

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14075 号
------	---------------

氏 名 加藤 雅洋

### 論文題目

金属フタロシアニン・フラーレン二層ヘテロ接合型有機薄膜の光電変換素過程に関する研究

(A study on the elemental processes of photo-electric conversion for metal phthalocyanine/C<sub>60</sub> bilayer heterojunction thin films)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	尾上 順
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	鳴瀧 彩絵
委員	名古屋大学	工学研究科	教授	山田 智明
委員	東京理科大学	理学部第一部応用化学科	教授	根岸 雄一

## 論文審査の結果の要旨

加藤雅洋君提出の論文「金属フタロシアニン・フラーレン二層ヘテロ接合型有機薄膜の光電変換素過程に関する研究」は、有機薄膜太陽電池 (OPVs) のエネルギー変換効率の向上のため、有機薄膜の構造制御の方法を確立し、その薄膜の物理化学的特性がOPVsの各光電変換素過程に与える影響に関する基礎的知見を実験と理論から系統的に調べる目的で、陽極として酸化インジウムスズ (ITO) 基板上に典型的なドナー (A) 分子として金属フタロシアニンMPc (M = Zn, Pb) とアクセプター (A) 分子としてフラーレンC60 とから構成される二層ヘテロ接合層を作製した後、アルミニウム (Al) を陰極として挟んだwell-definedな二層ヘテロ接合型OPVs [ITO/MPc/C60/Al] を基本素子構造として用い、有機薄膜の構造と光学特性がOPVsの外部量子効率 (EQE) に与える影響を明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。第1章では、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、有機薄膜およびOPVsの作製方法、EQE計測システムの概要を、それぞれ記述した後、研究で用いた各評価手法・第一原理計算手法を詳述している。第

3章では、亜鉛フタロシアニン (ZnPc) 薄膜の準安定結晶相 ( $\alpha$  相) と安定結晶相 ( $\beta$  相) の2つの結晶相の制御手法を確立し、 $\beta$ -ZnPc 薄膜が $\alpha$ -ZnPc 薄膜と比較して平坦で大きなドメインと約2倍の吸光度を有することを明らかにしている。さらに、実験と理論により各結晶相を制御したOPVsのEQEを調べることで光電変換素過程に与える影響を詳細に解析した結果、大きな吸光度の期待に反して[ITO/ $\beta$ -ZnPc/C60/Al] OPVsのEQEは[ITO/ $\alpha$ -ZnPc/C60/Al] OPVsのそれと比べて半分程度であった原因として、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜には非輻射緩和過程が多く存在するが、 $\beta$ -ZnPc 薄膜に構造相転移すると非輻射緩和が大幅に減少し、励起子の寿命が短くなったことで[ITO/ $\beta$ -ZnPc/C60/Al] OPVsのEQEが小さくなったことを明らかにしている。第4章では、典型的なA分子として知られているC60に対して紫外可視光の照射によりC60分子同士をポリマー化させたC60ポリマー (P-C60) 薄膜をOPVsのA層に応用することで、EQEを向上させることに成功している。この結果は、OPVsのA層に対する構造制御がほとんど行われていない中で、C60薄膜に対して紫外可視光を照射するだけで構造を制御することができることから、A層の構造制御における新たな手法を示す重要な知見を示した。

第5章では、有機太陽電池 (OSC) および光検出器用の優れた近赤外 (NIR) 光吸収体としてよく知られている鉛フタロシアニン (PbPc) 薄膜における結晶相 (単斜晶相と三斜晶相) の構成と光学特性を実験と理論の両方から解析した結果、単斜晶相と三斜晶相はそれぞれ可視領域とNIR領域を吸収するとこれまで理解されてきたが、可視バンドが単斜晶相だけでなく、アモルファス相と三斜晶相にもかなり由来することを初めて実証し、PbPc薄膜の構造と光吸収に関して重要な知見を示した。さらに、ZnPc薄膜とPbPc薄膜を用いたOPVsをそれぞれ作製し、これら素子のEQEを比較した結果、PbPc薄膜を用いたOPVsの長波長側のEQEは、ZnPc薄膜を用いたOPVsの同波長域のEQEよりも非常に大きく、その原因がD/A界面の凹凸構造による界面積の差に起因することを明らかにしました。さらに、これまでPbPc薄膜の発光 (PL) 強度が弱いため報告例がなかったが、レーザー発光分光により初めて発光スペクトルを得るのに成功し、PbPcベースとZnPcベースのOPVsのEQEを、その構造、表面形態、および光学 (吸収とPL) 特性と第一原理計算解析を組み合わせることにより、NIRに敏感なデバイスの優れた吸収体として機能するPbPcフィルムの背後にある理由を解明した。第6章では、本研究の結論と展望を述べている。

以上のように本論文では、well-definedな有機薄膜の構造やD/A界面の構造が光学特性 (吸収・発光・励起子寿命) とOPVsの各光電変換素過程に与える影響およびOPVsのEQEに与える影響を明らかにした。これらの結果は、OPVsのエネルギー変換効率を向上させるための各光電変換素過程の性能向上の律速因子を解明するために重要であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である加藤雅洋君は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格があると判断した。