

修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 情報理工学研究科 基盤理工学専攻 博士前期課程		
氏 名	内山 貴行	学籍番号	1833026
論 文 題 目	天然色素カロテノイドを電子ドナーとして用いた持続可能な有機太陽電池		

要 旨

有機薄膜太陽電池 (OSC) は作製プロセスの簡易さと省エネルギー性、デザインの自由度、軽量かつフレキシブルな機械的特性などのメリットをもつ。しかし、従来の OSC には合成ポリマーが用いられ、その合成プロセスで多量の有害な溶媒とエネルギーを消費する。本研究では天然色素カロテノイドのβカロテン、リコピンを活性層の電子ドナー材料に直接適用し、持続可能な OSC を作製する。

食料廃棄物からのカロテノイドの抽出方法を検討したところフィルターを用いず、簡単なプロセスで高純度な抽出が可能であった。高い変換効率と安定性をもつカロテノイド OSC の作製をめざし、デバイス構造と活性層の作製条件を検討した。βカロテン OSC の作製には、高耐久な逆構造を用い、電子アクセプターを可視域で強く吸収する PC₇₁BM に変更し、活性層溶媒としてクロロベンゼンを用いたところ、変換効率は先行研究の 4 倍 (0.61%) に向上した。またリコピン OSC は、アニール処理による結晶化の調整によって変換効率 0.47% を得た。ただし高沸点溶媒は、容易に長径サブ mm オーダーのリコピン結晶を容易に形成し、電極間のショートによって OSC 性能を大きく低下させた。金属電極の成膜条件を変更し、βカロテン OSC を半透明化したところ可視域の平均透過率 30% が得られた。裏面反射光の減少によって変換効率は不透明デバイスと比べて 30% 低下し、変換効率と透過率はトレードオフの関係を示した。

安定性試験では、βカロテン膜は 100 mW/cm² の光照射によって 3 分程度で完全に脱色するが、アクセプター材料との混合や金属電極の被覆といった OSC 作製プロセスによって脱色が大幅に抑制された。24 時間の光照射に対して変換効率は初期値の 80% を維持し、高い安定性を示した。本研究で提案するカロテノイド半透明 OSC は、光電変換材料を食料廃棄物から容易に抽出でき、安価で高い耐久性をもつ持続可能な OSC である。

令和元年度 修士論文

天然色素カロテノイドを電子ドナーとして用いた
持続可能な有機太陽電池

学 籍 番 号 1833026

氏 名 内山 貴行

基盤理工学専攻

主任指導教員 岡田 佳子 教授

指 導 教 員 Vohra Varun 准教授

提 出 日 令和2年1月23日

令和元年度 修士論文

天然色素カロテノイドを電子ドナーとして用いた
持続可能な有機太陽電池

学 籍 番 号 1833026
氏 名 内山 貴行
基盤理工学専攻 光工学プログラム
主任指導教員 岡田 佳子 教授
指 導 教 員 Vohra Varun 准教授
提 出 日 令和2年1月23日

主任指導教員印	指導教員印

概要

有機薄膜太陽電池 (OSC) は、作製プロセスの簡易さと省エネルギー性、デザインの自由度、軽量かつフレキシブルな機械的特性をもつという面で無機太陽電池よりも優れている。現在その変換効率はアモルファスシリコン太陽電池を超え、さらなる効率や安定性の性能向上が期待されている。ただし従来の OSC の光電変換材料には合成ポリマーが用いられており、その合成プロセスには多量の有害な溶媒とエネルギーを消費する。本研究では地球上に豊富に存在するカロテノイドのカロテンとリコピンを OSC 活性層の電子ドナー材料に直接適用する。そして、Sustainable Development Goals (SDGs) およびグリーンケミストリーへの貢献を目的とする持続可能な OSC を作製する。はじめに食料廃棄物からのカロテノイドの簡易的な抽出方法を検討する。そして変換効率と安定性の向上にむけて、カロテノイド OSC のデバイス構造と活性層の作製条件を検討する。そして、調整した活性層条件を用いて半透明太陽電池を作製し、光照射、アニーリング、または長期保存時の太陽電池性能の安定性を観測する。

簡単な方法で廃棄物からカロテノイドを抽出し、エネルギー問題や食料廃棄物問題を解決する方法の一つとして提案する。カロテン OSC を高安定材料を用いた逆構造で作製し、活性層膜厚を調整したところ約 30 nm の極薄膜で最大の変換効率 0.357% を得た。さらに電子アクセプター材料を可視域で強く吸収する高次フラーレン材料に変更したところ、光吸収量が増加した結果変換効率は 0.53% に向上した。活性層溶液として沸点の異なる有機溶媒を検討し、クロロベンゼン使用時に 0.61% を得た。フォトルミネッセンス測定から溶媒の沸点が高いほど大きなドメインサイズを形成し、ドナーアクセプター界面の減少によって短絡電流密度は低下した。正孔移動度を測定したところ、ドメインが小さい場合キャリア輸送は低導電性のホッピング伝導が支配的となり移動度は低下した。一方、大きい場合は高導電性のバンド伝導を生じるがドナー分子間の距離は増加するため移動度は低下し、ドメインサイズの適切な調整の重要性を示した。またリコピン OSC を逆構造で作製したところ、膜厚 35 nm のとき変換効率 0.35% を得た。さらに、ポストアニーリング処理による結晶性の調整によって PCE は 0.47% まで向上した。金属電極の成膜条件を変更しカロテン OSC を半透明化したところ、可視域の平均透過率 30% が得られた。変換効率は不透明デバイスと比べて 30% 低下し、変換効率と透過率にトレードオフの関係を示した。安定性試験を行ったところ、カロテンのみの膜は強度 100 mW/cm^2 の光照射によって 3 分程度で完全に脱色したのに対し、アクセプター材料との混合や金属電極の被覆といった OSC 作製プロセスで大幅に抑制された。24 時間の光照射に対しても変換効率は初期値の 80% を維持した。また大気中で暗所に保存した場合、180 日経過しても変換効率は低下せず、高い安定性を示した。

目次

第 1 章	序論	2
1.1	研究背景	2
1.2	天然色素を用いた太陽電池	3
1.3	研究目的と構成	4
第 2 章	有機太陽電池	6
2.1	有機半導体	6
2.2	有機薄膜太陽電池	7
2.2.1	発電メカニズム	10
2.2.2	変換効率	11
2.2.3	デバイスの作製方法	12
2.3	電気特性の評価方法	14
2.3.1	光電流-電圧特性	14
2.3.2	暗電流-電圧特性	18
2.3.3	空間電荷制限電流の電流-電圧特性	19
2.4	活性層状態の評価方法	20
2.4.1	原子間力顕微鏡による表面観察	20
2.4.2	フォトルミネッセンス測定によるドメインサイズ評価	21
2.4.3	ラマン分光法による分子構造評価	22
第 3 章	食料廃棄物からのカロテノイド抽出	23
3.1	抽出溶媒の検討	24
3.2	抽出材料の乾燥，粉碎によるカロテノイドの高純度化	26
第 4 章	カロテノイド太陽電池の作製・評価	33
4.1	カロテン太陽電池	33
4.1.1	デバイス構造	33
4.1.2	アクセプター材料	35
4.1.3	ドナーアクセプター混合比	37
4.1.4	活性層溶媒	39

4.2	リコピン太陽電池	46
4.2.1	ドナーアクセプター混合比	46
4.2.2	活性層溶媒	49
4.3	カロテン半透明太陽電池	52
第5章	カロテノイド太陽電池の安定性試験	55
5.1	光安定性	55
5.2	熱安定性	68
5.3	保管寿命	74
第6章	結論	79
	謝辞	81
	参考文献	92
付録A	バクテリオロドプシン太陽電池	93
付録B	カロテン三元太陽電池	99
付録C	イソインディゴ太陽電池	104

第1章 序論

1.1 研究背景

世界各国が抱える問題を解決し、持続可能な社会をつくるための17の開発目標を提言した持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals, SDGs) は、2015年に国連総会で採択されて以来、政府、自治体、企業、大学などで様々な取り組みが進められている [1]。SDGsは人類共通の課題に対して、国際的に取り組まなければこれ以上豊かな世界の維持および発展は望めないという危機感によって掲げられた目標である。SDGsで挙げられている課題は平和、貧困問題、エネルギー、環境など先進国や発展途上国を問わない内容で構成されている。その他に、化学工業の開発目標としてグリーンケミストリーという環境運動がある。これは生態系に与える被害が最小限となるよう考量して、持続可能な化学製品を開発すべきであるという考えである。SDGsやグリーンケミストリーで重要視されるサステナビリティは、環境・社会・経済の3つの価値のバランスを考慮し、現代から未来までのニーズに応えられるサービスによって達成できる。

太陽光エネルギーは地域によって日射量に違いはあるが、世界中で永久的に得られる平等な資源である。太陽電池の普及は各国でのエネルギー自給率の増加およびCO₂排出量の削減が期待され、研究および商業化は盛んに行われている。ただし、現在主流となっているシリコン系や化合物系の太陽電池は、材料費および高度な作製プロセスによって、モジュールは高コスト化しており、世界中での普及に関して大きな課題となっている。したがって太陽光という平等なエネルギーであっても、世界的に貧富差の加速を引き起こす可能性が生じる。また、設置場所に制限がある点や、景観を損ねる点が持続可能な都市開発において懸念されている。以上の点などで、太陽電池は持続可能なエネルギーとして多くの課題を残している。一方で光電変換材料に有機材料を用いた有機薄膜太陽電池 (Organic solar cells, OSC) は、ウエットプロセスによる簡易で省エネルギーな作製、デザインの自由度、軽量かつフレキシブルな機械的特性をもち、それらの課題を解決する技術として注目されている [2-4]。現在、OSCの最大変換効率は17%に達し、アモルファスシリコンを上回る性能をもつ [5]。また理論限界は27%に達すると考えられており、まだ性能向上の余地を残している [6]。ただし、光電変換材料に用いる材料の合成プロセスにて、多量の有害な溶媒、およびエネルギーを消費する。したがって材料費は高騰し、結果としてモジュールコストは上がるため、持続可能エネルギーにおいて大きな課題となる。



図 1.1 持続可能な開発目標 [1] .

1.2 天然色素を用いた太陽電池

従来の OSC に用いられる活性層材料には合成プロセスで多量の有害な溶媒を使用し，そのプロセスによって消費されるエネルギーや設備費が課題とされている．そこで自然界に存在する天然色素を OSC に適用する研究が現在関心を集めている [7]．天然色素はバイオマスから抽出可能なため安価で環境に優しい材料である．その中でも高いモル吸光係数と良好なキャリア輸送特性をもつカロテノイドやクロロフィルは，持続可能エネルギーの開発に貢献可能な太陽電池材料として適用された報告がある [8,9]．

2013 年 X. F. Wang らはリコピン，カロテン，フコキサンチンを活性層ドナー材料に用いて，アクセプター材料として [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) を組み合わせた順構造 OSC (ITO/MoO₃ (5 nm)/ 活性層 (80 nm)/Ca (20 nm)/Al (100 nm)) を作製した [10]．結果としてリコピンを用いたとき，ドナーアクセプター混合比 1:1 の条件で最大変換効率 (Power conversion energy, PCE) 0.33% を達成した．また，カロテンとフコキサンチンはそれぞれ混合比 1:4 で最大効率 PCE=0.15%, 0.14% を得た．正孔移動度を測定した結果，カロテン，フコキサンチンはそれぞれ 1.8×10^{-5} , 8.1×10^{-5} cm²/(V s) であるのに対して，リコピンは 2.1×10^{-2} cm²/(V s) という良好な正孔移動度を示した．また，AFM 測定よりリコピン膜は高い表面粗さ (RMS=10.2 nm) が観測され，結晶性の高さを示唆した．したがってリコピンのもつ高い正孔移動度と結晶性から，他のカロテノイドよりも高い PCE を示したと考えられている．Wang らはリコピンに焦点を当て，リコピンと indene-C₆₀ bisadduct (ICBA) を 1:1 で混合したデバイスを作製し，PCE=0.38% を得た．

その他にも、これまでカロテノイド以外の天然色素としてクロロフィルが OSC の活性層材料として用いられているが、変換効率は 0.06% であり [11]、変換効率の向上が課題として挙げられている。そこで、天然色素の分子構造の一部を書き換えた変異体やコポリマーの研究も行われており、現在イソインディゴを用いたコポリマーでは 8% の PCE を達成している [12–14]。

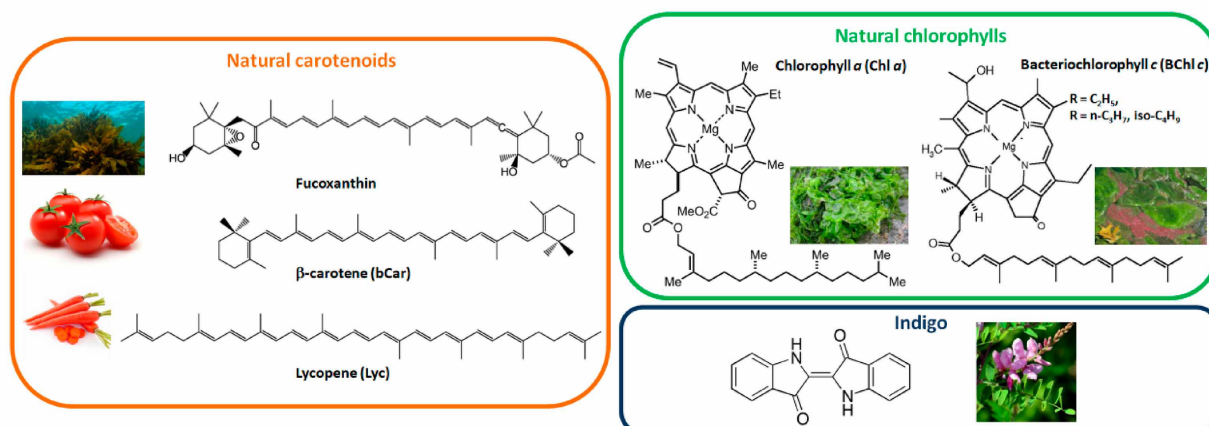


図 1.2 天然色素の分子構造 [7] .

表 1.1 天然色素を用いた太陽電池の特性パラメータ

ドナー	アクセプター	J_{SC}	V_{OC}	FF	PCE
		[mA/cm ²]	[V]	[%]	[%]
リコピン [10]	ICBA	1.1	0.64	55	0.38
-カロテン [10]	PC ₆₁ BM	0.86	0.63	28	0.15
フコキサンチン [10]	PC ₆₁ BM	0.70	0.70	28	0.14
クロロフィル [11]	PC ₆₁ BM	0.65	0.40	24	0.06
合成クロロフィル [12]	PC ₇₁ BM	5.65	0.71	53	2.1
イソインディゴコポリマー [14]	PC ₇₁ BM	14.4	0.79	72	8.05

1.3 研究目的と構成

本研究では、自然界に存在する天然色素を光電変換材料として直接適用して、溶媒の使用量の低減、材料およびモジュールの低コスト化を実現した持続可能な窓太陽電池を作製し、SDGs、グリーンケミストリーへの貢献を目的とする。窓太陽電池に適用するため、まず不透明なデバイス構造で、カプセル化なしでも高い大気安定性をもち、PCE が 0.5% を超える OSC の作製をめざす。そのため、デバイス構造の変更によって高耐久化を、活性層形態の調整によって高効率化を検討する。カロテノイドは高いモル吸光係数を有するとともに高い抗酸化作用をもち、この作用に

よって他の細胞を酸化から守る働きがあるが、それと同時に自身は酸化により脱色および分解される [15–17]。そのため太陽電池に用いたとき低い安定性が懸念され、高耐久なデバイス構造で作製するなどして課題に取り組む必要がある。また、先行研究では比較的低い短絡電流密度と曲線因子によって、結果的に低い変換効率を生じていたため、活性層条件の最適化は効果的な手段と考えられる。また、最大の PCE を得たリコピンでは高い表面粗さをもつ膜が観察され、カロテノイドの結晶性コントロールによる PCE の向上を示唆した。したがってリコピンよりも低い PCE をもつ カロテンでも、活性層溶媒による結晶性の調整によって、高い PCE を得られると期待される。

本論文の第 2 章では有機半導体および OSC の発電メカニズム、作製方法を記述する。そして、窓太陽電池についての研究背景と現状について示す。さらに、太陽電池の評価としてデバイスの電氣的評価方法、および活性層の状態評価方法とその原理を記述する。第 3 章では簡易的な方法で食料廃棄物からカロテノイドを抽出する方法を検討する。第 4 章ではカロテノイドの一種である カロテン、リコピンとフラーレン誘導体で構成した OSC を作製し、デバイス構造や活性層条件を変えて太陽電池性能を評価する。さらに、対極電極に用いる金属を薄膜にし、デバイスを半透明化した半透明 OSC を作製する。第 5 章ではカロテノイド OSC に光や熱による負荷を与える、または暗所保管時の太陽電池特性や光学特性を観測し、安定性を評価した。第 6 章を結論とする。

第2章 有機太陽電池

本章では有機薄膜電池の開発に関する歴史と他種の太陽電池を含めた変換効率に関する比較を行う。また、発電のメカニズム、デバイスの作製方法、評価方法を示す。

2.1 有機半導体

有機半導体の骨格を形成する C と、無機半導体の代表例である Si は同族元素であり、結合様式に共通点をもつ。C 元素は 1s, 2s, 2p 軌道にそれぞれ電子を 2 つ有するのに対して、Si 元素は 1s, 2s にそれぞれ 2 つ、2p 軌道に 6 つ、3s, 3p 軌道にそれぞれ 2 つ有する。同殻の s 軌道と p 軌道は近いエネルギーをもち、内殻の軌道とは離れているため、他原子との結合時には混成軌道を形成する。したがって、C と Si は sp^3 , sp^2 , sp に混成軌道を形成でき、2s-2p よりも 3s-3p のエネルギー差が大きいため C は Si よりも混成軌道をより形成しやすい。

有機半導体は sp^2 混成軌道が骨組みを形成し、 π 電子が共役系を構成し、この π 電子共役系の電子構造が分子の特徴を決定する。 π 電子共役系において、電子が充填された軌道であるフロンティア分子軌道の中でエネルギー順位が最も高い最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) と、最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) は重要な役割を果たす。分子の酸化は HOMO の電子の取り出し、還元は電子を外部から LUMO に導入することをいう。図 2.8 に無機半導体と有機半導体の電子構造を示す。無機半導体は原子が直接結合して無機固体を形成するが、有機半導体では原子の結合によって分子を作り、さらに相互作用による分子の集合によって分子性個体を形成する。個々の原子の性質が固体に反映されない無機半導体に対して、有機半導体は分子の性質が固体に維持される。

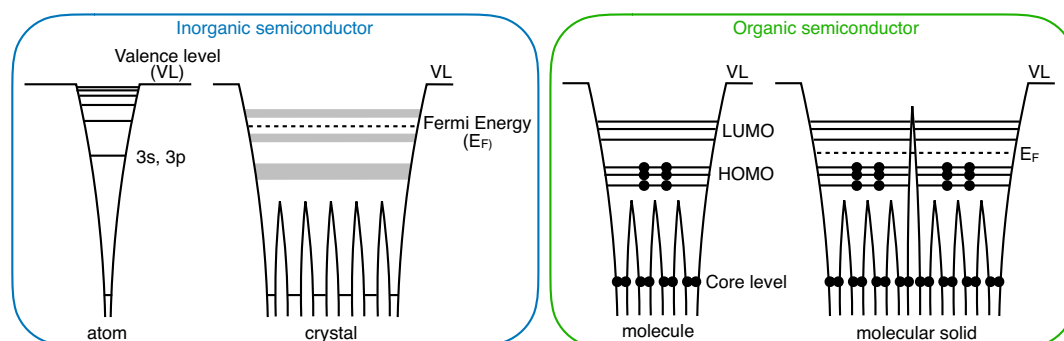


図 2.1 無機半導体と有機半導体の電子構造。

2.2 有機薄膜太陽電池

有機薄膜太陽電池 (Organic solar cell, OSC) はウエットプロセスを用いて安価に作製でき、近年は自然エネルギーの利用が重要視されているため次世代太陽電池として社会的に期待されている。薄膜の太陽電池は他にもアモルファスシリコンや、セレン化銅インジウムガリウム (CIGS) 系などの化合物半導体があり既に商業化されているが、有機薄膜太陽電池は高い柔軟性とデザインの自由度が広いといった点から現在研究が盛んに行われている。

OSC のデバイス構造はキャリアの輸送方向によって 2 つに区別される。正孔が金属電極側へと流れる構造を順構造、透明電極側へと流れる構造を逆構造という。これらの輸送方向は主に活性層と電極間に挿入されるバッファ層の仕事関数によって決まる。順構造は仕事関数の都合上、アノードまたはカソードのバッファ層としてそれぞれ PEDOT:PSS, LIF などが、カソード電極としては Al などの材料が用いられ、近年まで主流な構造であった。ただし、PEDOT:PSS の強酸性や PSS の吸湿性による電極および活性層の劣化や、Al の大気中での急速な酸化による直列抵抗の増加が懸念されている [18]。したがって耐久性を確保するため不活性ガス雰囲気下でのデバイス作製およびカプセル化による厳重な密封なしでは、太陽電池性能は著しく低下する [19]。一方で約 -2.2 eV の特に低い仕事関数をもつ Cs_2CO_3 は、電子注入層として用いたとき、多くの金属電極をアノード電極として使用できる。そこで高安定であるが比較的高い仕事関数をもつためカソード電極としては不適とされてる Ag を使用した $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{Ag}$ が提案された [20]。ただし、 Cs_2CO_3 の膜厚が 5 nm を超えると電子注入性能は低下するという報告があり、nm オーダーの細かな膜厚の変化に対してデバイス性能も大きく変動するため再現性が低いとされる [21]。そこで、2005 年 M. Glatthaar らによって報告された逆構造 OSC は耐久性の面で順構造 OSC よりも優れた性能が報告され、現在その太陽電池特性は順構造と同等の性能に達している [22]。逆構造デバイスではアノードまたはカソードのバッファ層として金属酸化物の ZnO や MoO_3 が用いられる。これらは可視光に対して透明であり、それぞれ n 型、p 型半導体であるため電子輸送層、正孔輸送層として働く。ZnO の薄膜作製方法は多様に存在し、ゾルゲル法を用いたウエットプロセスに適用可能であるため、活性層の成膜段階まで全て大気中で作製できる。またカソード電極としては Ag が用いられ、これらはいずれも大気中で化学的に安定な材料であり、デバイスの長寿命化が期待される。

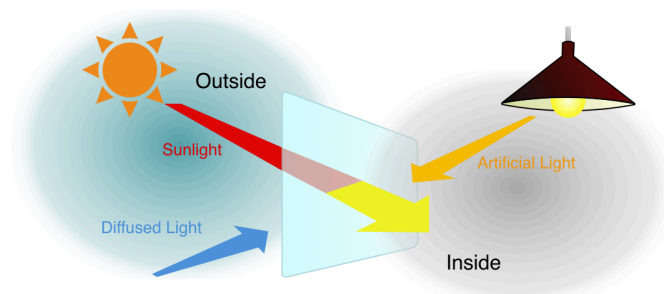


図 2.2 窓太陽電池の概略図。

OSCの活性層構造を図2.3に示す。1985年C. W. Tangが有機半導体のもつキャリアの整流作用を応用して変換効率1%のヘテロ接合型太陽電池を作製したのが初めての有機薄膜電池とされる(図2.3(a)) [23]。ただし、有機半導体の励起子拡散長は数10 nm程度 [24]と、非常に小さいため、接合界面のみの電荷分離によって生じる励起子のみの電荷取り出しとなり、その変換効率は大きく制限されていた。一方で1991年Hiramotoらはp-i-n構造のOSCを作製し、共蒸着法によってドナー材料とアクセプター材料が混合したi層を形成し、部分的にバルクヘテロ接合型を有するOSCを報告した(図2.3(b)) [25]。図2.3(c)のようなバルクヘテロ接合型は共蒸着法以外に、ドナーとアクセプターの混合溶液を塗布するウェットプロセスでも作製でき、その簡易さから現在主流の活性層形態とされる。バルクヘテロ接合型はドナー材料とアクセプター材料が三次元的に複雑に入り組んだナノスケールの層分離を可能とする。したがってドナーとアクセプターの界面は薄膜全体に存在し、効率的な電荷分離に適し、キャリアの再結合を大きく減らして変換効率の向上に作用する。ただし、電荷輸送経路が複雑であり、ドナー、アクセプターがそれぞれ電子、正孔のトラップサイトとして機能し、外部への取り出し効率を低下すると考えられる。したがって、ドナーアクセプター界面を広く取りつつ、効率的な電荷の取り出しを可能とする相互貫入型の提案などがなされている [26]。

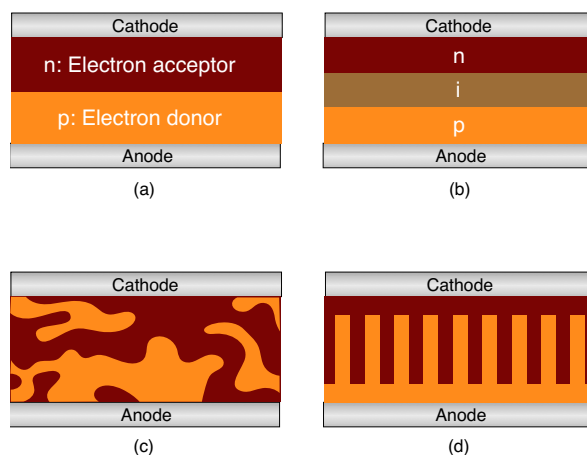


図 2.3 有機薄膜太陽電池の活性層構造。(a) ショットキー接合型、(b) 平面ヘテロ型 (p-n 型)、(c) ハイブリッド型 (p-i-n 型)、(d) バルクヘテロ接合型、(e) 相互貫入型。

2002年活性層の電子ドナーとして poly(3-hexylthiophene) (P3HT)、電子アクセプターとしてフラレン誘導体である phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PC₆₁BM) を用いたデバイスの変換効率は2.8%に達し、この組み合わせはOSC活性層の標準材料として用いられている [27]。現在、活性層の結晶性の調整によってP3HT:PC₆₁BM OSCのPCEは約5%に達している [28]。ドナー材料はP3HTなどの高分子材料だけでなく、低分子材料も研究されており、その変換効率は12%に達している [29-31]。一方、アクセプター材料に関しても非フラレン系の材料開発が行わ

れている [32] . また , 高効率化をめざして , デバイスの薄さを活かしたタンDEM構造などの応用も検討されている [33,34] . 図 2.4 に一般的な OSC の活性層ドナー材料の分子構造と , アクセプター材料として PC₇₁BM を組み合わせたデバイスの報告された PCE を示す . [35–39] . 現在報告されている最大の変換効率は活性層に Poly[(2,6-(4,8-bis(5-(2-ethylhexyl-3-fluoro)thiophen-2-yl)-benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene))-alt-(5,5-(1',3'-di-2-thienyl-5',7'-bis(2-ethylhexyl)benzo[1',2'-c:4',5'-c']dithiophene-4,8-dione)] (PBDB-T-2F) , 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-ethylhexyl)-3,9-diundecyl-12,13-dihydro-[1,2,5]thiadiazolo[3,4-e]thieno[2'',3'':4',5']thieno[2',3':4,5]pyrrolo[3,2-g]thieno[2',3':4,5]thieno[3,2-b]indole-2,10-diyl)bis(methanylylidene))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihydro-1H-indene-2,1-diylidene))dimalononitrile (Y6) , [6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) を用いた ITO/WS₂/PBDB-T-2F:Y6:PC₇₁BM/PFN-Br₂/Al で構成される三元太陽電池であり , PCE=17% である (図 2.5) [5] .

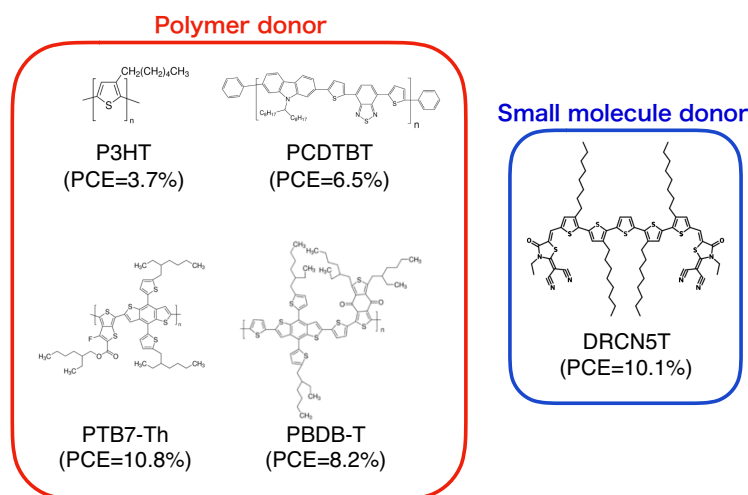


図 2.4 OSC の主要な活性層ドナー材料と , アクセプターとして PC₇₁BM を組み合わせた OSC の PCE [35–39] .

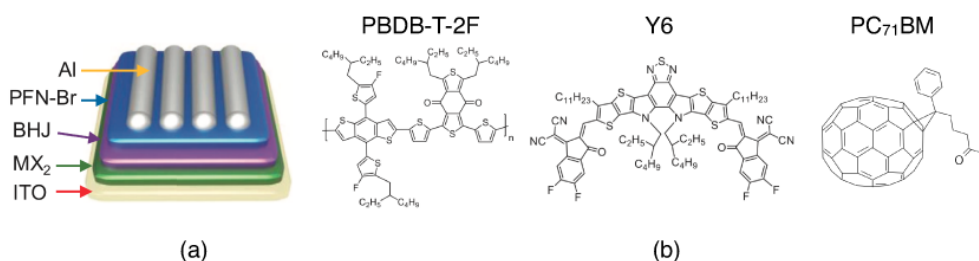


図 2.5 ITO/WS₂/PBDB-T-2F:Y6:PC₇₁BM/PFN-Br₂/Al 三元 OSC [5] . (a) デバイス構造 , (b) 活性層材料 .

2.2.1 発電メカニズム

OSCの発電メカニズムは以下のように考えられている。図 2.6(a) に示すエネルギーダイアグラムで考えると、光照射によってドナー材料の HOMO から LUMO に励起した電子は、アクセプター材料の LUMO のほうが安定なため、電子が遷移する。このときドナーの HOMO に正孔、アクセプターの LUMO に電子が存在する電荷分離状態が生じる。その後エネルギーダイアグラム上、電子は高エネルギー側へ、正孔は低エネルギー側へと流れる。また、高効率に電子、正孔を捕集するため、一般的に活性層と電極の間にバッファ層が設けられる。アノード電極に電子の他に正孔が流れてしまうとそこで再結合が生じ、正味の取り出し電力の低下を引き起こす。そこでアノード側には電子をブロックする障壁を、カソード側には正孔をブロックする障壁を挿入する。バルクヘテロ接合型 OSC 内での発電フローを考えると、図 2.6(b) より、活性層に光を照射すると、電子供与体（ドナー）および電子受容体（アクセプター）は光を吸収して基底状態に存在する電子が励起する。そのとき生じた励起子が拡散によってドナー-アクセプター界面まで移動すると、そこでドナーからアクセプターへ、またはアクセプターからドナーへと、電子または正孔を受け渡す。これを電荷分離といい、その後電極および外部回路に電流が流れ、発電電力となる。

変換効率の向上には活性層材料の組み合わせ、位相分離や結晶性の調整が大きく作用する。OSC で出力される最大電圧はドナー材料の HOMO と、アクセプター材料の LUMO 間のエネルギーギャップに相関する [40]。ただし、ドナーとアクセプターの LUMO 間、または HOMO 間のエネルギー準位が近すぎると電荷分離が生じにくくなる。また、有機半導体の励起子拡散長が短いことから、位相分離が激しいと界面まで励起子が到達できず、一方弱いとキャリアは低効率なホッピング伝導によって移動する。したがって活性層中でのドナーとアクセプターの位相分離および結晶性の調整が太陽電池特性に強く依存する。

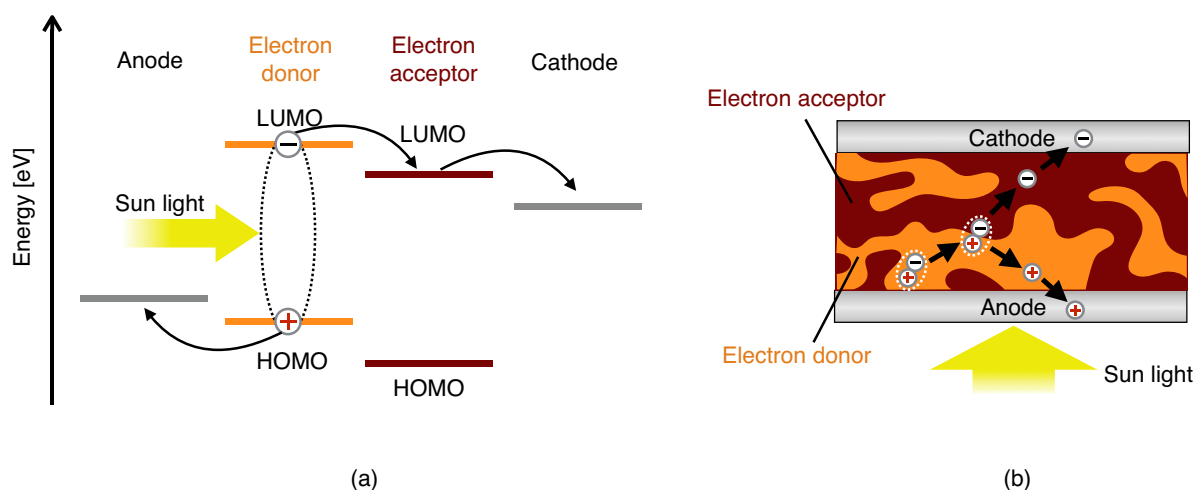


図 2.6 OSC の発電メカニズム。(a) エネルギーダイアグラム，(b) OSC 内での発電フロー概略図。

2.2.2 変換効率

太陽電池はその光電変換層として用いる材料によってシリコン系，化合物半導体系，そして有機系に区分される．有機薄膜太陽電池は有機系に属する太陽電池であり，有機系には他に有機色素を用いて光捕集し，電解質を用いたイオンの循環によって電力を取り出す色素増感型，そしてペロブスカイト材料を用いて有機薄膜型と色素増感型の技術を組み合わせたペロブスカイト太陽電池が存在する．特にペロブスカイト太陽電池は高い変換効率が期待されるため，現在活発に研究されている．しかし，劣化によって有害な鉛を生成するなどの課題が挙げられている．表 2.1 に各太陽電池の現在報告されている変換効率を示す．有機薄膜太陽電池は同じ薄膜太陽電池であるアモルファスシリコン太陽電池よりも高い変換効率に達している．現在の変換効率は十分高く商業化できる段階であり，さらなる変換効率の向上，および耐久性の向上が期待される．

表 2.1 現在の太陽電池の変換効率

大分類	小分類	現在の PCE [%]	特徴
シリコン	単結晶	26.7 [41]	<ul style="list-style-type: none"> ・高い変換効率，安定性 ・作製工程が複雑なため高コスト
	多結晶	22.3 [42]	<ul style="list-style-type: none"> ・比較的高い変換効率 ・単結晶よりも作製コストが低い
	アモルファス	10.2 [43]	<ul style="list-style-type: none"> ・低コストで大面積作製可能 ・低い変換効率，安定性
化合物半導体	III-V 族系	29.1 [44]	<ul style="list-style-type: none"> ・高い変換効率 ・非常に高コストなため主に宇宙用として使用
	CIGS	23.3 [45]	<ul style="list-style-type: none"> ・比較的高い変換効率，低い作製コスト ・省資源で多結晶 Si に近い性能
	CdTe	21.0 [46]	<ul style="list-style-type: none"> ・中程度の変換効率，低い作製コスト ・有毒なカドミウム (Cd) を用いるのが難点
有機	有機薄膜系	17.0 [5]	<ul style="list-style-type: none"> ・低コスト作製，省資源 ・軽量で，大面積化，フレキシブル化可能 ・低い変換効率，安定性
	色素増感	13.0 [47]	<ul style="list-style-type: none"> ・低コスト作製，省資源 ・電解質溶液を用いる
	ペロブスカイト	24.2 [48]	<ul style="list-style-type: none"> ・無機太陽電池に匹敵する高い変換効率 ・有機薄膜と色素増感技術のハイブリット ・劣化によって有害な鉛が漏れ出す

2.2.3 デバイスの作製方法

本研究では以下の方法を用いて不透明 OSC を作製した。パターニングされた ITO ガラスを、アセトン、セミコクリーン、純水、2-プロパノール (IPA) でそれぞれ 10 分超音波洗浄する。基板が浸された状態の IPA を 200 度のホットプレートで熱し、沸騰させながら基板を取り出し、その後プラズマ処理を 5 分行って基板表面を洗浄する。その後、逆構造デバイス作製時は ZnO 前駆体溶液 (2-メトキシエタノール 500 μL に ZnOAc \cdot H₂O 50 mg と 2-アミノエタノール 10 μL を混合) をスピニング法で 3000 rpm, 40 秒の条件で成膜し、200 度のホットプレートで 30 分アニーリングをし、ZnO を結晶化する。その後そのままの状態でもホットプレートをオフにし、30 分程度放置して徐々に基板温度を下げ、ZnO 層 (膜厚約 30 nm) を作製する。Hole only device 作製時は Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) をスピニング法で 4000 rpm, 30 秒の条件で成膜する。その後ホットプレートで 200 度, 10 分間のアニーリングを行い PEDOT:PSS 層 (膜厚 40 nm) を作製する。そして、ZnO, または PEDOT:PSS 上に任意の濃度で混合した活性層溶液をスピニング法で成膜する。活性層の成膜後、デバイス間の接合および測定探針に接触しないようにコンタクト部を有機溶媒で浸した綿棒を用いて拭き取る。なお、以上のプロセスは全て大気中で行なっている。その後基板を真空蒸着装置に高真空下 (10^{-3} Pa 以下) で 1 晩おき、残留した溶媒を気化させ、MoO₃ (10 nm), Ag (65 nm) の順で成膜する。

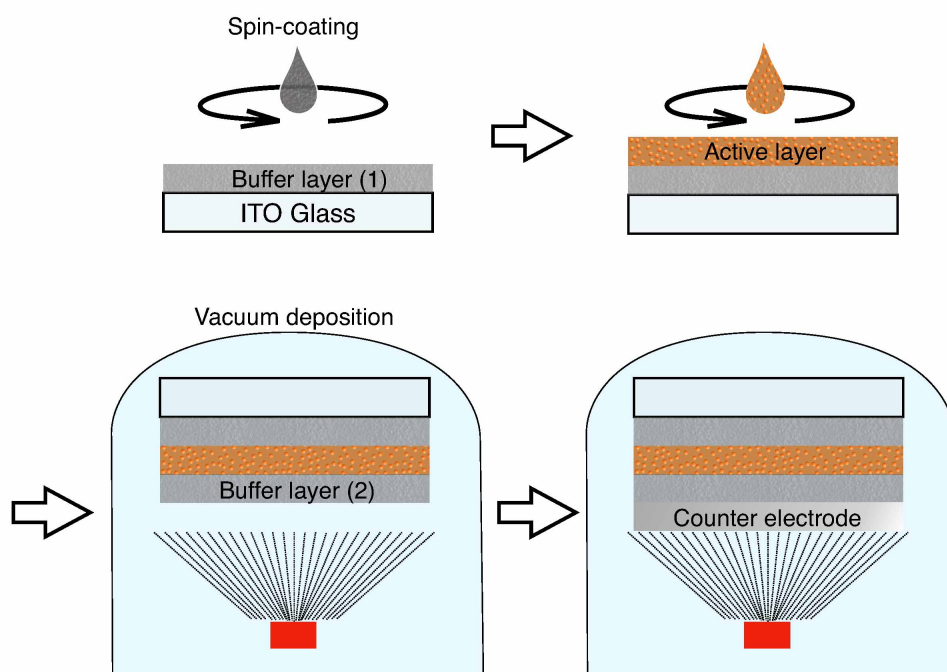


図 2.7 OSC の作製方法。

本研究では、窓太陽電池への応用のため半透明太陽電池を作製する。現在流通しているシリコン系の太陽電池モジュールなどは設置できる場所が制限されており、僻地や郊外にメガソーラー発電所を設置するというビジネスが行われている。ただし、メガソーラー開発による森林伐採や環境汚染が問題視されており、クリーンエネルギーとして疑問視されており、反対運動が全国で行われている。また、その見た目ゆえに自然な景観を損なう可能性があるため、歴史的な街並みなど、設置が好ましくないケースが存在する。一方で、OSCの特徴として、そのデバイスの薄さから半透明なデバイスを作製可能である点が挙げられる。さらにその光学特性、つまり色は活性層に用いる材料で容易に調整することができる。この高いデザインの自由度を活かして、半透明なOSCを景観を壊すことなくビルなどの窓として設置する窓太陽電池の研究が盛んに行われている [49]。窓太陽電池は、既存の建造物の一部を代替すればよいので、環境を維持でき、かつ電力消費の多い都市部でも発電できるため、郊外から都市部へエネルギーを送電する必要がない。また、活性層材料を3種類用いる三元系にて、その吸光度スペクトルを平滑化させ、無色で不透明なデバイスも提案されている [50,51]。したがって、景観を現状からほとんど変えずに設置できる。さらに、通常の太陽電池は夜間は発電できないが、窓太陽電池は室内からの照明光をも入力光源として発電できるため、太陽電池のもつ可能性をより広げられる。窓太陽電池の技術の発展および普及はSDGsにおける目標11「住み続けられるまちづくりを」への貢献が期待される。

従来の不透明なOSCは反射光の寄与によって活性層に入る正味の入力光強度を補強するため、デバイスの対極に用いられる金属電極は厚い膜厚で成膜される。この金属電極を薄膜化し、可視光を透過させると半透明なOSCが実現できる。これまで電極材料として銀ナノワイヤーを用いる方法や、金薄膜を用いる方法が提案されている [52–55]。その他に、本研究で用いた方法として逆構造の対極に用いる MoO_3/Ag の組み合わせを用い、 MoO_3 上に Ag の極薄膜を蒸着後、 MoO_3 をさらに上から蒸着する方法が報告されている [56,57]。この構造では最上部の MoO_3 層によって銀の酸化を抑える効果があり、かつ MoO_3/Ag と比較しても仕事関数は大きく変わらないと考えられるため、不透明デバイスからの応用が容易である。

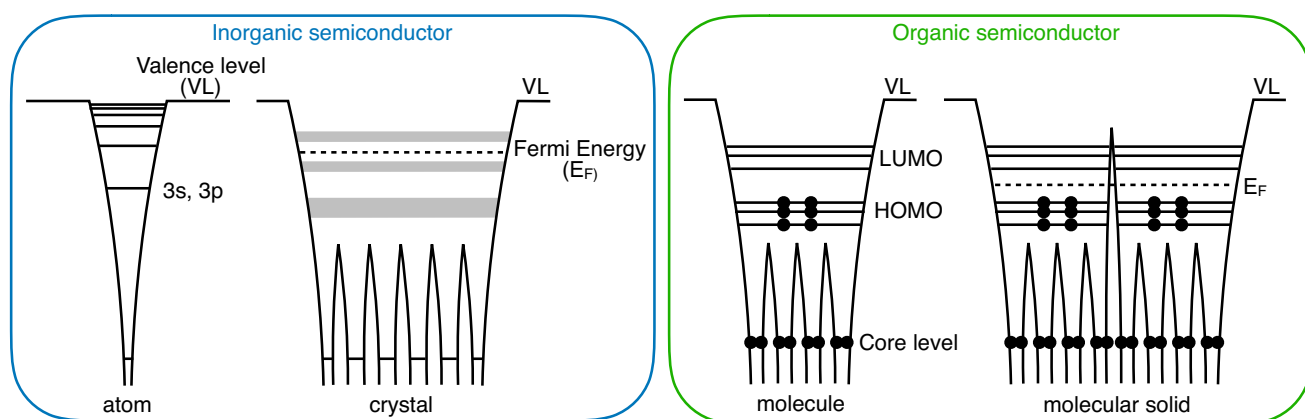


図 2.8 無機半導体と有機半導体の電子構造。

2.3 電気特性の評価方法

光照射による明状態と暗状態の電流電圧特性評価，および空間電荷制限電流を用いたキャリア移動度の算出方法について記述する．

2.3.1 光電流-電圧特性

光照射時における太陽電池の電流密度-電圧 (J - V) 特性は、暗時におけるダイオード J - V 特性と光生成電流の重ね合わせとなり、この光電流は J - V 特性を第四象限にシフトさせる．太陽電池の光を照射すると、ダイオードの暗電流が増加し、電流は

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] - I_L \quad (2.1)$$

のように表される．ここで I_L は光生成電流である．第一象限の J - V 特性は

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

で表され、0.1 V 未満の電圧を除き、通常指数項は $\exp(qV/nkT) \gg 1$ であるため、上式の-1の項は無視できる．さらに、低電圧時では光生成電流 I_L が右辺第二項よりも支配的であるため、光照射時では-1の項を無視でき、一般的に

$$I = I_L - I_0 \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) \right] \quad (2.3)$$

と表される．

太陽電池の性能指数として最も重要なパラメータが変換効率 PCE である．PCE は入射光エネルギー P_{in} に対する出力電力 P_{out} の比

$$PCE[\%] = \frac{P_{out}}{P_{in}} \times 100 \quad (2.4)$$

で表される．図 2.9 に J - V 特性、電力特性、およびそれらの特性曲線から読み取られる太陽電池の特性パラメータを示す．電力特性は横軸が印加電圧、縦軸に電流密度と電圧の積から算出される出力電力をとったものである．電力特性において最大値 P_{max} をとる点を最大電力点 (Maximum power point, MPP) といい、MPP を得る電流密度、電圧をそれぞれ最大電流密度 J_{max} 、最大電圧 V_{max} という．これらの値を用いて PCE は

$$PCE[\%] = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{P_{in}} \times 100 \quad (2.5)$$

と表される．また、電圧がゼロのときの J - V 特性の交点 (Y 軸切片) を短絡電流密度 J_{SC} 、電流

密度がゼロのときの交点（x 軸切片）を開放端電圧 V_{OC} という．これらはそれぞれ太陽電池の出力可能な最大の電流密度，電圧を示す．短絡電流密度 J_{SC} と開放端電圧 V_{OC} の積に対する最大電力 P_{max} の比を曲線因子（Fill factor, FF）といい，

$$FF[\%] = \frac{P_{max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \times 100 = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{SC} \cdot V_{OC}} \times 100 \quad (2.6)$$

で表される．曲線因子はデバイスの直列および並列抵抗値に対して強く依存する．以上の関係式から，PCE は

$$PCE[\%] = \frac{J_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{P_{in}} \times 100 \quad (2.7)$$

と表される．したがって，太陽電池の特性は変換効率 PCE に作用する短絡電流密度 J_{SC} ，開放端電圧 V_{OC} ，曲線因子 FF の 3 つのパラメーターを観測および比較して一般的に評価される．

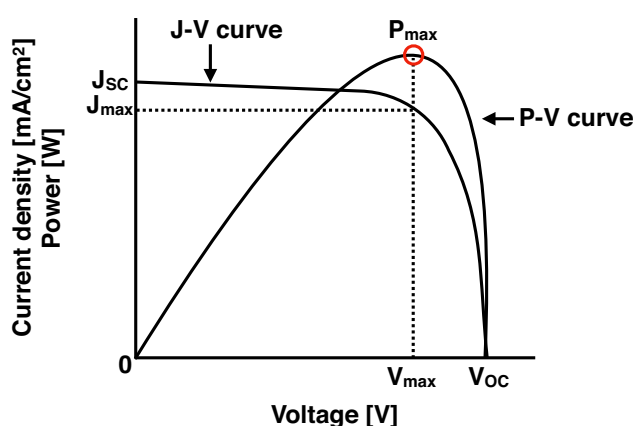


図 2.9 J-V 特性および電力特性における太陽電池特性パラメータ．

太陽電池の性能評価の他のパラメータとして直列抵抗と並列抵抗がある．光吸収によって活性層内で生じたキャリアが電極に移動し，出力電力として取り出されるとき，キャリア輸送経路において電力損失を引き起こす抵抗が直列抵抗である．一方で並列抵抗はリーク電流における抵抗成分を意味し，アノード，カソード電極における絶縁性，すなわち仕事関数によるキャリア輸送の障壁に依存する．有機太陽電池では活性層-電極間に電子輸送層，正孔輸送層を挟んだ構造が多く用いられる．これはアノード（カソード）電極への電子（正孔）注入および正孔（電子）に対するエネルギー障壁を設けて，キャリアの移動方向を制限し電極での再結合等の抑制を目的とする．この障壁を越えるキャリアが輸送されるとリーク電流となり FF の低下を引き起こす．太陽電池の直列抵抗 R_s ，並列抵抗 R_{sh} は J-V 特性から概算できる．太陽電池の等価回路を図 2.10 に示す．この等価回路においてダイオードに流れる電流密度 J_d は電圧 V_d を用いて

$$J_d = A \left\{ \exp \left(\frac{qV_d}{nkT} \right) - 1 \right\} \quad (2.8)$$

で表される．また，出力電流密度 J ，出力電圧 V は V_d ， J_d を用いて

$$J = J_{SC} - \frac{V_d}{R_{sh}} - J_d \quad (2.9)$$

$$V = V_d + R_s J \quad (2.10)$$

で表される．上式に基づいて J - V 特性の測定値をフィッティングすることで R_s ， R_{sh} を求められる．特に V_{OC} ， J_{SC} 付近の関係，つまり電圧，電流密度の値がゼロ近傍において

$$R_s = \frac{\Delta V_{V=0}}{\Delta J_{V=0}} \quad (2.11)$$

$$R_{sh} = \frac{\Delta J_{J=0}}{\Delta V_{J=0}} \quad (2.12)$$

の関係を用いたフィッティングが可能であり， R_s ， R_{sh} を概算する簡易的な解析手段として用いられる（図 2.11）．

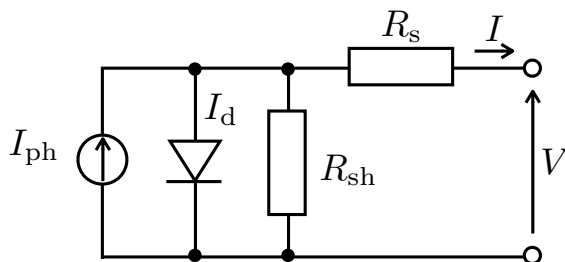


図 2.10 太陽電池の等価回路．

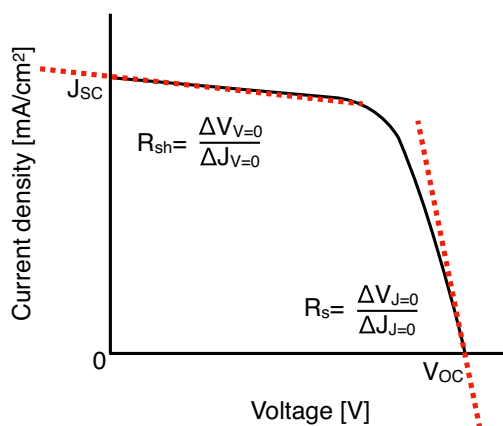


図 2.11 J - V 特性を用いた太陽電池の抵抗評価．

太陽電池はデバイスに光を照射したときの印加電圧に対する電流値を読み取り，評価する．太陽電池特性を試験する際の標準条件として，JIS 規格で規定されている光強度 100 mW/cm^2 ，エアマス 1.5G，温度 25°C の条件下にて一般的に測定されている．ここでエアマス (Air mas, AM) とは太陽光が地表に到達するまでの大気通過距離を表すパラメータであり，標準状態の大気 (気圧 1013 hPa) に対して，太陽光の角度が垂直のときの通過距離を AM1.0 として，その距離に対する通過距離の比で表される (図 2.12)．また，大気圏外では AM0 とする．太陽光の入射角度を θ とするとき， $\text{AM} = 1/\sin\theta$ で表され，標準条件 AM1.5 のとき， θ は 41.8° である．米国などが位置する中緯度の年間全体の平均太陽光放射データに基づいて AM1.5 が標準化された．

本研究では，光源として太陽光を再現したソーラーシミュレーター (三永電機製作所製，XES-40S1) による擬似太陽光を用いて，標準試験条件 (AM1.5G, 100 mW/cm^2) における光照射時の $J-V$ 特性を測定した．全ての測定は大気中，室温下にて行い，電圧の印加および電流の測定にはソースメーター (Keithley 製，2401) を用いた．ソースメーターを PC で制御し，サンプルホルダーに固定した太陽電池基板における電圧印加時の光電流を測定し，デバイスの有効面積 (2 mm^2) から電流密度を算出した．測定間隔は 0.05 V もしくは 0.01 V であり，測定開始時の電圧は -1 V ，測定終了時の電圧はデバイスの V_{OC} に合わせて調整した．また，1 基板あたり 4 箇所の太陽電池有効領域を作製し，各ピクセルはスイッチで接続点を切り替えて独立に測定した．

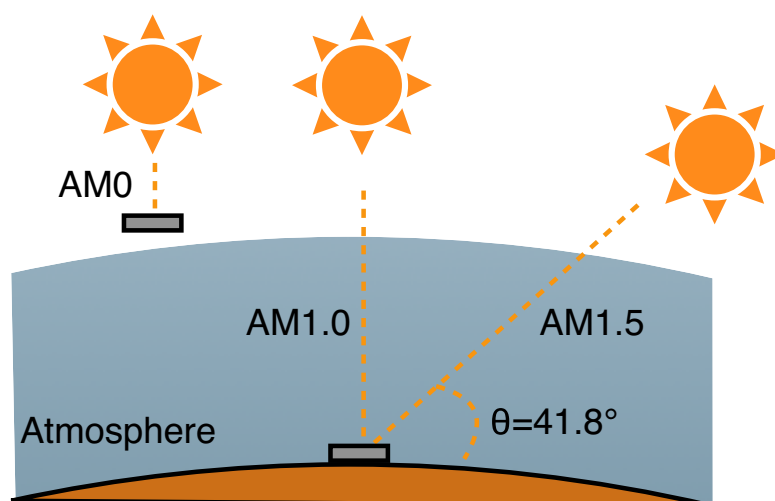


図 2.12 エアマスの定義．

2.3.2 暗電流-電圧特性

太陽電池の評価方法として暗時（非照射）の J - V 特性の測定がある．光照射時に得られる J - V は光強度のわずかな影響などによるノイズが含まれ，光によって生成されるキャリア自身の定量性が低い．一方で光生成ではなく電気的手段を用いて活性層中にキャリアを注入する暗 J - V 特性では，より正確な回路分析が可能である．電流密度を対数にとった J - V 特性の片対数表示にはキャリアの輸送，再結合メカニズムに由来する様々な領域が存在する．暗 J - V 特性では電極から活性層に向けて電流が流れるのに対し，光 J - V 特性では活性層中から電極へと流れ，逆の輸送方向を示す．

太陽電池の等価回路は一般に図 2.10 に示される等価回路（1 ダイオードモデル）で表される [58]．したがってデバイス中に流れる電流（密度），および電圧は

$$J = J_{\text{ph}} - J_0 \left\{ \exp \left(\frac{qV + R_s J}{nk_B T} \right) - 1 \right\} - \frac{V + R_s J}{R_{\text{sh}}} \quad (2.13)$$

で表される．ここで J_{ph} は光照射により生成する電流， n はダイオード理想定数 k_B はボルツマン定数， T は絶対温度を示す．したがって暗状態にある場合， J_{ph} はゼロであるため，

$$J = -J_0 \left\{ \exp \left(\frac{qV + R_s J}{nk_B T} \right) - 1 \right\} - \frac{V + R_s J}{R_{\text{sh}}} \quad (2.14)$$

で表される．ダイオード理想定数 n は一般に再結合の度合いを示す指標とされる [59, 60]．pn 接合による理想的なダイオード動作時は $n=1$ をとるが，再結合が多いほど 2 程度まで増加し，特に再結合要因の多い有機太陽電池においては 2 以上の n が報告されている [61]．ここでは暗状態で測定した J - V 特性に対して式 2.14 の J_0 ， R_s ， R_{sh} ， n をフィッティングにより得ることで，そのダイオード定数からデバイス中の再結合を観測する [62]．

また，フィッティングによって求めた J_0 ， n ， R_{sh} と，明状態の J - V 特性測定から得られた短絡電流 J_{SC}

$$J_{\text{SC}} = J_0 \left\{ \exp \left(\frac{qV_{\text{OC}}}{nk_B T} \right) - 1 \right\} + \frac{V_{\text{OC}}}{R_{\text{sh}}} \quad (2.15)$$

を用いて開放端電圧 V_{OC} を求めた．

2.3.3 空間電荷制限電流の電流-電圧特性

正孔もしくは電子のみがデバイス中を移動するエレクトロンオンリーデバイスもしくはホールオンリーデバイスを用いて、キャリア移動度を簡易的に算出できる。本研究では主にドナー材料の評価を行うため、ホールオンリーデバイスに関して記述する。活性層としてカロテン:PC₇₁BMを用いたホールオンリーデバイスのデバイス構造、およびエネルギーダイアグラムを図 2.13 に示す。カロテンに流れる正孔は PEDOT:PSS と MoO₃ に阻害されず進むのに対し、電子はエネルギー障壁によって電極間を移動しない。ホールオンリーデバイスに暗状態で電圧を印加することで、活性層内をキャリアが移動する。はじめキャリアは活性層内の欠陥にトラップされるが、欠陥を全て満たした後はスムーズに電極間を移動する。このスムーズなキャリア移動時の電圧-電流特性で表される空間電荷制限電流 (SCLC) によるフィッティングからキャリア移動度を算出できる。電圧-電流特性は電界による影響を考慮しない一般的なフィッティング式 (式 2.16) [63] と、電界によるキャリア移動度の補正係数を考慮したフィッティング式 (式 2.17) [64]

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (2.16)$$

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \exp\left(0.89\beta\sqrt{\frac{V}{L}}\right) \quad (2.17)$$

を用いた。上式で、真空の誘電率は $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$, カロテンの比誘電率は $\epsilon_r = 2.5$ [65] とした。

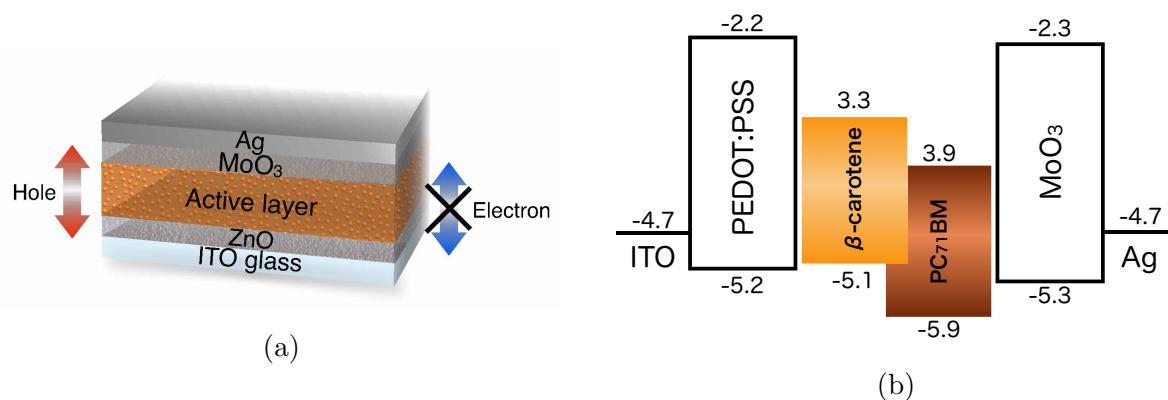


図 2.13 β -カロテン:PC₇₁BM の正孔移動度測定のためのホールオンリーデバイス。(a) デバイス構造, (b) エネルギーダイアグラム。

2.4 活性層状態の評価方法

活性層の表面状態および、位相分離形態の観察は太陽電池特性を考察するうえで重要な情報である。また、元素分析や分子構造解析による分子スケールの評価を行う。以下にそれらの観察および解析方法を示す。

2.4.1 原子間力顕微鏡による表面観察

走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM) は、試料表面にプローブを接触、あるいは接近させ、そのときプローブに生じる物理量変化を捉え、スキャナーで試料を走査して試料の表面状態を3次元マップとして拡大観察できる。本研究では試料-プローブ間に働く原子間力を検出して、表面の立体構造を観察する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) を用いて活性層の表面構造を観察した。装置の概略図を図 2.14 に示す。AFM はカンチレバーと呼ばれる柔軟なレバーの先端に取り付けられた鋭い探針を試料表面に接触させ、カンチレバーのたわみが一定量となるようにフィードバック制御させながら走査し、たわみ量を Z 軸に XY 走査各点を XY 軸にとることで凹凸像を画像化する。光学顕微鏡では光の回折限界の制限を受けるため、その空間分解能は数 100 nm 程度であるが、AFM は探針の先端半径に依存するため数 nm 程度の高い空間分解能を有する。さらに、AFM の検出物理量である原子間力はあらゆる物質に生じるため、試料の導電性や環境 (真空中、大気中、液中) を選ばない幅広い試料選択性をもつ。

有機太陽電池においても、AFM による活性層観察によって nm スケールの表面形態や位相分離情報の評価が行われている [66]。AFM の測定モードには接触モード、非接触モード、タッピングモード等があるが、本研究では接触モードを用いた。

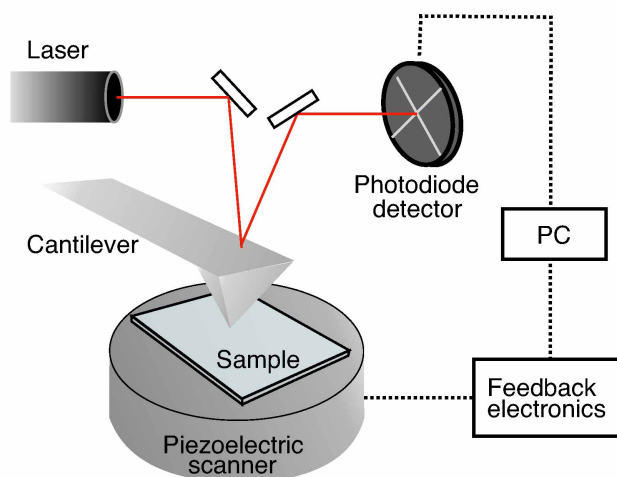


図 2.14 AFM の概略図。

2.4.2 フォトルミネッセンス測定によるドメインサイズ評価

物質に光を照射すると、光吸収時に電子が高準位に励起され、その後基底状態へと戻る過程にて光を放出する。この発光現象をフォトルミネッセンス (Photoluminescence, PL) という。半導体においてはバンドギャップを超えるエネルギーをもった光を照射すると、電子正孔対が生成され、励起電子のエネルギーに相当する PL を放出する。物質中に欠陥や不純物が含まれると、PL スペクトル中に欠陥および不純物に由来する準位からの発光が反映される。したがって PL スペクトルの詳細な分析によって半導体の欠陥評価や結晶性評価などが可能である。図 2.15 に PL 測定の概略図を示す。

有機半導体に関しても同様に PL を観察できる。ただし、有機太陽電池の活性層中では、光励起された電子をドナーアクセプター材料間で受け渡し、電流として取り出す機構をもつ。したがってドナーアクセプター間で移動した電子は PL としては観察されず、単一材料の PL と比較して強度低下が生じる。この減少は PL クエンチング量 (Photoluminescence quenching ratio, PLQR)

$$PLQR = \left\{ 1 - \left(\frac{\int_{\lambda_a}^{\lambda_b} I_A(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_a}^{\lambda_b} I_B(\lambda) d\lambda} \right) \right\} \quad (2.18)$$

を用いて評価する。一方で、有機半導体の励起子拡散長は一般に 5~10 nm 程度と短く [24]、活性層中の励起子が生じた位置からドナーアクセプター界面間距離が拡散長よりも離れていると PL として生じる可能性が高くなる。以上より活性層中のドナー、アクセプターのドメインサイズに対して PL クエンチング量は強く依存することが知られている。したがって本研究では PL クエンチング量から活性層中のドナー、アクセプターのドメインサイズ評価を行う。

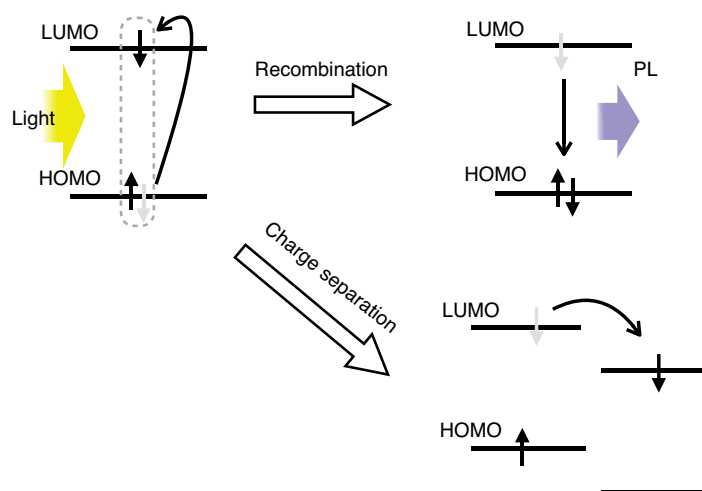


図 2.15 OSC におけるフォトルミネッセンスの原理。

2.4.3 ラマン分光法による分子構造評価

物質に光を照射したときに生じる散乱光にはレイリー散乱光（弾性散乱）とラマン散乱光（非弾性散乱）がある（図 2.16）。レイリー散乱光は散乱光の大部分を占め、入射光と同じ波長をもち物質の分子情報は含まれない。一方でラマン散乱光は、レイリー散乱光と比較して 10^{-6} ほど微弱な光だが、物質の分子情報によって変更された周波数情報をもつ。ラマン散乱にはストークス散乱と反ストークス散乱の二種類が存在する。ストークス散乱は物質に含まれる分子が入射光の光粒子エネルギーをわずかに吸収し、元の周波数よりも低い波数（長い波長）にシフトし、反ストークス散乱は分子のエネルギーを光粒子が吸収するため周波数より高い波数（短い波長）にシフトする。ストークス光は基底状態から励起状態への励起によって生じるのに対して、反ストークス光は励起状態から基底状態への遷移によって生じる。ストークス光と反ストークス光は入射光周波数に対してほとんど対照となり、基底状態の原子数に依存するストークス光に対して、励起状態の原子数に依存する反ストークス光は強度が低いいため、ラマン分光法の解析には一般的にストークス光を用いる。分光されたラマン散乱光の波長情報を波数（ $1/\text{波長}$ ）に換算し、入射光の波数との差（ラマンシフト）を横軸に、散乱光強度を縦軸として表示したものをラマンスペクトルと呼び、化学結合の種類、結晶性の強さ、結晶格子の歪み、物質の濃度等を読み取ることができる。

本研究では顕微レーザーラマン分光計 NRS-3100 を用いてラマンスペクトルを測定した。励起光源として Nd:YAG レーザー光の第二高調波（波長 532 nm、強度 4 mW）を用い、波長 532 nm のノッチフィルターを用いてレイリー光を除去した。測定パラメータはピーク強度の小さい PC₇₁BM のスペクトルが鮮明に検出でき、かつ試料へのダメージの少ない条件を選択した（露光時間 1 秒、積算回数 4 回（強度の小さいものは 16 回）、中心波数 2250 cm^{-1} 、グレーティング 600 lpm、入射スリットは $0.1\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 、測定減光器 OD1）。

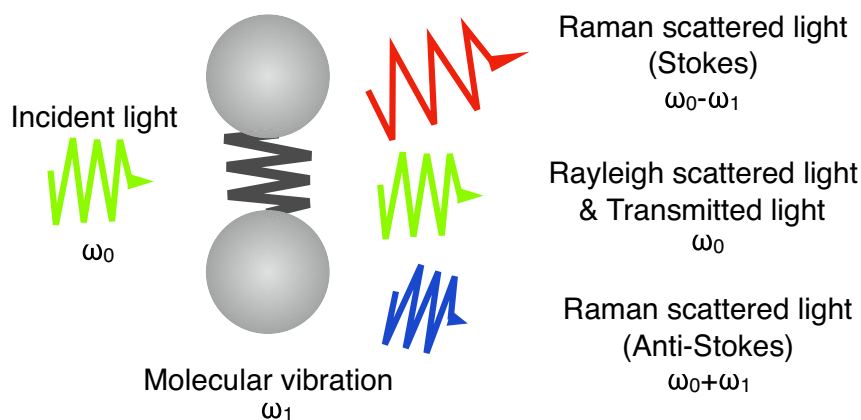


図 2.16 ラマン分光の概略図。

第3章 食料廃棄物からのカロテノイド抽出

現在，世界規模で毎日莫大な量の食料廃棄物が捨てられており，それらの処理に関する費用や場所の問題が懸念されている．一部は家畜用飼料や肥料として再利用されているが，残りは焼却処理や埋め立てによって処分されている．そこで，持続可能な化学への貢献のため，食料廃棄物をエネルギーに変える研究が盛んに行われている．トマト1個（260 g）あたり，皮は約60 gを占め，ニンジン1本（210 g）あたり20 gの皮を有する．トマトやニンジンの皮の廃棄部位にはカロテノイドを多く有しており [67]，本研究ではOSC材料に適用するため廃棄物からカロテノイドを抽出する方法を検討する（図3.1）．廃棄物を再利用するため，材料コストのさらなる低下と廃棄物問題への貢献が期待される．また，抽出過程で用いる有機溶媒を直接活性層溶液として使用し，人体や環境に危険な溶媒の消費総量の削減を図る．本章では簡易的に食料廃棄物中からカロテノイドを抽出する方法を検討する．

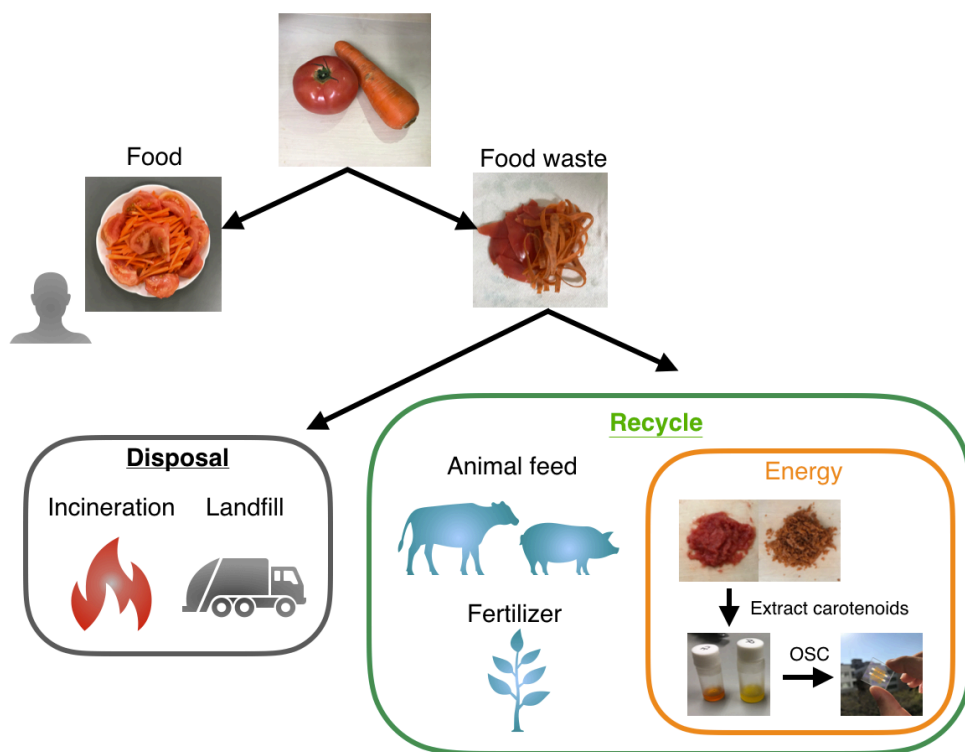


図 3.1 食料廃棄物の処理．

3.1 抽出溶媒の検討

抽出方法は先行研究を参考にし、細かくしたニンジン、トマトの皮を有機溶媒に浸漬し、超音波処理をしてカロテノイドを抽出した [68–70]。使用した溶媒はジクロロメタン (DCM)、クロロホルム (CF)、クロロベンゼン (CB) である。15 分間の超音波処理によって、トマト廃棄物から抽出した溶液の吸光度スペクトルを図 3.2(a) に示す。クロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタンの順に高い吸光度を示した。ただし、カロテノイドのシャープな吸収スペクトルはトマト廃棄物に含まれる水分等によって得られず、精製が必要である。

ニンジンについても同様に、皮を細かく刻んだものを溶媒に浸漬し、超音波処理によって溶媒ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼンを用いて抽出した。15 分間の超音波処理によって、トマト廃棄物から抽出した溶液の吸光度スペクトルを図 3.2(b) に示す。クロロホルムが最も高く続いてジクロロメタン、クロロベンゼンが同程度の吸光度を示した。トマトよりもカロテノイドのシャープかつ高強度の吸収スペクトルが確認できた。ここでは OSC 活性層溶液に用いることも考慮して、ニンジン廃棄物を抽出材料に、クロロベンゼンを抽出溶媒に用いて超音波処理時間を延ばし、最後にフィルターをかけて高濃度なカロテノイド溶液の抽出をめざした。図 3.3 に各超音波時間の溶液の吸光度スペクトルを示す。抽出したカロテンの吸収スペクトルはカロテン試薬とほとんど同位置にピークをもち、カロテノイドが含まれていることがわかる (図 3.4)。ただし、多くの不純物を含んでいるため純度を高める必要がある。

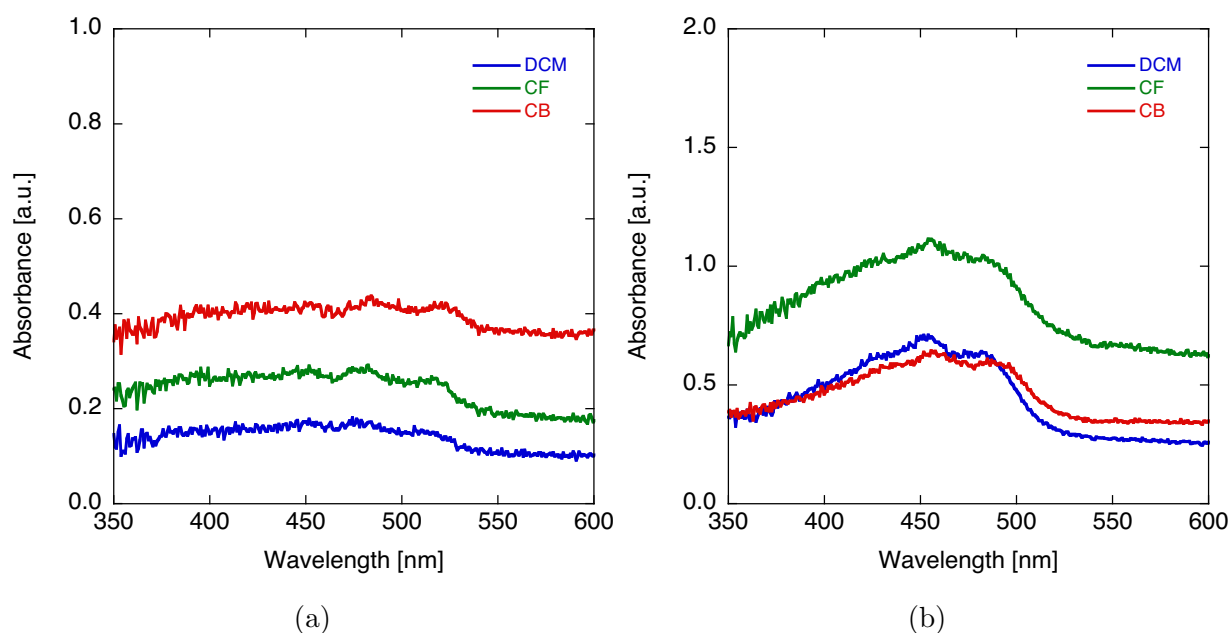


図 3.2 廃棄物からの抽出溶液における吸光度スペクトル。抽出 15 分間の超音波処理を行った。(a) トマト (b) ニンジン。

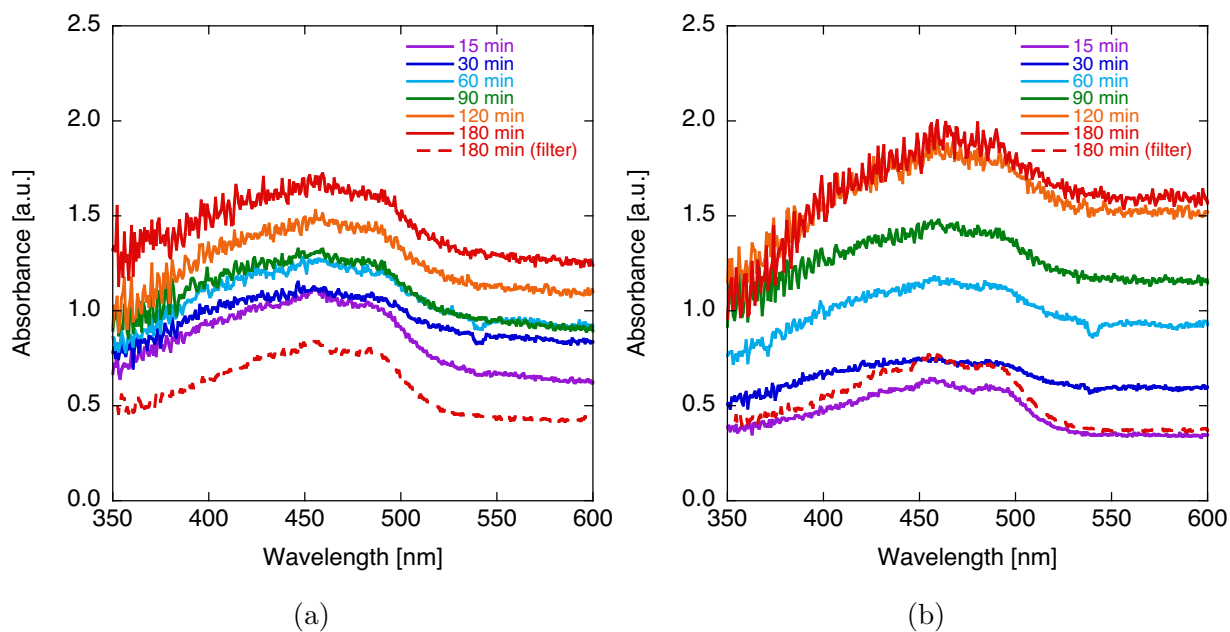


図 3.3 各超音波処理時間における廃棄物からの抽出溶液の吸光度スペクトル．溶媒として (a) クロロホルム (b) クロロベンゼンを用いた．

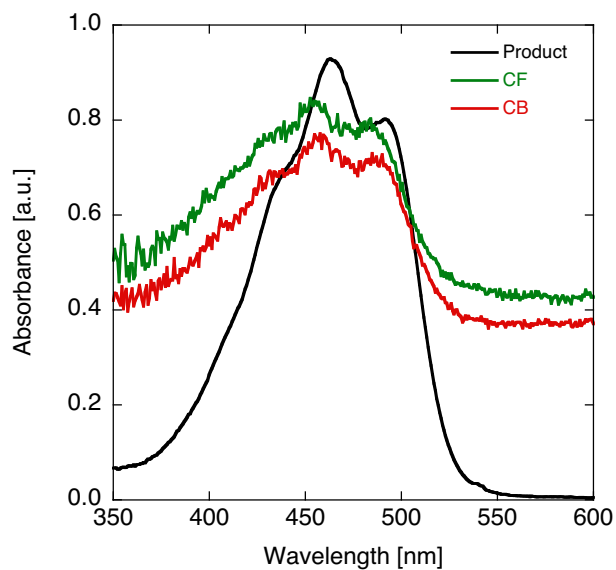


図 3.4 ニンジン廃棄物を用いた抽出溶液とカロテン試薬の溶液の吸光度スペクトル．どちらも溶媒にはクロロベンゼンを用いた．

3.2 抽出材料の乾燥，粉碎によるカロテノイドの高純度化

ニンジンからクロロベンゼンを用いてカロテノイドの抽出を行ったところ，不純物が多いためブロードな吸収が生じ，純度の低いカロテノイド溶液でしか抽出できなかった．今回は，ニンジン乾燥させ，不純物となる水分等を十分に取り除き，高純度のカロテノイド溶液の抽出を試みた．抽出材料に用いたニンジンの皮は，二日間かけて十分に乾燥させ，濃度 0.1 mg/mL で 5 mL のクロロベンゼンと混合し，超音波処理，およびホモジナイザーによる懸濁処理を行った．図 3.5 に各超音波処理時間における抽出溶液の吸光度スペクトルを示す．超音波処理時間に応じて吸光度が増加し，高濃度の溶液を抽出できていることが確認できた．また，未乾燥のニンジンを用いたときに生じていた不純物の含有による吸収が大幅に抑えることができた．

180 分間の超音波処理後にフィルター（孔径 2.5 μm ）処理を行った．フィルター前後の吸収スペクトルを図 3.6 に示す．フィルターによる吸収スペクトルの変化はほとんど観測されなかった．したがって，試料の乾燥処理によってフィルターなしでも高純度な抽出が可能といえる．

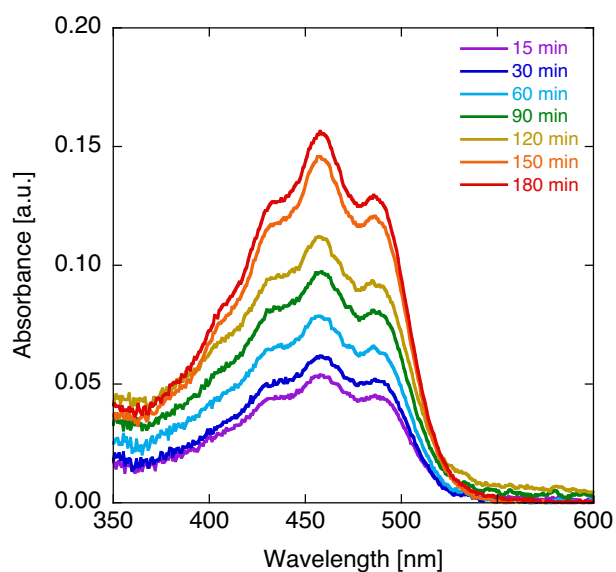


図 3.5 各超音波時間における抽出溶液の吸光度スペクトル．

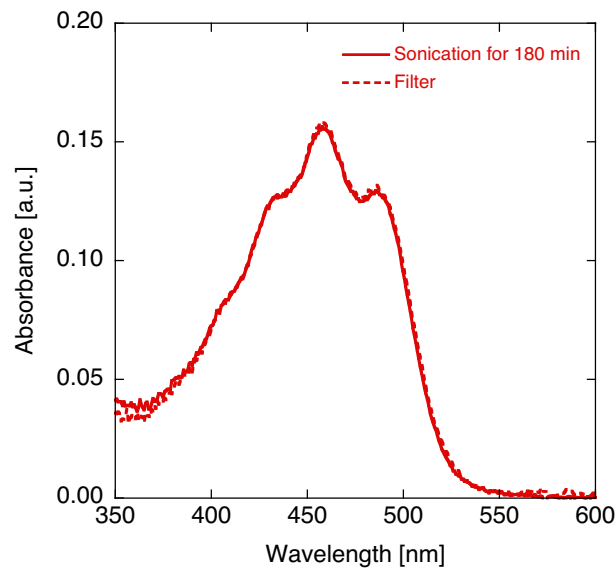
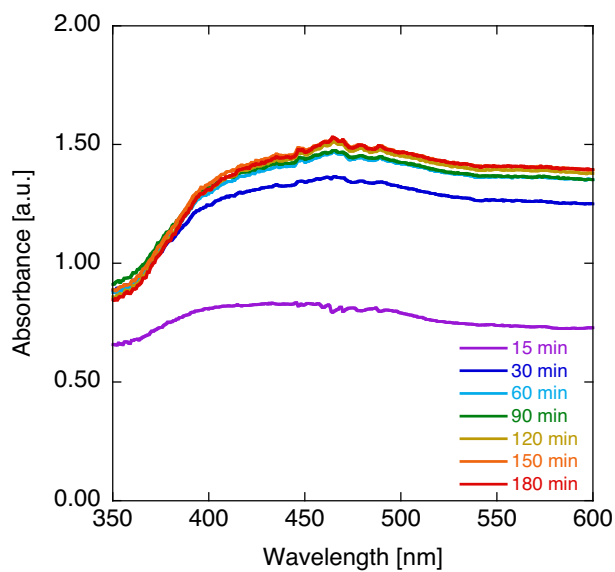


図 3.6 フィルター前後の抽出溶液の吸収スペクトル。

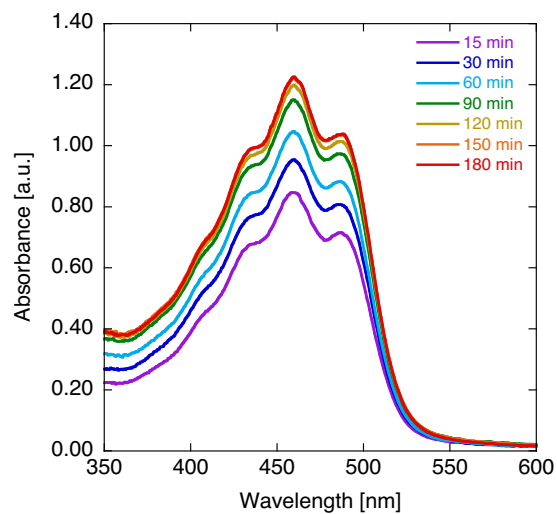
粉末化したニンジンの皮からのカロテノイド抽出

抽出効率をさらに向上させるため、ミキサーを用いた粉末材料の抽出効率を検討した。比較のため、抽出材料のニンジン在未乾燥または乾燥後に対して抽出した。さらに、皮または果肉を用いて部位による違いを観測した。

図 3.7 に、乾燥処理前後のニンジンの皮を用いた抽出溶液の、各超音波処理時間における吸光度スペクトルを示す。粉末化によって乾燥処理前の試料では、より不純物が溶液中に分散し吸収スペクトルはブロードになった。一方で乾燥処理後の試料は、少ない超音波処理時間でも粉末化前の試料よりも高い吸光度となった。したがって、乾燥処理と粉末化によって高濃度なカロテノイドを抽出できると示した。これらは簡単に省エネルギーでできるため、精製プロセスの大幅な削減となった。したがって、以降はミキサーを用いて試料を粉末化して実験を行う。また、図 3.8 にフィルター（孔径 $2.5 \mu\text{m}$ ）処理後の抽出溶液の吸光度スペクトルを示す。フィルター処理によって未乾燥の試料もシャープなスペクトルが得られた。一方で乾燥試料ではフィルター前後でスペクトルのプロファイルは大きく変わらなかった。したがって、繰り返しの抽出プロセスを行っても、乾燥処理した試料を用いればフィルター不要なほど高いカロテノイドの純度を有すると示した。

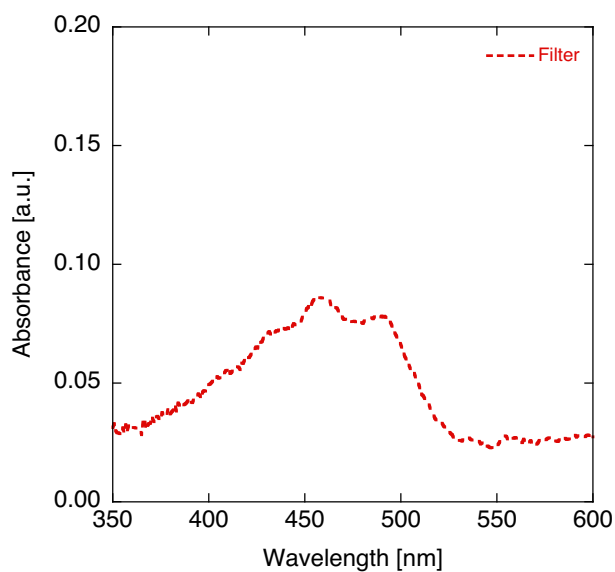


(a)

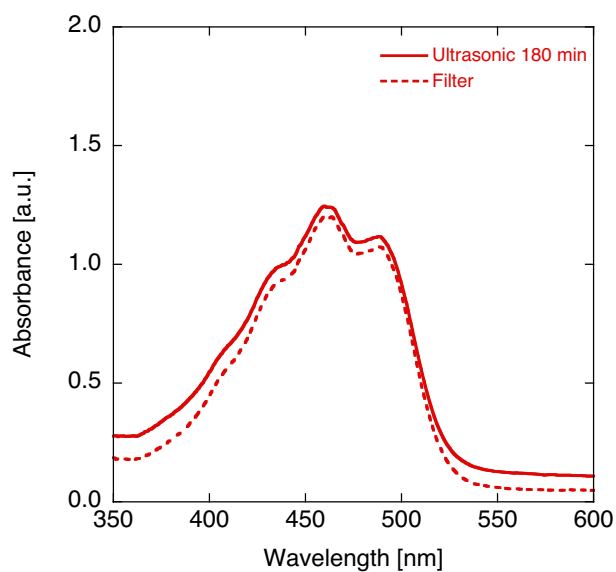


(b)

図 3.7 各超音波時間における粉末化したニンジンの皮を用いた抽出溶液の吸光度スペクトル。(a) 乾燥前, (b) 乾燥後.



(a)



(b)

図 3.8 フィルター前後の抽出溶液の吸光度スペクトル。(a) 乾燥前, (b) 乾燥後.

粉末化したニンジンの果肉からのカロテノイド抽出

ここではニンジン果肉を抽出材料として用いた．皮と同様に乾燥前後のニンジン果肉をミキサーで細かく刻み，溶媒にはクロロベンゼンを用いた．図 3.9 に，各超音波処理時間におけるニンジンの果肉を用いた抽出溶液の吸光度スペクトルを示す．ニンジンの皮と同様に未乾燥の試料ではブロードな吸収を示し，溶液中の不純物の分散が考えられる．一方で，乾燥後の試料ではカロテノイドの吸収と類似したシャープなスペクトルを得た．したがって皮や果肉によらず乾燥処理によって高純度なカロテノイド抽出が可能であるといえる．部位ごとの吸光度を比較すると，皮のほうが高い強度をもつと確認された．

また，図 3.10 にフィルター（孔径 $2.5 \mu\text{m}$ ）処理後の抽出溶液の吸光度スペクトルを示す．皮使用時と同様に，フィルター処理によって未乾燥の試料もシャープなスペクトルが得られ，乾燥試料ではフィルター前後でスペクトルのプロファイルはほとんど変わらなかった．

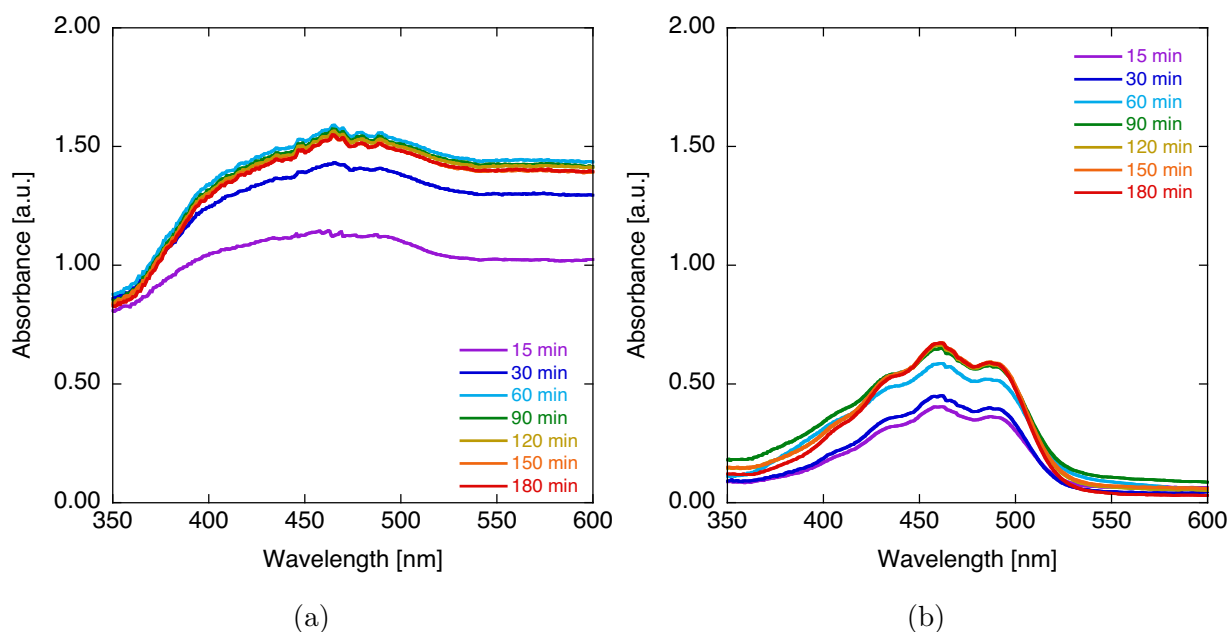


図 3.9 各超音波時間における抽出溶液の吸光度スペクトル．(a) 乾燥前，(b) 乾燥後．

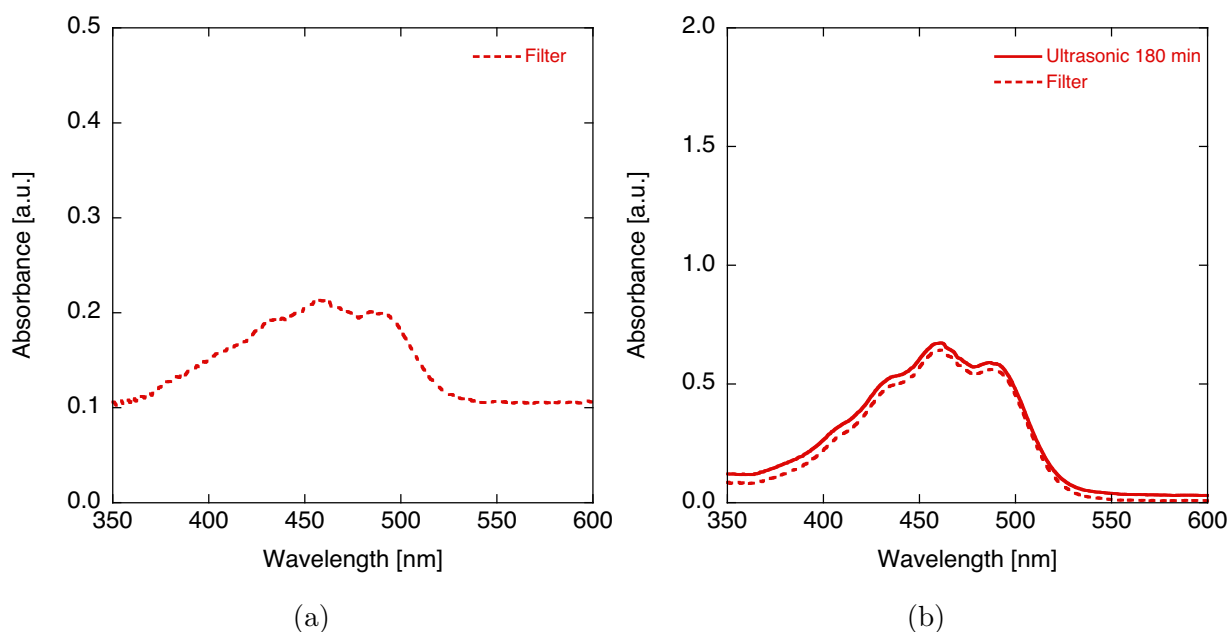


図 3.10 フィルター前後の抽出溶液の吸光度スペクトル。(a) 乾燥前，(b) 乾燥後。

繰り返しの抽出によるカロテノイド溶液の高濃度化

太陽電池作製に適用可能な高濃度溶液を作製するため，抽出処理を数回繰り返した．180 分間の超音波処理後，フィルターで不純物を取り除き，5 mL にメスアップして，新たに 0.5 mg の試料を加え，超音波処理を行うという工程を繰り返した．図に各回数繰り返し抽出を行なった際の抽出溶液の吸収スペクトルを示す．抽出回数が増加するほど，吸光度が増加し高濃度溶液となっていることがわかる．また，2 以上の高い吸光度では濃度が高すぎるためランベルトベールの式が成立しない．したがって抽出回数 4 回目以降は 5 倍に溶液を希釈し，スペクトルの数値を 5 倍することで換算した．

ここまでの実験で得られた吸光度をカロテノイド濃度に換算する．カロテン試薬をランベルトベールの式が成り立つ濃度の範囲で調整し，吸収スペクトルを測定した．波長 470 nm のピーク値は濃度に対して比例することがわかっている．この関係を校正直線として濃度換算した．図 3.12 に溶媒にクロロベンゼンを使用して溶解したカロテン濃度に対する波長 470nm の吸光度，および，その直線近似を示す．

カロテン濃度に対する吸光度係数の校正直線を用いて抽出溶液の濃度を算出した．各抽出回数に対するカロテノイド濃度を図 3.13 に示す．抽出効率，使用した未乾燥試料の重量に対する，抽出によって得られたカロテノイド重量の比から求めた．濃度，および抽出効率はニンジンの皮を用いたものが高傾向となり，8 回の抽出を行なった後ニンジンの皮を用いた試料は約 0.20 mg/mL の濃度を示した．

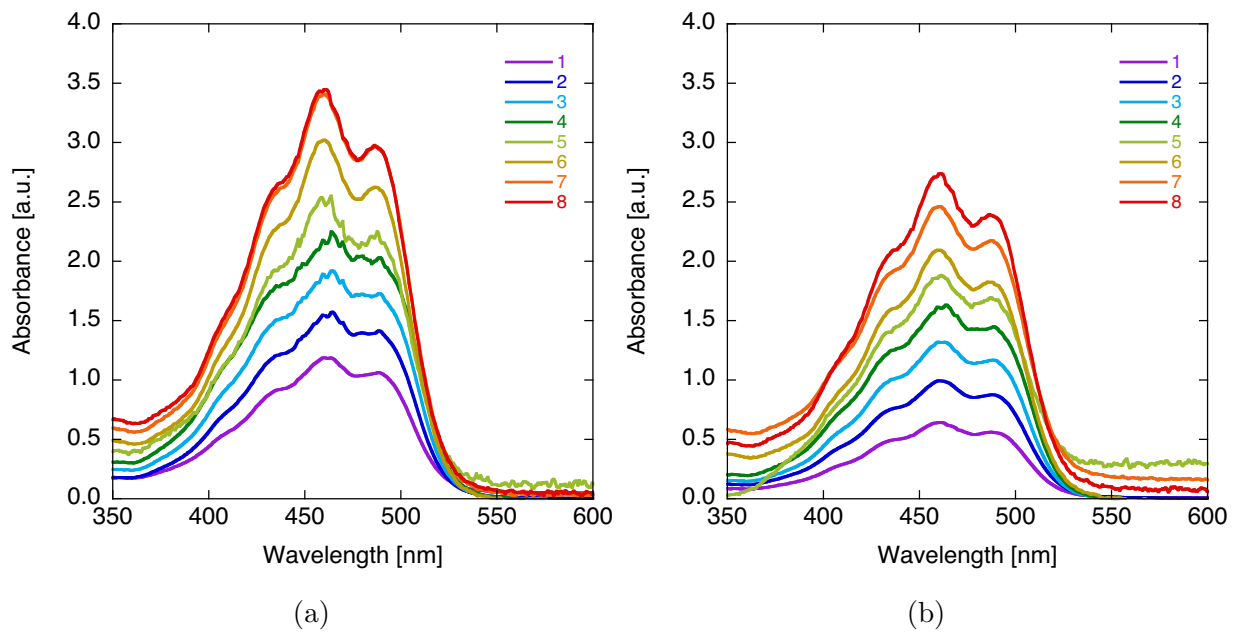


図 3.11 各抽出回数における抽出溶液の吸光度スペクトル。(a) 皮, (b) 果肉。

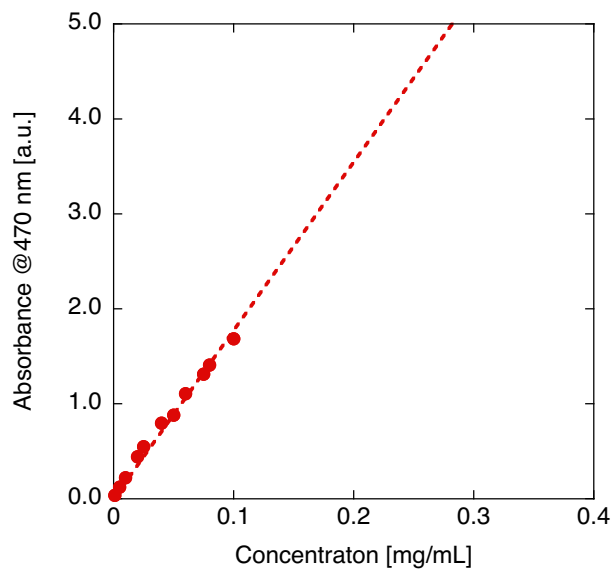


図 3.12 カロテン濃度に対する吸光度特性。

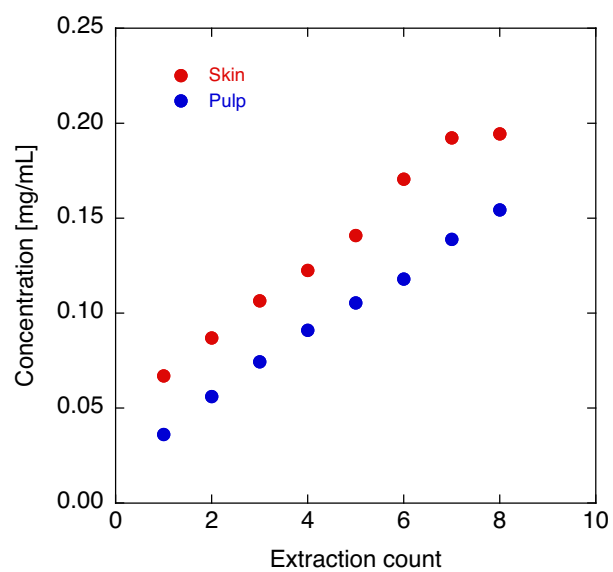


図 3.13 抽出回数に対するカロテノイド濃度特性 .

第4章 カロテノイド太陽電池の作製・評価

本章では、カロテノイド:PCBM 太陽電池の作製条件を検討する。そして半透明デバイスを作製し、安定性を評価する。

4.1 カロテン太陽電池

活性層ドナー材料に カロテンを用いて、高効率、高安定なデバイスにむけて、デバイス構造、アクセプター材料、活性層混合比、活性層溶媒を検討する。

4.1.1 デバイス構造

これまでに報告されている カロテン OSC に用いられた順構造 OSC (ITO/MoO₃/活性層/Ca/Al) に対して、高耐久材料を用いる逆構造デバイスは大気中での安定性向上が期待される。本研究では、先行研究の活性層条件 (カロテン:PC₆₁BM=1:4, 活性層溶媒 クロロベンゼン) をベースとして、ITO/ZnO/ カロテン:PC₆₁BM/MoO₃/Ag で構成される逆構造の OSC を作製する (図 4.1)。そしてデバイス構造の違いによる太陽電池特性を評価する。また、スピコーティング回転速度によって活性層膜厚を調整し、太陽電池特性の膜厚依存性を観測する。

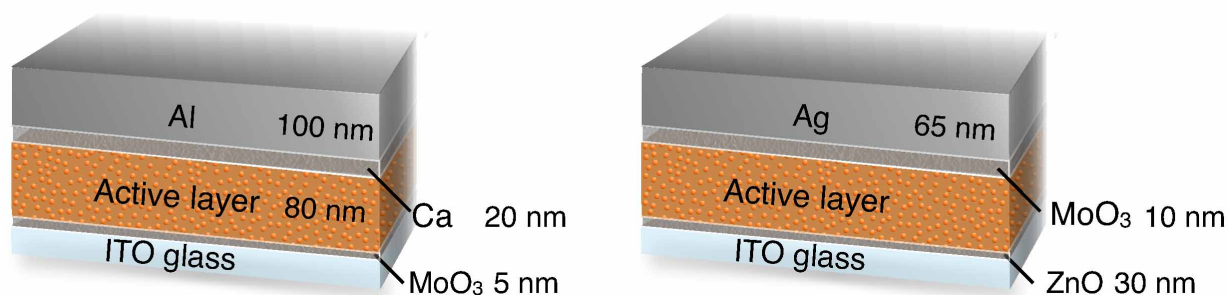


図 4.1 カロテン OSC のデバイス構造。(a) 順構造 [10], (b) 逆構造。

J-V 特性

図 4.2 に J-V 特性の測定結果を、表 4.1 に特性パラメータを示す。逆構造デバイスは同じ活性層膜厚 80 nm の条件で、順構造よりも高い PCE=0.17% を得た。また、活性層膜厚によってその PCE は変化し、30 nm のときに最大 PCE=0.36 % となった。活性層膜厚が 80 nm のものと比較して 30 nm のデバイスは J_{SC} が約 2 倍に向上した。これは カロテンのもつ導電性が低いため、光捕集と直列抵抗のトレードオフによって 30 nm の極薄膜が最適値を得たと考えられる。以上より、以降では高耐久化が期待される逆構造デバイスを作製する。

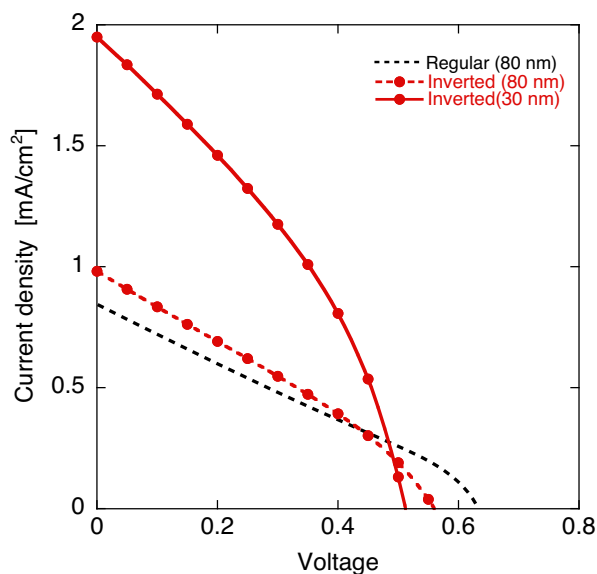


図 4.2 カロテン:PC₆₁BM OSC のデバイス構造依存性。カロテン:PC₆₁BM=1:4，活性層溶媒にクロロベンゼンを用いた。

表 4.1 カロテン:PC₆₁BM OSC の特性パラメータ

Device architecture	Thickness [nm]	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PCE [%]
Regular [10]	80	0.8	0.63	28	-	-	0.15
Inverted	83.7	0.98	0.558	30.3	6.89	7.05×10^{-2}	0.166
	69.0	1.36	0.545	31.4	4.92	5.13×10^{-2}	0.232
	35.6	1.82	0.506	35.0	2.85	4.41×10^{-2}	0.322
	29.6	1.95	0.560	35.9	2.24	4.40×10^{-2}	0.357

4.1.2 アクセプター材料

ここまで、アクセプター材料には標準材料として広く使用されている PC₆₁BM を用いられてきた。PC₆₁BM は主に紫外域を吸収し可視域の吸収は少ないため、光照射によってアクセプター分子内で生成する励起子量は少ないと考えられる [71]。したがって報告された カロテン:PC₆₁BM OSC のもつ低い J_{SC} を生じたと考えられる。そこで高次フラーレン材料 PC₇₁BM をアクセプター材料として適用する [72]。PC₆₁BM と PC₇₁BM の大きな違いとして吸光度スペクトルがあげられる。PC₇₁BM は図 4.3 に示すように、可視光を強く吸収する。したがってアクセプター側の励起子生成量の増加、および J_{SC} の向上が期待される。他にも、PC₇₁BM の HOMO, LUMO は -6.0 eV, -3.9 eV であるのに対して、PC₆₁BM は -6.1 eV, -3.7 eV とわずかに異なる。この LUMO の差によって V_{OC} の低下や、電荷分離効率の低下を引き起こすと推測される。

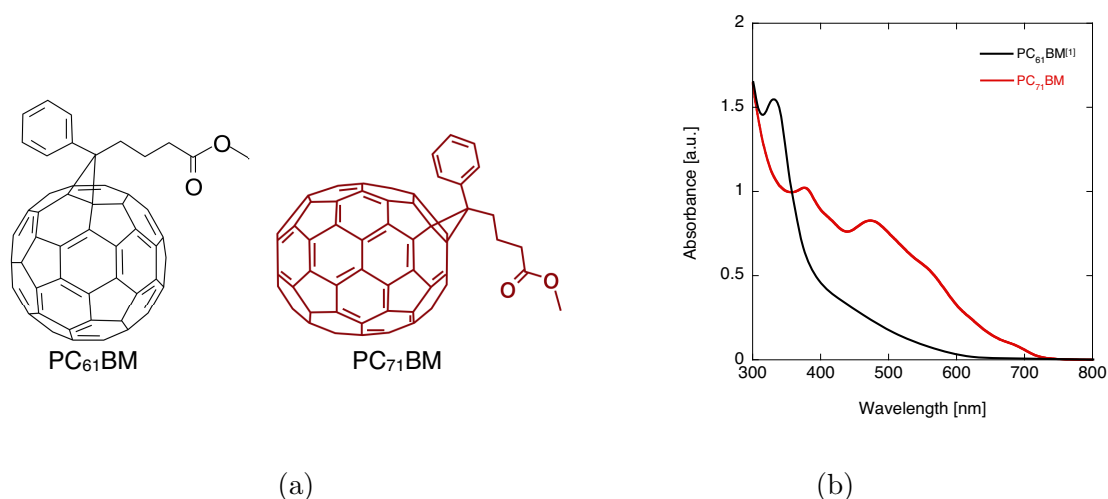


図 4.3 PC₆₁BM と PC₇₁BM の (a) 分子構造, (b) 吸光度スペクトル。PC₆₁BM は紫外域を、PC₇₁BM は可視域を吸収する。

J-V 特性

図 4.4 に J-V 特性の測定結果を、表 4.2 に特性パラメータを示す。表 4.2 の活性層膜厚依存性を見ると、30 nm 付近で最大 PCE となり、PC₆₁BM と類似した傾向を示した。活性層膜厚約 30 nm の条件でアクセプター材料ごとに比較すると、PC₇₁BM を用いたとき PC₆₁BM の結果よりも J_{SC} は 1.5 倍に向上した。これは PC₇₁BM が可視域に吸収をもつため、励起子の生成が増加した結果、電荷分離が促進されたためである。一方で V_{OC} は約 0.1 V 低下した。PC₇₁BM は LUMO 準位が

PC₆₁BM よりも 0.2 eV ほど低く、V_{OC} に関するドナーの HOMO とアクセプターの LUMO 間のバンドギャップが狭くなり、生じる電圧が低下したことが考えられる。FF は PC₆₁BM のほうが 2% 高く、電荷輸送効率の低下が示唆された。結果としてアクセプター材料の変更による、J_{SC} の大きな増加によって PCE は 0.357% から 0.534% まで向上した。したがって以降ではアクセプター材料として PC₇₁BM を用いる。

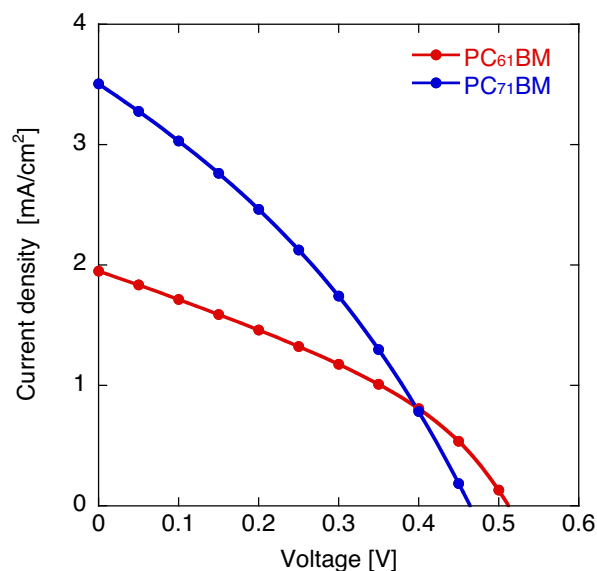


図 4.4 カロテン:PC₆₁BM, カロテン:PC₇₁BM の J - V 特性。逆構造デバイスであり活性層溶媒にクロロホルムを用い、活性層膜厚は 30 nm である。

表 4.2 ドナー材料に カロテンを用いた逆型デバイスのアクセプター材料ごとの太陽電池パラメータ

Electron acceptor	Thickness [nm]	J _{SC} [mA/cm ²]	V _{OC} [V]	FF [%]	R _s [Ω·cm ²]	R _{sh} [Ω·cm ²]	PCE [%]
PC ₆₁ BM	29.6	1.95	0.560	35.9	2.24	4.40×10 ⁻²	0.357
PC ₇₁ BM	101.5	1.47	0.558	35.1	6.98	5.84×10 ⁻²	0.287
	89.5	1.55	0.594	33.1	3.66	5.15×10 ⁻²	0.305
	72.5	1.97	0.526	34.1	2.71	3.79×10 ⁻²	0.354
	34.4	3.51	0.463	32.9	1.80	2.19×10 ⁻²	0.534
	19.3	3.47	0.389	30.5	1.64	1.66×10 ⁻²	0.412

dark J - V

電子アクセプターとしてPC₆₁BM, PC₇₁BMを用いて作製したカロテンOSCのdark J - V 特性を測定した。フィッティング結果を表4.3に示す。PC₇₁BMはPC₆₁BMよりも低い直列抵抗を示した, またダイオード定数 n も低いことから再結合確率の低下が示唆され, この結果も J_{SC} の増加に關与したと考えられる。

表 4.3 各電子アクセプター材料を用いた -car OSCにおける dark J - V フィッティング結果

Electron acceptor	Thickness [nm]	J_0 [A/cm ²]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	n	$V_{OC,fit}^{[a]}$ [V]	$V_{OC,exp}^{[b]}$ [V]
PC ₆₁ BM	30	9.74×10^{-8}	6.52	6.00×10^3	2.92	0.709	0.568
PC ₇₁ BM	30	3.99×10^{-8}	4.48	2.93×10^3	2.56	0.720	0.558

[a] は darkJV の fitting による数値, [b] は明状態の J - V 特性から得られた数値である。

4.1.3 ドナーアクセプター混合比

活性層溶液のドナー, アクセプター材料の混合比は各材料のキャリア移動度の大きさなどの関係から太陽電池性能に大きく作用する。ここでは混合比を 1:1, 1:2, 1:4 と変えて太陽電池特性を評価した。デバイス構造は逆構造であり, 活性層の溶媒にはクロロベンゼンを用いる。

J - V 特性

各混合比において同程度の活性層膜厚をもつデバイスを比較した。混合比 1:1 の活性層膜厚 54 nm, 1:2 の膜厚 67 nm, そして 1:4 の膜厚 57 nm のデバイスにおける J - V 特性を図 4.5 に示す。図 4.5 より, 混合比に応じて V_{OC} , FF の変化はほとんどなく, J_{SC} が PC₇₁BM の比率増大に応じて向上した。ドナー材料とアクセプター材料を混合したときの正孔移動度と電子移動度が同程度となると, スムーズな電子移動が起き, J_{SC} が得られる。カロテンの正孔移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ オーダーであるのに対して, PC₇₁BM の電子移動度は $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ と 10 倍以上高い [10, 73]。よってキャリア移動度の高い PC₇₁BM の比率がカロテンより大きいと, デバイスの直列抵抗が下がり, 結果として高い J_{SC} が得られたと考えられる。カロテンと PC₆₁BM を混合した活性層に, クロロホルム溶媒を用いたレギュラー構造デバイスを作製した先行研究結果 [?] においては混合比 1:4 が最大値としており, 概ねトレンドが一致した。また, 各混合比の活性層における特性パラメータを表 4.4 に示す。表 4.4 より PCE に関しては, 混合比が 1:1, 1:2, 1:4 の順で高く, カロテンよりも PC₇₁BM の比率が多いほど高効率となった。

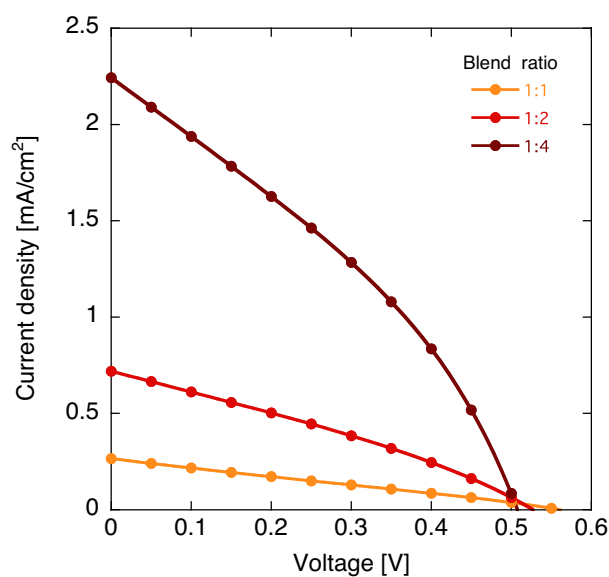


図 4.5 各ドナー:アクセプター混合比で作製した -カロテン:PC₇₁BM OSC の J - V 特性．活性層の溶媒にクロロベンゼンを用いた逆構造デバイス．活性層膜厚は 55 ~ 65nm ．

表 4.4 各ドナー:アクセプター混合比で作製した -カロテン:PC₇₁BM OSC の特性パラメータ

Blend ratio	Thickness [nm]	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PCE [%]
1:1	77.3	0.150	0.554	26.9	52.7	4.07×10^{-3}	0.023
	54.2	0.265	0.559	26.0	19.6	2.28×10^{-3}	0.039
	25.9	0.505	0.292	31.9	7.63	8.56×10^{-3}	0.047
1:2	91.6	0.497	0.521	31.3	20.3	1.39×10^{-3}	0.081
	67.5	0.719	0.526	30.5	5.55	9.29×10^{-3}	0.115
	28.4	1.10	0.236	31.8	4.00	3.56×10^{-3}	0.083
1:4	187.3	0.798	0.542	30.9	35.8	9.15×10^{-2}	0.134
	146.0	1.03	0.516	32.8	8.23	7.47×10^{-2}	0.174
	81.8	1.34	0.478	34.9	2.91	5.64×10^{-2}	0.223
	67.6	2.24	0.506	34.0	2.66	3.28×10^{-2}	0.386
	56.9	2.43	0.509	33.7	2.46	3.07×10^{-2}	0.417
	53.0	2.47	0.544	32.6	2.78	3.02×10^{-2}	0.438
	33.8	3.27	0.506	34.8	1.54	2.54×10^{-2}	0.576
	18.2	3.18	0.189	35.6	1.79	1.63×10^{-2}	0.215
	14.3	2.87	0.296	40.0	1.13	3.13×10^{-2}	0.339

4.1.4 活性層溶媒

活性層溶媒として、ここまで用いたクロロホルム (CF) (b.p.132) の他に、高沸点溶媒ジクロロベンゼン (DCB) (b.p.180) や低沸点溶媒のクロロホルム (CF) (b.p.61) を用いて、活性層のナノ形態を調整した。活性層溶液に用いる溶媒の沸点や濃度によって成膜後の乾燥時間が変化するため、図 4.7 のように分子の結晶化の度合いに作用すると考えられている [74–76]。結晶化によって同じ形状をもつ分子同士が集合し、位相分離を形成し、FF に関わるキャリア移動度などに大きく影響する [77]。活性層のドナー、アクセプター混合比は 1:4 を用い、デバイス構造は逆構造である。

J-V 特性

各溶媒を用いた活性層膜厚 30 nm 程度のデバイスにおける *J-V* 特性を図 4.6 に、特性パラメータを表 4.5 に示す。図 1.6 より J_{SC} は溶媒の沸点の高さに応じて低くなる傾向がみられた。これは活性層中の結晶サイズが増大するほど、ドナー:アクセプター界面の全体の大きさが小さくなり、電荷分離効率を下げたためである。また、 V_{OC} は CF のみ 0.4 V ほど小さくなった。クロロホルムの速い乾燥過程では膜の均質性が損なわれる可能性があり、活性層中にキャリアのトラップ準位が生じたなどが原因と考えられる。また、FF はクロロベンゼンが最も高い結果となり、活性層中で移動するキャリアのホッピング伝導とバンド伝導のバランスがとれたナノ形態であることが示唆される。

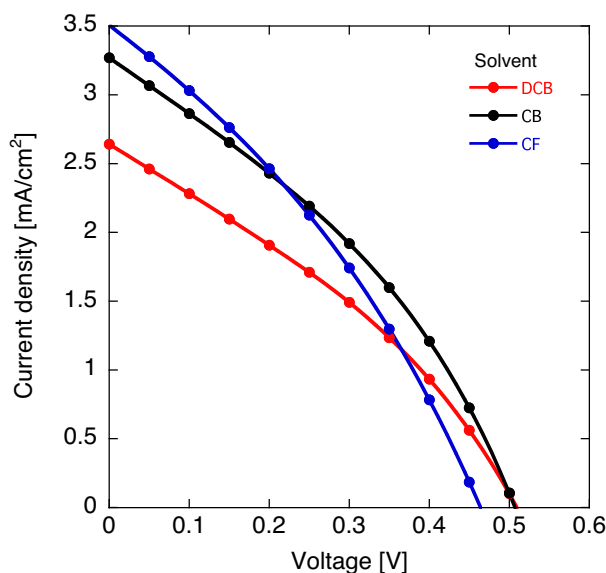


図 4.6 異なる溶媒を用いて作製した カロテン:PC₇₁BM 太陽電池の *J-V* 特性。ドナー・アクセプター混合比 1:4 の逆構造デバイス。活性層膜厚は 30 ~ 35nm。

表 4.5 異なる溶媒を用いて作製した カロテン:PC₇₁BM 太陽電池の特性パラメータ

Solvent	Thickness [nm]	J _{SC} [mA/cm ²]	V _{OC} [V]	FF [%]	R _s [Ω·cm ²]	R _{sh} [Ω·cm ²]	PCE [%]
CF	136.1	1.27	0.568	32.9	10.5	6.46×10 ⁻²	0.238
	101.5	1.47	0.558	35.1	6.98	5.84×10 ⁻²	0.287
	89.5	1.55	0.594	33.1	3.66	5.15×10 ⁻²	0.305
	72.5	1.97	0.526	34.1	2.71	3.79×10 ⁻²	0.354
	59.1	2.51	0.451	36.9	2.23	2.92×10 ⁻²	0.418
	51.3	2.78	0.583	31.3	1.67	2.68×10 ⁻²	0.509
	34.4	3.51	0.463	32.9	1.80	2.19×10 ⁻²	0.534
	19.3	3.47	0.389	30.5	1.64	1.66×10 ⁻²	0.412
CB	187.3	0.798	0.542	30.9	35.8	9.15×10 ⁻²	0.134
	146.0	1.03	0.516	32.8	8.23	7.47×10 ⁻²	0.174
	81.8	1.34	0.478	34.9	2.91	5.64×10 ⁻²	0.223
	67.6	2.24	0.506	34.0	2.66	3.28×10 ⁻²	0.386
	56.9	2.43	0.509	33.7	2.46	3.07×10 ⁻²	0.417
	53.0	2.47	0.544	32.6	2.78	3.02×10 ⁻²	0.438
	33.8	3.27	0.506	34.8	1.54	2.54×10 ⁻²	0.576
	18.2	3.18	0.189	35.6	1.79	1.63×10 ⁻²	0.215
	14.3	2.87	0.296	40.0	1.13	3.13×10 ⁻²	0.339
	DCB	28.4	2.64	0.508	33.3	1.40	2.78×10 ⁻²
20.0		3.19	0.464	36.2	1.20	2.43×10 ⁻²	0.538



図 4.7 溶媒による活性層内分子の結晶化イメージ。

デバイスの再現性

デバイスの再現性を確認するため、カロテン OSC の最大効率である PCE=0.58% のデバイスと同じ条件で再度作製した。逆構造デバイスで、カロテン:PC₇₁BM 混合比 1:4、活性層溶液の溶媒にクロロベンゼン、溶液濃度 37.5 mg/mL であり、スピンコーティング回転速度は 8000 rpm で膜厚約 30 nm になるよう活性層を作製した。実際の活性層膜厚はおよそ 34 nm であった。ここでは以前作製したデバイス A と、追加で作製したデバイス B, C を比較した。同条件で作製した各デバイスの J - V 特性を図 4.8 に示す。まず追加で作製したデバイス B, C はほぼ同等の J - V 特性を示した。しかし、 J_{SC} は以前作製したデバイスと同程度であるが、 V_{OC} が 10% 程度低下した。この原因としては活性層の膜厚が以前よりもわずかに厚くなったためキャリアの再結合が減少した、もしくは蒸着層や ZnO の状態がわずかに異なったためと考えられる。PCE は今回作製したデバイスが 0.61% と高い数値を示した。

表 4.6 カロテン:PC₇₁BM 混合比 1:4、溶媒 CB、活性層膜厚 30 nm で作製した逆構造デバイスの特性パラメータ

Device	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PCE [%]
A	3.27	0.506	34.8	1.54	2.54×10^{-2}	0.576
B	3.30	0.555	32.2	1.48	2.35×10^{-2}	0.589
C	3.36	0.564	32.0	1.46	2.31×10^{-2}	0.605

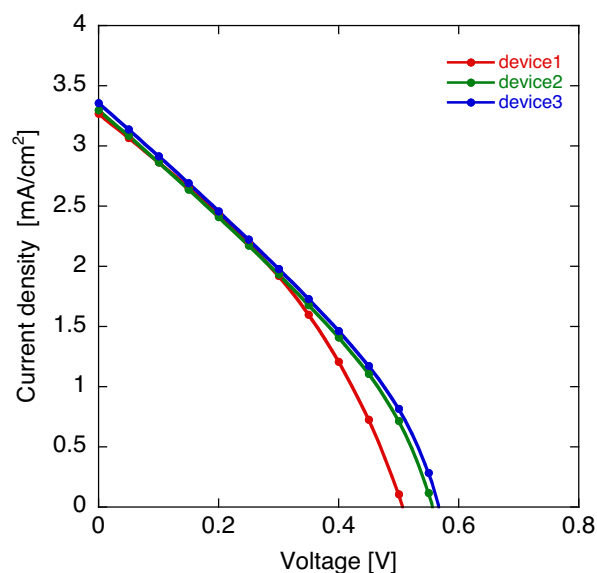


図 4.8 同条件で作製した 3 デバイスの J - V 特性。サンプルの条件は カロテン:PC₇₁BM 混合比 1:4、活性層膜厚約 30 nm、溶媒クロロベンゼンの逆構造デバイスである。

正孔移動度

溶媒の違いおよび結晶化の度合いによるデバイスの FF との関係性を調べるために、正孔のみがデバイス中を移動するホールオンリーデバイスを作製し、正孔移動度を実験的に算出する。測定試料はドナーアクセプター材料の混合比が 1:4 である。電圧-電流特性、および各 SCLC の式によるフィッティングを図 4.9 に示す。図 4.9 より、 J - V 特性に対して高いフィッティング精度を示した。SCLC により算出したキャリア移動度を表 4.7 に示す。正孔移動度はクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロホルムの順に高く、この傾向は逆構造デバイスの FF の傾向と一致した。また、従来のフィッティングと、デバイス内の電界による影響をパラメータ β で補正したフィッティングの二種類の計算は同等の移動度を算出し、内部での電界の影響はほとんどないことがわかる。

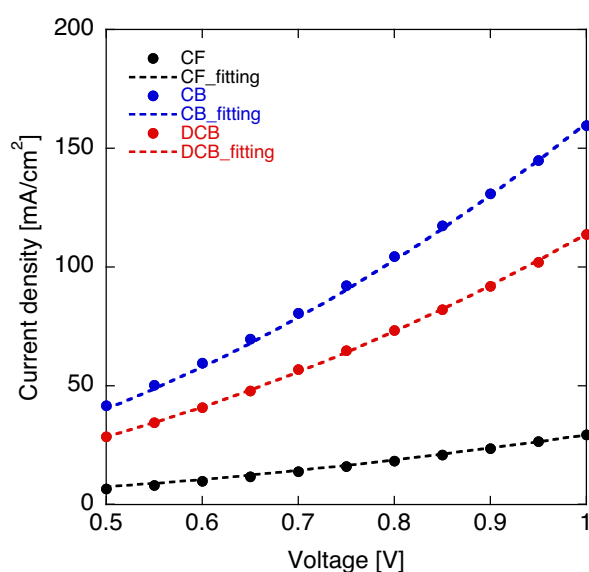


図 4.9 ホールオンリーデバイスの J - V 特性。

表 4.7 -カロテン:PC₇₁BM を活性層とした Hole only device のキャリア移動度

Solvent	Thickness [nm]	fitting A		fittingB
		μ [cm ² /(V·s)]	μ [cm ² /(V·s)]	μ [cm ² /(V·s)]
CF	30.0	1.73×10^{-6}	5.29×10^{-4}	0.40×10^{-5}
CB	30.5	1.82×10^{-5}	8.57×10^{-6}	2.33×10^{-5}
DCB	27.0	1.13×10^{-5}	8.57×10^{-6}	1.14×10^{-5}

AFM

結晶化を直接観測するため、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて試料表面を観察した。カロテンは共役長の方向に対して約 3 nm 程度で大きさをもつ低分子であり、結晶サイズは小さいことが考えられるため、測定範囲を 500 nm×500 nm で行なった。表面の 2 次元像、および 3 次元像を図 4.10 に示す。クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンで作製した膜の平均粗さ Ra はそれぞれ 0.54 nm, 0.44 nm, 0.39 nm である。カロテン:PC₇₁BM 活性層の Ra はおよそ 0.5 nm 程度であり、平滑な表面をもつことが観測された。この低い Ra はカロテンの低分子性を表し、蒸着層で生じてしまう電極と活性層のショートに対して有効である。異なる溶媒を用いたとき、沸点の高いジクロロベンゼンほどわずかに Ra は低下し平滑化した。ただし、結晶化による大きな Ra の影響は見られなかったため、カロテンの形成する結晶サイズは数 10 nm オーダー以下であることが予想でき、PC₇₁BM との混合膜ではその結晶性を直接観察するのは難しかった。

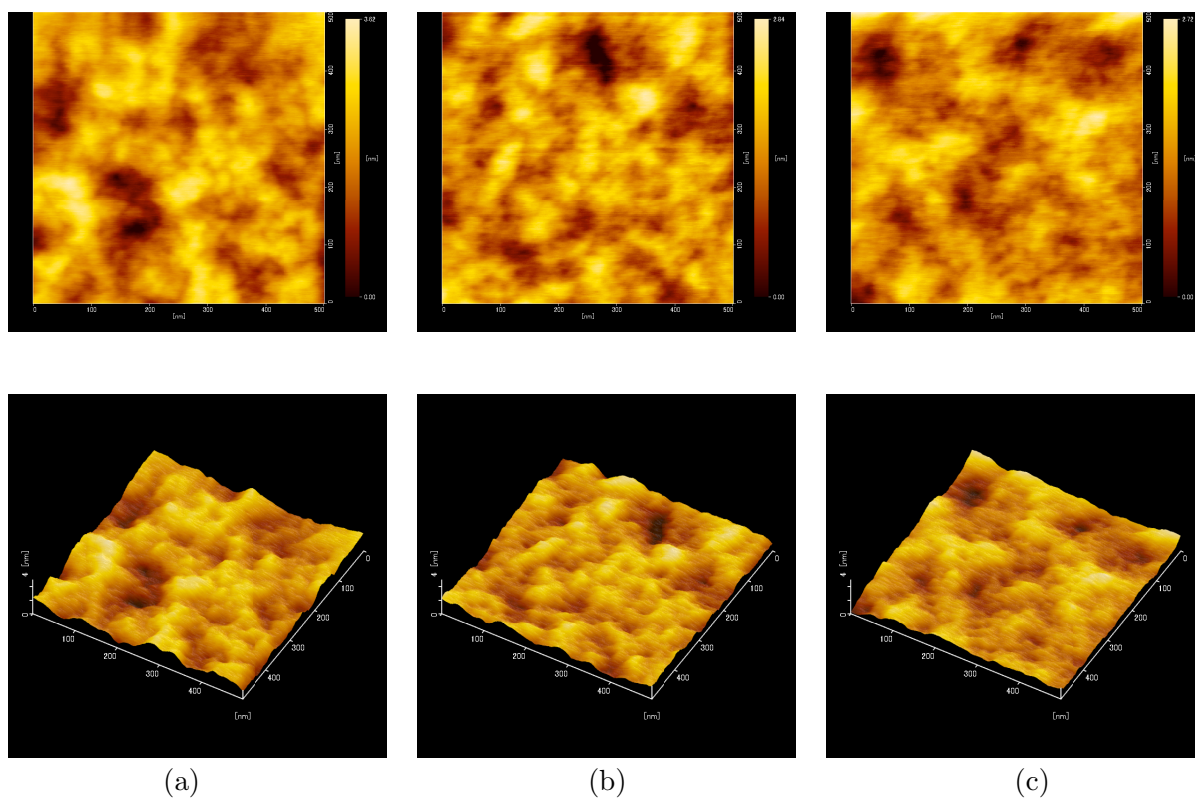


図 4.10 -カロテン:PC₇₁BM 逆構造太陽電池における活性層の AFM による表面状態観察 (測定範囲 500 nm×500 nm)。活性層溶液の溶媒に (a) クロロホルム, (b) クロロベンゼン, (c) クロロホルムを用い、上段は二次元マッピング、下段は三次元マッピングを示す。

PL スペクトル

カロテン:PC₇₁BM 混合比 1:4, 溶媒クロロベンゼンで作製した活性層の PL スペクトルを測定した。励起波長には カロテンの吸収の強い 450 nm と PC₇₁BM の吸収の強い 580 nm を使用した。また, PL スペクトルに対してその活性層膜厚を割って正規化した。単一材料膜で観測された PL に対する混合膜のクエンチング量から, ドメインサイズを推測する。

各活性層溶媒を用いて作製した カロテン:PC₇₁BM の PL スペクトルを図 4.11 に示す。カロテン, PC₇₁BM の PL スペクトルは文献値と同様のプロファイルを示した [78, 79]。図 4.11 より, 混合膜ではほとんど PL が生じなかった。これは高効率な電荷分離の存在を示唆する。また, 2 種類の励起波長で得られた結果は, とともに, クロロホルム, クロロベンゼン, ジクロロベンゼンの順にクエンチング量が増加した。クエンチング量の増加はドナーアクセプター界面までの距離の増加と相関する。したがって, 活性層内の材料は高沸点溶媒を用いると大きなドメインを形成することが実験的に確認された。OSC における J_{SC} は高沸点溶媒を用いるほど低下したため, ドメインサイズの増加によって電荷分離効率が低下したと考えられる。

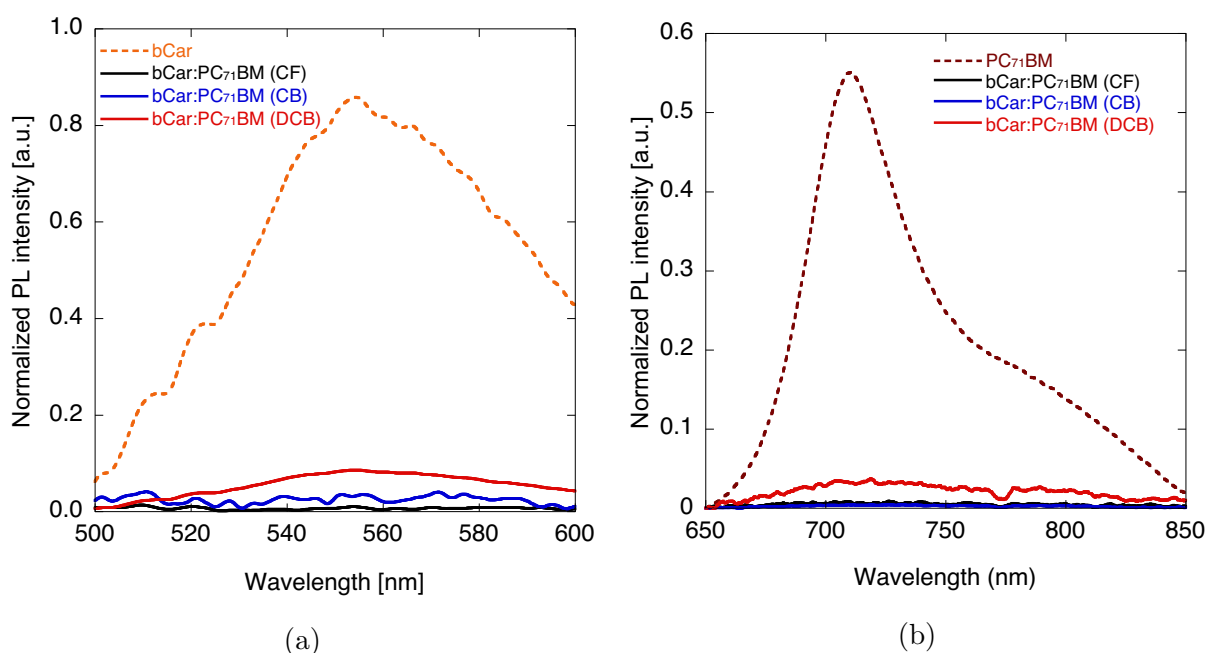


図 4.11 異なる溶媒で作製した カロテン:PC₇₁BM 混合膜の PL スペクトル。励起波長 (a) 450 nm, (b) 580 nm。高沸点溶媒ほどクエンチング量は低下し, ドメインサイズの増加を示唆した。

ラマン解析

カロテン, PC₇₁BM, およびそれらの混合膜のラマン散乱スペクトルを観測した (図 4.12). カロテンおよび混合膜では 1500 cm⁻¹ 付近と 1250 cm⁻¹ 付近にピークが生じ, 文献値と概ね一致した [80]. PC₇₁BM についても 1550 cm⁻¹ 付近にピークが生じ文献値と一致した [81,82]. なお, 今回の入射光波長は 532 nm であり, カロテンの吸収極大 480 nm 付近に近く, 共鳴ラマン効果によって カロテンのラマンピークが増強された [83]. したがって, 相対的に PC₇₁BM のピークは小さく検出されている.

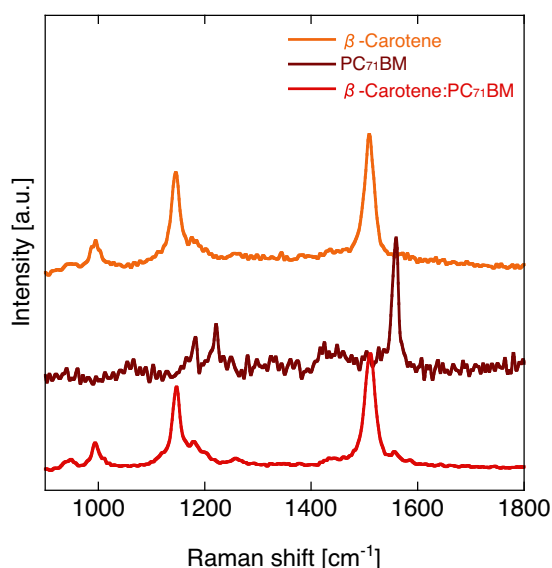


図 4.12 カロテン, PC₇₁BM, および カロテン:PC₇₁BM 混合膜のラマンスペクトル.

活性層溶液に用いる溶媒によって カロテン:PC₇₁BM は異なる太陽電池特性を示した. ここではラマン分光法によって異なる溶媒で作製した カロテン:PC₇₁BM の活性層の解析を行った. 図 4.13 より カロテンは骨格に 9 つの炭素二重結合 (C=C) をもち, それらの平均伸縮振動によって ν_1 モードのピークが 1522 cm⁻¹ に生じた. このピーク位置は C=C 結合の長さに相関し, 結合長が長いほどピーク位置は低周波数側へとシフトすると知られている. この ν_1 モードに加えて, 約 1154 cm⁻¹ (ν_2 モード) と 1006 cm⁻¹ (ν_3 モード) の 2 つのモードがある. ν_2 モードは C=C, C-C 伸縮と カロテンの平面振動の混合振動によるものであり, ν_3 モードは カロテンの主鎖とそれに結合するメチル基間の C-CH₃ 伸縮振動によるものである. また, カロテンのラマンピークにおいて ν_1 モードのシフトは分子間の π - π 相互作用の強さに依存するという報告がある [84]. ピーク位置が高波数側にシフトするほど強い π - π 相互作用を示すとされ, 太陽電池活性層においてはキャリア輸送の強化が期待される.

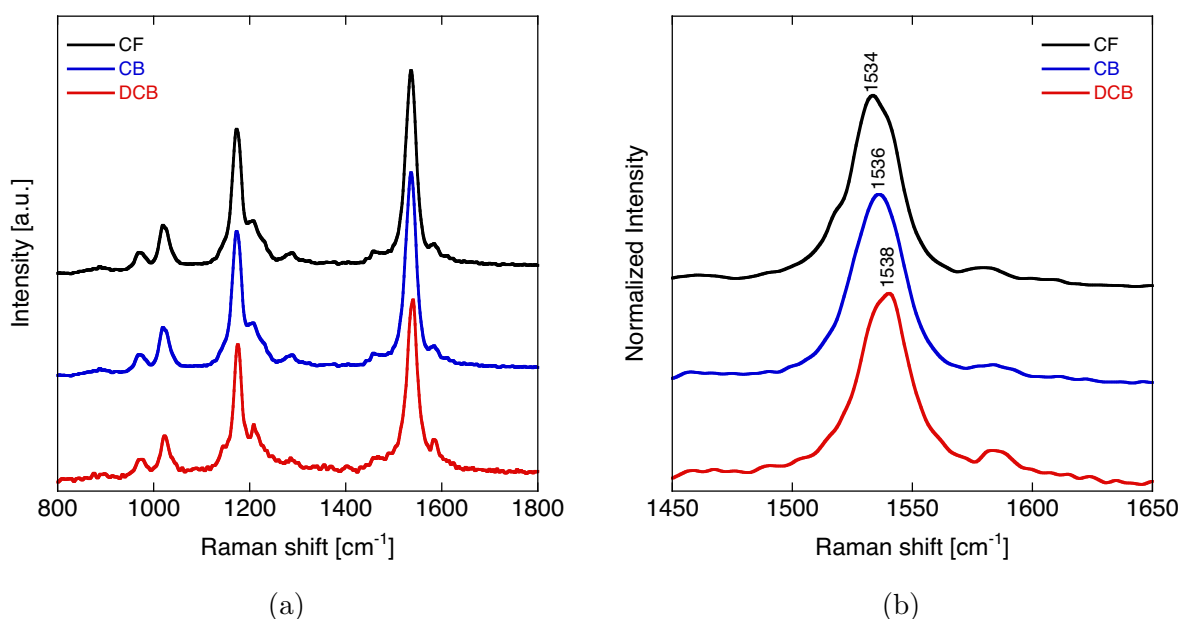


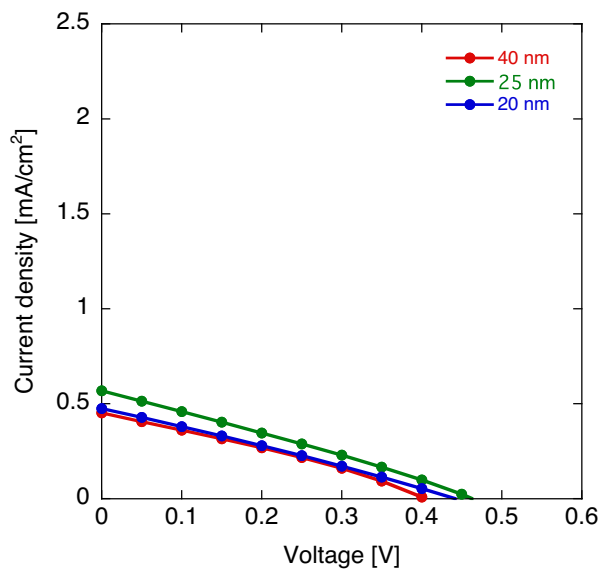
図 4.13 異なる溶媒で作製した カロテン:PC₇₁BM 活性層のラマンシフト。(a) は広範囲のラマンスペクトルを示し、(b) は C=C 結合に生じたシフトの様子を示す。

4.2 リコピン太陽電池

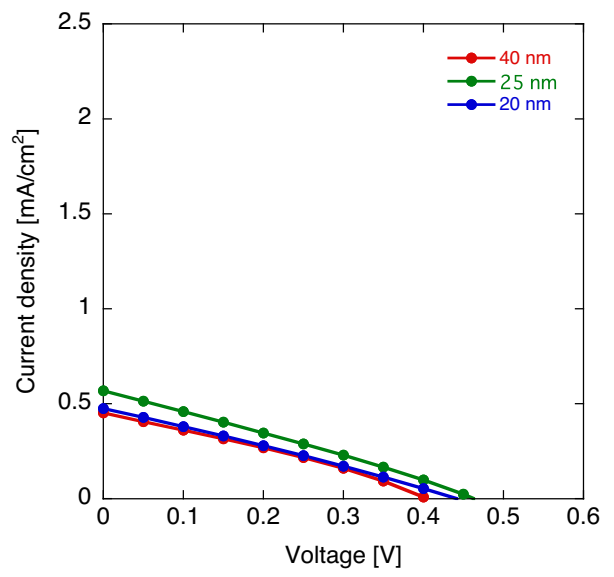
カロテノイドの一種リコピンは カロテンよりも高い平面性をもち、導電性も優れているため、高い PCE が期待される。先行研究ではドナー:アクセプターの混合比を 1:1 において最大変換効率 PCE=0.38% が報告されている [10]。ここでは活性層ドナー材料にリコピン、アクセプター材料に PC₇₁BM を用いた逆構造 OSC を作製した。逆構造デバイスの電極およびバッファ層条件はこれまでの報告と同様の条件である。ここでは *J-V* 特性や膜表面観察を行い、ドナーアクセプター混合比依存性、溶媒依存性を評価する。また、安定性評価を行った。

4.2.1 ドナーアクセプター混合比

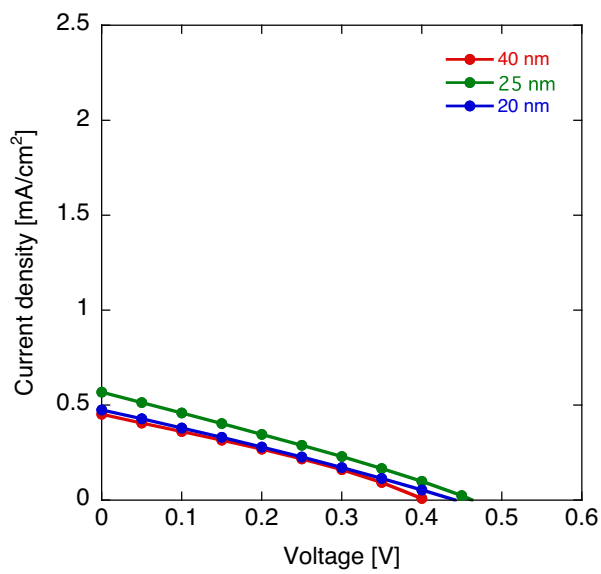
ドナー:アクセプター混合比 1:0.75, 1:1, 1:1.5 の活性層をもつリコピン:PC₇₁BM デバイスを作製した。*J-V* 特性の膜厚依存性を図 4.14 に、特性パラメータを表 4.8 に示す。全てのデバイスで 110 5 分のポストアニーリングを行ったところ、ほとんどのデバイスで PCE が向上した。混合比によって *J-V* 特性のプロファイルが大きく違うことがわかる。混合比 1:1.5 では膜厚が増加するほど V_{OC} の顕著な増加を確認できた。一方で 1:0.75, 1:1 の比率では膜厚の変化に対して、 V_{OC} はほとんど変わらなかった。したがって低濃度のリコピンは凝集や結晶化を強く引き起こし、リコピン結晶が電極間をショートさせリーク電流を増加させたと考えられる。



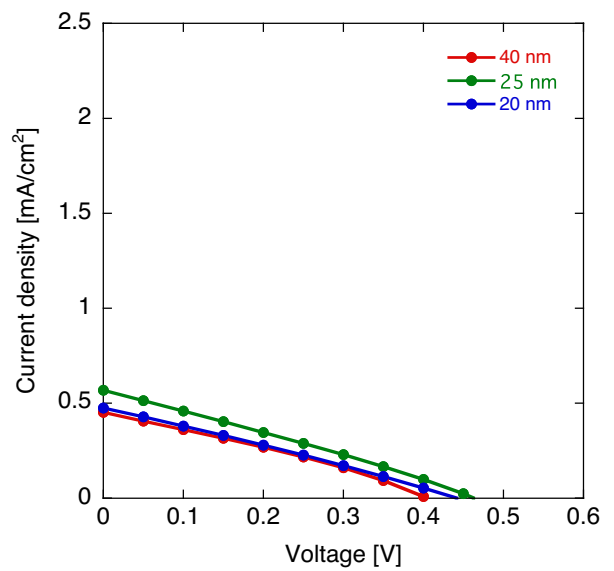
(a)



(b)



(c)



(d)

図 4.14 各活性層膜厚で作製したリコピン:PC₇₁BM デバイスの J - V 特性．リコピン:PC₇₁BM 混合比は (a) 1:0.75 , (b) 1:1 , (c) 1:1.5 , (d) 1:2 である .

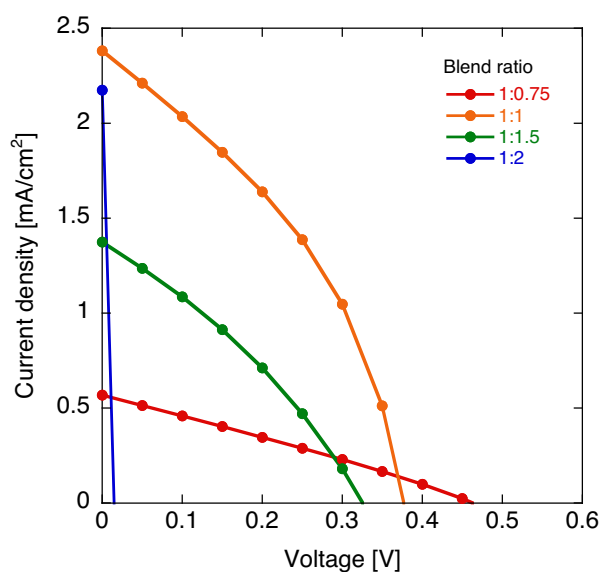


図 4.15 各ドナーアクセプター混合比で作製したりコピン:PC₇₁BM OSC の *J-V* 特性 . 混合比活性層膜厚は ~35 nm .

表 4.8 異なるドナーアクセプター混合比で作製したりコピン:PC₇₁BM 太陽電池の特性パラメータ

Blend ratio	Thickness [nm]	J _{SC} [mA/cm ²]	V _{OC} [V]	FF [%]	R _s [Ω·cm ²]	R _{sh} [Ω·cm ²]	PCE [%]
1:0.75	41.2	0.452	0.404	30.1	38.4	1.10×10 ³	0.0550
	25.5	0.569	0.463	27.4	42.3	9.10×10 ²	0.0722
	20.4	0.475	0.442	27.2	42.9	1.06×10 ³	0.0571
1:1	60.0	1.84	0.347	38.1	3.81	3.45×10 ²	0.243
	39.2	2.27	0.375	38.6	2.26	3.18×10 ²	0.329
	33.6	2.38	0.377	38.7	2.44	3.01×10 ²	0.347
	29.0	0.977	0.339	33.0	6.60	5.53×10 ²	0.109
	23.1	1.042	0.378	31.5	24.1	5.18×10 ²	0.124
1:1.5	62.8	1.01	0.458	29.6	81.3	5.94×10 ²	0.137
	35.4	1.37	0.325	32.2	6.40	3.74×10 ²	0.144
	16.4	1.31	0.0542	34.0	2.28	-	0.0241
1:2	65.2	2.26	0.145	32.0	3.10	1.13×10 ²	0.108
	38.0	2.17	0.0149	12.7	1.16	5.52	0.00414
	17.7	1.05	0.0232	20.7	2.03	11.4	0.00505

4.2.2 活性層溶媒

ドナー:アクセプターの混合比を 1:1 にし, 活性層溶液の溶媒にクロロホルムよりも沸点の高いクロロベンゼンを用いて逆構造 OSC を作製した. 溶媒の沸点の違いを考慮して, クロロホルムを用いた溶液は 10 mg/mL, クロロベンゼンを用いた溶液は濃度 20 mg/mL で作製し, スピンコーティング回転速度を変えて活性層膜厚を制御した. また, 図 4.16, 図 4.17 に異なるスピニング回転速度で成膜した活性層を示す. 各溶媒で作製したデバイスの外観 (図 4.18) から, クロロホルムを用いた膜は滑らかな膜質であるのに対して, クロロベンゼンを用いた膜は表面が粗くなっている様子が確認された.

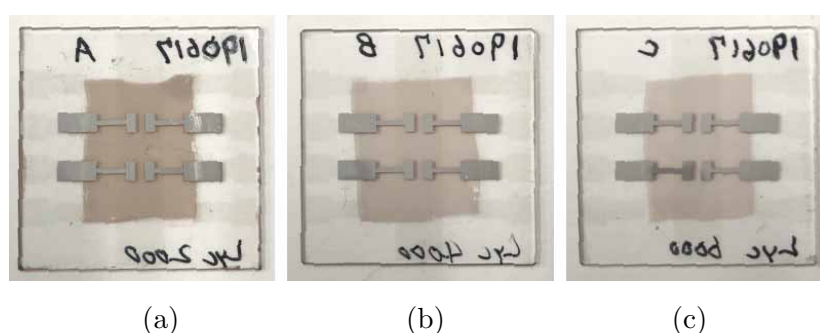


図 4.16 溶媒にクロロホルムを用いたリコピン:PC₇₁BM OSC . (a) 2000 rpm(60 nm) , (b) 4000 rpm (40 nm) , (c) 6000 rpm (35 nm) .

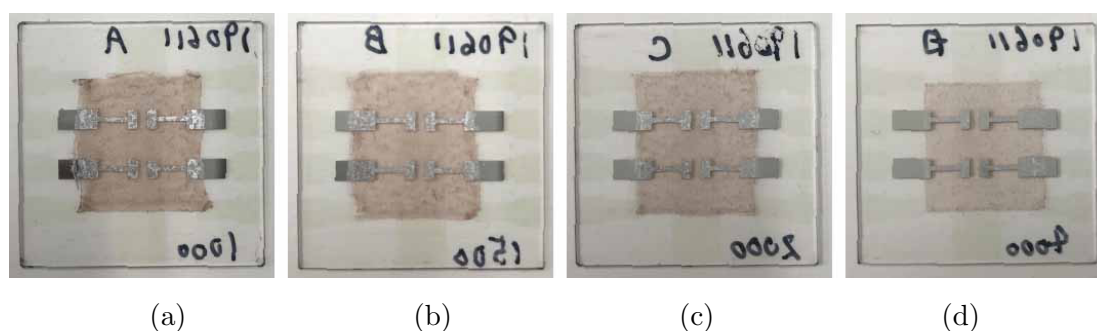


図 4.17 溶媒にクロロベンゼンを用いたリコピン:PC₇₁BM OSC . (a) 1000 rpm(115 nm) , (b) 1500 rpm (90 nm) , (c) 2000 rpm (70 nm) , (d) 4000 rpm (30 nm) .

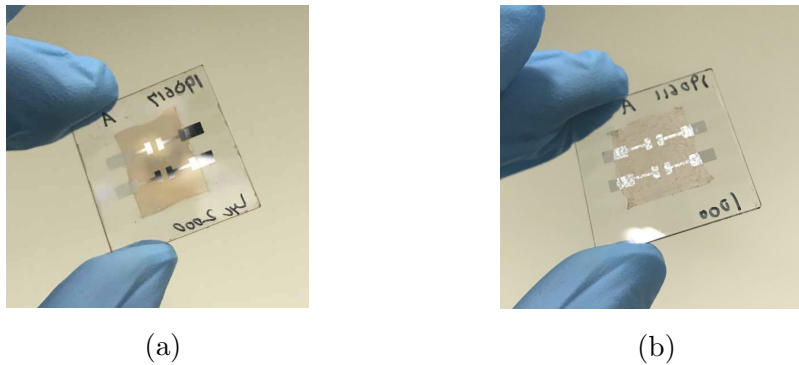


図 4.18 リコピン:PC₇₁BM 太陽電池の外観．活性層溶媒に (a) クロロホルム, (b) クロロベンゼンを使用．

J-V 特性

活性層溶媒としてクロロベンゼンを用いた逆構造 OSC の *J-V* 特性を測定した．図 4.19(a) より，クロロベンゼンを用いたデバイスでは太陽電池特性が観測できず，電極間のショートのようなプロファイルを示した．これは，活性層の表面粗さによってアノード-カソード間の短絡を引き起こしたためと考えられる．したがって溶媒の変更によって，太陽電池として全く機能しなくなる結果を示した．

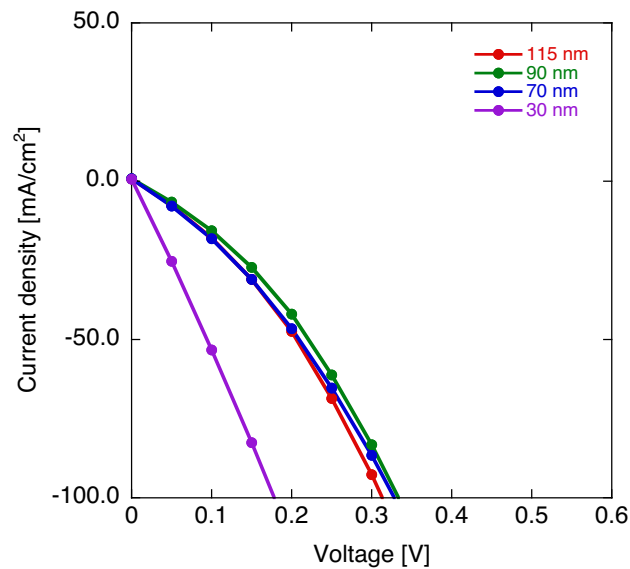


図 4.19 溶媒にクロロベンゼンを用いたリコピン:PC₇₁BM デバイスの *J-V* 特性．太陽電池特性を観測することはできなかった．

表面観察

表面粗さの詳細を観測するため、異なる溶媒を用いた場合の活性層形態を、光学顕微鏡、触針式表面粗さ測定計 (Dektak)、AFM を用いて観察した。顕微鏡画像 (倍率 100 倍) を図 4.20 に示す。クロロホルムを用いた膜は均質な膜が観測され、カロテンの膜 (カロテン:PC₇₁BM の混合比 1:4, 溶媒クロロベンゼン) と同等な粗さを示した。一方、クロロベンゼンを使用したものはファイバー状の結晶が膜中に観察された。乾燥速度がクロロホルムよりも遅いクロロベンゼンを用いるとリコピンの凝集体が形成されると考えられ、先行研究でも同様の凝集体が確認されていた [85]。また、図 4.21 に示される Dektak による表面形状測定でも、クロロベンゼン膜の高い表面粗さが観測され、これがデバイスのショートの原因となったと考えられる。

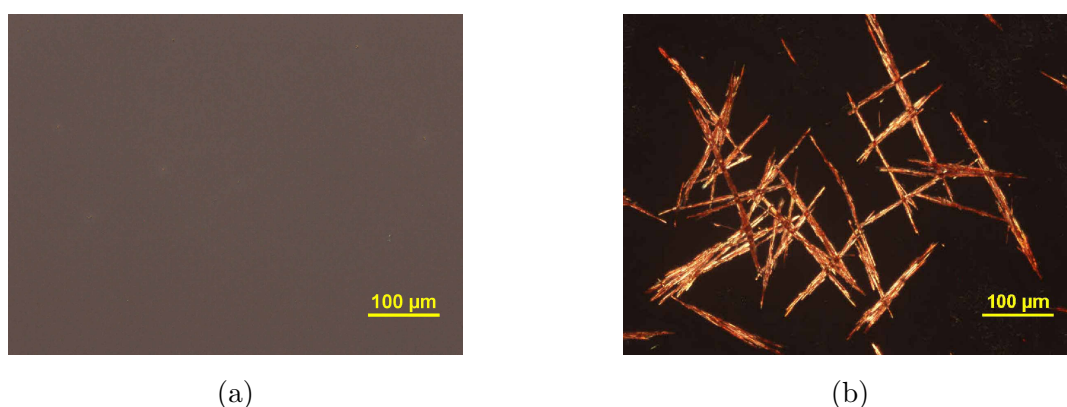


図 4.20 リコピン:PC₇₁BM デバイス活性層の顕微画像。溶媒に (a) クロロホルム, (b) クロロベンゼンを用いた活性層。顕微鏡の倍率は 100 倍である。

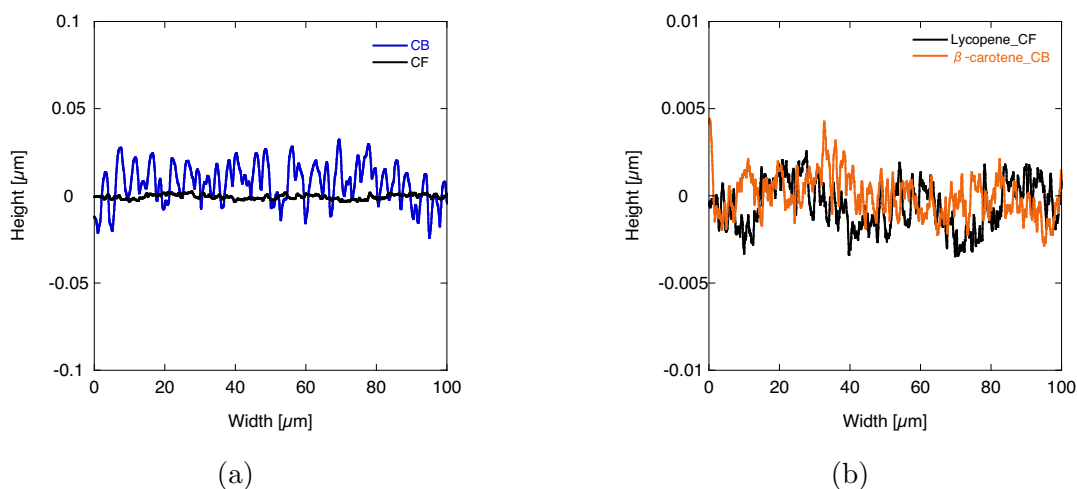


図 4.21 Dektak による活性層の表面粗さ測定結果。(a) 異なる溶媒を用いたリコピン:PC₇₁BM (混合比 1:1) 活性層, (b) クロロホルムを用いたリコピン:PC₇₁BM (混合比 1:1) 活性層と、クロロベンゼンを用いた β -carotenePC₇₁BM (混合比 1:4) 活性層の比較。

AFM による表面形状測定結果（測定範囲: $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ）を図 4.22 に示す．クロロベンゼンを用いた膜は μm オーダーの大きなドメインを生じているのに対し，クロロホルムを用いた膜はサブ μm オーダーのドメインを示した．以上の結果から，リコピンは極めて強い結晶性をもち，遅い乾燥プロセスをとるとサブ μm オーダーの結晶を生成するとわかった．したがってリコピンは細かな結晶性の調整が難しく，クロロホルムと他種の溶媒の混合溶液を用いる方法や溶液濃度による制御などが有効と考えられる．

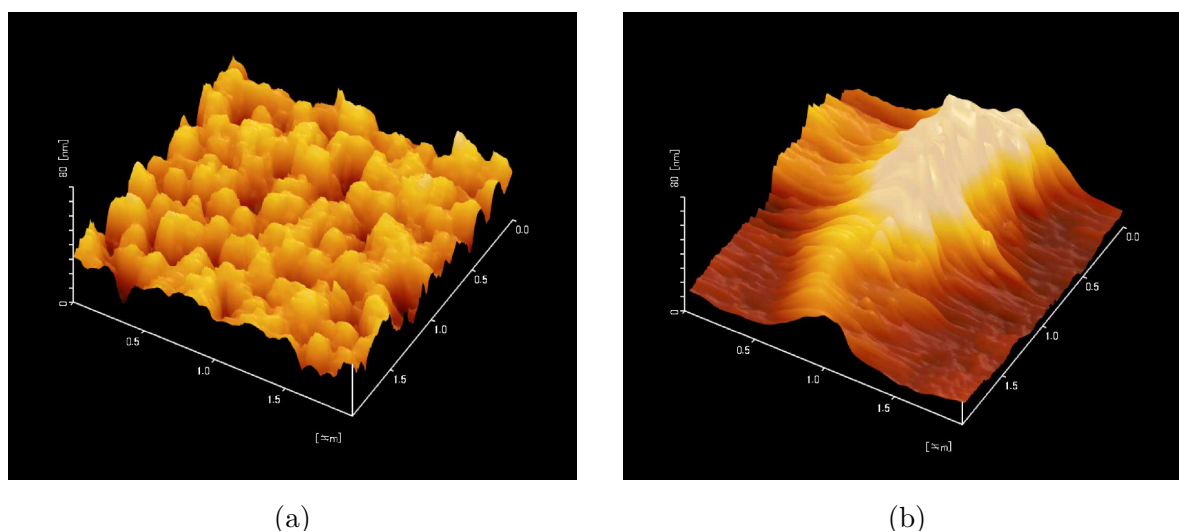


図 4.22 AFM によるリコピン:PC₇₁BM 活性層の表面状態観察．溶媒に (a) クロロホルム，(b) クロロベンゼンを用いた．

4.3 カロテン半透明太陽電池

近年有機薄膜太陽電池の応用方法として半透明な窓として取り付けられる半透明太陽電池が注目されている．高効率化にむけて調整した カロテン:PC₇₁BM OSC の活性層作製条件を用い，電極条件を変えてデバイスを半透明化する．そして太陽電池特性，光学特性，および安定性を評価する．

ここまでの実験で，カロテン:PC₇₁BM 太陽電池は，リコピン:PC₇₁BM 太陽電池よりも高い変換効率を示した．また，カロテンのもつ導電性の低さから薄い活性層膜厚（ $\sim 30\text{ nm}$ ）で高効率なデバイスが作製可能とわかっている．半透明太陽電池は一般的な太陽電池構造と異なり，ミラーとしての役割も合わせもつ対極電極を薄膜化してデバイス全体を透明化するものである．したがって，より薄い膜厚で高い効率をもつデバイスが求められる．したがって本研究では カロテン:PC₇₁BM 太陽電池に注目して，デバイスを半透明化し太陽電池特性，光学特性を評価する．

ここでは図 4.23 のように 15 nm の薄い Ag 層を酸化防止のため MoO₃ で挟み込む構造を用いた．そして活性層膜厚が 30 nm, 90 nm となるようにスピンの速度をそれぞれ 8000 rpm, 1800 rpm で作製した．

図 4.24(a) は実際に作製した半透明太陽電池（活性層膜厚 30 nm）であり，デバイスが光を透過し，奥の景色まで視認可能である．はじめにデバイス全体の透過光スペクトルを測定した（図 4.24）．図 4.24 より，透過率は膜厚 30 nm, 90 nm に対して波長 620 nm においてそれぞれ 42%, 33% 程度である．カロテンの最も吸収の強い波長 480 nm 付近では透過率はそれぞれ 17%, 12% であり色としては橙色が強くと見られる．活性層膜厚 30 nm のとき，可視域（波長 380 ~ 780 nm）における平均透過率（Average Visual Transmittance, AVT）は 30% であった．

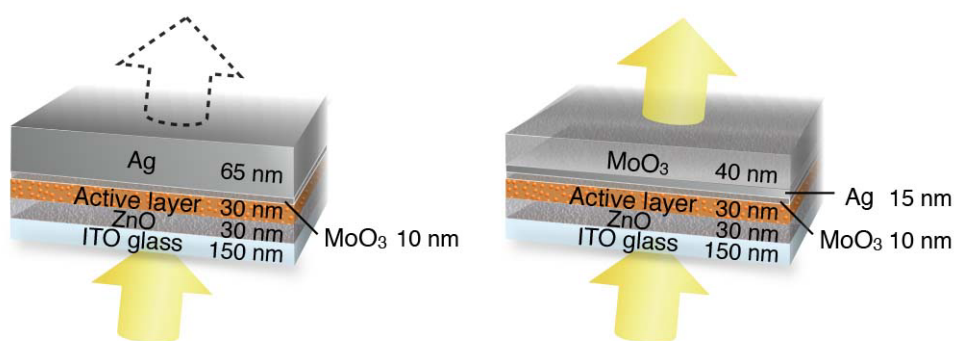
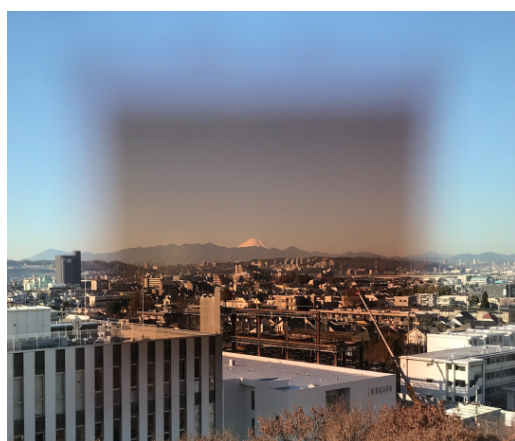
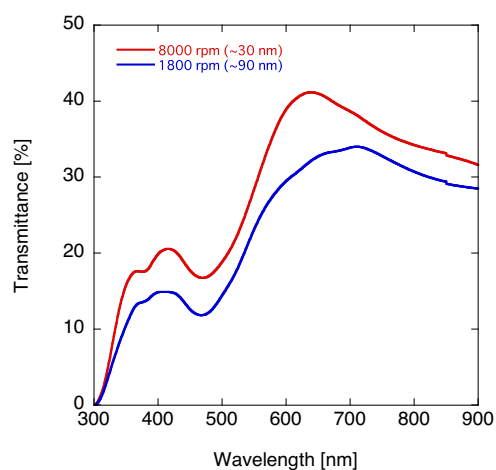


図 4.23 不透明，半透明 OSC のデバイス構造．半透明デバイス是对極電極に用いる Ag を 15 nm の薄膜にし，その上に Ag の酸化抑制のため MoO₃ を 40 nm 成膜した．



(a)



(b)

図 4.24 半透明太陽電池．(a) デバイスの外観，(b) 吸光度スペクトル．

J-V 特性

半透明太陽電池の J - V 特性を測定した．不透明，および半透明デバイスの J - V 特性を図 4.25 に，特性パラメータを表 4.9 に示す．図 4.25 より，各活性層膜厚において通常のデバイス構造と半透明構造では V_{oc} ， J_{sc} が低下し同様の傾向を示した． J_{sc} の低下は Ag 層を薄くしたことでミラーとしての作用が減り，光吸収量が減少，また対極電極の直列抵抗の増加が原因として考えられる． V_{oc} の低下も同様に反射光の寄与がなくなり，吸収量が減少したためと思われる．

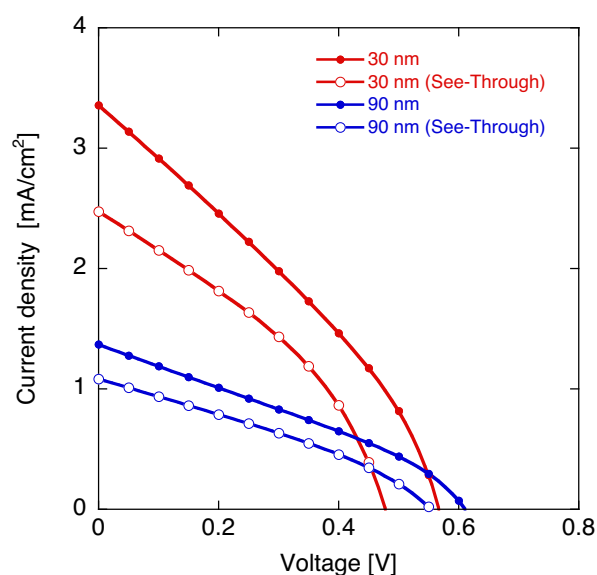


図 4.25 半透明太陽電池の J - V 特性．

表 4.9 半透明太陽電池の特性パラメータ．

Spin [rpm]	Thickness [nm]	Device Architecture	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PCE [%]
8000	~30	Opaque	3.36	0.564	32.0	1.46	2.31×10^{-2}	0.605
		See-Through	2.46	0.465	36.0	2.98	3.10×10^{-2}	0.413
1800	~90	Opaque	1.37	0.608	31.3	3.91	5.62×10^{-2}	0.261
		See-Through	1.05	0.499	33.9	7.32	6.96×10^{-2}	0.178

第5章 カロテノイド太陽電池の安定性試験

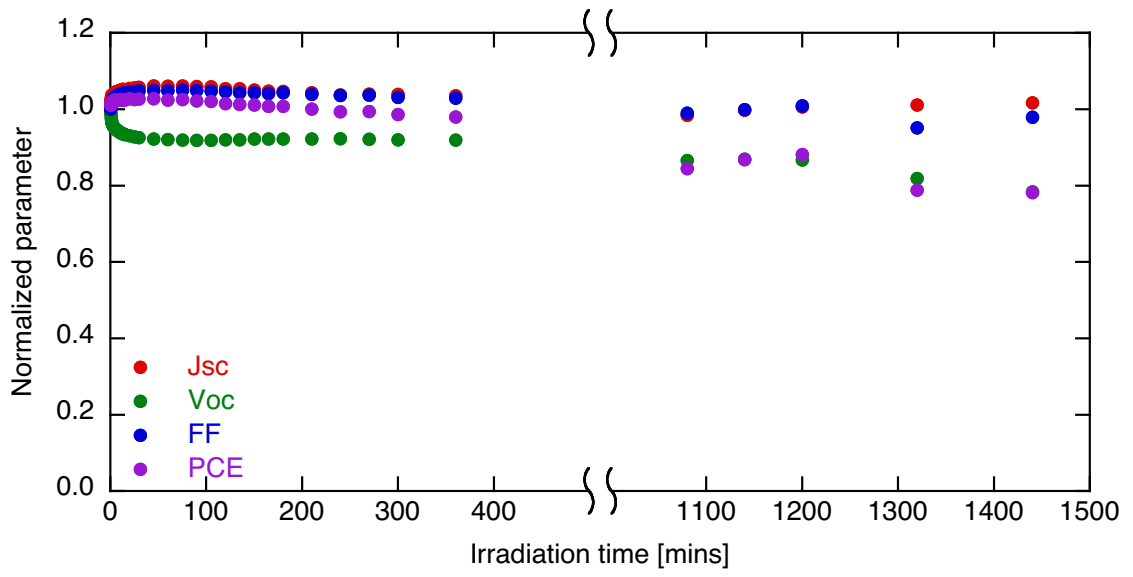
シリコンや化合物半導体を用いた太陽電池と比較して，有機太陽電池の欠点としては耐久性が挙げられる [86]．したがって商業化する際にはカプセル化や添加剤によってデバイスの酸化を防ぐ対策が取られている [87,88]．しかし，それでも劣化に対する完全な抑制は難しく，モジュールコストの増加も懸念されるため，安定な材料の開発が求められる．特にデバイスのドナー材料に用いられる カロテンは高い抗酸化作用をもつため，酸化しやすく材料自体の安定性が低いことが懸念される．ここでは光，経過時間，熱によるデバイスの特性パラメータ変化を観測した．その後，各負荷による吸光度変化から安定性の要因を推測した．

5.1 光安定性

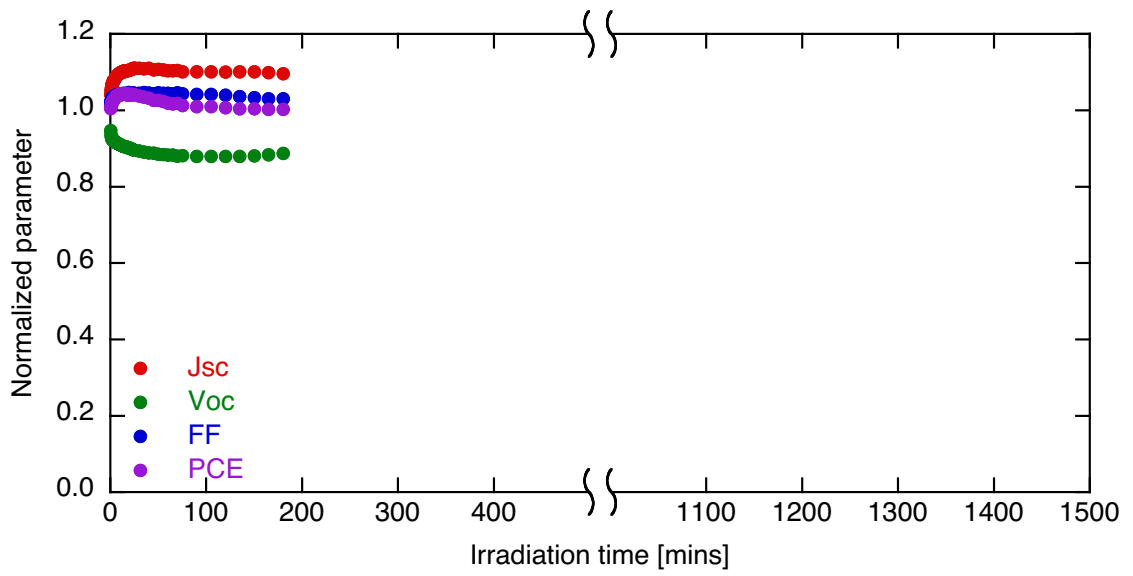
太陽電池はデバイスへの長時間の光照射を想定するため，高い光安定性をもつことが必要とされる [89,90]．そこで，ここではデバイスへの光エネルギー負荷による安定性を観測した．光負荷として J - V 特性測定時はソーラーシミュレータを，それ以外では Xe ランプを用いて，強度 100 mW/cm^2 の条件で照射した．以下に，各光照射時間に対する，特性パラメータ，吸光度，PL スペクトル，ラマンピークの測定結果を示す．

J - V 特性

カロテン:PC₇₁BM 活性層の最適条件（ドナー:アクセプター混合比 1:4，溶媒クロロベンゼン，活性層膜厚 30 nm）を用いた不透明および半透明デバイスの各光照射時間における J - V 特性を測定した．図 5.1 に各デバイス構造の照射時間に対する照射開始時の値で正規化した特性パラメータ推移を示す．図 5.1 より，不透明デバイス，半透明デバイスともに照射直後は PCE が増加することがわかる．PCE の増加は，照射後の J_{SC} ，FF の増加によるものであり，一方で V_{OC} は著しい低下を示した．これらは ZnO 層にキャリアがチャージされ，導電性の向上，デバイスにかかる電圧の低下が原因と考えられる．ただし，両デバイスとも PCE は約 100 分まで低下せず，高い安定性を示した．不透明デバイスは 24 時間後も初期値の 80% を維持した．有機太陽電池の光安定性は一般的に低く，標準材料 P3HT:PC₇₁BM OSC では 24 時間の光照射によって初期値から 45% 低下するという報告がある [91]．よって カロテン:PC₇₁BM OSC の光安定性は高水準であるといえる．



(a)



(b)

図 5.1 特性パラメータの光照射時間依存性。(a) は不透明デバイス，(b) は半透明デバイスの結果を示す。

各ドナーアクセプター混合比で作製したリコピン:PC₇₁BM デバイスの *J-V* 特性における光照射時間依存性を測定した。また、活性層溶媒にはクロロホルムを用いた。光負荷を与える光源は *J-V* 特性測定時に用いるソーラシミュレーターを用いた。図 5.7 に PCE の光照射時間依存性を示す。カロテン OSC は照射後 PCE は増加する傾向を示したが、リコピン OSC は全ての混合比で PCE は低下する傾向がみられた。同じカロテノイドである カロテン:OSC はわずかに PCE が増加し、120 分経過後も初期値とほとんど変化はなかったが、リコピン OSC では照射後 10 分間に著しく PCE が低下した。ここまでの傾向は各混合比で作製したデバイスについてすべて類似した。その後 1:0.75 のデバイスは一定となり、1:1 と 1:1.5 は増加傾向を示した。リコピンの結晶性は強いことがクロロベンゼンを用いた実験からも示されたため、光負荷によるエネルギーによって活性層の結晶性および位相分離が生じている可能性が考えられる。また、高 PCE を得る混合比が カロテン OSC と異なり、リコピン OSC では高安定な PC₇₁BM の濃度が低いため、劣化が顕著に生じたと推測される。

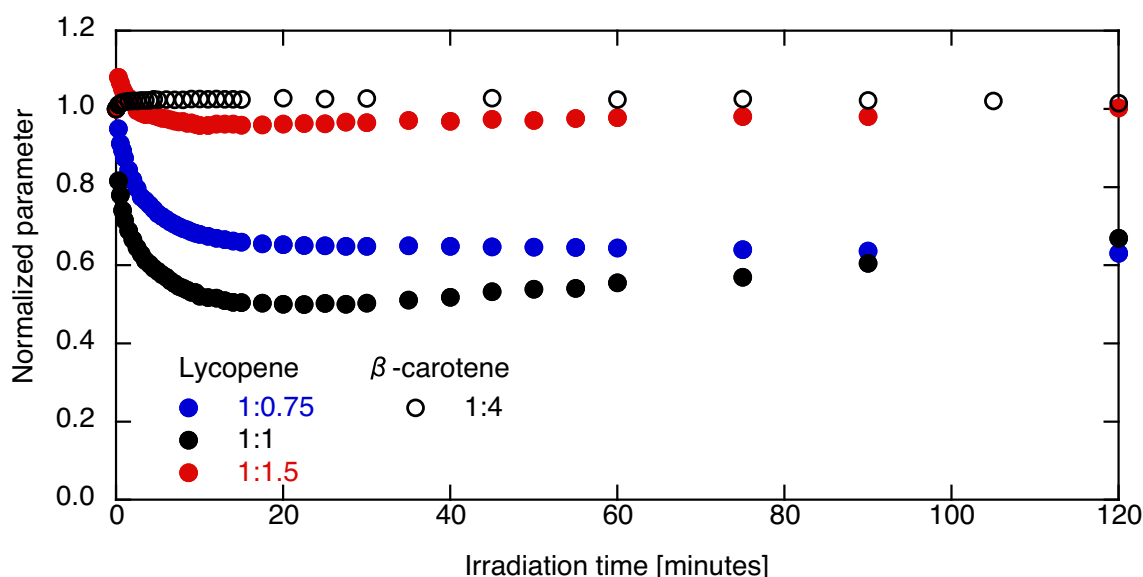


図 5.2 光照射時間に対するリコピン:PC₇₁BM デバイスの PCE 変化。照射直後の値に対して正規化。カロテン OSC は光照射後 PCE は緩やかな増加傾向を示すが、リコピン OSC は急激に低下した。

吸光度測定

PC₇₁BMの混合比を変えて、吸光度変化から光安定性を評価した。カロテン:PC₇₁BMの混合比が1:1, 1:2, 1:4の膜を用いて安定性の比較を行った。図5.3に各混合比で作製した活性層膜の各照射時間における外観を示す。図5.3より、カロテンのみでは酸化分解が生じているが、PC₇₁BMの混合比を上げるほどその変化が緩やかとなった。

図5.4に各混合比で作製した活性層膜における吸光スペクトルの照射時間依存性を示す。吸収スペクトルは照射時間に応じて減衰し、24時間後はカロテンのもつ450 nmにピークをもつプロファイルはみられなくなった。また、PC₇₁BMの混合比に応じてその変化率は抑制される傾向がみられた。したがってPC₇₁BMが高比率な条件(混合比1:4)で高いPCEを得るカロテンOSCは、安定性も同時に向上する。




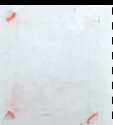










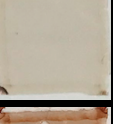



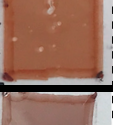
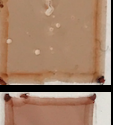

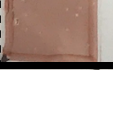


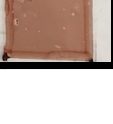
irradiation time [minutes]	0	3	10	60	1440
bCar only					
bCar:PC ₇₁ BM (1:1)					
bCar:PC ₇₁ BM (1:2)					
bCar:PC ₇₁ BM (1:4)					
PC ₇₁ BM only					

図 5.3 各混合比で作製した活性層膜の各照射時間における外観。カロテン膜は著しい脱色が確認され、PC₇₁BMとの混合によってその分解速度は大きく抑制された。

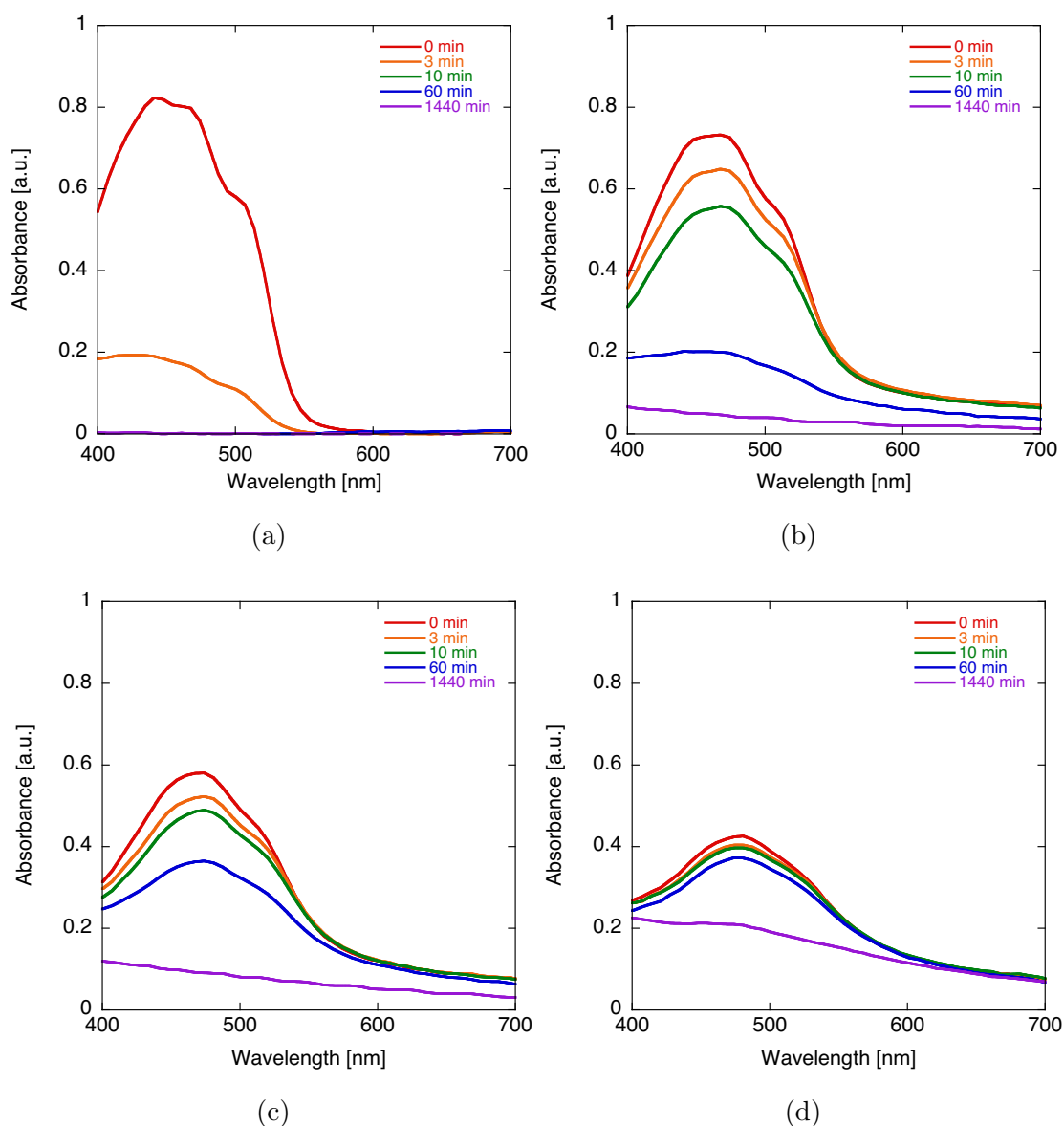


図 5.4 各 カロテン:PC₇₁BM 混合比で作製した膜における吸光スペクトルの照射時間依存性 . (a) カロテンのみ , (b) 1:1 , (c) 1:2 , (d) 1:4 .

光照射によるデバイスの光学的変化を観測するため、吸光度測定を行なった。デバイスの安定性低下の原因となる層を細かく探るため、OSC 構造をベースに (1) ZnO , (2) ZnO/ カロテン , (3) ZnO/PC₇₁BM , (4) ZnO/ カロテン:PC₇₁BM (混合比 1:4) , (5) ZnO/ カロテン/MoO₃ (10 nm) / Ag (15 nm) / MoO₃ (40 nm) , (6) ZnO/ カロテン:PC₇₁BM/MoO₃ (10 nm) / Ag (15 nm) / MoO₃ (40 nm) をそれぞれガラス上にスピコートして作製した。

各照射時間における膜の写真を図 5.5 に示す。照射時間に応じて特に カロテンのみの膜の吸収が減っていることが確認できる。また、各照射時間後に分光器で吸収スペクトルを測定した結

果を図 5.6 に示す．図 5.6 より，ZnO，および PC₇₁BM は大きな変化はなく高い光安定性を示した．PC₇₁BM に関しては吸収がわずかに増加し，これは光照射によるエネルギーによって凝集を起し，層内部での結晶性が高まった結果，吸収が増加したと思われる [92,93]．一方で カロテンは著しい吸収低下を示した．これは カロテンが酸化によって分解し，吸収できなくなったと考えられ，カロテンのこのような脱色作用は多く報告されている [15-17,94]．脱色作用を抑制するため，カーボンナノチューブ内に閉じ込めるなどの研究も行われている [95]．ただし，興味深いことに カロテン:PC₇₁BM の混合膜の状態では高い安定性を示した．混合膜の状態では各材料の表面エネルギーの差異によって位相分離を起し，カロテンの酸化が抑制されていることが推測される．また，金属電極で被覆した膜に関しても，カロテン膜と比較して高い耐久性をもつことが確認された．電極で活性層を覆うことでも酸化が抑制されるため，耐久性において効果的である．カロテン:PC₇₁BM 混合膜かつ電極を蒸着した試料は活性層自身と被覆により最も高い耐久性を示した．以上の結果は カロテンのもつ材料自体の低い耐久性といった課題に対して，PCBM との混合および電極の被覆といった，追加のプロセスを用いずに OSC 作製プロセス内で解決可能であると示す．


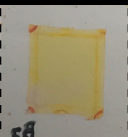



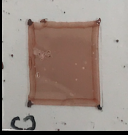
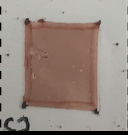
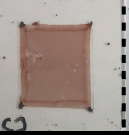
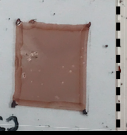
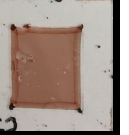
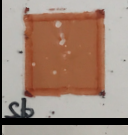

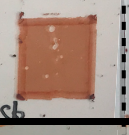
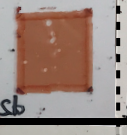
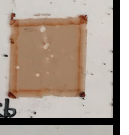
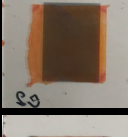
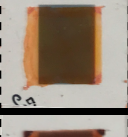
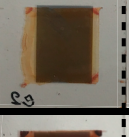
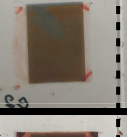
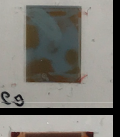
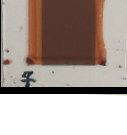


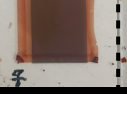

irradiation time [min]	0	3	10	60	1440
bCar					
PC ₇₁ BM					
bCar:PC ₇₁ BM					
bCar/electrode					
bCar:PC ₇₁ BM/electrode					

図 5.5 各構造の カロテン膜における光照射後の膜の外観．

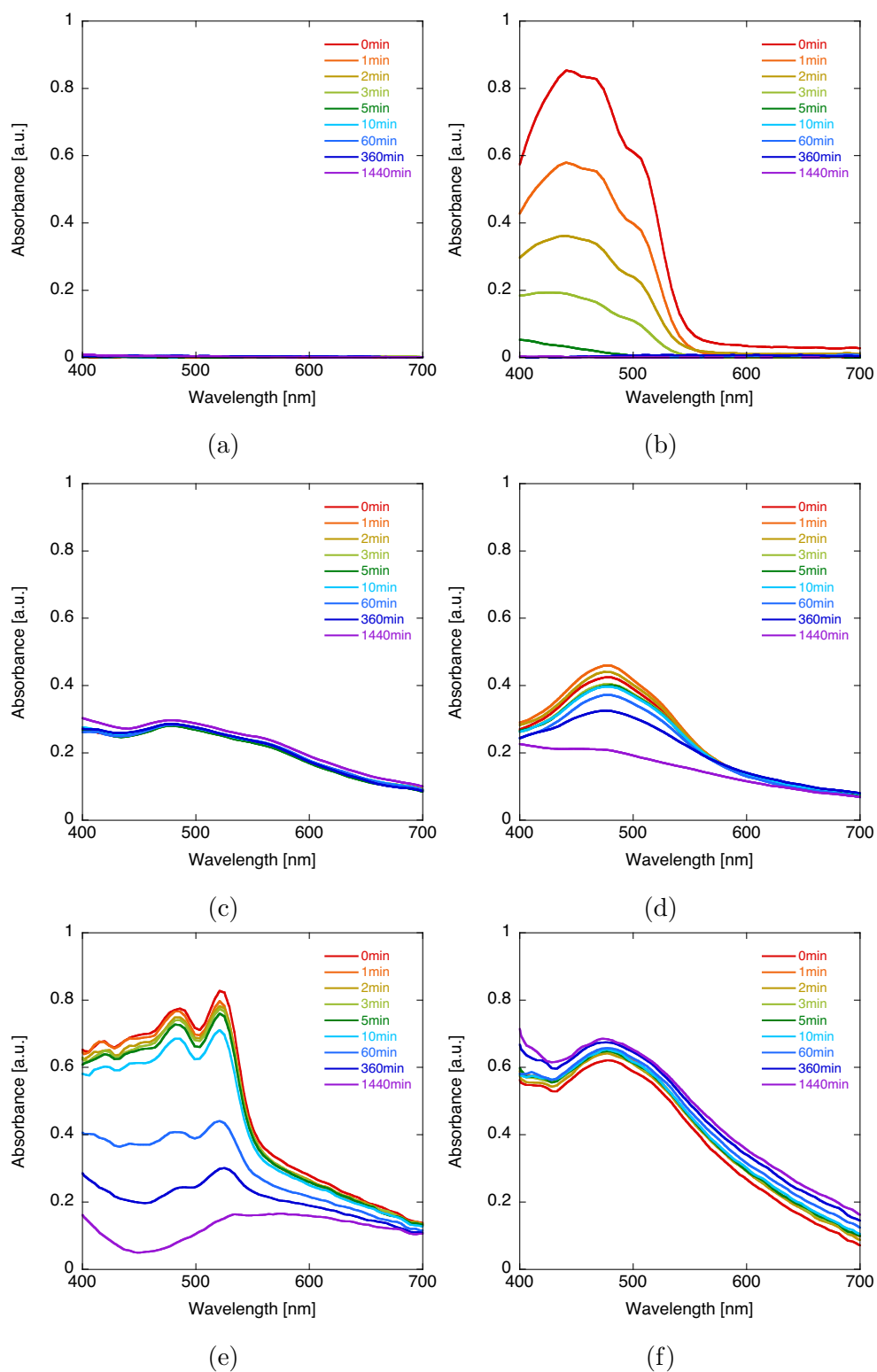


図 5.6 各光照射時間における吸収スペクトル。(a) ZnO , (b) ZnO/ カロテン , (c) ZnO/PC₇₁BM , (d) ZnO/ カロテン:PCBM , (e) ZnO/ カロテン/MoO₃/Ag/MoO₃ , (f) ZnO/ カロテン:PC₇₁BM/MoO₃/Ag/MoO₃ .

各混合比で作製したリコピン:PC₇₁BM 活性層の吸光度スペクトルの光照射時間依存性を測定した。光負荷を与える光源はHg-Xe ランプ (100 mW/cm²) を用いた。各光照射時間における膜の様子を図 5.7 に示す。カロテン:PC₇₁BM 活性層の光照射実験より、PC₇₁BM の吸収はほとんど変化しないと考えられ、図 5.7 から、光照射によってリコピンの色が消失していく過程が観察された。この脱色はカロテンと同様の傾向を示し、酸化による分解が生じていると推測され、光吸収や電荷分離作用などの太陽電池性能の低下に関わる。

また、各光照射時間における膜の吸光度スペクトルを図 5.8 に示す。光照射時間に対して顕著なスペクトルの低下がみられた。ただし、24 時間の光照射においてその吸収低下は比較的緩やかであり、カロテンの場合と同じく PC₇₁BM との混合により、脱色速度を大幅に抑制していると予想される。ただし、今回の条件では混合比は微小な変化であったため、吸収の低下において各混合比ごとに大きな差はみられなかった。結果として、リコピンにおいても高い脱色作用を OSC 作製プロセス内で改善された。

irradiation time [minutes]	0	3	10	60	1440
Lycopene:PC ₇₁ BM (1:0.75)					
Lycopene:PC ₇₁ BM (1:1)					
bCar:PC ₇₁ BM (1:1.5)					

図 5.7 光照射したリコピン:PC₇₁BM 活性層膜。光源には Hg-Xe ランプ (100 mW/cm²) を用いた。光照射時間引退して混合膜の緩やかな脱色が確認された。

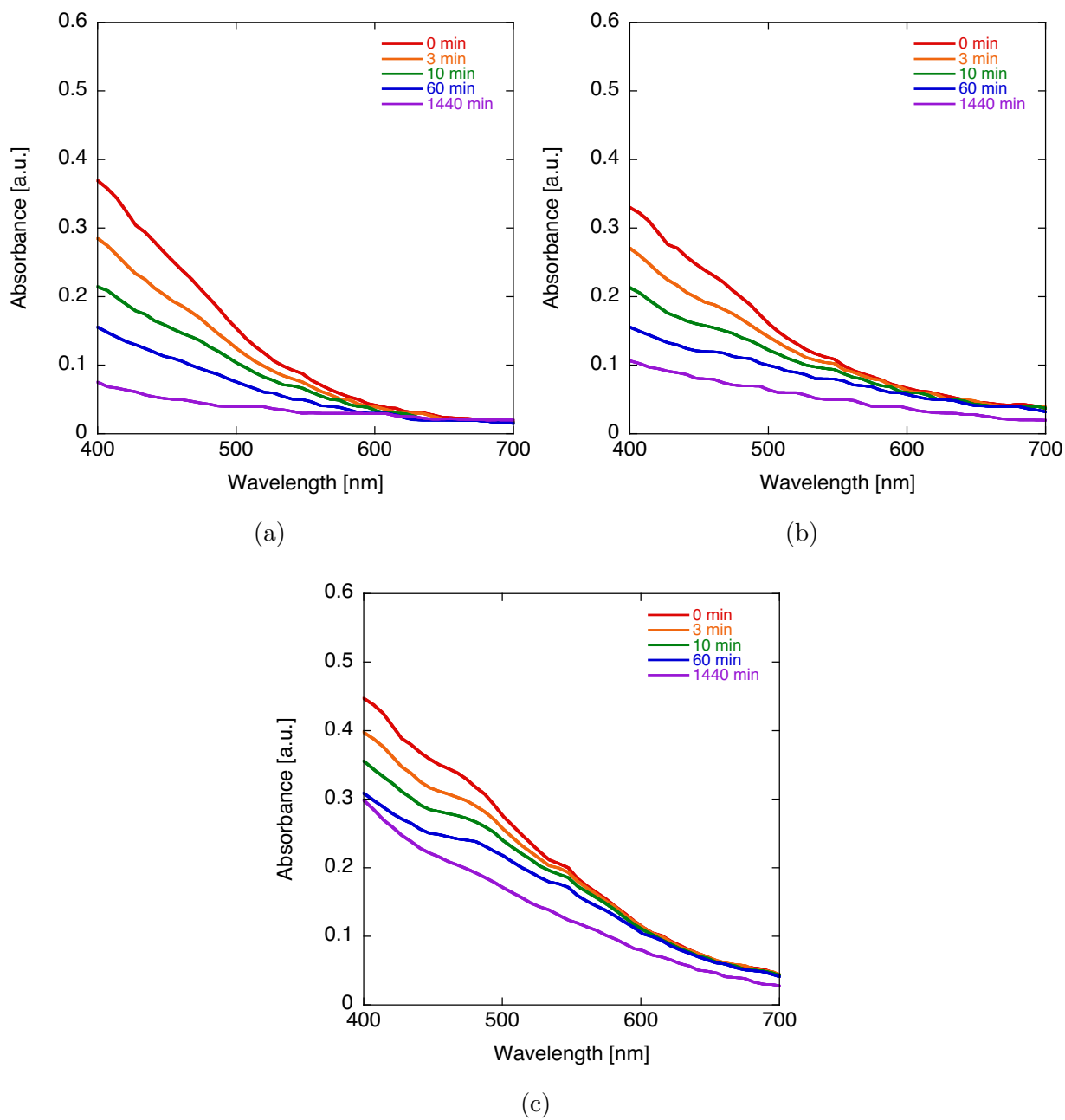


図 5.8 光照射時間に対するリコピン:PC₇₁BM デバイスの吸光スペクトル変化．リコピン:PC₇₁BM の混合比は (a)1:0.75 , (b) 1:1 , (c) 1:1.5 で作製した .

参照材料として Poly[N-9'-heptadecanyle-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) と、その活性層状態における光安定性を、カロテンと同様に測定した．PCDTBT と PC₇₁BM の混合比をデバイスの最適条件である 1:4 として、溶媒にジクロロベンゼンを用いて活性層溶液を作製した．その後ガラスに ZnO を成膜した基板の上に、活性層溶液をスピコート

ング法で成膜した。光負荷および測定方法は前節と同様である。ここでは、参照として前回報告したカロテンのみの膜と混合比 1:4 の膜のデータについても合わせて報告する。

図 5.9 に各混合比で作製した活性層膜の各照射時間における外観を示す。PCDTBT はカロテンと比較して、高い安定性を示した。ただし 1 時間以上経過すると色が薄くなる傾向が見え始め、24 時間経過後はほぼ分解されて見えなくなることが確認できた。

図 5.10 に各混合比で作製した活性層膜における吸光スペクトルの照射時間依存性を示す。PCDTBT 単一膜は、数 10 分程度では吸収スペクトルに大きな変化が現れず安定な材料といえる。また、1 時間経過後は吸収に低下が現れた。PCDTBT:PC₇₁BM 膜は 24 時間後であってもほとんど変化が見られなかった。

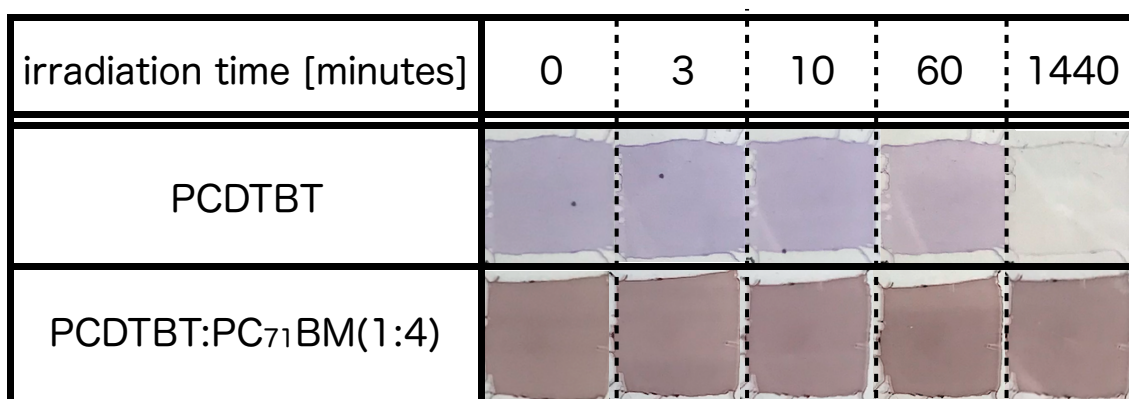


図 5.9 各混合比で作製した活性層膜の各照射時間における外観

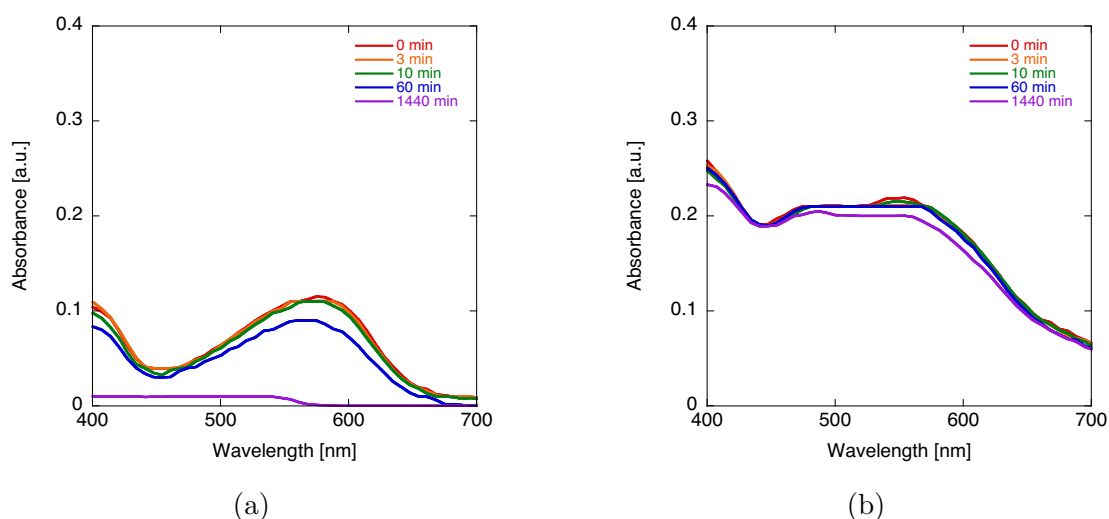


図 5.10 PCDTBT および PCDTBT:PC₇₁BM 混合膜における吸光スペクトルの照射時間依存性。(a) PCDTBT のみ、(b) 混合膜 1:4

PL 測定

光負荷として 100 mW/cm^2 の Hg-Xe ランプを使用し、膜に任意の時間照射することで光暴露されたサンプルを作製した。各励起波長で測定した PL スペクトルを図 5.11 に示す。波長 450 nm の光で励起したときの PL スペクトルはカロテンの PL が大きく反映される。混合膜について、未負荷の場合と 10 分間の光照射に対しては PL は同程度の大きさを示した。一方で 60 分間の光照射を行った膜はクエンチングが観察された。これは光照射によるエネルギーによって位相分離が生じたことが予想される。また、580 nm の励起光に関しては PC₇₁BM の PL に対して 10 分間ではクエンチングが増加、60 分ではクエンチングが初期値よりも増加した。これは光照射によってカロテンの一部が破壊されたことによって、PCBM からの励起子寿命に応じて再結合が生じたためと思われる。

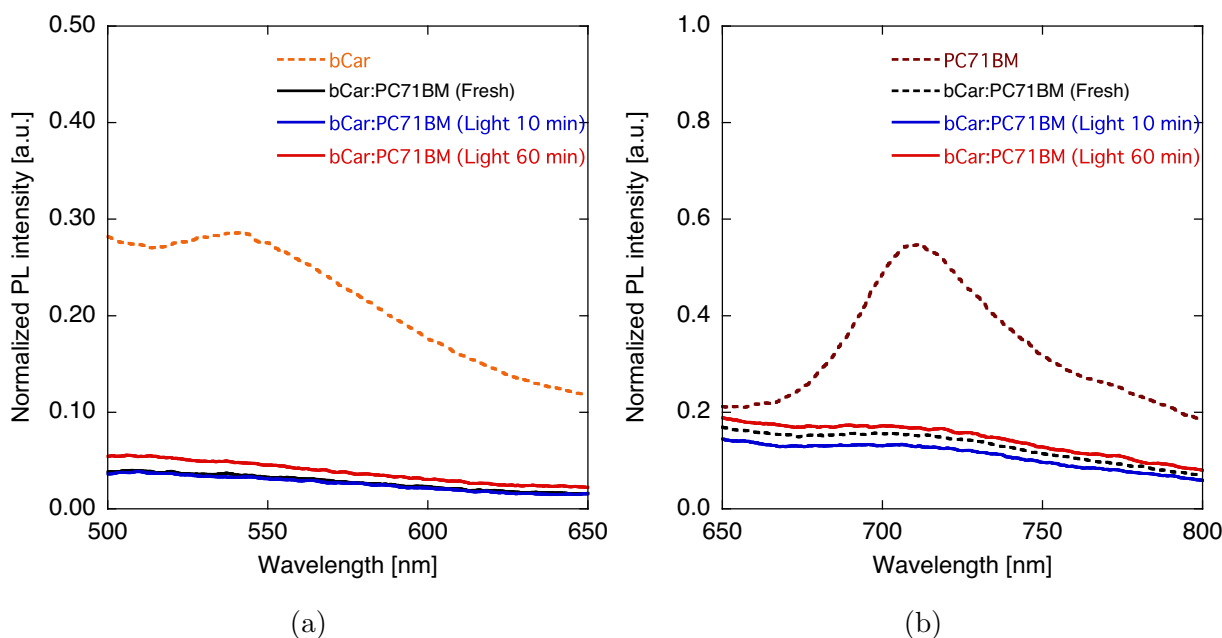


図 5.11 光照射した カロテン:PC₇₁BM 混合膜の PL スペクトル。励起波長 (a) 450 nm , (b) 580 nm .

カロテン:PC₇₁BM OSC は合成ポリマー PCDTBT よりも高い光および熱に対する安定性を示すことが実験から明らかになった。前回、その安定性の違いをより詳細に観測するため、カロテン:PC₇₁BM 活性層に対して光、または熱を負荷として与えて、その PL を測定して、膜内部の形態を推測した。今回は比較のため PCDTBT:PC₇₁BM 活性層モデルで同一の負荷試験を行った。活性層条件は PCDTBT:PC₇₁BM OSC の最適条件である PCDTBT:PC₇₁BM 混合比 1:4、溶媒ジクロロベンゼンを用いた。また、PL 測定に用いる励起波長は 580 nm を使用した。波長 580 nm は PCDTBT が強く吸収するため、強い PL が生じると考えられる。また、PL スペクトルに

対してその活性層膜厚で割って正規化を行った。

単一材料膜に対する混合膜の PL クエンチング量から、ドメインサイズを推測する。光負荷として 100 mW/cm^2 の Hg-Xe ランプを使用し、膜に任意の時間照射したサンプルに対して PL を測定した。各励起波長で測定した PL スペクトルを図 5.12 に示す。

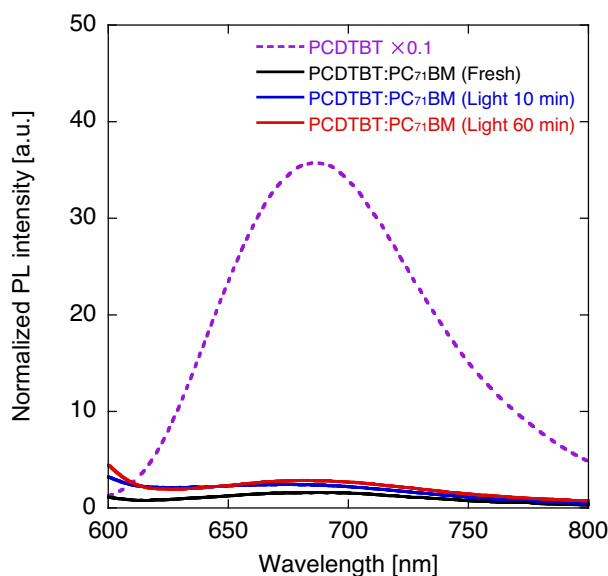
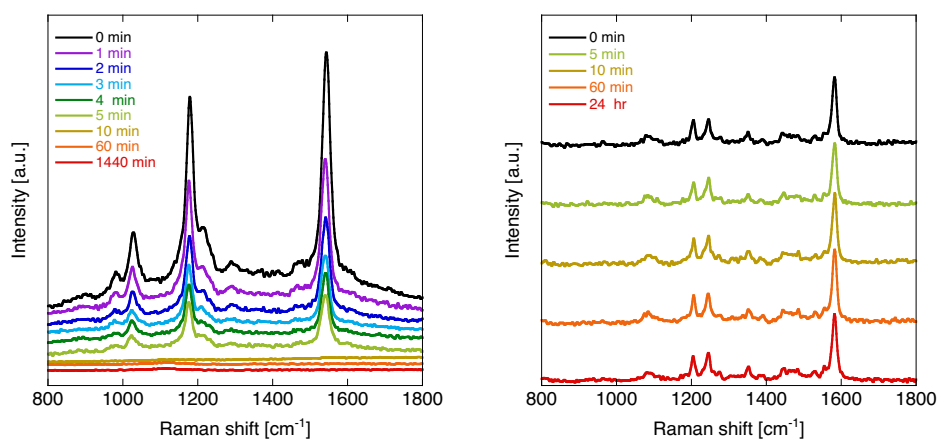


図 5.12 照射した PCDTBT:PC₇₁BM 混合膜の PL スペクトル

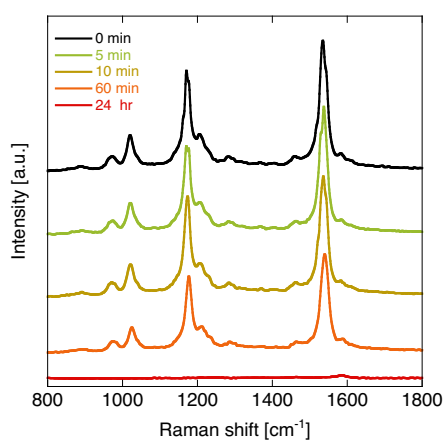
ラマン解析

カロテン、PC₇₁BM、およびそれらの混合膜（混合比 1:4）における照射時の各分子および、その構造の劣化をラマン分光法で観測した。試料としてガラス基板上に成膜した膜を用いた。また、光源は Xe ランプを用い、 100 mW/cm^2 の条件にて光負荷を与えた。図 5.13 に各照射時間における膜のラマンスペクトルを示す。カロテンの分子構造は照射に対して著しく低下した。一方で PC₇₁BM は高い安定性を示し、混合膜状態ではカロテンのピークは単一膜と比較して極めて高い安定性を示した。また、各成分の存在量はラマンスペクトルの面積から推測される。ここではカロテンの波数 1520 cm^{-2} 近傍に観察される C=C 結合の分子振動に対応するピークを用いて、存在量の評価を行った。図 5.14 にカロテン、混合膜における正規化されたスペクトルの積分値を示す。これらの結果は吸光度測定と同様の結果を示し、照射時間にもよって各分子ごとの劣化過程が示された。



(a)

(b)



(c)

図 5.13 各照射時間における膜のラマンスペクトル。(a) カロテン, (b) PC₇₁BM, (c) カロテン:PC₇₁BM 混合膜 (混合比 1:4)。

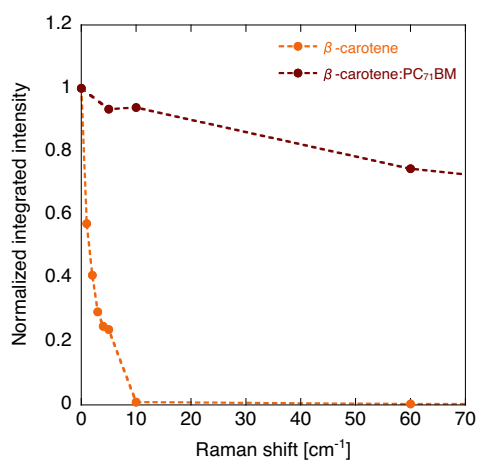


図 5.14 混合膜における正規化されたスペクトルの積分値。

5.2 熱安定性

デバイスに熱を与えて、熱安定性を観測した。アニーリングによって活性層内部のドナーアクセプター材料間における位相分離の促進が期待される [96]。各アニール処理後の $J-V$ 特性から算出される特性パラメータと吸光度変化、PL クエンチングからデバイスの熱安定性を評価した。

$J-V$ 特性

デバイスを大気中で 10 分間アニーリングし、 $J-V$ 特性を測定して特性パラメータを算出した。アニーリングにはホットプレートを用いて、室温から 200 °C まで 25 °C 間隔で増加させていき、デバイスの熱に対する耐久性を評価した。

各アニーリング過程における特性パラメータを図 5.15 に示す。図 5.15 より、100 °C 付近までは V_{OC} がわずかに増加し、他のパラメータに変化はほとんど現れなかった。そして、150~200 °C 付近まで温度を上げたとき、 J_{SC} が大きく低下した。図 5.16 は 200 °C のアニール後の OSC であり、バブルが電極上に観察された。このようなバブルは、活性層と電極間に電気化学反応により生成された水が原因という報告があり [97]、電極の変形、劣化によって OSC の直列抵抗が増加したと考えられる。それ以上温度を上げると主に J_{SC} の低下によって PCE は急激に減少し、200 °C のアニーリング後初期値の 20%程度まで低下した。結果的に、100 °C までは PCE は安定すると示された。

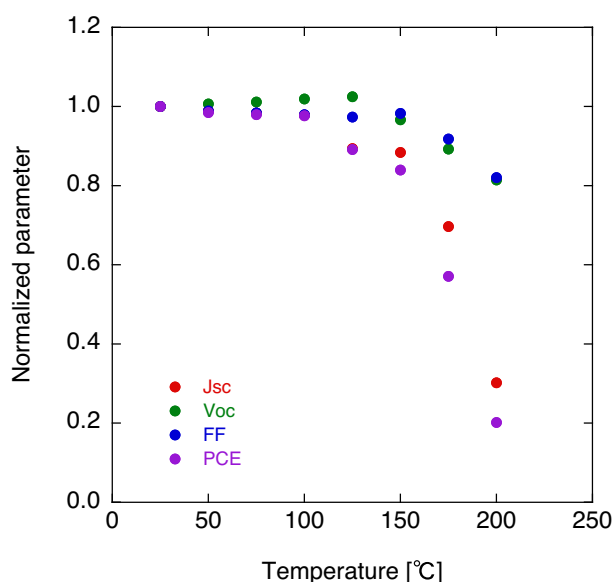


図 5.15 特性パラメータのアニーリング温度依存性。

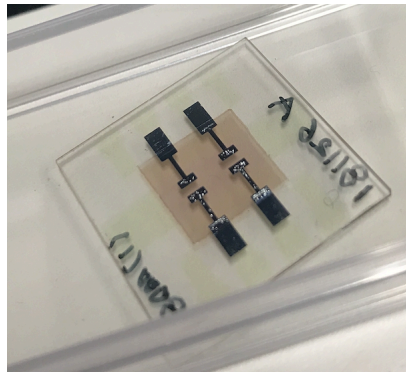


図 5.16 温度 200 °C でアニール後の OSC . 電極上にバブルが観察された .

リコピン:PC₇₁BM デバイスの熱負荷に対する安定性を確認するため、ポストアニール処理を行った。はじめにリコピン:PC₇₁BM の耐熱温度を得るために、デバイスのアニール温度依存性を検証した。アニール処理の熱源にはホットプレートを用いて、室温 (25 °C) をはじめとして、25 °C 間隔でアニール温度を上げていき、同一のデバイスを 10 分間アニール処理して、*J-V* 測定を行った。このプロセスを繰り返し行って、特性パラメータが低下する温度を確認した。

リコピン:PC₇₁BM デバイスの特性パラメータにおけるアニール処理温度依存性を図 5.17 に示す。図 5.17 より、PCE は 75 °C まで大きく増加し、その後 125 °C までは緩やかに増加、そして 150 °C では大きく低下することが確認できた。結果として PCE は 125 °C にて約 40% 向上した。J_{SC} に注目すると、150 °C でも低下はみられておらず、初期値より 70% 程度向上した。一方で FF と V_{OC} は 100 °C 以上で緩やかに低下する傾向を示した。以上より、150 °C で大きく PCE の低下が生じるため、125 °C 以下の温度でのアニール処理が望ましい。この PCE が減少する温度は カロテン OSC と同温度であり、デバイスの劣化も問題として考えられる。以上より、アニール処理による位相分離および結晶化の促進はデバイスの高効率化を図る上で有効な手段であるとわかる。

アニール温度 125 °C ~150 °C の間で大きくリコピン:PC₇₁BM デバイスの性能が低下することを踏まえて、温度 100 °C の条件でデバイス性能のアニール時間依存性を検証した。図 5.18 にリコピン:PC₇₁BM デバイスの、β-カロテン:PC₇₁BM デバイスのアニール時間依存性を示す。図 5.18(b) より β-カロテン OSC はわずか 5 分で J_{SC} および PCE がほとんど 0 になるのに対して、リコピン:PC₇₁BM デバイスは 4 時間もの間 PCE が上昇し続けた。5 時間のアニール処理では J_{SC} と FF が低下し、PCE の大きな低下を生じた。4 時間の時点で、PCE は初期値に対して約 30% の増加を示した。最も増加したパラメータは V_{OC} であり、位相分離および結晶化によってキャリアの再結合確率が低下したことが考えられる。結果として今回アニールを 100 °C で 4 時間行なって得られた リコピン:PC₇₁BM (PCE=0.47%) は、リコピン:PC₆₁BM (PCE=0.33%) を用いた先行研究結果を上回る特性を示した。

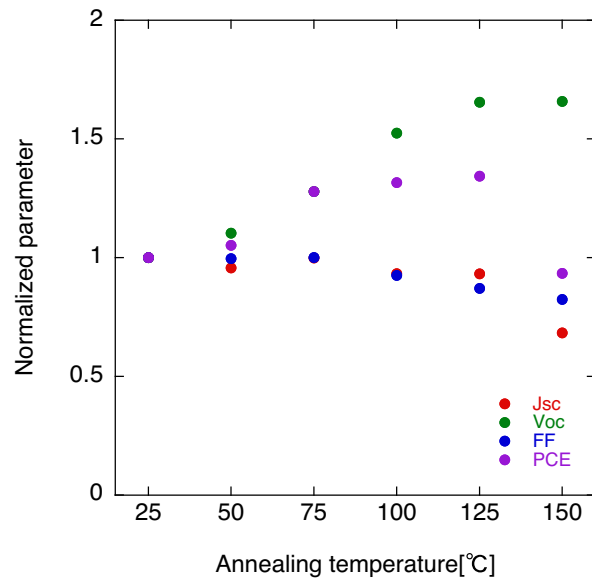


図 5.17 リコピン:PC₇₁BM デバイスのポストアニール温度依存性．各アニール処理は 10 分間行った．主に V_{OC} の大きな増加によって PCE は 125 °C まで増加し，それ以上の温度で急激に低下した．

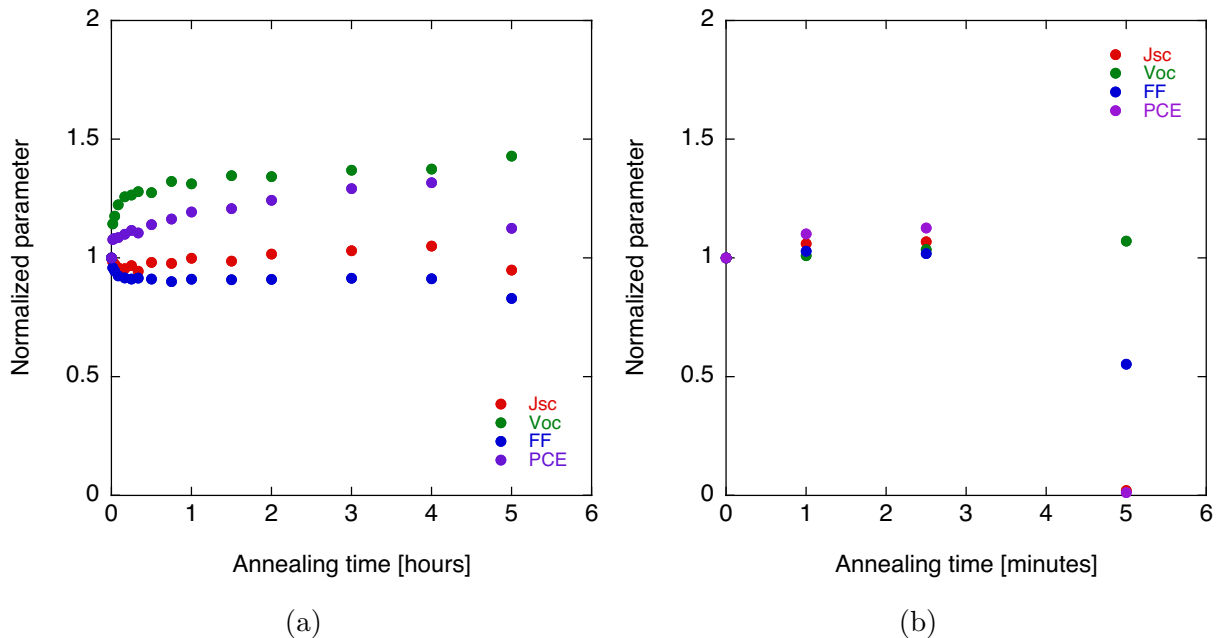


図 5.18 アニール時間依存性．(a) リコピン:PC₇₁BM ，(b) -カロテン:PC₇₁BM ．

吸光度

アニーリングによる材料の構造変化を吸光度測定から推定した。(1) カロテン, (2) PC₇₁BM, (3) カロテン:PC₇₁BM 混合膜の 3 種類について吸収スペクトルのアニーリング依存性を測定した。

図 5.19 に各条件で作製した膜のアニーリング温度後の外観を示す。カロテンは 50 までの温度では色が確認できたが, 75 以上のときほとんど脱色した。一方 PC₇₁BM の色はほとんど変化がみられなかった。混合膜ではアニーリング温度が高くなるほど赤みが消失し, 内部のカロテンの吸収低下を確認した。図 5.25 に各温度でアニーリングした後の, 吸収スペクトルを示す。

カロテン膜は, PC₇₁BM 膜および混合膜よりも早く構造変化が生じた。50 のアニーリング時点でピーク強度は半分程度まで低下した。そしてそれ以上の温度では吸収がほとんど観測されなかった。一方で PC₇₁BM は高温のアニーリングによって吸収が増加した。この傾向は光安定性測定での PC₇₁BM の吸収増加と同様であると考えられ, エネルギー付与による凝集および結晶性の向上のためと考えられる。混合膜では 50 でわずかに室温のときよりも吸収が増加し, それ以降は緩やかに吸収は低下した。PC₇₁BM はアニーリングによってほとんど吸収が変わらないと考えられるため, この緩やかな吸収の変化はカロテン由来のものと推測され, 結果的に混合膜のほうが

カロテン単一膜よりも熱安定性は高くなると示された。この変化はデバイスの特性パラメータにおける J_{sc} の低下と直接一致し, カロテンの吸収の低下, および電荷分離効率の低下を示唆する。




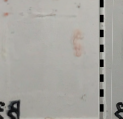
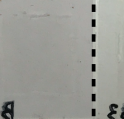
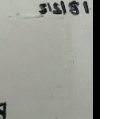
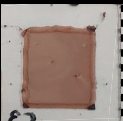



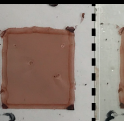


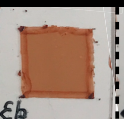


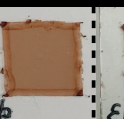
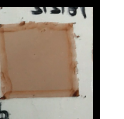
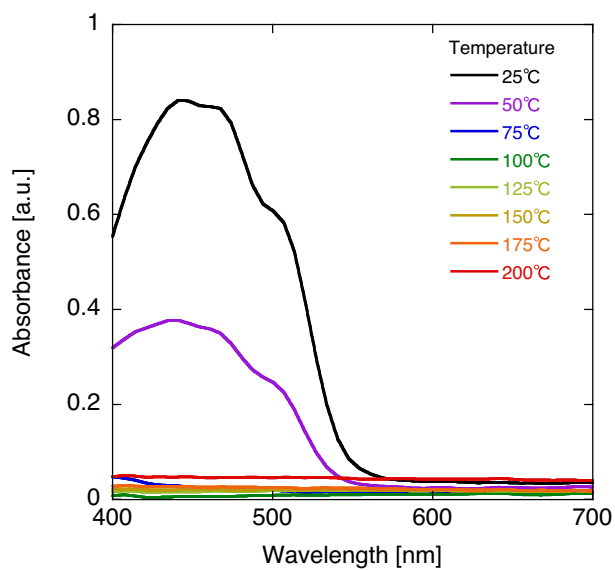
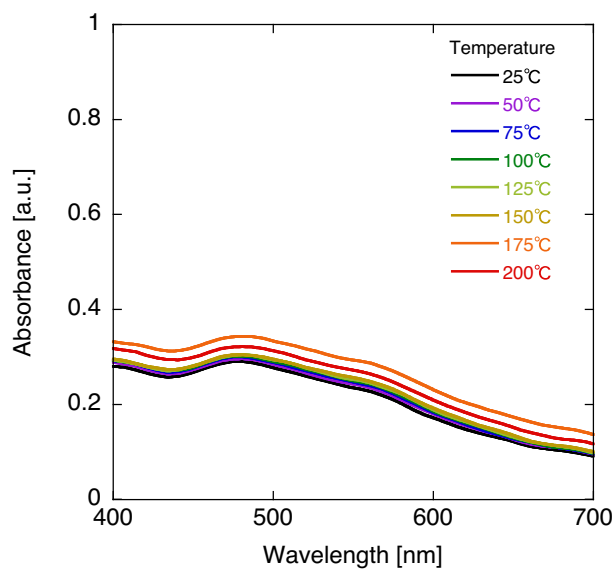
temperature [°C]	RT	50	75	100	150	200
bCar						
PC ₇₁ BM						
bCar:PC ₇₁ BM						

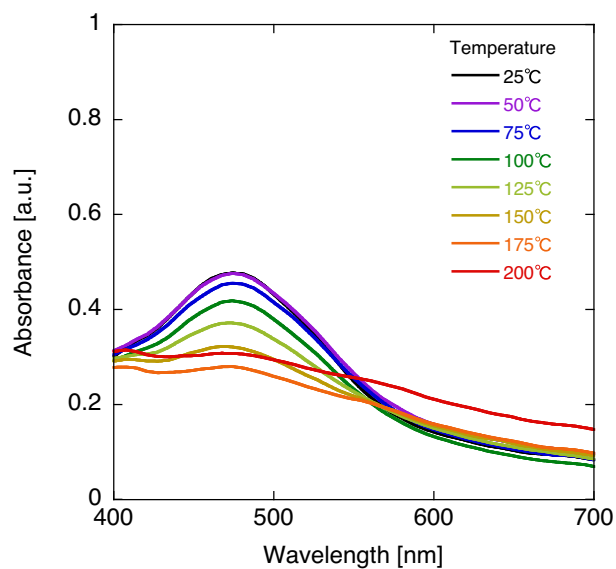
図 5.19 各アニーリング後の膜の外観。



(a)



(b)



(c)

図 5.20 各アニーリング温度における吸収スペクトル。(a) ZnO/ カロテン, (b) ZnO/PC₇₁BM, (c) ZnO/ カロテン:PCBM (混合比 1:4) の結果を示す。

PL 測定

熱負荷としてホットプレートを使用し、膜に任意の温度で10分間アニーリングし、サンプルを作製した。ここではカロテン:PC₇₁BM膜と、比較のためPCDTBT:PC₇₁BM膜に対しても測定した。励起波長はカロテン:PC₇₁BM膜の場合、450 nmと580 nmの二種類を用い、PCDTBT:PC₇₁BM膜の場合580 nmのみを用いて測定した。

カロテン:PC₇₁BM膜、PCDTBT:PC₇₁BM膜における各励起波長で測定したPLスペクトルをそれぞれ図5.21, 5.22に示す。励起光450 nmのカロテン:PC₇₁BM膜におけるPLスペクトルではアニーリング温度が高いほどクエンチングが低下した。これはPC₇₁BMまたは、カロテンのドメインサイズ増加を示唆する。また、励起光580 nmでも同じ傾向がみられたPCDTBT:PC₇₁BM膜でも同様にアニーリング温度が高いほど低下したが、その変化量はわずかであり高い熱安定性を有すると示された。

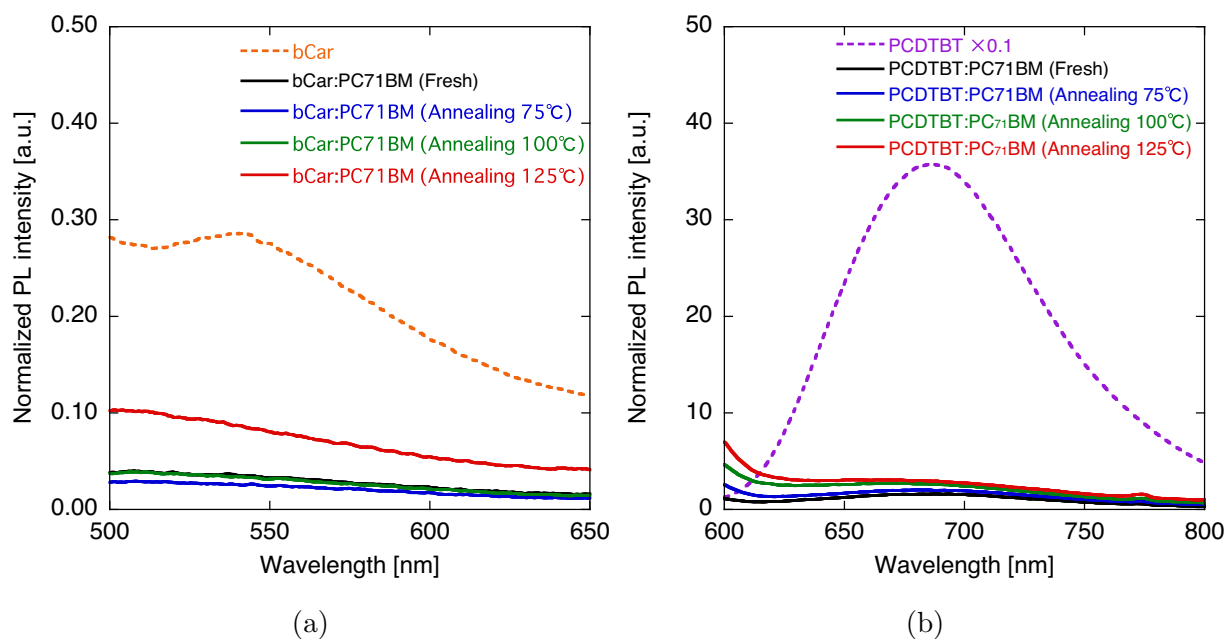


図 5.21 アニーリングした カロテン:PC₇₁BM 混合膜の PL スペクトル。励起波長 (a) 450 nm , (b) 580 nm .

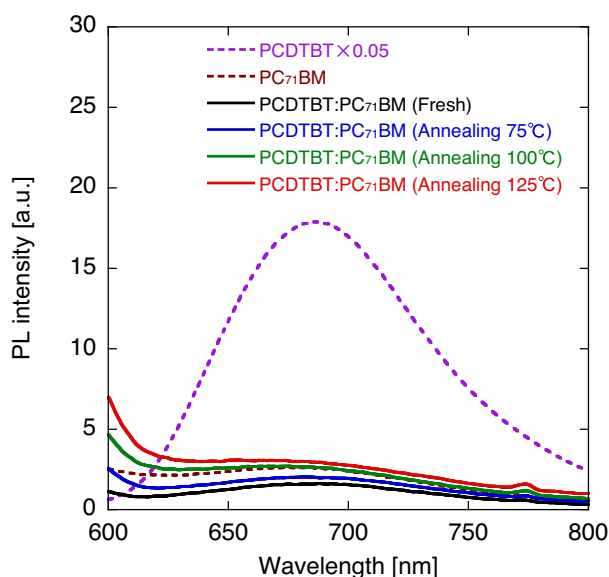
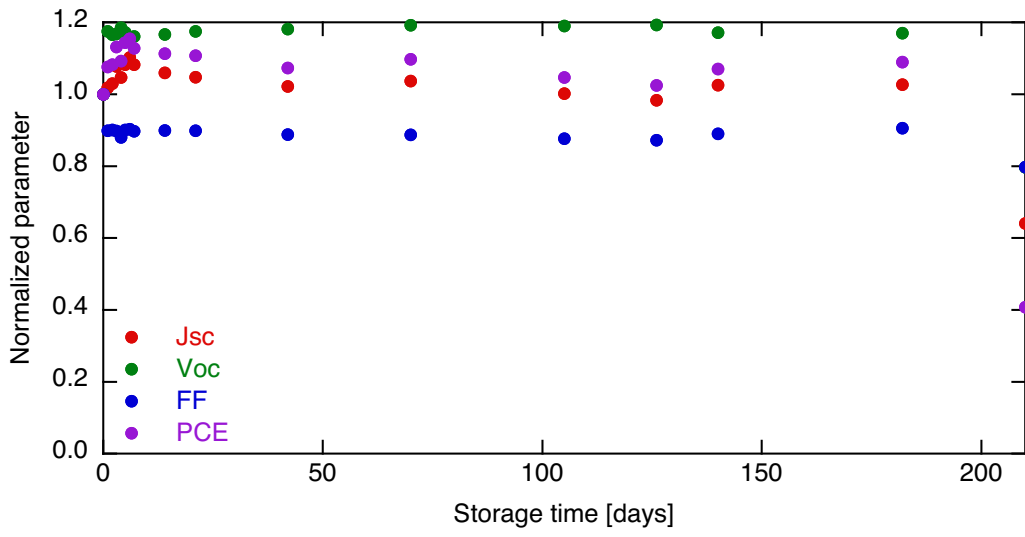


図 5.22 アニールした PCDTBT:PC₇₁BM 混合膜の PL スペクトル．励起波長 580 nm．

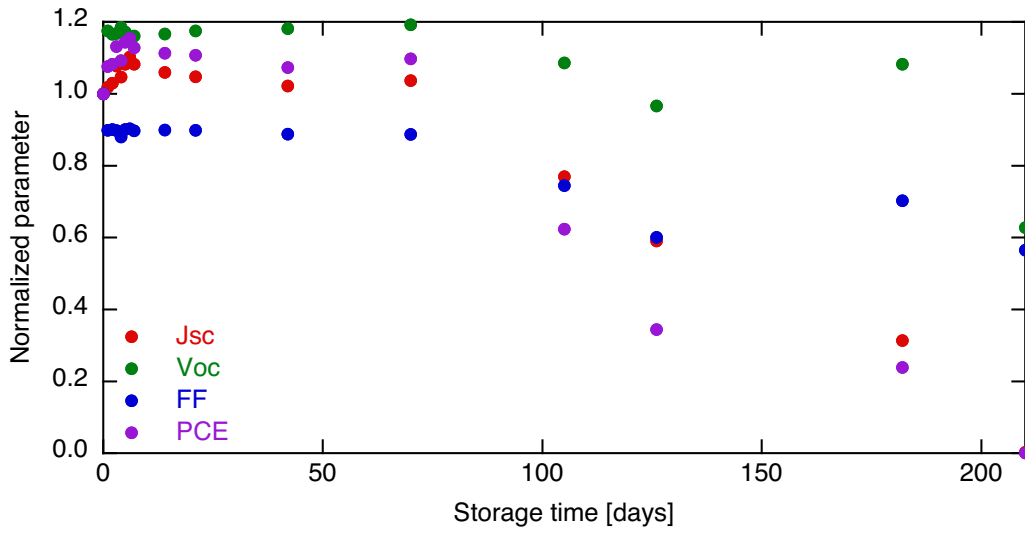
5.3 保管寿命

太陽電池の耐久性を表す指標の一つとして，光や熱などの負荷を与えず，材料自体の自然劣化の観測が必要である．特に有機材料は酸化などの影響を受けやすいため安定性が無機半導体よりも低く，有機太陽電池の実用化を遅らせている原因となっている．ここでは，デバイスを大気中で暗状態にて保管し，任意の時間ごとに特性パラメータから保管寿命 (shelf life) を観測した．

J-V 特性暗所，大気中にデバイスを保管し，その特性パラメータの経日変化を測定した．測定したデバイスは不透明/半透明構造のカロテン:PC₇₁BM デバイス (混合比 1:4，溶媒クロロロベンゼン，膜厚 30 nm) であり，経過日数は 210 日間である．不透明デバイス，半透明デバイスの各パラメータにおける経日変化をそれぞれ図 5.23 に示す．不透明デバイスは 180 日経過後 PCE に低下が確認された．一方，半透明デバイスは 120 日程度の経過時点で PCE 低下がみられ，デバイス構造の違いによる安定性の差異がみられた．これは半透明デバイスの被覆電極である Ag の酸化によるものと考えられる．



(a)



(b)

図 5.23 カロテン太陽電池の大気中，暗所保存時における特性パラメータの経日変化．(a) 不透明デバイス，(b) 半透明デバイス．

吸光度

保管時間による変化を観測するため、光安定性測定と同様に吸光スペクトルを測定した。各保管時間における膜の状態を図 5.24 に示す。図 5.24 より、保管時間に応じてカロテンの色が消失していく過程が観察された。ただし、光照射時やアニール時の変化と比べるとその消失速度は遅く、自然劣化の速度は比較的緩やかであるとわかる。

任意の保管期間での吸収スペクトル測定結果を図 5.25 に示す。図 5.25 より、光安定性測定と同様にカロテンの吸収が減っていく過程が観察された。また、PC₇₁BM は高い安定性をもつことが確認できた。そして、混合膜および対極電極を蒸着した試料は安定性が向上し、混合膜かつ対極電極で被膜したものは 24 時間では、ほとんど吸収スペクトルに変化がでなかった。




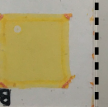
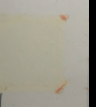



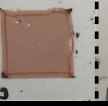

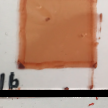
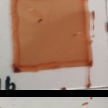
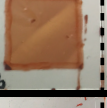
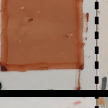

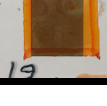




storage time [min]	0	10	60	360	1440
bCar					
PC ₇₁ BM					
bCar:PC ₇₁ BM					
bCar/electrode					

図 5.24 各保管時間における膜の外観。

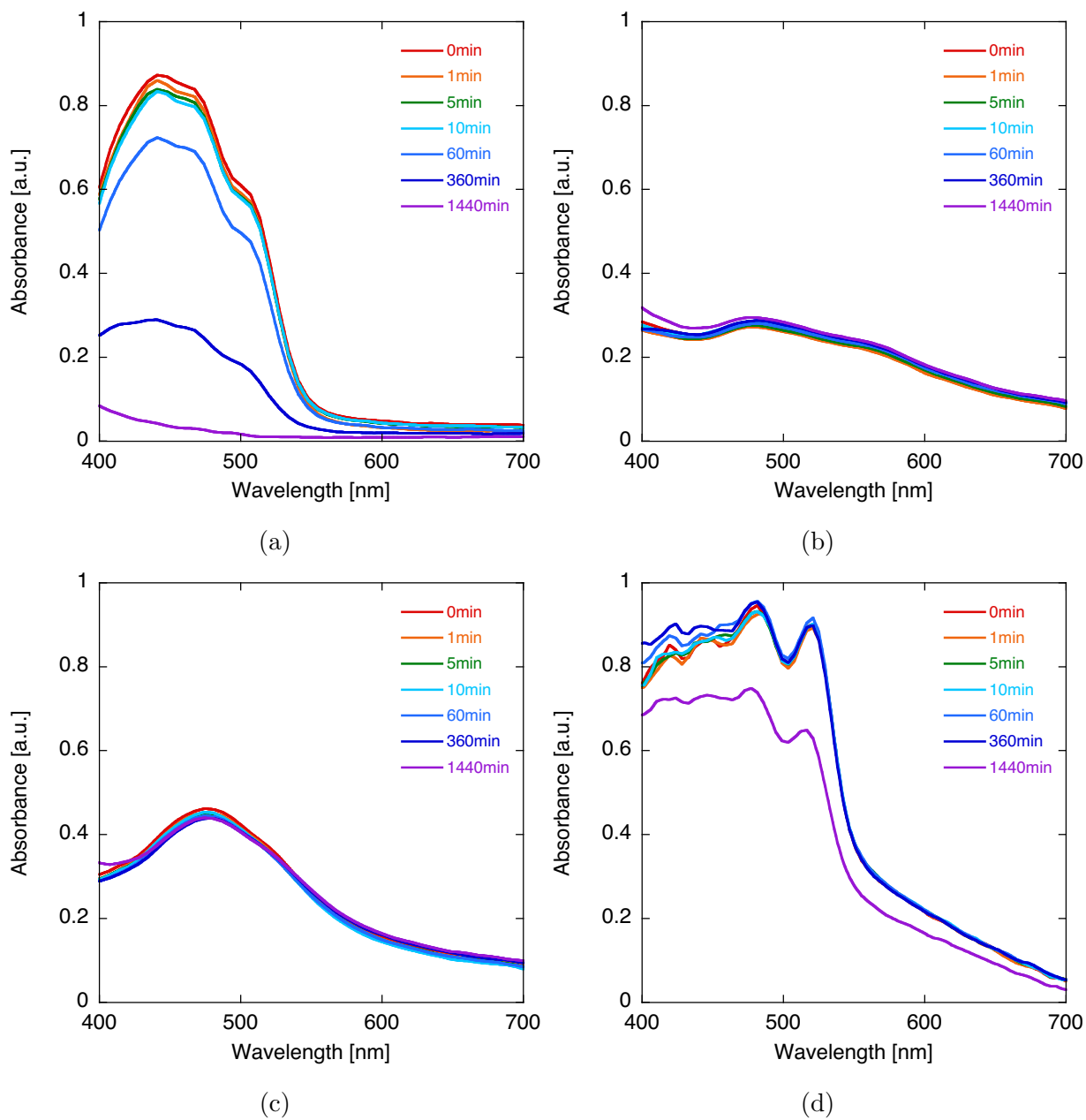


図 5.25 各保管時間における吸収スペクトル . (a) ZnO/ カロテン , (b) ZnO/PC₇₁BM , (c) ZnO/ カロテン:PCBM (混合比 1:4) , (d) ZnO/ カロテン/MoO₃/Ag/MoO₃ の結果を示す . 光源にはキセノンランプを用いた (100 mW/cm²) .

dark J - V

不透明デバイス, 透明デバイスにおける各保管日数にて dark J - V 特性を行った結果と, そのフィッティングを図 5.26 に示す. また, ダイオード特性の経日変化を図 B.2 に示す. 図 B.2 より, 不透明デバイスはダイオード定数が一定であるのに対して, 半透明デバイスは 70 日経過以降, 急激に増加する傾向がみられた. これは半透明デバイスは被覆電極として 15 nm の銀電極を用い, その上に MoO_3 を積層する構造のため, 内部に酸素が注入され, 銀の酸化が再結合に起因したと考えられる. 銀が参加すると直列抵抗の増加や, キャリアのトラップ準位の増加を生じる可能性がある. デバイスの特性パラメータ上も 70 日の経過以降すべてのパラメータが低下する傾向がみられており, ダイオード特性の悪化が関係していると考えられる.

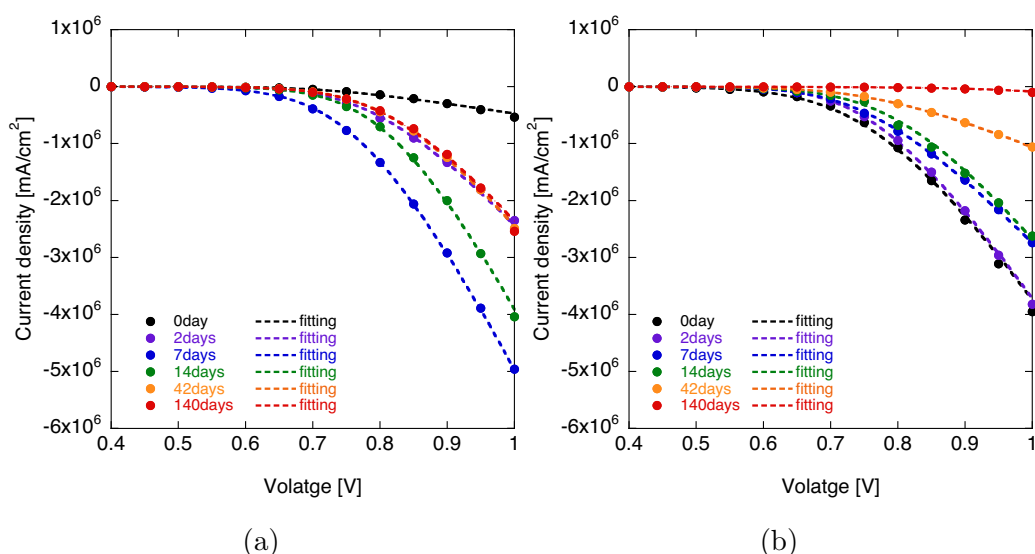


図 5.26 各暗所保管日数における dark J - V 特性とフィッティング. (a) 不透明デバイス, (b) 透明デバイス.

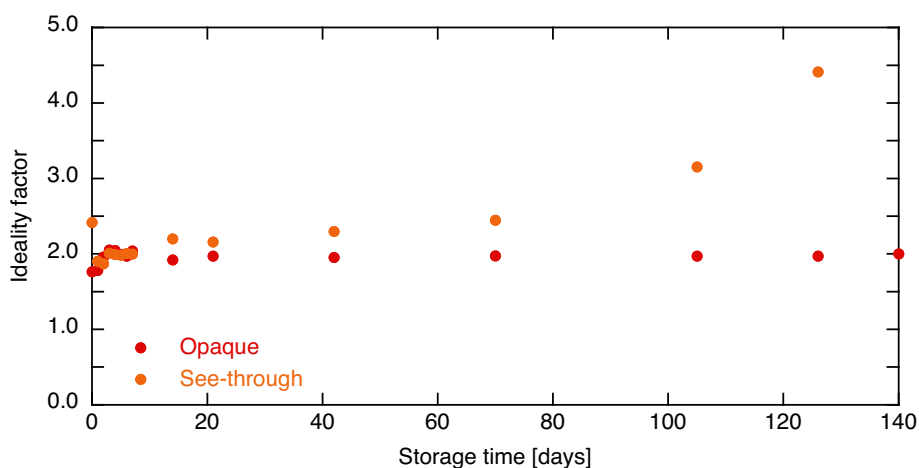


図 5.27 ダイオード定数の暗所保管日数依存性.

第6章 結論

本研究ではSDGsおよびグリーンケミストリーへの貢献のため、天然色素カロテノイドを用いた持続可能なOSCを作製した。はじめに食料廃棄物から高濃度、高純度なカロテノイドの抽出方法を検討した。抽出溶媒としてクロロベンゼンを用いて、ニンジンの皮を乾燥させ、ミキサーで細かく粉碎し、180分間の超音波処理を行うという抽出プロセスを8回繰り返したところ、濃度約0.20 mg/mLのカロテノイド溶液を得た。試料の乾燥処理によって余分な水分を除去すると、フィルターを用いずともカロテノイド試薬の溶液と類似した吸光度スペクトルが得られ、比較的高純度のカロテノイドを抽出可能であると示した。簡易なプロセスを用いてOSCの光電変換材料を抽出でき、食料廃棄物の再利用方法の一つとして期待される。

そしてカロテン、リコピンを活性層活性層ドナー材料に直接適用しカロテノイドOSCの光電特性、活性層状態の観察、安定性の評価を行った。先行研究で用いられたカロテン:PC₆₁BM順構造太陽電池をベースとして、カロテンOSCのデバイス構造、活性層条件を検討した。順構造デバイスと比較して逆構造デバイスでは同程度の太陽電池特性を示した。逆構造デバイスは大気中でも安定性の高い対極電極MoO₃/Agを用いるため、長期的な安定性の向上が考えられる。アクセプター材料を可視域に吸収をもつPC₇₁BMに変更したところ、アクセプター側の吸収が増加した結果J_{SC}が大幅に向上した。活性層溶液に用いる溶媒を検討したところクロロベンゼンを用いたときに最も高いPCE=0.61%が得られた。クロロベンゼンと比較して、低沸点のクロロホルム、高沸点のジクロロベンゼンを用いたデバイスよりも効率が向上したことから、活性層形態の細かい調整が出力の向上に起因した。SCLCによる移動度評価では、クロロベンゼン使用時の活性層で正孔移動度が優位であると示した。また、PLクエンチング評価では溶媒の沸点の高さに応じてクエンチング量が低下し、ドメインサイズの増加が示唆され、デバイスのJ_{SC}と同様の傾向を示した。ラマン分光法による分子構造分析では、ピークシフトによるカロテンの π - π スタッキングの強度増加が観測された。また、活性層ドナー材料としてリコピンを用いたOSCを作製し、光電特性と安定性を評価した。リコピン:PC₇₁BMの混合比が1:1、溶媒にクロロホルムを用いた条件にて、最大PCE=0.35%となった。ただし、活性層溶媒にクロロベンゼンを用いたとき、膜にリコピンの結晶が観察され、光電特性を大きく低下させた。ただしウエットプロセスで容易に結晶を作製できるため、OFETなどへの応用が期待される。溶媒にクロロホルムを用いたOSCは、ポストアニーリングによる結晶化の調整によってPCEは最大0.47%まで向上した。

調整したカロテン:PC₇₁BM活性層条件を用いて、対極電極条件を変えて半透明OSCを作製した。可視域の平均透過率は30%であり、波長650 nm付近を強く吸収するためデバイスの色は

橙色の色調となった。PCE=0.43%であり、不透明デバイスに対して30%の低下を示し、透過率と変換効率のトレードオフの関係を示した。安定性を評価したところ、カロテンのみの膜では光強度 100 mW/cm^2 の照射によって3分程度でほとんど脱色するのに対して、PC₇₁BMとの混合や対極電極の被覆によって大幅に抑制された。その結果、24時間の照射に対してもOSC構造においてカロテンの吸収低下は生じず、不透明デバイスのPCEは初期値の80%を維持した。このPCEの低下は電極の酸化によるものと考えられる。保管寿命に関しても、180日間の暗所保管後も不透明デバイスのPCEは初期値に対して+9%であり、安定性が高いとされるPCDTBTを上回る寿命を示した。

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々のご指導、ご協力を頂いたこと、厚く感謝申し上げます。特に主任指導教員である岡田佳子教授、ならびに指導教員の Vohra Varun 准教授には研究を通じて熱心なご指導をして頂きました。岡田佳子教授には、学部4年生の頃から終始適切なアドバイスと丁寧な指導をして頂き、精神的にも支えられました。そしてフランスで学会発表をする機会を与えて頂き、非常に有意義な経験となりました。誠に感謝しております。Vohra Varun 准教授には、有機太陽電池に関する多くの知識やノウハウを教えて頂きました。実験の方針や進め方、評価方法に関して、知識の少なかった私に対して、親身にアドバイスをして頂きました。さらに、ドイツのサマースクールに参加させて頂きましたこと、心より感謝しております。

そして、本研究をするにあたり、実験装置を快くお貸しくださった山口浩一教授ならびに沈青教授に心より感謝しております。

最後に、研究に関してもプライベートに関しても大変お世話になりました岡田研究室ならびにポーラ研究室のメンバーには、心から感謝しております。

参考文献

- [1] 外務省, “Japan SDGs Action Platform”, <https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/index.html> (2019/01/15 アクセス).
- [2] C. Lungenschmied, G. Dennler, G. Czeremuszkin, M. Latreche, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, “Flexible encapsulation for organic solar cells”, *Proc. of SPIE* **6197**, 619712 (2006).
- [3] A. Lange, M. Wegener, C. Boeffel, B. Fischer, A. Wedel, and D. Neher, “A new approach to the solvent system for inkjet-printed P3HT:PCBM solar cells and its use in devices with printed passive and active layers”, *Sol. Energ. Mater. Sol.* **94**, 1816 (2010).
- [4] S. Inaba, R. Arai, G. Mihai, O. Lazar, C. Moise, M. Enachescu, Y. Takeoka, and V. Vohra, “Eco-Friendly Push-Coated Polymer Solar Cells with No Active Material Wastes Yield Power Conversion Efficiencies over 5.5%”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 10785 (2019).
- [5] Y. Lin, B. Adilbekova, Y. Firdaus, E. Yengel, H. Faber, M. Sajjad, X. Zheng, E. Yarali, A. Seitkhan, O. M. Bakr, A. El-Labban, U. Schwingenschlögl, V. Tung, I. McCulloch, F. Laquai, and T. D. Anthopoulos, “17% Efficient Organic Solar Cells Based on Liquid Exfoliated WS₂ as a Replacement for PEDOT:PSS”, *Adv. Mater.* **31**, 1902965 (2019).
- [6] N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, and S. R. Forrest, “Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells”, *Phys. Rev. B* **83**, 195326 (2011).
- [7] V. Vohra, “Natural Dyes and Their Derivatives Integrated into Organic Solar Cells”, *Materials* **11**, 2579 (2018).
- [8] F. Yakuphanoglu, M. E. Aydin, and T. Kilicoglu, “Photovoltaic Properties of Au/Carotene/n-Si Organic Solar Cells”, *J. Phys. Chem. B* **110**, 9782 (2006).
- [9] T. Zhuang, S. Sasaki, T. Ikeuchi, J. Kidob, and X. F. Wang, “Natural-photosynthesis-inspired photovoltaic cells using carotenoid aggregates as electron donors and chlorophyll derivatives as electron acceptors”, *RSC Adv.* **5**, 45755 (2015).

- [10] X. F. Wang, L. Wang, Z. Wang, Y. Wang, N. Tamai, Z. Hong, and J. Kido, “Natural Photosynthetic Carotenoids for Solution-Processed Organic Bulk-Heterojunction Solar Cells”, *J. Phys. Chem. C* **117**, 804 (2013).
- [11] R. Tange, K. Inai, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, “Application of self-assembling photosynthetic dye for organic photovoltaics”, *J. Mater. Res.* **26**, 306 (2011).
- [12] Y. W. Wang, S. Sasaki, T. Zhuang, H. Tamiaki, J. P. Zhang, T. Ikeuchi, Z. Hong, and J. Kido, “Dicyano-functionalized chlorophyll derivatives with ambipolar characteristic for organic photovoltaics”, *Org. Electron.* **14**, 1972 (2013).
- [13] E. Wang, Z. Ma, Z. Zhang, K. Vandewal, P. Henriksson, O. Inganäs, F. Zhang, and M. R. Andersson, “An Easily Accessible Isoindigo-Based Polymer for High-Performance Polymer Solar Cells”, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14244 (2011).
- [14] L. Zhu, M. Wang, B. Li, C. Jiang, and Q. Li, “High efficiency organic photovoltaic devices based on isoindigo conjugated polymers with a thieno[3,2-b]thiophene π -bridge”, *J. Mater. Chem. A* **4**, 16064 (2016).
- [15] C. Penicaud, N. Achir, C. Dhuique-Mayer, M. Dornier, and P. Bohuon, “Degradation of β -carotene during fruit and vegetable processing or storage: Reaction mechanisms and kinetic aspects: A review”, *Fruits* 417 (2011).
- [16] T. Y. P. Bonnie and Y. M. Choo, “oxidation and thermal degradation of carotenoids”, *J. Oil Palm Res.* **2**, 62 (1999).
- [17] H. Auweter, H. Haberkorn, W. Heckmann, D. Horn, E. Lüddecke, J. Rieger, and H. Weiss, “Supramolecular Structure of Precipitated Nanosize β -Carotene Particles”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2188 (1999).
- [18] Y. Zhang, L. Chen, X. Hu, L. Zhang, and Y. Chen, “Low Work-function Poly(3,4- ethylenedioxylenethiophene): Poly(styrene sulfonate) as Electron-transport Layer for High-efficient and Stable Polymer Solar Cells”, *Sci. Rep.* **5**, 12839 (2015).
- [19] B. Ecker, J. C. Nolasco, J. Pallares, L. F. Marsal, J. Posdorfer, J. Parisi, and E. Hauff, “Degradation Effects Related to the Hole Transport Layer in Organic Solar Cells”, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 2705 (2011).
- [20] J. Huang, Z. Xu, and Y. Yang, “Low-Work-Function Surface Formed by Solution-Processed and Thermally Deposited Nanoscale Layers of Cesium Carbonate”, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1966 (2007).

- [21] T. Oyamada, C. Maeda, H. Sasabe, and C. Adachi, “Efficient Electron Injection Mechanism in Organic Light-Emitting Diodes Using an Ultra Thin Layer of Low-Work-Function Metals”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 1535 (2003).
- [22] M. Glatthaar, M. Niggemann, B. Zimmermann, P. Lewer, M. Riede, A. Hinsch, and J. Luther, “Organic solar cells using inverted layer sequence”, *Thin Solid Films* **491**, 298 (2005).
- [23] C. W. Tang, “Two layer organic photovoltaic cell”, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- [24] P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest, “Two layer organic photovoltaic cell”, *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003).
- [25] M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, “Three layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments”, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991).
- [26] K. Yoshino, K. Tada, A. Fujii, E. M. Conwell, and A. A. Zakhidov, “Novel Photovoltaic Devices Based on Donor-Acceptor Molecular and Conducting Polymer Systems”, *IEEE Trans. on Electron Devices* **44**, 1315 (1997).
- [27] P. Schilinsky, C. Waldauf, and C. J. Brabec, “Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors”, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3885 (2002).
- [28] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, and A. J. Heeger, “Thermally Stable and Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology”, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1617 (2005).
- [29] K. Gao, S. B. Jo, X. Shi, L. Nian, M. Zhang, Y. Kan, F. Lin, B. Kan, B. Xu, Q. Rong, L. Shui, F. Liu, X. Peng, G. Zhou, Y. Cao, and A. K. Y. Jen, “Over 12% Efficiency Non-fullerene All-Small-Molecule Organic Solar Cells with Sequentially Evolved Multilength Scale Morphologies”, *Adv. Mater.* **31**, 1807842 (2019).
- [30] Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, “Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency”, *Nat. Mater.* **11**, 44 (2012).
- [31] J. Roncali, “Molecular Bulk Heterojunctions: An Emerging Approach to Organic Solar Cells”, *J. Acc. Chem. Res.* **42**, 1719 (2009).
- [32] J. Hou, O. Inganäs, R. H. Friend, and F. Gao, “Organic solar cells based on non-fullerene acceptors”, *Nat. Mater.* **119**, 119 (2018).

- [33] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H. L. Yip, Y. Cao, and Y. Chen, “Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency”, *Science* **361**, 1094 (2018).
- [34] F. Guo, P. Kubis, N. Li, T. Przybilla, G. Matt, T. Stubhan, T. Ameri, B. Butz, E. Spiecker, K. Forberich, and C. J. Brabec, “Solution-Processed Parallel Tandem Polymer Solar Cells Using Silver Nanowires as Intermediate Electrode”, *ACS Nano* **8**, 12632 (2014).
- [35] T. Umeyama, S. Shibata, T. Miyata, K. Igarashi, T. Koganezawa, and H. Imahori, “Regioisomer effects of [70]PCBM on film structures and photovoltaic properties of composite films with a crystalline conjugated polymer P3HT”, *RSC Adv.* **7**, 45697 (2017).
- [36] J. H. Seo, A. Gutacker, Y. Sun, H. Wu, F. Huang, Y. Cao, U. Scherf, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, “Improved High-Efficiency Organic Solar Cells via Incorporation of a Conjugated Polyelectrolyte Interlayer”, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8416 (2011).
- [37] Q. Wan, X. Guo, Z. Wang, W. Li, B. Guo, W. Ma, M. Zhang, and Y. Li, “10.8% Efficiency Polymer Solar Cells Based on PTB7Th and PC71BM via Binary Solvent Additives Treatment”, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 6635 (2016).
- [38] B. Wang, Y. Fu, C. Yan, R. Zhang, Q. Yang, Y. Han, and Z. Xie, “Insight Into the Role of PC71BM on Enhancing the Photovoltaic Performance of Ternary Organic Solar Cells”, *Front. Chem.* **6**, 198 (2018).
- [39] B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, Y. Zuo, M. Zhang, F. Huang, Y. Cao, T. P. Russell, and Y. Chen, “A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency”, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 3886 (2015).
- [40] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, J. Heeger, and C. J. Brabec, “Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells—Towards 10% energy conversion efficiency”, *Adv. Mater.* **18**, 789 (2006).
- [41] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, and K. Yamamoto, “Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%”, *Nat. Energy* **2**, 17032 (2017).
- [42] J. Benick, A. Richter, R. Müller, H. Hauser, F. Feldmann, P. Krenckel, S. Riepe, F. Schindler, M. C. Schubert, M. Hermle, A. W. Bett, and S. W. Glunz, “High-Efficiency n-Type HP mc Silicon Solar Cells”, *IEEE J. Photovolt.* **7**, 1171 (2017).

- [43] T. Matsui, A. Bidiville, K. Maejima, H. Sai, T. Koida, T. Suezaki, M. Matsumoto, K. Saito, I. Yoshida, and M. Kondo, “High-efficiency amorphous silicon solar cells: Impact of deposition rate on metastability”, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 053901 (2015).
- [44] B. M. Kayes, H. Nie, R. Twist, S. G. Spruytte, F. Reinhardt, I. C. Kizilyalli, and G. S. Higashi, “27.6% conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells under 1 sun illumination”, *Proceedings of the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2011).
- [45] M. Nakamura, K. Yamaguchi, Y. Kimoto, Y. Yasaki, T. Kato, and H. Sugimoto, “Cd free Cu (In,Ga)(Se,S)₂ thin film solar cell with a new world record efficacy of 23.35%”, *IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference* (2019).
- [46] F. Solar, “First Solar Builds the Highest Efficiency Thin Film PV Cell on Record”, Press release, <https://investor.firstsolar.com/news/press-release-details/2014/First-Solar-Builds-the-Highest-Efficiency-Thin-Film-PV-Cell-on-Record/default.aspx> (2014).
- [47] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Improvement of the conversion efficiency of a monolithic type dye sensitized solar cell module”, *Nat. Chem.* **6**, 242 (2014).
- [48] E. H. Jung, N. J. Jeon, E. Y. Park, C. S. Moon, T. J. Shin, T. Yang, J. H. Noh, and J. Seo, “Efficient and stable and scalable perovskite solar cells using poly(3-hexylthiophene)”, *Nature* **567**, 511 (2019).
- [49] V. Vohra, “Can Polymer Solar Cells Open the Path to Sustainable and Efficient Photovoltaic Windows Fabrication?”, *Chem. Rec.* **18**, 1 (2018).
- [50] Z. Liu, P. You, S. Liu, and F. Yan, “Neutral-Color Semitransparent Organic Solar Cells with All-Graphene Electrodes”, *ACS Nano* **9**, 12026 (2015).
- [51] T. Sano, S. Inaba, and V. Vohra, “Ternary Active Layers for Neutral Color Semitransparent Organic Solar Cells with PCEs over 4%”, *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 2534 (2019).
- [52] R. Zhu, C. H. Chung, K. C. Cha, W. Yang, Y. B. Zheng, H. Zhou, T. B. Song, C. C. Chen, P. S. Weiss, G. Li, and Y. Yang, “Fused Silver Nanowires with Metal Oxide Nanoparticles and Organic Polymers for Highly Transparent Conductors”, *ACS Nano* **5**, 9877 (2011).

- [53] C. C. Chen, L. Dou, R. Zhu, C. H. Chung, T. B. Song, Y. B. Zheng, S. Hawks, G. Li, P. S. Weiss, and Y. Yang, “Visibly Transparent Polymer Solar Cells Produced by Solution Processing”, *ACS Nano* **6**, 7185 (2012).
- [54] J. Krantz, T. Stubhan, M. Richter, S. Spallek, I. Litzov, G. J. Matt, E. Spiecker, and C. J. Brabec, “Spray-Coated Silver Nanowires as Top Electrode Layer in Semitransparent P3HT/PCBM-Based Organic Solar Cell Devices”, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1711 (2013).
- [55] M. Zhang, X. Guo, W. Ma, H. Ade, and J. Hou, “A Large-Bandgap Conjugated Polymer for Versatile Photovoltaic Applications with High Performance”, *Adv. Mater.* **27**, 4655 (2015).
- [56] J. M. Cho, S. K. Lee, S. J. Moon, J. Jo, and W. S. Shin, “MoO₃/Ag/MoO₃ top anode structure for semitransparent inverted organic solar cells”, *Curr. Appl. Phys.* **14**, 1144 (2014).
- [57] C. Tao, G. Xie, C. Liu, X. Zhang, W. Dong, F. Meng, X. Kong, L. Shen, S. Ruan, and W. Chen, “Semitransparent inverted polymer solar cells with MoO₃/Ag/MoO₃ as transparent electrode”, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 053303 (2009).
- [58] M. Wolf and H. Rauschenbach, “SERIES RESISTANCE EFFECTS ON SOLAR CELL MEASUREMENTS”, *Adv. Energy Convers.* **3**, 455 (1963).
- [59] W. Tress, M. Yavari, K. Domanski, P. Yadav, B. Niesen, J. P. C. Baena, A. Hagfeldt, and M. Graetzel, “Interpretation and evolution of open-circuit voltage, recombination, ideality factor and subgap defect states during reversible light-soaking and irreversible degradation of perovskite solar cells”, *Energy Environ. Sci.* **11**, 151 (2018).
- [60] T. Kirchartz, F. Deledalle, P. S. Tuladhar, J. R. Durrant, and J. Nelson, “On the Differences between Dark and Light Ideality Factor in Polymer:Fullerene Solar Cells”, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2371 (2013).
- [61] J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hörmann, A. Opitz, Y. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch, and W. Brütting, “Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells”, *J. Appl. Phys.* **111**, 054509 (2012).
- [62] S. Suckow, T. M. Pletzer, and H. Kurz, “Fast and reliable calculation of the two-diode model without simplifications”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **22**, 455 (2014).

- [63] P. N. Muragatroyd, “Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **3**, 151 (1970).
- [64] Y. Zhang, H. Wang, Y. Xiao, L. Wang, D. Shi, and C. Cheng, “Liquid Crystalline Perylene Diimide Outperforming Nonliquid Crystalline Counterpart/ Higher Power Conversion Efficiencies (PCEs) in Bulk Heterojunction (BHJ) Cells and Higher Electron Mobility in Space Charge Limited Current (SCLC) Devices”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 11093 (2013).
- [65] E. D. Glowackia, L. Leonatb, G. Voss, M. Bodead, Z. Bozkurte, M. Irimia-Vladu, S. Bauerf, and N. S. Sariciftci, “Natural and nature-inspired semiconductors for organic electronics”, *Proc. of SPIE* **8118**, 81180 (2011).
- [66] J. K. Lee, W. L. Ma, C. J. Brabec, J. Yuen, J. S. Moon, J. Y. Kim, K. Lee, G. C. Bazan, , and A. J. Heeger, “Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells”, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3619 (2008).
- [67] S. Pacheco, F. M. Peixoto, R. G. Borguini, L. S. M. Nascimento, C. R. R. Bobeda, M. C. P. A. Santiago, and R. L. O. Godoy, “Microscale extraction method for HPLC carotenoid analysis in vegetable matrices”, *Sci. Agric.* **71**, 345 (2014).
- [68] Z. Chemat-Djenni, M. A. Ferhat, V. Tomao, and F. Chemat, “Carotenoid Extraction from Tomato Using a Green Solvent Resulting from Orange Processing Waste”, *J. Essent. Oil-Bear. Plants* **13**, 139 (2010).
- [69] N. L. Rozzi, R. K. Singh, R. A. Vierling, and B. A. Watkuns, “Supercritical Fluid Extraction of Lycopene from Tomato Processing Byproducts”, *J. Agric. Food Chem.* **50**, 2638 (2002).
- [70] D. Naviglio, F. Pizzolongo, L. Ferrara, A. Aragon, and A. Santini, “Extraction of pure lycopene from industrial tomato by-products in water using a new high-pressure process”, *J. Sci. Food Agric.* **88**, 2414 (2008).
- [71] M. K. Ravva, T. Wang, and J. L. Bredas, “Nature of the Binding Interactions between Conjugated Polymer Chains and Fullerenes in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells”, *Chem. Mater.* **28**, 8181 (2016).
- [72] T. Umeyama, S. Shibata, T. Miyata, K. Igarashi, T. Koganezawa, and H. Imahori, “Regioisomer effects of [70]PCBM on film structures and photovoltaic properties of composite films with a crystalline conjugated polymer P3HT”, *RSC Adv.* **7**, 45697 (2017).

- [73] B. Ebenhoch, S. A. Thomson, K. Genevičius, G. Juška, and I. D. Samuel, “Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance”, *Org. Electron.* **22**, (2015).
- [74] B. Y. Kadema, M. K. Al-hashimi, and A. K. Hassan, “The Effect of Solution Processing on the Power Conversion Efficiency of P3HT-based Organic Solar Cells”, *Energy Procedia* **50**, 237 (2014).
- [75] K. Kawano, J. Sakai, M. Yahiro, and C. Adachi, “Effect of solvent on fabrication of active layers in organic solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivatives”, *Sol. Energ. Mater. Sol.* **93**, 514 (2009).
- [76] W. H. Baek, H. Yang, T. S. Yoon, C. J. Kang, H. H. Lee, and Y. S. Kim, “Effect of P3HT:PCBM concentration in solvent on performances of organic solar cells”, *Sol. Energ. Mater. Sol.* **93**, 1263 (2009).
- [77] M. N. Yusli, T. W. Yun, and K. Sulaiman, “Solvent effect on the thin film formation of polymeric solar cells”, *Mater.* **63**, 2691 (2009).
- [78] P. L. Santos, M. F. Cenni, B. B. A. Costa, and L. A. Cury, “ β -carotene and oleic acid contributions to the optical properties of amazonic oils”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **347**, 93 (2017).
- [79] Q. Zafar, N. Fatima, K. S. Karimov, M. M. Ahmed, and K. Sulaiman, “Realizing broadband visible wavelength photodiode based on solution-processed ZnPc/PC₇₁BM dyad”, *Opt. Mater.* **64**, 131 (2017).
- [80] V. P. Devarajan, D. Nataraj, T. Pazhanivel, K. Senthil, M. Seol, K. Yong, J. Hermannsdorfer, and R. Kempe, “Molecular conformation dependent emission behaviour (blue, red and white light emissions) of all-trans- β -carotene-ZnS quantum dot hybrid nanostructures”, *J. Mater. Chem.* **22**, 18454 (2012).
- [81] X. R. Martinez, M. S. Vezie, X. Shi, I. McCulloch, J. Nelson, A. R. Goni, and M. C. Quiles, “Quantifying local thickness and composition in thin films of organic photovoltaic blends by Raman scattering”, *J. Mater. Chem. C* **5**, 7270 (2017).
- [82] S. B. Srivastava, S. K. Srivastava, and S. P. Singh, “Molecular-Shape-Induced Efficiency Enhancement in PC₆₁BM and PC₇₁BM Based Ternary Blend Organic Solar Cells”, *J. Phys. Chem. C* **121**, 17104 (2017).

- [83] M. Meinhardt-Wollweber, C. Suhr, A. Kniggendorf, and B. Roth, “Absorption and resonance Raman characteristics of β -carotene in water- ethanol mixtures, emulsion and hydrogel”, *AIP Adv.* **8**, 055320 (2018).
- [84] F. Qu, H. Fu, Y. Li, C. Sun, Z. Li, N. Gong, and Z. Men, “Temperature effect on electronic and vibrational properties of β -carotene aggregates in aqueous ethanol solution”, *Dyes Pigments* **166**, 323 (2019).
- [85] M. Ishigaki, P. Meksiarun, Y. Kitahama, L. Zhang, H. Hashimoto, T. Genkawa, and Y. Ozaki, “Unveiling the Aggregation of Lycopene in Vitro and in Vivo: UV - Vis, Resonance Raman, and Raman Imaging Studies”, *J. Phys. Chem. B* **121**, 8046 (2017).
- [86] P. Chengac and X. Zhan, “Stability of organic solar cells/ challenges and strategies”, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 2544 (2016).
- [87] M. Giannouli, V. M. Drakonakis, A. Savva, P. Eleftheriou, G. Florides, and S. A. Choulis, “Methods for Improving the Lifetime Performance of Organic Photovoltaics with Low-Costing Encapsulation”, *ChemPhysChem* **16**, 1134 (2015).
- [88] S. Wang, Y. Qu, S. Li, F. Ye, Z. Chen, and X. Yang, “Improved Thermal Stability of Polymer Solar Cells by Incorporating Porphyrins”, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 748 (2015).
- [89] C. L. Chochos, N. Leclerc, N. Gasparini, N. Zimmerman, E. Tatsi, A. Katsouras, D. Moschovas, E. Serpetzoglou, I. Konidakis, S. Fall, P. Leveque, T. Heiser, M. Spanos, V. G. Gregoriou, E. Stratakis, T. Ameri, C. J. Brabecdh, and A. Avgeropoulos, “The Role of Chemical Structure in Indacenodithienothiophene-alt- Benzothiadiazole Copolymers for High Performance Organic Solar Cells With Improved Photo-Stability Through Minimiza....”, *J. Mater. Chem. A* **5**, 25064 (2017).
- [90] S. Pont, F. Foglia, A. M. Higgins, J. R. Durrant, and J. T. Cabral, “Stability of Polymer:PCBM Thin Films under Competitive Illumination and Thermal Stress”, *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1802520 (2018).
- [91] D. Baran, R. S. Ashraf, D. A. Hanifi, M. Abdelsamie, N. Gasparini, J. A. Röhr, S. Holliday, A. Wadsworth, S. Lockett, M. Neophytou, C. J. M. Emmott, J. Nelson, C. J. Brabec, A. Amassian, A. Salleo, T. Kirchartz, J. R. Durrant, and I. McCulloch, “Reducing the efficiency-stability-cost gap of organic photovoltaics with highly efficient and stable small molecule acceptor ternary solar cells”, *Nat. Mater.* **16**, 363 (2017).

- [92] M. Tembo, M. O. Munyati, S. Hatwaambo, and M. Maaza, “Efficiency enhancement in P3HT:PCBM blends using Squarylium III dye”, *Afr. J. Pure Appl. Chem.* **9**, 50 (2015).
- [93] M. S. Islam, M. E. Islam, A. B. M. Ismail, and H. Baerwolff, “Influence of Thickness and Annealing Temperature on the Optical Properties of Spin-Coated Photoactive P3HT:PCBM Blend”, *Opt. Photon.* **3**, 28 (2013).
- [94] R. C. Mordi, “Mechanism of β -carotene degradation”, *Biochem. J.* **310**, 292 (1992).
- [95] K. Yanagi, Y. Miyata, and H. Kataura, “Highly Stabilized β -Carotene in Carbon Nanotubes”, *Adv. Mater.* **18**, 437 (2006).
- [96] X. Yang, J. Loos, S. C. Veenstra, W. J. H. Verhees, M. M. Wienk, J. M. Kroon, M. A. J. Michels, and R. A. J. Janssen, “Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells”, *Nano Lett.* **5**, 579 (2005).
- [97] T. S. Glen, N. W. Scarratt, H. Yi, A. Iraqi, T. Wang, J. Kingsley, A. R. Buckley, D. G. Lidzey, and A. M. Donald, “Grain size dependence of degradation of aluminium/calcium cathodes in organic solar cells following exposure to humid air”, *Sol. Energ. Mater. Sol.* **140**, 25 (2015).
- [98] R. Mohammadpour and S. Janfaza, “Efficient nanostructured biophotovoltaic cell based on bacteriorhodopsin as biophotosensitizer”, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **3**, 809 (2015).
- [99] K. Murata, Y. Fujii, N. Enomoto, M. Hata, T. Hoshino, and M. Tsuda, “A study on the mechanism of the proton transport in bacteriorhodopsin: the importance of the water molecule”, *Biophys. J.* **79**, 982 (2000).
- [100] W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs, F. Gao, and J. Hou, “Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability”, *Adv. Mater.* **28**, 4734 (2016).
- [101] H. Yao, L. Ye, J. Hou, B. Jang, G. Han, Y. Cui, G. M. Su, C. Wang, B. Gao, R. Yu, H. Zhang, Y. Yi, H. Y. Woo, H. Ade, and J. Hou, “Achieving Highly Efficient Nonfullerene Organic Solar Cells with Improved Intermolecular Interaction and Open-Circuit Voltage”, *Adv. Mater.* **29**, 1700254 (2017).
- [102] A. Zusan, B. Giesecking, M. Zerson, V. Dyakonov, R. Magerle, and C. Deibel, “The Effect of Diiodooctane on the Charge Carrier Generation in Organic Solar Cells Based on the Copolymer PBDTTT-C”, *Sci. Rep.* **5**, 8286 (2015).

- [103] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, “For the Bright Future—Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4%”, *Adv. Mater.* **22**, E135 (2010).
- [104] S. H. a. N. a. O. a. Bente and S. Ito, “Improvement of the Light-Harvesting Efficiency in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells by Interfacial Dye Modification”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **804**, 1 (2009).
- [105] S. Honda, S. Yokoya, H. Ohkita, H. Bente, and S. Ito, “Light-Harvesting Mechanism in Polymer/Fullerene/Dye Ternary Blends Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. C* **115**, 11306 (2011).
- [106] T. Liu, Y. Guo, Y. Yi, L. Huo, X. Xue, X. Sun, H. Fu, W. Xiong, D. Meng, Z. Wang, F. Liu, T. P. Russell, and Y. Sun, “Ternary Organic Solar Cells Based on Two Compatible Nonfullerene Acceptors with Power Conversion Efficiency >10%”, *Adv.Mater.* **28**, 10008 (2016).
- [107] H. Xu, H. Ohkita, Y. Tamai, H. Bente, and S. Ito, “Interface Engineering for Ternary Blend Polymer Solar Cells with a Heterostructured Near-IR Dye”, *Adv. Mater.* **27**, 5868 (2015).
- [108] T. Kumari, S. M. Lee, S. Kang, S. Chen, and C. Yang, “Ternary solar cells with a mixed face-on and edge-on orientation enable an unprecedented efficiency of 12.1%”, *Energy Environ. Sci.* **27**, 5868 (2017).

付 録 A バクテリオロドプシン太陽電池

高度好塩菌の紫膜中に存在する光受容タンパク質バクテリオロドプシン (Bacteriorhodopsin, bR) は、微生物由来の天然色素である。bR は波長 568 nm に吸収のピークをもつ紫色の色素であり、高い大気安定性と光安定性をもつ。そして、光駆動プロトンポンプ機構を利用して、これまで光検出器などの光電変換材料として適用されている。一方で色素増感太陽電池 (DSSC) の色素として、太陽電池にも適用されている [98]。ただし、OSC 材料として用いられた報告はされていない。本研究では、OSC 材料として bR を適用するため、はじめに bR が有機半導体として機能するかをキャリア移動度から評価する。さらに、OSC を作製して特性パラメータを観測し、OSC として適用可能かを検討する。

クロロベンゼンによる bR の変性確認

一般的に OSC の材料には脂溶性材料が用いられ、クロロベンゼンやクロロホルムなどの有機溶媒を用いて活性層溶液を作製する。bR は水を溶媒とした懸濁液にすることができるが、生体材料であるため有機溶媒との混合によって材料がダメージを受けると考えられる。ここでは、bR 活性層に用いる電子アクセプターとして LUMO, HOMO 準位において相性がよく、吸収スペクトルが bR と相補関係にある ITIC をアクセプター材料として検討する。ITIC は脂溶性であり純水に不溶であるため、bR の溶媒置換が必要である。そこで、bR 懸濁液中にクロロベンゼンを混ぜ、アニーリングすることで水を蒸発させ、溶媒をクロロベンゼンに置換した。アニーリングは bR の許容温度 (130~140) 以下である 110 でおこなった。変性の様子を図 A.1 に示す。図 A.1 よりクロロベンゼン投与直後すぐに紫色から赤色に、アニーリングによってオレンジ、そして黄色へと色が変化した。これは bR のもつレチナールとオプシンの構造が分解され、結合長が短くなり吸収波長が短波長側へとシフトしたためと考えられる。したがってクロロベンゼン系への溶媒置換は不可であり、bR と混合する電子アクセプターとして溶媒を純水とする C₆₀PEG もしくは PrC₆₀MA を検討する。

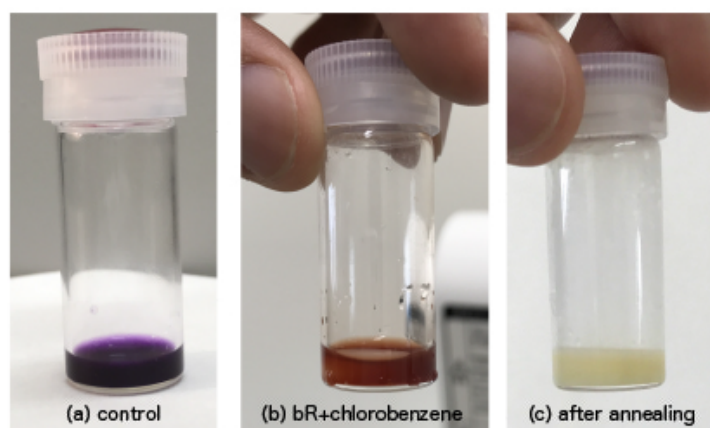


図 A.1 クロロベンゼンによる bR の変性．溶媒を水からクロロベンゼンに置換していく過程で bR に変性が生じた．

bR:C₆₀PEG 活性層の吸光度測定

bR:C₆₀PEG 太陽電池が適当な光吸収をしているか調べるため吸光度測定を行った．測定には紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光, V-670) を用いた．なお測定試料は bR:C₆₀PEG 溶液 (混合比 1:0.5) で、スピンコーティング法にて成膜した薄膜 (膜厚: ~80 nm) である．吸光度測定の結果を図 A.2 に示す．bR は 568 nm をピークとした 450~700 にわたる広い吸収をもつことが知られている．図 A.2(a) より bR の吸収スペクトルはほとんど検知できなかった．ただし吸光度を拡大した図 A.2(b) では bR の吸収が見られた．したがって今回のデバイスにおいてもドナー材料である bR の吸収が小さいことが低い効率の原因と考えられる．

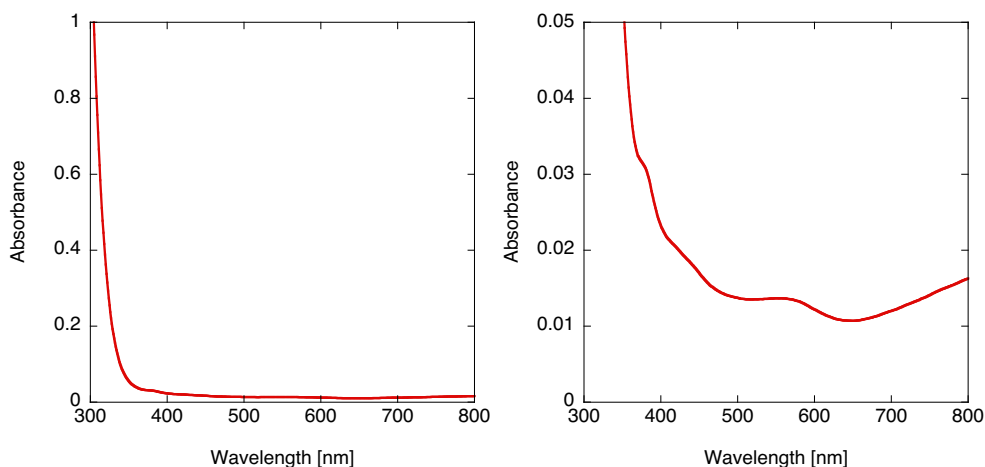
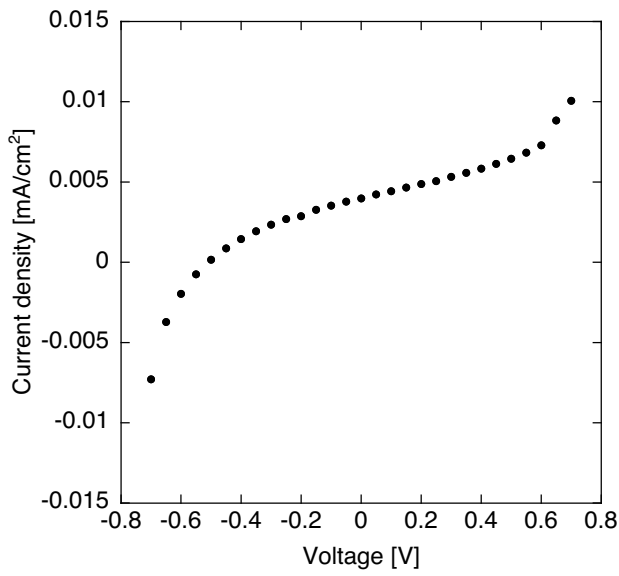


図 A.2 bR:C₆₀PEG(混合比 1:2) 活性層薄膜の (a) 吸光度．(b) 吸光度拡大図．

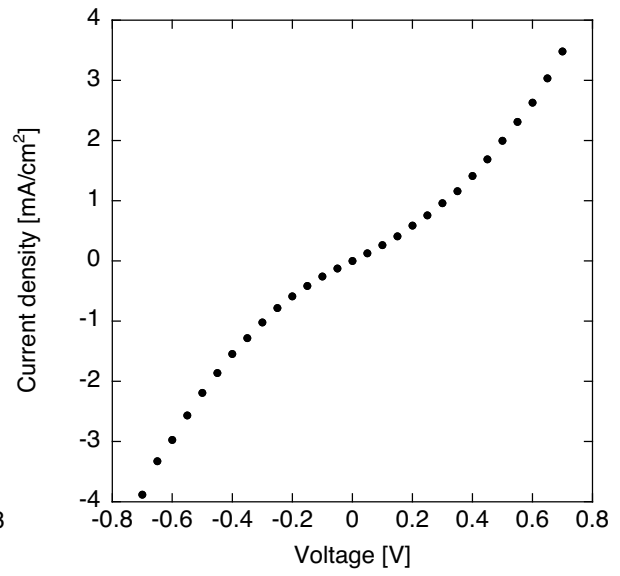
ホールオンリーデバイスによる bR のキャリア移動度測定

bR のキャリア移動度を実験から算出するため電子、もしくは正孔のどちらかのみを通すようなデバイスを設計する．今回は正孔移動型のホールオンリーデバイスを作製し，bR が p 型の有機半導体であるかを調べる．デバイス構造は ITO/PEDOT:PSS/活性層/MoO₃/Ag であり，PEDOT:PSS は正孔輸送層，MoO₃ は正孔注入層である．活性層は bR と C₆₀PEG を 1:0.5 の質量比で 12 時間以上混合した．PEDOT:PSS はスピンコーティング法で 4000 rpm，30 秒の条件で成膜した．このときの膜厚は ~40 nm である．その後 200 度で 10 分アニーリングし，上から活性層混合液をスピンコーティング法で成膜した．今回は活性層のスピンコーティング回転数を 1000 rpm と 2000 rpm で行って膜厚を変えて比較した．その後 MoO₃ および Ag を真空蒸着法でそれぞれ 10 nm, 70 nm ずつ堆積させた．作製したホールオンリーデバイスに対して電圧を印加し，デバイスに流れる電流を測定した．2000 rpm で活性層を成膜したデバイスの電圧電流応答を図 A.3 に示す．図 A.3 より電圧印加に対してキャリアの移動が生じ電流が流れることを確認した．bR が n 型であればキャリアが電子であり，このデバイスでは電子は障壁により移動できないため電流は生じないはずである．したがって bR は p 型の有機半導体であるといえる．ただし，回転数が 1000 rpm の場合でも電流は流れたが印加電圧なし ($V = 0$) であっても電流が生じていたためキャリア移動度計算においてそのまま適用するのは正確性に欠けると思われる．したがって以降は，活性層成膜条件として回転数 2000 rpm の結果を用いて移動度を導出する．

キャリア移動度の算出には活性層の膜厚が必要であるため DEKTAK で膜厚を測定した．活性層は PEDOT:PSS 層が ~40 nm であることから，1000 rpm で ~81 nm，2000 rpm で ~44 nm である．また，ITO は ~140 nm，MoO₃ と Ag の蒸着層は合わせて ~95 nm である．キャリア移動度の算出には SCLC を用い，bR の誘電率は 20 とした [99]．図 A.4(a) にホールオンリーデバイス (回転数 2000 rpm) の電圧電流特性結果における電圧が正の領域の結果 (線形および片対数表示) である．bR の有する正孔移動度 μ_0 は，片対数表示における指数近似フィッティングのパラメータを求めれば良い．なお SCLC は活性層中にキャリアがトラップしないような条件が前提となり，電圧を印加していくとキャリアが活性層中を移動しトラップに捉えられる状態と，トラップが満たされ活性層中で損失なく移動できる状態の后者がその条件となる．それらの状態は図 A.4 からも確認できた．測定した電圧電流特性，膜厚より bR の有するキャリア移動度 μ_0 を導出したところ $2.75 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ であった．また $\beta = 1.0 \times 10^{-6}$ であった．一般の有機半導体におけるキャリア移動度は $10^{-6} \sim 10^2$ であるしたがって bR のもつ移動度は極めて小さく，電気特性においてほとんど絶縁的であるといえる．

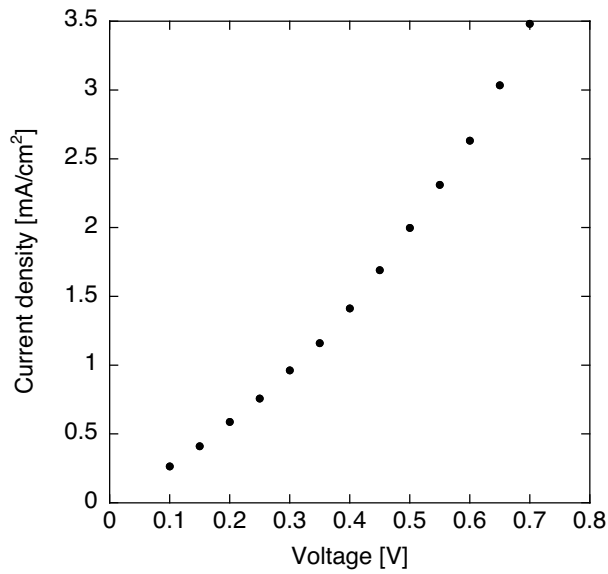


(a)

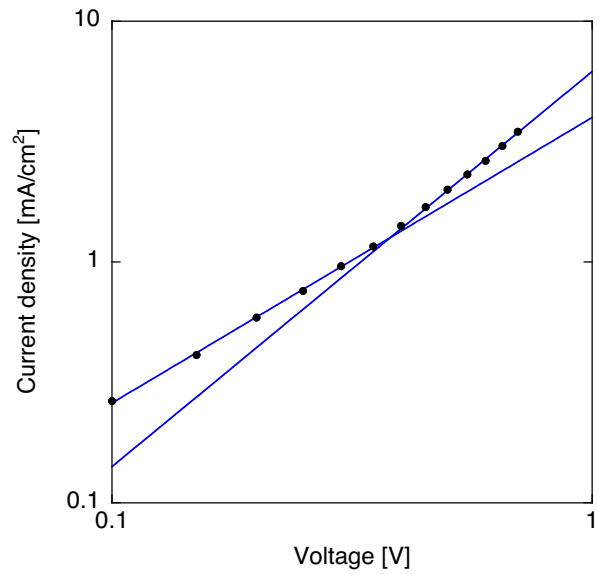


(b)

図 A.3 ホールオンリーデバイスの電圧電流特性 . (a) 1000 rpm , (b) 2000 rpm .



(a)



(b)

図 A.4 ホールオンリーデバイスの電圧電流特性 . (a) 線形表示 , (b) 片対数表示であり実線はキャリアの trap 領域または fill 領域でのフィッティング結果を示す .

bR を活性層とした逆構造有機薄膜太陽電池

bR を活性層とした有機薄膜太陽電池を作製し，ソーラーシミュレーターによる太陽電池評価をした．構造は前章のホールオンリーデバイスにおける PEDOT:PSS 層を ZnO に変えたものであり，逆構造太陽電池である．ZnO はスピンコート法にて 3000 rpm，40 秒の条件で成膜した．また，1 つの基板の上に照射面積 $1\text{mm} \times 2\text{mm}$ の sample が 4 つ配置された構成である．このときの ZnO 膜厚は $\sim 30\text{nm}$ である．今回は活性層の膜厚を変えるため，スピンコーティング法の 500, 2000, 4000, 6000 rpm の回転数で成膜した．また，濃度を 1/10 にした活性層混合液を用いてキャスト法で 10, 20 μL の液量で成膜した． J - V 特性には照射光 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ，AM1.5 の光源を使用した．多くのデバイスでは太陽電池特性が観察されなかった (効率 0)．太陽電池特性が確認できたスピンコーティング法 500 rpm，キャスト法 10 μL の結果を図 A.5 に示す．スピンコーティング法 500 rpm では効率 $2.0 \times 10^{-4}\%$ ， $\text{FF} = 20\%$ ，キャスト法 10 μL では $0.92 \times 10^{-4}\%$ ， $\text{FF} = 0.23$ であった．効率は一般的な有機薄膜太陽電池の値よりも 3~4 桁程度低いものではあるが，太陽電池特性を確認できたことは有意である．

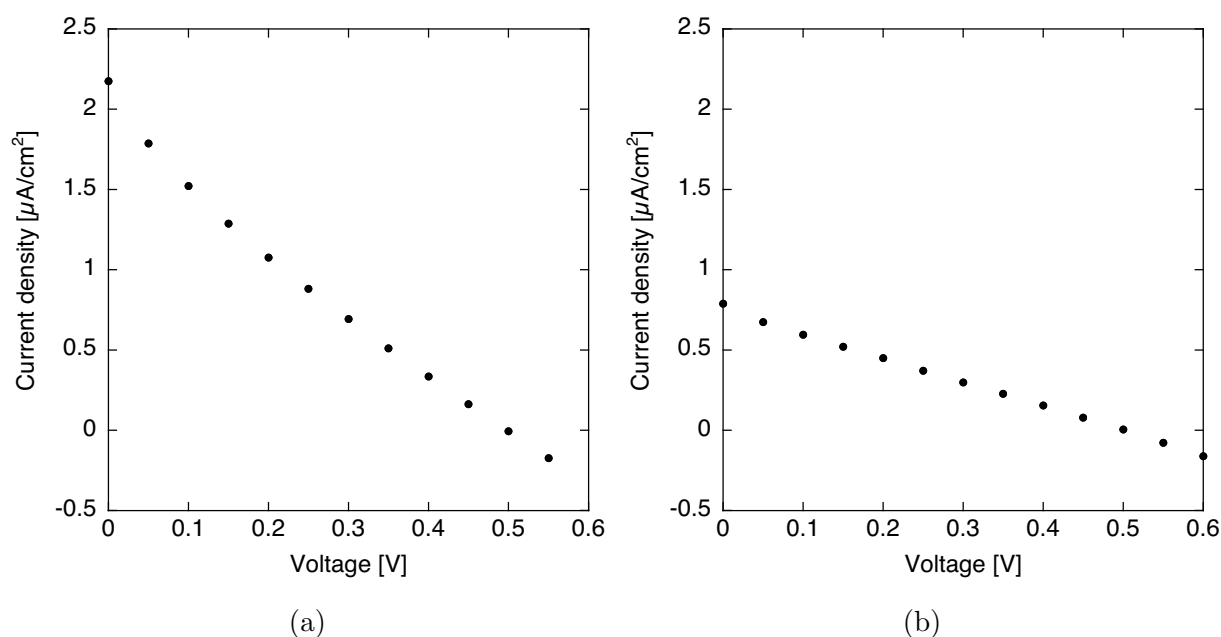


図 A.5 bR を活性層とした有機薄膜太陽電池の J - V 特性．(a) スピンコーティング法: 500 rpm, (b) キャスティング法: 10 μL .

表 A.1 bR:C₆₀PEG OSC の特性パラメータ

Method		Thickness [nm]	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF [%]	η [%]
spin	500 [rpm]	202.0	2.17×10 ⁻³	0.498	20.4	2.21×10 ⁻⁴
	2000 [rpm]	78.2	-	-	-	-
	4000 [rpm]	15.4	-	-	-	-
	6000 [rpm]	15.5	-	-	-	-
cast	10 [μL]	202.9	0.79×10 ⁻³	0.503	23.4	0.75×10 ⁻⁴
	20 [μL]	1023.2	-	-	-	-

付 録 B カロテン三元太陽電池

本章では，吸収域の補間，およびエネルギー輸送の高効率化のため，従来のポリマー：ノンフラーアクセプターから構成される活性層材料の組み合わせに カロテン添加し，三元 OSC を作製した．そして カロテンの添加量を変えて J - V 特性を測定し，特性パラメータを評価した．

PBDB-T:ITIC 二元太陽電池

Poly[[4,8-bis[5-(2-ethylhexyl)-2-thienyl]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]-2,5-thiophene-diyl[5,7-bis(2-ethylhexyl)-4,8-dioxo-4H,8H-benzo[1,2-c:4,5-c']dithiophene-1,3-diyl]] polymer (PBDB-T) : 3,9-bis(2-methylene-(3-(1,1-dicyanomethylene)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene (ITIC) (図 B.1) を活性層材料に用いた OSC は現在 11% を超える PCE が報告されている [100, 101]．本研究では正孔輸送の促進かつ，吸収を広げるため，この系に β -カロテンを添加した三元活性層を検討する．

カロテンの添加によって PBDB-T:ITIC 活性層の非吸収領域である波長 450 nm のエネルギー収集，また カロテンから PBDB-T へのエネルギー移動が考えられる．

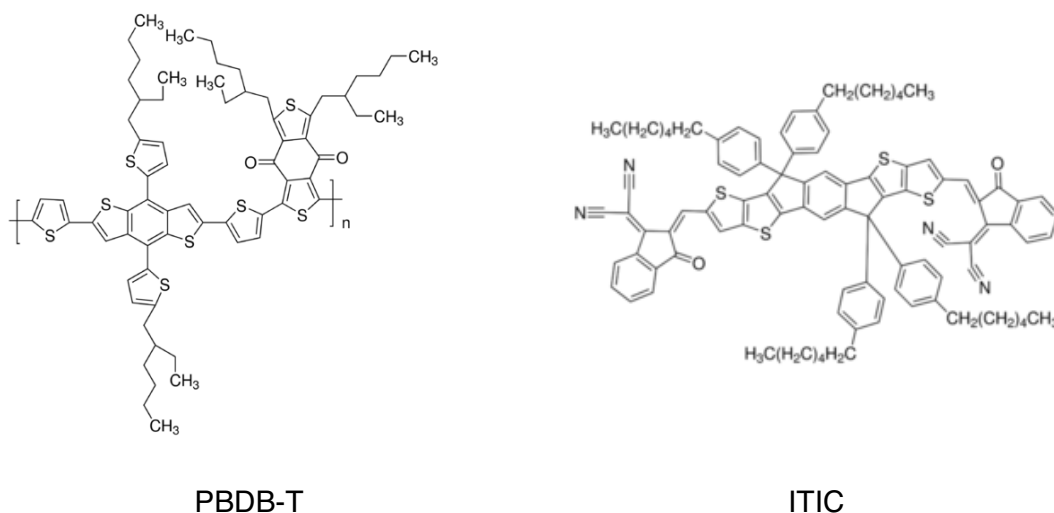


図 B.1 PBDB-T, ITIC の分子構造．

はじめに PBDB-T:ITIC を活性層として用いる，逆構造デバイスの条件を調整した．PBDB-T, ITIC をそれぞれ 10 mg/mL の濃度でクロロベンゼンに混合し活性層溶液を作製した．そしてマグネットスターラーを用いて 40 度で 3 時間以上攪拌した．また，溶液中に 1,8-ジヨードオクタン (1,8-Diiodooctane, DIO) を 0.5 v% 添加した．DIO はドナーまたはアクセプター分子間に結合し，適量の添加によってポリマーの過剰な位相分離を抑制し，高効率な位相分離形態を形成すると知られている [102, 103]．ただし，DIO 濃度が高いと位相分離を促進し，ドナー-アクセプター界面の減少が生じるため，添加量の調整が必要である．活性層溶液のスピンコーティング成膜時における回転速度を変えて，膜厚を調整した．スピンコート回転速度は 500, 1000, 1500, 2000 rpm を用い，膜厚は Dektak で測定した．各活性層膜厚で作製した PBDB-T:ITIC OSC の J - V 特性を図 B.2 に示す．最大効率を得たのは活性層膜厚 55 nm の条件であり，このとき PCE=6.6% であった．100 nm はわずかに J_{SC} は増加するが，直列抵抗や FF が低下し結果として PCE がさがり，それ以上分厚い膜では大きく J_{SC} が低下した．また，活性層膜厚 40 nm では光吸収量が減り J_{SC} が低下した．

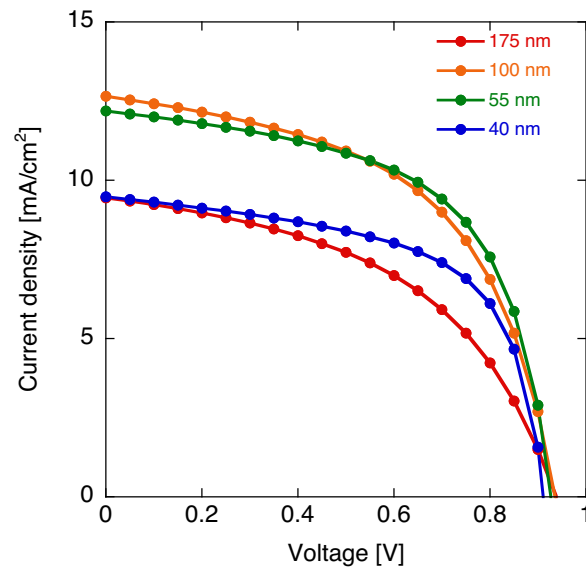


図 B.2 PBDB-T:ITIC OSC の J - V 特性における活性層膜厚依存性．

表 B.1 各スピコート回転速度で活性層を成膜したときの PBDB-T:ITIC デバイスの特性パラメータ

Spin [rpm]	Thickness [nm]	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	PCE [%]
500	175	9.45	0.94	47.8	4.23
1000	100	12.7	0.94	53.4	6.32
2000	55	12.2	0.93	58.3	6.59
4000	40	9.48	0.91	60.1	5.19

DIO 添加依存性

ここまで、先行研究の条件を参考に DIO を 0.5 v% 添加した活性層溶液を用いて OSC を作製したが、ここでは DIO の影響を確認するため DIO を添加しない活性層溶液を用いて OSC を作製した。スピコート回転速度は 2000 rpm であり、活性層膜厚は約 50 nm である。DIO 無添加または 0.5 v% で添加した PBDB-T:ITIC OSC の J - V 特性を図 B.3 に示す。図 B.3 から、DIO の添加によって J_{SC} と FF が向上した。これは、結晶性が向上した結果ドメインサイズが増加したためと考えられる。したがって DIO による結晶性の調整はデバイスの PCE 向上において効果的であることがわかる。

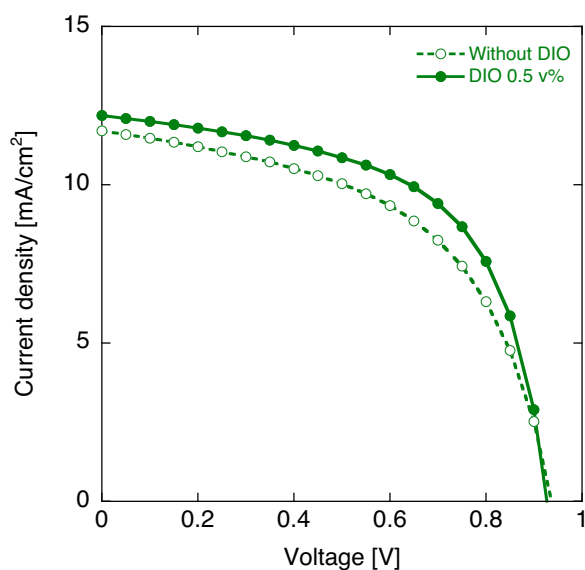


図 B.3 PBDB-T:ITIC OSC の J - V 特性における DIO 添加依存性。

PBDB-T:ITIC: カロテン三元太陽電池

2種類のドナー材料と1種類のアクセプター、1種類のドナーと2種類のアクセプター、もしくは光捕集機能の増強のため色素を組み合わせた太陽電池を、三元太陽電池という [104–106]。混合材料を増やすことで従来のドナーアクセプターから構成される2種類の材料では補完できなかった太陽光スペクトルの吸収域を拡大する、またはキャリアの輸送をスムーズにするなどが期待される [107,108]。活性層溶液中に カロテンを添加した PBDB-T:ITIC: カロテン溶液を用いて三元 OSC を作製した。PBDB-T:ITIC: カロテン溶液を、混合比 1:1:0, 1:1:0.01, 1:1:0.05, 1:1:0.1, 1:1:0.2 で作製し、スピンコーティング法で基板に成膜し、その吸光度スペクトルを測定した。波長 630 nm で正規化した急行スペクトルを図 B.4 に示す。図 B.4 より、カロテン添加によって、450 nm の付近で吸収が増加していることがわかる。

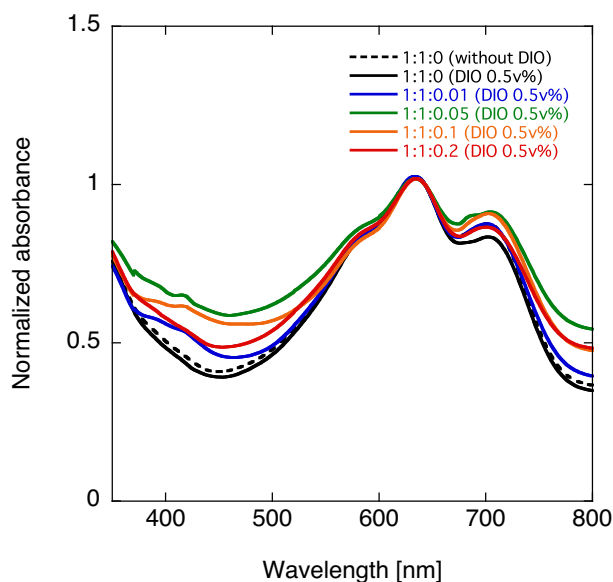


図 B.4 異なる活性層混合比で作製した PBDB-T:ITIC: -カロテン 三元活性層 OSC の吸光度スペクトル

活性層膜厚 50 nm の OSC の J - V 特性を図 B.2 に、特性パラメータを表 B.2 に示す。表 B.2 より、カロテンを混合することで、全ての特性パラメータが低下し、PCE は向上されなかった。 V_{OC} の低下はカロテンの比較的大きな HOMO レベルのため生じたと考えられる。二元太陽電池の場合 V_{OC} はドナーの HOMO とアクセプターの LUMO 間のバンドギャップに相関するが、三元太陽電池の場合は複数のドナーが存在する場合は、その中でもより低い HOMO に左右されやすい。したがって三元太陽電池において V_{OC} の低下は起こりやすく、今回の系も同様の原因が考えられる。一方で J_{SC} や FF はカロテンのもつ導電性の低さによるものと考えられる。低濃度の

カロテン量であっても顕著な低下が生じたため、PBDB-T で生成されたキャリアの一部は、カロテンを介して電極へと伝搬したと考えられる。したがって、PBDB-T:ITIC への添加は太陽電池特性において、好ましくない相性を示した。ただし、カロテンを混合していないデバイスは1分間の照射によってPCE は初期値と比較して9%低下したのに対し、カロテンを1:1:0.01の比率で混合したデバイスは1%の低下であり、安定性が向上した。以上より、カロテンの添加は光電変換プロセスにおいてPCEを低下させる要因として働くが、安定性を向上させる可能性がある。

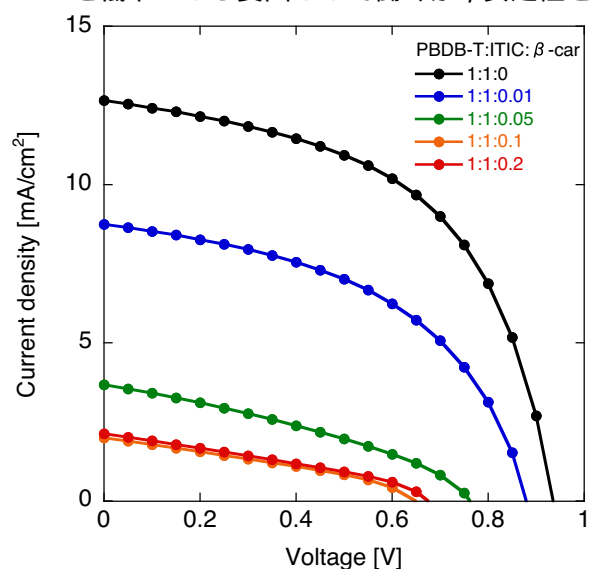


図 B.5 活性層混合比を変えて作製した PBDB-T:ITIC: β -カロテン 三元活性層 OSC の J - V 特性。

表 B.2 活性層混合比を変えて作製した PBDB-T:ITIC: β -car 三元活性層 OSC の特性パラメータ

Blend ratio (PBDB-T:ITIC:bCar)	Spin [rpm]	Thickness [nm]	J_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PCE [%]
1:1:0	500	175	9.45	0.939	47.7	23.2	456	4.23
	1500	110	12.5	0.866	48.9	1.78	336	5.31
	1000	100	12.7	0.936	53.4	10.6	425	6.32
	2000	55	12.2	0.927	58.3	6.74	535	6.59
	4000	40	9.48	0.911	60.1	4.50	581	5.19
1:1:0.01	1500	65	8.74	0.880	48.7	3.00	454	3.74
	2000	64	8.89	0.878	47.7	3.45	438	3.73
1:1:0.05	1500	75	3.43	0.760	34.6	4.65	386	0.986
	2000	55	3.62	0.763	35.2	3.77	380	0.986
1:1:0.1	1500	70	1.73	0.651	33.0	3.19	517	0.371
	2000	60	2.00	0.649	33.8	2.44	467	0.438

付録C イソインディゴ太陽電池

本章では天然色素インディゴをポリマーの一部に組み込んだイソインディゴコポリマーを活性層ドナー材料として用いた OSC を作製し、その $J-V$ 特性および耐久性を検討する。

インディゴベースコポリマー

天然色素の一種であるインディゴを、ポリチオフェン (P3HT) ベースのポリマーに組み込んだコポリマーを太陽電池の活性層ドナー材料に適用した。使用したインディゴベースポリマーはベンゼン環の一部に C_8H_{17} を修飾した ZAC101(図 C.1(a)) と、 $C_{12}H_{25}$ を修飾した ZAC87(図 C.1(b)) である。ZAC101 は繊維質であり、ZAC87 は結晶質の材料である。これら 2 種類のポリマー材料は吸収スペクトルにおいて大きな差はなく、波長 400 nm と 650 nm に吸収ピークを有する藍色の材料である。また過渡吸収測定から、ZAC101 は ZAC87 と比べて長い励起子長をもつと報告されており、ZAC101 を用いたデバイスは高い短絡電流密度 J_{SC} を生じると期待される。ただし、異なる大きさの分子を修飾しているため、膜化したときポリマーの結晶性や結晶構造に差が生じると考えられる。本章ではこの 2 種類のインディゴを組み込んだ合成ポリマーを活性層ドナー材料に適用した。

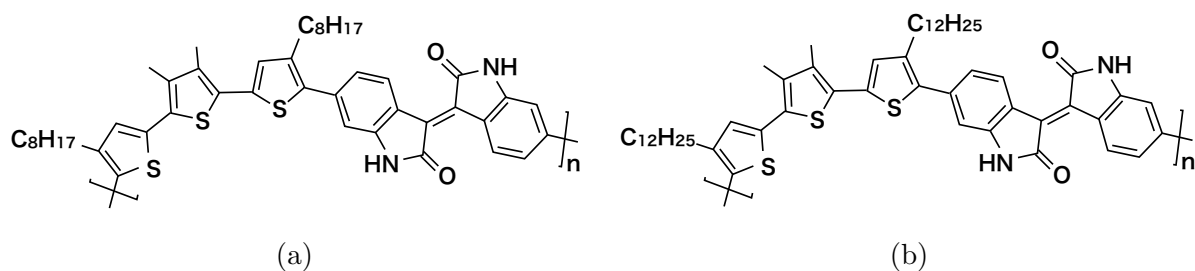


図 C.1 インディゴベースコポリマーの分子構造。(a)ZAC101, (b)ZAC87。

ZAC:PC₇₁BM-OSC

材料提供者の条件に従って活性層溶液を作製、成膜した。混合するアクセプター材料にはPC₇₁BM、溶媒にはジクロロベンゼンを用い、ドナーアクセプター比は1:1.5とした。十分にポリマー材料を溶解し、アクセプター材料と混合するため50度で6時間攪拌した。攪拌後の活性層溶液を図C.2に示す。その後、ポリマーの結晶性を向上させるため、活性層溶液中に添加剤としてジヨードオクタン(DIO)を3 v%混合した。活性層の成膜はスピンコーティング法を用い、大気中で行った。成膜した活性層の吸収スペクトルを図C.3に示す。可視域わたる広い吸収スペクトルを確認した。

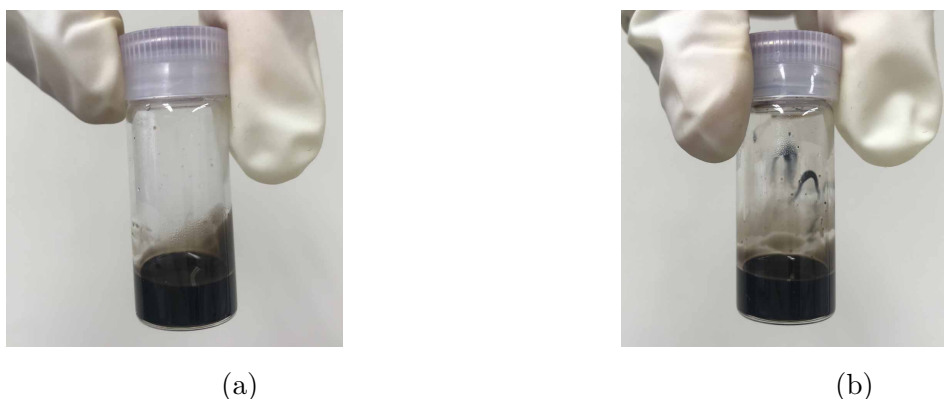


図 C.2 インディゴベースポリマーデバイスの活性層溶液。(a)ZAC101:PC₇₁BM, (b)ZAC87:PC₇₁BM。

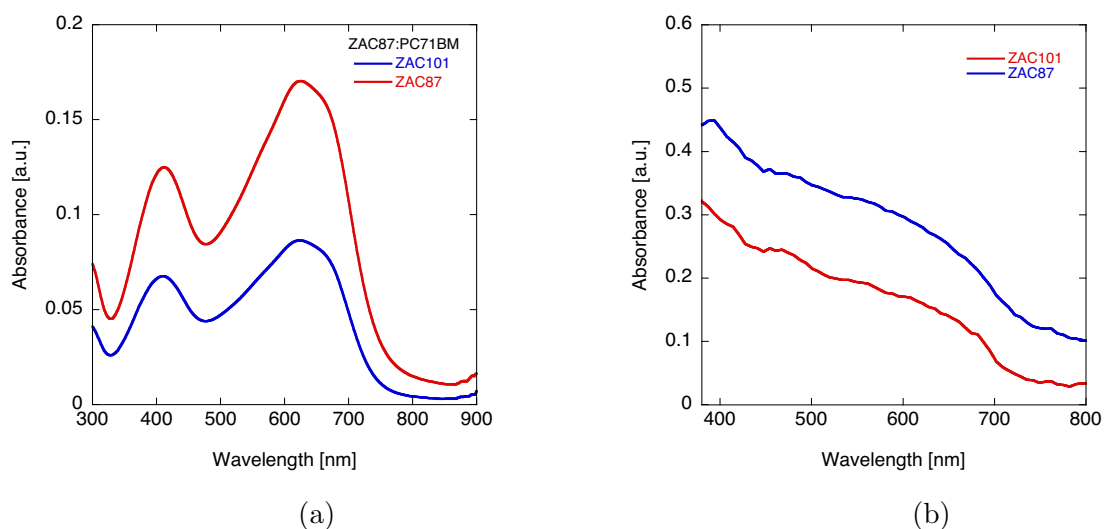


図 C.3 ZAC101, ZAC87の吸収スペクトル。(a) コポリマー膜, (b) コポリマー:PC₇₁BMを1:1.5で混合した活性層膜の吸収スペクトル。活性層は可視域にわたる広い吸収を有する。

はじめに、DIO 添加の有無による特性パラメータ変化を検討した。DIO 未添加、および添加した活性層溶液を回転数 1000 rpm で成膜し、デバイスの J-V 特性をソーラーシミュレーションで測定した (図 C.8)。J-V 特性から得た特性パラメータを表 C.3 に示す。2 種類のインディゴベースポリマーに関して DIO 未添加の J-V 特性を比べると、ZAC101 を用いたデバイスは ZAC87 よりも J_{sc} がわずかに高く、これは長い励起子拡散長により再結合が抑えられたためと考えられる。このときの PCE は ZAC101, ZAC87 デバイスともに約 1.93% であった。また、DIO を添加すると J_{sc} , V_{oc} とともに減少し、FF のみ向上した。ZAC101 デバイスの PCE は 1.66%, ZAC87 デバイスは 1.17% であり、2 種のポリマーを用いたデバイスの性能に大きな差が生じた。特に J_{sc} 変化について 2 種のデバイス間に差が生じており、ZAC101 デバイスでは 31% の低下に対し、ZAC87 デバイスでは 48% の低下を示した。この結果も励起子拡散長の違いが要因であると考えられる。DIO 添加によって結晶の形成が促進され未添加時と比べて結晶サイズが大きくなると、結晶中で生成した励起子はドナーアクセプター界面まで拡散する際により長い寿命が必要となる。したがって、励起子拡散長の長い ZAC101 を用いたデバイスのほうが再結合頻度は減少し、すなわち J_{sc} の低下が抑制されたと推測できる。

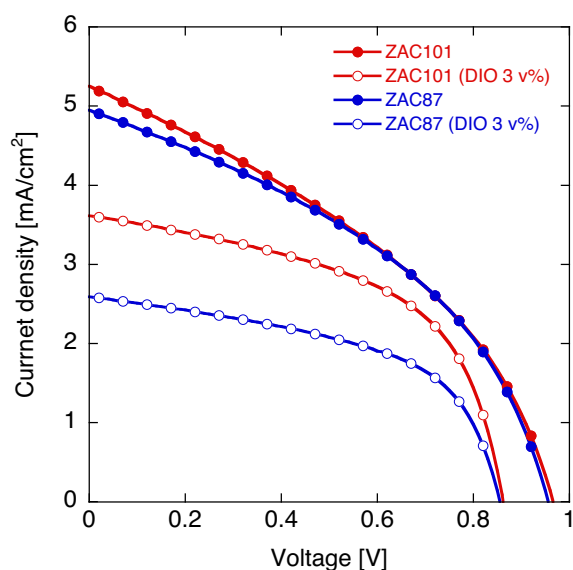


図 C.4 インディゴベースポリマーを用いた逆構造デバイスの J-V 特性。DIO の添加によって J_{sc} , V_{oc} は低下、FF は向上した。

表 C.1 異なるポリマー，DIO 添加条件におけるインディゴベースポリマーデバイスの特性パラメータ

Electron donor	DIO [v%]	Thickness [nm]	J_{SC} [A/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PCE [%]
ZAC101	-	80	5.25	0.967	38.1	53.2	347	1.94
ZAC101	3.0	60	3.98	0.853	54.1	7.06	870	1.84
ZAC87	-	65	4.95	0.956	40.9	47.0	425	1.93
ZAC87	3.0	45	2.76	0.847	51.5	10.4	1093	1.20

DIO を 3 v% 添加した活性層溶液を用い，スピン回転速度を調整して J-V 特性の活性層膜厚依存性を観測した．スピン回転速度は 500~2000 rpm の範囲で制御した．異なる活性層膜厚をもつ ZAC101，または ZAC87 を用いたデバイスの J-V 特性を図 C.5 に，特性パラメータを表 C.2 に示す．ZAC101 を用いたデバイスでは活性層膜厚 60 nm のとき J_{sc} が最大値 3.98 mA/cm²，ZAC87 を用いたデバイスでは 45 nm のとき最大 2.76 mA/cm² を得た．それらの膜厚以下，および以上のとき J_{sc} は低下した．この J_{sc} が最大となる膜厚はポリマーの種類ごとに異なり，ZAC101 を用いたデバイスのほうが厚い膜厚となった．活性層膜厚を厚くするとデバイスの直列抵抗は増加し，一方で光吸収量は増加するといったトレードオフの関係をもつ．今回の結果から ZAC101 のほうが高い導電性をもつことが推測できる．

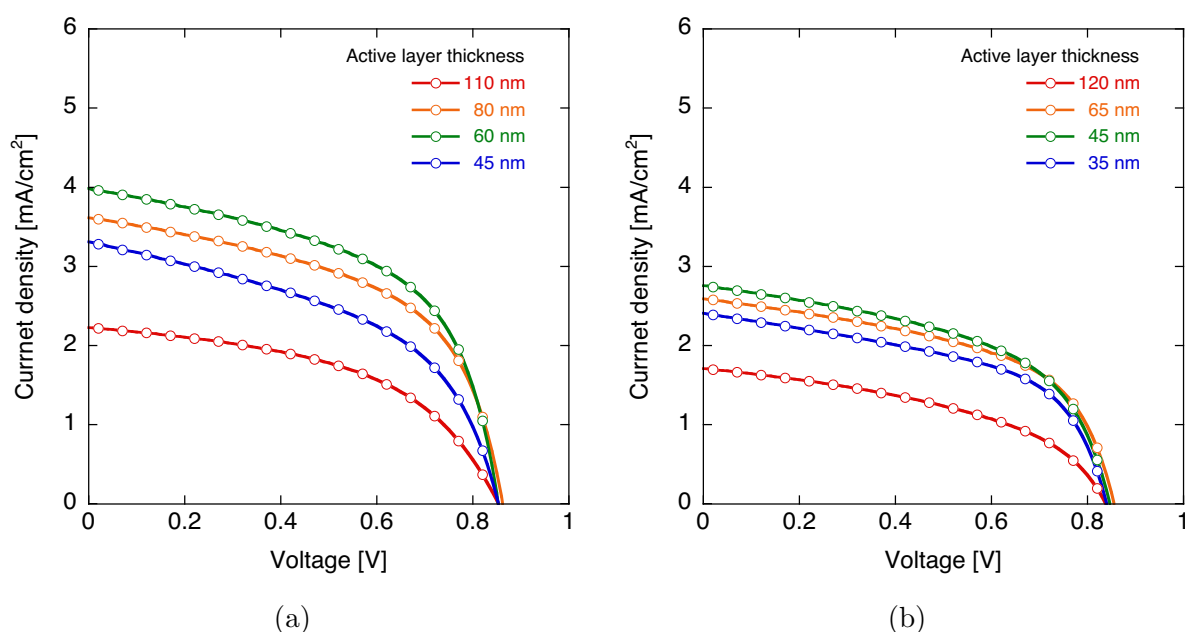


図 C.5 異なる活性層膜厚をもつデバイスの J-V 特性．(a) ZAC101，(b) ZAC87．

表 C.2 異なる活性層膜厚におけるインディゴベースポリマーの特性パラメータ

Electron donor	Spin [rpm]	Thickness [nm]	J_{SC} [A/cm^2]	V_{OC} [V]	FF [%]	R_s [$\Omega \cdot cm^2$]	R_{sh} [$\Omega \cdot cm^2$]	PCE [%]
ZAC101	500	110	2.23	0.854	49.5	32.9	1681	0.94
ZAC101	1000	80	3.62	0.862	53.3	9.87	934	1.66
ZAC101	1500	60	3.98	0.853	54.1	7.06	870	1.84
ZAC101	2000	45	3.31	0.853	47.9	3.63	720	1.35
ZAC87	500	120	1.71	0.839	44.8	3.10	1438	0.64
ZAC87	1000	65	2.59	0.856	53.0	10.8	1187	1.17
ZAC87	1500	45	2.76	0.847	51.5	10.4	1093	1.20
ZAC87	2000	35	2.41	0.840	52.6	1.49	1065	1.063

変換効率向上のため、活性層のインディゴベースポリマー (ZAC87, ZAC101) と $PC_{71}BM$ のドナーアクセプター混合比, DIO 添加量を変えて逆構造デバイスを作製した。前回作製したデバイスは材料提供者の条件である混合比 1:1.5, DIO3v%であったのに対し, ここでは 1:1 と 1:2 を用いた。混合比 1:1 はを DIO 添加なしでデバイスを作製し, 混合比 1:2 の場合は DIO 添加なしと 2.5 v%添加したものを作製した。ここで混合比 1:2, DIO2.5 v%は類似したポリマーを用いて作製された先行研究で報告された作製条件である。溶液の濃度などは前回の実験と同一であり, 回転数は 1000 rpm と 1500 rpm の 2 種類を用いた。なお全てフィルターは行っていない。

J-V 特性を図 C.6 に, 特性パラメータを表 C.3 に示す。両ポリマーにおいて, アクセプター比の高い 1:2 の条件で作製したデバイスのほうが高い J_{sc} を得られた。また, 1:2 の条件で DIO2.5 v%添加すると J_{sc} が大きく増加した。DIO による結晶化が過剰に作用していることが考えられる。

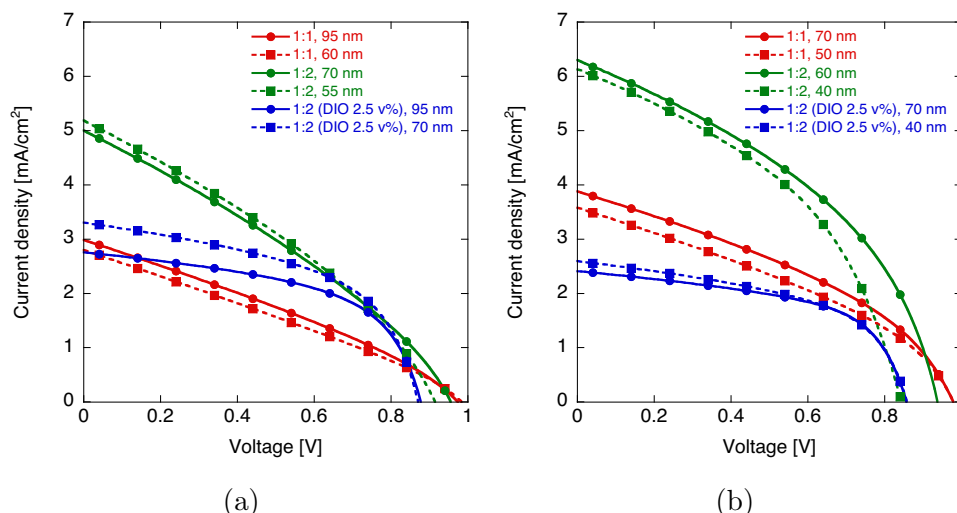


図 C.6 異なる混合比, DIO 濃度で作製したデバイスの J-V 特性。(a) ZAC101, (b) ZAC87。

表 C.3 異なる混合比，DIO 濃度で作製したデバイスの特性パラメータ

Electron donor	Blend ratio	DIO [v%]	Spin [rpm]	Thickness [nm]	J_{SC} [A/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	R_s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PCE [%]
ZAC101	1:1	-	1000	95	2.99	0.974	30.5	49.3	422	0.88
ZAC101	1:1	-	1500	60	2.80	0.984	28.7	48.4	412	0.79
ZAC101	1:2	-	1000	70	5.00	0.956	31.6	15.8	272	1.51
ZAC101	1:2	-	1500	55	5.19	0.915	33.2	8.26	267	1.58
ZAC101	1:2	2.5	1000	95	2.76	0.878	53.2	4.95	1250	1.29
ZAC101	1:2	2.5	1500	70	3.30	0.871	51.2	3.76	912	1.47
ZAC87	1:1	-	1000	70	3.88	0.974	30.5	49.3	422	0.89
ZAC87	1:1	-	1500	50	3.57	0.980	35.4	7.61	430	1.24
ZAC87	1:2	-	1000	60	6.30	0.938	40.5	3.88	324	2.39
ZAC87	1:2	-	1500	40	6.13	0.844	42.2	3.30	320	2.18
ZAC87	1:2	2.5	1000	70	2.41	0.857	55.0	7.24	1370	1.14
ZAC87	1:2	2.5	1500	50	2.60	0.858	51.2	2.97	1100	1.14

ここで，前回作製したドナーアクセプター混合比 1:1.5 の結果と比較する．図 C.7 に活性層膜厚 60~70 nm で作製したデバイスの J-V 特性を示す．今回作製した混合比 1:1, 1:2 に関しては各ポリマーにおいて近い V_{OC} , FF を示し， J_{SC} に差が大きく生じた．一方で，前回作製した混合比 1:5 のデバイスは ZAC101, ZAC87 とともにそれらの傾向から外れており， V_{OC} が低く，FF が高くあらわれた．この結果から，ZAC 使用時の再現性は低いことが考えられる．ただし，1:1 と 1:2 を比較すると J_{SC} , FF が向上しており，さらなる調整が必要である．

また，混合比 1:2 の活性層溶液に対して DIO を未添加，もしくは 2.5v% 添加した結果を図 C.8 に示す．両ポリマー，DIO 添加によって V_{OC} , J_{SC} の低下が見られた一方で，FF が増加した． J_{SC} , FF の結果については，DIO 添加によって結晶化が促進され，ドメインサイズが増加したためと考えられる．また，DIO 添加に対する特性パラメータの変化量は ZAC87 のほうが著しく，高い結晶性をもつことが示唆される．ただし，今回の結果では DIO 添加によって PCE は低下し，過剰な結晶化が生じたため，PCE を向上させるには DIO 添加量の調整が必要である．

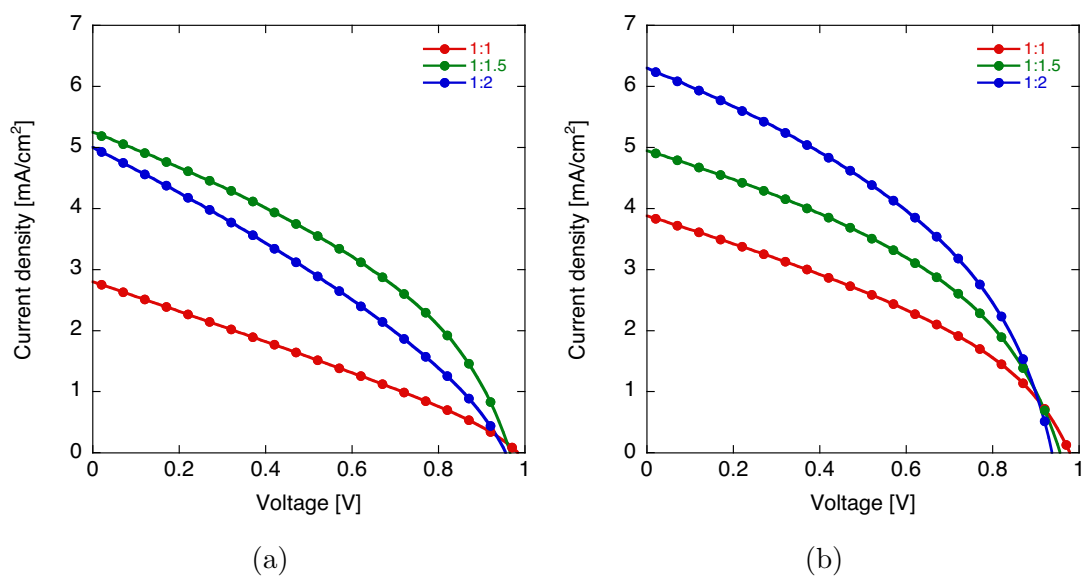


図 C.7 異なる混合比で作製したデバイスの J-V 特性 . (a) ZAC101 , (b) ZAC87 .

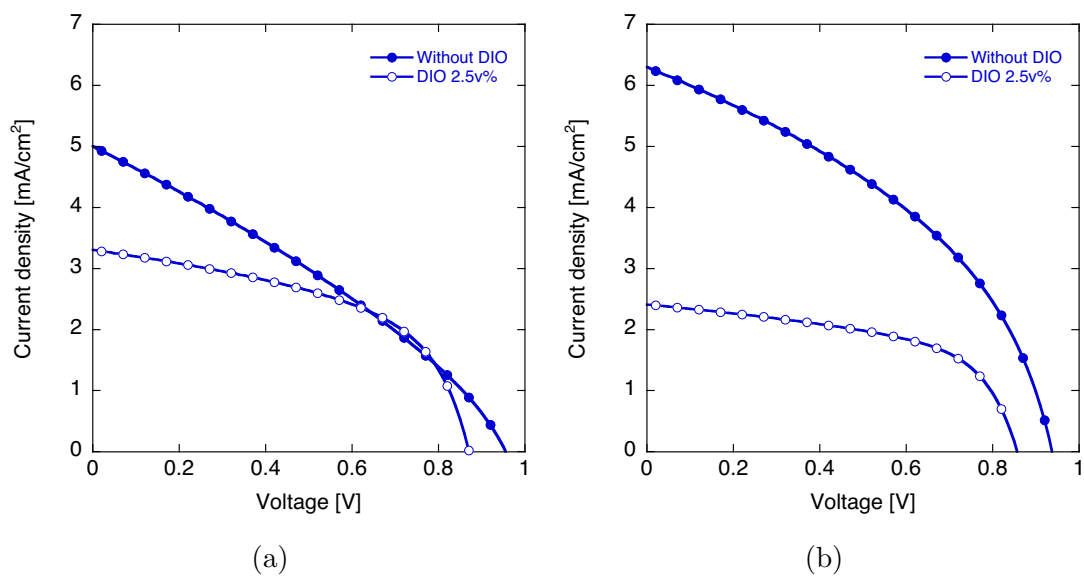


図 C.8 異なる DIO 添加量で作製したデバイスの J-V 特性 . (a) ZAC101 , (b) ZAC87 .

表 C.4 ZAC:PC₇₁BM OSC の特性パラメータ

Electron donor	Blend ratio	DIO [v%]	Spin [rpm]	Thickness [nm]	J _{SC} [A/cm ²]	V _{OC} [V]	FF [%]	R _s [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R _{sh} [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	PCE [%]
ZAC101	1:1	-	1000	95	2.99	0.974	30.5	49.3	422	0.88
ZAC101	1:1	-	1500	60	2.80	0.984	28.7	48.4	412	0.79
ZAC101	1.1.5	-	1000	80	5.25	0.967	38.1	53.2	347	1.94
ZAC101	1.1.5	3.0	500	110	2.23	0.854	49.5	32.9	1681	0.94
ZAC101	1.1.5	3.0	1000	80	3.62	0.862	53.3	9.87	934	1.66
ZAC101	1.1.5	3.0	1500	60	3.98	0.853	54.1	7.06	870	1.84
ZAC101	1.1.5	3.0	2000	45	3.31	0.853	47.9	3.63	720	1.35
ZAC101	1:2	-	1000	70	5.00	0.956	31.6	15.8	272	1.51
ZAC101	1:2	-	1500	55	5.19	0.915	33.2	8.26	267	1.58
ZAC101	1:2	2.5	1000	95	2.76	0.878	53.2	4.95	1250	1.29
ZAC101	1:2	2.5	1500	70	3.30	0.871	51.2	3.76	912	1.47
ZAC87	1:1	-	1000	70	3.88	0.974	30.5	49.3	422	0.89
ZAC87	1:1	-	1500	50	3.57	0.980	35.4	7.61	430	1.24
ZAC87	1.1.5	-	1000	65	4.95	0.956	40.9	47.0	425	1.93
ZAC87	1.1.5	3.0	500	120	1.71	0.839	44.8	3.10	1438	0.64
ZAC87	1.1.5	3.0	1000	65	2.59	0.856	53.0	10.8	1187	1.17
ZAC87	1.1.5	3.0	1500	45	2.76	0.847	51.5	10.4	1093	1.20
ZAC87	1.1.5	3.0	2000	35	2.41	0.840	52.6	1.49	1065	1.06
ZAC87	1:2	-	1000	60	6.30	0.938	40.5	3.88	324	2.39
ZAC87	1:2	-	1500	40	6.13	0.844	42.2	3.30	320	2.18
ZAC87	1:2	2.5	1000	70	2.41	0.857	55.0	7.24	1370	1.14
ZAC87	1:2	2.5	1500	50	2.60	0.858	51.2	2.97	1100	1.14

PL 測定

インディゴコポリマー，および PC₇₁BM と混合した活性層の PL 測定を行った．使用したインディゴコポリマーは ZAC101, ZAC87 である．図 C.9 に膜の吸光度で正規化した PL スペクトルを示す．ZAC101 のほうが PL 強度は高く，この結果は試料提供者の傾向と一致した．

図 C.9 に各コポリマーおよび活性層の PL スペクトルを示す．ZAC101 使用時はドナーアクセプターの比率および DIO の添加に対して，PL スペクトルはほとんど変化しなかった．一方で ZAC87 使用時は活性層中のコポリマーの比率の低い混合比 1:2 は，1:1 と比較して PL クエンチング量が多く，高い電荷分離効率を生じている．ZAC が低濃度のため，形成されるドメインサイズは減少したと考えられる．ただし，ZAC101 のほうが ZAC87 よりもクエンチング量は多かったまた，DIO を添加した場合，ZAC87 使用時はクエンチング量が減少し，より大きなドメインサイズを形成していることがわかる．DIO 添加時は OSC の J_{SC} が半分以下に低下するため，ドメインサイズの増加によるものと考えられる．以上の結果より，ZAC101 はキャリアの寿命が長いため，ドメインサイズの増加によって電荷分離効率は低下しづらく，PL 測定状はほとんど変化がないとわかった．一方で ZAC87 はキャリア寿命の制限を受けて，混合比や DIO 添加によるドメインサイズ変化が電荷分離効率に顕著に影響した．

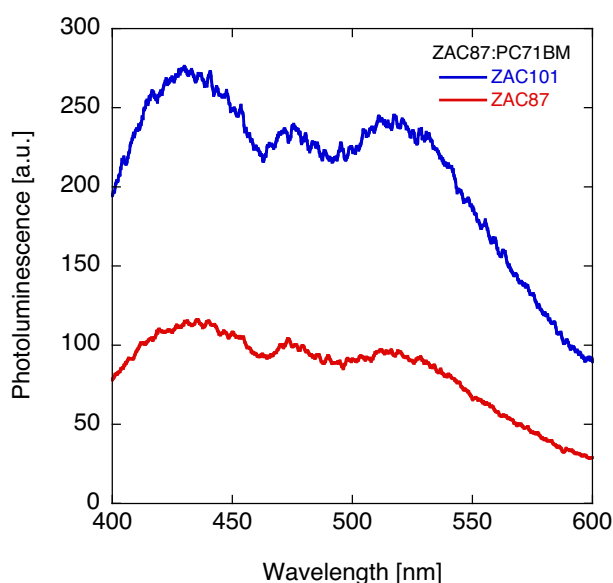


図 C.9 各インディゴポリマーの PL スペクトル (励起波長 370nm) .

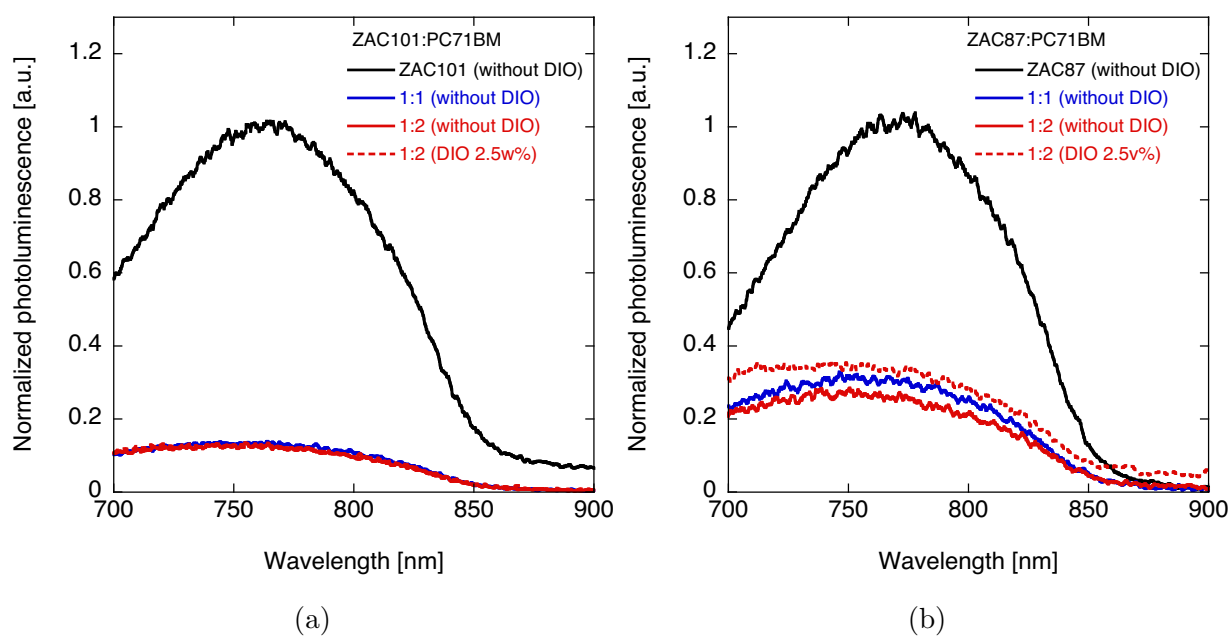


図 C.10 各混合比で作製したインディゴポリマー:PC₇₁BM OSC の PL スペクトル (励起波長 650nm) . (a)ZAC101, (b)ZAC87 .