

# 表面プラズモン増強太陽電池のための

## 逆型有機薄膜太陽電池の作製

コース

基盤科学コース

学籍番号

090399

氏名

鷹取賢太郎

指導教員

ルジエロ・ミケレット

**Abstract:** The purpose of this study is improvement of the conversion efficiency of organic thin-film solar cells by the assistance of surface plasmon resonance. Inverted-type organic solar cells, which are the bases of the above cells, were fabricated. I-V characteristics and conversion efficiencies were measured. The maximum efficiency,  $\eta = 1.27\%$ , was obtained in a cell that had a 150-nm thick P3HT:PCBM layer and a 50-nm thick PEDOT:PSS layer.

**【目的】**本研究では種々の太陽電池に比べて低コストで作製できるが、変換効率の低い有機薄膜太陽電池にプラズモニック構造を取り入れ、変換効率を向上させることを最終的な目標とする。プラズモニック構造によって入射光は金属誘電体界面にて伝搬する表面プラズモンに変換される。表面プラズモンの寿命は比較的長いため、プラズモニック構造を有機薄膜太陽電池に取り入れることで伝搬中にそのエネルギーは有機活性層に効率よく吸収される。その結果、光吸収が増大し、高効率化できると考えられる。この論文では、プラズモニック構造を用いた太陽電池と同じ基本構造を持つ逆型有機薄膜太陽電池を作製した。そのI-V特性を測定し、作製した太陽電池を評価することで最適な膜厚および作製方法を見出すことが目的である。

**【実験】**図1に作製した逆型有機薄膜太陽電池の構造とエネルギーダイアグラムを示す。負極板に酸化インジウムスズ(ITO)、電子輸送層に TiO<sub>2</sub>、有機活性層に P3HT:PCBM、正孔輸送層に PEDOT:PSS、正極板に銀を用いて太陽電池を作製した。

作製方法を記す。ITO基板の上に厚さ20nmのTiO<sub>2</sub>をアルゴンスパッタにより堆積した。その上にP3HT:PCBMをスピンドルコートし、PEDOT:PSSをスピンドルコートした。その後アニールした。P3HT:PCBM層はp型半導体とn型半導体が混合された状態となっているが、アニールによって相分離が進み、バルクヘテロ界面が形成される。その結果、p型半導体とn型半導体の接する面積が増え、効率のよい電荷分離を狙う構造となっている。この相分離の度合いはアニールの温度や時間に依存するため、これについてもまた最適値を得ることが重要である。その後、P3HT:PCBMおよびPEDOT:PSSを塗布後に150°Cでアニールを行った。アニール後、正極板となる銀を厚さ100nm真

空蒸着した。ITO と銀正極が重なった部分が太陽電池として機能する。

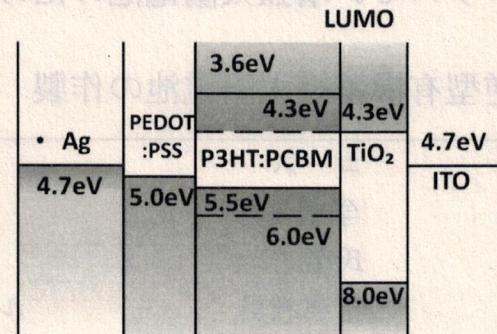


図 1. 作製した有機薄膜太陽電池のエネルギーダイアグラム

【結果】P3HT:PCBM および PEDOT:PSS の膜厚を変化させた太陽電池を作製し、I-V 特性を測定し、開放電圧  $V_{oc}$ 、短絡電流密度  $J_{sc}$ 、フィルファクターFF、および変換効率  $\eta$  を求めた。その結果を表 1 にまとめた。図 2 に測定した I-V 特性の一例を示す。

表 1. 作製した有機薄膜太陽電池の I-V 特性測定結果

サンプル No	1	2	3	4	5	6	7	8
P3HT:PCBM の膜厚(nm)	150	250	110	125	150	150	150	150
PEDOT:PSS の膜厚(nm)	40	40	40	40	40	40	50	60
アニール時間(min)	30	30	0	0	0	0	0	0
$V_{oc}$ (V)	0.469	0.454	0.386	0.409	0.444	0.464	0.445	0.456
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	3.61	1.50	4.62	3.57	5.84	5.66	6.17	6.12
FF	0.333	0.368	0.367	0.436	0.424	0.472	0.463	0.415
$\eta$ (%)	0.564	0.250	0.655	0.637	1.10	1.24	1.27	1.16

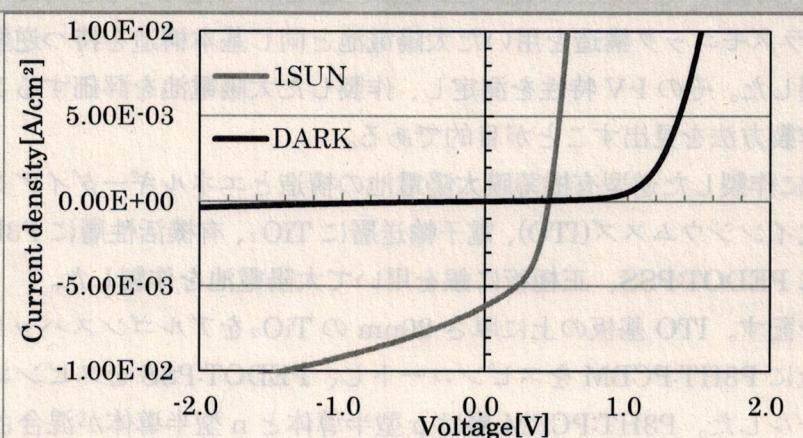


図 2.sample7 の I-V 特性

### 【考察】

表 1 の結果から、P3HT:PCBM および PEDOT:PSS の膜厚が 150nm および 50nm のとき sample7 の変換効率が最大となり、 $\eta = 1.27$  を示した。これより、P3HT:PCBM および PEDOT:PSS の最適な膜厚の値はそれぞれ 150nm および 50nm であるといえる。

卒業論文

表面プラズモン増強太陽電池のための  
逆型有機薄膜太陽電池の作製

横浜市立大学  
国際総合科学部 国際総合化学科  
基盤科学コース  
学籍番号 090399  
鷹取 賢太郎

指導教官

横浜市立大学 ルジェロ・ミケレット 教授

# 目 次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 目的	2
第 2 章 プラズモニック有機薄膜太陽電池の原理	5
2.1 有機薄膜太陽電池の原理	5
2.2 逆型有機薄膜太陽電池	8
2.3 プラズモニック有機薄膜太陽電池	10
2.3.1 伝搬型表面プラズモン	10
2.3.2 プラズモニック太陽電池の構造	11
第 3 章 逆型有機薄膜太陽電池の作製手順	15
3.1 ITO 基板のエッチング	15
3.2 ITO 基板の洗浄	16
3.3 TiO <sub>2</sub> のスパッタリング	16
3.4 P3HT:PCBM と PEDOT:PSS の塗布とアニール	17
3.5 銀または金正極の蒸着	18
第 4 章 有機層と金属の膜厚制御と膜厚測定	21
4.1 膜厚測定の方法	21
4.2 膜厚測定結果	22
4.2.1 TiO <sub>2</sub>	22
4.2.2 P3HT:PCBM	22
4.2.3 PEDOT:PSS	23
4.2.4 金	23
4.2.5 銀	24
第 5 章 逆型有機薄膜太陽電池の評価	25
5.1 太陽電池の評価方法	25

5.1.1	太陽光スペクトルとエアマス	25
5.1.2	フィルファクターと変換効率	26
5.1.3	測定システム	28
5.2	作製した太陽電池の評価	31
5.2.1	P3HT:PCBM 膜厚に関する依存性	31
5.2.2	PEDOT:PSS 膜厚に関する依存性	32
5.3	考察	32

第6章 結論

参考文献

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

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・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情である。

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、低コストで製造可能である有機薄膜太陽電池が研究対象として注目されている。有機薄膜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。しかし変換効率が低い、劣化しやすいなどの欠点も挙げられる。

有機薄膜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、変換効率は1%にも満たなかった[2](図1.2(a)参照)。1986年にC.W.Tangにより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薄膜太陽電池が報告され(図1.2(b)参照)、変換効率は大きく向上して1%台に達した[3]。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[4](図1.2(c)参照)。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

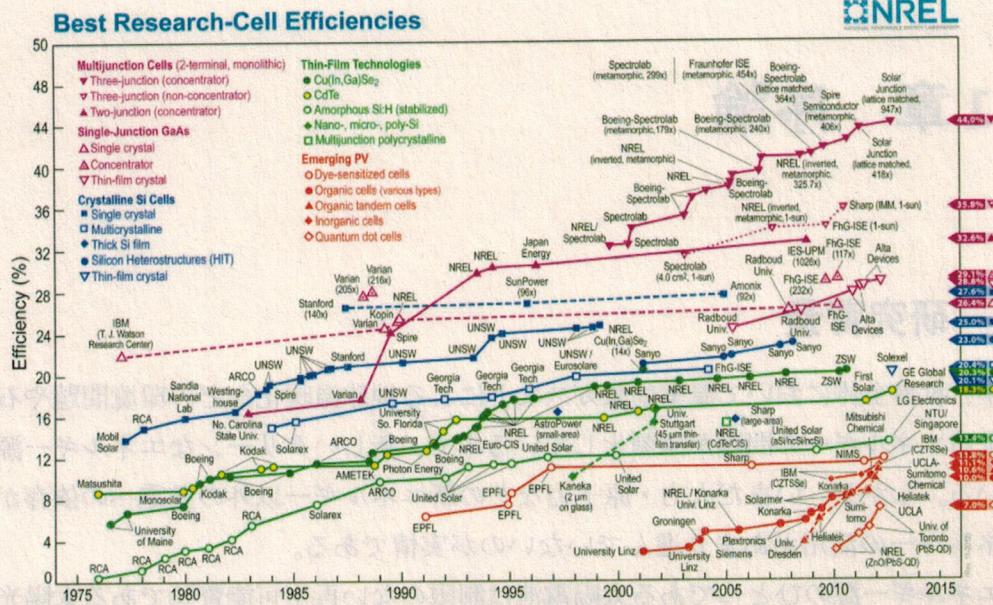


図 1.1: 様々な種類の太陽電池の変換効率の推移 [1]

が P3HT:PCBM を用いて変換効率 2.8% の達成を報告した [5]。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 [6][7][8]。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% ほどである。

## 1.2 目的

上で述べた有機半導体では励起子の拡散長が小さいため、有機活性層の膜厚を小さくする必要がある。その結果、活性層における光吸収が不十分となる。本研究では表面プラズモン共鳴を用いて太陽光の吸収を十分に増強することで有機薄膜太陽電池を高効率化させることを目的とする。有機薄膜太陽電池に適当なナノ構造を導入することで、入射光は金属電極と有機半導体の界面を伝搬する表面プラズモンポラリトン (surface plasmon polariton) に変換される。この伝搬型の表面プラズモンの寿命は数 100fs と比較的長いため、そのエネルギーは伝搬中に有機半導体に効率よく吸収される。その結果、太陽光の光吸収を増強できる。本研究では表面プラズモン共鳴による太陽電池の高効率化を図るために、そのベースとなる有機薄膜太陽電池を作製する。

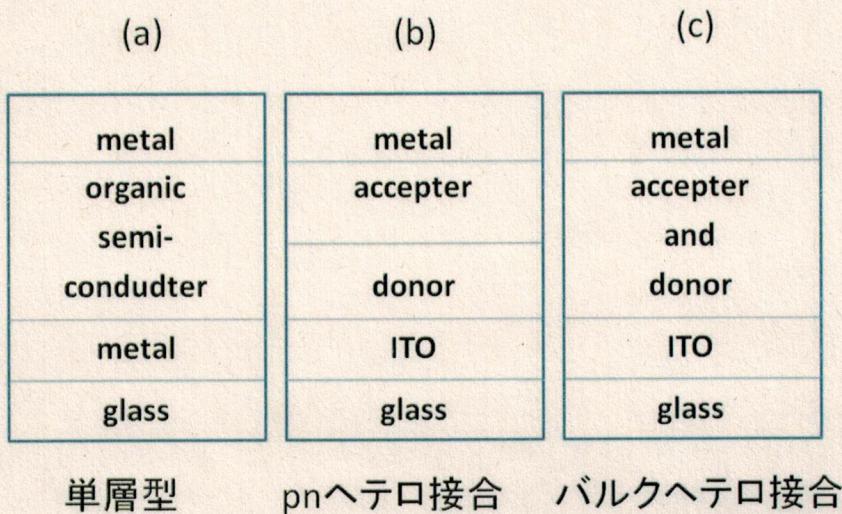


図 1.2: 有機薄膜太陽電池の接合系の種類

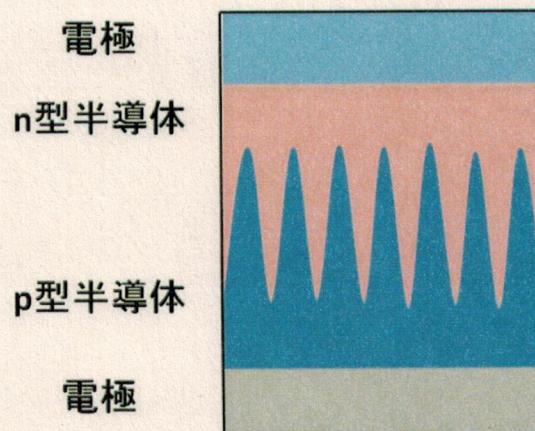


図 1.3: 理想的なバルクヘテロ接合の模式図

# 第2章 プラズモニック有機薄膜太陽電池の原理

## 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。もともと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る。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、正孔に関し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てよい。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 接合を電気的に短絡すると、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

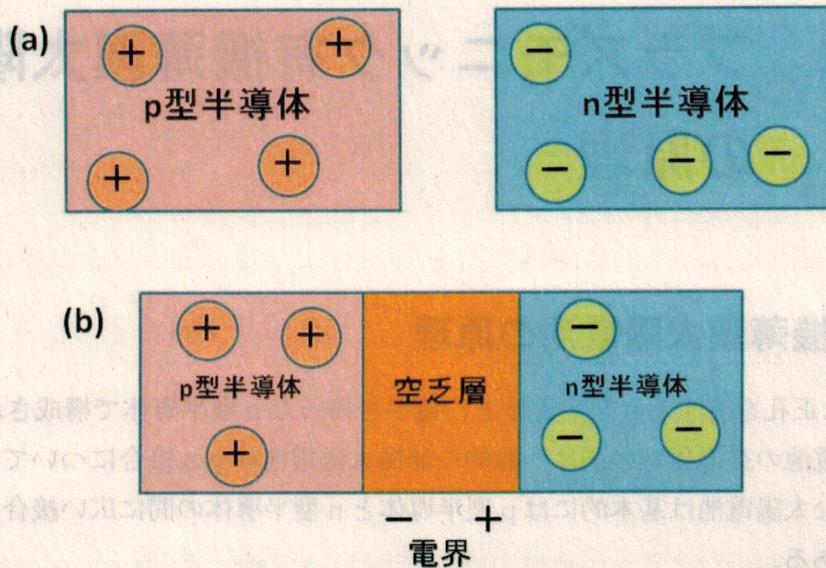


図 2.1: p-n 接合模式図

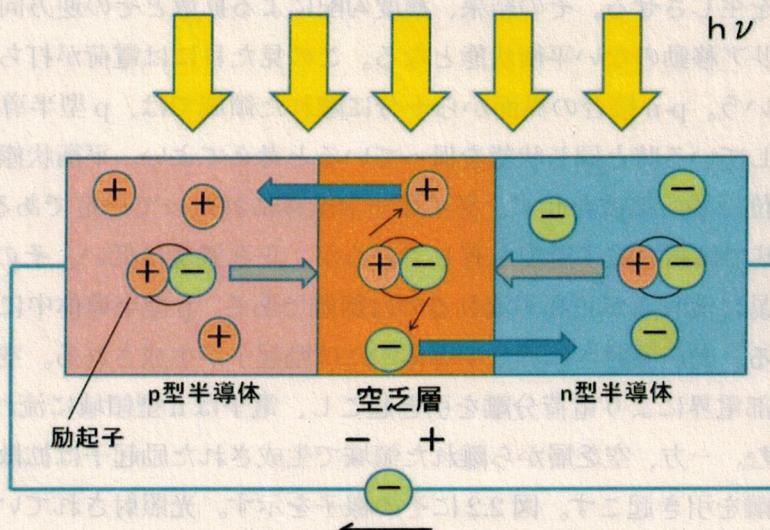


図 2.2: 光照射による発電原理

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、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數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 $\eta_{IQE}$ を上記の各過程の効率に分離すると、次式で表わせる

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

ここで $\eta_A$ 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、 $\eta_{ED}$ は励起子が拡散してp-n接合界面に到達する効率、 $\eta_{CT}$ は界面で励起子が解裂して電荷分離する効率、 $\eta_{CC}$ 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 $\eta_{CT}$ 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。

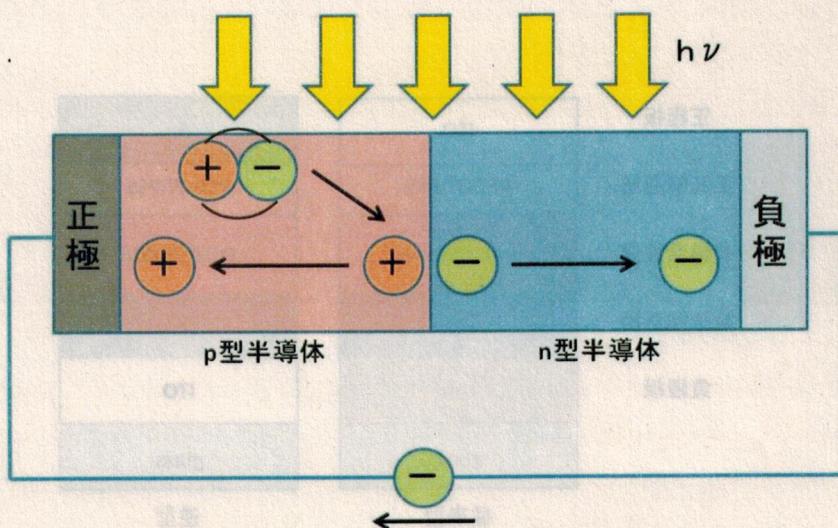


図 2.3: 有機薄膜太陽電池の発電原理

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。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、電子輸送層には同様の材料を用いることが挙げられる。従来型有機薄膜太陽電池の特徴は正極を酸化インジウムスズ(ITO)、負極にアルミニウムやカルシウムなどの仕事関数の低い電極を用いることで高い変換効率を得られることにある。しかし、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。逆型有機薄膜太陽電池の特徴は負極に ITO、正極に金や銀などの腐食性の低い金属を用いる。これにより従来型の有機薄膜太陽電池に比べて高い耐久性を持ち、大気中でも安定な材料を用いて作製することができる。しかし、現時点では発電効率が低いことが欠点である。

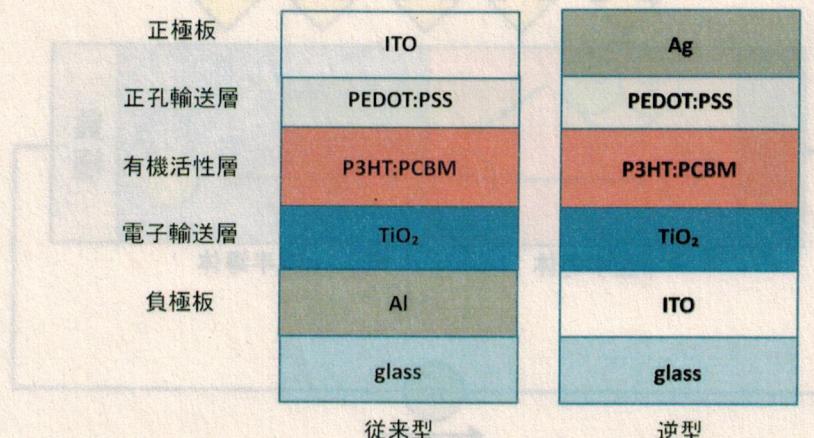


図 2.4: 従来型および逆型有機薄膜太陽電池の構造

本研究では負電極として ITO、電子輸送層に  $\text{TiO}_2$ 、有機活性層に P3HT:PCBM、正孔輸送層に PEDOT:PSS、正電極に銀または金を用いた。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。

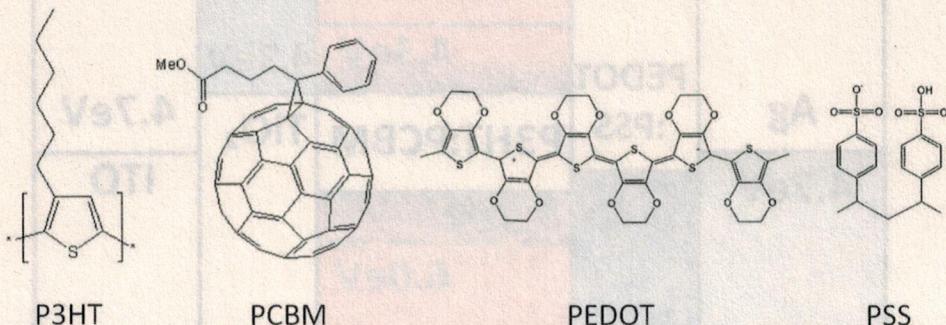


図 2.5: P3HT、PCBM、PEDOT、および PSS の化学式

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。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 に上がる。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 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 PEDOT:PSS 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  $\text{TiO}_2$  を通って負極板である 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。

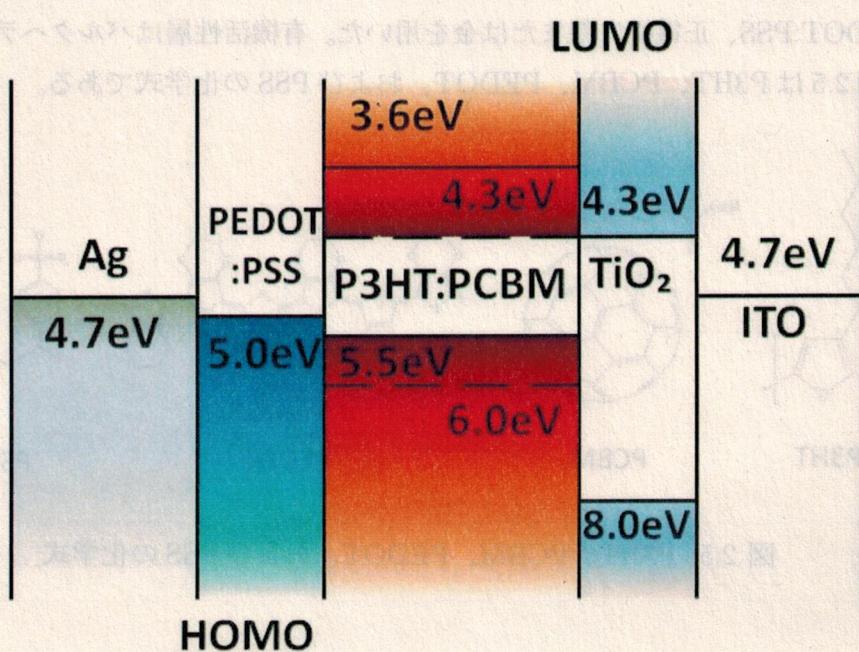


図 2.6: 作製した逆型有機薄膜太陽電池のエネルギーダイアグラム [9][10]

## 2.3 プラズモニック有機薄膜太陽電池

### 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しが、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、表面電磁波については界面から波長程度の範囲内の空間に局在している。

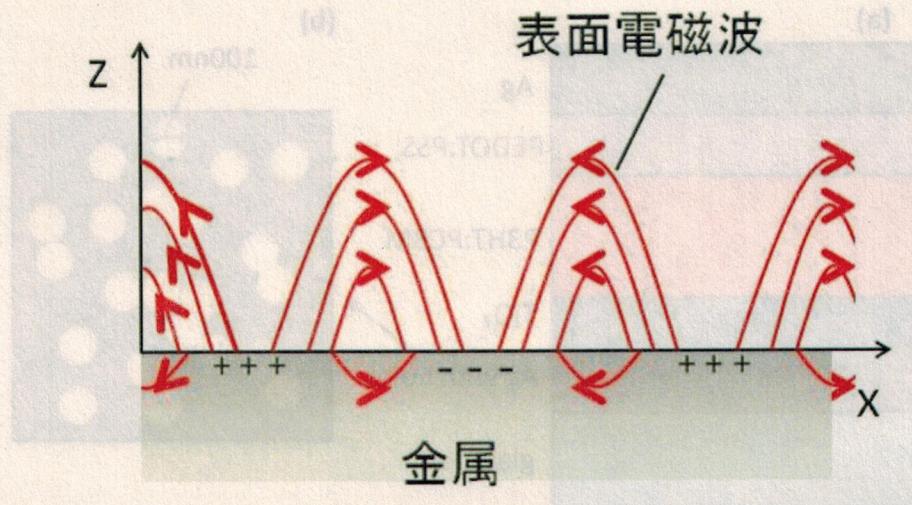


図 2.7: 伝搬型表面プラズモン

### 2.3.2 プラズモニック太陽電池の構造

有機薄膜太陽電池においては活性層における吸光度を大きくできないことや、セル表面の反射の問題など、光学的な要因が変換効率の向上を妨げている。そこで電極である金または銀極板に微細構造を与え、表面プラズモンを励起させることによって光吸収の増強をねらう。

図 2.8 に本研究で考えているプラズモニック有機薄膜太陽電池の構造を示す。図 2.8(a)において示すように電子輸送層、有機発電層および正孔輸送層は 2.2 節において示した逆型有機薄膜太陽電池と同じものを使用し、正極として銀や金などの腐食性の低い金属を用いる。図 2.8(b) は円開孔を有する銀極板を上から見た模式図である。プラズモニック太陽電池の特徴は、このように負極に ITO を用いずにランダムな円開孔を有する銀薄膜を用いることである。円開孔をランダムに配置することの意味は、太陽光の広いスペクトル領域の光を表面プラズモンに変換するためである。

プラズモニック構造を有する金属極板の作製方法を記述する。図 2.9 にランダムに配置した円開孔を有する金属極板の作製手順を示す。まず基板上にランダムに球形シリカ粒子を固定する。現在のところこの粒子の径は 100nm のものを考えている。この上に金属を蒸着し、最後に粒子をスコッチテープで除去することにより円開孔を有する金属電極を得る。

図 2.10 および図 2.11 に作製したランダムに配置された円開孔を有する金属極板の AFM 像を示す。

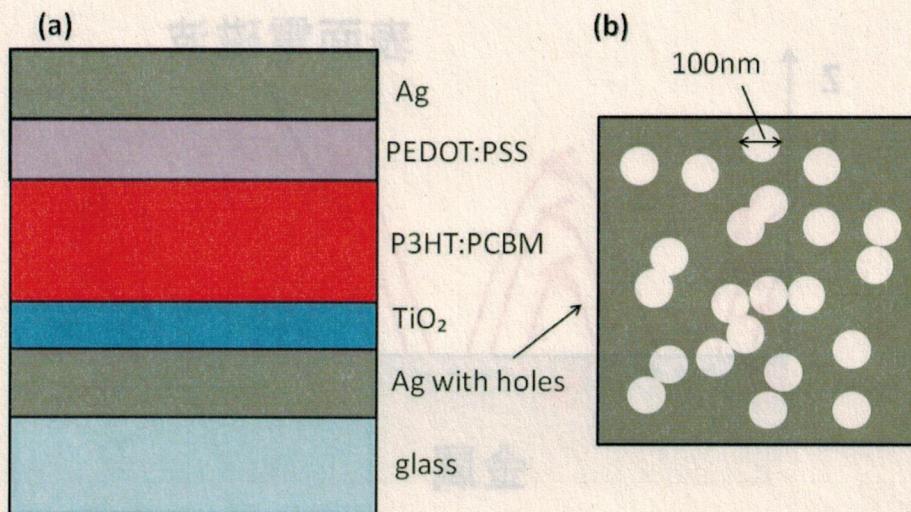


図 2.8: プラズモニック太陽電池の構造

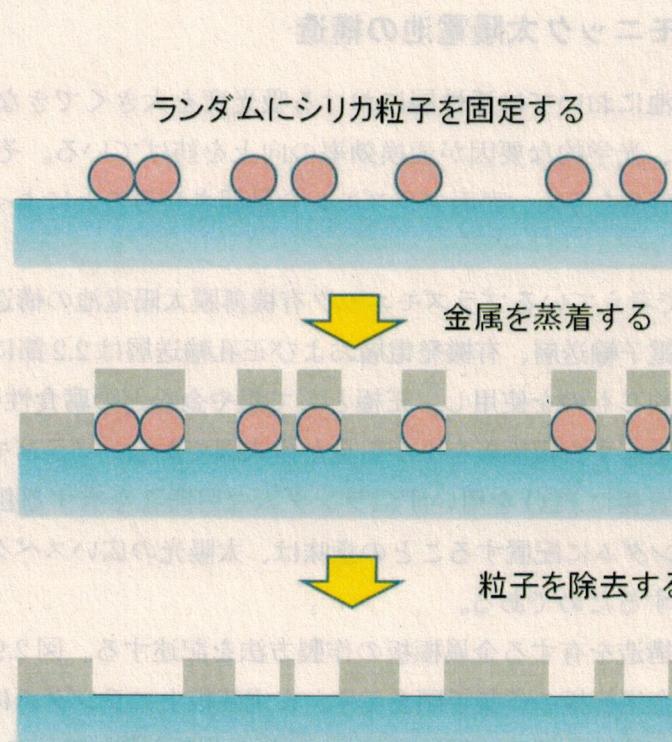


図 2.9: ランダムな円開孔を有する金属極板の作製工程

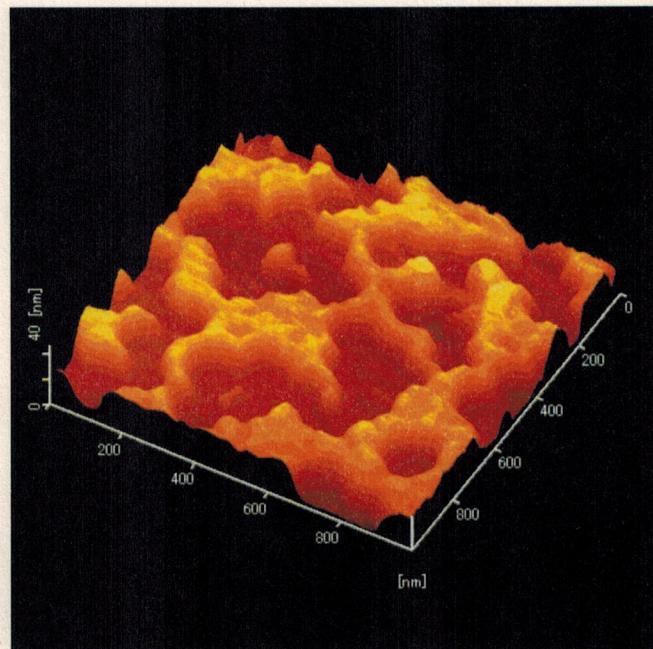


図 2.10: ランダムな円開孔を有する金極板の AFM 像

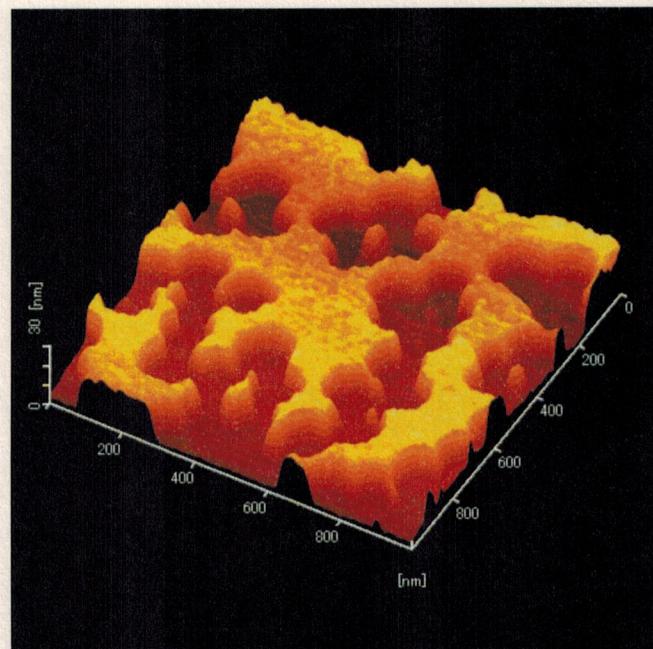


図 2.11: ランダムな円開孔を有する銀極板の AFM 像

## 第3章 逆型有機薄膜太陽電池の作製手順

## 3.1 ITO 基板のエッチング

基板には EHC Global 社の M0846, ITO 付きガラス基板 ( $25.4\text{mm} \times 38.1\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ ) を用いた。ITO の膜厚は約 100nm で、抵抗値は  $10 \Omega/\square$  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。エッチングで残す部分をマスクするため、5mm 幅に切った耐酸性マスキングテープ (日東電工社製、エレップマスキング N-300) を図 3.1 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、純水にてリー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。

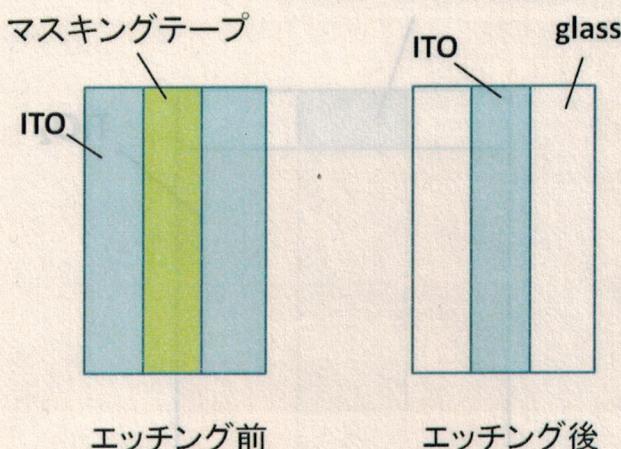


図 3.1: エッチング前と後の基板

### 3.2 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。

### 3.3 TiO<sub>2</sub>のスパッタリング

洗浄後の基板にTiO<sub>2</sub>をアルゴンスパッタした。図3.2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。

$5.0 \times 10^{-5}$ 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 $5.0 \times 10^{-3}$ Torrに保った状態で、200Wの電力で放電しスパッタリングを行った。このとき基板の温度は150-200°Cとした。なおITOを負の電極として用いるため、TiO<sub>2</sub>は基板全体にはスパッタリングせずに図のようにITOをある程度露出させておいた。TiO<sub>2</sub>の膜厚はスパッタリング時間によって調整した。

ITOを露出させておく

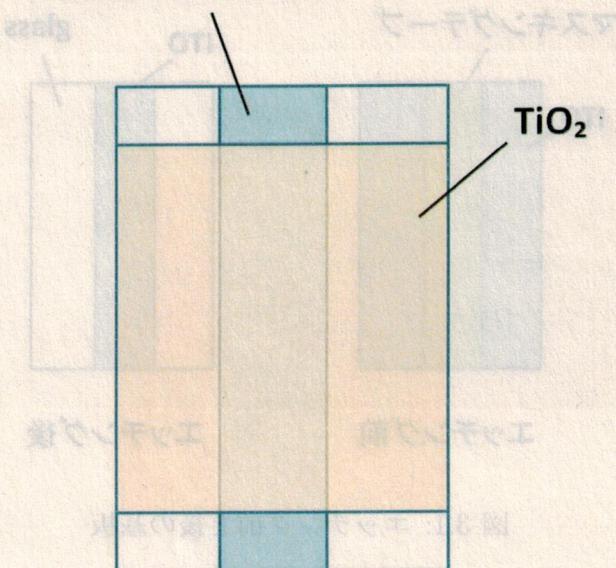


図3.2: スパッタリング後の基板

### 3.4 P3HT:PCBM と PEDOT:PSS の塗布とアニール

次に有機活性層である P3HT:PCBM と正孔輸送層である PEDOT:PSS をこの順にスピンコーラーによって基板に塗布した。スピンコーラーは MIKASA 社製の MIKASA SPIN-COATER 1H-D3 を用いた。

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。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。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 の瓶を水を入れたビーカーに浸し、スターラー付のホットプレート (AS ONE 社製, DIGITAL HOT PLATE/STIRRER DP-2S) で攪拌しながら 70°C に加熱した。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。そのため孔径 0.45μm のポリテトラフルオロエチレン製シリンドリフィルターでろ過した。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 30-40°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、1.2 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詳しく述べる。アニールの後、不要な部分の P3HT:PCBM と PEDOT:PSS をクロロホルムによって除去した。図 3.3 は除去した後のサンプルの図である。

### P3HT:PCBM,PEDOT:PSS

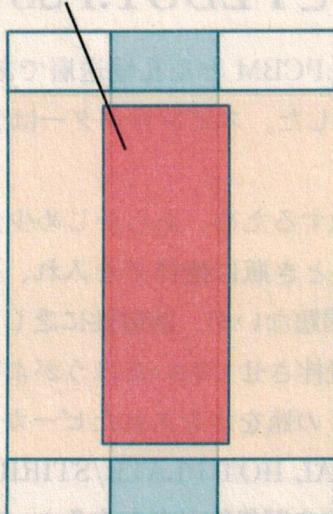


図 3.3: 不要部分を除去した後の有機層塗布基板

## 3.5 銀または金正極の蒸着

試料に正極板となる金属を蒸着した。本実験では直径 0.5mm の銀線 8cm もしくは直径 1mm の金線 3cm を用いてスピノコート後の基板に金属を蒸着した。蒸着の際、マスクを用いて図 3.4 に示すような形状に金属を蒸着した。ITO と正極が重なった部分が太陽電池として機能する。極板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、極力極板を小さくする必要がある。極板を 3 つ作製した理由は、前述した塗布欠陥による障害によって 1 つの極板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、スピノコーターの特性による膜厚の不均一性から 3 つの極板から同一の測定値を得られることはほとんどなかった。蒸着装置は ALSTechnology 社製の E-100 を用いた。

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

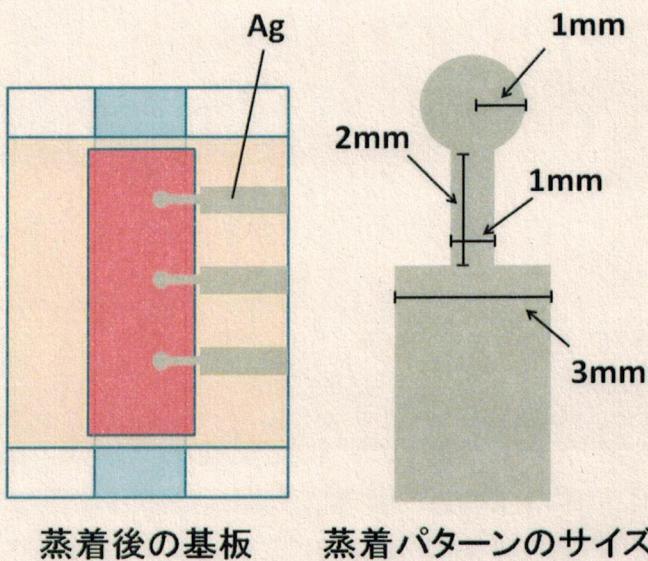


図 3.4: 蒸着後の基板

# 第4章 有機層と金属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 TiO<sub>2</sub>、P3HT:PCBM、PEDOT:PSS、金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 はエスアイアイ・ナノテクノロジー社製の SPI3800N、SPA400 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 はスピンドルコートの特性上、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。

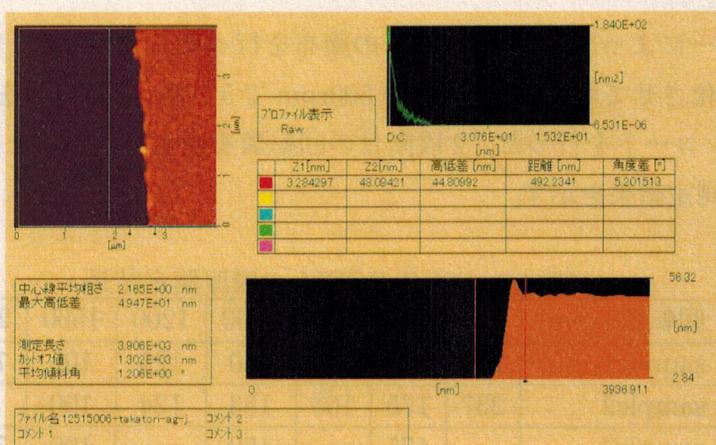


図 4.1: AFM を用いた膜厚の測定図

## 4.2 膜厚測定結果

### 4.2.1 TiO<sub>2</sub>

3.3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 TiO<sub>2</sub> の膜厚を制御した。表 4.1 に測定結果を示す。

表 4.1: TiO<sub>2</sub> の膜厚測定結果

スパッタ時間 (min)	1	4
sample1(nm)	8	21
sample2	7.5	17.5
Ave.(nm)	7.75	19.25

### 4.2.2 P3HT:PCBM

スピンドルコーターによって P3HT:PCBM の塗布を行った。このとき 1 回のスピンドル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 秒間スピンドルコートを行った。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 に測定結果を示す。

表 4.2: P3HT:PCBM の膜厚測定結果

回転数 (rpm)	600	800	900	1000	1200	1500	2000
sample1(nm)	237	190	150	150	125	105	77.5
sample2	237	175	163	153	124	100	80
sample3		175		150		100	72.5
sample4		185		150		105	75
Ave.(nm)	237	181	157	151	125	103	76.3

### 4.2.3 PEDOT:PSS

スピンドルコーターによって 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 に測定結果を示す。

表 4.3: PEDOT:PSS の膜厚測定結果

回転数 (rpm)	1000	2000	3000	4000	5000	6000
sample1(nm)	180	100	80	60	50	40
sample2	160	90	85	55	50	45
sample3	160	90	80	60	50	40
sample4	167.5	87.5	80	60	50	40
Ave.(nm)	166.9	91.9	81.3	58.6	50	41.3

### 4.2.4 金

直径 1mm の金線を用いて金の蒸着を行った。用いる金線の長さを変えることによって膜厚を制御した。表 4.4 に測定結果を示す。本研究では金属極板として機能するために十分な厚さ (100nm ほど) が蒸着できればよいので、下表の結果から直径 1mm の金線を 30mm 用了いた。

表 4.4: 金の膜厚測定結果

金線の長さ (mm)	10	20	30
sample1(nm)	35	65	115
sample2	37	68	117
sample3			110
Ave.(nm)	36	66.5	114

### 4.2.5 銀

直径0.5mm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4.5に測定結果を示す。金と同じく極板として十分な厚さを得るために、下表の結果から直径0.5mmの銀線を80mm用いた。なお、金と銀で同じ体積でも蒸着できる厚さが異なるのは、蒸着機内でそれぞれ用いる抵抗加熱用のタンクステンポートの位置が異なるためである。

表4.5: 銀の膜厚測定結果

銀線の長さ (mm)	40	80
sample1(nm)	53.5	100
sample2	50.2	106
sample3	44.8	99
Ave.(nm)	49.5	101.3

# 第5章 逆型有機薄膜太陽電池の評価

## 5.1 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。

### 5.1.1 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  $6 \times 10^{11} \text{kg}$  の水素がヘリウムになり、 $4 \times 10^3 \text{kg}$  の質量損失が、AINシュタインの関係式 ( $E = mc^2$ ) から  $4 \times 10^{20} \text{ J}$  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:  $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ ) 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  $1.496 \times 10^8 \text{km}$  で、 $1367 \text{W/m}^2$  の強度となる。

地球上で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、その減衰の度合いは主に大気中の走行長で決まる。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  $\theta$  とするとエアマスは次式で与えられる。

$$\text{Air mass} = \frac{1}{\cos\theta} \quad (5.1)$$

図 5.1 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  $\theta$  は約  $48^\circ$  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

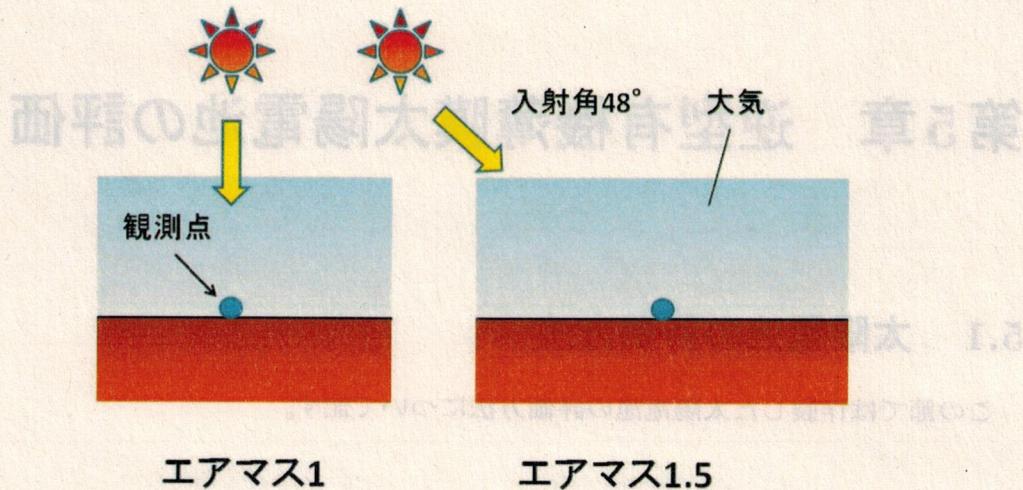


図 5.1: エアマス 1 とエアマス 1.5 の図

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  $100\text{mW/cm}^2$  であり、1SUN と表わされる。

### 5.1.2 フィルファクターと変換効率

図 5.2 に太陽電池の  $I-V$  特性の測定例を示す。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。

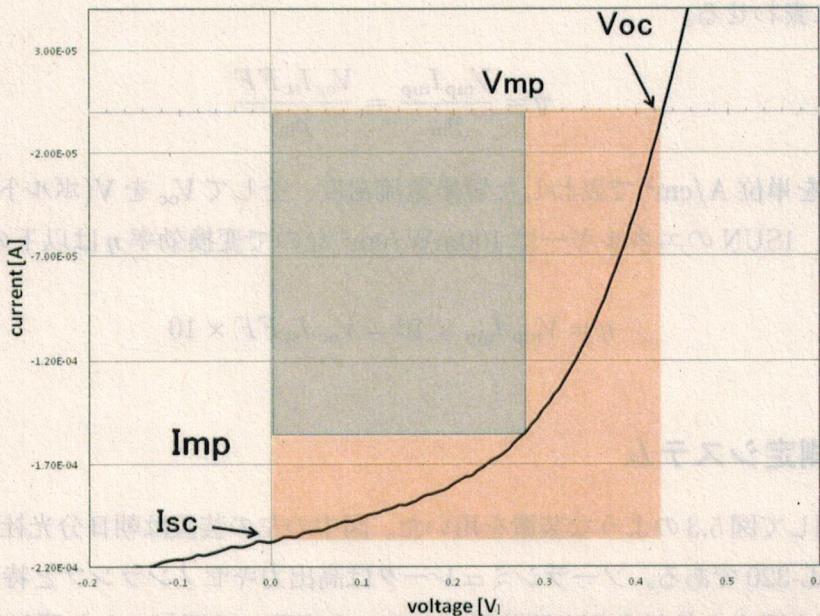
1 つめが短絡電流  $I_{sc}$  である。短絡電流とは図で示すように印加電圧が  $0\text{V}$  のときの電流値であり、光吸収により生成される電流である。

2 つめが開放電圧  $V_{oc}$  である。開放電圧とは電流値が  $0\text{A}$  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電圧・電流特性は理想的には次式で表わされる [11]。

$$I = I_0(e^{qV/kT} - 1) - I_{sc} \quad (5.2)$$

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 5.2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。

$$0 = I_0(e^{qV_{oc}/kT} - 1) - I_{sc} \quad (5.3)$$

図 5.2: 太陽電池の  $I$ - $V$  特性

$$\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 = e^{qV_{oc}/kT} \quad (5.4)$$

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \log \left( \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (5.5)$$

$V_{oc}$  は、半導体の特性や  $I_0$  に依存して決まる。

図 5.2 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灰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  $V_{oc}$  と  $I_{sc}$  で決まる図 5.2 のオレンジ色の部分の長方形の面積を太陽電池の最大の出力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。

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (5.6)$$

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  $\eta$  は、照射される全エネルギーを  $p_{in}$  として以

下のように表わせる。

$$\eta = \frac{V_{mp} I_{mp}}{p_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{p_{in}} \quad (5.7)$$

ここで  $J_{sc}$  を単位 A/cm<sup>2</sup> 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 100mW/cm<sup>2</sup> なので変換効率  $\eta$  は以下の式で表わせる。

$$\eta = V_{mp} J_{mp} \times 10 = V_{oc} J_{sc} FF \times 10 \quad (5.8)$$

### 5.1.3 測定システム

測定に関して図 5.3 のような装置を用いた。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。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 370mm、照射エリアの正方形の一辺は 50mm であった。図 5.4 に照射する光の領域の条件を模式図で示した。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 になるようにソーラシミュレータの照度を調節した。

図中真ん中の KEITHLEY 社製ソースメーター 2400 を用いて太陽電池の電流電圧 ( $I-V$ ) 特性を測定し、図中右の島津製作所社製 UV-VIS MONOCROMATOR SPG120-S と STEPPING MOTOR CONTROLLER AT-100PCC によって分光スペクトルを測定した。これらはコンピュータによって制御されている。

図 5.5 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。図 5.6 に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。ソースメーターにクリップ式の導線を接続し、図に示すように作製した太陽電池の正極と負極に接続した。

作製した太陽電池は 3.5 節に記したように正電極が 3 つあるため、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い場合の  $I-V$  特性と、疑似太陽光を照射した  $I-V$  特性の 2 つを測定した。表 5.1 に  $I-V$  測定の条件を示す。電圧の印加は -3V から 3V まで行い、その間の測定点数は 1000 点とした。

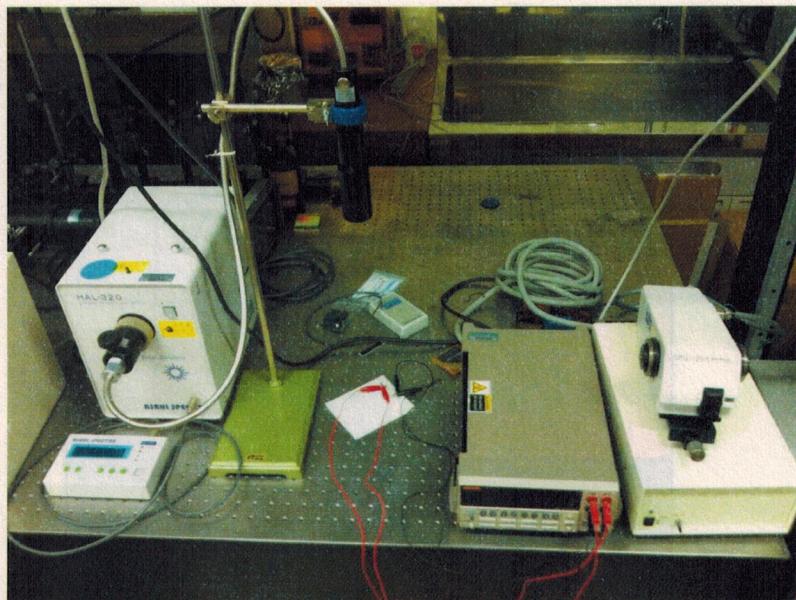


図 5.3: 測定系

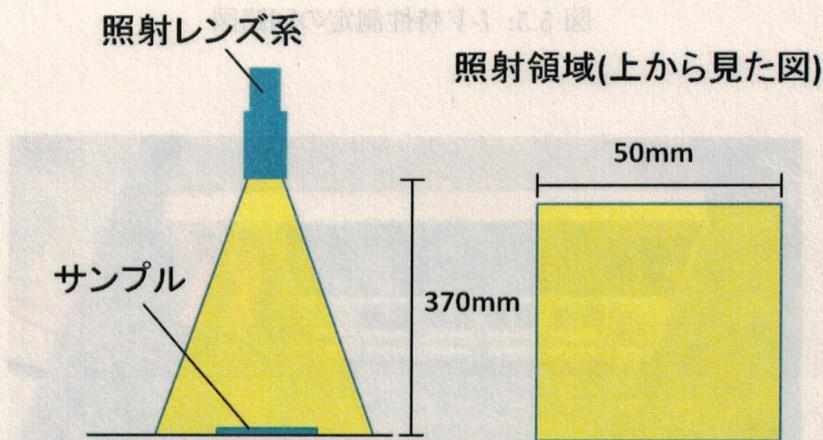


図 5.4: 光照射領域の設定条件

表 5.1:  $I-V$ 測定の条件

項目	設定値
Start Voltage	-3V
Stop Voltage	3V
Number of points	1000points

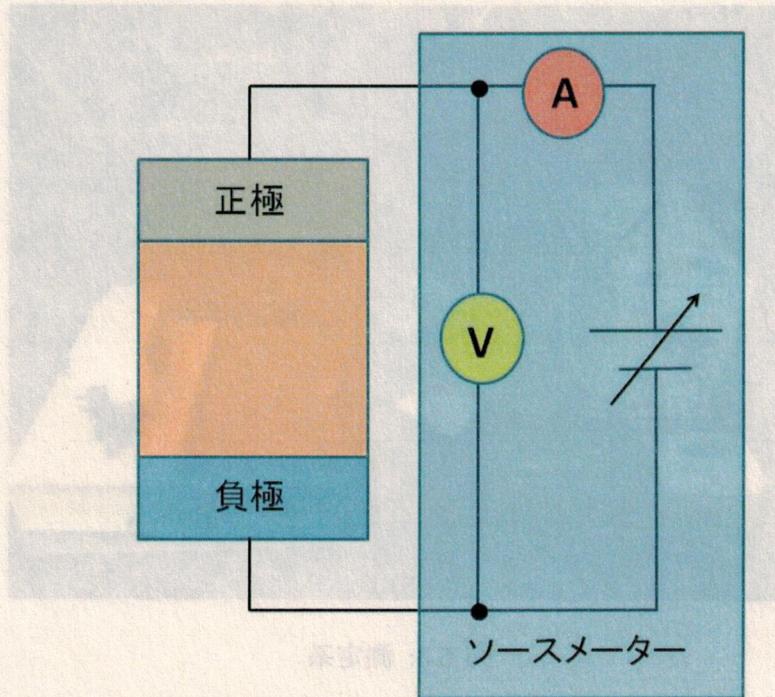


図 5.5:  $I$ - $V$ 特性測定の回路図

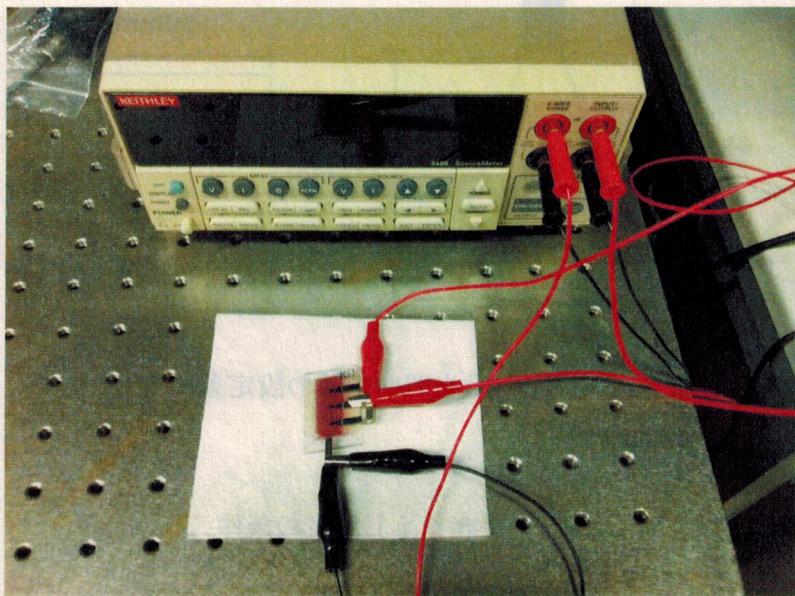


図 5.6:  $I$ - $V$ 測定の接続図

## 5.2 作製した太陽電池の評価

5.1.3 項にて記述した方法で作製した太陽電池の  $I-V$  測定を行い、その性能を評価した。本研究では太陽電池の性能に大きく関係があると思われる有機活性層と正孔輸送層の膜厚とアニーリング処理方法を変化させて測定し、結果の変化を解析した。

有機活性層 P3HT:PCBM および正孔輸送層 PEDOT:PSS、電子輸送層  $\text{TiO}_2$  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 3.5 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、スピンドルの特性によるわずかな膜厚の違いや、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 3 つの素子の  $I-V$  特性をそれぞれ測定し、変換効率が最大のものを測定結果として示す。

### 5.2.1 P3HT:PCBM 膜厚に関する依存性

スピンドルの回転数を変えることで P3HT:PCBM の膜厚を変え、特性の変化を観測した。スピンドルの設定などの条件は 4.2 節に示した。このとき、 $\text{TiO}_2$  の膜厚は 20nm で PEDOT:PSS の膜厚は 40nm とし、正極板には厚さ 100nm の銀を用いた。アニーリングの条件はすべて異なるので、それぞれ条件を記す。

#### ・試行 1

P3HT:PCBM の膜厚が 80nm および 150nm の素子を作製した。アニーリングは P3HT:PCBM 塗布後に 150°C で 30 分、PEDOT:PSS 塗布後に 120°C で 10 分間行った。図 5.7 および表 5.2 に測定結果を示す。

#### ・試行 2

P3HT:PCBM の膜厚が 150nm および 250nm の素子を作製した。アニーリングは P3HT:PCBM 塗布後に 150°C で 30 分行った。PEDOT:PSS 塗布後にアニーリングは行わなかった。図 5.8 および表 5.3 に測定結果を示す。

#### ・試行 3

P3HT:PCBM の膜厚が 110nm、125nm、150nm の素子を作製した。アニーリングは一切行わなかった。図 5.9 および表 5.4 に測定結果を示す。

### 5.2.2 PEDOT:PSS 膜厚に関する依存性

PEDOT:PSS の膜厚をスピンドルコーターの回転数を変化させることによって変え、I-V 特性を測定した。PEDOT:PSS の膜厚を 40nm、50nm および 60nm とした素子を作製した。このとき P3HT:PCBM の膜厚は 150nm で、TiO<sub>2</sub> の膜厚は 20nm とした。金属極板は厚さ 100nm の銀を用いた。アニーリングは一切行わなかった。図 5.10 および表 5.5 にその測定結果を示す。

## 5.3 考察

図 5.7 から図 5.10 および表 5.2 から表 5.4 の結果から、最適な P3HT:PCBM の膜厚を考察する。有機発電層は薄すぎると十分な発電量が得られず、厚すぎても電流を取り出しづらくなり、発電の効率を低下させる原因となる。P3HT:PCBM の膜厚が 150nm のときに sample7.1 の変換効率が最大となり、 $\eta=1.10\%$  を示した。このことから P3HT:PCBM の膜厚の最適値は 150nm であると思われる。ただスピンドルコートの回転数を 1000rpm 以下に下げると急激に膜厚が厚くなり、制御が難しくなることから 150-250nm では詳しく実験を行えなかつたので今後行う必要がある。また、P3HT:PCBM は温度によって粘性が大きく変化するので、塗布時の温度をしっかりと管理する工夫も必要となるだろう。

図 5.8 および表 5.5 から PEDOT:PSS の最適な膜厚値を考察する。PEDOT:PSS の膜厚が 40nm のときに sample9 の変換効率が最大となり、 $\eta=1.27\%$  を示した。しかし、40nm から 60nm まで 10nm きざみで 3 パターン膜厚を変えたが測定結果にほとんど変化が見られなかつた。PEDOT:PSS の膜厚が 50nm のときに sample8 が変換効率  $\eta=1.24\%$  で、sample9 とほとんど変わらない結果となつた。ただ膜厚 40nm と 60nm では FF に 0.06 ほどの差が出ており、このことから PEDOT:PSS の膜厚の最適値は 40-50nm であると思われる。PEDOT:PSS は溶解性に乏しいことから、常に攪拌していないと表面平均粗さ 5-25nm ほどで成膜されてしまい、太陽電池の性能を低下させる原因となる。本研究では PEDOT:PSS をろ過などの処理をせずに成膜したが、PVDF シリンジフィルターなどを用いて不純物・凝集物を取り除くことがさらなる高効率化につながるかもしれない。さらに、PEDOT:PSS は水分散液であり、疎水性の P3HT:PCBM とは塗布において相性が悪い。P3HT:PCBM 塗布後のアニールや乾燥などで表面状態は変化し、完全に PEDOT:PSS をはじいてしまうなどもあった。本研究では P3HT:PCBM を塗布後、150°C で 30min アニールを行うなどして PEDOT:PSS をある程度きれいに塗布することに成功したが、オクタノールなどの界面活性剤を使うなどして P3HT:PCBM の表面に適度な濡れを得ることも試してみる必要がある。

### 5.3. 考察 大頭率測定実験　議論

さらに結果からわかるように同じ膜厚でもアニールの温度や時間によって有機薄膜太陽電池の性能は大きく変わることが分かる。本実験においてはアニールを行わなかった素子が変換効率が最高となった。今後はアニールを行うタイミングや温度、時間に関して比較実験を行う必要がある。

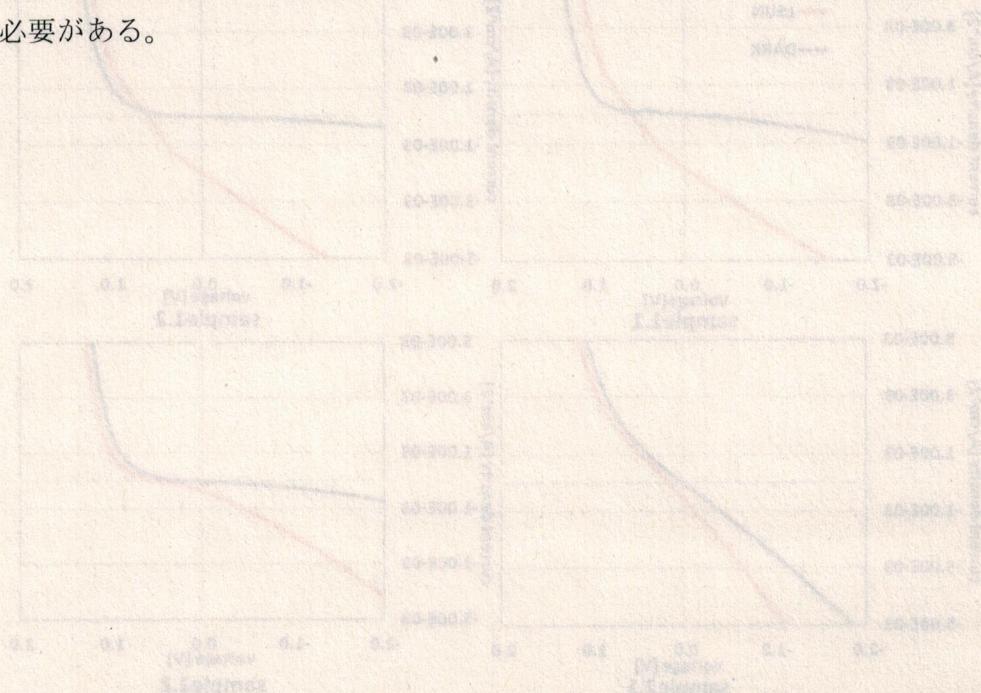


図5.3.1-10 有機薄膜太陽電池の I-V 特性曲線

図5.3.1-11 有機薄膜太陽電池の MPP 特性測定結果表

S. Columnas	I. Columnas	S. Tableros	L. Tableros	一バッテリの値
(A)	(A)	(A)	(A)	(Amp)
0.8	0.8	0.8	0.8	(Amp)
0.710	0.700	12.0	12.0	(V)
0.810	0.800	11.1	12.0	(V)
0.730	0.710	0.960	12.0	(V)
0.580	0.570	0.01	28.1	(Amp)
0.810	0.800	0.810	0.080	(Amp)
0.850	0.840	10.0	10.0	(V)

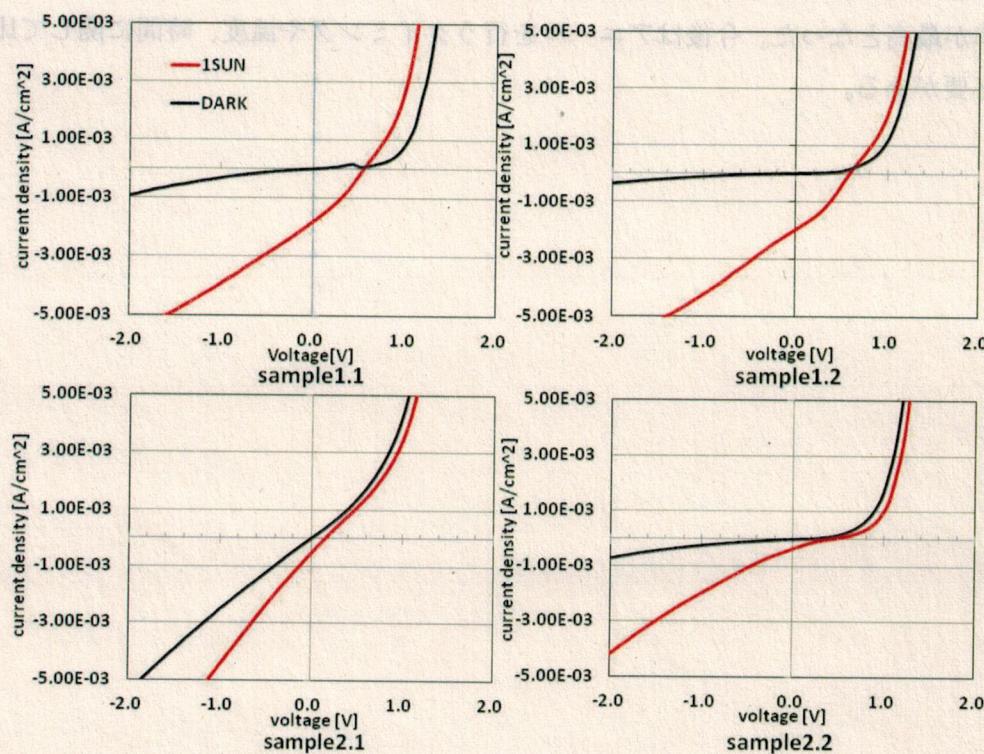


図 5.7:  $I$ - $V$ 特性の測定結果。P3HT:PCBM の膜厚は 80-150nm である。

表 5.2: 測定結果。P3HT:PCBM の膜厚は 80-150nm である。

サンプルナンバー	sample1.1	sample1.2	sample2.1	sample2.2
P3HT:PCBM の膜厚 (nm)	150	150	80	80
$V_{mp}$ (V)	0.332	0.331	0.086	0.148
$J_{mp}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	0.91	1.17	0.205	0.189
$V_{oc}$ (V)	0.554	0.586	0.147	0.425
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	1.83	1.99	0.513	0.359
FF	0.300	0.335	0.235	0.184
$\eta$ (%)	0.304	0.391	0.0178	0.0280

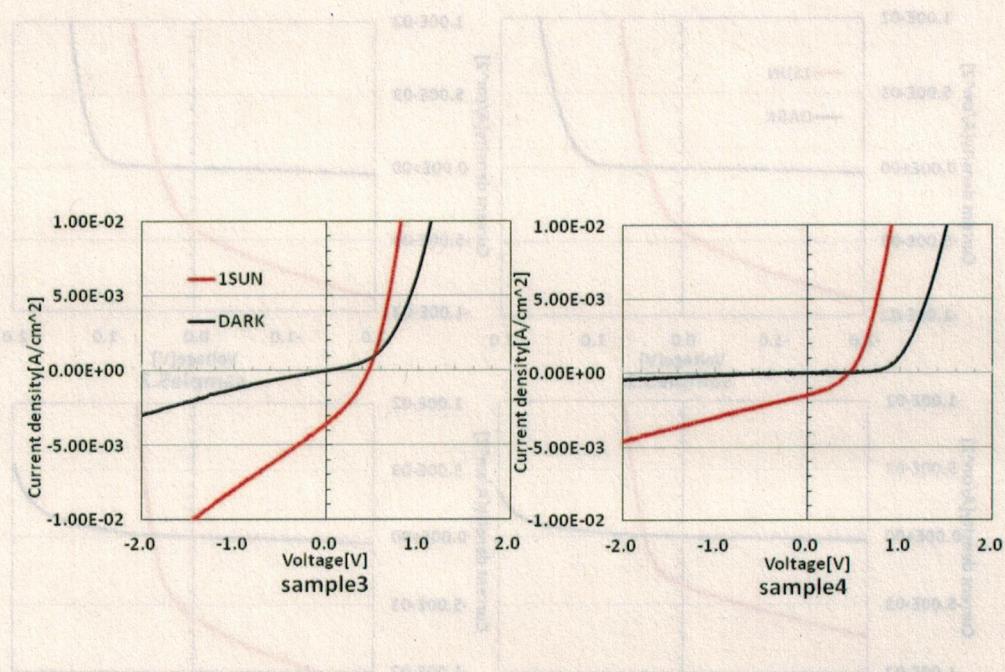
図 5.8:  $I$ - $V$ 特性の測定結果。P3HT:PCBM の膜厚は 150-250nm である。

表 5.3: 測定結果。P3HT:PCBM の膜厚は 150-250nm である。

サンプルナンバー	sample3	sample4
P3HT:PCBM の膜厚 (nm)	150	250
$V_{mp}$ (V)	0.254	0.241
$J_{mp}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	2.22	1.04
$V_{oc}$ (V)	0.469	0.454
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	3.61	1.50
$FF$	0.333	0.368
$\eta$ (%)	0.564	0.250

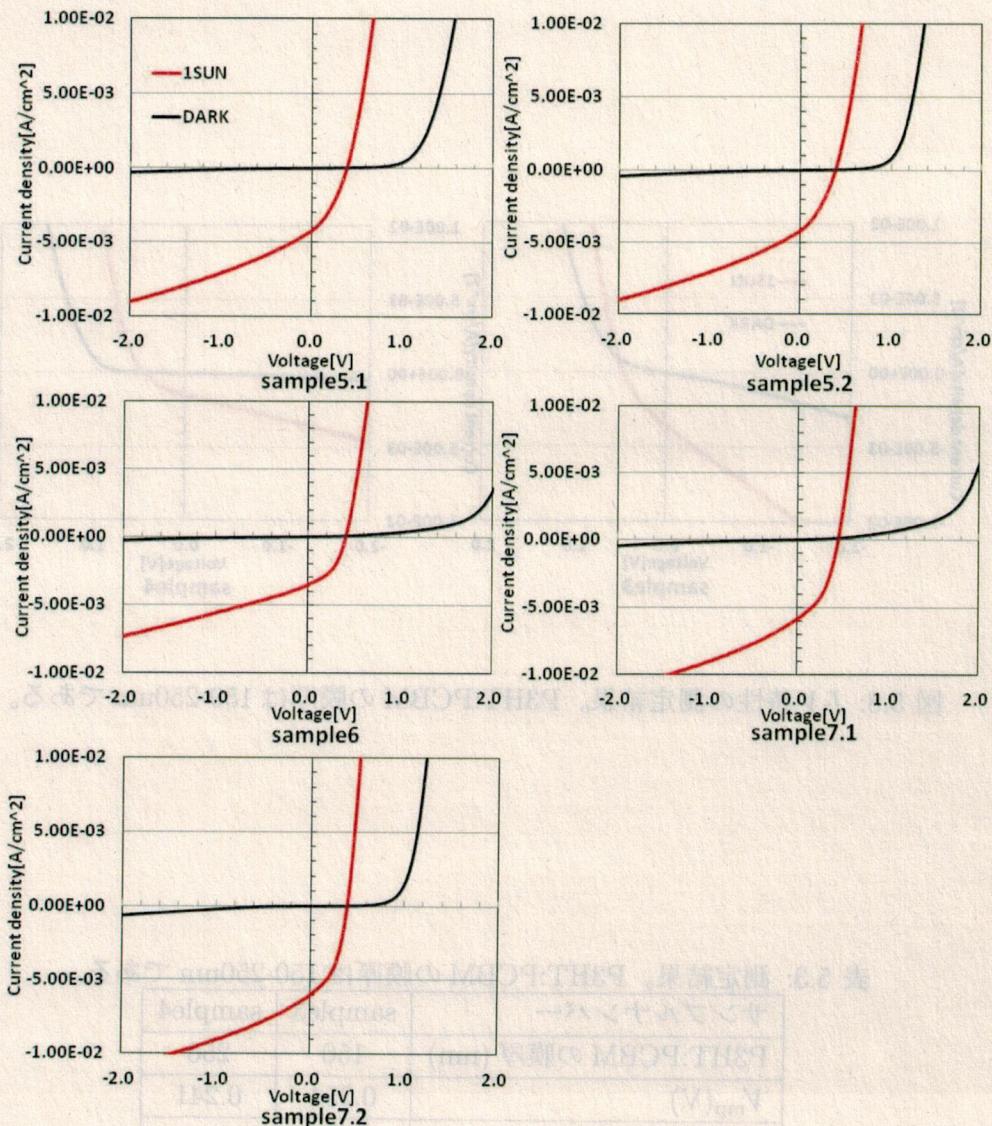
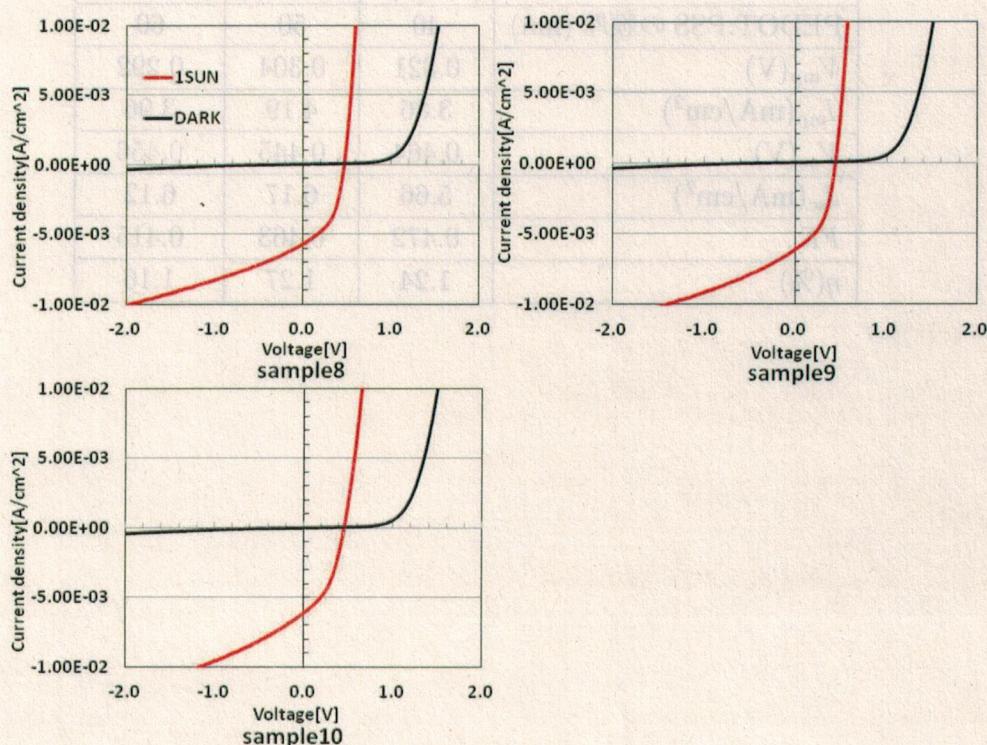


図 5.9:  $I-V$ 特性の測定結果。P3HT:PCBM の膜厚は 110-150nm である。

表 5.4: 測定結果。P3HT:PCBM の膜厚は 110-150nm である。

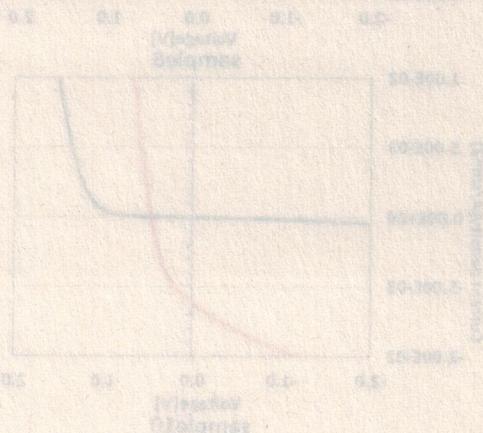
サンプルナンバー	sample5.1	sample5.2	sample6	sample7.1	sample7.2
P3HT:PCBM の膜厚 (nm)	110	110	125	150	150
$V_{mp}$ (V)	0.213	0.220	0.273	0.292	0.262
$J_{mp}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	2.57	2.99	2.33	3.76	4.05
$V_{oc}$ (V)	0.380	0.386	0.409	0.444	0.390
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	4.20	4.62	3.57	5.84	6.01
$FF$	0.343	0.367	0.436	0.424	0.453
$\eta$ (%)	0.548	0.655	0.637	1.10	1.06

図 5.10:  $I$ - $V$ 特性の測定結果。PEDOT:PSS の膜厚は 40-60nm である。

S. Sequence	I. Sequence (oligo-amine)	C. Sequence	F. Sequence	L. Thickness (nm)	R. Efficiency (%)
120	120	110	110	120	(V) 0.305
110	110	100	100	110	(V) 0.306
100	100	90	90	100	(V) 0.307
90	90	80	80	90	(V) 0.308
80	80	70	70	80	(V) 0.309
70	70	60	60	70	(V) 0.310
60	60	50	50	60	(V) 0.311
50	50	40	40	50	(V) 0.312
40	40	30	30	40	(V) 0.313

表 5.5: 測定結果。PEDOT:PSS の膜厚は 40-60nm である。

サンプルナンバー	sample8	sample9	sample10
PEDOT:PSS の膜厚 (nm)	40	50	60
$V_{mp}$ (V)	0.321	0.304	0.292
$J_{mp}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	3.86	4.19	3.96
$V_{oc}$ (V)	0.464	0.445	0.456
$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	5.66	6.17	6.12
FF	0.472	0.463	0.415
$\eta$ (%)	1.24	1.27	1.16



## 第6章 結論

本研究の最終目標は表面プラズモン共鳴を用いて有機薄膜太陽電池の光吸収を十分に増強し、高効率化することである。本研究では、そのベースとなる逆型有機薄膜太陽電池を作製した。さらにその *I-V* 特性を測定し、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 TiO<sub>2</sub>、有機活性層に P3HT:PCBM、正孔輸送層に PEDOT:PSS および正極に銀を用いた。

有機薄膜太陽電池において、その発電の効率は膜厚に大きく依存している。P3HT:PCBM および PEDOT:PSS の膜厚を変化させ、*I-V* 特性を測定し、測定量の変化を観察した。

PEDOT:PSS の膜厚を 40nm とし、P3HT:PCBM の膜厚を 80、110、125、150 および 250nm とした太陽電池をそれぞれ作製し、*I-V* 特性の測定結果を解析した。その結果、P3HT:PCBM の膜厚を 150nm とし、アニールを一切行わなかったときに変換効率が最も高くなった。このとき  $V_{oc}=0.444V$ 、 $J_{sc}=5.84mA/cm^2$ 、 $FF=0.424$  および  $\eta=1.10\%$  であった。これより P3HT:PCBM の膜厚の最適値は 150nm であると考えられる。

P3HT:PCBM の膜厚を 150nm とし、PEDOT:PSS の膜厚を 40、50 および 60nm とした太陽電池をそれぞれ作製し、*I-V* 特性の測定結果を解析した。その結果、PEDOT:PSS の膜厚を 50nm とし、アニールを一切行わなかったときに変換効率が最も高くなかった。このとき  $V_{oc}=0.445V$ 、 $J_{sc}=6.17mA/cm^2$ 、 $FF=0.463$  および  $\eta=1.27\%$  であった。しかし、膜厚が 40nm の太陽電池でも  $\eta=1.24\%$  であったため、PEDOT:PSS の膜厚の最適値は 40-50nm であると考えられる。

以上の *I-V* 特性の測定結果より、本研究によって得られた P3HT:PCBM の膜厚の最適値は 150nm で、PEDOT:PSS の膜厚の最適値は 40-50nm であった。

# 謝辞

本研究を行うにあたり、研究室に快く迎えてくださり、素晴らしい研究環境を紹介してくださいました横浜市立大学国際総合科学部基盤科学コースのルジェロ・ミケレット教授に深く感謝いたします。理化学研究所の岡本隆之先任研究員を紹介してください、幅広い知見から指導していただきました。そして研修生として快く受け入れてくださった河田ナノフォトニクス研究室の河田聰主任研究員と石橋極微デバイス工学研究室の石橋幸治主任研究員に心より感謝いたします。

本研究において最も身近にご指導いただいた理化学研究所石橋極微デバイス工学研究室、岡本隆之先任研究員、西野貴幸客員研究員に感謝いたします。岡本先任研究員には、実験原理もろくに理解せずに実験をしている私に厳しくも熱心に指導をしてくださいました。さらに、実験内容に関する助言にとどまらず、論文・レポートを添削していただきました。西野客員研究員には本研究を行うに欠かせない測定系の作製やプログラミングをしていただきました。また測定以外に関しましても多くのアドバイスをいただき、本研究に関する専門書を紹介していただいたり、グローブボックスやクリーンボックスなど実際にプロセスに必要な実験機材の使用に関してもご指導いただきました。

理化学研究所石橋極微デバイス工学研究室の前田幸祐さん、富沢啓さん、他学生の皆様に感謝いたします。前田先輩には研究テーマの違いがあるのにかかわらず、その広い知見から実験プロセスに関して様々なアドバイスをいただきました。富沢先輩には LATEX の使い方に関して指導していただきました。さらに実験が長引いて研究室に泊ることが多い私と同じ宿泊組の久野晃弘先輩と石井雅人先輩とはよく手料理の晩御飯を作るなどして楽しい時間を過ごしました。ほか林尚生先輩はじめ研究室の学生のメンバーとはゲーム、音楽、ギター、スポーツと共に通の趣味が多く楽しい時間を過ごしました。

理化学研究所河田ナノフォトニクス研究室の米山英男さんに感謝いたします。私が河田研究室に在籍していた時だけでなく、石橋研究室に異動した後も実験や実験機器に関してアドバイスをいただきました。

横浜市立大学ミケレット研究室の及川虎太郎さん(2012年3月卒業)、岸野嵩久さん、他学生の皆様に感謝いたします。及川先輩は私がミケレット研究室に配属された当初実験テーマに悩んでいたところ、先輩が研究助手として通っていた理化学研究所の岡本先任研究員を

紹介してくださいました。ご自身の修士の卒業研究があるにもかかわらず、私が実験プロセスに慣れるまで一緒に理化学研究所に通って熱心に指導をしてくださいました。私が及川先輩の助けなしに一人で理化学研究所に通って研究をするようになった後も、ときどき実験に関する助言をいただいたり、実験データの解析に関するプログラムを作成していただきました。及川先輩には感謝してもしきれないほど面倒を見ていただきました。重ねて深くお礼申しあげます。岸野先輩ほかミケレット研究室の学生の皆さんには、研究テーマがまったく違うにもかかわらず発表に関してプレゼンテーションのスライドの見せ方など多くの助言をいただきました。

そして私を育て、大学に通わせてくれた両親に感謝いたします。文系で大学に入学しながら、理系に興味が移って理転したいと言った私に反対もせず、応援してくれました。

最後に横浜市立大学、理化学研究所と素晴らしい研究環境に巡り合えたことに感謝し、ここに謝辞とさせていただきます。

## 参考文献

- [1] <http://www.nrel.gov/solar/>
- [2] D. Kearns, M. Calvin, and J. Chem. Phys. **29**, 950 (1958).
- [3] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. **48**, 138 (1986).
- [4] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **58**, 1062 (1991).
- [5] P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, Appl. Phys. Lett. **81**, 3885 (2002).
- [6] F. Padinger, F. R. S. Rottberger, and N. S. Sariciftci, Adv. Funct. Mater. **13**, 85 (2003).
- [7] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang, Nat. Mater. **4**, 864 (2003).
- [8] M. Reyes-Reyes, K. Kim, and D. L. Carroll, Appl. Phys. Lett. **87**, 83506 (2005).
- [9] S. H. Park, Nat. photonics **69**, 297 (2009).
- [10] A. W. Dweydar, and C. H. B. Mee, Phys. Status. solidi. **A 17**, 247 (1973).
- [11] S. M. Sze, *Semiconductor devices Physics and Tecnology 2nd ed.* (Argosy Publishing, R. R. Donnelley and Sons Inc, 2012) p. 288.