

2006 年度 修士論文

赤外分光法による
H₂Pc と Me-PTC を用いた
有機薄膜太陽電池の研究

早稲田大学理工学部化学科古川研究室
龍岡 直人

目次

1	序論	3
2	H ₂ Pc と Me-PTC を用いた太陽電池の作製と I-V 特性の測定	
2.1	実験	5
2.2	結果と考察	7
3	光照射時に H ₂ Pc:Me-PTC 共蒸着膜中に発生するキャリアに関する研究	
3.1	実験	9
3.2	結果と考察	11
4	RATIO 法を用いた H ₂ Pc と Me-PTC の配向解析	
4.1	実験	18
4.2	結果と考察	20
5	総括	26
6	参考文献	27
7	謝辞	28

1 序論

現在実用化されている太陽電池はシリコンを光電変換層として用いたものであるが，発電シェアは 0.1% 以下である。地球に優しいクリーンなエネルギー供給源とはいえ，他の電力との競合には更に低コストかつ低製造エネルギーの太陽電池が必要になってくる。有機薄膜太陽電池は，これらの条件を満たす将来の太陽電池と期待されている。また，プラスチック基板を用いれば自由に折り曲げができるフレキシブル太陽電池が作製可能である。

しかし，シリコン太陽電池のエネルギー変換効率は 20% 程度あるのに対し，有機薄膜太陽電池は 3% 程度ととても低い。変換効率を決定する 2 大因子である光照射によるキャリアの生成効率，及び生成したキャリアが電極まで移動する際の移動度が共にシリコン太陽電池に比べて低いことに起因すると考えられる。

本研究においては p 型有機半導体として東京化成から購入した metal free のフタロシアニン(H₂Pc)(図 1)，n 型有機半導体として大日精化からいただいたペリレンの誘導体(Me-PTC)(図 2)を用いて，キャリアの生成過程を解明すること(第 3 章)及び移動度に影響を与える有機薄膜の配向を調べること(第 4 章)を目的として研究を行った。

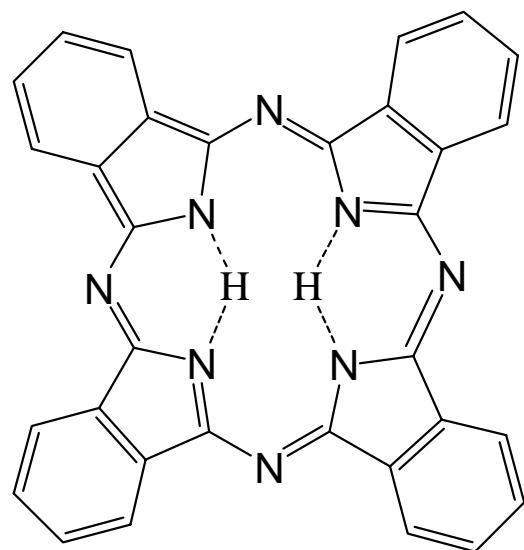


図 1 H₂Pc の構造式

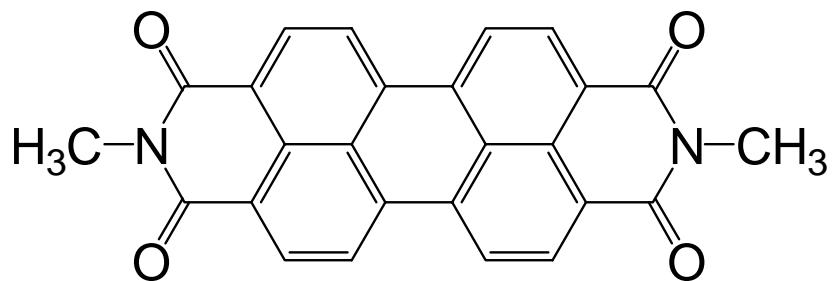
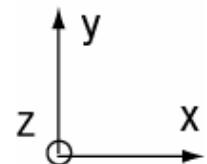


図 2 Me-PTC の構造式



2 H₂Pc と Me-PTC を用いた太陽電池の作製と I-V 特性の測定

有機薄膜太陽電池の典型的な構造の一つとして p-n 型(図 3)がある。光照射により p 型と n 型有機半導体の界面でキャリアが生成し、ホールは p 型有機半導体、電子は n 型有機半導体中を通り電極まで移動し、外部に電流として取り出される。p 型有機半導体として H₂Pc、n 型有機半導体として Me-PTC を用いて p-n 型の太陽電池を作製し、電流-電圧(I-V)特性を測定することで太陽電池として動作していることを確認した。

2.1 実験

ITO(100nm)付きガラス基板をアセトン中で 2 分、2-プロパノール中で 2 分超音波洗浄を行った。

ITO 上に Me-PTC、H₂Pc の順に真空蒸着法によりそれぞれ 50nm、100nm 製膜した。蒸着速度は 0.2 ~ 0.5 /s。

最後に Au を真空蒸着法により 20nm 製膜した。蒸着速度は 1 ~ 2 /s。

ITO 側を負、Au 側を正とし、白色光(Xe ランプ)100mW/cm² 照射時の I-V 特性を常温常圧下で測定した(図 4)。



図3 p-n型有機薄膜太陽電池の構造

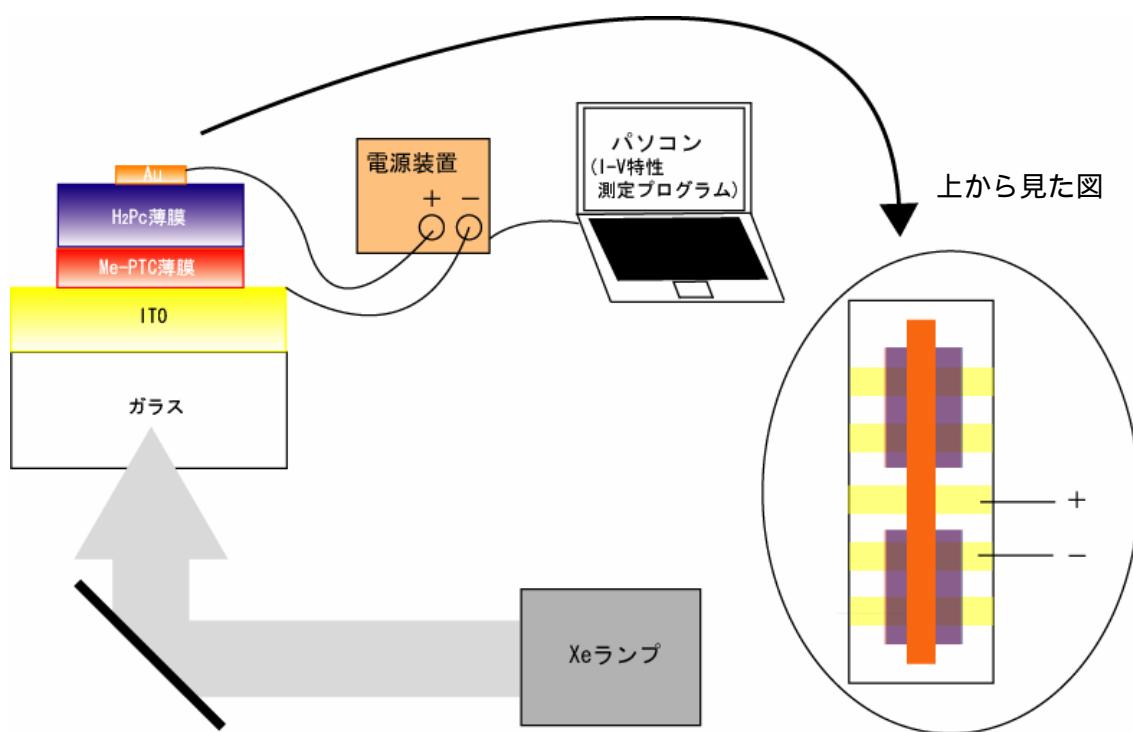


図4 作製した素子の I-V 特性の測定

2.2 結果と考察

作製した素子の写真を図 5 に、測定したこの素子の I-V 特性を図 6 に示す。I-V 曲線と y 軸の交点から短絡電流値(I_{sc})、x 軸との交点から開放電圧値(V_{oc})を読み取ることができる。また、式(2.1)より Fill Factor(FF)、式(2.2)より変換効率(η)を求めることが出来る。

$$\frac{\text{第4象限における } I \times V \text{ の最大値}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad \dots \quad (2.1)$$

$$\frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{\text{照射光エネルギー}} \times 100 \quad \dots \quad (2.2)$$

素子の物性値を表 2.1 にまとめた。

表 2.1 素子の物性値

$I_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	FF	η /%
4.2	0.4	0.3	0.5

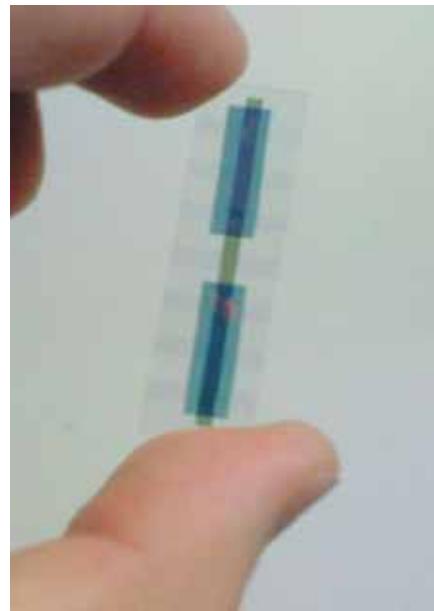


図 5 作製した有機薄膜太陽電池の写真

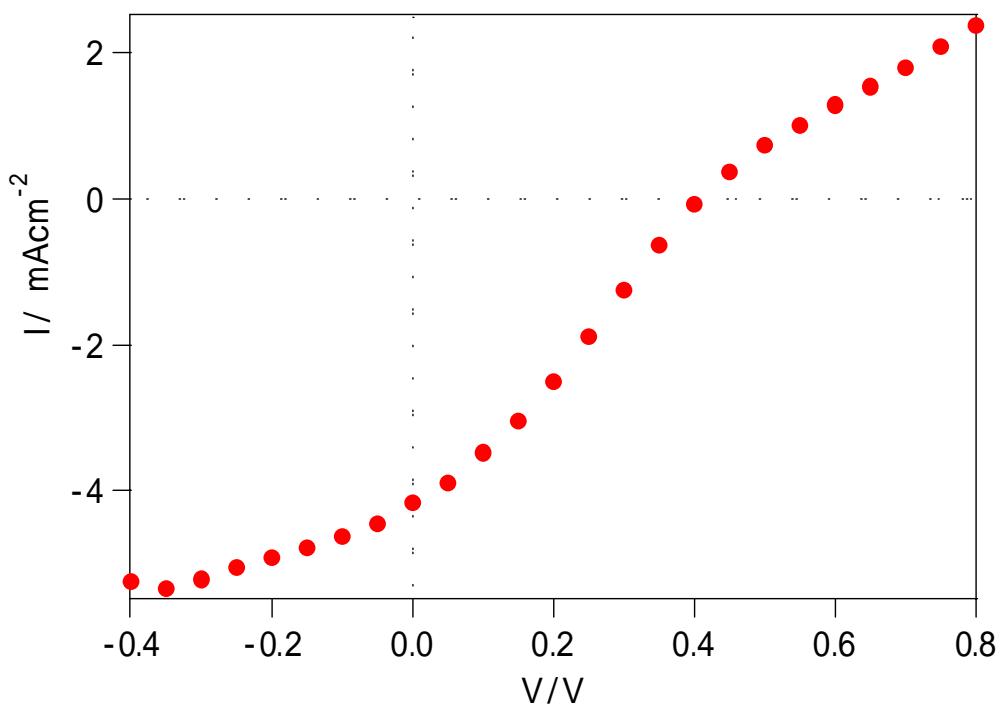


図 6 I-V 特性

3 光照射時に H₂Pc:Me-PTC 共蒸着膜中に発生するキャリアに関する研究

H₂Pc:Me-PTC 共蒸着膜に光を照射している時をサンプル, 光を照射していない時をリファレンスとして FT-IR 差スペクトル(光誘起赤外吸収スペクトル)を測定することにより, キャリアの観察を試みた.

3.1 実験

BaF₂ 板をアセトン中で 5 分, 2-プロパノール中で 5 分超音波洗浄を行った.

BaF₂ 板上に H₂Pc と Me-PTC を重量比 1:1 で同時に真空蒸着法により 400nm(200nm:200nm) 製膜した. 蒸着速度は 0.2 ~ 0.5 /s.

作製した試料をクライオスタットに入れ, 温度 77.7K, 真空度 1.0Pa に保ちつつ, 試料に光(単色光)を照射している時をサンプル, 光(単色光)を照射していない時をリファレンスとして FT-IR 差スペクトル(光誘起赤外吸収スペクトル)を測定した(図 7). モノクロメーターのバンドパス(波長幅)は約 13nm である.

単位時間当たりの照射フォトン密度を一定($8.0 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)として光誘起赤外吸収強度のアクションスペクトルを測定した.

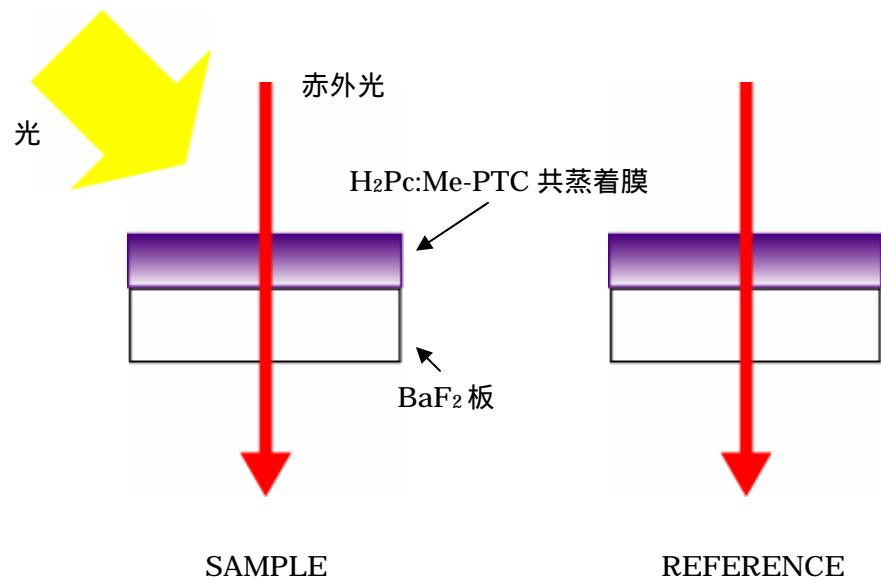


図 7 光誘起赤外吸収スペクトル測定

3.2 結果と考察

図 8(a) に $\text{H}_2\text{Pc:Me-PTC}$ 共蒸着膜の光誘起赤外吸収スペクトル, 図 8(b) に中性の $\text{H}_2\text{Pc:Me-PTC}$ 共蒸着膜の赤外吸収スペクトルを示す。光誘起赤外吸収スペクトルにおいては上向きに凸となって光照射により生成したキャリア(H_2Pc カチオンまたは Me-PTC アニオン)由来のバンドが, 下向きに凸となってその分減った中性の H_2Pc または Me-PTC のバンドが現れていると考えられる。また, 光照射により膜の温度が上昇し, バンドがシフトしたことによる影響も光誘起赤外吸収スペクトル中に出ているのではないかと考え, $\text{H}_2\text{Pc:Me-PTC}$ 共蒸着膜の温度が 85.0, 100.0, 130.0K の時と 77.7K の時の FT-IR 差スペクトルを測定した(図 9(a))。 Me-PTC の 1053cm^{-1} の微分形($1057\text{cm}^{-1} \sim 1049\text{cm}^{-1}$)が最も強く現れていて, 図 8(a)の $1057\text{cm}^{-1} \sim 1051\text{cm}^{-1}$ に対応していると考えられる。 $\text{H}_2\text{Pc:Me-PTC}$ 共蒸着膜の光誘起赤外吸収スペクトルには光照射による熱の影響がほとんど現れていないことがわかった。

図 8(a)の 1261cm^{-1} のバンドのアクションスペクトルと $\text{H}_2\text{Pc:Me-PTC}$ 共蒸着膜の紫外・可視吸収スペクトルを図 10 に示す。文献より, 1.8, 1.9eV のバンドは H_2Pc , 2.3, 2.5eV のバンドは Me-PTC の電子吸収に帰属された。紫外・可視吸収スペクトルに沿うようにアクションスペクトルが上下しているため, 光照射によるキャリアの生成は励起子経由で行われていると考えられる。すなわち, p 型の H_2Pc を励起すると n 型の Me-PTC が H_2Pc の励起子から電子を引き抜きキャリアが生成し, n 型の Me-PTC を励起すると p 型の H_2Pc が Me-PTC の励起子からホールを引き抜きキャリアが生成すると考えられる(図 11)。

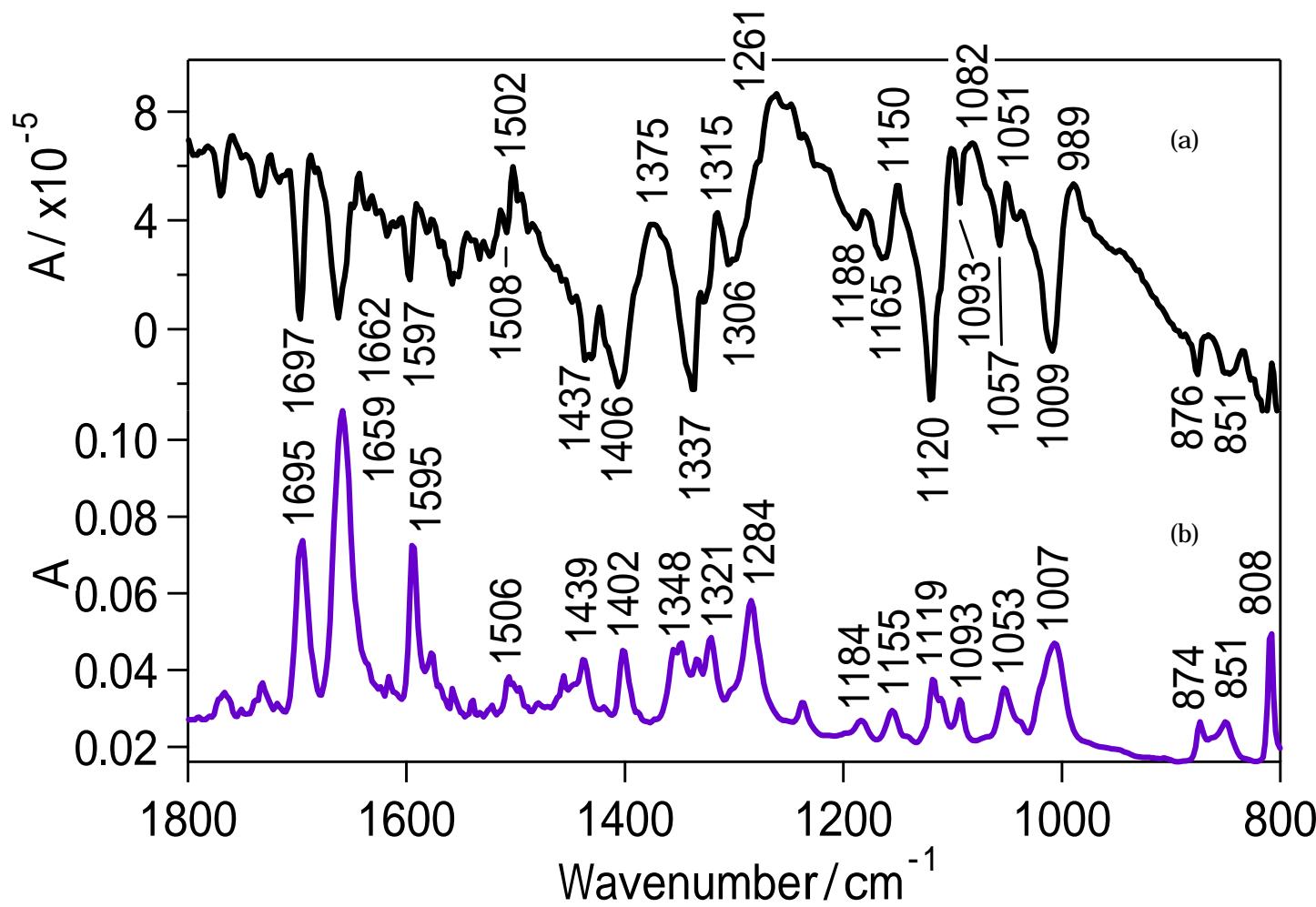


図 8(a) $\text{H}_2\text{Pc:Me-PTC}$ 共蒸着膜の光誘起赤外吸収スペクトル(励起光: 525nm, フォトン密度: $8.0 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

(b) $\text{H}_2\text{Pc:Me-PTC}$ 共蒸着膜の赤外吸収スペクトル

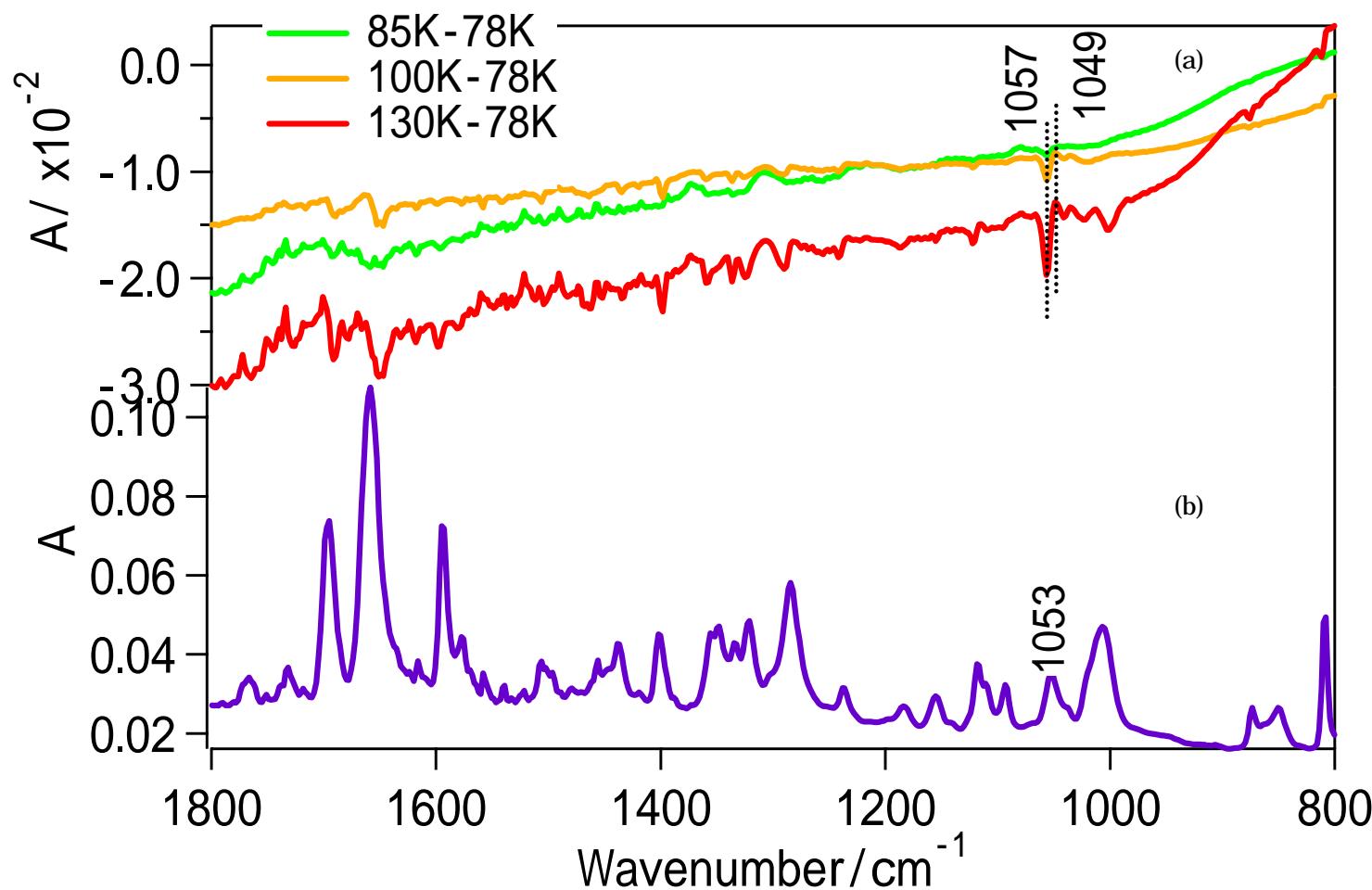


図 9(a) 図 7(a) $\text{H}_2\text{Pc:Me-PTC}$ 共蒸着膜の温度差スペクトル

(b) $\text{H}_2\text{Pc:Me-PTC}$ 共蒸着膜の赤外吸収スペクトル

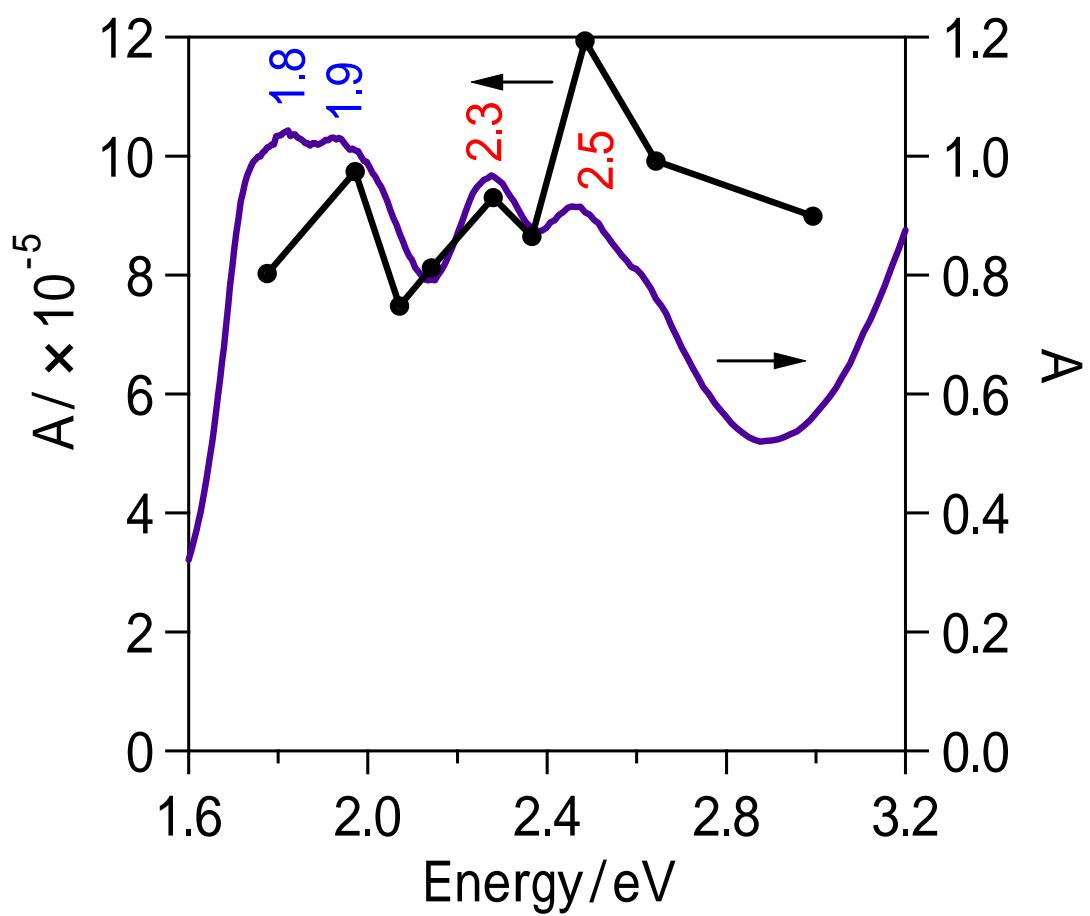


図 10 アクションスペクトルと紫外・可視吸収スペクトル

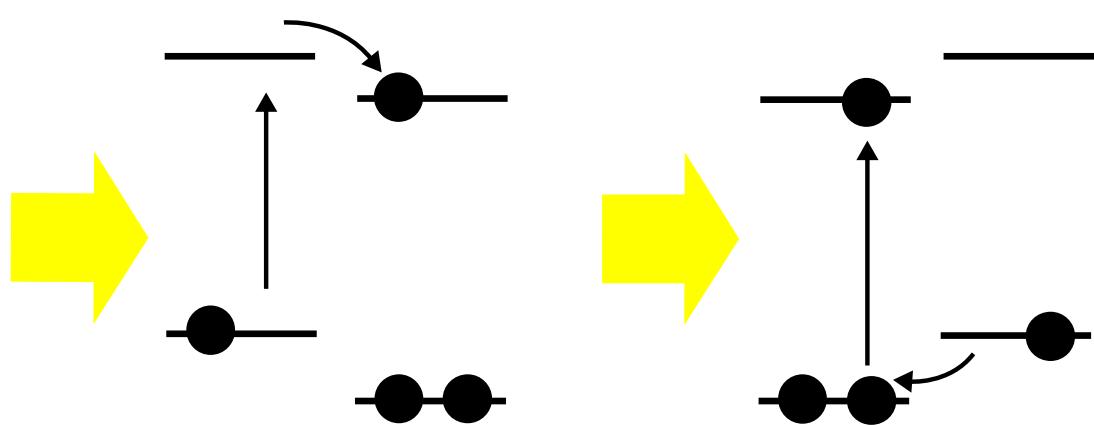


図 11 キャリアの生成過程

4 RATIO 法を用いた H₂Pc と Me-PTC の配向解析

キャリアは 共役電子の重なりを通り移動すると考えられる。そのため、有機薄膜太陽電池においては、分子面が電極基板に対して平行である方が 共役電子の重なりがキャリアの移動に有利に働くと考えられる。

Debe の提唱した RATIO 法を用いて H₂Pc 及び Me-PTC の配向解析を行う。RATIO 法とは、無配向試料の赤外透過吸収強度と薄膜の赤外反射吸収強度の比を用いて薄膜の配向角を求める方法である。以下に、RATIO 法の概略を述べる。

今、分子内直交座標系を(x,y,z)、実験室直交座標系を(X',Y',n)と書くこととし、図 12 に示したように、z 軸と n 軸のなす角を ψ 、x 軸と X' 軸のなす角を θ としてオイラー角を定義すると、分子内直交座標系と実験室直交座標系の関係は、以下のようになる。

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi \cos \theta & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi & \cos \psi \cos \theta & \cos \psi \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ n \end{pmatrix} \quad \dots \quad (4.1)$$

ここで、z 軸は分子平面に垂直な方向、n 軸は赤外反射吸収スペクトルを測定する際に用いる基板の法線方向とする。

i 番目の基準振動 (振動数 ν_i) の遷移双極子モーメントの各分子内直交座標軸への射影を

$$M_{i,\sigma} \quad \sigma = x, y, z \quad \dots \quad (4.2)$$

と書くことになると、振動強度の σ 軸成分は

$$A_\sigma(\nu_i) = C' |M_{i,\sigma} \cdot E|^2 \quad \dots \quad (4.3)$$

$$= C' |M_{i,\sigma}|^2 |E|^2 \left(\hat{\sigma} \cdot \hat{n} \right)^2, \quad \sigma = x, y, z$$

と書くことが出来る。ここで、E は基板法線方向の電場ベクトルで、 \hat{n} は基板法線方向の単位ベクトルである。続いて、試料の配向の度合いを表す因子である f を導入する。f=1、すなわち、完全に配向した試料では、(4.3)式のは(4.1)式を用いて

$$\begin{aligned} \left(\hat{x} \cdot \hat{n} \right)^2 &= \sin^2 \theta \sin^2 \psi \\ \left(\hat{y} \cdot \hat{n} \right)^2 &= \sin^2 \theta \cos^2 \psi \quad \dots \quad (4.4) \\ \left(\hat{z} \cdot \hat{n} \right)^2 &= \cos^2 \theta \end{aligned}$$

と書くことが出来る。また, $f=0$, つまり, 無配向状態の試料では,

$$\left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{n}}\right)^2 = 1/3 \quad \dots \quad (4.5)$$

となる。両者の中間状態, つまり, $0 < f < 1$ の場合には, 赤外強度は

$$A_\sigma(\nu_i) = C \left| M_{i,\sigma} \right|^2 \left[f \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \right)^2 + (1-f)/3 \right], \quad C \equiv C |E|^2 \quad \dots \quad (4.6)$$

と書くことが出来る。解析に用いるバンド強度の 軸への射影の和は,

$$A(\sigma) = \sum_i A_\sigma(\nu_i) = \left[f \left(\hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \right)^2 + (1-f)/3 \right] \sum_i C \left| M_{i,\sigma} \right|^2 \quad \dots \quad (4.7)$$

となる。実際のスペクトルに観測される強度 A は,

$$A = \sum_\sigma A(\sigma) \quad \dots \quad (4.8)$$

と表される。続いて, リファレンスとして, 無配向状態での試料のスペクトル強度を導入する。リファレンスのスペクトルの赤外強度の 軸への射影は,

$$A_r(\sigma) = \frac{1}{3} C_r \sum_i \left| M_{i,\sigma} \right|^2 \quad \dots \quad (4.9)$$

と表される。続いて, 以下に示す赤外強度の比(ratio)を定義する。

$$\begin{aligned} R_r(yx) &\equiv A_r(y)/A_r(x), & R_r(zx) &\equiv A_r(z)/A_r(x) \\ R(yx) &\equiv A(y)/A(x), & R(zx) &\equiv A(z)/A(x) \end{aligned} \quad \dots \quad (4.10)$$

(4.7)式および(4.9)式を用いることで,

$$\begin{aligned} R(yx) &= \frac{\left[f \left(\hat{\mathbf{y}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \right)^2 + (1-f)/3 \right]}{\left[f \left(\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \right)^2 + (1-f)/3 \right]} R_r(yx) \\ R(zx) &= \frac{\left[f \left(\hat{\mathbf{z}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \right)^2 + (1-f)/3 \right]}{\left[f \left(\hat{\mathbf{x}} \cdot \hat{\mathbf{n}} \right)^2 + (1-f)/3 \right]} R_r(zx) \end{aligned} \quad \dots \quad (4.11)$$

であることがわかる。(4.4)式を(4.11)式に代入して, 逆に, α について解くと,

$$\begin{aligned} \sin^2 \alpha &= \frac{[1+r(zx)] + \alpha \{ [1-r(yx)][1+r(zx)] - r(yx)[1-r(zx)] \}}{[1+r(yx)+r(zx)]} \\ \sin^2 \psi &= \left(\frac{\alpha[1-r(zx)]}{\sin^2 \alpha} + 1 \right) [1+r(zx)]^{-1} \end{aligned} \quad \dots \quad (4.12)$$

となる。ここで、

$$\alpha = \frac{1-f}{3f}, \quad r(yx) = \frac{R(yx)}{R_r(yx)}, \quad r(zx) = \frac{R(zx)}{R_r(zx)} \quad \dots \quad (4.13)$$

と定義している。

4.1 実験

4.1.1 無配向試料の赤外透過吸収スペクトルの測定

H_2Pc の KBr 錠剤を作製した。

作製した KBr 錠剤の赤外透過吸収スペクトルを測定した。

$Me-PTC$ についても同様に KBr 錠剤の赤外透過吸収スペクトルを測定した。

4.1.1 薄膜の赤外反射吸収スペクトルの測定

$ITO(100nm)$ 付きガラス基板をアセトン中で 2 分、2-プロパノール中で 2 分超音波洗浄を行った。

ITO 上に真空蒸着法により H_2Pc (10, 20, 30, 40, 50nm)薄膜、 $Me-PTC$ (10, 20, 30, 40, 50nm)薄膜、 $Me-PTC(50nm)/H_2Pc(50nm)$ 2 層膜($ITO/Me-PTC/H_2Pc$ の順)を製膜した。蒸着速度は 0.2 ~ 0.5 /s。

作製した試料の赤外反射吸収スペクトルをそれぞれ測定した(図 13)。

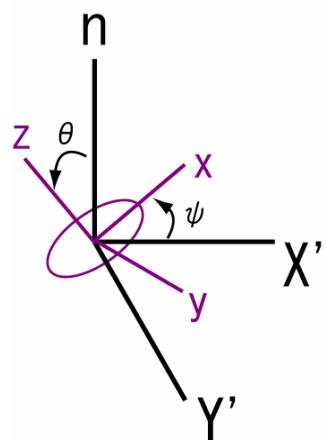


図 12 オイラー角の定義

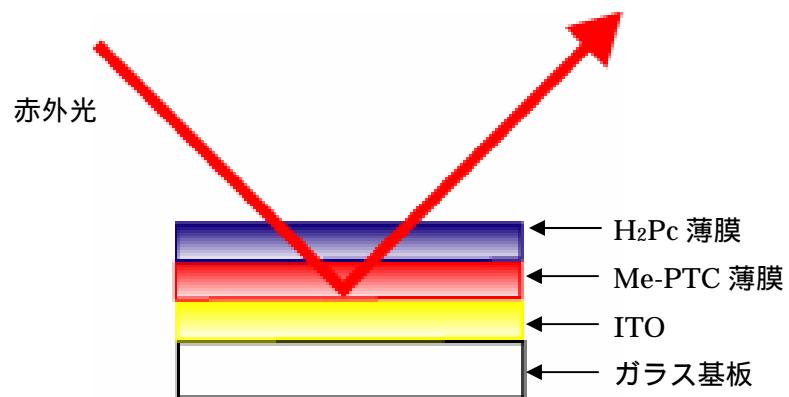


図 13 2層膜の赤外反射吸収スペクトル測定

4.2 結果と考察

無配向状態の H₂Pc 及び Me-PTC の赤外透過吸収スペクトルを図 14(a)および図 15(a)に示す。論文より、H₂Pc においては 1007cm⁻¹, 874cm⁻¹, 738cm⁻¹ のバンドがそれぞれ遷移モーメントベクトル方向が x, y, z の振動に帰属され、Me-PTC においては 1697cm⁻¹, 1662cm⁻¹, 810cm⁻¹ のバンドがそれぞれ遷移モーメントベクトル方向が x, y, z の振動に帰属された。

H₂Pc (10, 20, 30, 40, 50nm) 薄膜の赤外反射吸収スペクトルを図 14(b) ~ (f) に示す。配向の割合を表す f を 1 と仮定して式(4.12)を用いると、配向角は表 4.1 のように求まる。

表 4.1 H₂Pc(10, 20, 30, 40, 50nm) 薄膜の配向角

膜厚(nm)	θ (°)	ψ (°)
10	66.0	40.4
20	54.4	46.7
30	58.6	43.3
40	59.3	38.4
50	60.4	42.6

H₂Pc は厚さ 10nm では分子面が基板に対して立って(66.0°)配向しているが、厚くなると無配向状態に近づくことがわかった。

Me-PTC(10, 20, 30, 40, 50nm) 薄膜の赤外反射吸収スペクトルを図 15(b) ~ (f) に示す。配向の割合を表す f を 1 と仮定して式(4.12)を用いると、配向角は表 4.2 のように求まる。

表 4.2 Me-PTC(10, 20, 30, 40, 50nm) 薄膜の配向角

膜厚(nm)	θ (°)	ψ (°)
10	70.8	42.1
20	68.3	41.0
30	69.3	47.0
40	69.6	46.0
50	64.7	43.9

Me-PTC は分子面が基板に対して立って(およそ 70°)配向していることがわかった。

Me-PTC(50nm)/H₂Pc(50nm) 2 層膜の赤外反射吸収スペクトルを図 16(c) に示す。配向の割合を表す f を 1 と仮定して式(4.12)を用いると、配向角は表 4.3 のように求まる。

表 4.3 Me-PTC(50nm)/H₂Pc(50nm)2 層膜の配向角

	θ (°)	ψ (°)
H ₂ Pc	56.8	44.0
Me-PTC	69.4	45.4

Me-PTC(50nm)/H₂Pc(50nm)2 層膜中では，単層の時と同様に，Me-PTC は分子面が基板に対して立って配向していて，H₂Pc は無配向状態に近いことがわかった。すなわち，ITO/Me-PTC/H₂Pc/Au という p-n 型太陽電池においては，光照射により生成したキャリアは図 17 に示すように電極まで移動すると考えられる。

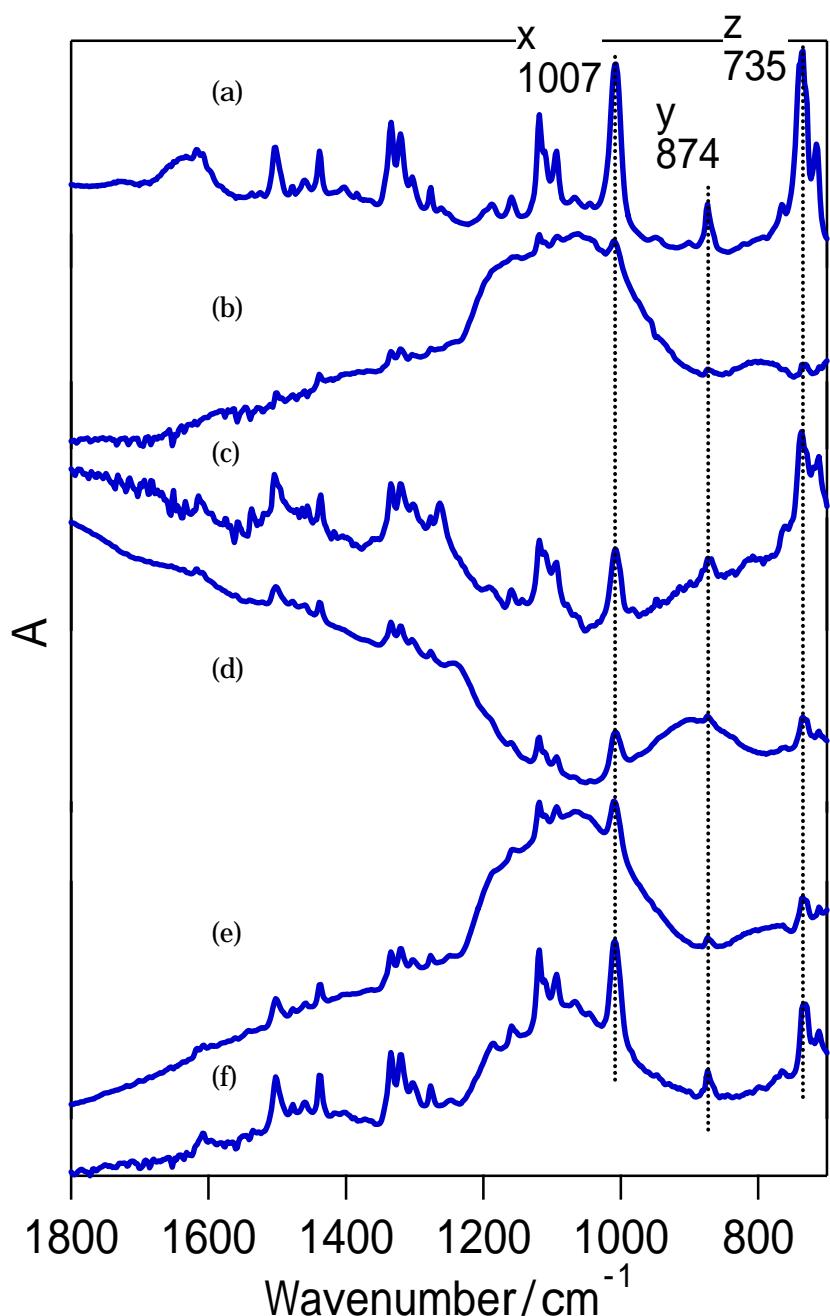


図 14 無配向状態の H_2Pc の赤外透過吸収スペクトル(a)と
 $\text{H}_2\text{Pc}(10, 20, 30, 40, 50\text{nm})$ 薄膜の赤外反射吸収スペクトル(b, c, d, e, f)

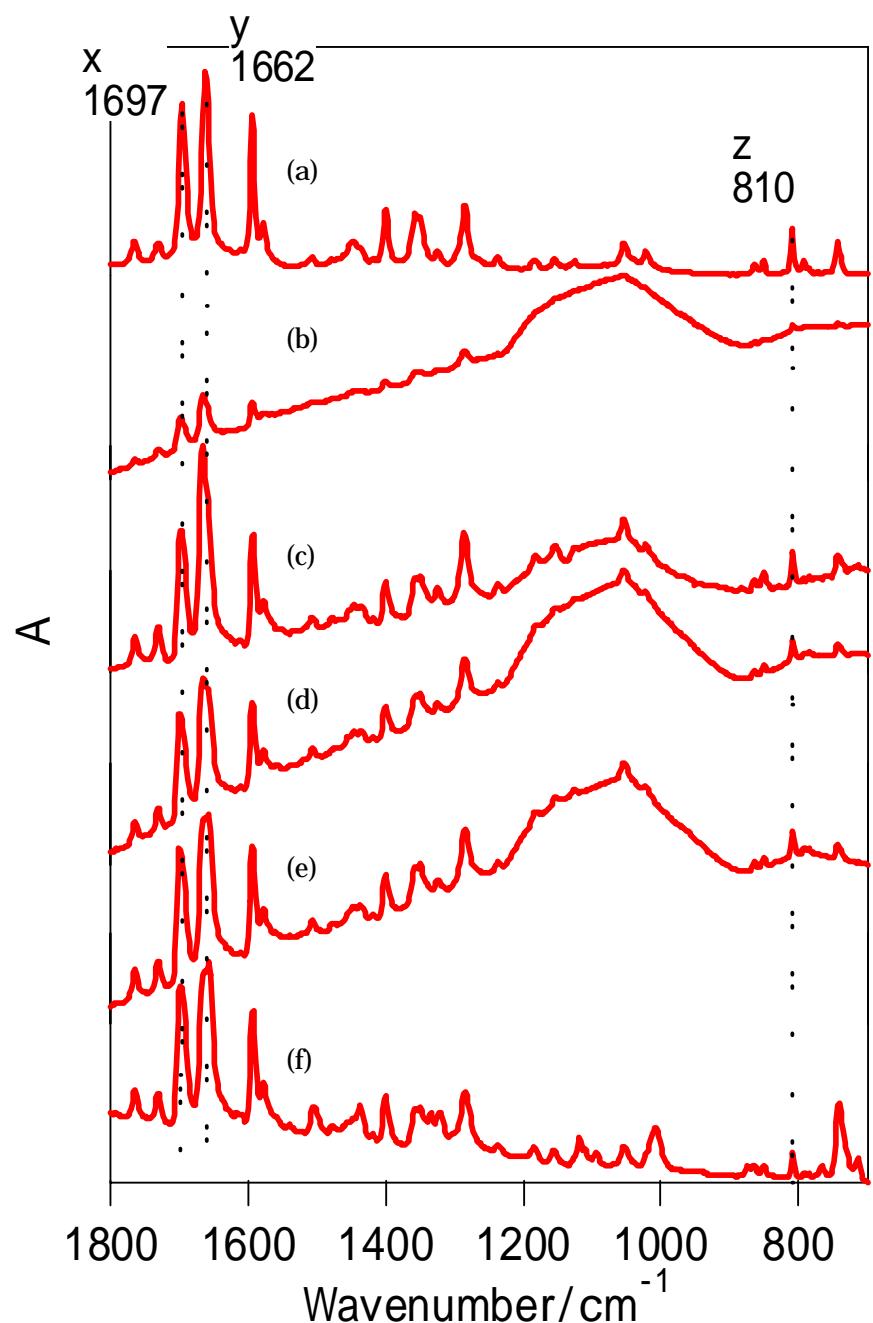


図 15 無配向状態の Me-PTC の赤外透過吸収スペクトル(a)と
Me-PTC(10, 20, 30, 40, 50nm)薄膜の赤外反射吸収スペクトル(b, c, d, e, f)

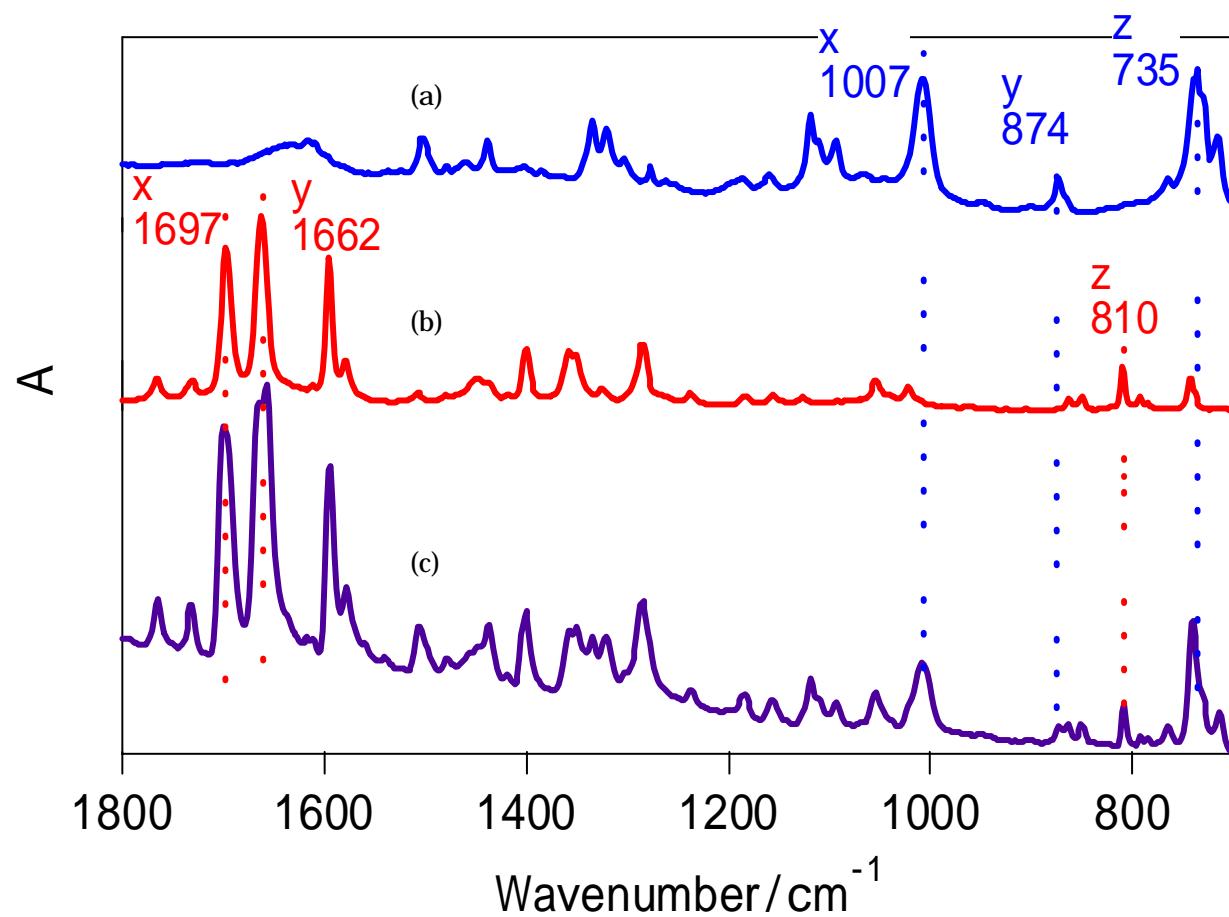


図 16(a) H_2Pc (無配向状態)の赤外透過吸収スペクトル (b) Me-PTC(無配向状態)の赤外透過吸収スペクトル
(c) 2層膜(ITO/Me-PTC(50nm)/ $\text{H}_2\text{Pc}(50\text{nm})$)の赤外反射吸収スペクトル

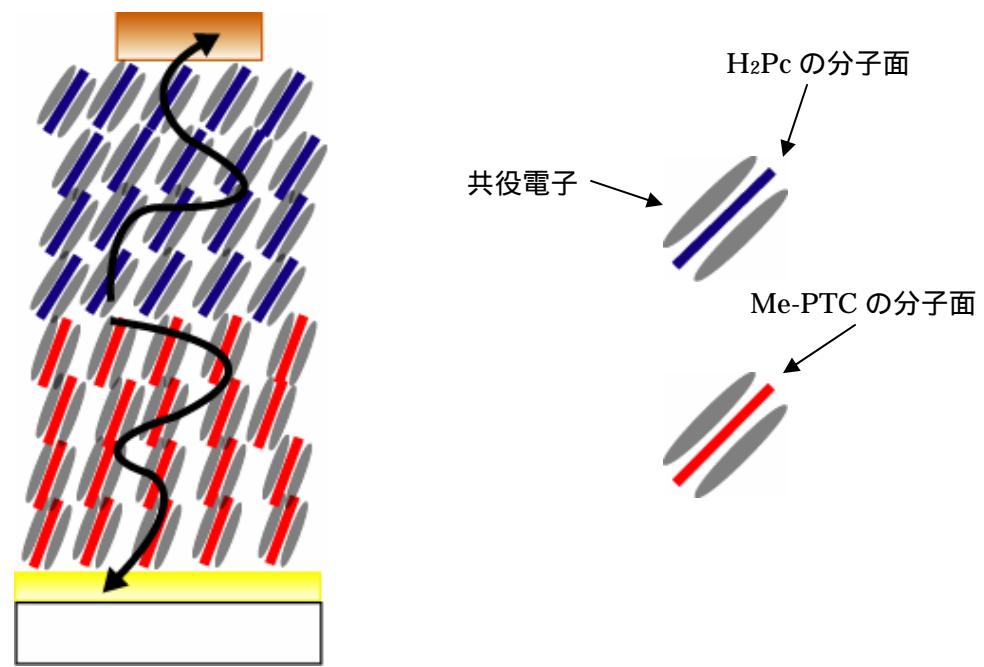


図 17 $\text{Me-PTC}(50\text{nm})/\text{H}_2\text{Pc}(50\text{nm})$ 2 層膜中でのキャリアの移動

5 総括

$H_2Pc:Me-PTC$ 共蒸着膜の光誘起赤外吸収スペクトルを測定することで、キャリア由来のバンドを観測することができた。また、キャリア由来のバンド強度のアクションスペクトルを測定することで、 $H_2Pc:Me-PTC$ 共蒸着膜中ではキャリアは励起子経由で発生していることがわかった。

RATIO 法を用いて配向解析を行った結果、ITO 上の Me-PTC(50nm)/ H_2Pc (50nm)2 層膜中では Me-PTC の分子面は基板に対して立っていて、 H_2Pc は無配向状態に近いことがわかった。電子雲の重なりがキャリアの移動に対し有利に働いていないと考えられる。

6 参考文献

- [1] M.Hiramoto , H.Fujiwara and M.Yokoyama , *J.Appl.Phys.Lett.***72**(1992)3781
- [2] M.Hiramoto , K.Suemori and M.Yokoyama , *Jpn.J.Appl.Phys.***41**(2002)2763
- [3] M.K.Debe , *J.Appl.Phys.***55**(9)(1984)3354
- [4] M.Friedrich , G.Gavrila , C.Himcinschi , T.U.Kampen , A.Yu.Kobitski , H.Mendez , G.Salvan , I.Cerrillo , J.Mendez , N.Nicoara , A.M.Baro and D.R.T.Zahn , *J.Phys.:Condens.Matter.***15**(2003)S2699
- [5] J.H.Sharp , M.Lardon , *J.Phys.Chem.***72**(1968)3230
- [6] H.Cortina , M.L.Senent and Y.G.Smeyers , *J.Phys.Chem.A.***107**(2003)8968
- [7] E.Engel ,K.Schmidt ,D.Beljonne ,J.L.Bredas ,J.Assa ,H.Frob ,K.Leo and M.Hoffmann , *Phys.Rev.B.***73**(2006)245216

7 謝辞

修士1年になると同時に高橋研究室から古川研究室に移り，2年が経過しました。研究の難しさを痛感したり，不安と希望を胸に就職活動を行ったり，スポーツ大会や夏合宿ではしゃいだり，とても充実した2年間でした。こんな充実した2年間を過ごすことができたのも周りにいた皆様のおかげです。

古川行夫教授には，学部生の頃から丁寧な指導をして頂きました。特に古川研究室に入ってからは実験の心得を教えて頂いたり，実験につまずいた時に的確なアドバイスをして頂きました。

細井宣伸助手，先輩，同期，後輩の皆様とは毎日行動を共にし，切磋琢磨することで，腐らずに頑張ることができました。些細な疑問に答えて頂いたり，装置の修理を手伝って頂いたり，大変お世話になりました。

皆様，誠にありがとうございました。