

太陽光発電を初めとした新エネルギー源の開発は、エネルギー資源の乏しい日本のエネルギー安定供給の確保に加え、地球温暖化と関係するとされる二酸化炭素ガス排出量の削減、新たな雇用の創出など、いろいろな側面で大きな意義を持っている。日本では、2020年度における太陽光発電によるエネルギー供給量を、2002年度の約50倍である2,300-3,500万kWに増加させることを目標とし、積極的な研究開発を推進している。すでに、Si系太陽電池が普及し、その一翼を担ってきたが、近年、Cu(InGa)Se₂(CIGS)系太陽電池が実用化され、最大変換効率は20%を超えている。一方、有機半導体から構成される有機太陽電池は、1992年にHiramotoらによって考案されたBulk-hetero構造 (Appl. Phys. Lett., 72(1992), 3781) が、それまでlayer-by-layer構造に替わる主要構造となつて以降、着実に変換効率は向上し、近年は10%を超え、SiやCIGS系などの無機系太陽電池に比肩しうるレベルに到達しつつある。

一方、有機半導体と無機半導体から構成されるヘテロ界面では、有機半導体/有機半導体ヘテロ界面よりも大きな内蔵電界、無機半導体の大きな誘電率から形成される効果などへの期待から、ハイブリッド型ダイオードならびに太陽電池に関する研究が活発になっている。有機太陽電池の外部透明電極には、酸化物系無機半導体層が一般的に用いられていることから、有機太陽電池においても有機半導体と無機半導体とのヘテロ界面が存在している。無機半導体では、その原子配列が

電氣的・光学的性質と密接に関係するが、ハイブリッド太陽電池などの有機半導体/無機半導体ヘテロ界面の性質も、界面での配列と関係すると考えるのは妥当であろう。有機太陽電池の構成層として用いられているフラーレンやフタロシアニンなどは、製膜条件や基板の条件を制御した環境下で、結晶性分子膜として得られることが報告され、製膜条件などによって配向も変化することが予想できる。

本稿では、有機半導体としてフラーレン、無機半導体としてバンドギャップ2.1eVのp型半導体亜酸化銅 (Cu₂O) を用いて構成されたハイブリッドダイオードの形成ならびにその電氣的性質と構造の相関に関して、分子科学研究所教授平本昌宏先生と行った「高効率有機・無機ハイブリッド太陽電池に関する研究」を通して得られた最近の結果を概説する。Cu₂O層は、(111)配向Au層をスパッタリング法により形成したSiウエファ基板上に電気化学的に形成し、(111)配向を有し、ホール効果測定により測定した移動度は $21\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ である。フラーレン層は、抵抗加熱式真空蒸着装置によりCu₂O層上に堆積させることによって、形成した。

製膜速度が $0.25\text{-}1.0\text{ \AA/s}$ では、フラーレン分子が面心立方配列した結晶層が得られ、格子定数は 14.19 \AA であった。製膜速度 1.0 \AA/s ではほぼランダム配向であったが、製膜速度が小さくなるに伴い(111)配向が強くなった。このような分子配列の変化は、光吸収特性や抵抗率などの光学的・電氣的性質に対しても影響をおよぼしていた。図1に、形成したBCP/

フラーレン/Cu₂O/Au/Si積層体の断面SEM像と原子・分子配列の模式図を示す。Cu₂OとAuの間には(1x1)(111)[110]Cu₂O//[(1x1)(111)[110]Auの関係があるが、さらに、製膜速度が小さい場合には、fcc-フラーレン分子層の(111)面が平行となる。Cu₂OやAuなどのfcc配列する無機材料では、(111)面の表面エネルギーが最も小さいことから、(111)配向膜は平衡に近い環境下で観測でき、平衡からずれることによって他の結晶面の成長が促進されランダム化する。製膜速度の低下に伴うfcc-フラーレン層の(111)配向化の傾向は、Cu₂OやAuなどの立方晶構造を有する基板のみでなく、非晶質構造を有するガラス基板上においても観察できたが、製膜速度の増加に伴いランダム配向化し、さらにはfcc配列に基づく回折線の消失などの傾向も同様に観察された。形成したBCP/フラーレン/Cu₂O/Au積層体は、いずれも整流性を示したが、理想係数や順方向電流密度の大きさなどのダイオード特性は、大きく変化した。Cu₂Oの形成条件や性能、ダイオードの構造などは一定とし、フラーレンの製膜条件のみを変化させていることからダイオードの電氣的性質の変化はフラーレン層の配列の変化によるものである。理想係数は、理想的な拡散電流が主たる電流成分であれば1、再結合電流が主であれば2となり、両性分によって1と2の間の値をとる。理想係数は、フラーレンの製膜速度、すなわちfcc-フラーレンの分子配列によって大きく変化するが、最も小さい製膜速度において約1の理想係数を示

した。この値の持つ物理的な意味については、さらに考察を重ねる必要があるが、(111)配向-fcc-フラーレン層によって得られたこと、そしてランダム配向化に伴い理想係数は増加し、2を大きく超えたことは注目すべきことである。また、本共同研究を通じて、無機半導体/有機半導体ヘテロ接合体の整流性や太陽電池特性が、i層として働く半導体層を導入することによって大きく変化することも明らかになっている。

本研究を遂行するに辺り、設備を使用させて頂くと共に、活発な討論をして頂きました平本昌宏先生ならびに研究室の方々に厚く御礼申し上げます。

文献：M. Izaki, T. Saito, T. Ohata, K. Murata, B. M. Fariza, J. Sasano, S. Watase, M. Hiramoto, Hybrid Cu₂O diode with orientation-controlled C₆₀ polycrystal, *Chem. Mater.*, submitted.

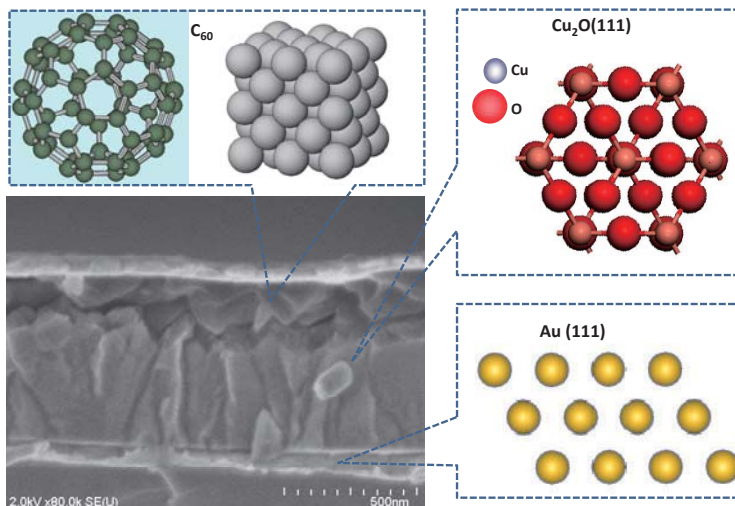


図1



いざき・まさのぶ
2008年10月より現職。研究テーマは、ソフト溶液プロセスによる半導体・強磁性体酸化物膜の形成と太陽電池などの半導体素子への展開。

共同利用研究ハイライト

若手研究会等 「分子科学夏の学校の講義内容検討会」報告

赤瀬 大 広島大学大学院理学研究科化学専攻 博士課程後期2年

平成23年度共同利用研究（前期）「若手研究会等」の支援を受け、「分子科学若手の会夏の学校 講義内容検討会」を開催させていただきました。ここでは、検討会について報告するとともに、それに関連する分子科学若手の会夏の学校の様子や分子科学若手の会の近況について紹介させていただきます。

分子科学若手の会は、分子科学の全分野から広く若手が集まった分子科学の分野では唯一の若手の会です。若手の会は大学院生が主体となって運営し、毎年8月に分子科学若手の会夏の学校（以下、夏の学校）を開催しています。

夏の学校は、各分野を専門とする講師

の先生から直接その分野の基礎から最先端の研究まで講義形式で学ぶことができる分科会をメインに、講師の先生による全体講演、参加者が自身の研究内容を発表するポスターセッションなどをプログラムしています。分子科学若手の会は公に特定の学会、研究機関に属しているわけではありませんが、1961年から続いているこの夏の学校の開催にはこれまでも分子研からの援助および分子研関係者の方々からも講師を引き受けていただくなどのご協力をいただけてきました。また、分子科学会の若手支援事業からも、事業が始まった2009年度より支援をいただいています。本年度も、分子研の共

同研究プログラムに採択されたおかげで、第51回目の夏の学校を開催することができました。

7月9日に「分子科学若手の会夏の学校 講義内容検討会」を開催しました。参加者は分科会の講師の先生方、分科会の担当者である学生、および他の若手の会の学生ら計13名となりました。本年度は、都合により分科会の数が減少したために例年より参加者が減少しました。検討会では、講師の先生が書かれたテキストの内容についての議論がおこなわれ、また、夏の学校での講義の形式や進め方などの詳細が詰められました。検討会自体が大変充実した