新しいフェーズに入った有機太陽電池



ひらもと・まさひろ

1958年広島生まれ。1984年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系博士課程中退。1984年 分子科学研究所文部技官。1988年大阪大学工学部助手、1997年准教授を経て、2008年より 現職。専門は有機半導体の光電物性と太陽電池、デバイス応用。

1.背景と動機

エネルギー問題の解決は科学者の責 務です。特に、我が国において、エ ネルギー資源がない状況は、明治維新 から現在に至るまで全く変わっておら ず、先の大戦のような、悲劇的で大き な歴史の転換は、常にエネルギーをめ ぐって起こっています。以上の考えか ら、未来に備えるため、私は、次世代 太陽電池の有力候補である、有機太陽 電池の研究を行ってきました。

有機太陽電池は、テレビやスマホの ディスプレイとして世の中に出てい る有機ELの太陽電池版です。有機太 陽電池は、軽量なフレキシブルシート の形で、印刷によって大量安価に作れ、 屋根、壁、窓にはりつけたり、自動車 にペンキのように塗って使うなど、こ れまでのシリコン太陽電池とはちがっ た全く新しい使い方ができます(図1)。

私は、有機太陽電池のブレンド接合 (1991年)(図2(a))^[1]とタンデム 接合(1990年)^[2]のコンセプトを 世界に先がけて提案し、これらの接合 によって効率が向上し、現在、社会実 装に必要な効率20%近くに達してい ます^[3,4]。

しかし、ドナー性とアクセプター性 の分子をブレンドする方法は、光生 成した電子とホールを取り出すナノス ケールのルート形成が難しいという、 本質的な問題を初めからはらんでいま した(図2(a)のように電子と正孔の 行方が阻まれてしまう)。私は、ブレ ンド接合のコンセプトの発明者として、 この問題を根本的に解決する方法を見 出さなければならないという、一種の 責任感を持ちつづけてきました。

一方、近年、キャリア再結合の抑止 が、有機太陽電池の性能を決める鍵 としてクローズアップされてきました。 また、有機半導体が超高速移動度を示 すようになり、有機太陽電池のこれま での原理が刷新される可能性も生じて きました。ここでは、これらに関係し た最近の成果と今後の展望を述べたい と思います。

2. 水平接合

電子とホールを、基板 に対して水平方向に取り出 す「水平接合」(図2(b)) という新しいコンセプトに よって、ブレンド接合を超 える方法を示しました。こ の場合、ホールと電子を、 ミリメートルスケールのマ クロな水平距離で輸送する



必要がありますが、πスタッキングの 連なる水平方向に対して、超高速移動 度を示す有機半導体を用いることで、 これが可能になりました。

具体的には、高速移動度を示 す、C8-BTBT (ホール移動度:43 cm²/Vs)^[5]とPTCDI-C8 (電子移 動度:1.7 cm²/Vs)^[6](図2(b)) を積層したセルを作製し、水平距離 0.14 mmで、わずか5分子層(厚さ 10 nm)から成る水平交互接合(図 2(c)(d))^[7]、および、1.8 cmとい う従来の常識では不可能な長さの水 平セル(図2(e))^[8]の太陽電池動作 に成功しました。可能な水平距離はト ラップ誘起再結合(次節)によって決 まります。

水平接合セルでは、水平方向に光電



図1半透明な有機太陽電池を窓に設置したビル。

流を取り出すため、垂直方向の膜厚 を限りなく厚くでき、多様な吸収波長 域を持つ有機半導体の積層することで、 太陽光スペクトル全体をフル活用して、 本質的な効率向上が望めます^[9]。

3. キャリア再結合

3.1. アップコンバージョン

アップコンバージョン(UC)は長波 長光を短波長光に変換する技術で、太 陽電池における赤外光の有効利用や近 赤外イメージングに使われます。今回、 有機太陽電池の動作機構を利用した、 新しい原理のUCを実現しました^[10]。 発光層として3重項消滅材料として知 られるルブレンドナー (D)、受光層と して近赤外光を吸収するノンフラーレ ンアクセプター (A) を用い、D/A 界面 をもつ2層膜を作製しました。目に見 えない近赤外LED光を、2%程度の 量子効率で、日視可能な黄色の高輝度 発光に変換するフレキシブル薄膜を実 現できました(図3(a))。原理は、ま ず近赤外光照射によって生じた励起子 をD/A界面で電荷分離して、スピン

がランダムな自由キャリアを生成しま す(有機太陽電池過程)。それらが再 結合する時、1重項と3重項の励起子 が25%と75%の割合で生成するた め、3重項消滅によってルブレン中に 生じた、励起1重項状態(S1)からの 短波長変換光が観測されます(アップ コンバージョン過程)(図3(c))。本 原理は、全固体で、有害な重原子によ る項間交差が不必要という利点を持ち ます。

本原理の途中に現れる自由キャリア を、外部電極から注入して有機EL に 展開すると、UC過程によって駆動電 圧を半分にできます。その結果、乾電 池1本分(1.5 V)の世界最小電圧で、 高輝度発光できる有機ELを開発でき ました(図3(b))^[11]。

3.2. 再結合の抑止

太陽電池においては、光電流と光電 圧の両方を大きくしていく必要があり ます。現在、光電流は25 mA/cm² に達し、無機太陽電池のレベルに追い ついており、光電圧の増大が今後の効 率向上の鍵を握っています。

図4に、これまでに報告された有機 太陽電池の開放端電圧(Voc)と、ド ナーとアクセプター分子のCT(電 荷移動)状態のエネルギー(バンド ギャップと考えて良い)の関係を示 します^[12]。私たちは、超高速移動度 を示すC8-BTBTとPTCDI-C8(図2 (b))を積層したセルが、太陽電池の 熱力学的限界値(ショックレー・クエー サー (SQ) 限界) (実線) に達する Voc を示すことを見出しました(図4、赤 2重丸)^[13]。これまでの有機太陽電 池のVoc (全てのクロス) は、すべて SQ限界より0.5 V以上小さく、これ は分子振動にエネルギーが散逸する無 輻射再結合によるロスです。今回の有 機半導体は長鎖アルキルを有し、ファ スナー効果によって分子振動が抑制さ れて高速移動度を示しますが、同時に、 分子振動による無輻射再結合も抑制さ れて光電圧が増大したと言えます。

輻射再結合(発光)と無輻射再結 合(熱失活)は競合していることから、 高性能EL用のよく光る分子は、無輻



射再結合が少ない、すなわち、太陽電 池としても高性能である、ということ になります。「高性能太陽電池は高性 能ELとなる」は真理と言えます。

無機太陽電池の歴史は、再結合によ るキャリア消失との戦いと言っても 過言ではありません。有機太陽電池も、 ようやくそのレベルに到達し、再結合 を抑止することが今後の課題となりま す。無輻射再結合は、分子内だけでな く、πスタッキングを形成する、分子 間の振動への失活によっても起こりま す。これらの、分子を単位とする分子 固体に特有な再結合の抑止には、これ までにない解決方法が必要です。振動 スペクトルは、分子科学者にとって身 近なものですが、それが今後の有機太 陽電池の性能に直結してくることにあ る種の感動を覚えます。

さらに、分子欠陥などに由来する、

キャリアのトラップを介したトラップ 誘起再結合^[14]も再結合の大きな原因 です。無機半導体の欠陥は、ダングリ ングボンド(未結合手)が主な由来で す。しかし、有機半導体は、分子の集 合体で個々の分子の結合はクローズし ており、分子間に結合がないため、ダ ングリングボンドは無く、分子固体に おけるトラップ性分子欠陥の本性は不 明なままです。分子空孔、分子間分子 等が可能性として考えられますが^[15]、 このような分野は、全く未開であるこ とを強調したいと思います。

4. キャリア生成

超高速移動度を示す有機半導体は、 キャリア生成においてもこれまでにな い性能を示します。私たちは、バンド 伝導性のルブレン単結晶表面上に、ル ブレンを低速蒸着(3 x 10⁻³ nm/s)

(a)



(b)



ホモエピ成 長させ、同 時に、開口率 1000分の 1の回転板を 用いた10⁻⁹ nm/s に 達

することで

する超低速蒸着技術(図5(a))に よって、1 ppmまでアクセプター を極微量ドーピングし、Hall効果 測定によって、ドーピングルブレン 単結晶の自由ホール濃度を直接観測 することに成功しました^[16]。ルブ レン単結晶は、非常に大きいドーピ ング効率(ドーパント100個に対 して生成する自由キャリアの個数) (表1)を示しました。無機アクセプ タードーパント(Mo3O9)の場合、室 温でのドーピング効率37%が観測さ れました。これは、アクセプター準位 から51 meVの活性化エネルギーで 自由なホールが価電子帯に生成してい ることを意味しています。また、マイ ナスイオン化したアクセプター分子の 周りを、非局在化半径4 nmでホール が周回していることに相当し、室温で も解離するワニエ励起子的であること が分かります(図5(b))^[4,15]。有機 アクセプター (F4-TCNQ) において も活性化エネルギー9 meVが観測さ れ、シリコン(Si)中のホウ素(B)の45 meVよりも小さく、シリコンを上回 る能力です(表1)^[17]。従来のホッ ピング伝導蒸着薄膜へのドーピング効 率は数%と小さいので、バンド伝導単



図3 (a) 近赤外光をアップコンバージョンして可視化。(b) 乾電池1本で 駆動できる高輝度ELセル。(c) アップコンバージョンの動作原理。



図4 開放端電圧とCT状態エネルギーとの関係。

分子科学の最先端

結晶では、ドーパントのマイナス電荷 の周りのホール軌道が非局在化して いる可能性を考えています(図5(b))。 将来的には、電子、ホール双方を非 局在化させることで(図5(c))、光に よるキャリア生成においても励起子フ リーな光電流発生が実現できるかもし れません。

5. 分子科学者の夢

分子科学者は、分子を使って太陽エ ネルギーを変換する夢を諦めること がないと思います。この夢が、有機太 陽電池の息の長い効率向上の推進力に なっており、時間がかかっても社会実 装されると思います。また、未開拓の 新しい学問領域が多く射程に入ってき ており、私自身が挑戦したかったので すが、若い科学者にさらに前に進んで いただくことを期待しております。在 任最終年度に、本稿をまとめる機会を 与えていただき、感謝しております。



図5 (a)回転円板シャッターを用いた超低速蒸着によるドーピングルブレン単結晶の作製と Hall効果測定。(b)ホールが非局在化してワニエ型励起子を形成し、シリコンに匹敵する ドーピング効率が得られる。(c)ホール、電子両方を非局在化させることで、励起子フリー な光電流発生が実現する可能性がある。

 アクセプター ドーピング効率/% 活性化エネルギー/meV		
Fe ₂ Cl ₆	8	144
Mo ₃ O ₉	37	51
F4-TCNQ	82	9
B in Si		45

表1 ルブレン単結晶へ10 ppm ドーピングしたアクセプターのドーピング効率と 活性化エネルギー。

参考文献

- [1] M. Hiramoto et al., Appl. Phys. Lett., 58, 1062 (1991).
- [2] M. Hiramoto et al., Chem. Lett., 327 (1990).
- [3] L. Meng et al., Science, 361 1094 (2018).
- [4] "Organic Solar Cells Energetic and Nanostructural Design", A Book, Eds: M. Hiramoto, S. Izawa, Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2021).
- [5] K. Takimiya et al., Adv. Mater., 23, 4347 (2011).
- [6] R. J. Chesterfield et al., J. Phys. Chem. B, 108, 19281 (2004).
- [7] M. Kikuchi, S. Izawa, M. Hiramoto et al., ACS Appl. Energy Mater., 2, 2087 (2019).
- [8] Jaseela P. I., S. Izawa, M. Hiramoto et al., Appl. Phys. Exp., 14, 094001 (2021).
- [9] Jaseela P. I., S. Izawa, M. Hiramoto et al., Appl. Phys. Exp., 14, 101003 (2021).
- [10] S. Izawa, M. Hiramoto, Nat. Photonics, 15, 895 (2021).
- [11] S. Izawa, M. Morimoto, S. Naka, M. Hiramoto, Adv. Optical Mater., 2101710 (2022).
- [12] J. Benduhn, K. Vandewal et al., Nat. Energy, 2, 17053 (2017).
- [13] S. Izawa, N. Shintaku, M. Kikuchi, M. Hiramoto, Appl. Phys Lett., 115, 153301 (2019).
- [14] N. Shintaku, M. Hiramoto, S. Izawa, Org. Electron., 55, 69 (2018).
- [15] M. Hiramoto, M. Kikuchi, S. Izawa, Adv. Mater., 30, 1801236 (2018) (Invited Progress Report).
- [16] C. Ohashi, S. Izawa, M. Hiramoto et al., Adv. Mater., 29, 1605619 (2017).
- [17] 平本、第68回春季応用物理学会17p-Z23-2(2021).