

ナノ構造を有する有機／無機ハイブリッド薄膜太陽電池

Organic/Inorganic Hybridized Thin-Film Solar Cells with Nanostructures

代表研究者 東京大学工学系研究科 講師 但馬 敬介

Graduate School of Engineering, The University of Tokyo

Research Associate, Keisuke TAJIMA

和文アブストラクト

人類が直面するエネルギー問題、そして化石燃料の利用による環境の汚染に対する根本的な解決は、無尽蔵の太陽光エネルギーの直接利用しかない。現在主流のシリコン太陽電池は、製造に高いコストと大きなエネルギーを要するという問題がある。一方、有機物を用いた太陽電池は、それらの問題を克服するが、その変換効率の低さが問題となっている。しかし、有機体である植物が行う光合成は、高い効率をもっている。我々はこの恩恵を食料などの形で受けており、太陽エネルギーの間接的な利用と言える。太陽光を直接電気エネルギーに変換する有機太陽電池においても、植物で見られるような微細で複雑な構造を導入することで、高い変換効率を達成することが可能なのではないかと考えられる。本研究では、ナノメートルスケールの規則構造を有機／無機ハイブリッド薄膜太陽電池に導入することによって、高効率で低コストの太陽電池の開発を目指す。

Abstract

Photovoltaic devices based on organic materials have been attracting much attention in the past decades, as a promising candidate for renewable resources of electrical energy. Compared with conventional silicon solar cells, these devices are attractive because of their low production cost, flexibility, and possibility of large-area products. The efficiency of the devices, however, has not yet reached a satisfactory level for practical use. One of the reasons is that the device performances are very sensitive to nanostructures in active layers, which are known to greatly affect the charge separation and transportation in the semiconducting materials. In this study, we have constructed inorganic nanostructures such as TiO₂ and ZnO nanorods and utilized them in hybrid photovoltaic devices. Especially in the ZnO/polymer/fullerene hybrid device, we could clearly show the increase of the performance by using longer ZnO nanorods, demonstrating the efficient the electron collection in the hybrid films. Further investigation such as control of the morphology of the inorganic materials and combination of the hole transporting materials enable us to explore the possibility to obtain the design principle for high performance organic solar cells.

【研究目的】

有機材料を用いた薄膜太陽電池は、印刷・塗布などの溶液プロセスで製造することが原理的に可能であり、将来的にはプラスチック基板を用いたフレキシブル化や、大面積化が期待される。これらによって製造コストを劇的に下げられる可能性を秘めており、近年非常に注目を集めている。実用化に向けたもっとも大きな現在の課題は、そのエネルギー変換効率の向上である。現在までのところもっ

とも有力なアプローチとして、バルクヘテロ接合型のデバイスが盛んに研究されている。これは、ドナー分子（ポリ（3-ヘキシルチオフェン）（P3HT）など）と、アクセプター分子（フラーレン誘導体（PCBM）など）を単純に混合した薄膜を用いて、光誘起電荷生成およびその後の電荷輸送を行うものである。シリコン太陽電池と異なり、有機物中では光誘起の電荷分離はドナー／アクセプターの界面のみで起こるため、2層積層型のヘテロ接

合に比べて材料同士の界面が大きな混合薄膜中では、電荷分離効率が大幅に向上し、その結果電流値が増大する。一般にこのバルクヘテロ接合においては、有機薄膜の厚みには最適値が存在し、材料によって100-200 nm程度となっている。この最適値は、光吸収による電荷生成の量と、電荷分離後における電荷輸送効率の間のトレードオフ関係で決まると考えられる。つまり、厚みを大きくすると光吸収が増加し、発生する電荷が増加するのは自明であるが、一方で膜厚が最適値を越えるとエネルギー変換効率は減少する。これは、材料中のトラップサイトの存在、あるいは空間電荷による制限によって薄膜中の電荷輸送が妨げられ、結果として電荷の再結合が増加することに由来すると考えられる。この「厚みのジレンマ」を解消するために、ナノ構造を用いた電荷輸送・収集効率の向上が考えられる。特に単結晶のナノロッドを用いることで、光誘起電荷分離後の電荷の輸送が有機物中に比べて格段に速やかに起こり、いわばナノロッドが電荷収集の「アンテナ」として働くことが期待できる。その結果、有機物だけに頼っているとは達成できないような効率的な電荷分離・輸送を、非常に厚い膜で達成することができる。候補となる材料の中でも酸化亜鉛 (ZnO) は、様々なプロセスでナノロッド集積体を形成することが知られており、ハイブリッド型薄膜太陽電池への応用が比較的容易であると考えられる。

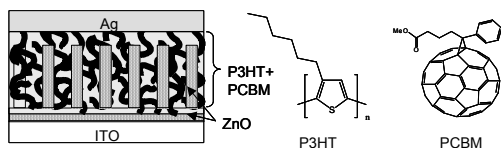


図1 P3HT:PCBM のバルクヘテロ接合/ZnO ナノロッドハイブリッド型太陽電池の構造の模式図と、有機層に用いた材料の構造。

【研究経過】

本研究では当初、半導体ポリマーと酸化チタンナノロッド集積体との組み合わせを検討してきた。その後、P3HT:PCBM のバルクヘテロ接合と、ZnO のナノロッド集積体を組み合わせることにより、ハイブリッド層の厚み

が 450 nm という非常に厚い太陽電池デバイスを作成することに成功した(図1)。さらに、ZnO ナノロッドの長さを変えることによって、デバイスの効率がどのように変化するかを詳細に検討した。その結果、ZnO ナノロッドが電荷収集に大きな役割を担っていることを実験的に初めて示した。

【研究成果】

ITO 基板上に得られたナノロッド集積体上に、P3HT と PCBM の混合溶液 (重量比 1: 0.6) をスピコートして有機/無機積層膜を得た。このハイブリッド薄膜の構造を検討するために、断面の SEM 写真を観察した(図2)。こ

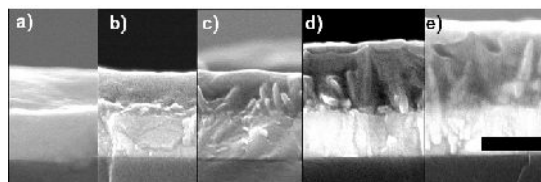


図2 ITO 基板上に作成した ZnO ナノロッド集積体上に、P3HT:PCBM の混合溶液をスピコートした後 150°C で 1 分間加熱した薄膜の断面走査型電子顕微鏡写真。それぞれナノロッド成長時間は a) 0 分(種結晶)、b) 40 分、c) 60 分、d) 80 分、e) 100 分。スケールバーは 300 nm。

れらの SEM 写真から、スピコートした有機物が酸化亜鉛ナノロッドの隙間に入り込んでいる様子が観察された。酸化亜鉛が 300 nm 以上と長い場合においてもナノロッド中に空隙は観察されず、なおかつ表面は有機物で覆われていることが分かった。ナノロッド/有機薄膜層の厚みは最大で約 400 nm に達した。薄膜の吸収スペクトルを測定すると、すべての薄膜において、ポリマーの吸収最大波長 510 nm において 1.1 という吸光度を持っていた。これは、平滑な有機層であれば 285 nm の厚みに相当することが吸光係数から計算できる。吸収スペクトルの 360 nm 付近の吸収は、酸化亜鉛ナノロッド由来と考えられ、ロッドが長くなるにつれて増大した。これらの結果から、スピコート条件が同一の場合には、ほぼ同一量の有機物が酸化亜鉛の隙間を埋めるように堆積し、ナノロッドの長さに応じたトータルの膜厚を持っていることがわかる。有機物の吸光度 (すなわちポリマー量)

がナノロッド長にかかわらず一定であることから、これらのデバイスの性能を直接比較することが容易になる。

この酸化亜鉛/有機ハイブリッド薄膜上に銀電極を真空蒸着することで、太陽電池デバイスを作成した。この場合、光によって生成した電子は ZnO を通って ITO に収集され、一方ホールはポリマーから銀電極に収集されることになる。薄膜の 510 nm における吸光度はどちらも 1.6 であり、これは平滑な混合薄膜では 414 nm の厚みに相当する。ナノロッドの平均長さとして薄膜全体の厚みはそれぞれ断面 SEM 像から 300 nm、450 nm と見積もられた。測定は、擬似太陽光 (AM1.5 100 mW/cm²) の照射下で行った。太陽電池としての性能パラ

表 1 Ag/P3HT:PCBM/ZnO/ITO 構造を有する薄膜太陽電池の性能パラメータ

ZnO ナノロッド	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
無し (種層のみ)	9.0	0.52	38	1.8
有り (300 nm)	9.6	0.57	50	2.7

メータを表 1 にまとめた。興味深いことに、ZnO ナノロッド集積体の存在下では、平滑な酸化亜鉛薄膜に比べて顕著な効率の向上が認められた。ナノロッドの無い場合に比べて特にフィルファクター (FF) の向上 (38%から 50%) が認められた。一方で短絡電流 (I_{sc}) と開放電圧 (V_{oc}) に大きな差は無かった。その結果としてエネルギー変換効率 (PCE) は 1.8%から 2.7%に向上した。図 3 に外部量子収率の波長依存性プロットを示す。外部量子収率はどちらも 510 nm で 56%程度とナノロッドの有無によってほとんど変化が無く、

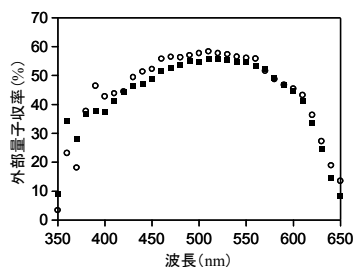


図 3 Ag/P3HT:PCBM/ZnO/ITO 構造を有する薄膜太陽電池の外部量子収率の波長依存性。ZnO ナノロッド集積体○：有り、■：無し。

これは AM1.5 照射下で I_{sc} がそれほど変わっていないことに対応している。また、360 nm 付近の ZnO 由来の吸収による電流は観測されなかった。これは電荷分離が ZnO/P3HT 界面ではなく、PCBM/P3HT の混合界面で主に起こっていることを示唆している。

太陽電池における ZnO ナノロッドの役割をさらに明らかにするため、ZnO と半導体ポリマーのみの組み合わせについて検討した。この場合、アクセプターとなるフラーレン分子が存在しないため、電荷分離はポリマーと ZnO の界面で起こると予想される。デバイスの I_{sc} を ZnO ナノロッドの長さに対してプロットした (図 4)。比較のために PCBM が存在する場合も同時に示してある。先に示したように、PCBM が存在する場合は、短絡電流

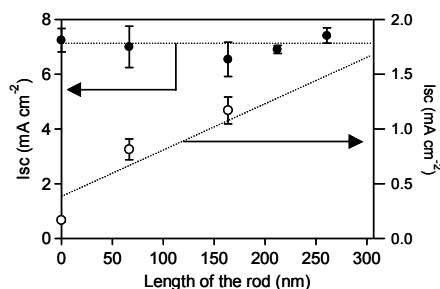


図 4 薄膜太陽電池の擬似太陽光 AM1.5 100mW/cm² 照射下における短絡電流のナノロッド依存性。●：Ag/P3HT:PCBM/ZnO/ITO 構造、○：Ag/P3HT/ZnO/ITO 構造。

はナノロッド長にほとんど依存しない。一方で、PCBM が存在しない場合は、 I_{sc} は長さに対して直線的に増加した。これはナノロッドが長くなることでドナー/アクセプター界面が増大することから説明される。その一方で FF は若干減少した。この結果、デバイスの効率は 0.008%から 0.16%に向上した。この場合には、効率の向上は主に光電流値の増大から説明でき、フラーレンが存在する場合と全く異なる。また、P3HT/ZnO ナノロッドの場合の光電流値はフラーレンが存在する場合に比べて一桁以上小さいことから、P3HT/ZnO 界面はバルクヘテロ接合の界面に比べてかなり小さいことがわかる。

以上の結果から、P3HT:PCBM/ZnO ナノロッドの系においては、P3HT からの電荷分離において ZnO の電子アクセプターとしての役割は小さく、ナノロッドはむしろ電荷輸送に大きく寄与していることが結論付けられる。生成する電荷の量は、そのほとんどがポリマーとフラレン分子の界面で生成するため、ナノロッドの長さにはほぼ依存しない。電荷分離後、PCBM の LUMO にある電子は、ZnO の伝導帯に移動する。ZnO 中では電子移動度はほとんどの有機膜中よりもかなり大きく ($1\text{-}5\text{ cm}^2/\text{Vs}$ の値が報告されている)、効率的に ITO 電極へと移動できる。通常有機薄膜が厚い場合には、前述したように電荷の再結合が大きな問題となり、特に内部電場が弱くなるような領域 (デバイスに外部負荷がかかる領域) において電荷が電極に到達する可能性が低くなる。その結果、顕著な電流値の減少が見られ FF および効率が低下する。一方で ZnO ナノロッドが存在する場合には、そのような領域においても効率的に電荷を収集するため、デバイスの FF の向上につながったと考えられる。

さらに本研究では、適切なバッファ層をハイブリッド層と銀電極の間に挿入することによって、デバイスの再現性 (歩留まり) に加えて、 I_{sc} と FF がさらに向上することを見出した。この場合にも ZnO ナノロッドの存在による効率向上は顕著に見られている。擬似太陽光照射下における I-V 特性を図 5 に示す。また太陽電池としての性能パラメータを表 2

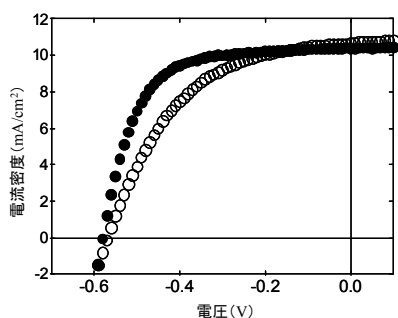


図 5 Ag/ buffer layer /P3HT:PCBM/ZnO/ITO 構造を有する薄膜太陽電池の擬似太陽光 AM1.5 100mW/cm² 照射下における電流-電圧特性。ZnO ナノロッド集積体○：有り、■：無し。

表 2 Ag/buffer layer/P3HT:PCBM/ZnO/ITO 構造を有する薄膜太陽電池の性能パラメータ

ZnOナノロッド	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
無し (種層のみ)	9.0	0.52	38	1.8
有り (300 nm)	9.6	0.57	50	2.7

にまとめた。ナノロッドが存在しない場合で 3.0%の効率が得られた。一方で 130 nm のナノロッドが存在する場合、3.9%の変換効率が得られた。この場合においても特に FF の向上が顕著であり、バッファ層の存在においてもナノロッドによる効率的な電子輸送が変換効率の向上に寄与していると結論できる。

【今後の課題と発展】

ZnO ナノロッドの存在下では厚い有機膜を用いることができる特徴は、とくに新規な材料との組み合わせにおいて大きな利点になると考えられる。例えば、広い波長の吸収帯を持つ材料や、様々な吸収を持つ材料を組み合わせた場合、今回開発した無機ナノ構造と新規ポリマー材料の組み合わせによって、簡便なプロセスを用いて更なる太陽電池変換効率の向上が期待される。

【発表論文リスト】

- (1) Q. S. Wei, K. Hirota, K. Tajima, K. Hashimoto, "Design and synthesis of TiO₂ nanorod assemblies and their application for photovoltaic devices." *Chemistry of Materials*, **18**, 21, 5080-5087, (2006).
- (2) K. Takanezawa, K. Hirota, Q. S. Wei, K. Tajima, K. Hashimoto, "Efficient charge collection with ZnO nanorod array in hybrid photovoltaic devices." *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 19, 7218-7223, (2007).
- (3) K. Takanezawa, K. Tajima, K. Hashimoto, "Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices hybridized with ZnO nanorod arrays by the introduction of a vanadium oxide buffer layer." *Applied Physics Letters*, **93**, 6, 063308, (2008).
- (4) K. Takanezawa, K. Tajima, K. Hashimoto, "Charge Separation Interfaces in Polymer Photovoltaic Devices Hybridized with ZnO Nanorod Arrays." *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, 10, 8049-8053, (2008).