 10 nm) の膜厚においては自由電子の基板との境界散乱により、急激に抵抗が増加する。さらにプラズモニック電極のように物質にスリットや開孔などの構造を与えることでも抵抗は増加する。これらの抵抗値の増大は太陽電池の性能に悪影響を与えるため、プラズモニック電極を太陽電池の透明電極として用いるにあたっては電極の光学的な特性だけでなく、電気的特性も調査する必要がある。

今回作製したプラズモニック電極のような薄膜の抵抗を評価する量として、一般的にシート抵抗が用いられる。シート抵抗とはある一定の膜厚を有する物質の抵抗率を指し、その次元は抵抗と同じ Ω であるが、混同を避けるために Ω/\square が用いられている。一般的に有機太陽電池の電極としては、少なくとも ITO 程度のシート抵抗 ($10 \Omega/\square$) が必要とされている。そこで本節ではプラズモニック電極と銀薄膜のシート抵抗の膜厚依存性を調査した。

5.2.1 測定方法

本研究では 4 探針法によって電極のシート抵抗を測定した。4 探針法とは等間隔に並んだ 4 本のピンを試料に押し付け、外側の 2 本のピンの間に電流 I を流し、内側の 2 本のピンの

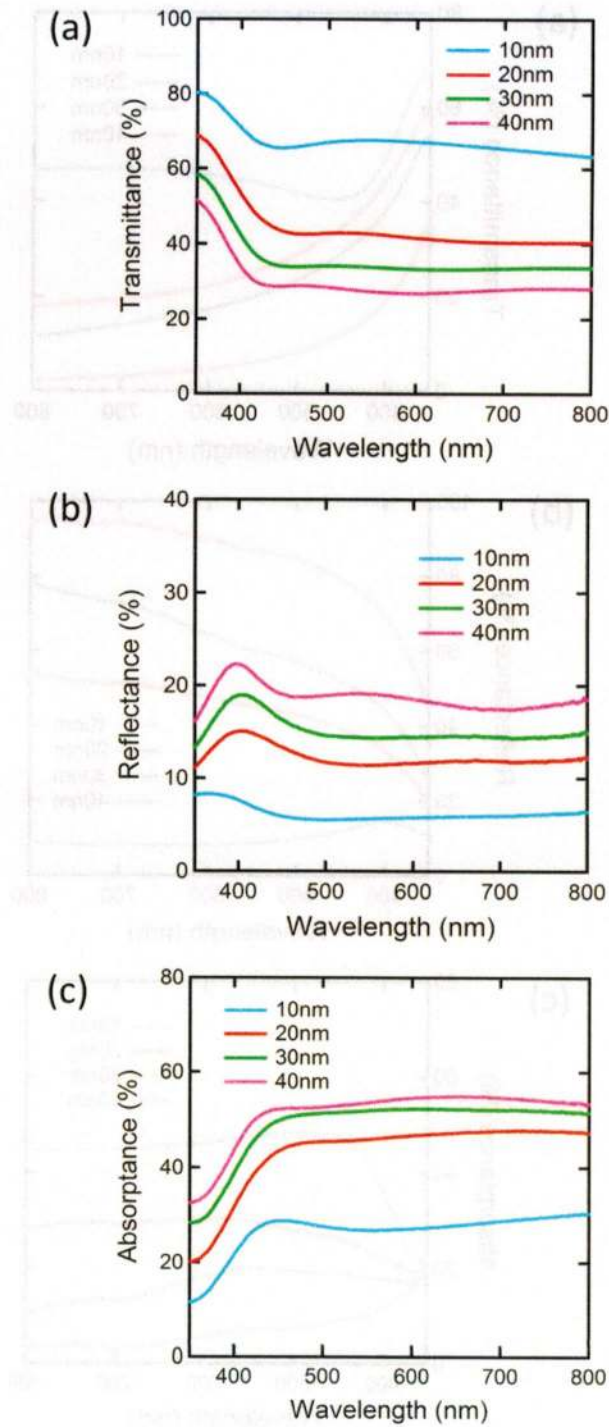


図 5.1: プラズモニック電極の (a) 透過率、(b) 反射率および (c) 吸収率の膜厚依存性

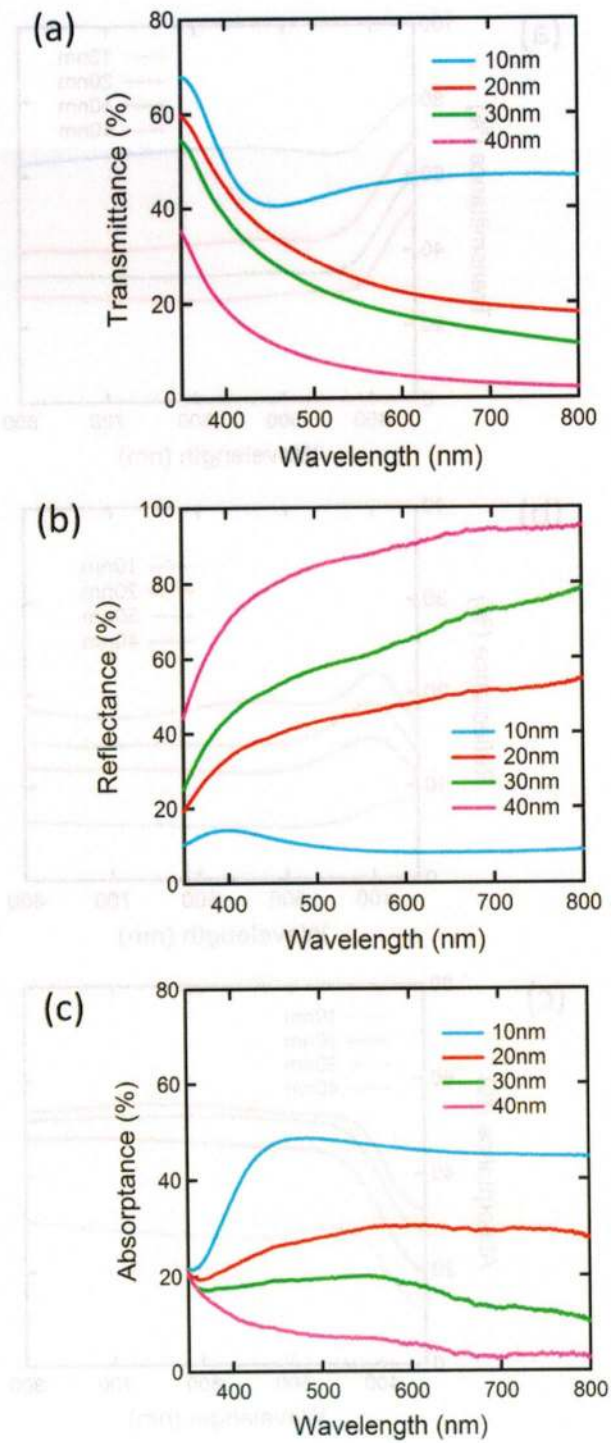


図 5.2: 銀薄膜の (a) 透過率、(b) 反射率および (c) 吸収率の膜厚依存性

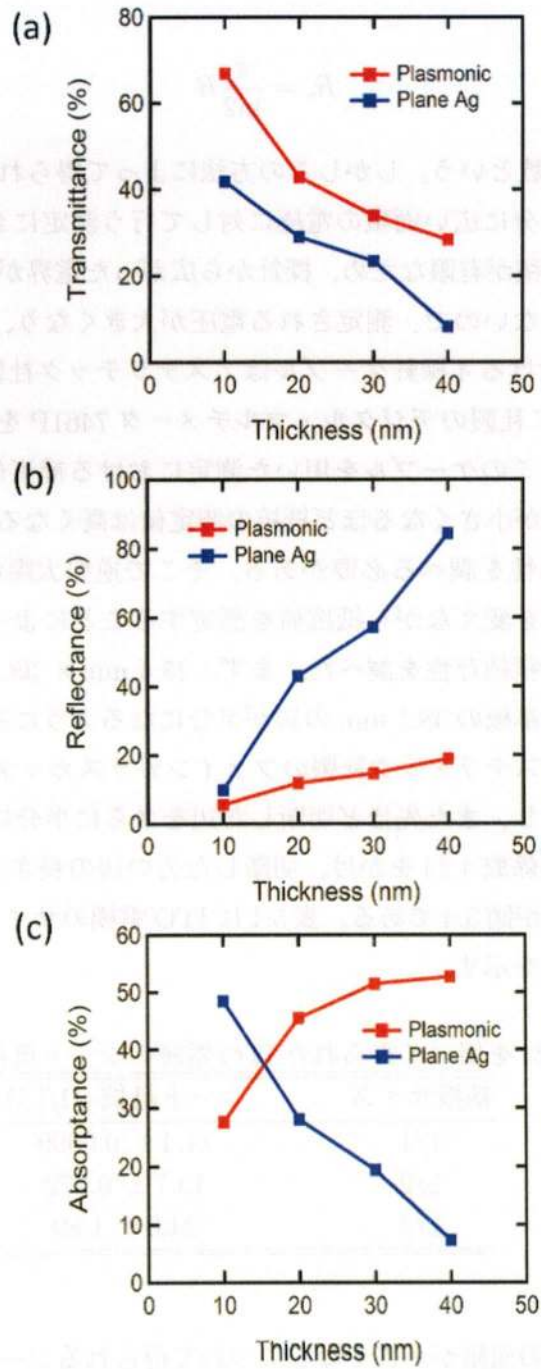


図 5.3: 波長 500 nm におけるプラズモニック電極と銀薄膜の (a) 透過率、(b) 反射率および (c) 吸収率の膜厚依存性

間の電圧 V を測定することで抵抗値 $R=V/I$ を得る方法である。このとき、シート抵抗 R_s は次式で与えられる。

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} R \quad (5.2)$$

$\pi/\ln 2 \sim 4.53$ を補正係数という。しかしこの方法によって得られるシート抵抗値は、本来測定針の間隔に比べて十分に広い面積の電極に対して行う測定において妥当性を有する [42]。実際の試料ではその面積が有限なため、探針から広がった電界が試料の端から先に無限に広がっていくことができないので、測定される電圧が大きくなり、抵抗値は高く表示される。

シート抵抗測定における4探針ケーブルはアステラテック社製のSR4-Jを用い、マルチメーターにはADCMT社製のデジタル・マルチメータ7461Pを用いた。4探針ケーブルの取扱説明書によると、このケーブルを用いた測定における補正係数は4.24であるが、前述したように電極の面積が小さくなるほど抵抗の測定値は高くなるので、測定された抵抗値に4.24を掛けた値の妥当性を調べる必要がある。そこで逆型太陽電池の作製にも用いたITO電極 ($10 \Omega/\square$) の面積を変えながら抵抗値を測定することによって、得られるITO電極のシート抵抗値の電極面積依存性を調べた。まず、 $25.4 \text{ mm} \times 38.1 \text{ mm}$ のITO電極のシート抵抗値を測定し、その基板の38.1 mmの辺が半分になるように基板を切断した。このとき、基板カッターとしてアステラテック社製のファインガラスカッターEG-200を用いた。切断した基板の抵抗を測定し、また先ほど切断した辺をさらに半分に切断し、抵抗を測定した。これらの測定値に補正係数4.24をかけ、切断した方の辺の長さとして25.4 mmをかけた電極面積の関係を示したものが図5.4である。表5.1にITO電極のサイズと補正係数4.24を用いて得られたシート抵抗値を示す。

表 5.1: 補正係数 4.24 を用いて得られた ITO 電極のシート抵抗値の基板サイズ依存性

基板サイズ	シート抵抗 (Ω/\square)
1/1	11.4 ± 0.0999
1/2	13.7 ± 0.272
1/4	24.0 ± 1.89

実験結果から、電極の面積が小さくなるにつれて得られるシート抵抗値が増大していることがわかる。ITO電極のシート抵抗値を $10 \Omega/\square$ としたとき、1/1 サイズでは15%近く増大しており、1/4 サイズでは140%も増大していた。現在作製できる最大の面積のプラズモニック電極や銀薄膜は $25.4 \text{ mm} \times 24.5 \text{ mm}$ なので、電極面積は 622.3 mm^2 であり、最も面積の近い1/2サイズの実験結果から、シート抵抗値は実際の値よりも約30%増大して算出

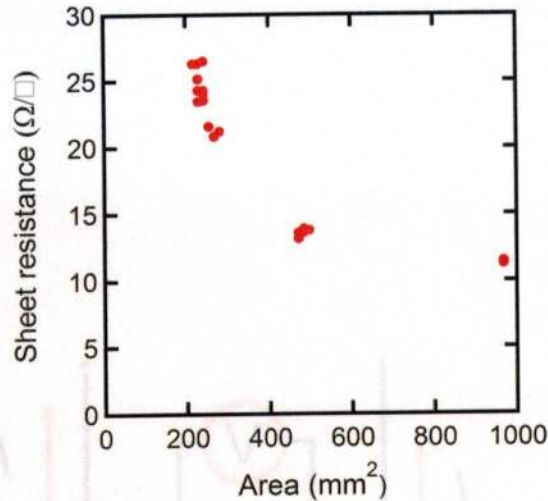


図 5.4: 補正係数 = 4.24 における ITO 電極のシート抵抗測定値の電極面積依存性

されることがわかる。これらの結果から 4 探針法を用いて今回作製したプラズモニック電極と銀薄膜のシート抵抗を求めるためには、電極の形状や探針の位置を正確に取り込んで計算された補正係数を用いることが必要であると結論する。

電極の形状ごとの補正係数を求めるため、JIS7194 におけるシート抵抗の補正係数 (RCF) を求める式 (5.3) から式 (5.6) [43] を用いて計算を行った。図 5.5 にシート抵抗の測定の模式図を示す。 a および b はそれぞれ x 軸および y 軸に平行な試料の辺の長さであり、 t はその膜厚である。探針 A、B、C および D を試料に押し当て、探針 A から D に電流 I を流したときの探針 B と C の間の電圧を測定している。式 (5.3) 中の x および y はそれぞれ探針の x 座標と y 座標を表しており、添え字の A、B、C および D はそれぞれ探針 A、B、C および D に対応している。

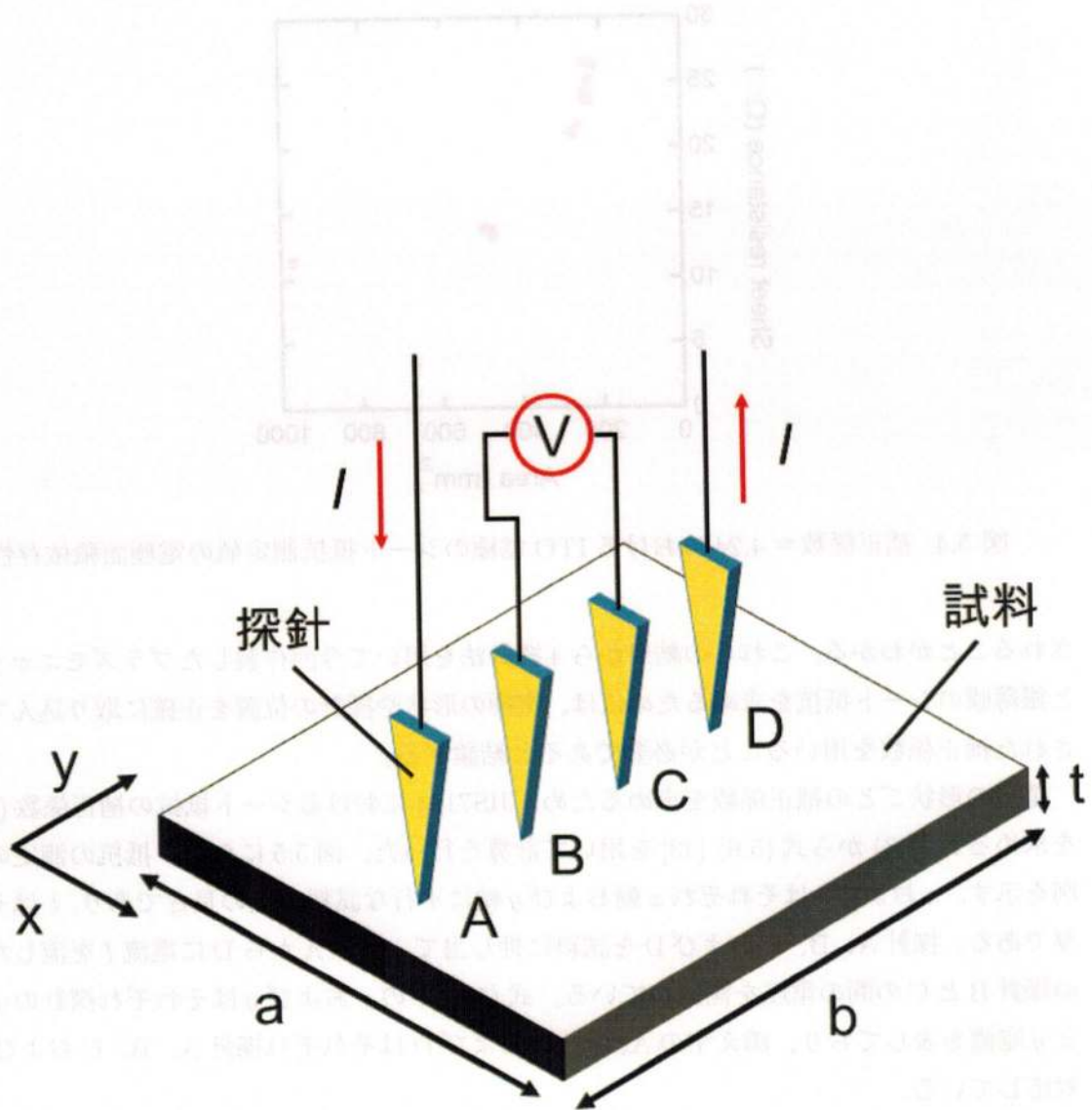


図 5.5: 4 探針法によるシート抵抗の測定の模式図

$$\begin{aligned}
\text{RCF}^{-1} = & \frac{y_B - y_C}{a} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{a\xi \sinh(b\xi)} \\
& \times \left\{ \cos(\xi x_B) \cosh \left[\xi \left(y_B + \frac{b}{2} \right) \right] - \cos(\xi x_C) \cosh \left[\xi \left(y_C + \frac{b}{2} \right) \right] \right. \\
& \quad \times \cos(\xi x_A) \cosh \left[\xi \left(y_A - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad - \cos(\xi x_B) \cosh \left[\xi \left(y_B - \frac{b}{2} \right) \right] - \cos(\xi x_C) \cosh \left[\xi \left(y_C - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad \left. \times \cos(\xi x_D) \cosh \left[\xi \left(y_D + \frac{b}{2} \right) \right] \right\} \\
& + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{a\eta \sinh(b\eta)} \\
& \times \left\{ \cosh \left[\eta \left(y_B + \frac{b}{2} \right) \right] - \cosh \left[\eta \left(y_C + \frac{b}{2} \right) \right] \right. \\
& \quad \times \cosh \left[\eta \left(y_A - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad - \cosh \left[\eta \left(y_B - \frac{b}{2} \right) \right] - \cosh \left[\eta \left(y_C - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad \left. \times \cosh \left[\eta \left(y_D + \frac{b}{2} \right) \right] \right\} \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a\zeta \sinh(b\zeta)} \\
& \times \left\{ \cos(\xi x_B) \cosh \left[\zeta \left(y_B + \frac{b}{2} \right) \right] - \cos(\xi x_C) \cosh \left[\zeta \left(y_C + \frac{b}{2} \right) \right] \right. \\
& \quad \times \cos(\xi x_A) \cosh \left[\zeta \left(y_A - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad - \cos(\xi x_B) \cosh \left[\zeta \left(y_B - \frac{b}{2} \right) \right] - \cos(\xi x_C) \cosh \left[\zeta \left(y_C - \frac{b}{2} \right) \right] \\
& \quad \left. \times \cos(\xi x_D) \cosh \left[\zeta \left(y_D + \frac{b}{2} \right) \right] \right\} \quad (5.3)
\end{aligned}$$

$$\xi = \frac{m\pi}{a} \quad (m : \text{整数}) \quad (5.4)$$

$$\eta = \frac{n\pi}{t} \quad (n : \text{整数}) \quad (5.5)$$

$$\zeta = (\xi^2 + \eta^2)^{\frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

式(5.3)を用いて、1/1、1/2および1/4サイズの導電体薄膜の補正係数を求めた。その補正係数の計算結果を表5.2に示す。

表 5.2: 1/1、1/2および1/4サイズの導電体薄膜の補正係数

基板サイズ (タテ mm × ヨコ mm)	補正係数
1/1 (25.5mm × 38mm)	3.84
1/2 (25.5mm × 19mm)	3.12
1/4 (25.5mm × 9.5mm)	1.86

算出した補正係数を用いて、測定したITO電極の抵抗値からシート抵抗を求めた。電極の形状ごとに計算した補正係数を用いて得られたITO基板のシート抵抗の電極面積依存性を図5.6および表5.3に示す。1/1、1/2および1/4のどのサイズにおいても10 Ω/□に極めて近い値が算出された。基板を切断するにあたって多少電極の大きさに差異が出てくるにもかかわらず、同じ補正係数を適用したため、基板サイズ1/4では誤差が大きくなった。1/1および1/2サイズの電極では10 Ω/□との差が1-3%程度であった。

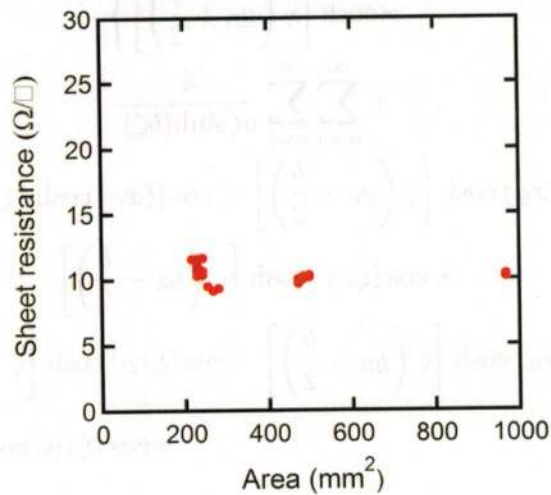


図 5.6: 計算した補正係数を用いたITO電極のシート抵抗測定値の電極面積依存性

表 5.3: 計算した補正係数を用いて得られた ITO 基板のシート抵抗の基板サイズ依存性

基板サイズ	シート抵抗 (Ω/\square)
1/1	10.3 ± 0.0905
1/2	10.1 ± 0.200
1/4	10.5 ± 0.827

5.2.2 測定結果

式 (5.3) を用いてプラズモニック電極と銀薄膜 (25.4 mm × 24.5 mm) の補正係数を求めたところ、補正係数=3.49 が得られた。膜厚 10、20、30 および 40 nm のプラズモニック電極と銀薄膜の抵抗を 4 探針法によって測定し、補正係数 3.49 をかけてそれぞれのシート抵抗を算出した。その結果を図 5.7 と表 5.4 に示す。比較のために、1/1 サイズの ITO 電極のシート抵抗 ($10.3 \pm 0.0905 \Omega/\square$) も示した。

図 5.7 のシート抵抗の測定結果より、開孔構造のためにプラズモニック電極のシート抵抗は同じ膜厚の銀薄膜よりも高く、膜厚 30 および 40 nm においては銀薄膜の約 10 倍のシート抵抗値を示した。膜厚 10 nm においては自由電子の基板との境界散乱によって、プラズモニック電極と銀薄膜ともに急激にシート抵抗が増大している。40 nm の膜厚のプラズモニック電極のシート抵抗値 ($7.51 \Omega/\square$) は ITO のシート抵抗値 ($10.3 \Omega/\square$) よりも小さく、20 nm および 30 nm の膜厚では ITO のシート抵抗値のおよそ 2 倍および 1.5 倍となった。

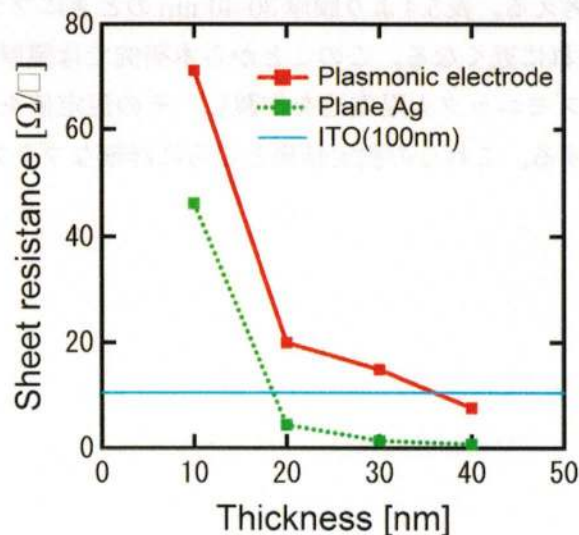


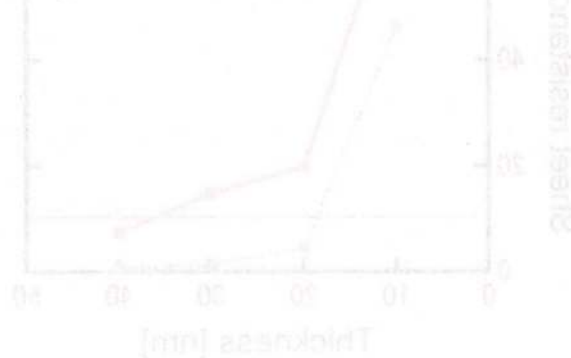
図 5.7: プラズモニック電極と銀薄膜のシート抵抗の膜厚依存性

表 5.4: プラズモニック電極と銀薄膜のシート抵抗の膜厚依存性

電極	膜厚 (nm)	シート抵抗 (Ω/\square)
プラズモニック電極	10	71.3 ± 1.40
	20	19.9 ± 2.45
	30	14.8 ± 2.85
	40	7.51 ± 0.524
銀薄膜	10	46.2 ± 17.4
	20	4.39 ± 0.400
	30	1.39 ± 0.174
	40	0.722 ± 0.0659

5.3 考察

測定結果から、プラズモニック電極の光学特性および電気的特性は膜厚 20-40 nm においてほぼ線形なトレードオフの関係にあることがわかった。プラズモニック電極を太陽電池の透明電極として用いるために、透過率および吸収率が高く、反射率が低いことが求められる。膜厚が厚くなることで透過率が低下し、反射率が増加することは問題だが、表面プラズモンによる活性層における光吸収増強の効果が顕著に表れると考えられる。しかし、6章に示す作製した太陽電池の外部量子効率の測定結果をプラズモニック電極の光学的な特性を用いて議論するために、電気的な特性であるシート抵抗値を ITO 電極のそれに近い値にすることが必要であると考えられる。表 5.4 より膜厚 30-40 nm のときにプラズモニック電極のシート抵抗は ITO 電極のそれに近くなる。このことから本研究では膜厚 30-40 nm のプラズモニック電極を用いてプラズモニック太陽電池を作製し、その測定値を ITO 電極を用いた逆型太陽電池のそれと比較する。これらの測定結果とさらに詳細なプラズモニック電極の膜厚の決定は 6章に記す。



第6章 逆型有機薄膜太陽電池の評価

6.1 太陽電池の評価方法

この節では作製した太陽電池の評価方法について記す。本研究では太陽電池の電流-電圧 (I-V) 特性と外部量子効率を測定して評価を行った。

6.1.1 太陽光スペクトルとエアマス

太陽光のエネルギー源は、核融合であり、毎秒 6×10^{11} kgの水素がヘリウムになり、 4×10^3 kgの質量損失が、アインシュタインの関係式 ($E = mc^2$) から 4×10^{20} Jのエネルギーとなる。このエネルギーの大部分は、紫外から赤外領域の電磁波 (波長:0.2~3 μm) として放射される。

地球の大気圏外において、太陽の方向に垂直で地球から太陽の平均距離ではエネルギー密度はいつも一定である。この太陽光のエネルギー密度を太陽定数といい、地球の太陽からの平均距離である 1.496×10^8 kmで、 1367 W/m^2 の強度となる。

地表には大気によって散乱と吸収による影響を受けた光が届くので、大気圏外よりも光は弱くなる。太陽光は地球の大気を通過すると少なくとも30%は減衰するが、その減衰の割合は主に大気における光路長で決まる。太陽が天頂から直接入射する時、これはもっとも短くなる。光路長の最小値に対する実際の光路長の比はエアマス (Air mass:大気質量) で表す。太陽光が天頂から入射しているときエアマスは1であり、その放射はエアマス1放射と呼ばれる。エネルギー密度が太陽定数のとき、エアマス0である。太陽光の地表に対する入射角を θ とするとエアマスは次式で与えられる。

$$\text{Air mass} = \frac{1}{\cos\theta} \quad (6.1)$$

図6.1にエアマス1とエアマス1.5の模式図を表した。エアマス1.5のほうが大気圏での観測者までの光路長が長いのでエアマス1よりも弱い光となり、スペクトルも変化する。エアマス1.5のとき天頂に対する入射角 θ は約 48° となる。

つまりエアマスが増加すると光路長が長くなることになり、吸収バンド近くでの減衰だけでなく、全波長域で地球に到達するエネルギーは減衰する。地上における太陽光の強度とそ

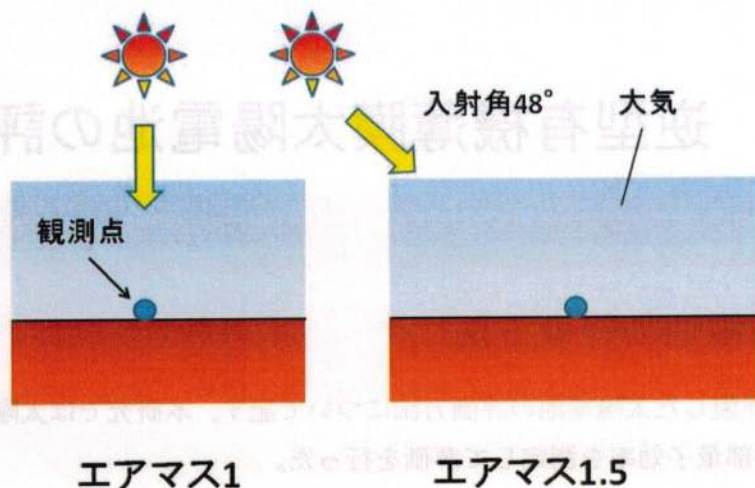


図 6.1: エアマス1 とエアマス1.5 の図

の分布は場所により変化する。そこで様々な場所で試験される太陽電池特性を比較するため、地上標準スペクトルが定義されている。地上標準スペクトルはエアマス1.5である。このとき、光の強度は 100 mW/cm^2 であり、1 SUN と表わされる。

6.1.2 フィルファクターと変換効率

図 6.2 に典型的な太陽電池の I-V 特性を示す。太陽電池の特性はこの I-V 特性から得られる3つの量によって記述される。

1つめが短絡電流 I_{sc} である。短絡電流とは図で示すように印加電圧が 0 V のときの電流値であり、光吸収により生成される電流である。

2つめが開放電圧 V_{oc} である。開放電圧とは電流値が 0 A の時の電圧の値である。空乏層中でのキャリア生成を考慮したダイオードの I-V 特性は理想的には次式で表わされる [44]。

$$I = I_0(e^{qV/kT} - 1) - I_{sc} \quad (6.2)$$

ここで I_0 は飽和電流、 q は電子の電荷量、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度そして I_{sc} は短絡電流である。飽和電流とは、太陽電池に逆バイアスに電圧を印加した際に流れる電流のことである。式 (6.2) において電流 I をゼロとおくと、開放電圧 V_{oc} の理想値が次の式で与えられる。

$$0 = I_0(e^{qV_{oc}/kT} - 1) - I_{sc} \quad (6.3)$$

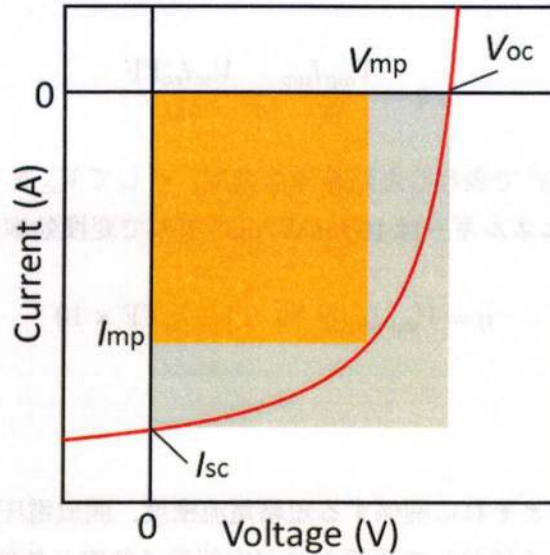


図 6.2: 太陽電池の I-V 特性

$$\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 = e^{qV_{oc}/kT} \quad (6.4)$$

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \log \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (6.5)$$

V_{oc} は、半導体の特性や I_0 に依存して決まる。

図 6.2 における第 4 象限が太陽電池から電力を取り出すことのできる領域であるが、その出力は図に示すオレンジ色で描かれた四角形の面積に等しい。この面積を最大にするような電圧 V_{mp} 、電流 I_{mp} の動作点において最大の出力が得られる。

3 つめの測定量はフィルファクター FF (curve fill-factor) である。フィルファクターは太陽電池の最大の出力の面積を V_{oc} と I_{sc} で決まる図 6.2 の灰色の部分の長方形の面積で割ったものであり、以下の式で表すことができる。

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (6.6)$$

つまりフィルファクターは I-V 特性を表す曲線が矩形に近いほど 1 に近づく。

以上の測定量を用いて太陽電池の変換効率 η は、照射される全エネルギーを p_{in} として以

下のように表示させる。

$$\eta = \frac{V_{mp}I_{mp}}{p_{in}} = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{p_{in}} \quad (6.7)$$

ここで J_{sc} を単位 A/cm^2 で表わした短絡電流密度、そして V_{oc} を V (ボルト) で表わすと、エアマス 1.5、1SUN のエネルギーは $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ なので変換効率 η は以下の式で表わせる。

$$\eta = V_{mp}J_{mp} \times 10 = V_{oc}J_{sc}FF \times 10 \quad (6.8)$$

6.1.3 量子効率

エネルギー変換効率とそれに関係する短絡電流密度、開放電圧および FF とともに、太陽電池の性能を特徴づける値として重要なのが内部量子効率と外部量子効率である。

内部量子効率は internal quantum efficiency (IQE) ともいい、吸収した光子の数に対して外部回路を流れた電子の数の割合を示した数値である。IQE は次式であらわされる。

$$IQE = \frac{\text{外部回路を流れる電子数}}{\text{吸収した光子数}} \quad (6.9)$$

エネルギーの比ではなく数の比であるので、厳密には量子効率よりも量子収率 (quantum yield) が正しい用語であり、光科学の分野ではしばしば見かけるが、応用物理の特に有機 EL や太陽電池の分野では量子効率という言葉が定着している。有機太陽電池の分野においても IQE という略語は見かけるが、IQY は見かけることがない。IQE は光を吸収してから電子を捕集するところまでを見ているので、できた励起子がどれくらいの割合で電荷分離までたどり着くかという励起子拡散効率、電荷分離が達成される効率および電荷の移動も含めてできた電荷が電極に捕集される効率の積でも表すことができる。

内部量子効率の数値は、逆バイアスをかけた J-V 測定により見積もられる。順バイアスをかけていくと徐々に電流が流れなくなり、やがて電流値がゼロとなる開放電圧に達するが、その逆のバイアス条件下では電流が流れやすい向きに電場が素子内部に印加され、電流がより多く流れる。十分な逆バイアスを印加することにより、光照射により発生した電荷をすべて電流として回収することができる。光電流により発生した電荷のみを評価するために、光電流から暗電流を差し引いた J-V カーブをプロットし、電流値がそれ以上大きくならない飽和電流値を調べる。ゼロバイアスにおける短絡電流 ÷ 飽和電流値は、内部量子効率に相当すると考えられている。

$$IQE = \text{励起子拡散効率} \times \text{電荷分離効率} \times \text{電荷輸送捕集効率} \quad (6.10)$$

外部量子効率 (external quantum efficiency) は、入射した光子の数に対する外部回路を流れる電子の数の割合である。EQE は IQE の式の吸収した光子数の代わりに実際に入射した光子の数で評価し、次式であらわされる。

$$\text{EQE} = \frac{\text{外部回路を流れる電子数}}{\text{入射した光子数}} \quad (6.11)$$

IQE では光子が活性層に吸収され励起子が生成されることから評価しているのに対し、EQE では吸収される前の光子の数で評価するので、活性層における入射光の吸収効率と IQE の比でも EQE を表すことができる。

$$\text{EQE} = \text{活性層における入射光の吸収効率} \times \text{IQE} \quad (6.12)$$

有機太陽電池の EQE を向上させるための最もよい手段は、活性層における入射光の吸収効率を上げるために活性層の膜厚を厚くすることである。しかしながら、膜厚を厚くすると素子の直列抵抗が増してしまい、結果的に太陽電池としての性能は低くなってしまう。つまり、太陽電池素子の抵抗と活性層の膜厚はトレードオフの関係にある。前述したように、P3HT:PCBM を用いたバルクヘテロ型有機太陽電池では活性層の膜厚は 100-200 nm で最適となる。この問題を活性層の材料の改良によって解決するとしたら、2つの方法が考えられる。ひとつは材料の吸光係数を上げることである。薄膜で十分な光吸収を得ることができれば、厚膜化による抵抗値の増加を懸念する必要がなくなる。ふたつめは膜厚を厚くしても直列抵抗を増やさないために、活性層材料の移動度を上げることである。

本研究では、太陽電池の特性評価として EQE の測定を行った。実際の EQE の測定は単色光を用いて波長ごとに行われ、それをスペクトル表示した IPCE (incident photon to current efficiency) スペクトルが素子特性を示すものとして用いられる。IPCE スペクトルは単に IPCE と呼ばれることもある。IPCE は EQE をスペクトル化したものなので、ある波長において入射した光子数に対する外部回路を流れる電子の数の割合である。ある波長における IPCE は短絡電流密度、入射光の強度および真空中の波長をそれぞれ $J_{sc}(\text{A}/\text{cm}^2)$ 、 $P_{inc}(\text{W}/\text{cm}^2)$ および $\lambda(\text{nm})$ とすると次式であらわせる。

$$\text{IPCE} = \frac{\text{外部回路を流れる電子数}}{\text{入射した光子数}} = \frac{J_{sc}}{P_{inc}} \frac{1240}{\lambda} \quad (6.13)$$

6.1.4 測定システム

測定に用いた系の写真を図6.3に示す。図中の左の装置は朝日分光社製のソーラシミュレータ HAL-320 である。ソーラシミュレータは高出力キセノンランプと特殊フィルターを使用し、疑似太陽光を放射する光源装置である。ソーラシミュレータを図中真ん中の照射口に接続し、図の中央の台に設置した太陽電池に光を入射させる。ソーラシミュレータは光の強度を安定させるために、起動させてから 30 分ほど待った。この光の強度を同社製の 1SUN チェッカーを用いて測定し、表示値が 1.000 に最も近くなるようにソーラシミュレータの照度を調節した。図中右下の KEITHLEY 社製ソースメーター 2400 を用いて太陽電池の I-V 特性を測定し、その上のモノクロメータ (島津製作所, UV-VIS MONOCROMATOR SPG120-S) と STEPPING MOTOR CONTROLLER(AT-100PCC) によって IPCE を測定した。これらはコンピュータによって制御した。

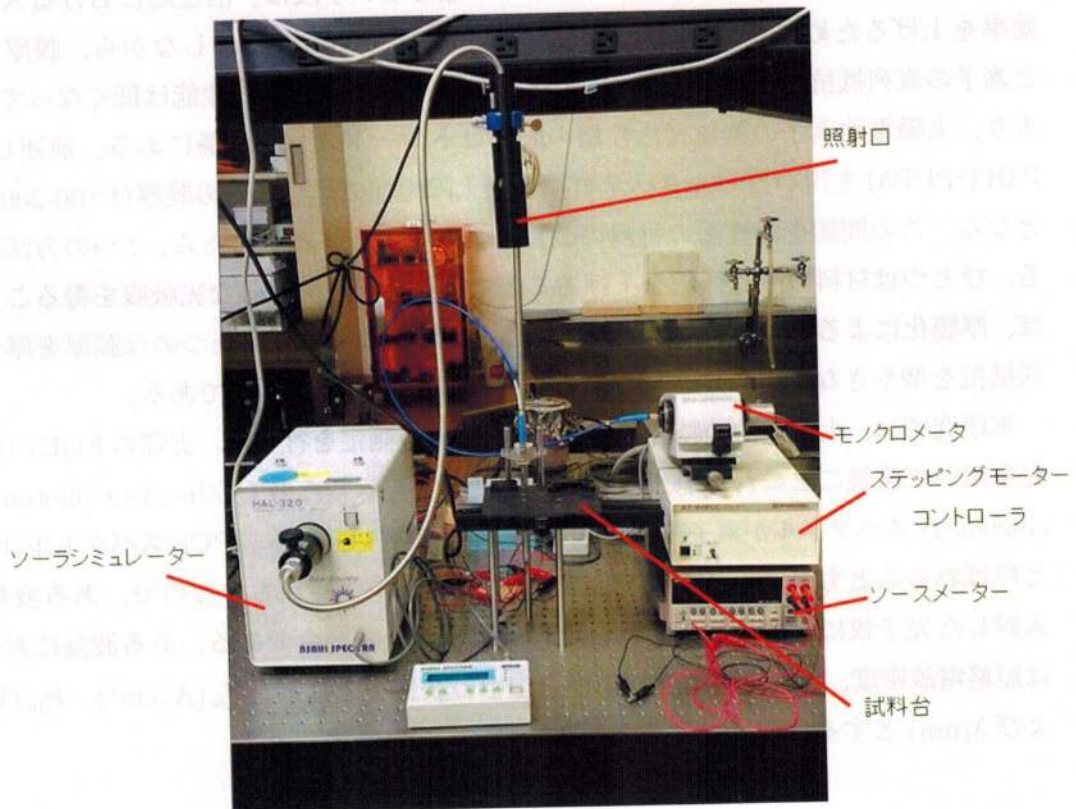


図 6.3: 測定系の写真

図 6.4(a) および (b) に I-V 測定の測定系の模式図とソースメーターと太陽電池のそれぞれの電極を接続した写真を示す。太陽電池の電極とソースメーターをクリップ式の導線によっ

て接続し、ソーラシミュレーターの疑似太陽光を太陽電池に照射した。図 6.5 に照射する光の領域の条件を模式図で示した。本実験では照射口から照射面の距離と照射領域の大きさを装置説明書の推奨値に設定した。このとき照射口から照射面の距離は 370 mm、照射面積の正方形の一辺は 50 mm であった。図 6.6 に測定する太陽電池とソースメーターの回路図を示す。ソースメーター内の電源によって、負から正にかけて電圧を印加しながらそのときに流れる電流値を測定した。作製した太陽電池は 3.6 節に記したように 1 つの基板に 3 つの素子があるため、すべてについて測定を行った。測定は実験室の照明を完全に落として行い、疑似太陽光を照射しながら I-V 特性を測定した。表 6.1 に I-V 測定の内容を示す。電圧の印加は -0.5 V から 1 V まで行い、その間の測定点数は 300 点とした。

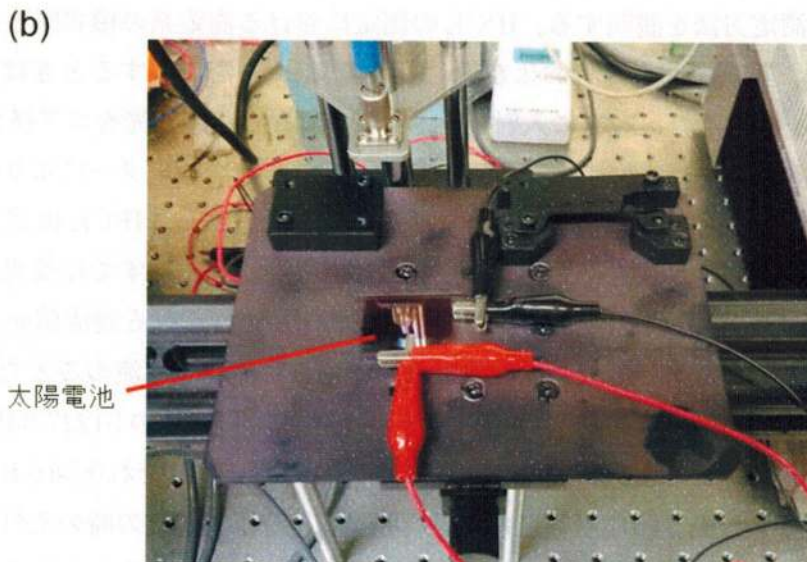
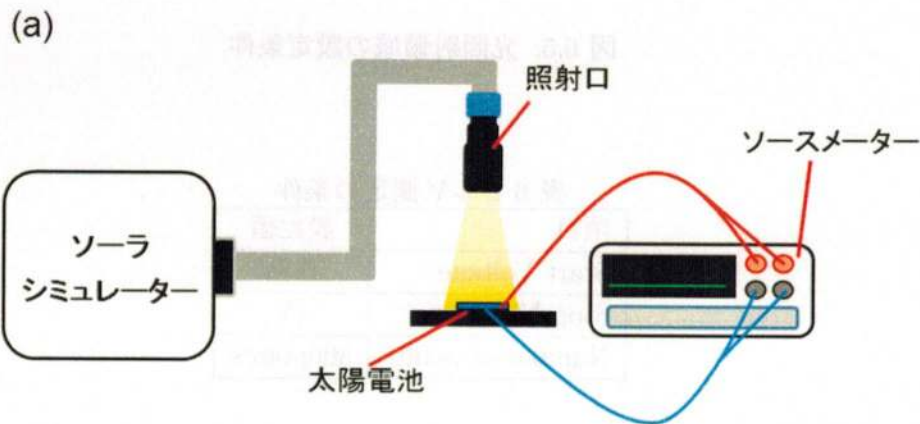


図 6.4: (a)I-V 測定における測定系の模式図と (b) 太陽電池を接続した写真

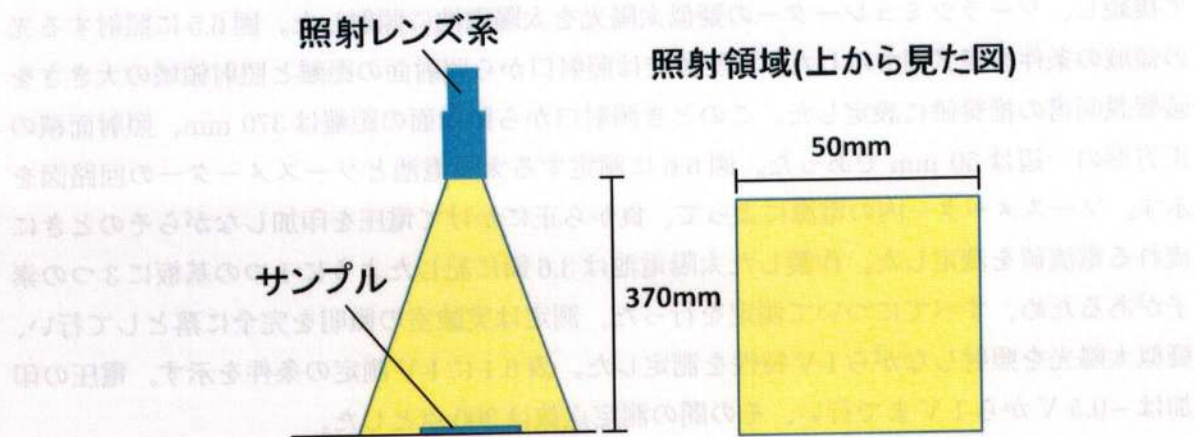


図 6.5: 光照射領域の設定条件

表 6.1: I-V 測定 conditions

項目	設定値
Start Voltage	-0.5V
Stop Voltage	1V
Number of points	300points

次に IPCE の測定方法を説明する。IPCE の測定における測定系の模式図とそのときの接続の様子を表した写真を図 6.7(a) および (b) に示す。IPCE を測定するときはソーラシミュレータの照射光をモノクロメータに入射し、さらにそれからの照射光をコア径 $200\mu\text{m}$ 光ファイバを用いて試料に導いた。回折格子に接続したステッピングモーターにより射出光の波長を 1nm きざみで変化させ、試料に照射しながら電流を測定した。IPCE は式 (5.13) で表され、 J_{sc} は測定された電流を照射面積で割ることで得られ、 P_{inc} はすでに受光感度がわかっている市販のフォトダイオードに分光された光を照射して得られる電流値から求めた。受光感度とは、ある波長における入射光の単位強度あたりに流れる電流のことである。フォトダイオードには浜松ホトニクス社製の Si フォトダイオード (石英) の S1227-33BQ を用いた。用いたフォトダイオードの受光感度をカタログから読み取った。それを図 6.8 に示す。モノクロメータによって分光された照射光の照射範囲は円形で I-V 測定の際のそれと比べると狭い。直径 2cm ほどまで照射領域を広げることができ、そうすることによって照射領域における光強度のむらが大きくなってしまふことを考慮し、フォトダイオードおよび太陽電池の素子には直径 1mm の穴から分光した光を照射した。このときピンホールを設けた板と試料とを密着させ、ネジでしっかりと固定した。

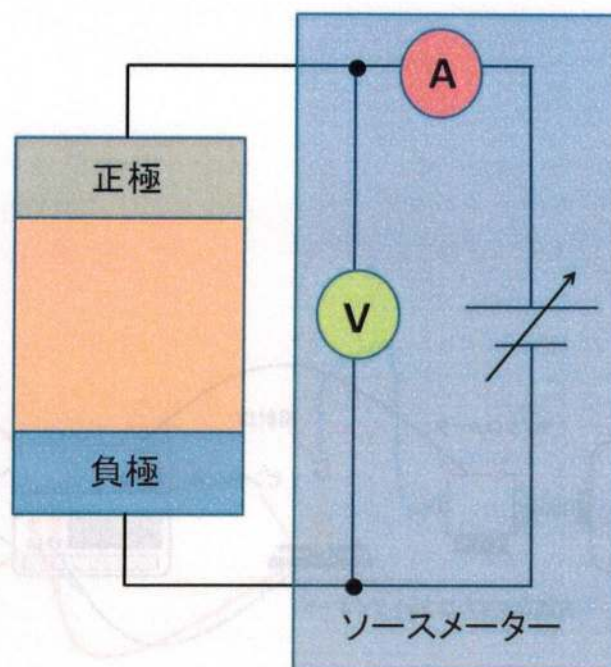


図 6.6: I-V 特性測定回路図

まずフォトダイオードの暗電流と直径 1 mm の穴から分光した光を照射したときの電流を測定した。フォトダイオードの受光感度、暗電流および直径 1 mm の穴から光を照射したときの電流をそれぞれ S_{si} (mA/W)、 I_{Dsi} (mA) および I_{Lsi} (mA) とすると、入射光の単位照射面積あたりの強度 P_{inc} (W/cm²) は次式で表される。

$$P_{\text{inc}} = \frac{I_{\text{Lsi}} - I_{\text{Dsi}}}{S_{\text{si}}} \times \frac{1}{7.85 \times 10^{-3}} \quad (6.14)$$

次に、作製した有機太陽電池の暗電流と、同じく直径 1mm の穴から波長 1nm ごとに分光された光を入射したときに流れる電流を測定した。これらをそれぞれ I_{Dosc} (mA) および I_{Losc} (mA) とすると、 J_{sc} (mA/cm²) は次式で与えられる。

$$J_{\text{sc}} = \frac{I_{\text{Losc}} - I_{\text{Dosc}}}{7.85 \times 10^{-3}} \quad (6.15)$$

これら式 (6.13)、式 (6.14) および式 (6.15) より作製した有機太陽電池の IPCE を計算した。

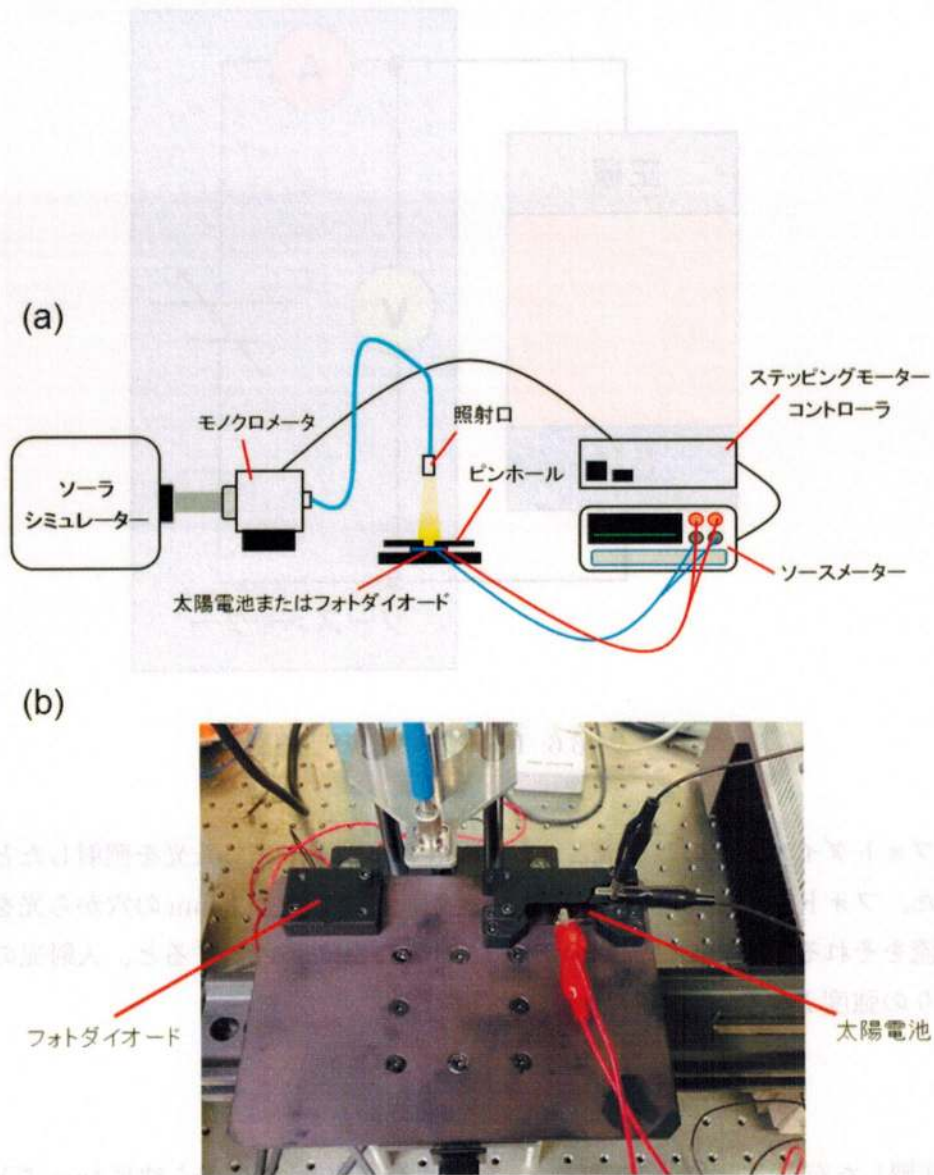


図 6.7: (a)IPCE 測定における測定系の模式図と (b) 太陽電池を接続した写真

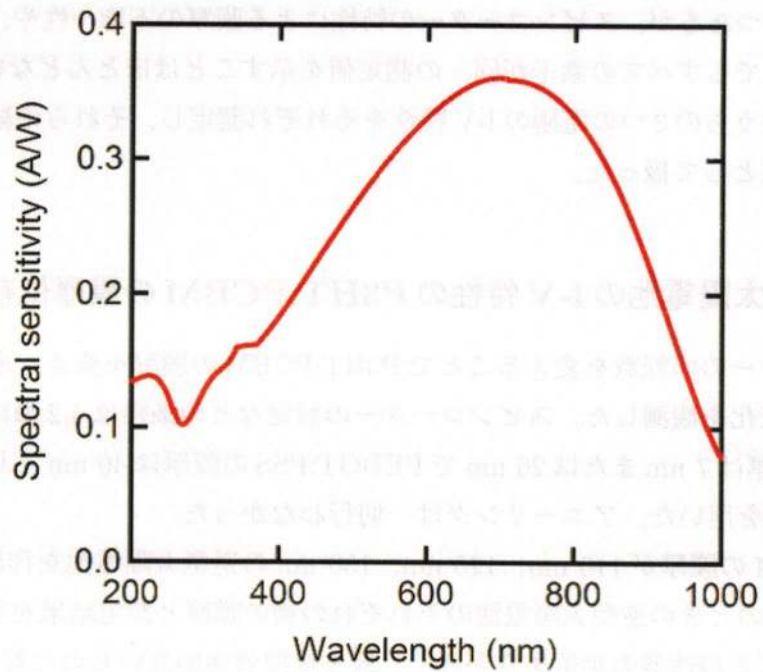


図 6.8: フォトダイオード (浜松ホトニクス, S1227-33BQ) の受光感度特性

6.2 I-V 特性の測定による太陽電池の評価

6.1.4 項にて記述した方法で作製したプラズモニック太陽電池および逆型有機薄膜太陽電池の I-V 測定を行い、その性能を評価した。本研究では電子輸送層、有機活性層、正孔輸送層およびプラズモニック電極の膜厚とアニーリング処理方法を変化させて測定し、結果を解析した。

有機活性層 P3HT:PCBM および正孔輸送層 PEDOT:PSS または MoO_3 、電子輸送層 TiO_2 の膜厚を変化させて、作製した太陽電池の I-V 特性を測定した。膜厚の制御方法については 4.2 節にて示した。以下に測定結果を示す。なお 3.6 節で示したように 1 つの基板上には測定可能な素子が 3 つあるが、スピンの特性による膜厚の不均一性や、塗布欠陥によって 1 つの基板上でもすべての素子が同一の測定値を示すことはほとんどない。本研究では 1 つの太陽電池のうちの 3 つの電極の I-V 特性をそれぞれ測定し、それらの結果をそれぞれひとつの測定結果として扱った。

6.2.1 逆型太陽電池の I-V 特性の P3HT:PCBM の膜厚依存性

スピンの回転数を変えることで P3HT:PCBM の膜厚を変え、逆型有機薄膜太陽電池の特性の変化を観測した。スピンの設定などの条件は 4.2 節に示した。このとき、 TiO_2 の膜厚は 7 nm または 26 nm で PEDOT:PSS の膜厚は 40 nm とし、正極板には厚さ 100 nm の銀を用いた。アニーリングは一切行わなかった。

P3HT:PCBM の膜厚が 110 nm、125 nm、150 nm の逆型太陽電池を作製した。表 6.2 および表 6.3 にこのときの逆型太陽電池のそれぞれの層の膜厚と測定結果を示す。同じ試料においても素子ごとの性能の歩留まりが悪く、最も変換効率の高いものに対し、その 2 分の 1 から 3 分の 1 ほどの変換効率を示すものが多かった。それぞれの試料において一番変換効率が高い素子の測定結果を比較した。膜厚 125 nm の試料は表 6.3 に示したもののほかにもう 1 つ作製したが、すべての素子の変換効率が 0.1-0.2 % と著しく低かったため、除外した。

表 6.3 より、P3HT:PCBM の膜厚が 150 nm の時に最も高い FF (=45.3 %) と変換効率 ($\eta=1.10$ %) が得られた。

次に P3HT:PCBM の膜厚が 150 nm、180 nm、237 nm の逆型太陽電池を作製した。表 6.4 および表 6.5 にこのときの逆型太陽電池のそれぞれの層の膜厚と測定結果を示す。

表 6.5 より、P3HT:PCBM の膜厚が 150 nm の時に最も高い FF (=47.6 ± 2.10 %) と変換効率 ($\eta=2.04 \pm 0.205$ %) を示した。これらの結果より逆型太陽電池における P3HT:PCBM の膜厚の最適値は 150 nm とした。

表 6.2: 逆型太陽電池の P3HT:PCBM の膜厚依存性実験 (1) における構造とそれぞれの層の膜厚

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40
P3HT:PCBM	110,125,150
TiO ₂	26
ITO	100

表 6.3: 逆型太陽電池の I-V 特性の測定結果 (1)。P3HT:PCBM の膜厚は 110-150 nm である。

P3HT:PCBM の膜厚 (nm)	110	110	125	150	150
V_{mp} (V)	0.213	0.220	0.273	0.292	0.262
J_{mp} (mA/cm ²)	2.57	2.99	2.33	3.76	4.05
V_{oc} (V)	0.380	0.386	0.409	0.444	0.390
J_{sc} (mA/cm ²)	4.20	4.62	3.57	5.84	6.01
FF (%)	34.3	36.7	43.6	42.4	45.3
η (%)	0.548	0.655	0.637	1.10	1.06

表 6.4: 逆型太陽電池の P3HT:PCBM の膜厚依存性実験 (2) における構造とそれぞれの層の膜厚

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40
P3HT:PCBM	150,180,237
TiO ₂	7
ITO	100

表 6.5: 逆型太陽電池の I-V 特性の測定結果 (2)。P3HT:PCBM の膜厚は 150-237 nm である。

P3HT:PCBM の膜厚 (nm)	150	180	237
V_{mp} (mV)	346 ± 10.3	328 ± 17.9	310 ± 22.6
J_{mp} (mA/cm ²)	5.89 ± 0.420	5.58 ± 0.402	2.92 ± 0.952
V_{oc} (mV)	539 ± 30.4	550 ± 14.5	545 ± 34.8
J_{sc} (mA/cm ²)	7.94 ± 0.201	7.43 ± 0.357	4.96 ± 1.28
FF (%)	47.6 ± 2.10	44.7 ± 2.35	33.2 ± 5.76
η (%)	2.04 ± 0.205	1.83 ± 0.180	0.917 ± 0.345

6.2.2 逆型太陽電池のI-V特性のアニール条件に関する依存性

P3HT:PCBMを活性層として用いたバルクヘテロ型有機太陽電池において、素子を作製した後の熱処理によって変換効率が向上することが報告されている。これはP3HTの性質によるところが大きく、活性層に熱を与えることによってP3HTの結晶化が促進され、活性層のモルフォロジーが変化するためであるとされている。P3HTとPCBMはバルクヘテロ構造中でそれぞれ適度に混ざり合っているが、熱によってP3HTどうしが集まり始め、P3HTとPCBMの層分離が促進されると解釈できる。これらの材料中の励起子の伝搬長(約10 nm)の2倍程度の長さで層分離したものが理想のバルクヘテロ構造であるが、熱アニールの条件によってモルフォロジーを制御することで、作製したバルクヘテロ構造をその理想の形に近づけ、素子の変換効率を向上させることができる。

論文によって条件は異なるが、アニール温度は100-150 °Cで5-20分である。そこで本研究ではアニール温度150 °Cでアニール時間を10および20分とした逆型太陽電池とアニールを行わない素子を作製し、それらの性能を比較した。一般的に活性層の塗布から最後の電極の蒸着までグローブボックスおよび真空中で行われるが、本研究ではスピコートは大気中で行った。

表6.6にこのときの逆型太陽電池の構造とそれぞれの層の膜厚を示す。TiO₂の膜厚を7 nm、P3HT:PCBMの膜厚を150 nm、PEDOT:PSSの膜厚を40 nmとした逆型太陽電池を作製した。負極には厚さ100 nmの銀を用いた。表6.7に測定結果を示す。

表 6.6: P3HT:PCBMのアニール条件依存性の実験における構造とそれぞれの層の膜厚

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40
P3HT:PCBM	150
TiO ₂	7
ITO	100

表 6.7 より、アニールを行わなかったときに最も高いFF(=47.4 ± 2.10 %)と変換効率($\eta=1.15 \pm 0.0869$ %)を示した。アニール時間10分と20分の結果を見ると、長い時間アニールを行ったほうがFFも変換効率も低かった。これは本研究ではP3HT:PCBMのスピコートを大気中に行っていることと、他の論文と用いている溶媒が異なることが原因であると考えられる。長い時間アニールを行うと活性層の色が橙色から赤色に変化し、太陽電池のI-V特性から変換効率の低下が確認されたが、これと同様の色の変化が活性層をスピコートした直後の基板をドラフト内などの大気中で空気の流れの激しい場所に曝露することでも確認

表 6.7: P3HT:PCBM のアニール条件依存性の実験の I-V 特性の測定結果

150°C でのアニール時間 (min)	0	10	20
V_{mp} (mV)	330 ± 14.4	293 ± 8.68	277 ± 11.4
J_{mp} (mA/cm ²)	3.50 ± 0.352	2.38 ± 0.176	1.55 ± 0.127
V_{oc} (mV)	506 ± 22.5	538 ± 24.0	519 ± 27.6
J_{sc} (mA/cm ²)	4.81 ± 0.333	3.97 ± 0.317	2.70 ± 0.180
FF(%)	47.4 ± 2.10	32.6 ± 1.15	30.7 ± 1.09
η (%)	1.15 ± 0.0869	0.697 ± 0.0651	0.430 ± 0.0424

することができた。よって本研究では P3HT:PCBM をスピコートした後、アニールを行わずに空気の流れの少ない暗所にて乾燥させることを最適な条件とした。

6.2.3 逆型有機薄膜太陽電池とプラズモニック太陽電池の I-V 特性の TiO₂ の膜厚依存性

TiO₂ の膜厚をスパッタ時間を変化させることによって変え、逆型有機薄膜太陽電池の I-V 特性の TiO₂ の膜厚依存性を調べた。このときの逆型太陽電池の構造と膜厚を表 6.8 に示す。TiO₂ の膜厚を 7 nm、26 nm および 47 nm とした素子を作製した。このとき P3HT:PCBM の膜厚は 150nm で、PEDOT:PSS の膜厚は 40 nm とした。金属極板は厚さ 100 nm の銀を用いた。アニーリングは一切行わなかった。表 6.9 にその測定結果を示す。

表 6.8: 逆型太陽電池の TiO₂ の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40
P3HT:PCBM	150
TiO ₂	7,26,47
ITO	100

それぞれの条件で 2 つずつ試料を作製したため、それぞれ 6 つの電極の I-V 測定を行った。TiO₂ の膜厚が 7 nm と 26 nm では 6 つの測定結果がほとんど同じような値を示したが、膜厚 47 nm では半分の試料がかなり低い変換効率 ($\eta=0.19-0.35\%$) を示した。この結果から電子輸送層である TiO₂ の膜厚を厚くしすぎると有機太陽電池の性能の歩留まりを悪化させることが示唆される。表の TiO₂ の膜厚が 47 nm の太陽電池の性能の平均は、著しく変換効率の

表 6.9: 逆型太陽電池の I-V 特性の測定結果。TiO₂ の膜厚は 7-47 nm である。

TiO ₂ の膜厚 (nm)	7	26	47
V _{mp} (mV)	307 ± 13.8	294 ± 22.2	282 ± 33.2
J _{mp} (mA/cm ²)	3.04 ± 0.235	3.09 ± 0.178	3.07 ± 0.119
V _{oc} (mV)	448 ± 15.3	432 ± 16.8	461 ± 12.4
J _{sc} (mA/cm ²)	4.66 ± 0.358	4.84 ± 0.367	5.01 ± 0.193
FF (%)	44.6 ± 1.50	42.7 ± 0.732	37.6 ± 5.73
η (%)	0.933 ± 0.108	0.895 ± 0.103	0.867 ± 0.123

低い3つの結果を除外して計算を行った。TiO₂ の膜厚が 7 nm のときに最も高い FF(=44.6 ± 1.50 %) と変換効率 (η=0.933 ± 0.108 %) を得た。

しかし逆型太陽電池における TiO₂ の最適な膜厚である 7 nm の条件でプラズモニック太陽電池を作製したところ、電圧を印加していくうちにショートして電流が流れなくなるなど、歩留りが著しく悪かった。これは ITO を用いた逆型太陽電池では起こらなかった現象なので、プラズモニック電極の凹凸に対し TiO₂ が薄すぎること、素子内部で短絡が起きていると予想した。そこで、TiO₂ の膜厚が 7 nm と 26 nm のプラズモニック太陽電池をそれぞれ2つ作製し、I-V 特性を測定した。素子のアニーリングは一切行わなかった。この時の層構造と測定結果を表 6.10 および表 6.11 に示す。

表 6.10: プラズモニック太陽電池の TiO₂ の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚

材料	膜厚 (nm)
銀	100
MoO ₃	10
P3HT:PCBM	150
TiO ₂	7,26
プラズモニック電極	40

TiO₂ の膜厚が 7 nm のプラズモニック太陽電池は6つの電極のうち、5つで電流がほとんど流れなかった。それに対し膜厚 26 nm のときは6つの電極すべてでよく電流が流れ、同じような測定結果を得ることができた。このとき、FF(=47.7 ± 2.45 %) と変換効率 (η=1.50 ± 0.115 %) であった。この結果から、プラズモニック太陽電池における TiO₂ の膜厚の最適値を 26 nm とした。

表 6.11: プラズモニック太陽電池の I-V 特性の測定結果。TiO₂ の膜厚は 7,26 nm である。

TiO ₂ の膜厚 (nm)	7	26
測定電極数	1	6
V _{mp} (mV)	408	355 ± 11.1
J _{mp} (mA/cm ²)	2.08	4.21 ± 0.228
V _{oc} (mV)	574	528 ± 4.15
J _{sc} (mA/cm ²)	3.19	5.95 ± 0.345
FF(%)	26.4	47.7 ± 2.45
η(%)	0.849	1.50 ± 0.115

6.2.4 逆型有機薄膜太陽電池の性能の PEDOT:PSS の膜厚依存性

PEDOT:PSS の膜厚をスピコーターの回転数を変化させることによって変え、逆型有機薄膜太陽電池の I-V 特性を測定した。このときの層構造を表 6.12 に示す。PEDOT:PSS の膜厚をそれぞれ 40 nm、50 nm および 60 nm とした素子を作製した。このとき P3HT:PCBM の膜厚は 150 nm で、TiO₂ の膜厚は 26 nm とした。正極には厚さ 100 nm の銀を用いた。アニーリングは一切行わなかった。表 6.13 にその測定結果を示す。

表 6.12: 逆型太陽電池の PEDOT:PSS の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚

材料	膜厚 (nm)
銀	100
PEDOT:PSS	40,50,60
P3HT:PCBM	150
TiO ₂	26
ITO	100

表 6.13 より、PEDOT:PSS の膜厚が 40nm のときに最も高い FF(=46.4 ± 0.773 %) と変換効率 (η=1.23 ± 0.0149 %) を得た。この結果から、PEDOT:PSS の膜厚の最適値は 40 nm とした。

6.2.5 逆型有機薄膜太陽電池の性能の MoO₃ の膜厚依存性

逆型有機薄膜太陽電池における MoO₃ の膜厚をそれぞれ 10 nm および 20 nm とした素子を作製し、I-V 特性を測定した。この実験における構造とそれぞれの層の膜厚を表 6.14 に示す。このとき P3HT:PCBM の膜厚は 150 nm で、TiO₂ の膜厚は 26 nm とした。正極には厚

表 6.13: 逆型太陽電池の I-V 特性の測定結果。PEDOT:PSS の膜厚は 40-60 nm である。

PEDOT:PSS の膜厚 (nm)	40	50	60
V_{mp} (mV)	304 ± 17.8	290 ± 24.2	250 ± 60.0
J_{mp} (mA/cm ²)	4.05 ± 0.188	3.88 ± 0.234	3.41 ± 0.466
V_{oc} (mV)	447 ± 17.2	444 ± 13.0	445 ± 25.5
J_{sc} (mA/cm ²)	5.92 ± 0.254	5.71 ± 0.342	5.52 ± 0.447
FF(%)	46.4 ± 0.773	44.3 ± 2.64	34.6 ± 8.56
η (%)	1.23 ± 0.0149	1.13 ± 0.146	0.875 ± 0.296

さ 100 nm の銀を用い、素子のアニーリングは一切行わなかった。表 6.15 に I-V 特性の測定結果を示す。

表 6.14: 逆型太陽電池の MoO₃ の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚

材料	膜厚 (nm)
銀	100
MoO ₃	10,20
P3HT:PCBM	150
TiO ₂	7
ITO	100

表 6.15: 逆型太陽電池の I-V 特性の測定結果。MoO₃ の膜厚は 10,20 nm である。

MoO ₃ の膜厚 (nm)	10	20
V_{mp} (mV)	288 ± 12.7	309 ± 17.7
J_{mp} (mA/cm ²)	5.81 ± 0.447	5.74 ± 0.255
V_{oc} (mV)	464 ± 10.0	474 ± 17.7
J_{sc} (mA/cm ²)	8.35 ± 0.508	7.85 ± 0.289
FF(%)	43.2 ± 1.80	47.6 ± 1.57
η (%)	1.68 ± 0.181	1.78 ± 0.163

他の実験において MoO₃ の膜厚が 30 nm のとき、疑似太陽光照射下での短絡電流値が膜厚 10 nm の時と比べ半分以下に低下することを確認した。MoO₃ の膜厚が 20 nm の時のほうが高い FF と変換効率が得られたが、膜厚 10 nm の時と比べてほぼ変わらない値であった。今までの実験結果より電子輸送層と正孔輸送層の膜厚は活性層の膜厚と比べて変換効率を大きく左右するものではなく、これらを厚くすることで電子およびホールに対するブロッキン

グの作用は大きくなるが直列抵抗の増大により短絡電流密度が低下する傾向にあることなどから、 MoO_3 の膜厚の最適値を 10 nm とした。

6.2.6 プラズモニック太陽電池のプラズモニック電極の膜厚依存性

前章でのプラズモニック電極の光学および電気的特性の調査から、プラズモニック電極の膜厚の最適値は 30-40 nm であることがわかった。そこでプラズモニック電極の膜厚を蒸着条件を変えることによって 30 および 40 nm のプラズモニック電極を作製し、それ以外の層の膜厚を変えずにプラズモニック太陽電池の性能におけるプラズモニック電極の膜厚依存性について調べた。

この実験におけるプラズモニック太陽電池の構造とそれぞれの層の膜厚を表 6.16 に示す。このとき P3HT:PCBM の膜厚は 150 nm で、 TiO_2 の膜厚は 26 nm とした。正極には厚さ 100 nm の銀を用い、素子のアニーリングは一切行わなかった。表 6.17 に I-V 特性の測定結果を示す。

表 6.16: プラズモニック電極の膜厚依存性実験における構造とそれぞれの層の膜厚

材料	膜厚 (nm)
銀	100
MoO_3	10
P3HT:PCBM	150
TiO_2	26
プラズモニック電極	30,40

表 6.17: プラズモニック太陽電池の I-V 特性の測定結果。プラズモニック電極の膜厚は 30,40 nm である。

プラズモニック電極の膜厚 (nm)	30	40
V_{mp} (mV)	396 ± 9.98	393 ± 12.6
J_{mp} (mA/cm ²)	5.84 ± 0.548	5.21 ± 0.268
V_{oc} (mV)	553 ± 3.34	541 ± 6.56
J_{sc} (mA/cm ²)	7.80 ± 0.552	7.00 ± 0.386
FF (%)	53.5 ± 1.50	54.1 ± 1.76
η (%)	2.31 ± 0.194	2.05 ± 0.141

表 6.17 より、プラズモニック電極の膜厚が 30 nm のときに最も高い変換効率 ($\eta=2.31 \pm 0.194$ %) を得た。この結果から、プラズモニック電極の膜厚の最適値は 30 nm とした。

6.2.7 プラズモニック太陽電池と逆型太陽電池のI-V特性の比較

今までの実験においてP3HT:PCBM、TiO₂、MoO₃およびプラズモニック電極の膜厚の最適値がわかった。プラズモニック太陽電池および逆型太陽電池のそれぞれの層の最適な膜厚を表6.18に示す。このときP3HT:PCBMの膜厚は逆型太陽電池においてのみ最適化されている。これらの構造のプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池を作製し、I-V特性を測定した。その測定結果を表6.19に示す。表6.19の結果は両方の太陽電池のそれぞれ12個の素子についての測定値の平均と標準偏差を計算したものである。さらにこれらの結果について典型的なI-V特性を持つプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池のI-V曲線を図6.9に示す。

表 6.18: プラズモニック太陽電池および逆型太陽電池のそれぞれの層における最適な膜厚

プラズモニック太陽電池	逆型太陽電池
銀 (100nm)	
MoO ₃ (10nm)	
P3HT:PCBM(150nm)	
TiO ₂ (26nm)	TiO ₂ (7nm)
プラズモニック電極 (30nm)	ITO(100nm)

表 6.19: それぞれの膜厚を最適化したプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池のI-V特性の測定結果

	プラズモニック太陽電池	逆型太陽電池
V_{mp} (mV)	404 ± 14.2	356 ± 18.4
J_{mp} (mA/cm ²)	5.53 ± 0.635	6.75 ± 0.664
V_{oc} (mV)	554 ± 4.88	541 ± 20.8
J_{sc} (mA/cm ²)	7.26 ± 0.896	9.20 ± 0.681
FF(%)	55.6 ± 3.25	48.3 ± 2.42
η (%)	2.23 ± 0.203	2.41 ± 0.325

プラズモニック太陽電池の J_{sc} は逆型太陽電池の J_{sc} よりも低いですが、 V_{oc} とFFが向上したことによって逆型太陽電池に匹敵する変換効率を示した。

6.3 外部量子効率の測定結果

6.2.7項と同じ条件で作製したプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池のIPCEの測定を6.1.4項で記した方法で行った。その結果を図6.10に示す。この時の両方の太陽電池の

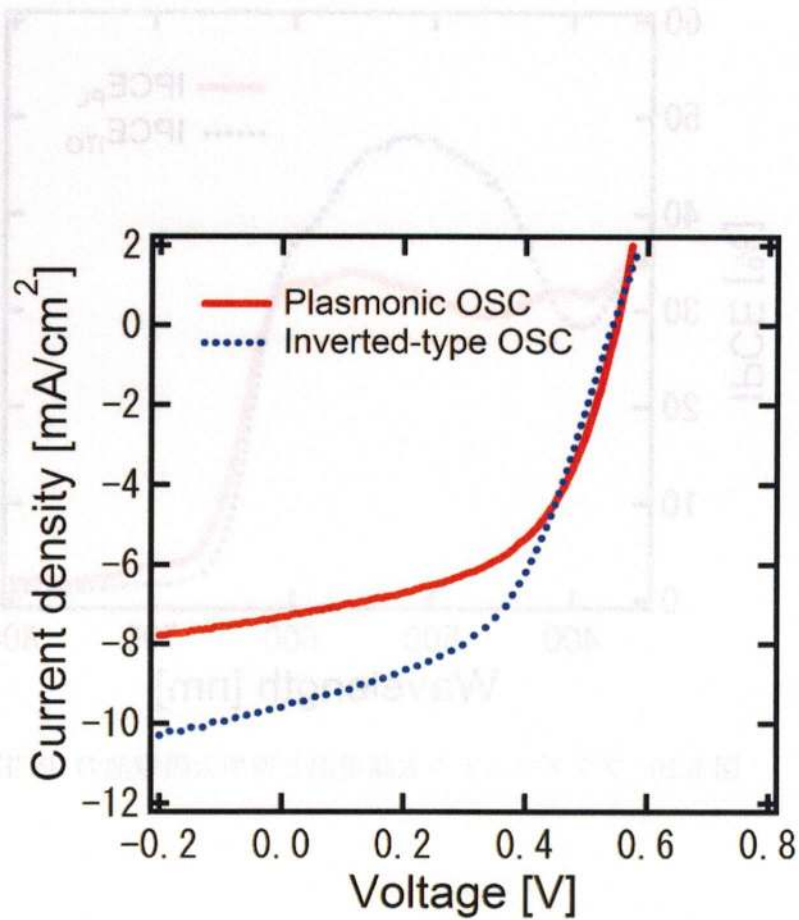


図 6.9: プラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の I-V 特性

I-V 特性を表 6.20 に示す。プラズモニック太陽電池の IPCE($IPCE_{PL}$) は逆型太陽電池の IPCE($IPCE_{ITO}$) よりも全体的に低い値を示した。しかし、波長 400nm 近傍および 600nm 以上の領域において $IPCE_{PL}$ は $IPCE_{ITO}$ よりも高い値を示した。

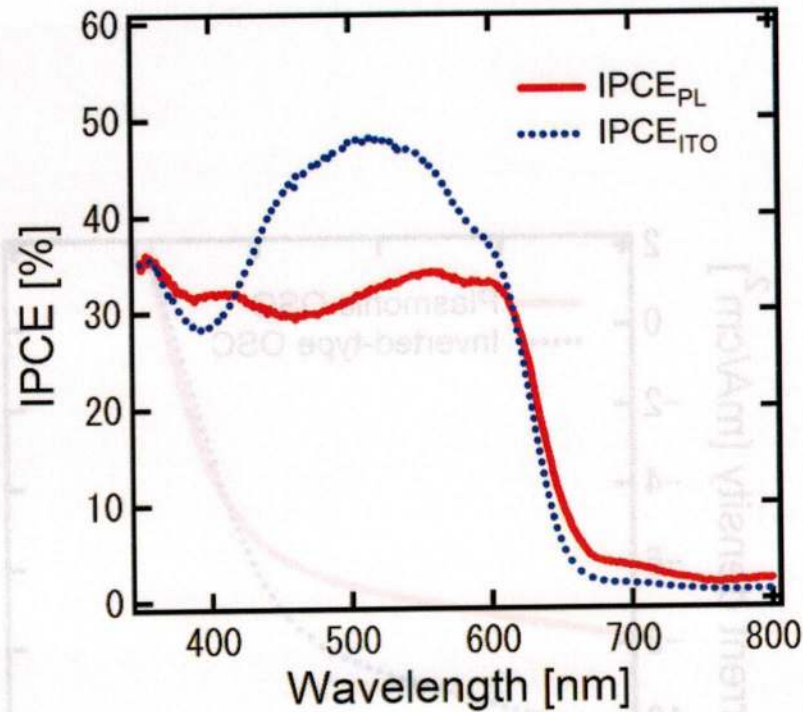


図 6.10: プラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の IPCE

6.4 考察

プラズモニック電極の透過率は ITO の 3 分の 1 ほどにもかかわらず、プラズモニック太陽電池の変換効率は逆型太陽電池に匹敵するほどであった。これはプラズモニック電極が入射光を表面プラズモンに変換することによって、効率よく光が活性層に吸収されたためである。

次に測定されたプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の IPCE について考察する。IPCE の測定の時に直径 1 mm の穴から分光した光を入射したが、このときに太陽電池の同じ素子の中でも光を照射する位置を変えることで $\pm 10\%$ ほど J_{sc} が変わることを確認している。これはスピンコートによる成膜において膜厚が場所によって不均一であることと、凝集物などの塗布欠陥が原因であると考えられる。測定したプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池のそれ

表 6.20: IPCE 測定に用いたプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の I-V 特性の測定結果。ピンホールを用いずに測定した。

	プラズモニック太陽電池	逆型太陽電池
V_{mp} (mV)	408	328
J_{mp} (mA/cm ²)	4.99	6.35
V_{oc} (mV)	545	517
J_{sc} (mA/cm ²)	6.06	8.57
FF(%)	61.7	47.0
η (%)	2.04	2.08

それぞれの IPCE とソーラシミュレーターの強度スペクトルから J_{sc} が計算できるが、ピンホールを用いた IPCE の測定におけるそれぞれの太陽電池の J_{sc} の比率がピンホールを用いずに測定した表 6.20 に示したものと異なる場合、表 6.19 に示したそれぞれの太陽電池の平均値と単純に比較することはできない。そこで測定した IPCE に波長ごとの 1SUN の照射強度 [45] を掛けて積分することによって、IPCE から J_{sc} を逆算した。図 6.11 に計算に使用した 1SUN の照射強度のスペクトルを示す。このスペクトルはエアマス 1.5 および 1SUN の地上標準スペクトルであり、ソーラシミュレーターの強度スペクトルと完全に一致するものではないが、後者の測定が困難なため、これを代わりに用いた。表 6.19 におけるそれぞれの太陽電池の J_{sc} の平均、表 6.20 における J_{sc} および図 6.10 に示した測定された IPCE から計算したそれぞれの太陽電池の J_{sc} を表 6.21 に示す。表にはさらにプラズモニック太陽電池の J_{sc} を逆型太陽電池の J_{sc} で割った値を示した。

表 6.21: 測定された IPCE と 1SUN の照射強度を用いて計算した J_{sc}

	平均 (J_{PA} , J_{IA})	表 6.20	IPCE から計算した J_{sc} (J_{PE} , J_{IE})
プラズモニック (mA/cm ²)	7.26	6.06	7.04
逆型 (mA/cm ²)	9.20	8.57	8.36
プラズモニック/逆型 (%)	78.9	70.7	84.2

表 6.21 より、IPCE から計算したそれぞれの太陽電池の J_{sc} の比率は表 6.19 で示した平均の J_{sc} や IPCE の測定に用いた試料の I-V 測定によって得た J_{sc} の比率よりも高かった。そこでそれぞれの太陽電池の IPCE から算出した J_{sc} の比率を表 6.19 で示したそれぞれの太陽電池の平均の J_{sc} の比率と等しくするためにプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の IPCE の規格化を行った。ここでプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の表 6.19 で示した平均の J_{sc} を J_{PA} および J_{IA} とし、IPCE から算出された J_{sc} をそれぞれ J_{PE} および J_{IE} とする。規格

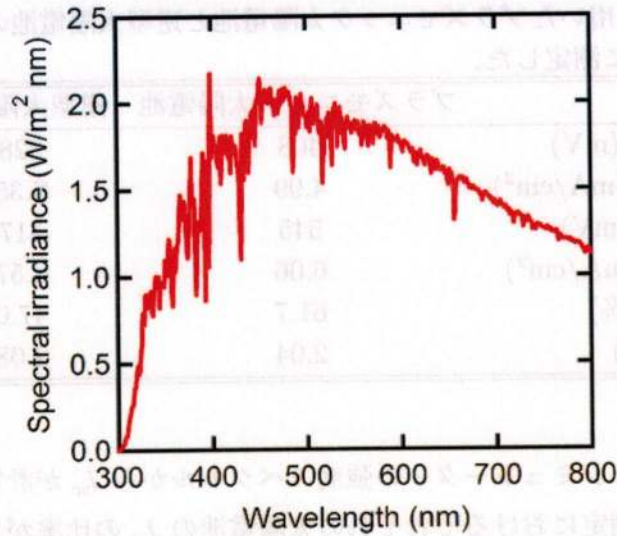


図 6.11: AM1.5、1SUN の太陽光の強度スペクトル

化したプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の IPCE と規格化する前の IPCE(図 6.10) をそれぞれ $IPCE_{PL2}$ 、 $IPCE_{PL1}$ 、 $IPCE_{ITO2}$ および $IPCE_{ITO1}$ とすると、 $IPCE_{PL2}$ と $IPCE_{ITO2}$ は次式であらわされる。

$$IPCE_{PL2} = IPCE_{PL1} \times \frac{J_{PA}}{J_{PE}} = IPCE_{PL1} \times 1.03 \quad (6.16)$$

$$IPCE_{ITO2} = IPCE_{ITO1} \times \frac{J_{IA}}{J_{IE}} = IPCE_{ITO1} \times 1.10 \quad (6.17)$$

図 6.12(b) に規格化したプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池の IPCE を示す。プラズモニック太陽電池の $J_{sc}(=7.26 \text{ mA/cm}^2)$ は逆型太陽電池の $J_{sc}(=9.20 \text{ mA/cm}^2)$ よりも低いために、 J_{sc} によって計算される IPCE においては全体的に $IPCE_{PL2}$ が $IPCE_{ITO2}$ よりも低くなっている。図 6.12(b) より、波長 400 nm 付近および 650 nm 以上でプラズモニック太陽電池の IPCE は逆型太陽電池の IPCE より高い値を示している。

次に表面プラズモンによる発電増強の効果を考えるため、表面プラズモンの励起がない場合のプラズモニック太陽電池の IPCE を考える。膜厚 30 nm のプラズモニック電極と膜厚 100nm の ITO 電極の透過率をそれぞれ T_{PL} および T_{ITO} とし、表面プラズモンを考慮しないプラズモニック太陽電池の IPCE($IPCE_{PLs}$) は次式で計算した。

$$IPCE_{PLs} = IPCE_{ITO2} \times \frac{T_{PL}}{T_{ITO}} \quad (6.18)$$

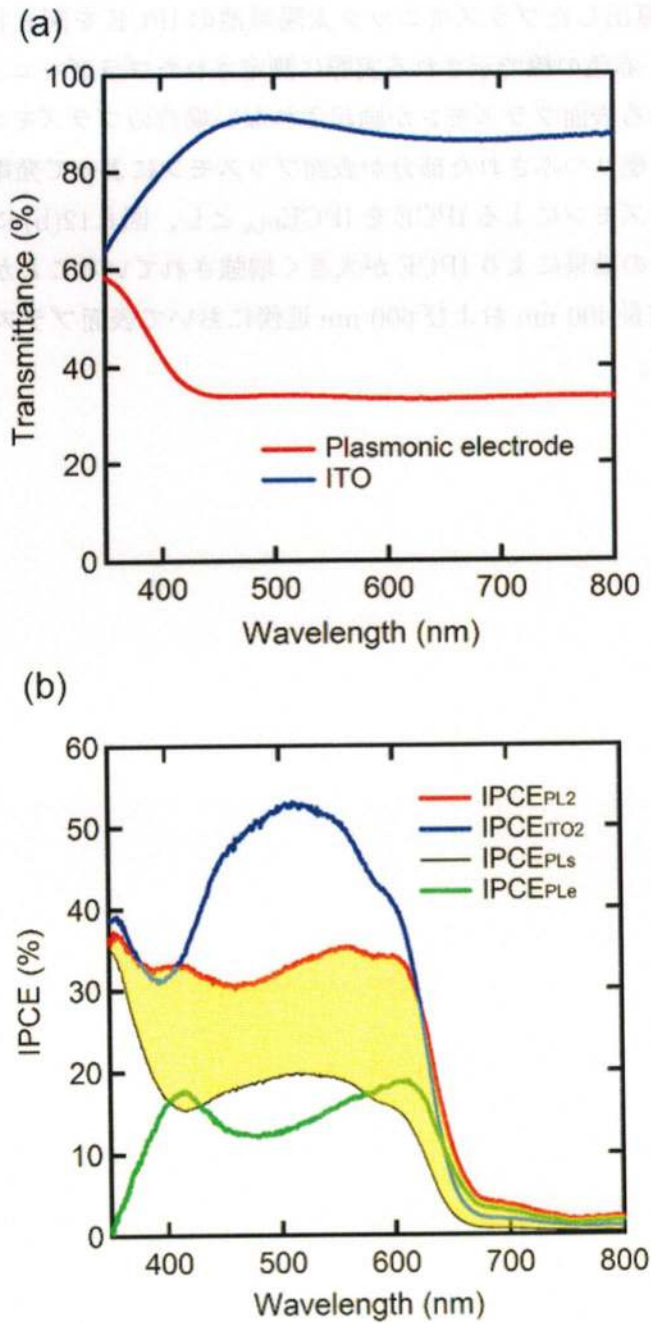


図 6.12: (a) ガラス基板上的膜厚 30 nm のプラズモニック電極と膜厚 100 nm の ITO の透過率。(b) 実際に測定されたプラズモニック太陽電池 (赤) と逆型太陽電池 (青) の IPCE。表面プラズモンを考慮しない時のプラズモニック太陽電池の IPCE(黒) と表面プラズモンによる IPCE(緑)。

この時に用いた膜厚 30 nm のプラズモニック電極と膜厚 100 nm の ITO 電極の透過率を図 6.12(a) に示し、算出したプラズモニック太陽電池の IPCE を図 6.12(b) に示す。つまり図 6.12(b) において、赤色の線で示される実際に測定されたプラズモニック太陽電池の IPCE と黒色の線で示される表面プラズモンが励起されない場合のプラズモニック太陽電池の IPCE の差である黄色で塗りつぶされた部分が表面プラズモンによって発電増強された IPCE だといえる。表面プラズモンによる IPCE を $IPCE_{PLe}$ とし、図 6.12(b) に示す。全波長域において表面プラズモンの効果により IPCE が大きく増強されていることがわかる。中でも活性層の吸収が乏しい波長 400 nm および 600 nm 近傍において表面プラズモンによる顕著な発電増強が確認できる。

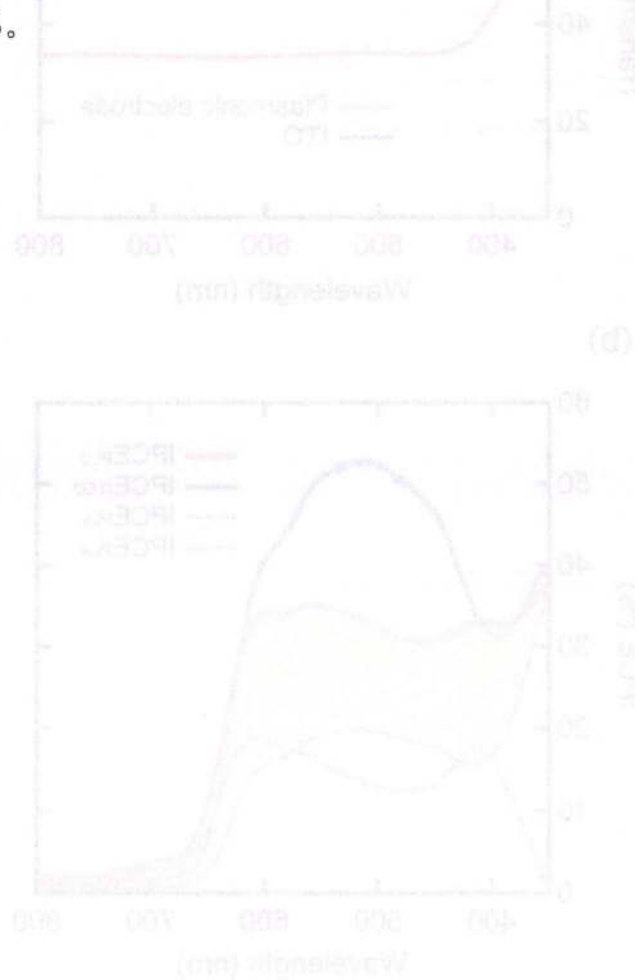


図 6.12 (a) プラズモニック電極と ITO 電極の透過率。 (b) プラズモニック太陽電池の IPCE 特性。赤色の線は実際に測定されたプラズモニック太陽電池の IPCE、黒色の線は表面プラズモンが励起されない場合のプラズモニック太陽電池の IPCE、黄色の塗りつぶされた部分は表面プラズモンによる IPCE 増強を示している。

第7章 結論

本研究の目的はITOに代わる透明電極としてプラズモニック構造を有する銀電極(プラズモニック電極)を作製し、その電極を透明電極として用いた有機薄膜太陽電池(プラズモニック太陽電池)の特性を調査することである。

プラズモニック電極の光学および電気的特性の膜厚依存性を調べた。プラズモニック電極は構造のない銀薄膜と同様に膜厚が厚くなるにつれて透過率が減少し、反射率が増大した。一方で吸収率に関しては、銀薄膜では膜厚の増加とともに減少するのに対して、プラズモニック電極では膜厚の増加とともに吸収率も増加した。この吸収率の増加は電極の面内方向を伝搬する表面プラズモンによるものである。シート抵抗の測定結果において、膜厚が薄くなるほどシート抵抗値は増加し、膜厚 10 nm では自由電子の境界散乱によりシート抵抗が著しく増大した。

従来のITO電極を用いた逆型太陽電池と逆型におけるITO電極をプラズモニック電極に置き換えたプラズモニック太陽電池を作製し、それぞれの太陽電池の測定値を比較した。まず従来のITO電極を用いた逆型太陽電池のI-V特性を測定し、それぞれの層における最適な膜厚および作製条件を見いだした。作製した太陽電池は負極にITO、電子輸送層にTiO₂、有機活性層にP3HT:PCBM、正孔輸送層にMoO₃および正極に銀を用いた。逆型太陽電池におけるTiO₂、P3HT:PCBMおよびMoO₃の最適な膜厚としてそれぞれ7 nm、150 nmおよび10 nmが得られた。プラズモニック太陽電池におけるTiO₂とプラズモニック電極の最適な膜厚はそれぞれ26 nmおよび30 nmとなった。それぞれの太陽電池における負極とTiO₂以外の膜厚は同じである。

得られた最適な膜厚値でプラズモニック太陽電池と逆型太陽電池を作製しI-V測定を行った。それぞれの太陽電池における測定値の平均から、プラズモニック電極の透過率はITO電極の透過率の半分以下であるにもかかわらず、プラズモニック太陽電池の変換効率($\eta=2.23 \pm 0.203\%$)は逆型太陽電池のそれ($\eta=2.41 \pm 0.325\%$)に匹敵することがわかった。

次にそれぞれの太陽電池のIPCEを測定した。プラズモニック太陽電池における表面プラズモン効果による発電増強を考えるために、プラズモニック電極とITO電極の透過率の比と測定された逆型太陽電池のIPCEをかけることによって、表面プラズモンを考慮しない場合のプラズモニック太陽電池のIPCEを計算した。実際に測定されたプラズモニック太陽電

池の IPCE と算出された IPCE の差は表面プラズモンによる IPCE と考えることができる。このことから活性層の吸収が貧弱である波長 400 nm および 600 nm 近傍において表面プラズモンにおける顕著な発電増強を確認した。

結論 第7章

参考文献

- [1] <http://www.nrel.gov/solar/>
- [2] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, *Nat. Photonics* **6**, 153 (2012).
- [3] G. Li, V. Shrotriya, J. S. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.* **4**, 864 (2005).
- [4] J. Nelson, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 87 (2002).
- [5] D. Kearns, M. Calvin, and J. Chem, *Phys.* **29**, 950 (1958).
- [6] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 138 (1986).
- [7] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991).
- [8] P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3885 (2002).
- [9] F. Padinger, F. R. S. Rottberger, and N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 85 (2003).
- [10] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, *Nat. Mater.* **4**, 864 (2003).
- [11] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 83506 (2005).
- [12] J. van de Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, T. J. Coutts, C. Weeks, I. Levitsky, J. Peltola, and P. Glatkowski, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233503 (2006).
- [13] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, *Adv. Mater.* **23**, 1482 (2011).
- [14] D. R. Cairns, R. P. Witte II, D. K. Sparacin, S. M. Sachsman, D. C. Paine, G. P. Crawford, and R. R. Newton, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1425 (2000).
- [15] K. A. Sierros, N. J. Morris, K. Ramji, and D. R. Cairns, *Thin Solid Films* **517**, 2590 (2009).

- [16] T. Minami and T. Miyata, *Thin Solid Films* **516**, 1314 (2008).
- [17] T. Durkop, S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer, *Nano Lett.* **4**, 35 (2004).
- [18] M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **110**, 132 (2010).
- [19] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [20] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, *ACS Nano* **4**, 43 (2010).
- [21] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
- [22] R. B. Pode, C. J. Lee, D. G. Moon, and J. I. Han, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4614 (2004).
- [23] D. S. Ghosh, L. Martinez, S. Giurgola, P. Vergani, and V. Pruneri, *Opt. Lett.* **34**, 325 (2009).
- [24] B. O'Connor, C. Haughn, K. H. An, K. P. Pipe, and M. Shtein, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 223304 (2008).
- [25] H. D. Liu, Y. P. Zhao, G. Ramanath, S. P. Murarka, and G. C. Wang, *Thin Solid Films* **384**, 151 (2001).
- [26] M. G. Kang, T. Xu, H. J. Park, X. Luo, and L. J. Guo, *Adv. Mater.* **22**, 4378 (2010).
- [27] N. C. Lindquist, W. A. Luhman, S. H. Oh, and R. J. Holmes, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 123308 (2008).
- [28] W. A. Luhman, S. H. Lee, T. W. Johnson, R. J. Holmes, and S. H. Oh, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 103306 (2011).
- [29] T. H. Reilly III, J. van de Lagemaat, R. C. Tenent, A. J. Morfa, and K. L. Rowlen, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 243304 (2008).
- [30] T. H. Reilly III, R. C. Tenent, T. M. Barnes, K. L. Rowlen, and J. van de Lagemaat, *ACS Nano* **4**, 615 (2010).
- [31] S. Y. Chou and W. Ding, *Opt. Express*, **21**, A60 (2013).

- [32] M. G. Kang, M. S. Kim, J. Kim, and L. J. Guo, *Adv. Mater.* **20**, 4408 (2008).
- [33] M. G. Kang and L. J. Guo, *J. Vacuum Sci. Technol. B* **25**, 2637 (2007).
- [34] Z. W. Liu, Q. H. Wei, and X. Zhang, *Nano Lett.* **5**, 957 (2005).
- [35] 山口 真史, M. A. Green, 木下 祥雄, and 小島 信晃, 太陽電池の基礎と応用 -シリコンから有機・量子ナノまで- (丸善出版, 壮光舎印刷, 2010).
- [36] 松尾 豊, 有機薄膜太陽電池の科学 (化学同人, 創栄図書印刷, 2011).
- [37] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao, *Nat. Photonics* **6**, 591 (2012).
- [38] S. H. Park, *Nat. photonics* **69**, 297 (2009).
- [39] A. W. Dweydarl and C. H. B. Mee, *Phys. Status. solidi.* **A 17**, 247 (1973).
- [40] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. W. Chu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 073508 (2006).
- [41] 岡本 隆之 and 梶川 浩太郎, プラズモニクス -基礎と応用- (講談社, 双文社印刷, 2010).
- [42] 河東田 隆, 半導体評価技術 (産業図書, 新日本印刷, 1989).
- [43] <http://kikakurui.com/k7/K7194-1994-01.html>
- [44] S. M. Sze, *Semiconductor devices Physics and Tecnology 2nd ed.* (Argosy Publishing, R. R. Donnelley and Sons Inc, 2012) p. 288.
- [45] <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

学会やシンポジウムでの発表実績

[1] Kentaro Takatori^{1,2}, Takayuki Nishino¹, Takayuki Okamoto^{1,3}, Hiroyuki Takei⁴, Koji Ishibashi^{1,3}, and Ruggero Micheletto², ¹RIKEN, ²Yokohama City Univ., ³RIKEN CEMS, ⁴Toyo Univ., “Indium-free organic thin-film solar cells with a plasmonic electrode,” The 1st CEMS Topical Research Camp, Atami, July 17-18 (2014).

[2] 鷹取賢太郎¹、西野貴幸²、岡本隆之²、竹井弘之³、石橋幸治²、ルジェロ・ミケレット¹, ¹横浜市大院、²理研、³東洋大, “プラズモニク電極を用いたレアメタルフリー有機薄膜太陽電池,” 2014年第9回ナノテク交流シンポジウム, 横浜国立大 常盤台キャンパス, 3月7日 (2014).

[3] Kentaro Takatori¹, Takayuki Nishino², Takayuki Okamoto^{2,3}, Hiroyuki Takei⁴, Koji Ishibashi^{2,3}, and Ruggero Micheletto¹, ¹Yokohama City Univ., ²RIKEN, ³RIKEN CEMS, ⁴Toyo Univ., “Rare-metal-free organic thin-film solar cells using a plasmonic electrode,” 26th International Micro processes and Nanotechnology Conference (MNC2013), Sapporo, November 7 (2013).

[4] 鷹取賢太郎¹、西野貴幸²、岡本隆之²、竹井弘之³、石橋幸治²、ルジェロ・ミケレット¹, ¹横浜市大院、²理研、³東洋大, “プラズモニク電極を用いたレアメタルフリー有機薄膜太陽電池,” 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 京田辺, 9月19日 (2013).

謝辞

本研究を行うきっかけは、私が学部3年生のころ横浜市立大学のミケレット・ルジェロ教授に理化学研究所の岡本隆之研究員を紹介していただいたことでした。ミケレット教授は理化学研究所という素晴らしい研究環境を紹介してくださっただけでなく、修士2年まで理研で研究を行えるようにサポートしてくださいました。ここに深く感謝を申し上げます。私を研修生として受け入れてくださった理化学研究所石橋極微デバイス工学研究室の石橋幸治主任研究員に感謝します。飲み会などで研究の厳しさや楽しさなどを語っていただき、私が博士課程に進学する意思を固めてくださいました。

本研究の共同研究者である理化学研究所石橋極微デバイス工学研究室の岡本隆之専任研究員と西野貴幸客員研究員と東洋大学大学院生命科学研究科の竹井弘之教授に感謝します。岡本研究員には実験に関するアドバイスにとどまらず、学会発表の練習や申請書の書き方までご指導いただきました。西野研究員には実験に用いる測定系を作製していただき、そのほかの実験に関するアドバイスもいただきました。竹井教授にはご自身の研究室がお忙しいにもかかわらず、本研究で用いたプラズモニック電極を作製するための粒子を定着した基板を作製していただきました。実験に関してお世話になった先生方3人に、今一度深くお礼を申し上げます。

石橋極微デバイス工学研究室の学生の皆様に感謝します。和田賢二君はこの研究室で唯一の同期であり、私が唐突に何かを企画したときにいつも協力してくれました。前田幸祐さんと富沢啓さんはその広い知見から実験や文書の作成に関するアドバイスをくれました。前田さん、富沢さん、和田君、山崎祐志君とは Ashcroft/Mermin の固体物理学を教科書としたゼミを行い、物理に関する有意義な議論の機会が持てました。辻村翔さん、清水智樹君、徳永啓祐君とは M. Fox の Optical Properties of Solids を教科書としたゼミを行いました。どちらも私が提案したゼミですが、学生の皆様がゼミの開催に賛成して後押しをしてくれたからこそ成り立ちました。ありがとうございました。

最後に修士課程までサポートをしてくれた両親に感謝いたします。