

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 助教 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 TiO_2 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】

有機薄膜太陽電池は、シリコン太陽電池に比べて低コストで大面積化が容易であること、フレキシブルで適用範囲が広いなど多くの利点を持っている。現在、その変換効率の向上が最も重要な課題となっており、そのために様々な有機色素や優れた電荷輸送材料の開発が進められている。また、有機薄膜太陽電池においては、膜中の物質の化学的な構造に加えて、空間的な物質の配

置、配向の状態が非常に重要であるということが近年明らかとなってきた。例えば、現在最も高い変換効率を示す有機薄膜太陽電池の一つである、導電性ポリマー／フラーレン混合膜の系においては、2つのコンポーネントが作る薄膜中のナノスケールでの相分離構造が、変換効率に大きな影響を与えることが報告されている。これは、p型とn型の有機半導体が広い表面積で界面を形成し、なおかつ電流を生成するキャ

リアの輸送がすばやく行えるような構造を膜中に形成することが非常に重要であるということを示唆している。しかしこれを物質の相分離構造だけで制御することは容易ではなく、構造の安定性の観点からも実用化には問題がある。

我々は、基板上に垂直に配向したナノ構造を有する無機の n 型半導体に着目した。この構造体は、p 型のポリマーと組み合わせることによって広い界面を達成でき、かつ、無機結晶の電子の輸送層として優れた特性を持つことが期待される。このようなナノ構造を、積極的に層中に導入した場合の効率の向上についてはこれまで検討されておらず、高効率達成のための新たな方法論として展開することが期待できる。

【研究経過】

上記目的を達成するため、本研究では酸化チタンや酸化亜鉛のナノロッドアレイを用いることを考えた。その用途としては、2通りの使いかたが考えられる。まず、図 1(A)に示すように、無機ナノロッドを電子アクセプターとして利用し、ポリマーとの界面で効率的な電荷分離を起こすことを期待した。次に、図 1(B)に示すように、電荷分離はドナー/アクセプター混合界面で行い、無機ナノロッドを電子の輸送パスとして用いることを検討した。

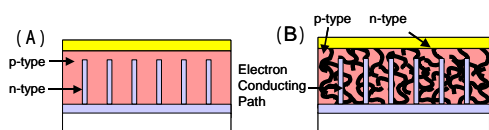


図 1 無機ナノロッドアレイの(A)電子アクセプター(B)電子輸送パスとしての利用の模式図

【研究成果】

酸化チタンナノロッドを用いたハイブリッド薄膜太陽電池

図 2 に示すような、直径約 4 nm、長さ約 40 nm の酸化チタンナノロッド集積体を導電性基板上に成長させる方法を新たに開発

した。このような構造は、本研究のコンセプト実証のために最適であると考え、この酸化チタンナノ構造と半導体ポリマーとの組み合わせにより、ハイブリッド型の太陽電池を試作した。対照実験として、ナノ構造の無い平滑な酸化チタンとの組み合わせでのデバイスを作成し、変換効率などを比較した。その結果、図 3 に示すように、ナノ構造の導入により短絡電流の値は増加し、変換効率が 0.14% から 0.39% へと向上する

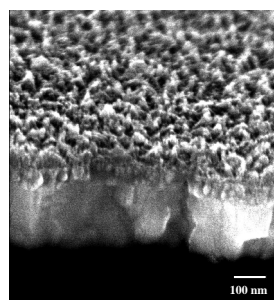


図 2 基板上に生成した酸化チタンナノロッドアレイの断面電子顕微鏡写真

ことが明らかとなった。また、変換効率の半導体ポリマーの膜厚に対する依存性を評価した結果、酸化チタンナノロッドが効率的な電子収集・輸送材料として働いていることが明らかとなった。

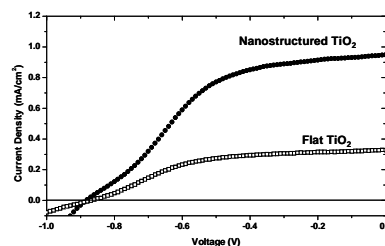


図 3 ナノ構造酸化チタン/ポリマーハイブリッド太陽電池の電流電圧曲線

酸化亜鉛ナノロッドを用いたハイブリッド薄膜太陽電池

ナノ構造による更なる効率の向上と、そのメカニズムの解明を目指し、より構造作成の容易な酸化亜鉛によるナノ構造の導入を試みた。用いた酸化亜鉛のナノ構造の電子顕微鏡写真を図 4 に示す。ロッドの成長

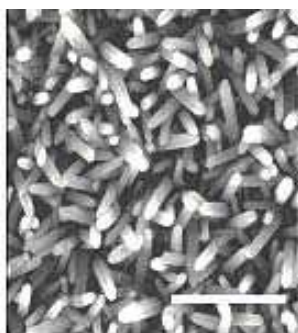


図 4 用いた酸化亜鉛ナノロッドの電子顕微鏡写真

反応時間を変えることで、ロッドの長さを制御できるため、ナノ構造の効率に及ぼす影響を探索するのに最適な系であると考えられる。半導体ポリマー/フラーレン/酸化亜鉛ハイブリッド薄膜の模式的な構造とエネルギー図を図 5 に示す。本研究で開発

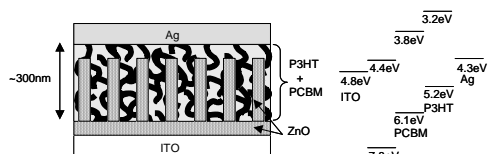


図 5 半導体ポリマー/フラーレン/酸化亜鉛ハイブリッド薄膜の構造とエネルギー図

した酸化亜鉛ナノロッドの系においては、従来のフラーレン誘導体を用いた薄膜との組み合わせによって、太陽光変換効率が大きく向上した。パフォーマンスの向上の様子を図 6 に示す。このように、ナノ構造の有無によって、フィルファクターが向上し、効率の向上が認められた。また、太陽電池特性のロッド長依存性についても検討した。

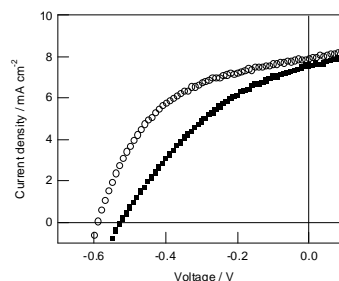


図 6 ナノ構造あり(○)となし(●)の太陽電池特性の比較

その結果、ロッド長を長くすることによって、短絡電流、開放電圧はそれほど変化しないが、フィルファクターが増大し、結果的にロッド長が長いほど効率が向上していることが分かった。この系は、薄膜中の無機ナノ構造の太陽電池への重要性を実験的にはっきりと示したはじめての例である。

またこの系の大きな特徴として、膜の厚さが 300 nm と非常に厚く、光吸収量が大きくなる膜厚においても、変換効率の増大が観測された点である。これは、通常の有機薄膜太陽電池の結果と大きく異なる。つまりナノ構造が無い場合、膜厚を厚くすると光吸収量は増大するが、一方で電荷輸送の経路を確立することが難しくなるため、フィルファクターが減少し、結果として効率が減少していくことが観測されている。対照的に、酸化亜鉛ナノロッドを用いた場合、それらが電子を効率的に輸送する役割を担うため、膜厚を厚くしていった領域においても効率が低下しないことが明らかとなっている。

この系の最適化を行うことで、更なる効率化が期待できる。上記に述べた、「膜厚を厚くして光吸収を稼ぐことができる」という大きな利点を生かし、研究計画に示すような様々な有機・無機半導体材料の改良を加えることで、実用に耐えうる有機/無機

ハイブリッド薄膜太陽電池の開発につながる可能性を秘めていると考えている。

【今後の課題と発展】

酸化亜鉛ナノロッドを用いたハイブリッド薄膜太陽電池の更なる効率向上を目指して、大きく分けて以下の3点について検討を行う。

1．有機層中のホール輸送能力の向上

ハイブリッド薄膜中では、無機物質である酸化亜鉛中の電子移動度は非常に速い(約 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)ことが予想される。一方、有機層中におけるホールの移動度は、有機物であるために比較的遅い(約 $10^{-5}\text{-}10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)ことが知られている。このように2つのキャリアの移動度が大きく異なる場合、光照射下で電荷のビルドアップが起こり、変換効率を低下させる一因となり得ることが知られている。このため、本系における更なる効率向上のためには、有機層中のホール移動度を向上させる必要があると考えられる。

2．吸収スペクトルの広域化

太陽光の有効利用を考えると、半導体ポリマーと太陽光との吸収スペクトルの合致度は避けては通れない課題である。現在までに様々な狭バンドギャップポリマーを用いて、吸収波長をより長くし、太陽光との合致を上げて効率を向上させようとする試みがなされている。しかし、種類のポリマーだけですべての領域での吸収を達成し、さらに結晶性などを制御して高い移動度を持たせるのは非常に困難である。そこで、本研究のハイブリッド系で、複数のポリマー層を用いたタンデム化を試みたい。それぞれ異なった領域の光を吸

収し、なおかつ十分な吸収量 (= ポリマー膜厚) を達成することができれば、従来の単純な薄膜系では達成できないような効率の向上が期待される。

3．酸化亜鉛ナノロッドの形態制御

用いる酸化亜鉛のナノスケールでの形態は、得られるハイブリッド太陽電池の効率に大きく影響することが考えられる。たとえば、ロッドの半径を小さくして密度を高め、さらにロッドの垂直方向の配向性を高めることで、より効率的な電荷収集が達成されることが期待される。

以上の3点について、今後更なる検討を重ねてハイブリッド型有機薄膜太陽電池の更なる高効率化可能性を探る。基礎的には薄膜中のナノ構造と光電変換プロセスの相関関係を明らかにすることを目指す。

【発表論文リスト】

“Design and Synthesis of TiO_2 Nanorod Assemblies and Their Application for Photovoltaic Devices”³³, Wei, K. Hirota, K. Tajima, and K. Hashimoto *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5080-5087.

“Efficient Charge Collection with ZnO Nanorod Array in Hybrid Photovoltaic Devices”³⁴, Takanezawa, K. Hirota, K. Tajima, and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 7218-7223.