

# 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

名古屋大学大学院  
工学研究科博士後期課程  
マテリアル理工学専攻量子エネルギー工学分野

加藤 雅洋

2021 年度（令和 3 年度）

主査：尾上 順 教授

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>5</b>
<b>第1節</b>	<b>研究背景</b>	<b>5</b>
第1項	エネルギーおよび環境問題	5
第2項	再生可能エネルギーと太陽電池	6
<b>第2節</b>	<b>太陽電池の原理</b>	<b>9</b>
第1項	PN 接合	9
第2項	太陽電池の電流 – 電圧特性とエネルギー変換効率	11
第3項	太陽電池の外部量子効率	12
<b>第3節</b>	<b>有機薄膜太陽電池の特徴</b>	<b>13</b>
第1項	有機薄膜太陽電池の構造とエネルギーダイアグラム	13
第2項	有機薄膜太陽電池の光電変換素過程	13
第3項	有機薄膜太陽電池の性能向上の歴史	15
第4項	有機薄膜太陽電池の更なる高効率化に向けて解決すべき点	19
<b>第4節</b>	<b>本論文の目的と構成</b>	<b>20</b>
第1項	研究目的	20
第2項	本論文の構成	22
	参考文献	23
<b>第2章</b>	<b>実験方法</b>	<b>26</b>
<b>第1節</b>	<b>有機薄膜太陽電池の作製方法</b>	<b>26</b>
第1項	有機薄膜太陽電池の作製	26
第2項	真空一貫による有機薄膜太陽電池の作製	29
<b>第2節</b>	<b>有機太陽電池の外部量子効率の測定</b>	<b>31</b>
<b>第3節</b>	<b>本研究に用いた実験手法</b>	<b>33</b>
第1項	フーリエ変換赤外(FT-IR) 吸収分光	33
第2項	紫外・可視・近赤外(UV-Vis-NIR) 吸収分光	34
第3項	発光分光および時間分解発光分光	35
第4項	X線回折法	36
第5項	原子間力顕微鏡	36
第6項	走査型電子顕微鏡	37
<b>第4節</b>	<b>量子化学計算</b>	<b>37</b>
	参考文献	39
<b>第3章</b>	<b>亜鉛フタロシアニン(ZnPc)・フラーレン(C<sub>60</sub>) ヘテロ接合二層薄膜の光電変換素過程と外部量子効率</b>	<b>40</b>

<b>第1節</b>	<b>はじめに</b> .....	<b>40</b>
第1項	有機薄膜の光吸収と外部量子効率の関係 .....	40
第2項	ZNPC 薄膜の結晶相と構造相転移 .....	41
<b>第2節</b>	<b>実験方法</b> .....	<b>42</b>
<b>第3節</b>	<b>実験結果</b> .....	<b>44</b>
第1項	加熱による ZNPC 薄膜の幾何学構造の変化 .....	44
第2項	ZNPC 分子の振動モードに対する加熱の影響 .....	45
第3項	基板に対する ZNPC 分子の配向性が光吸収に与える影響 .....	48
第4項	[ITO/ZNPC/C <sub>60</sub> /AL] OPVs の EQE に対する ZNPC 薄膜の構造相転移の影響 51	
第5項	ZNPC 薄膜の構造相転移が発光特性に及ぼす影響 .....	53
第6項	ZNPC 薄膜の励起子寿命 .....	55
<b>第4節</b>	<b>まとめ</b> .....	<b>57</b>
	<b>参考文献</b> .....	<b>58</b>

**第4章 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)・フラーレン(C<sub>60</sub>)ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率に対する光重合効果..... 60**

<b>第1節</b>	<b>はじめに</b> .....	<b>60</b>
<b>第2節</b>	<b>実験方法</b> .....	<b>61</b>
<b>第3節</b>	<b>実験結果</b> .....	<b>62</b>
第1項	[ITO/ZNPC/C <sub>60</sub> /AL] OPVs の EQE に対する C <sub>60</sub> 薄膜の膜厚の影響 .....	62
第2項	C <sub>60</sub> 薄膜に対する光照射の影響 .....	64
第3項	C <sub>60</sub> 薄膜の光吸収に対する光重合の影響 .....	65
第4項	光重合 C <sub>60</sub> 薄膜を用いた [ITO/ZNPC/P-C <sub>60</sub> /AL] OPVs の EQE .....	70
第5項	厚膜 C <sub>60</sub> 薄膜を用いた OPVs の EQE 改善 .....	71
<b>第4節</b>	<b>まとめ</b> .....	<b>75</b>
	<b>参考文献</b> .....	<b>76</b>

**第5章 鉛フタロシアニン(PbPc)を用いたフラーレン(C<sub>60</sub>)ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率における近赤外領域の改善: ZnPc/C<sub>60</sub>ヘテロ接合二層薄膜との比較..... 78**

<b>第1節</b>	<b>はじめに</b> .....	<b>78</b>
第1項	有機薄膜太陽電池への長波長域の光の利用 .....	78
第2項	鉛フタロシアニン(PbPc)の分子構造と結晶構造 .....	79
第3項	長波長域の光吸収の問題点と解決方針について .....	80
<b>第2節</b>	<b>実験方法</b> .....	<b>80</b>
第1項	実験および計算条件 .....	80
第2項	有機薄膜太陽電池の製造過程に対する湿度の影響 .....	81
<b>第3節</b>	<b>実験結果</b> .....	<b>82</b>
第1項	PbPc 薄膜の膜厚が光吸収特性に与える影響 .....	82

第2項	PBPC 薄膜の発光特性.....	86
第3項	[ITO/ZnPC/C <sub>60</sub> /AL] OPVs の ZnPC 薄膜の膜厚が EQE に与える影響.....	88
第4項	[ITO/PBPC/C <sub>60</sub> /AL] OPVs と [ITO/PBPC/C <sub>60</sub> /AL] OPVs の EQE の比較.....	89
第5項	PBPC および ZnPC 薄膜中の励起子寿命.....	93
第4節	まとめ.....	94
	参考文献.....	95
	APPENDIX.....	97
<b>第6章</b>	<b>結論.....</b>	<b>104</b>
第1節	本研究により得られた知見.....	104
第2節	結論.....	105
第3節	今後の展望.....	106
	研究実績.....	108
	謝辞.....	109

# 第1章 序論

本章では、エネルギーおよび環境問題の解決手段としての太陽電池の概論について説明し、本研究対象となる有機薄膜太陽電池の解決すべき課題を述べる。その後、本研究の目的と本論文の構成を述べる。

## 第1節 研究背景

### 第1項 エネルギーおよび環境問題

現代社会において、化石燃料への依存、エネルギー資源の価格の高騰、温室効果ガスの排出量の増大など、様々なエネルギー問題が山積しており、世界中でこの問題の解決に取り組んでいる。日本においては、2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震と津波により東京電力福島第一原子力発電所において事故が発生したことから、事故以前は2割近くの電力をまかなってきた日本各地の原子力発電所が運転を停止している。図1-1. に日本の燃料別の発電量の構成割合を示す。資源を持たない我が国のエネルギー自給率はわずか6%程度であり、資源調達のほとんどを中東や東南アジアからの輸入に頼るほかなく、緊張が高まる国際情勢により不安定な取引に対応しなければならない。人々の生活を支えるためには、購入した燃料を絶え間なく安定して供給する必要があるが、島国である我が国には常に物資の輸送の問題が付きまとう。

さらに、近年においては環境問題、特に二酸化炭素の排出による地球温暖化問題が深刻化している。人類が生活するためには大量のエネルギーが必要であることは事実だが、同時に、化石燃料の燃焼により発生する二酸化炭素排出量は年々増加している(図1-2.)。地球温暖化は化石燃料が燃焼することで発生する二酸化炭素が大きく影響すると考えられているため、エネルギー問題と環境問題は密接に関係があり、どちらか一方のみを解決すれば良いわけではない。エネルギー問題と環境問題の両方を解決する手段として、太陽光、風力、地熱などの再生可能エネルギーを利用した発電が重要になってくる。しかしながら、我が国の全体の発電量に対する再生可能エネルギーの比率は16%と低く、その原因は発電コストが大きいからであると言われている。

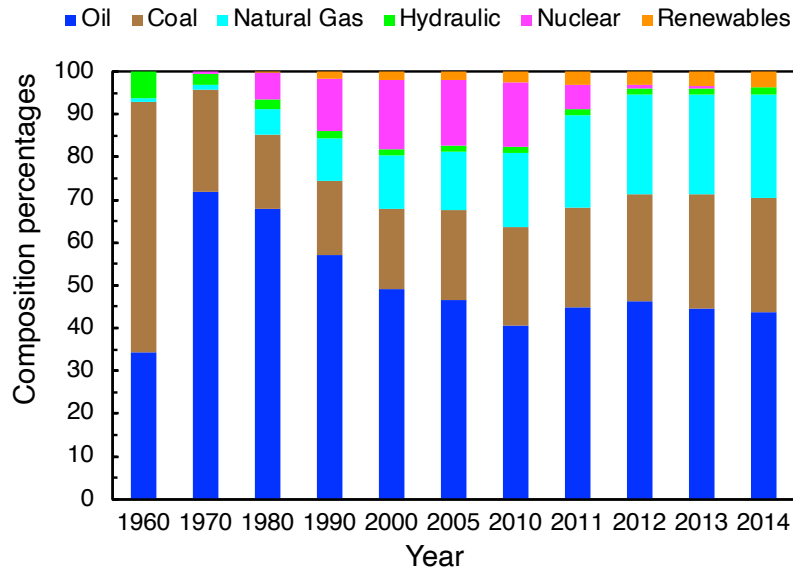


図 1-1. 日本の燃料別の発電量の構成割合<sup>1</sup>.

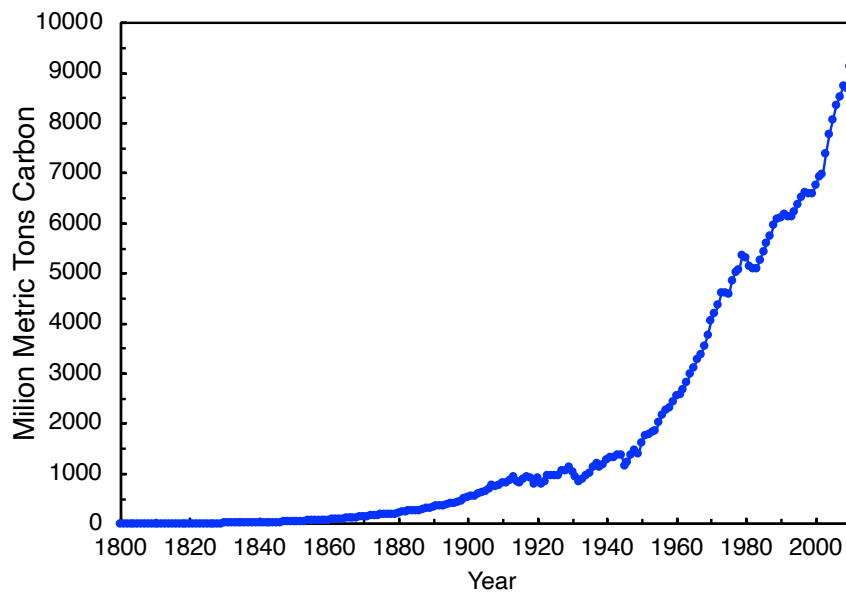


図 1-2. 世界における二酸化炭素の排出量<sup>2</sup>.

## 第 2 項 再生可能エネルギーと太陽電池

再生可能エネルギーに関する研究開発や発電設備の導入は多岐にわたるが、日本において最も普及しているのが太陽電池を用いた太陽光発電といえる。太陽電池は、太陽エネルギーから直接的に電力を獲得することができるため、電力の輸送が最小限で済むことから大型の発電施設だけでなく住宅、ビルや公共施設などの屋上や空き地をはじめとした太陽光

が照射される場所であればどこでも電力を生み出すことができる。さらに、太陽光発電システムは他の発電方法と比較して構造がシンプルで発電機やモーターなどの駆動部分がない。そのため、故障やトラブルは少ないため点検を除いて特別なメンテナンス等をしなくてもシステム全体の寿命は長いと言われている。日本における太陽電池の導入について、2004年に太陽光発電の更なる普及と太陽光発電産業の持続的成長を実現するための技術開発指針として、独立行政法人新エネルギー・産業技術開発機構（NEDO）によって太陽光発電ロードマップ「PV2030」を策定した<sup>3</sup>。その後、先進国において太陽光発電市場の拡大、新興国の太陽電池生産の躍進などがあり、「PV2030+」へと改定された<sup>4</sup>。その後も、太陽電池の価格の大幅な下落や、価格競争力を有する新興国の太陽電池メーカーのシェアが拡大し、太陽光発電市場は急速に発展している。

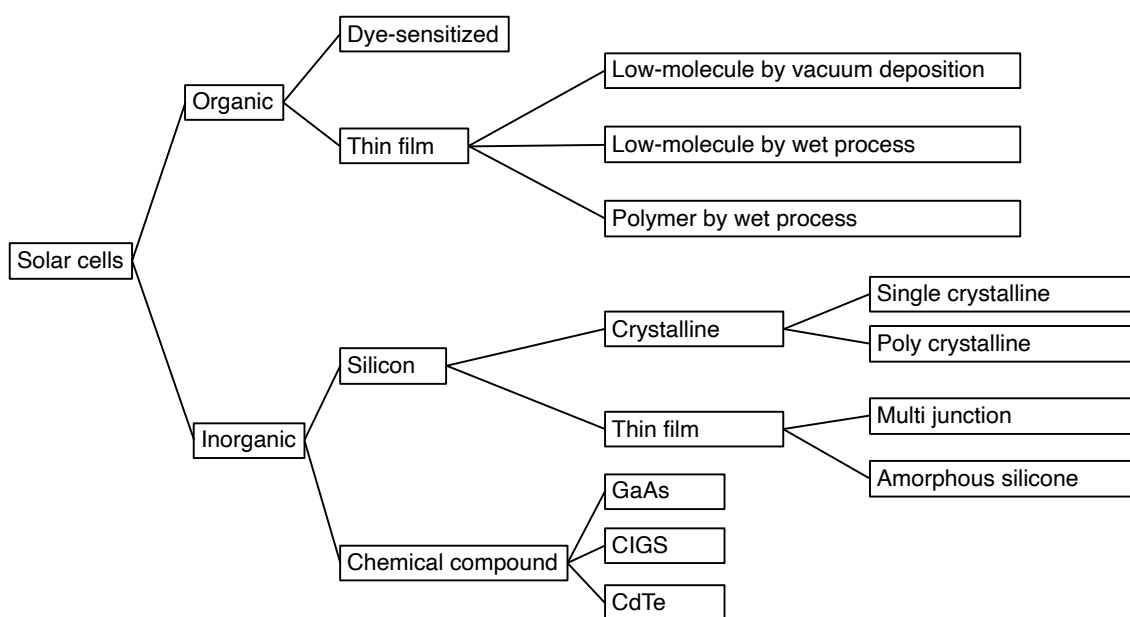


図 1-3. 太陽電池の種類.

太陽電池には様々な種類が存在し、大きく分類すると無機系と有機系に分けられる。図 1-3 に太陽電池の種類の系統図を示す。単結晶シリコン(Si)型太陽電池は最も古くから使われており、Si の単結晶を用いる。多結晶 Si 型太陽電池は、単結晶 Si 型太陽電池を製造する過程で発生した Si 端材の残りや、Si 半導体素子の端材などを利用して製造する。太陽電池市場の主流は長らく多結晶 Si 型太陽電池であった。しかしながら、セル裏面にパッシベーション層を形成することでキャリアの再結合で発生する発電ロスを抑制する Passivated Emitter and Rear Cell (PERC) 技術<sup>5</sup>が開発されたことで、2015 年には 35% だった単結晶 Si 型太陽電池の出荷割合が 2019 年には 62% まで増大し、2020 年には 88% が単結晶 Si 型太陽電池となった<sup>6,7</sup>。図 1-4 に PERC 技術を用いたシャープ製単結晶 Si 型太陽電池の写真と構造模式図を示す。Si 系太陽電池は早くから実用化されて製造技術も成熟しているが、変換効率とコストの改善が限界に近づきつつあり、メガソーラーなどの大規模発電や家庭用発電向けとして用途が定まりつつある。

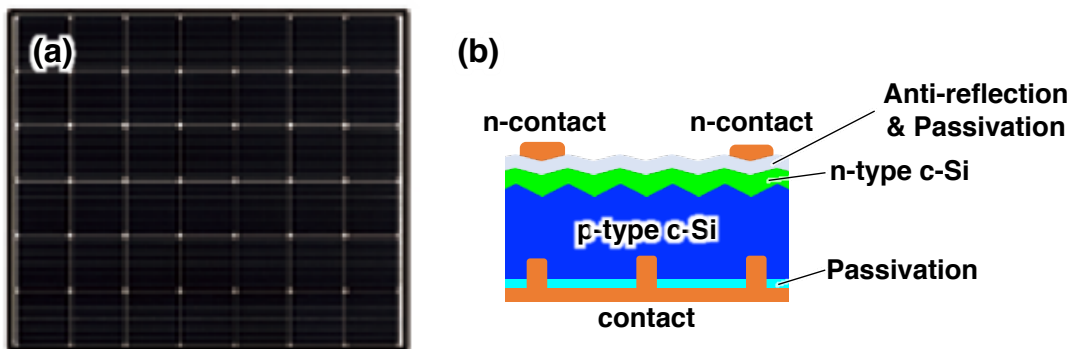


図 1-4. PERC (Passivated Emitter and Rear Cell) 技術を用いたシャープ製単結晶 Si 太陽電池の(a) 写真と(b) 構造模式図.

一方で、Si を原料として使用しない化合物半導体を用いた太陽電池と、これまでの太陽電池とは異なる利用方法が期待できる次世代型太陽電池として有機半導体を用いた太陽電池が注目されている。化合物半導体太陽電池の代表的なものとしては、III 族ガリウム(Ga) と V 族のヒ素(As) を用いた高コスト・高効率な太陽電池や、CIGS と呼ばれる銅(Cu) 、インジウム(In) 、ガリウム(Ga) 、セレン(Se) を用いた低コスト・そこそこに高い変換効率が得られる太陽電池がある。これらの化合物半導体太陽電池は、大規模な量産体制には入っていないものの、Si 系太陽電池との差を徐々に縮めつつある。そして、近年注目されている太陽電池が、ペロブスカイト型結晶構造のヨウ化鉛メチルアンモニウムを、有機系の太陽電池の一種である色素増感太陽電池の光増感剤の代わりに応用したペロブスカイト太陽電池である。ペロブスカイト太陽電池は軽量、フレキシブルでシースルーというメリットがあり、将来的に技術が進歩して実用化されたときには多くのメリットがある。ペロブスカイト太陽電池と同じ有機系の太陽電池である有機薄膜太陽電池(OPVs) は、有機半導体を材料にして作製する。有機材料の特徴を活かして、プラスチックのフィルムや薄い金属基板に塗布または蒸着することによって作製することから軽量、シースルー、フレキシブルで加工性に優れるという工業的な魅力の他に、将来的には印刷によって大量生産できることから大幅に生産コストを低減できる可能性を秘めている。このような特徴を最大限に利用し、既存の Si を用いた太陽電池や化合物半導体を用いた太陽電池では使用できなかった幅広い用途での使用が見込まれる。例えば、軽量でシースルーという特徴から、建物の窓ガラスと一体化することや、フレキシブルという特徴を活かして自動車の車体全面に太陽電池を貼り付けるなど、日常生活のあらゆるところに溶け込んだ応用が期待できる。



表 1-1. 各種太陽電池のメリット/デメリット

Materials		$\eta$ (%)	Advantage	Disadvantage
<b>Si</b>	Single Crystal	27.6	Matured PV technologies. Highly durable.	A lot of waste material.
	Multicrystalline	23.3		
	Thin-film crystal	21.2		
<b>GaAs</b>	Single Crystal	27.8	High efficiency.	High cost.
	Thin-film crystal	29.1		Using Ga and As.
<b>CIGS</b> (Cu, In, Ga, Se)	Thin-film	23.4	Less energy in manufacture.	Less efficient than Si PV
			Good resistance to heat.	CIGS cells use toxic chemicals High cost.
<b>Perovskite</b>	Thin-film	25.5	Cheap and easy to produce.	Not stable.
			Semi-transparent/transparent.	Not matured technology.
<b>Organic</b>	Thin-film	18.2	Low weight and flexible. Possibility of lower production.	Short lifetime. Lower efficiency.
	Tandem	14.2	Transparent.	

## 第 2 節 太陽電池の原理

OPVs の原理と特徴の詳細を説明するにあたり、エネルギーバンドを用いた pn 接合の太陽電池の基本的な動作原理と素子特性について説明する。

### 第 1 項 pn 接合

図 1-5. に接合前の p 型半導体と n 型半導体の状態とエネルギーバンド図を示す。 $E_V$ ,  $E_C$ ,  $E_F$  は価電子帯、伝導帯、フェルミ準位のエネルギーをそれぞれ表す。価電子帯とは電子に満たされたエネルギーバンドである。縦軸を電子のエネルギーとしたとき、半導体の場合には価電子帯の上に物質固有のエネルギーギャップ(バンドギャップ)が存在し、エネルギーギャップの上に存在する空のエネルギーバンドを伝導帯という。p 型半導体は正孔が多数キャリアになる半導体であり、例えば Si などにホウ素(B)を添加することで作られる。このときの B はアクセプター(A)と呼ばれ、A 準位 ( $E_A$ ) が形成される(図 1-5. (b))。n 型半導体は電子が多数キャリアになる半導体であり、例えば Si などにリン(P)を添加することで作られる。このときの P はドナー(D)と呼ばれ、D 準位 ( $E_D$ ) (図 1-5. (b))が形成される。

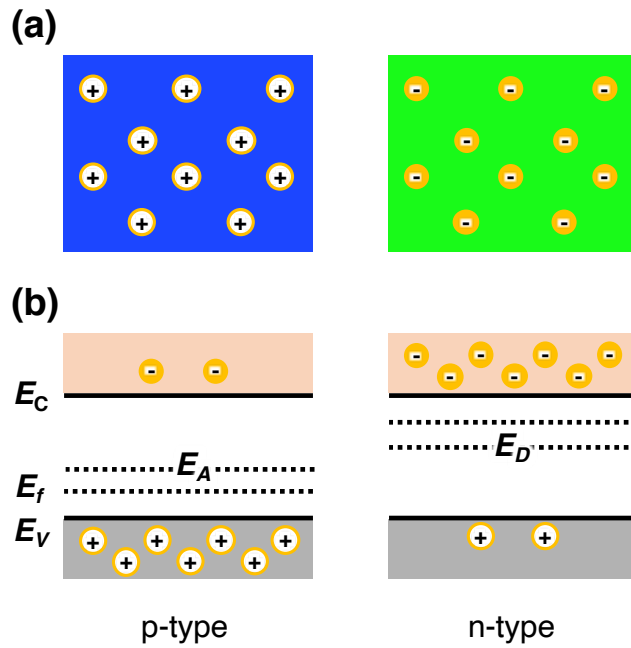


図 1-5. 接合前の p 型および n 型半導体の(a) 状態と(b) エネルギーバンド図.

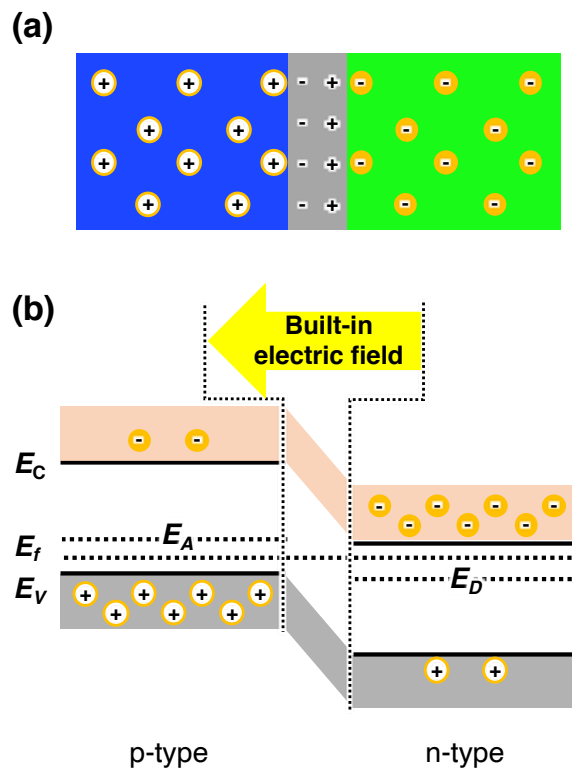


図 1-6. 接合後、平衡状態に達した p 型および n 型半導体の(a) 状態と(b) エネルギーバンド図.

次に、**図 1-6.** に接合後の p 型半導体と n 型半導体の状態とエネルギーバンド図を示す。p 型半導体と n 型半導体を接合すると、それぞれのキャリアが濃度の低い方へと拡散する。界面近傍では正孔と電子が再結合して電荷が存在しない空乏層が形成されるが、正と負にそれぞれ帯電するイオン化したドナーとアクセプターが残るため、空乏層では電気二重層が形成され、内部電場が発生する (**図 1-6. (a)**)。平衡状態に達すると p 型および n 型半導体のフェルミ準位が一致する(**図 1-6. (b)**)。また、pn 接合の特徴として一方向にのみ電流を流す整流特性が挙げられ、pn 接合ダイオードやトランジスタなどに利用される。

pn 接合に光を照射すると、価電子帯の電子が伝導帯に励起され、同時に価電子帯では正孔が生成される。この電子と正孔はお互いに束縛し合うため電子 - 正孔対を作る。この電子 - 正孔対を励起子という。太陽電池は、光を照射したときに発生した励起子が pn 接合の内部電場によって正孔と電子に引き離されることで電流が発生する(**図 1-7.**)<sup>8</sup>。

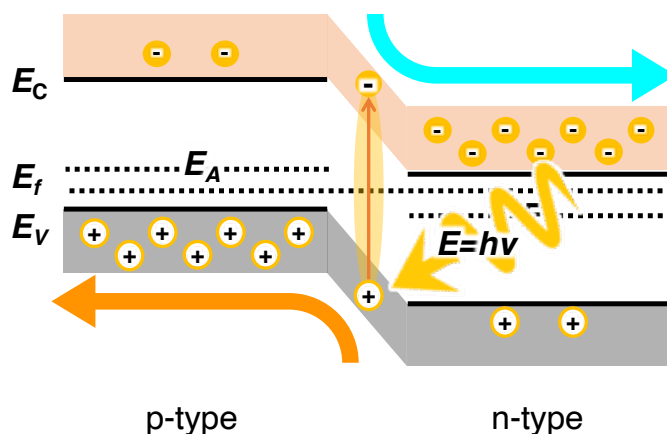


図 1-7. pn 接合の光起電力効果の概念図。

## 第 2 項 太陽電池の電流 - 電圧特性とエネルギー変換効率

太陽電池のエネルギー変換効率は、光照射時の電流 - 電圧特性から決定される。光照射時に電圧を印加しながら素子から得られる電流値を計測することで開放電圧( $V_{oc}$ )、短絡電流( $I_{sc}$ )、曲線因子( $FF$ )、エネルギー変換効率( $\eta$ ) が得られる。**図 1-8.** に一般的な太陽電池の電流 - 電圧曲線と  $V_{oc}$ 、 $I_{sc}$ 、 $FF$  の関係を示す。電圧を印加していないときに得られる電流値が  $I_{sc}$  であり、そこから順方向に電圧を印加していき電流が流れなくなる電圧値が  $V_{oc}$  である。電流 - 電圧曲線上に出力電力が最大となる点があり、その点を最大出力点( $I_{max}$ 、 $V_{max}$ ) として、 $FF$  を算出する(式 1-1.)。

$$FF = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1-1)$$

$$\eta = \frac{P_m}{P_0} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_0} \times 100 (\%) \quad (1-2)$$

FF は、理想的な最大出力値に対する最大出力の割合のため、値が 1 に近いほどよい特性となる。照射された光のエネルギーを  $P_0$  として式 1-2. が成り立ち、 $\eta$  が得られる。実際の測定では、エアマス(AM) と照射光強度が決まっている。AM とは地球大気に入射した直達太陽光が通過した光路長を示すもので、標準状態の大気圧に垂直入射した太陽光の光路長を AM 1.0 と定義される。ここで、日本の緯度における地上への平均的な光路長が AM 1.0 よりも 1.5 倍の空気層を通過していることから、日本では AM 1.5 となる。理想的な太陽電池の場合、照射光強度と飽和電流密度は線形の関係にあるが、OPVs の場合は非線形な応答となっていることから、評価条件として AM 1.5, 100 mW/cm<sup>2</sup> が用いられる。

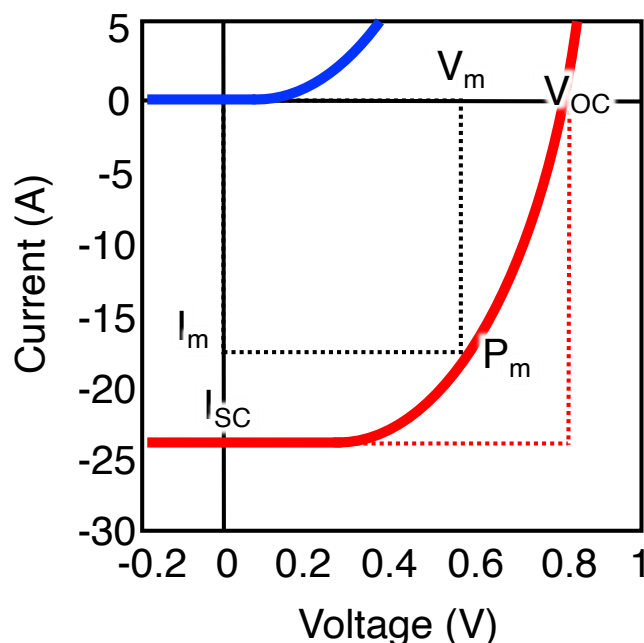


図 1-8. 一般的な太陽電池の電流 - 電圧特性.

### 第 3 項 太陽電池の外部量子効率

エネルギー変換効率と同様に太陽電池の特性を評価する値として重要なのが、分光感度から得られる外部量子効率 (External quantum efficiency: EQE) である。EQE は、太陽電池に入射した光子数に対して実際に外部回路を流れる電子数である。光子数を用いた EQE の関係式を式 1-3. に示す。

$$EQE(\lambda) = \frac{n_e}{n_p} = \frac{hc I_{sc}(\lambda)}{\lambda q P_{om}(\lambda)} \quad (1-3)$$

ここで、 $n_e$ 、 $n_p$  は外部回路を流れる電子数、入射した光子数で、 $h$ 、 $c$ 、 $\lambda$ 、 $q$ 、 $P_{om}$ 、 $I_{sc}$  はプランク定数、光速、波長、電気素量、照射する単色光の強度、短絡電流をそれぞれ表す。式 1-3. から、太陽電池の  $\eta$  を決定する  $I_{sc}$  は全波長における EQE の積分値であることから、EQE を向上させることで  $I_{sc}$  は増大する。EQE の測定は単色光を用いて波長ごとに

行われ、それをスペクトル表示した Incident Photon to Current Efficiency(IPCE) スペクトルを素子特性の評価に用いる。

### 第3節 有機薄膜太陽電池の特徴

#### 第1項 有機薄膜太陽電池の構造とエネルギーダイアグラム

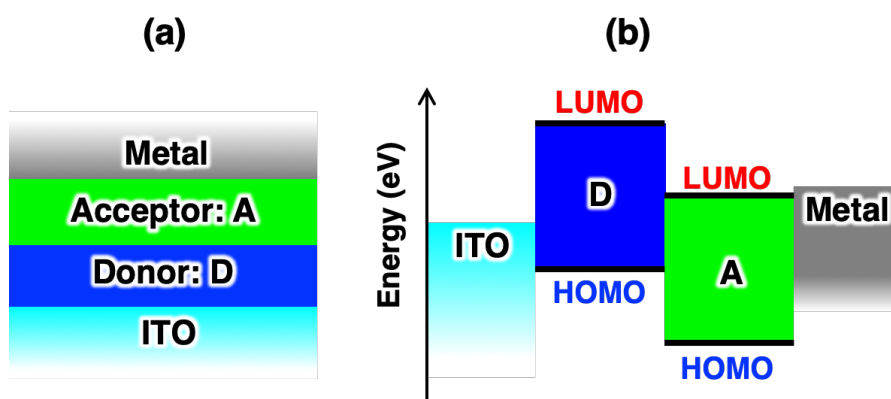


図 1-9. ヘテロ接合型有機太陽電池の(a) エネルギーダイアグラムと(b) 素子構造.

OPVs の基本素子構造は、図 1-9. (a) に示す[陽極/電子供与体層/電子受容体層/陰極] のヘテロ接合型構造である。電子供与体 (Donor: D) および受容体 (Acceptor: A) 層は、p 型有機半導体および n 型有機半導体の薄膜をそれぞれ用いる。これらの薄膜を接合する(pn 接合) することで光照射時に太陽電池の発電層となる。一般的に、陽極には ITO (Indium Tin Oxide) 透明電極、陰極には Au、Ag および Al などの金属がそれぞれ用いられる。図 1-9. (b) にヘテロ接合型 OPVs のエネルギーダイアグラムを示す。OPVs に用いられる D および A の有機半導体は、フロンティア軌道理論の最高占有分子軌道(Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) と最低非占有分子軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) のエネルギー準位と OPVs デバイスにしたときの陽極および陰極の仕事関数の相対的な関係によって決まる。

#### 第2項 有機薄膜太陽電池の光電変換素過程

前項では、OPVs の基本構造とエネルギーダイアグラムについて説明した。ここまでは第 2 節の無機系太陽電池の pn 接合と概ね同じ考え方となるが、ここからは無機太陽電池と異なる OPVs の光電変換素過程について説明する。OPVs の光電変換素過程を図 1-10. に示す<sup>9-11</sup>。図 1-10. (a) において、主に D 層の光吸収によって励起子が生成される。発生した励起子の電子 - 正孔の距離が格子間隔よりも大きく、弱く結合している場合は Wannier 励起子、結晶間隔よりも小さく強く結合している場合は Frenkel 励起子と呼ばれる<sup>12-15</sup>。Wannier 励起子は無機半導体にみられ、励起状態が空間的に広がっていると考

られており、室温の熱エネルギー程度で容易にキャリアに分離することができることから光電流も発生しやすい。一方で、Frenkel 励起子は有機半導体結晶にみられ、電子 - 正孔ペアの束縛が強く、一つの分子に局在しているような状態のため<sup>16</sup>、室温の熱エネルギーではキャリアに分離することは難しい。この励起子の違いが無機太陽電池と OPVs の大きな違いであり、OPVs のエネルギー変換効率が低い理由のひとつである。図 1-10. (b) において、生成された励起子は電気的には中性のため電場の影響は受けず膜内を拡散によって 3 次元方向に移動する。励起子には寿命があり、励起子が拡散できる距離のことを励起子拡散長 ( $L_D$ ) という。OPVs の場合、励起子は D/A 界面に到達しなければキャリアに分離することはできないが、有機半導体の  $L_D$  はおよそ 5–20 nm 程度と考えられていることから<sup>17</sup>、D/A 界面から遠く離れた位置で生成された励起子は D/A 界面に到達できずに再結合して失活する。図 1-10. (c) において、D/A 界面に到達した励起子の電子は D 層の LUMO から A 層の LUMO に移動し、励起子の束縛状態から分離されてキャリアとなる<sup>18</sup>。図 1-10. (d) において、電子は A 層内を、正孔は D 層内を濃度勾配によって移動し、各電極に到達することで電流が発生する。

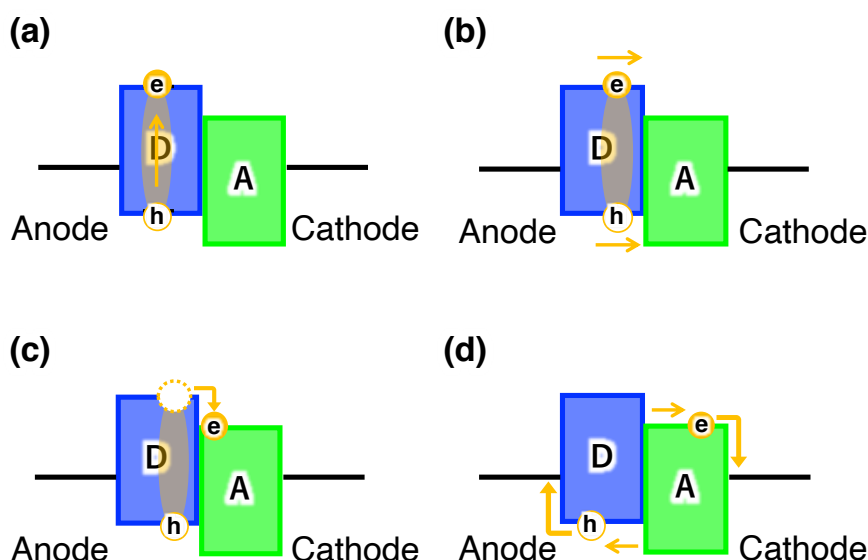


図 1-10. OPVs の光電流の発生メカニズム. (a) 光照射による有機薄膜内に励起子の生成. (b) D/A 界面への励起子拡散. (c) イオン化ポテンシャルと電子親和力の違いにより生じる D/A 界面の電位勾配による励起子の電荷分離. (d) キャリアが各膜内の移動および電極におけるキャリア捕集.

$$EQE = \eta_A \eta_{ED} \eta_{ES} \eta_{CT} \eta_{CC} = \eta_A IQE \quad (1-4)$$

OPVs の EQE は先に述べた光電変換素過程に基づいて、式 1-4. に示す 5 つの効率から表すこともできる。 $\eta_A$  は有機薄膜中の入射光子に対する吸収効率、 $\eta_{ED}$  は生成された励起子がどれほどの割合で電荷分離するかという励起子拡散効率、 $\eta_{ES}$  は励起子の電子が A 層に、正孔が D 層に分離するときの達成効率、 $\eta_{CT}$  はキャリアが各電極に到達する移動効率、そして  $\eta_{CC}$  は電極でのキャリアの捕集率(電極に集められた光生成キャリアの割合) である。

$IQE$  は内部量子効率を表しており、光を吸収してからキャリアを捕集する割合を表す。OPVs に用いられる有機薄膜の減衰係数と膜厚は  $\eta_A$  を、 $L_D$  が  $\eta_{ED}$  を決定する。 $\eta_{ES}$ 、 $\eta_{CT}$ 、 $\eta_{CC}$  は詳しくはわかっていないが、D/A 界面の状態、有機薄膜の抵抗率や有機/金属界面の形態が影響を及ぼすと考えられている。OPVs の光電変換素過程は無機太陽電池の光電変換素過程とは異なるものの、太陽電池の  $\eta$  を決定する  $I_{SC}$  を増大させるためには  $EQE$  の向上が必須であることに変わりはなく、上記の各素過程における効率を向上させる必要がある。

一方で、OPVs の  $\eta$  を向上させるには、 $I_{SC}$  だけでなく  $V_{OC}$  も増加させる必要がある。OPVs の  $V_{OC}$  の起源については多くの研究が行われており、得られる最大の  $V_{OC}$  は概ね D および A 材料の組み合わせで決まることがわかってきている。例えば、D 分子の HOMO と A 分子の LUMO のエネルギー差<sup>19</sup> や D および A 層の内蔵電位の和<sup>20</sup> に対応することが報告されている。以上のことから、 $V_{OC}$  の起源を明らかにすることができれば、最大の  $V_{OC}$  が得られる D および A 材料の組み合わせの検討方針が明確になる。

### 第3項 有機薄膜太陽電池の性能向上の歴史

現在の OPVs 素子の基本構造であるヘテロ接合型 OPVs を見出したのは、イーストマン・コダック社の Tang である<sup>21</sup>。1986年に、銅フタロシアニン(CuPc) とペリレン系分子(PTCBI) を積層することで、有機半導体による pn ヘテロ接合型素子を作製し、白色光で約1%の変換効率を得た<sup>21</sup>。それ以降、OPVs は効率的な励起子の生成 ( $\eta_A$ )、生成された励起子の拡散長の増大( $\eta_{ED}$ )、電荷分離( $\eta_{ES}$ ) およびキャリア移動( $\eta_{CT}$ ,  $\eta_{CC}$ ) の各素過程の性能向上の努力により発展してきた。本項では、OPVs の性能向上のための先行研究を述べる。

#### i. 素子構造の最適化

有機薄膜内で生成される励起子の  $L_D$  は非常に短いため、励起子をいかに効率的に D/A 界面に到達させるかが重要である。 $L_D$  は一般的に式 1-5. で定義される。

$$L_D = \sqrt{D\tau} \quad (1-5)$$

ここで、 $D$ ,  $\tau$  は拡散係数と寿命をそれぞれ表す。ヘテロ接合型 OPVs では、励起子生成量の増大を狙うあまり D 層の膜厚を厚くしすぎると、D/A 界面に対して  $L_D$  よりも遠い距離で発生した励起子が D/A 界面まで到達できずに失活する。図 1-11. に光吸収と励起子拡散の概念図を示す。

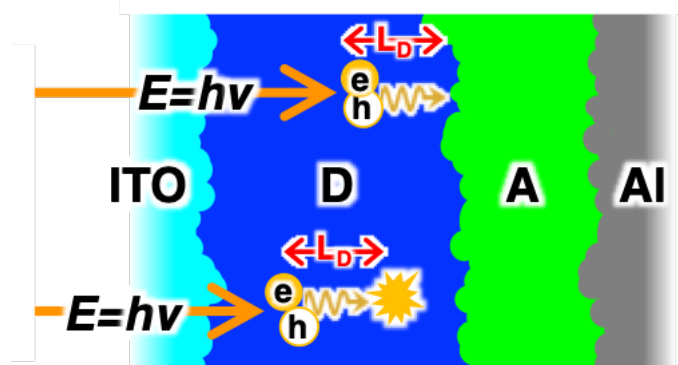


図 1-11. D 層の膜厚増大励起子生成量の増大と  $L_D$  による励起子の失活のトレードオフ関係の概念図.

この問題を解決するブレークスルーの 1 つが、バルクヘテロ接合構造の発見である。図 1-12. に OPVs の素子構造を示す。1992 年に平本らが D/A 界面に D 分子と A 分子を共蒸着した混合(バルクヘテロ接合)層を挿入することで、高い  $I_{sc}$  が得られることを報告した<sup>22</sup>。1995 年に Heeger らが D 分子ポリマーと溶解性フラーレン誘導体を混ぜ合わせるバルクヘテロ接合<sup>23</sup>を利用したことで、ヘテロ接合型 OPVs に比べて D/A 界面積が増大し、数 10 nm スケールで相分離した混合層となることで励起子が効率よく D/A 界面に到達することができることで OPVs の  $\eta$  が向上した。現在ではさらに研究が進み、バルクヘテロ接合は OPVs の素子構造の主流となっている。その後、吉川、McGehee、Forrest らによってバルクヘテロ接合からさらに発展した相互貫入型接合(図 1-12. (d))が提案された<sup>11,24,25</sup>。この構造は、D/A 界面積が大きいことからヘテロ接合よりも励起子が界面に到達して電荷分離し易いだけでなく、電荷分離後、バルクヘテロ接合とは異なりキャリアの拡散経路が確保されていることでキャリアの失活を防ぐ効果も期待できる。2009 年には、松尾らによって相互貫入型素子が作成され、5.2% の  $\eta$  を示した<sup>26</sup>。

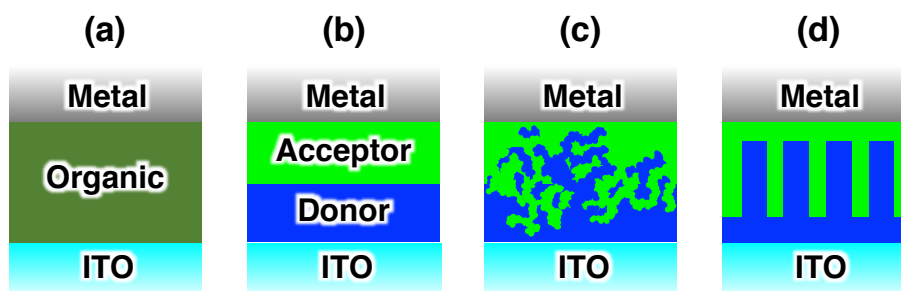


図 1-12. 各種 OPVs の構造. (a) 有機薄膜単層(ショットキー)型、(b) ヘテロ接合型、(c) バルクヘテロ接合型、(d) 相互貫入型.

また、各有機薄膜で生成された励起子が各電極で失活してしまうことを防ぐため、電極/有機薄膜間に挿入するブロッキング材料も使用される。Forrest らは、陽極/ D 層間にチオフェン系ポリマー(PEDOT:PSS)を、A 層/ 陰極間にバスキプロイン(BCP)をそれぞれ挿入



し、AM1.5, 150 mW/cm<sup>2</sup> という条件下で 3.6% の  $\eta$  を記録した<sup>27</sup>。PEDOT: PSS は陽極として一般的に用いられる ITO 薄膜の仕事関数よりも大きいことからフェルミ準位を D 層の HOMO のエネルギー準位に近づけることで、D 層から陽極への正孔の注入障壁が小さくなるため光電流が増大する<sup>28</sup>。さらに、粗い ITO 表面をコーティングのように平滑化するため、短絡が抑制される。BCP は透明でワイドギャップな分子で、A 層内で生成された励起子が陰極での失活を抑制し、A 層内に励起子を閉じ込めることが可能となる<sup>29</sup>。また、陰極となる金属膜の作製時に A 層が破壊されるのを防ぐ効果もある<sup>30</sup>。その後も素子構造の最適化が進み、ブロッキング層(Buffer 層) も含めて素子構造に関する研究を進展させたタンデム構造<sup>31,32</sup>、裏面電極で反射された光を活用する光学スペーサー<sup>33</sup>などが開発されている。

## ii. 有機薄膜の構造制御

有機薄膜の分子配列や分子配向などの微視的な構造を制御することで、OPVs の性能を向上させることが可能である。これまで、多くの研究で分子配向が OPVs の性能に与える影響が調べられている<sup>34-40</sup>。しかしながら、分子配向は光吸収だけでなく以下で説明する励起子拡散やキャリアの伝導にも影響するため、分子配向による性能向上の律速因子を光電変換素過程ごとに切り分けて議論することは困難でもある。

1 つ目は、分子配向は有機薄膜の光吸収に大きな影響を与えることが報告されている<sup>34</sup>。分子の双極子モーメントと光の電場の相互作用が最も強くなる時に光吸収が最大になることから、異方性のある半導体ポリマーが結晶化しているときには入射光が分子に対して垂直方向よりも Face-on 配向もしくは Edge-on 配向の方向が光吸収に適している。2 つ目に、Rand らは真空蒸着法で作製された典型的な D 分子材料である亜鉛フタロシアニン(ZnPc) を用いた OPVs に対して、ヨウ化銅(CuI) テンプレートを使うことで基板に対する ZnPc 分子の配向角を Edge-on 配向から Face-on 配向に制御して OPVs の性能に与える影響を分析したところ<sup>41</sup>、Face-on 配向で  $I_{SC}$  が増大することが示された。この理由は、ZnPc 分子が Face-on 配向になったことで ZnPc 薄膜の光吸収が増大したが、 $IQE$  も増大していることから、光吸収だけでなく次の要因も性能向上に寄与していると述べている。励起子は ZnPc 分子の  $\pi-\pi$  スタッキング方向に拡散するほうが効率良いと考えられていたが、Edge-on 配向よりも Face-on 配向の方がホッピング速度は 5 倍以上大きいにもかかわらず  $L_D$  が短かった。これは、Face-on 配向の ZnPc 薄膜内の励起子はホッピング速度が大きくても、Edge-on 配向の ZnPc 薄膜に比べて A 層方向に対して非常に多くのホッピング回数が必要となるためである。そのため、Rand らは、電荷移動は A 分子である  $C_{60}$  に対する ZnPc 分子の傾斜角に依存することを量子化学計算によって見積もり、Face-on 配向の ZnPc 薄膜/ $C_{60}$  薄膜界面での電荷移動効率が向上したことで  $I_{SC}$  が増大したと結論付けている。最後に、ヘテロ接合型 OPVs において、D/A 界面付近の D 分子と A 分子の混合割合も分子配向に依存する可能性が示唆されている<sup>39</sup>。Face-on 配向の ZnPc 薄膜上に  $C_{60}$  分子を堆積させると、Edge-on 配向の ZnPc 薄膜上に  $C_{60}$  分子を堆積させるよりも界面の混合割合が大きくなることを見出している。また、堆積中の基板を冷却することで D/A 界面の混合を抑制したところ、D/A 界面での励起子の捕集確率が上がることで OPVs の  $I_{SC}$  が高くなると述べている。

### iii. 新規材料の開発

入射光の光吸収による励起子生成は OPVs の光電変換素過程におけるはじめのステップであり、生成される励起子の総量を決定するため、主に D 層の吸光度を最大化する必要がある。そのため、励起子の生成数を増やすためにエネルギーギャップが小さく太陽光スペクトルとの整合性が高い D 分子の開発が必要となる。2000 年代のはじめ頃から、D 分子として半導体ポリマーを利用するようになる。半導体ポリマーの中でも、ポリマーを構成する主鎖が炭素と炭素の 2 重結合によって連続することで、炭素原子同士が共有する共役  $\pi$  電子を持つものを総称して  $\pi$  共役ポリマーという。 $\pi$  共役ポリマーは、ファンデルワールス相互作用によって凝集した低分子結晶の移動度と比較して、ポリマー骨格に沿った分子内および  $\pi$ - $\pi$  スタッキング骨格間の経路によるキャリア移動度が大きいこと、再結合の抑制およびキャリア輸送の強化が期待できる。2002 年に Brabec が D 分子にチオフェン系分子(P3HT) と A 分子にフラレン誘導体(PCBM) を用いた素子で、2.8% の  $\eta$  を達成した<sup>42</sup>。その後、P3HT/PCBM 系素子に関する研究が急速に増加し、素子作製後の処理(例えば、熱アニールや外部電圧の印加など)により  $\eta$  が大きく変わることも見出されたが、P3HT の最長波長吸収帯が 650 nm であることから 650 nm 以下の光しか吸収できない。そのため、長波長域の光吸収が可能な HOMO - LUMO Gap が小さい半導体ポリマー(ローバンドギャップポリマー)が開発されたことで、2010 年頃にかけて  $\eta$  は 10% 台に達した<sup>43-46</sup>。多くのローバンドギャップポリマーは、約 800 nm 程度までの長波長光を吸収することができるため、P3HT よりも励起子生成量が増えることで OPVs で得られる光電流が増大する。現在でも D 分子の新規開発は続いており、OPVs の性能向上には高性能の新規 D 分子の開発が必要不可欠である<sup>19</sup>。

次に、新規 A 分子の開発について説明する。現在、OPVs の A 分子として用いられる材料はほぼフラレン<sup>47</sup>およびその誘導体である<sup>26,48-51</sup>。例えば、フラレン C<sub>60</sub> の特徴として、分子表面に LUMO の準位が非局在化していることで電子を三次元的に輸送できること、電子親和力が高いこと、球状構造によってフラレン分子同士の凝集性が高いことが挙げられる。裏を返すと、これまでの A 分子はフラレン系材料に限られており、新しい誘導体を作り出すこと<sup>26,48-51</sup>や C<sub>60</sub> の単結晶にキャリアをドーピングする<sup>52</sup>などの方法でしか A 分子に対する材料開発は行われていなかった。しかしながら、フラレンおよびその誘導体にも A 分子として利用するときの弱点はあり、光吸収波長域が限られていること、光吸収波長域とも関連するが HOMO および LUMO のエネルギー準位の調整幅が制限されていること、バルクヘテロ接合作製時に D 分子と混合させるとフラレン誘導体分子同士の凝集による膜のモフォロジーの悪化が挙げられる。そして、フラレン系は合成のコストが高いことも大きな問題である。フラレン系材料には上記で説明したような弱点はあるものの A 層の主流材料として OPVs の性能を大きく発展させてきたが<sup>53</sup>、D 分子に対してもフラレン系材料とマッチングするように設計されてきた側面もある。近年では、A 分子材料に対しても半導体ポリマーを応用することで、D 分子と A 分子の組み合わせを飛躍的に増加させることが可能になり、OPVs の性能が向上することが期待されている<sup>34,54</sup>。

以上であげた研究例だけでなく、OPVs に関する研究は実験と理論の両面から行われている<sup>55-58</sup>。

## 第4項 有機薄膜太陽電池の更なる高効率化に向けて解決すべき点

第3項では、OPVsの性能向上の歴史を述べた。その現状に対して、本論文で解決すべき問題を定義する。それらに対する解決策もしくは解決のための指針を見出すことが本研究の目的へと繋がる。

**第3項 i.** において、OPVsの素子構造の変遷を述べた。現時点で相互貫入型接合をつくることは非常に困難なため、今の素子構造の主流はバルクヘテロ接合かタンデム型であるが、これらが最適な素子構造と断言できるほど、有機薄膜内の微視的な構造を含む素子構造とOPVsの光電変換素過程との相関関係が明らかになっていないと考えている。バルクヘテロ接合は、D分子とA分子が複雑に混ざり合う構造のため、特にその構造の詳細を知ることにはほぼ不可能であり、製造のたびに同じ構造が再現されているのかも不明であることから、OPVsの性能向上に対する律速因子を特定することが難しい。また、タンデム型OPVsは、種々の機能性薄膜を挿入することで性能向上はしているが、機能層を増やせば増やすほど素子特性と光電変換素過程の相関関係を理解しづらくなる。さらに、OPVsで高い $\eta$ を得るためには、各電極/有機薄膜界面にBuffer層を用いることは必須となる。このBuffer層に用いる新規材料の開発や各DおよびA分子材料との組み合わせを模索することで確かに性能は向上するものの、性能向上のために構造が明らかになっていないバルクヘテロ接合層やタンデム層に対してBuffer層を挿入することから、各素過程に対する影響を切り分けて議論することは難しい。また、現在の薄膜の成膜技術でわずか数nmのBuffer層を模式図で描くような理想的な界面が形成されているものとして性能向上の要因を議論することも疑問が残る<sup>41,59-62</sup>。以上のことから、OPVsの性能が伸び悩んでいるときこそOPVsの光電変換素過程に立ち返り、各素過程の性能を向上させる律速因子を探究する必要がある。

**第3項 ii.** で述べた有機薄膜の構造とOPVsの光電変換素過程は密接に関係している。低分子材料の中でも典型的なD材料であるZnPc薄膜でさえ、構造と光電変換素過程の相関関係を明らかにすることは難しく、例にあげたRandらの研究が報告されたのも2010年代に入ってからである。その理由として、室温で真空蒸着や成膜されるZnPc薄膜は準安定構造で構成され、その構造は成膜速度、温度、膜厚、基板の条件(平坦度/反応性)などの薄膜成長の条件によって分子配向やドメインサイズなどの構造が大きく変化ため<sup>63-68</sup>、ZnPc/C<sub>60</sub>OPVsの $\eta$ とEQEは報告ごとに異なる<sup>41,60,62,69-71</sup>。そのため、構造が適切に制御されたZnPc薄膜を作製し、そのZnPc薄膜の光吸収や励起子寿命などの光学特性を調べた上でEQEを比較しなければOPVsの各素過程における効率改善の律速因子は明らかにはならない。さらに、有機薄膜の構造を制御することでOPVsの性能向上を狙っているのは、ほぼD層に対してのみである。なぜならば、ヘテロ接合型OPVsの作製プロセスではD層上にA層を成膜することになるため、D層に影響を与えずに成膜中やOPVsの作製プロセス中に実行できる構造制御方法でなければならないことから、A層に対して構造を制御することでOPVsの性能を向上させる手法はほぼない<sup>72</sup>。そのため、A層に対する構造制御自体があまり試みられておらず、既存と異なるアイデアや手法の開発が必要である。

**第3項 iii.** で述べた通り、主にキャリアの輸送効率が改善されることでOPVsの性能が向上する可能性がある新規半導体ポリマーが開発されている。しかしながら、半導体ポリマ

一を OPVs に応用すれば、全てが解決できるわけではない。半導体ポリマーを用いた OPVs は、一般的に次のような問題がある。1 つ目は、D 分子と A 分子がそれぞれで凝集しやすく、電荷分離に適したバルクヘテロ接合の構造ができないことである。2 つ目は、発電層の表面が平坦でないため、陰極となる金属を作製したときの接触抵抗が大きいことである。最後は、分子レベルの構造制御が最も重要であり、D および A 層の両方に半導体ポリマーを用いた OPVs は単純なバルクヘテロ接合では高い効率を示さないことである<sup>73</sup>。一般的には、真空蒸着法やスパッタ法などによる成膜方法をドライプロセスといい、分子材料が分散した溶液をドロップキャストやスピコートして成膜する方法を溶液プロセスという。半導体ポリマーを用いた OPVs は溶液プロセスによる成膜となるが、溶液プロセスは現時点では、薄膜の構造を制御することは困難であり、OPVs の作製のたびに同じ構造が再現されているかどうかを確認することはほぼできない。以上のことから、半導体ポリマーで有用と考えられているコンセプトを活用しながら別のアプローチ法(材料開発や構造制御法) を考えることができれば、OPVs の性能向上のブレークスルーとなり得る。

有機薄膜の電気抵抗率は大きいため(例えば C<sub>60</sub> 薄膜の抵抗率は 10<sup>8</sup> - 10<sup>14</sup> Ω·cm)、キャリア輸送効率を改善するには、以下の半導体中を流れる電子電流密度を示すドリフト・拡散の式(式 1-6.) から考える必要がある。

$$J_n(x) = eD \frac{dn(x)}{dx} + en(x)\mu_n E \quad (1-6)$$

ここで、 $e$ ,  $D$ ,  $n(x)$ ,  $x$ ,  $\mu$ ,  $E$  は電気素量、拡散係数、電子密度、距離、電子移動度および電界をそれぞれ表す。第 3 節にて、OPVs の D/A 接合は無機半導体の pn 接合と異なり光が照射されていない状態ではキャリアはほとんど存在していないことを説明した。したがって、OPVs では光照射時には電子密度が大きく変化するため、拡散電流が光電変換に大きく寄与していると考えられる。電子の生成源を D/A 界面( $x=0$ ) としたときの電極にかけての電子密度は指数関数的に減少するため、 $J_n$  が小さくなる。以上のことから、有機薄膜のキャリア輸送効率を改善するためには、有機薄膜の拡散係数を大きくする必要がある。

## 第 4 節 本論文の目的と構成

### 第 1 項 研究目的

本論文では、適切に制御された有機薄膜の構造が OPVs の各光電変換過程に及ぼす影響を調べ、光電変換素過程における各素過程の律速因子の解明と各素過程において高効率化するための制御法の開発と性能改善方針を提案することを目指す。これまでの OPVs の研究の着目は素子の性能を向上させることであり、素子構造の最適化や新規材料の応用による努力で性能を向上させてきたものの、OPVs の性能を向上させる要因やメカニズムについては明らかになっていない。この問題を解決するために、本研究では、素子の性能としてはバルクヘテロ接合型 OPVs と比べると低くなるものの、有機薄膜の構造を適切に制御することでその薄膜の特性が各光電変換素過程に及ぼす情報を抽出することができるヘテロ接合型 OPVs を用いる。そして、ヘテロ接合型 OPVs の中でも、Buffer 層を使用しない最も単純な[ITO/D 薄膜/A 薄膜/AI] のヘテロ接合型 OPVs を用いて、各層の構造が適切に制御された有機薄膜を使用し、薄膜の物性が OPVs の光電変換素過程に与える影響を調べ

る。本研究では図 1-13. に示す典型的な D 分子材料である亜鉛フタロシアニン(ZnPc) と長波長光を吸収することができる鉛フタロシアニン(PbPc) を D 層に、フラーレン C<sub>60</sub>(C<sub>60</sub>) を A 層にそれぞれ用いたヘテロ接合型 OPVs を基本素子として研究を行う。

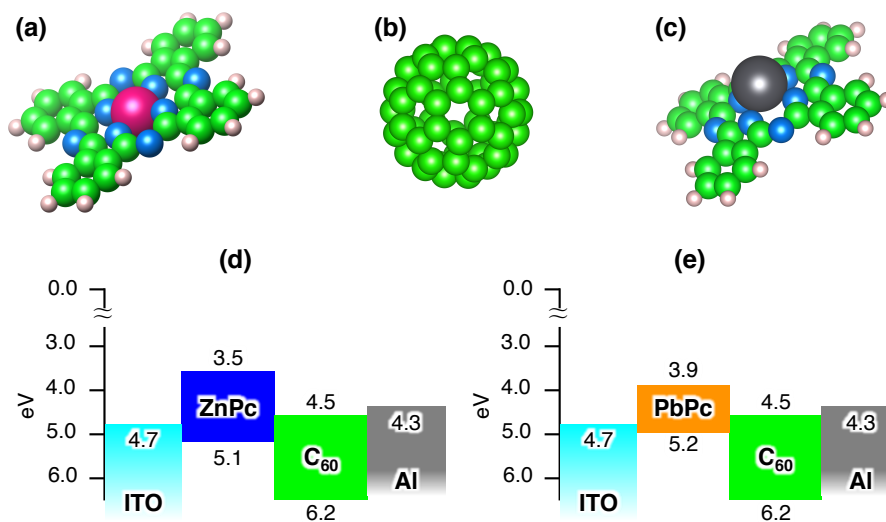


図 1-13. ZnPc と C<sub>60</sub> の分子構造と OPVs のエネルギーダイアグラム.

### 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)・フラーレン(C<sub>60</sub>) ヘテロ接合二層薄膜の光電変換素過程と外部量子効率 (第 3 章)

典型的な OPVs の D 層である ZnPc 薄膜でさえ、ZnPc 薄膜の構造と光電変換素過程の相関関係を明らかにすることは難しいため、適切に制御された構造と物理化学的特性が対応した ZnPc 薄膜を作製することは光電変換素過程の解明と制御に向けた重要な課題である。第 3 章では、適切に制御された ZnPc 薄膜の作製と、さらに制御を一步進め、ZnPc の準安定結晶相の  $\alpha$  相と安定結晶相である  $\beta$  相の結晶相を制御することで、ZnPc の結晶相がドメイン構造、光吸収、および励起子寿命に与える影響を調べ、それぞれの結晶相が示す物性が [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE に与える影響を明らかにする。

### 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)・フラーレン(C<sub>60</sub>) ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率に対する光重合効果 (第 4 章)

OPVs の A 層の物性を制御することは C<sub>60</sub> 薄膜に対して紫外・可視光あるいは電子線の照射、高温高圧印加またはアリカリ金属をドーピングすることで C<sub>60</sub> 分子同士が [2+2] 環化付加反応によりポリマーを形成することが知られている。この C<sub>60</sub> ポリマー薄膜は、C<sub>120</sub> の 2 量体を主体として光照射時間が長くなることで重合度が増し、分子間に形成された結合により C<sub>60</sub> 同士の分子間距離が 10%程度減少し、導電率が 1-2 桁向上することからキャリア輸送効率の改善が見込めることから、半導体ポリマーのメリットを C<sub>60</sub> 薄膜の構造制御により発現させることができる可能性がある。さらに、この薄膜の特性によるメリットだけでなく、有機薄膜の成膜後に光照射するだけで機能を発現させることができるという

太陽電池の製造工程上のメリットもある。第 4 章では、C<sub>60</sub> ポリマー(P-C<sub>60</sub>) 薄膜を用いたの[ITO/ZnPc/P-C<sub>60</sub>/Al] OPVs を作製し、C<sub>60</sub> の光重合が OPVs の EQE に与える影響を明らかにする。

## 鉛フタロシアニン(PbPc) を用いたフラーレン(C<sub>60</sub>) ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率における近赤外領域の改善: ZnPc/C<sub>60</sub> ヘテロ接合二層薄膜との比較 (第 5 章)

太陽光スペクトルの縦軸を照射強度から光子数に変換すると 800 nm 付近に極大値を示すことから、長波長光を吸収する材料を適切に OPVs に利用することで高い I<sub>SC</sub> を得られることが期待される。PbPc 分子は、真空蒸着法により薄膜を成膜することができる長波長光を吸収する材料であり、膜厚の制御や適切な加熱により単斜晶および三斜晶の 2 種類の結晶構造に制御することができる興味深い特性を有する。第 5 章では、PbPc 薄膜の構造と光学特性の相関関係を調べた上で[ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs を作製し、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE と比較することで PbPc 薄膜の OPVs への適切な利用方法を検討する。

## 第 2 項 本論文の構成

第 1 章において、エネルギーおよび環境問題を解決するための手段の一つとして既存の太陽電池とは異なる利用が期待される OPVs を挙げ、太陽電池の基礎と OPVs の特徴を述べた。OPVs の性能の向上の歴史と解決すべき点をまとめ、それらを解決することを本研究の目的とした。

第 2 章においては、OPVs の作製方法および評価方法の詳細と本研究で用いた実験および理論計算の手法を述べた。

第 3 章においては、ZnPc 薄膜の構造相転移を制御する手法を開発し、ZnPc の結晶相がドメイン構造、光吸収および励起子寿命に与える影響を述べた。

第 4 章においては、C<sub>60</sub> 分子間重合反応により OPVs の A 層となる C<sub>60</sub> 薄膜の物性を制御することで OPVs の EQE が改善できることを述べた。

第 5 章においては、PbPc 薄膜を D 層として用いた OPVs と ZnPc 薄膜を D 層として用いた OPVs の光電変換素過程を比較することで PbPc 薄膜の OPVs への利用方法を述べた。

第 6 章においては、結論および今後の展望について述べた。

## 参考文献

- <sup>1</sup> 経済産業省資源エネルギー庁, 日本のエネルギー国内供給構成及び自給率の推移 (2016).
- <sup>2</sup> U. Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC) Oak Ridge National Laboratory, Glob. Foss. CO<sub>2</sub> Emiss. (2011).
- <sup>3</sup> 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 2030年に向けた太陽光発電ロードマップ(PV2030) (2004).
- <sup>4</sup> 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO), 2030年に向けた太陽光発電ロードマップ(PV2030)に関する見直し検討委員会報告書(PV2030+) (2009).
- <sup>5</sup> G.M. Wilson, M. Al-Jassim, W.K. Metzger, S.W. Glunz, P. Verlinden, G. Xiong, L.M. Mansfield, B.J. Stanbery, K. Zhu, Y. Yan, J.J. Berry, A.J. Ptak, F. Dimroth, B.M. Kayes, A.C. Tamboli, R. Peibst, K. Catchpole, M.O. Reese, C.S. Klinga, P. Denholm, M. Morjaria, M.G. Deceglie, J.M. Freeman, M.A. Mikofski, D.C. Jordan, G. Tamizhmani, and D.B. Sulas-Kern, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **53**, (2020).
- <sup>6</sup> D. Feldman, K. Wu, and R. Margolis, *Natl. Renew. Energy Lab.* (2020).
- <sup>7</sup> D. Feldman, K. Wu, and R. Margolis, *Natl. Renew. Energy Lab.* (2021).
- <sup>8</sup> R. Williams, *J. Chem. Phys.* **32**, 1505 (1960).
- <sup>9</sup> N.S. Brabec, C.J., Dyakonov, V., Parisi, J., Sariciftci, *Org. Photovoltaics Springer* (2003).
- <sup>10</sup> Q. Qiao, *Org. Sol. Cells Mater. Devices, Interfaces, Model.* CRC Press (2015).
- <sup>11</sup> 上原赫 and 吉川暉, 有機薄膜太陽電池の最新技術 シーエムシー出版 (2005).
- <sup>12</sup> J. Frenkel, *Phys. Rev.* **54**, 647 (1938).
- <sup>13</sup> N.F. Mott, *Contemp. Phys.* **18**, 225 (1977).
- <sup>14</sup> G.H. Wannier, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
- <sup>15</sup> W.Y. Liang, *Phys. Educ.* **5**, 226 (1970).
- <sup>16</sup> P. Peumans, A. Yakimov, and S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003).
- <sup>17</sup> H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi, and K. Seki, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **201**, 1075 (2004).
- <sup>18</sup> C. Wen, J. Li, K. Kitazawa, T. Aida, I. Honma, H. Komiyama, and K. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2162 (1992).
- <sup>19</sup> M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, and C.J. Brabec, *Adv. Mater.* **18**, 789 (2006).
- <sup>20</sup> S. Ryuzaki and J. Onoe, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44**, 265102 (2011).
- <sup>21</sup> C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183 (1986).
- <sup>22</sup> M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.* **72**, 3781 (1992).
- <sup>23</sup> G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, and A.J. Heeger, *Science* (80-. ). **270**, 1789 (1995).
- <sup>24</sup> K.M. Coakley and M.D. McGehee, *Chem. Mater.* **16**, 4533 (2004).
- <sup>25</sup> F. Yang, M. Shtein, and S.R. Forrest, *Nat. Mater.* **4**, 37 (2005).
- <sup>26</sup> Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16048 (2009).

- <sup>27</sup> P. Peumans and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 126 (2001).
- <sup>28</sup> T.M. Brown, J.S. Kim, R.H. Friend, F. Cacialli, R. Daik, and W.J. Feast, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1679 (1999).
- <sup>29</sup> P. Peumans, V. Bulović, and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2650 (2000).
- <sup>30</sup> C. Arbour, N.R. Armstrong, R. Brina, G. Collins, J. Danziger, J.-P. Dodelet, P. Lee, K.W. Nebesny, J. Pankow, and S. Waite, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* **183**, 307 (1990).
- <sup>31</sup> A. Yakimov and S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1667 (2002).
- <sup>32</sup> J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T. Nguyen, M. Dante, and A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 222 (2007).
- <sup>33</sup> L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, and L. Yu, *Chem. Rev.* **115**, 12666 (2015).
- <sup>34</sup> I. Osaka and K. Takimiya, *Polymer (Guildf)*. **59**, A1 (2015).
- <sup>35</sup> S. Ryuzaki, T. Kai, Y. Toda, S. Adachi, and J. Onoe, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 4 (2011).
- <sup>36</sup> N.A. Ran, S. Roland, J.A. Love, V. Savikhin, C.J. Takacs, Y.T. Fu, H. Li, V. Coropceanu, X. Liu, J.L. Brédas, G.C. Bazan, M.F. Toney, Di. Neher, and T.Q. Nguyen, *Nat. Commun.* **8**, 1 (2017).
- <sup>37</sup> Y.T. Fu, C. Risko, and J.L. Brédas, *Adv. Mater.* **25**, 878 (2013).
- <sup>38</sup> K.R. Graham, P. Erwin, D. Nordlund, K. Vandewal, R. Li, G.O. Ngongang Ndjawa, E.T. Hoke, A. Salleo, M.E. Thompson, M.D. McGehee, and A. Amassian, *Adv. Mater.* **25**, 6076 (2013).
- <sup>39</sup> G.O. Ngongang Ndjawa, K.R. Graham, R. Li, S.M. Conron, P. Erwin, K.W. Chou, G.F. Burkhard, K. Zhao, E.T. Hoke, M.E. Thompson, M.D. McGehee, and A. Amassian, *Chem. Mater.* **27**, 5597 (2015).
- <sup>40</sup> B. Kitchen, O. Awartani, R.J. Kline, T. McAfee, H. Ade, and B.T. O'Connor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 13208 (2015).
- <sup>41</sup> B.P. Rand, D. Cheyins, K. Vasseur, N.C. Giebink, S. Mothy, Y. Yi, V. Coropceanu, D. Beljonne, J. Cornil, J.L. Brédas, and J. Genoe, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2987 (2012).
- <sup>42</sup> P. Schilinsky, C. Waldauf, and C.J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3885 (2002).
- <sup>43</sup> J. Hou, H.Y. Chen, S. Zhang, G. Li, and Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16144 (2008).
- <sup>44</sup> J. Peet, J.Y. Kim, N.E. Coates, W.L. Ma, D. Moses, A.J. Heeger, and G.C. Bazan, *Nat. Mater.* **6**, 497 (2007).
- <sup>45</sup> D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec, *Adv. Mater.* **18**, 2884 (2006).
- <sup>46</sup> Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Adv. Mater.* **22**, 135 (2010).
- <sup>47</sup> H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- <sup>48</sup> J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, and C.L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **60**, 532 (1995).
- <sup>49</sup> Y. He, H.Y. Chen, J. Hou, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1377 (2010).
- <sup>50</sup> Y. He, G. Zhao, B. Peng, and Y. Li, *Adv. Funct. Mater.* **20**, 3383 (2010).
- <sup>51</sup> Y.J. Cheng, C.H. Hsieh, Y. He, C.S. Hsu, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17381 (2010).
- <sup>52</sup> Y. Shinmura, T. Yoshioka, T. Kaji, and M. Hiramoto, *Appl. Phys. Express* **7**, 071601 (2014).
- <sup>53</sup> Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, and H. Yan, *Nat. Commun.* **5**, 1 (2014).



- <sup>54</sup> C.B. Nielsen, S. Holliday, H.Y. Chen, S.J. Cryer, and I. McCulloch, *Acc. Chem. Res.* **48**, 2803 (2015).
- <sup>55</sup> K. Nakano and K. Tajima, *Adv. Mater.* (2016).
- <sup>56</sup> O. Almora, D. Baran, G.C. Bazan, C. Berger, C.I. Cabrera, K.R. Catchpole, S. Erten-Ela, F. Guo, J. Hauch, A.W.Y. Ho-Baillie, T.J. Jacobsson, R.A.J. Janssen, T. Kirchartz, N. Kopidakis, Y. Li, M.A. Loi, R.R. Lunt, X. Mathew, M.D. McGehee, J. Min, D.B. Mitzi, M.K. Nazeeruddin, J. Nelson, A.F. Nogueira, U.W. Paetzold, N.G. Park, B.P. Rand, U. Rau, H.J. Snaith, E. Unger, L. Vaillant-Roca, H.L. Yip, and C.J. Brabec, *Adv. Energy Mater.* **11**, (2021).
- <sup>57</sup> L. Dou, J. You, Z. Hong, Z. Xu, G. Li, R.A. Street, and Y. Yang, *Adv. Mater.* **25**, 6642 (2013).
- <sup>58</sup> R.A.J. Janssen and J. Nelson, *Adv. Mater.* **25**, 1847 (2013).
- <sup>59</sup> A. Hadipour, B. De Boer, and P.W.M. Blom, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 169 (2008).
- <sup>60</sup> B. Verreet, P.E. Malinowski, B. Niesen, D. Cheyns, P. Heremans, A. Stesmans, and B.P. Rand, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 1 (2013).
- <sup>61</sup> D. Qin, P. Gu, R.S. Dhar, S.G. Razavipour, and D. Ban, *Phys. Status Solidi* **208**, 1967 (2011).
- <sup>62</sup> Z. Wang, T. Miyadera, A. Saeki, Y. Zhou, S. Seki, Y. Shibata, T. Yamanari, K. Matsubara, and Y. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **116**, (2014).
- <sup>63</sup> S. Heutz, S.M. Bayliss, R.L. Middleton, G. Rumbles, and T.S. Jones, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7124 (2000).
- <sup>64</sup> A.A. Zanfolim, D. Volpati, C.A. Olivati, A.E. Job, and C.J.L. Constantino, *J. Phys. Chem. C* **114**, 12290 (2010).
- <sup>65</sup> M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, and N.A. El-Ghamaz, *Opt. Mater. (Amst)*. **27**, 491 (2004).
- <sup>66</sup> S. Senthilarasu, Y.B. Hahn, and S.H. Lee, *J. Appl. Phys.* **102**, (2007).
- <sup>67</sup> L. Gaffo, M.R. Cordeiro, A.R. Freitas, W.C. Moreira, E.M. Giroto, and V. Zucolotto, *J. Mater. Sci.* **45**, 1366 (2010).
- <sup>68</sup> M. Kozlik, S. Paulke, M. Gruenewald, R. Forker, and T. Fritz, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* **13**, 3291 (2012).
- <sup>69</sup> S. Schäfer, A. Petersen, T.A. Wagner, R. Kniprath, D. Lingenfeller, A. Zen, T. Kirchartz, B. Zimmermann, U. Würfel, X. Feng, and T. Mayer, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 1 (2011).
- <sup>70</sup> T.M. Kim, J.W. Kim, H.S. Shim, and J.J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 1 (2012).
- <sup>71</sup> Y. Zhou, T. Taima, T. Miyadera, T. Yamanari, and Y. Yoshida, *J. Appl. Phys.* **111**, (2012).
- <sup>72</sup> K. Akaike, T. Kumai, K. Nakano, S. Abdullah, S. Ouchi, Y. Uemura, Y. Ito, A. Onishi, H. Yoshida, K. Tajima, and K. Kanai, *Chem. Mater.* **30**, 8233 (2018).
- <sup>73</sup> J.R. Moore, S. Albert-Seifried, A. Rao, S. Massip, B. Watts, D.J. Morgan, R.H. Friend, C.R. McNeill, and H. Sirringhaus, *Adv. Energy Mater.* **1**, 230 (2011).

## 第2章 実験方法

本章では、有機薄膜太陽電池の作製方法、有機薄膜の物性評価に用いた手法および有機薄膜太陽電池の特性評価方法について述べる。

### 第1節 有機薄膜太陽電池の作製方法

#### 第1項 有機薄膜太陽電池の作製

有機薄膜の成膜と金属電極の作製を別の真空チャンバーで行ったときの素子構成を図 2-1. に示し、作製方法について述べる。素子特性を測定するためには Al 電極にプローバーを接続する必要があるため、ITO と直角に交差するようなクロスバー構造にすることで素子にダメージを与えないよう工夫している。また、ITO のパターンを 4 本形成することで一つの基板内に 4 つの接合を作製した。Al 電極は引っ搔くことで簡単に膜が剥がれてしまうが、ITO 薄膜は丈夫なためエッチング時に OPV と離れた部分に ITO 薄膜を残しておくことで、ITO 上に Al 電極が成膜される部分ができるためプローバーのコンタクトが容易になる。

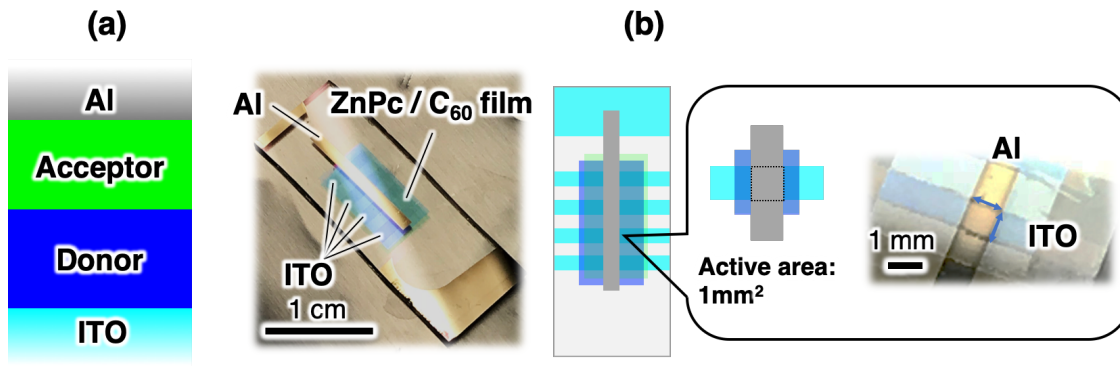


図 2-1. ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の(a)素子構成および(b)写真および模式図.

#### 酸化インジウムスズ透明電極の作製

透明電極となるガラス基板上に成膜された酸化インジウムスズ(ITO) 薄膜(膜厚 120 - 160 nm) のパターンニング電極は、ウェットエッチングにより形成した。アセトンと超純水でそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、UV 光照射により ITO 膜の表面を汚染することなく剥がすことができるマスキングテープにより ITO 薄膜が 1 mm 幅になるよう貼り付け、塩酸と硝酸の混酸エッチング液でエッチングした。エッチング後、アセトンと超純水でそれぞれ 5 分間超音波洗浄し、UV 光を 30 分間照射した後、マスキングテープを剥がした。真空蒸着により有機薄膜を成膜する前に UV オゾン処理を 30 分間行い、表面を清浄化した。図 2-2. に ITO 薄膜の表面の AFM 像、ITO 基板の UV-VIS-NIR 吸収スペクトルおよび ITO 薄膜の断面とエッチングされた ITO 透明電極端部形状の SEM 像の一例を示す。ITO 薄膜の膜厚

は、仕様通りどのサンプルも 120–160 nm の範囲内であった(図 2-2. の基板は 128 nm) 。マスクがマスキングテープのウエットエッチングのため、エッチング溶液の回り込みによる ITO 薄膜に対するサイドエッチ<sup>1</sup>の懸念があったため SEM で ITO 薄膜端部の形状を確認したところ、サイドエッチは確認されなかったため上記のエッチングプロセスを採用した。

表 2-1. 本実験に使用した ITO 透明電極の仕様.

Manufacturer	Sigma-Aldrich
Thickness of coated ITO film (Å)	1200 – 1600
Transmittance (%)	> 83
Surface resistivity (Ω/sq)	8 – 12

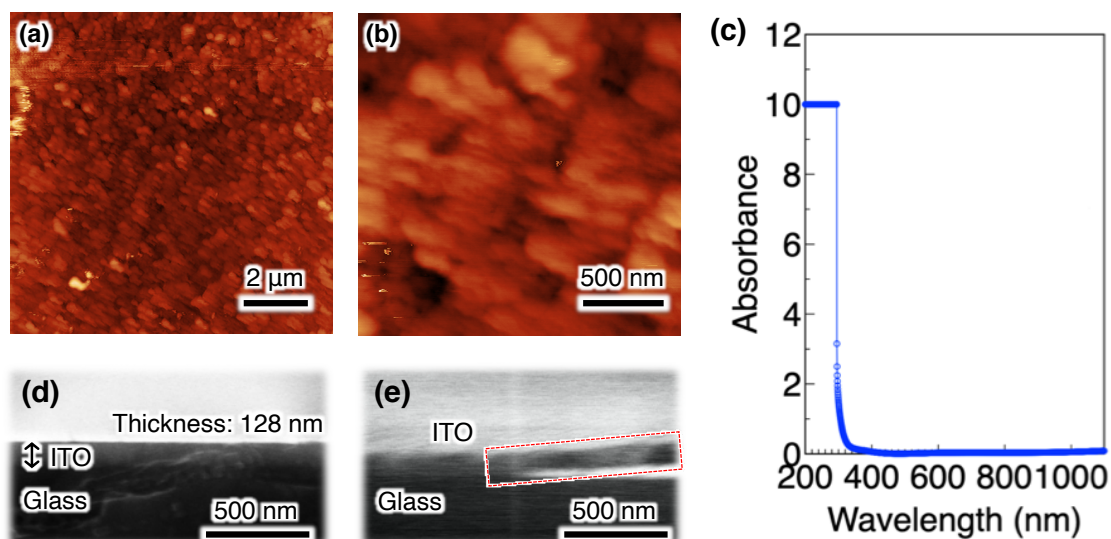


図 2-2. (a)  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  および (b)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  の ITO 膜の表面形状の AFM 像. RMS roughness は、それぞれ (a) 2.0 nm および (b) 1.2 nm である. (c) ITO 基板の UV-Vis-NIR 吸収スペクトル. (d) ITO 膜の断面および (e) エッチングされた ITO 薄膜端部の形状(図中の赤点線枠)の SEM 像.

### ZnPc および C<sub>60</sub> 薄膜の作製

ZnPc および C<sub>60</sub> 薄膜の成膜は図 2-3. に示す超高真空チャンバーで行った。真空チャンバー内( $10^{-6}$  Pa) で ITO 上に ZnPc 膜を K-Cell の設定温度 285°C で真空蒸着法により成膜した後、C<sub>60</sub> を K-Cell の設定温度 350°C で真空蒸着法により成膜した。膜厚は、金属マスクを用いてガラス基板上にそれぞれ成膜した膜の膜厚を原子間力顕微鏡により膜厚を測定することで蒸着レートを調べ、蒸着時間によって制御した。蒸着レートは、K-Cell の設定温度で変化させた。マニピュレータにヒーターが取り付けられており、真空下で成膜した薄膜を加熱することができるため、ZnPc 薄膜の加熱は本装置で行った(第 3 章) 。光重合 C<sub>60</sub> 薄膜を作製する際には、中央の石英ガラスのビューポートから紫外可視光を照射した(第 4 章) 。

表 2-2. 本実験に使用した ZnPc, PbPc および C<sub>60</sub> 粉末の仕様.

	<i>Zinc Phthalocyanine</i>	<i>Pb Phthalocyanine</i>	<i>Fulleren C<sub>60</sub></i>
Manufacturer	TCI	TCI	MTR
Empirical Formula	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> Zn	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> N <sub>8</sub> Pb	C <sub>60</sub>
Purity (%)	95.0	98.0	99.98
Molecular Weight	577.92	719.74	720.66

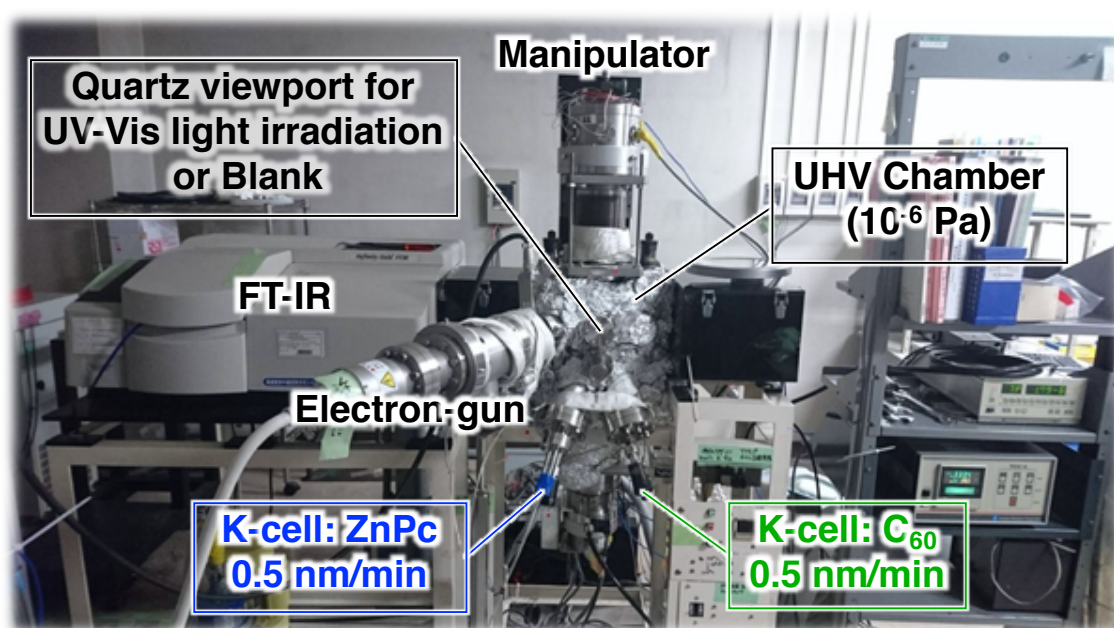


図 2-3. In-situ RT-IR および電子銃付き有機薄膜作製装置の外観.

## Al 電極の作製

Al 電極の作製は、有機薄膜の蒸着後、金属電極形成用のマスクに変えて図 2-4. に示す別の蒸着装置(10<sup>-4</sup> Pa) で作製した。蒸着装置を変えるため、有機薄膜を成膜後に一度大気に曝される。Al は様々な金属と合金化してしまうため、蒸着源としてアルミナコートされた W バスケットを蒸着源として採用した。使用した Al は粒状の小片のため(サイズは 3 – 5 mm 程度) のため、ニッパーで 1 mm 程度に切断して W バスケット内に充填した。有機薄膜を成膜後、有機薄膜成膜用マスクから Al 電極作製のマスクに付け替える所要時間は 5 分程度のため、有機薄膜は実験室内の湿度 20 – 40%程度の大気に曝される。

表 2-3. 本実験に使用した Al 原料の仕様.

Manufacturer	Niraco
Size of chipping (mm)	3 – 5
Purity (%)	99.999
Deposition rate (nm/min)	15

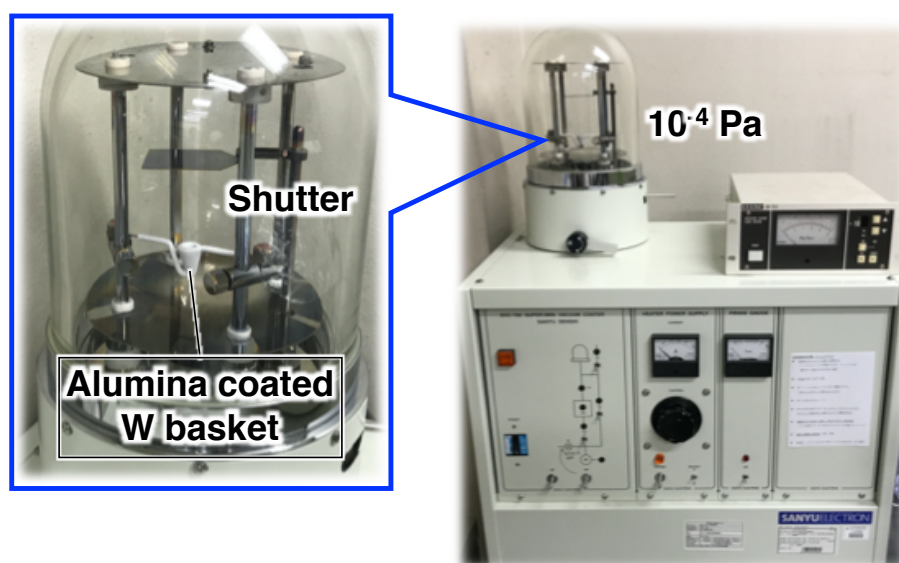


図 2-4. Al 電極蒸着装置.

## 第 2 項 真空一貫による有機薄膜太陽電池の作製

第 1 項の作製プロセスで OPVs を作製すると、Al 電極作製のためにマスクを付け替える際に有機薄膜が実験室内の大気に曝される。そのときの実験室内の大気中の湿度が高い季節になると作製した OPVs の光電流が得られない場合や、湿度が低い季節と比較して特に 30% を超えるようなとき(4 – 9 月) には EQE が著しく低い場合があった。これまで、OPVs の性能に対して湿度が与える影響は調査されているものの明確な因果関係はわかっていないが、本研究でも湿度が高い状態では OPVs の性能が低いもしくは出力が得られない。そこで第 5 章の実験に際し、OPVs 作製時の実験室内の湿度の影響を排除するため、作製方法も改良を加えた。第 1 項の作製プロセスで OPVs を作製する際には有機薄膜の成膜後、マスクを付け替えて金属電極を作製する真空チャンバーに導入するまで実験室内の大気に曝されていたが、改良した作製方法では OPVs の作製工程の全てを真空下で行うことができる。真空一貫による OPVs の作製が素子特性に与える影響については後の第 5 章で述べる。

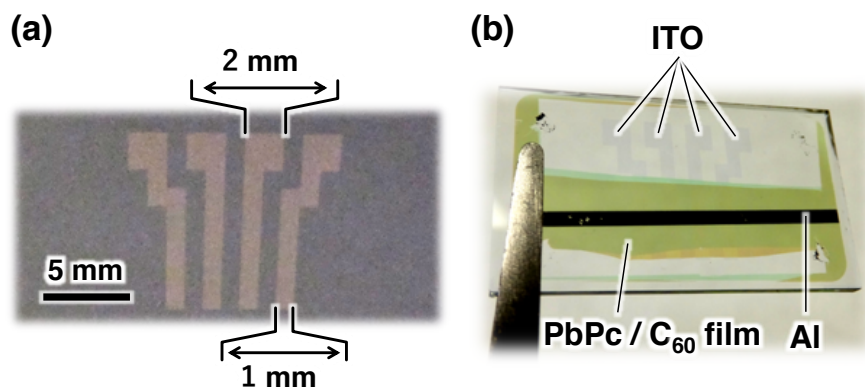


図 2-5. (a) ガラス基板上の ITO 薄膜のパターニング形状. (b) 真空一貫で作製した OPV の写真.

図2-5. にITO 透明電極のパターンと作製したOPVs の写真を示す。第1 項と同様に、ITO とAl が直角に交差するクロスバー構造を採用している。ITO とAl にプローバーを接触させるため、Ag ペーストでコンタクト部分を形成した。Ag ペーストを塗布後、簡易真空チャンバー内で30 分間の窒素パージし、その後30 分は窒素充填のまま封止して乾燥させた。乾燥中は、簡易真空チャンバーを遮光した。

表 2-4. Ag ペーストの仕様.

Manufacturer	Fujikura Kasei
Model	D-550
Conductivity ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$8 \times 10^{-5}$
Base	Acryl resin, Ag
Drying time (h)	1 (25°C)

### 酸化インジウムスズ透明電極の作製

OPVs の真空一貫作製にあたり ITO 透明電極はウェットエッチングで自作せずにパターニングされたものを仕様した。使用した ITO 基板は表 2-1. と同じの製品である。真空中に導入する直前にはアセトンと超純水による超音波洗浄およびプラズマによる有機物除去のためのクリーニングを行った。

## 電極の作製

Al 電極は、電子線蒸着装置で Al 電極作製のシャドウマスクを用いて作製した。図 2-6. (a) およびに図 2-6. (b) に Al を充填する Mo 坩堝および Al 電極作製のシャドウマスクの写真をそれぞれ示す。

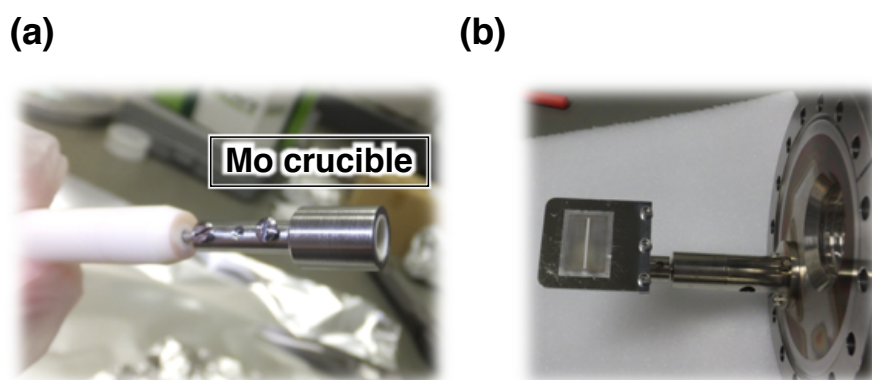


図 2-6. (a) アルミ挿入用の Mo 坩堝の写真. (b) Al 電極作製の 1mm 幅のシャドウマスクの写真.

## 第 2 節 有機太陽電池の外部量子効率の測定

$EQE$  は、以下の式 2-1. から算出することができ、入射光の光量とそれにより発生する電流値を計測する必要がある。

$$EQE(\lambda) = \frac{hc}{q\lambda} \cdot \frac{I_{SC}(\lambda)}{P_0(\lambda)} = \frac{1240}{\lambda} \cdot \frac{I_{SC}(\lambda)}{P_0(\lambda)} \quad (2-1)$$

ここで、 $h$ ,  $c$ ,  $q$ ,  $\lambda$ ,  $I_{SC}$ ,  $P_0$  はプランク定数、光速、電気素量、入射光の波長、短絡電流値および照射光強度をそれぞれ表す。OPVs の場合、取り出すことのできる光電流値が非常に小さく（数 10 pA – 数 100 nA）、本研究で用いたヘテロ接合型 OPVs は特に電流値が小さいため自作の計測システムを構築した。

図 2-8. に  $EQE$  計測システムの概要を示す。光電流の測定は、光源であるタングステンハロゲンランプの白色光を分光器で単色光に分光し、バンドルファイバーからの出射光を近紫外 – 可視 – 赤外域用対物レンズを用いて平行光にした。この平行光の径はサンプルの有効面積よりも大きいため、最終的にサンプル直前にアイリスで  $\phi 1$  mm に絞った。光量の測定には波長計付パワーメータを使用した。これにより、各波長の光量を計測することができる。一方で、光電流の計測はロックインアンプを介して計測した。対物レンズとサンプルの間に光学チョッパーを設置し、サンプルに照射する単色光を 400–500 Hz の周波数で変調し、この変調信号をロックインアンプの参照信号とすることで、変調周波数と同調した出力信号のみを検出することで光電流を高感度に計測した。OPVs の測定ごとに Si フォトダイオードの分光感度を計測することで入射光の波長ごとの補正係数を求めてセットアッ

プの校正を行った。図 2-9. に Si フォトダイオードの分光感度特性を示す。測定は、室温大気下で行った。測定室の全ての窓は光学測定時に用いる遮光カーテンで遮光した。入射光の変調と測定室の遮光により、計測システムの校正係数を決定する Si フォトダイオードの暗電流は、毎回 0 pA である(暗電流の検出なし)。OPVs の暗電流は概ね 10 – 30 pA 程度であるため、接合ごとに暗電流値を記録し、検出した光電流値から暗電流値を差し引いて分光感度を計算した。

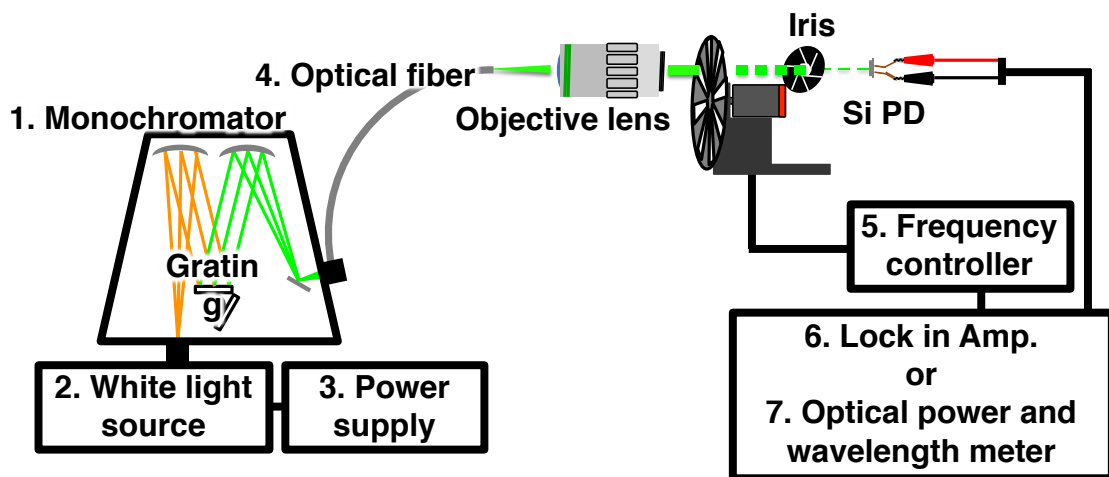
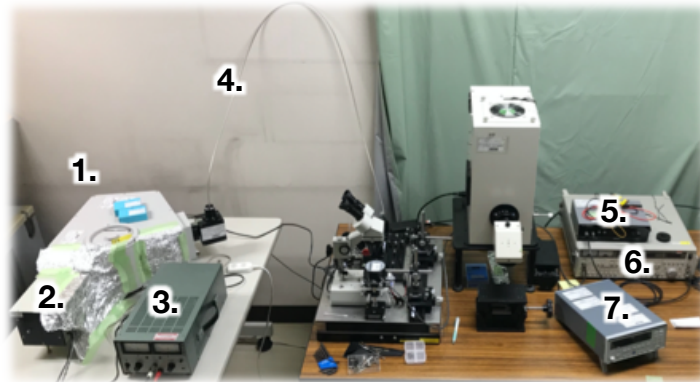


図 2-8. 外部量子効率計測システムの写真 (上) と模式図 (下)



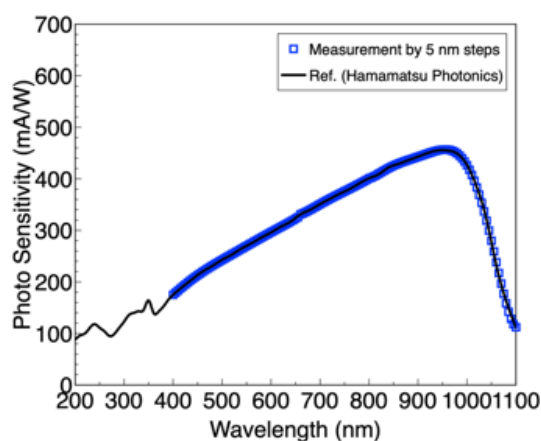


図 2-9. EQE 計測システムで測定した Si フォトダイオードの分光感度特性.

### 第 3 節 本研究に用いた実験手法

#### 第 1 項 フーリエ変換赤外(FT-IR) 吸収分光

本研究では、ZnPc 薄膜が構造相転移したときの構造変化から生じる ZnPc の分子振動の変化を調べるため、フーリエ変換赤外(FT-IR) 吸収分光を用いた。FT-IR 吸収分光法は、試料に赤外光を照射した時の吸収を測定することで物質の同定や分子構造などに関する情報を非破壊で得ることができる手法である<sup>2</sup>。マイケルソン干渉計により赤外光を 2 分割し、光路長が異なる 2 つの赤外光を再び重ね合わせて試料に照射することで発生する干渉パターンを検出する。検出された信号をフーリエ変換することにより短時間で高感度の IR スペクトルが得られる。本研究には、超高真空中で成膜した薄膜試料の IR スペクトルをその場観測することができる超高真空 FT-IR 吸収分光装置を使用した(図 2-3.)。図 2-10. に超高真空 FT-IR 装置の概要を示す。検出器は、半導体素子に水銀、カドミウム、テルルを用いた MCT 検出器を使用した。測定時には、赤外光の光路上に存在する二酸化炭素や水などの大気成分を除去するため、窒素パージを行った。測定条件の詳細を表 2-5. に示す。

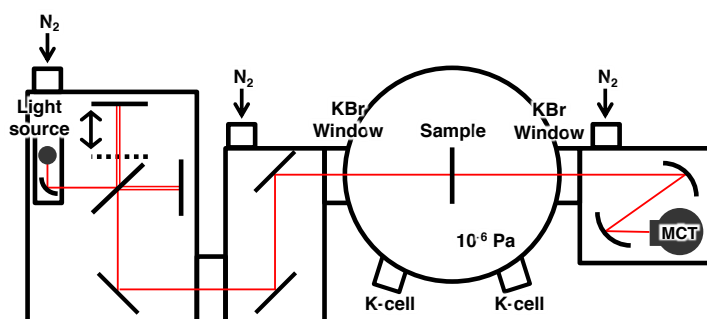


図 2-10. 超高真空 FT-IR 装置の概要.

表 2-5. FT-IR 分光の測定条件.

Manufacturer	Jasco
Model	FT/IR-6600
Light source	High-brightness ceramic (Halogen)
Measurement region (cm <sup>-1</sup> )	400 – 4000
Resolution (cm <sup>-1</sup> )	1
Sampling	1000

## 第 2 項 紫外・可視・近赤外(UV-Vis-NIR) 吸収分光

本研究では、ZnPc, PbPc および C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収を調べるため、紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR) 吸収分光を用いた。UV-Vis-NIR 吸収分光は、紫外から近赤外の波長域(190 – 1100 nm)の光を試料に照射した時に試料が吸収する吸光度を測定する手法である<sup>3</sup>。その時の吸光度  $D(\lambda)$  は、以下の式 2-2. で定義される。

$$D(\lambda) = \log_{10} \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (2-2)$$

ここで、 $\lambda$ ,  $I$ ,  $I_0$  は波長, 入射光強度, 透過光強度をそれぞれ表す。190 – 1100 nm の波長域の光は、遷移金属の d-d 遷移、 $\pi$ - $\pi^*$ などの分子内遷移などが起こるため、それらの情報が反映された吸収スペクトルから物質の同定や溶液中の濃度測定に用いられる。測定条件の詳細を表 2-6. に示す。

表 2-6. UV-Vis-NIR 吸収分光の測定条件.

Manufacturer	Jasco
Model	V-630
Light source	Halogen, Deuterium
Wavelength region (nm)	190 – 1100
Resolution (nm)	0.5

### 第3項 発光分光および時間分解発光分光

本研究では、有機薄膜の発光強度と発光寿命を測定することで薄膜内に生成された励起子寿命を議論した。本測定は、大阪府立大学岡本研究室の装置を使用した。物質に光を照射することで励起状態になるが、一定時間が経過すると基底状態へと緩和する。その緩和時に原子に固有の波長の光を放出する現象を発光という<sup>4,5</sup>。この光を分光して検出器で測定することで発光スペクトルが得られる。発光分光測定の概略図を図 2-11. に示す。発光(PL) スペクトルの測定には 325, 442, 635 nm の 3 種類の励起光源を使用し、時間分解発光(TR-PL) スペクトルには 409 nm のパルスレーザーを励起光源に使用した。式 2-3. の時間分解発光スペクトルの発光強度  $I(t)$  は 2 成分の時間減衰式により解析し、式 2-4. の平均寿命  $\tau_{ave}$  を算出した。

$$I(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (2-3)$$

$$\tau_{ave} = \frac{A_1 \tau_1 \tau_1 + A_2 \tau_2 \tau_2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (2-4)$$

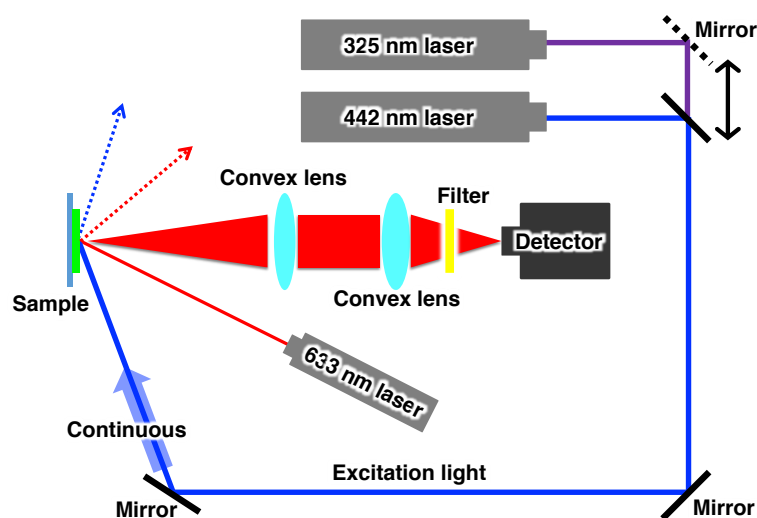


図 2-11. 発光分光測定の概略図.

## 第4項 X線回折法

本研究では、ZnPc 薄膜の基板に対する ZnPc 分子の配向角度を調べるために X 線回折法を使用した。結晶に X 線を照射すると、特定の角度で散乱強度が強くなるまたは弱くなる回折現象が起こる。このときの散乱 X 線の強くなる条件は式 2-5. の Bragg の法則に従う<sup>6</sup>。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-5)$$

ここで、 $\lambda$ ,  $\theta$ ,  $d$  は波長、X 線の結晶面に対する入射角と反射角、結晶面の面間隔をそれぞれ表す。測定条件の詳細を表 2-7. に示す。

表 2-7. XRD 測定条件.

Manufacture	Rigaku
Model	SmartLab
X-ray wavelength (Å)	1.5418 (CuKα)
Measurement region (°)	5 - 30
Measurement step (°)	0.01
Scan speed (°/min)	0.8
Background	Quartz

## 第5項 原子間力顕微鏡

原子間力顕微鏡(AFM) は、真空、大気や溶液下にて物質の表面構造、組成や弾性率などの力学物性をナノメートルスケールの分解能で可視化することができる手法である。本研究では、ZnPc 薄膜の表面形態を調べるためと有機分子の蒸着レートを算出するための有機薄膜の膜厚測定に使用した。測定条件の詳細を表 2-8. に示す。

表 2-8. AFM 測定条件.

Manufacture	Hitachi High-Tech Science
Model	SPA400
Mode	Dynamic force mode
Cantilever	Aluminum-coated silicon (SI-DF20)
Frequency (kHz)	110 – 130

## 第6項 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡 (SEM) は、物質に電子ビームを照射したときの二次電子や反射電子を検出することで像をつくる顕微鏡である。電子ビームを操作しながら照射することで座標ごとに二次電子などの情報を測定して画像を生成する。本研究では、ITO 透明電極のエッチング形状の確認に使用した。加速電圧は、15kV である。測定条件の詳細を表 2-9. に示す。

表 2-9. SEM 測定条件.

Manufacture	Hitachi
Model	S4300
Resolution (nm)	1.5 (15kV)

## 第4節 量子化学計算

各章にて実験結果を解釈するために理論計算による検討を行なった。本節にて理論計算の概要と計算条件を述べる。量子化学計算は、分子の波動関数を計算することで構造や電子状態、物性値、化学反応などの情報を得ることができる。例えば、本研究で用いる亜鉛フタロシアニンの波動関数を求めるには多数の電子と原子核の波動関数の解を求める必要があるが、2つの電子をもつヘリウム原子のシュレーディンガー方程式の厳密解すら得られていないため、実際の計算では近似を用いる。

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi = E\psi \quad (2-6)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i V_i^{HF} \right] \psi = E\psi \quad (2-7)$$

シュレーディンガー方程式を式 2-6. に示す。左辺において、第1項は  $i$  番目の電子の運動エネルギー、第2項は  $i$  番目の電子と  $A$  番目の原子核の間のクーロン引力のエネルギー、第3項は  $i$  番目の電子と  $j$  番目の電子の間のクーロン反発のエネルギーを表す。第3項は、 $i$  番目と  $j$  番目の両方の電子座標に依存することからシュレーディンガー方程式を解くことを困難にしている。式 2-7. に示すハートリー・フォック(HF) 方程式は、第3項( $V_i^{HF}$ ) に  $i$  番目の電子とその他の電子がつくる平均的な場との相互作用を取り入れて近似することで、方程式を解けるようにしている。この HF 方程式の解は、全電子系のエネルギーで 99% 以上の近似解が得られるものの、この 1% の誤差は精度が不十分である。

$$E_{ECE} = E_{exact} - E_{HF} \quad (2-8)$$

この HF 方程式の解とシュレーディンガー方程式の厳密解との差およびそのエネルギー差 (式 2-8.) をそれぞれ電子相関(electron correlation) および電子相関エネルギー(electron

correlation energy) と定義され、精度を高めて分子のエネルギーを計算するには、どのように電子相関を考慮するかが重要である。

計算手法としては、HF 法の他にも第一原理計算に分類される密度汎関数法(DFT) や半経験的分子軌道法に分類される INDO 計算などがある。これらの計算手法は分子の基底状態を扱うが、紫外光や可視光の吸収による励起状態は考慮できないため、時間に依存する(TD) DFT(TD-DFT) や ZINDO といった基底状態計算手法の DFT と INDO と対となる励起状態計算手法がある。DFT は、シュレーディンガー方程式ではなく、コーン・シャム(CS) 方程式というシュレーディンガー方程式と等価な電子密度に関する方程式を解く、現在最もよく使われている計算手法である。DFT では電子相関を交換汎関数と相関関数からなる交換・相関汎関数で与えるが、交換・相関汎関数が CS 方程式の中で唯一近似された部分のため、交換・相関汎関数の厳密さによって成り立つ理論ともいえる。交換・相関汎関数の中でも、B3LYP ハイブリッド汎関数と B3LYP で取り扱うことのできない水素結合などの長距離の相互作用も考慮された CAM-B3LYP ハイブリッド汎関数が最もよく用いられる。現在では量子化学計算は様々な理論的研究に用いられるだけでなく、実験結果を解釈するための強力な手法にもなっているが、計算手法は得たい結果を適切に考慮できるかどうかを考えながら設定する必要がある。

## 参考文献

- 1 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会[編],「透明導電膜の技術 改訂2版」オーム社 (2006).
- 2 日本分光学会[編],「赤外・ラマン分光法」講談社サイエンティフィック (2009).
- 3 日本分光学会[編],「可視・紫外分光法」講談社サイエンティフィック (2009).
- 4 日本分光学会[編],「分光測定の基本」講談社サイエンティフィック (2009).
- 5 日本分光学会[編],「分光測定のためのレーザー入門」講談社サイエンティフィック (2009).
- 6 日本分光学会[編],「X線・放射光の分」講談社サイエンティフィック (2009).
- 7 常田貴夫[著],「密度汎関数法の基礎」講談社サイエンティフィック (2012).

## 第3章

# 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)・フラーレン(C<sub>60</sub>) ヘテロ接合二層薄膜の光電変換素過程と外部量子 効率

本章では、OPVsのD層への応用に向けたZnPc薄膜の構造相転移を制御する手法の開発し、ZnPcの準安定結晶相の $\alpha$ 相と安定結晶相である $\beta$ 相の結晶相が適切に制御されたZnPc薄膜を作製する。そして、ZnPcの各結晶相が示す光吸収や励起子寿命などの物理化学的特性を調べ、それぞれの結晶相が[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVsの光電変換素過程に与える影響を明らかにする。

## 第1節 はじめに

### 第1項 有機薄膜の光吸収と外部量子効率の関係

図3-1. に石英基板上に成膜したZnPcおよびC<sub>60</sub>薄膜の光吸収と[ITO/ZnPc(40 nm)/C<sub>60</sub>(30 nm)/Al] OPVsのEQEスペクトルとの関係を示す。C<sub>60</sub>の光吸収は波長450 nmにピークをもち、これはC<sub>60</sub>の分子間電荷移動型遷移<sup>1</sup>に由来すると考えられる。一方で、ZnPcの光吸収は625, 710 nmにピークをもち、これはHOMO - LUMO 遷移<sup>2</sup>に由来すると考えられる。各薄膜の光吸収と[ITO/ZnPc(40 nm)/C<sub>60</sub>(30 nm)/Al] OPVsのEQEスペクトルを比較すると、光吸収のピークとEQEスペクトルのピークはよく一致することから、励起子は各薄膜の光吸収によって発生していることを示しており、光吸収を増大させることはOPVsのEQEの向上に直結する。D層に対しては光吸収を増大させるために単純に膜厚を厚くすることが考えられるが、光吸収の増大を狙うあまり膜厚を厚くしすぎると、D/A界面から離れた場所で発生する励起子が増加し、D/A界面まで到達できる励起子の数が減少するトレードオフが発生する(図1-11.)。そのため、光吸収の増大によってOPVsのEQEの向上を狙うには、L<sub>D</sub>の範囲を考慮して薄膜の膜厚を変化させることなく光吸収を増大させるようなアイデアが必要となる。



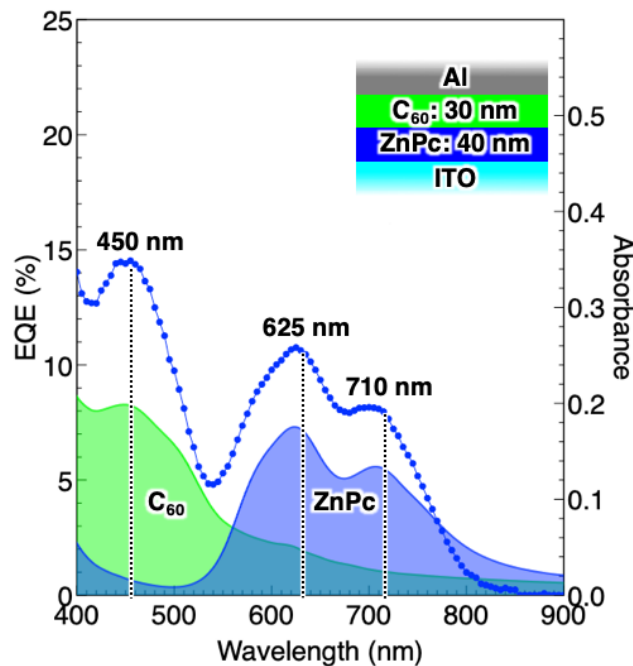


図 3-1. [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE スペクトルと ZnPc および C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収特性.

## 第 2 項 ZnPc 薄膜の結晶相と構造相転移

ZnPc の結晶相には準安定相の  $\alpha$  相があり、Herringbone 型配列の単斜晶系もしくは Brickstone 型配列の三斜晶系の 2 種類が存在する。一般的に、Pc 分子はファンデルワールス力だけでなく  $\pi$ - $\pi$  相互作用が強く平面分子間のスタッキング構造を形成する。さらに、Pc 分子の中心に金属が配位することで複雑な分子間相互作用によって多くの結晶相を有すると考えられる。過去の報告では、ZnPc 薄膜の場合、10 nm の膜厚では Herringbone 型配列が観察されたのに対し、10 nm を超える膜厚では Herringbone 型配列と Brickstone 型配列の両方が混在する<sup>3</sup>。一方で、安定相は  $\beta$  相であり、単位胞あたり 2 分子の Herringbone 型配列の単斜晶系の結晶構造になる<sup>4</sup>。図 3-2 に ZnPc の結晶構造の模式図を示す。[010] 方向に隣接する ZnPc 分子間の Zn-Zn 原子間の距離は、 $\alpha$  相と  $\beta$  相でそれぞれ 0.38 nm と 0.48 nm である。 $\alpha$  相の Herringbone 型配列と Brickstone 型配列の ZnPc 分子のスタッキングの距離はそれぞれ 0.34 nm と 0.37 nm であるのに対し、 $\beta$  相の Herringbone 型配列では 0.33 nm である。ここで、 $\alpha$  相と  $\beta$  相間の構造相転移は制御することができる。真空蒸着法により室温で成膜した ZnPc 薄膜は  $\alpha$  相( $\alpha$ -ZnPc) であることが報告されており<sup>5-9</sup>、基板温度が高い状態で成膜することや  $\alpha$ -ZnPc 薄膜を加熱することで  $\beta$  相の ZnPc 薄膜 ( $\beta$ -ZnPc) に構造相転移させることができる。一方で、 $\beta$ -ZnPc を硫酸に溶解させて析出させることで  $\alpha$ -ZnPc へと構造相転移させることができる。Pc は古くから顔料に用いられることから、顔料を工業的に制御するために上記の手法が複合的に使われているものの<sup>10</sup>、OPVs への応用する観点からは、ZnPc 薄膜の結晶構造が OPVs の光電変換素過程に及ぼす影響については未だに明らかになっていない。

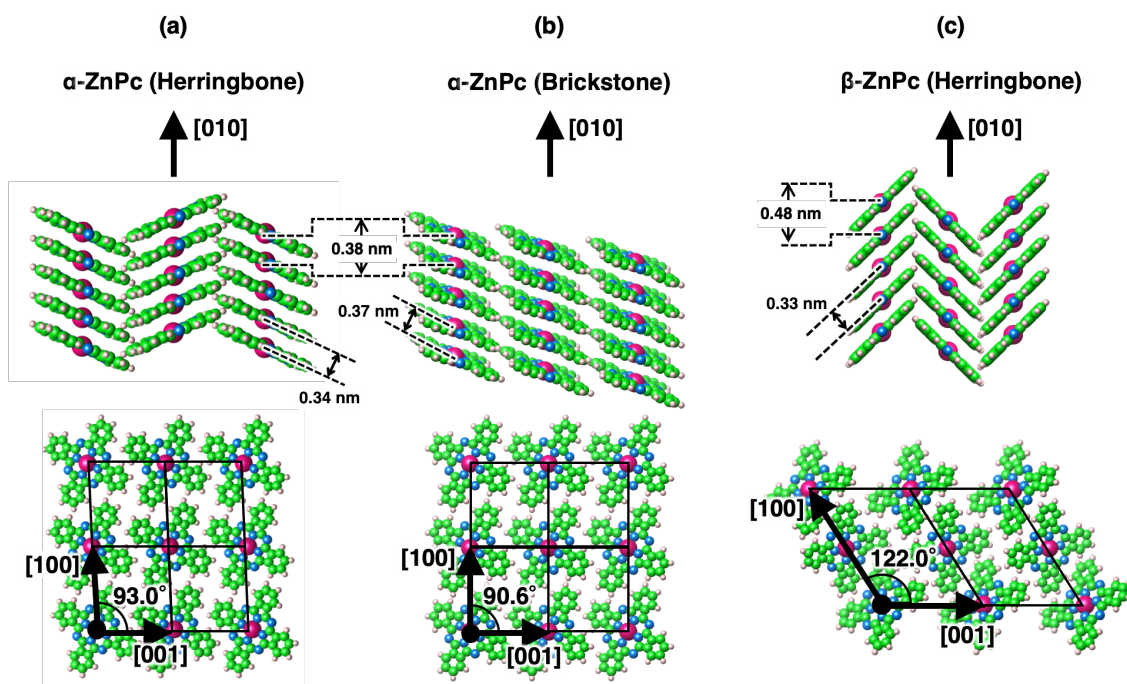


図 3-2. ZnPc 結晶構造の模式図. (a)  $\alpha$  相 Herringbone 型配列. (b)  $\alpha$  相 Brickstone 型配列. (c)  $\beta$  相 Herringbone 型配列.

## 第 2 節 実験方法

ZnPc 薄膜の分子配向とドメイン構造の温度依存性を分子振動の観点から FT-IR 吸収分光法により調べた。ZnPc 薄膜の膜厚は 100 nm および 10 nm であり、蒸着源の温度を 285°C に設定し、両面研磨 SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に室温で成膜した。

ZnPc 薄膜のモフォロジーは、原子間力顕微鏡(AFM) によって観察した。ZnPc 薄膜の基板に対する ZnPc 分子の配向角度は、X線回折法によって調べた。ZnPc 薄膜の発光スペクトルは、He – Cd レーザー( $\lambda$ : 325 nm および 442 nm)、He – Ne レーザー( $\lambda$ : 633 nm)、CCD カメラ (Princeton Instruments, PIXIS100) およびマルチチャンネル分光計 (Roper Scientific, SpectraPro 2300i) で構成される装置を使用して測定した<sup>11</sup>。発光寿命は、時間相関単一光子カウンター(PicoQuant、PicoHarp 300) により測定した。励起光として用いたピコ秒パルスダイオードレーザー(Hamamatsu Photonics, PLP-10) の波長、パルス幅、繰り返し周波数は、それぞれ 409 nm、80 ps、10 kHz である。ZnPc 薄膜の膜厚は 100 nm であり、蒸着源の温度を 285°C に設定し、石英基板上に室温で成膜した。

ZnPc 薄膜の吸光度は、UV-Vis-NIR 吸収分光法により測定した。ZnPc 薄膜の発光寿命の加熱温度依存性は、同様に上記の装置で行った。ZnPc 薄膜の膜厚は 20 nm であり、蒸着源の温度を 285°C に設定し、石英基板上に室温で成膜した。

FT-IR 吸収分光は ZnPc 薄膜を成膜した超高真空中で行なったが、それ以外の全ての測定は室温・大気下にて行なった。本実験のために作製したすべての ZnPc 薄膜の成長速度は 0.4 nm/min に統一している。熱電対により加熱温度を制御することができるマニピュレ

ーターに銅製の試料ホルダーを付けて、マニピュレーターからの熱伝導により ZnPc 薄膜を加熱した。ZnPc 薄膜を加熱する際には設定温度に到達後、60 分間保持した。加熱による薄膜の三次元化を防止するため、10°C 昇温毎に 10 分間保持して昇温させた。発光スペクトルおよび発光寿命の測定は、大阪府立大学岡本研究室にて行った。

OPV の作製は、2 章 1 節に基づいて行った。ZnPc 薄膜を 473K および 493K で加熱する際には設定温度に到達後、60 分間保持した。加熱による膜の三次元化を防止するため、10°C ずつ 10 分間おいて昇温させた。外部量子効率(EQE) は、第 2 章のセットアップによって 400–900 nm の波長域を 5 nm 毎に計測した。光電流を高感度で計測するため、ロックインアンプの変調範囲は 400–450 Hz を使用した。測定は、室温にて大気下で行なった。

$\alpha$ -ZnPc および  $\beta$ -ZnPc のスタッキング構造を反映した二量体モデルの構造は、層間距離と Zn–Zn 原子間の距離は実験値を用いた<sup>3,4</sup>。全ての理論計算は Gaussian09 を用いて行った<sup>12</sup>。吸収スペクトルの計算は ZINDO 計算により行なった<sup>13</sup>。 $\alpha$ -ZnPc および  $\beta$ -ZnPc 薄膜の Q 帯の吸収スペクトルの偏光依存性を調べるため、第一原理相対論的配置間相互作用(CI) を使用して 6 つの電子と 14 の分子スピンを考慮した 1 電子励起状態の振動子強度を計算した<sup>14,15</sup>。振動子強度は、多電子波動関数を使用した初期状態と最終状態の間の電気双極子遷移の一般式を使用した。偏光依存性は、(i) 垂直( $e \perp D4h$ )、(ii) 45°傾斜および(iii) 平行( $e \parallel D4h$ ) を仮定し、ZnPc の D4h 分子軸への電場  $e$  (波長 621 nm) の入射を仮定した。ZnPc 膜の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルは、Gouterman によって提案された 4 つのフロンティア軌道(HOMO-1、HOMO、LUMO および LUMO+1) モデルとして理解されているため<sup>16,17</sup>、これらの 4 つの軌道を考慮した。

### 第3節 実験結果

#### 第1項 加熱による ZnPc 薄膜の幾何学構造の変化

ZnPc 薄膜を加熱したときのドメイン構造の変化を調べるために、AFM による表面のモフォロジーを観測した。

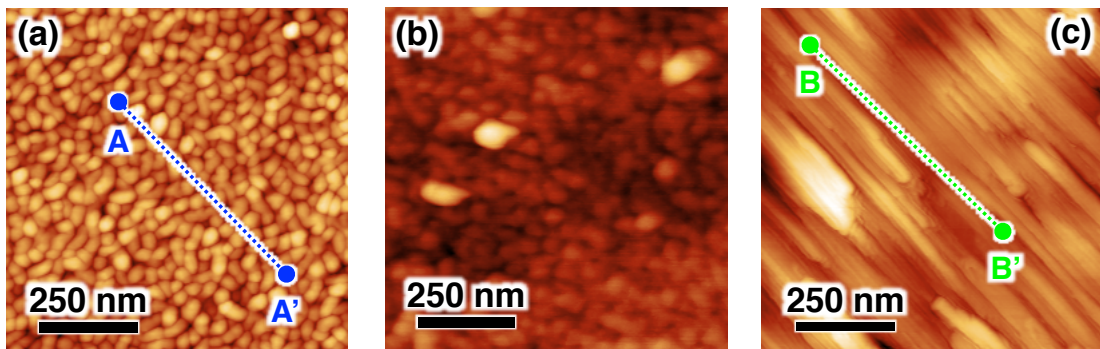


図 3-3. (a) 室温で成膜と(b) 473K および(c) 493K で加熱した ZnPc 薄膜の AFM 像。

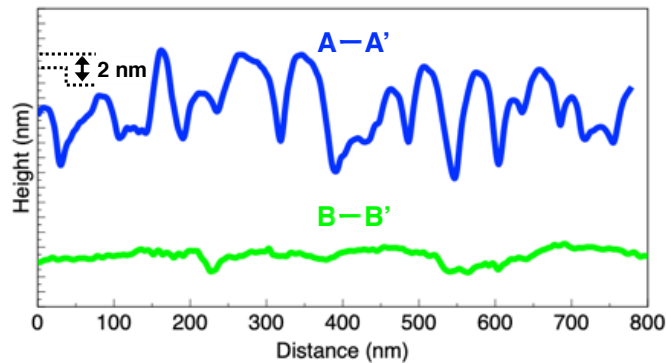


図 3-4. 青線：図 3-4. (a) 中の線分 A-A' および緑線：図 3-4. (b) 中の線分 B-B' に沿った断面プロファイル。

図 3-3. (a) は、膜厚 100 nm の ZnPc 薄膜の AFM 像である。この ZnPc 薄膜は、平均粒径 11.5 nm の粒状構造で、明確な結晶ファセットは確認できない。図 3-4. の青線は、図 3-3. (a) の線分 A-A' に沿った断面線プロファイルを表している。室温で成膜された ZnPc 薄膜は、最大高低差にすると約 20 nm のラフネスが観測される。基板温度が室温で成膜された ZnPc 薄膜は  $\alpha$ -ZnPc 薄膜であることが報告あり<sup>5-9</sup>、得られた AFM 像は過去に報告されている  $\alpha$ -ZnPc 薄膜の AFM 像とよく一致する。図 3-3. (b) は、室温で成膜した ZnPc 薄膜を 473K で 60 分間加熱したときの AFM 像であり、高密度の粒状構造が維持されている。一方で、図 3-3. (c) に示す室温で成膜した ZnPc 薄膜を 493K で 60 分間加熱したと

きのAFM 像では、ドメイン構造は大きく変化した。これは  $\beta$ -ZnPc 薄膜の特徴である<sup>18,19</sup>。

図 3-4. の緑線は、同じドメインで測定された図 3-3. (c) の線分 B-B' に沿った断面線プロファイルを表している。493K で加熱したことで ZnPc 薄膜の最大高低差は約 3 nm 以内に減少している。以上のことから、ZnPc 薄膜を適切に加熱することで、平坦で大きなドメインが形成された。これは ZnPc 薄膜上に C<sub>60</sub> 薄膜を成膜するときの界面の混合が回避できるため、適切に制御された[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs を作製するために非常に重要である。

## 第 2 項 ZnPc 分子の振動モードに対する加熱の影響

ZnPc 薄膜を 493K で 60 分間加熱したときの AFM 像から、室温で成膜した  $\alpha$ -ZnPc 薄膜を加熱することで  $\beta$ -ZnPc 薄膜へと構造相転移している可能性が示唆された。そこで、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜から  $\beta$ -ZnPc 薄膜への構造相転移を制御するため、ZnPc 薄膜を加熱したときの ZnPc 分子の分子振動の変化を FT-IR 吸収分光により調べた。図 3-5. に室温で成膜した膜厚 100 nm の ZnPc 薄膜の FT-IR スペクトルの加熱温度依存性を示す。加熱温度は、室温から 573K まで変化させた。ZnPc 薄膜の FT-IR スペクトルの 700 – 800 cm<sup>-1</sup> の波数域には、特徴的な 3 つのピークが観測される。これらのピークは ZnPc 薄膜内の ZnPc 分子同士の相互作用が大きく反映されるため、結晶構造を区別するための指標となる。

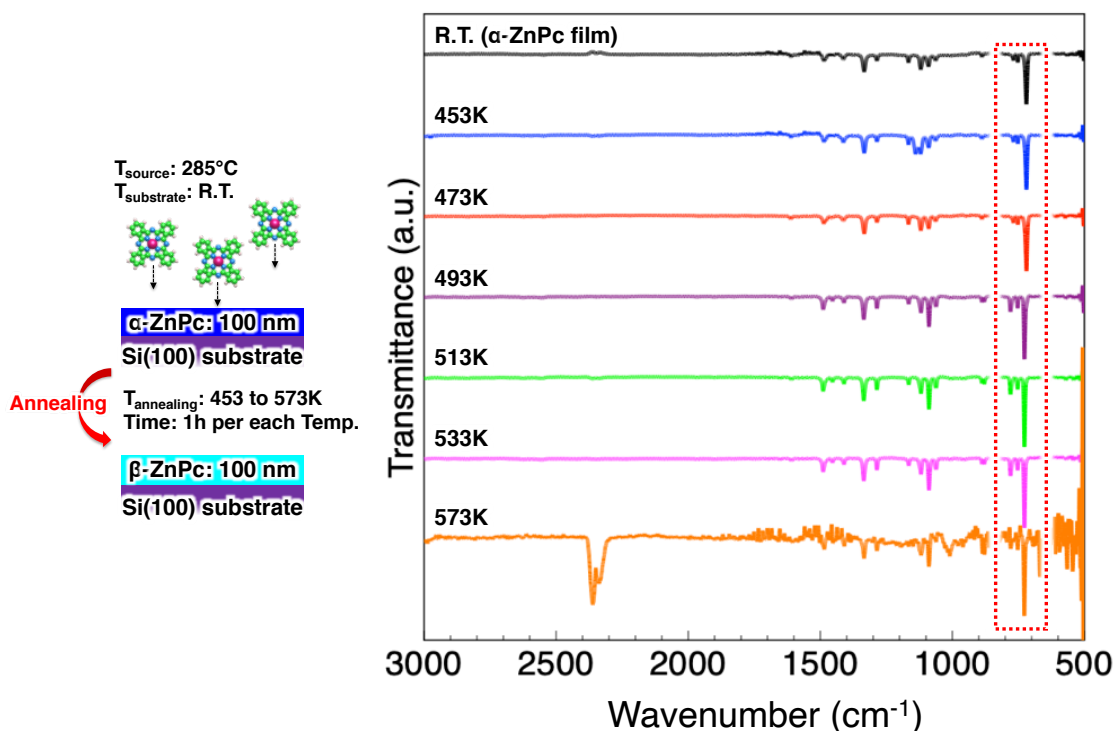


図 3-5. 試料作成の模式図と ZnPc 膜の FT-IR スペクトルの加熱温度依存性。

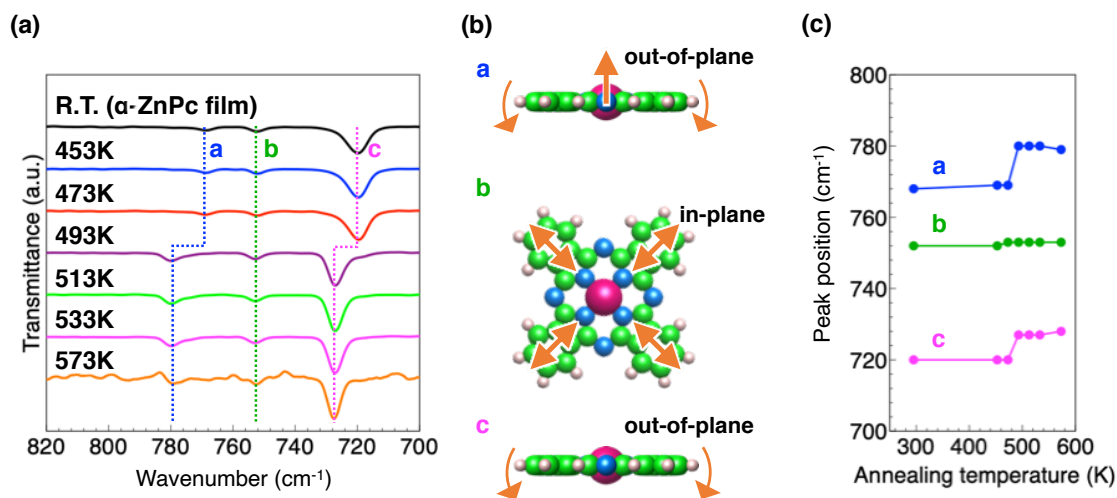


図 3-6. (a) 700 – 820  $\text{cm}^{-1}$  における加熱温度を変えた時の ZnPc 薄膜の FT-IR スペクトル. (b) a, b, c の各ピークの振動モードの割り当て. (c) 加熱温度に対する各ピーク位置の変化.

図 3-6. (a) に 700 – 800  $\text{cm}^{-1}$  の波数域に着目した FT – IR スペクトルの加熱温度依存性、図 3-6. (b) に a, b, c のピークの振動モードの割り当て、図 3-6. (c) に加熱温度に対する各ピーク位置の変化をそれぞれ示す。過去の第一原理計算によると、ピーク a と c は ZnPc 分子の面外振動モードに、ピーク b は面内振動モードにそれぞれ割り当てられている<sup>20</sup>。3 つのピークのピーク位置に着目すると、ピーク a とピーク c のピーク位置は 473K から 493K の間で不連続に高波数側にシフトしているのに対し、ピーク b のピーク位置は加熱温度に対してほとんど変化していない。IR スペクトルの高波数側への位置シフトは、一般に分子間相互作用の低下によって生じることから、このピークシフトは ZnPc 分子同士のスタッキングが変わることによって摩擦、分子軌道の混成、振動結合などの平面間相互作用の影響であることが示唆される。ZnPc 薄膜の場合、分子配列の最も安定な結晶相は  $\beta$  相であることが報告されており、安定した  $\beta$ -ZnPc 薄膜は、準安定の  $\alpha$ -ZnPc 薄膜をアニーリングすることや高い基板温度で ZnPc 薄膜を成膜することで形成されることが報告されている<sup>9,21-25</sup>。以上のことから、493K でのアニール後の FT-IR スペクトル変化は、 $\alpha$  相から  $\beta$  相への構造相転移によるものであると結論付けられる。

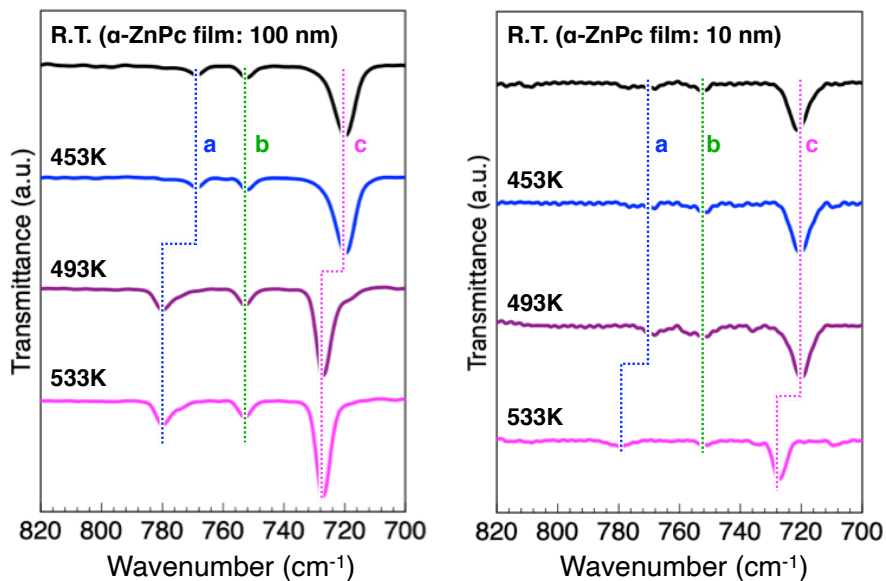


図 3-7. ZnPc 薄膜の膜厚 100 nm (左) および 10 nm (右) の加熱温度ごとの FT-IR スペクトル.

次に、加熱温度に対する ZnPc 薄膜の膜厚による影響を調べた。図 3-7. に ZnPc 薄膜の膜厚を変えた時の FT-IR スペクトルの加熱温度依存性を示す。膜厚 10 nm の ZnPc 薄膜のピーク a と c は、膜厚 100 nm の ZnPc 薄膜の  $\beta$  相への転移温度である 493K では変化せず、533K でピーク位置が高波数側にシフトした。これは、膜厚 10 nm の非常に薄い ZnPc 薄膜では薄膜としての安定性が低いため、Si 基板との相互作用も合わさり構造相転移のためにより大きなエネルギー(温度)が必要になったと考えられる。そのため、ZnPc 薄膜の構造相転移を制御するには基板と膜厚も考慮しなければならない。

### 第3項 基板に対する ZnPc 分子の配向性が光吸収に与える影響

$\alpha$  相から  $\beta$  相への構造相転移は、X 線回折法によっても裏付けることができる。図 3-8. に室温、473K および 493K で加熱した ZnPc 薄膜の X 線回折パターンと基板に対する ZnPc 分子の配向の模式図を示す。図中の  $n_{\text{sub}}$  は、基板に対する法線ベクトルを表す。いずれの薄膜も  $2\theta=6.9^\circ$  付近に単一の回折ピークが観測される。 $\alpha$ -ZnPc 薄膜において  $6.9^\circ$  付近に表れる回折ピークは(100) もしくは(200) 面に由来するピーク<sup>26</sup>である。 $\beta$ -ZnPc 薄膜に表れているピークは過去に  $\beta$ -ZnPc 粉末を使用した XRD 測定で観察されており、単斜晶結晶の(-101) 面の回折ピークに割り当てられる<sup>5,6,8</sup>。ここで、同じ  $\alpha$  相であるが室温で成膜したおよび 473K で加熱した ZnPc 薄膜の X 線回折パターンを比較すると、473K で加熱した ZnPc 薄膜はピークの半値幅は小さくなり、Brickstone 型配列から Herringbone 型配列に構造相転移している可能性がある。Brickstone 型配列および Herringbone 型の格子定数から回折パターンのピーク位置を算出すると、Brickstone 型配列の(100) 面の回折ピークが  $2\theta = 6.86^\circ$  であり、Herringbone 型配列の(200) 面の回折ピークは  $2\theta = 6.92^\circ$  のため、相対的な関係性は一致する。このことから、室温で成膜された  $\alpha$ -ZnPc 薄膜は Brickstone 型配列であり、加熱することで Herringbone 型配列の  $\alpha$ -ZnPc 薄膜を経由して  $\beta$  相へと相転移する構造変化の過程が存在する可能性がある。

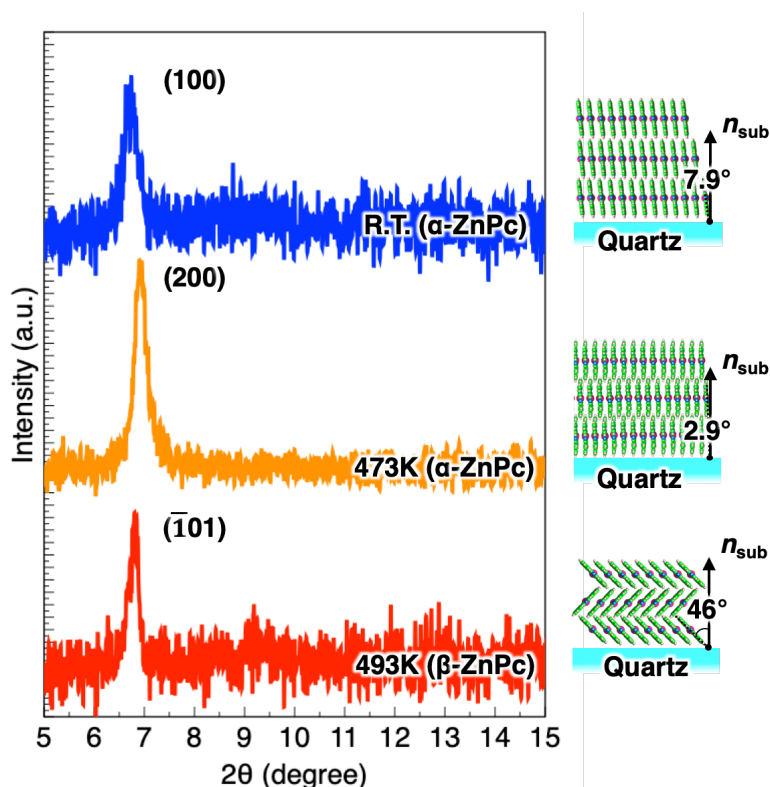


図 3-8. 室温、473K および 493K で加熱した ZnPc 薄膜の X 線回折パターンと基板に対する ZnPc 分子配向の模式図。



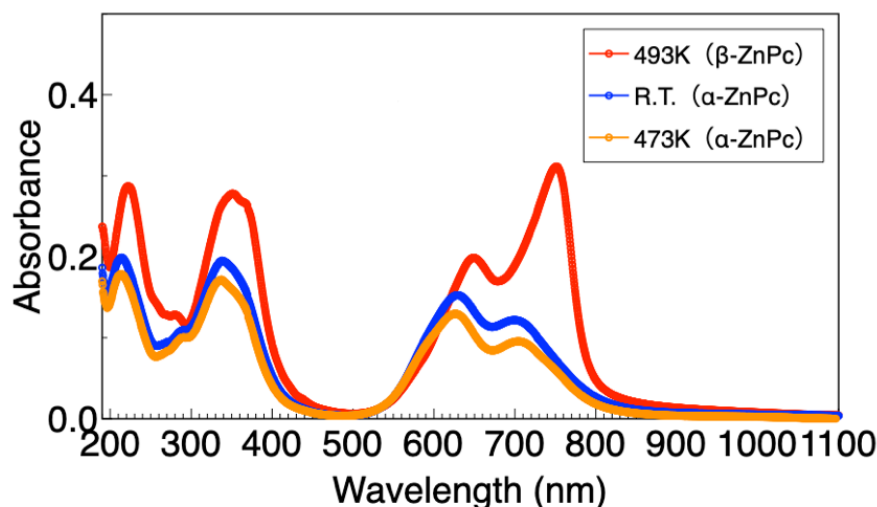
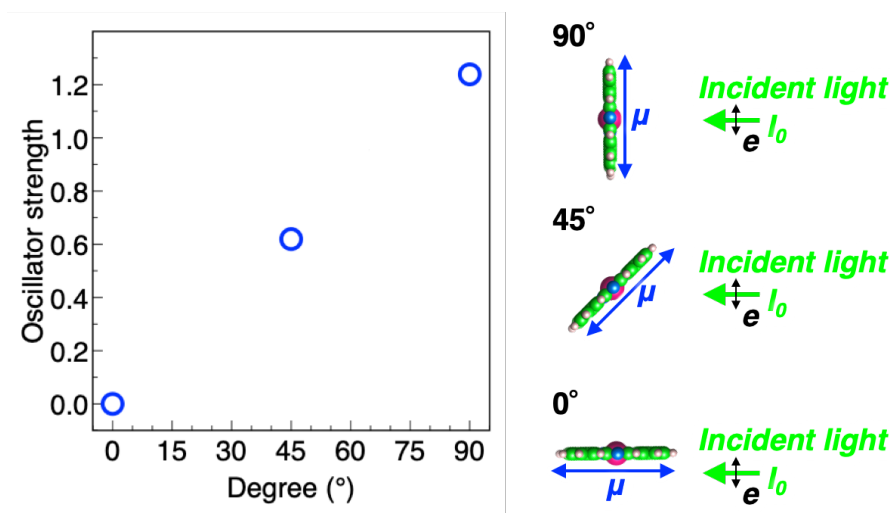


図 3-9. 室温で成膜と、473K および 493K で加熱した ZnPc 薄膜の光吸収スペクトル.

ZnPc 分子の分子配列が ZnPc 薄膜の光吸収に及ぼす影響を調べた。図 3-9. に、室温で成膜された(青) および 473K(黄) と 493K(赤) で加熱された膜厚 20 nm の ZnPc 薄膜の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを示す。α-ZnPc 薄膜のスペクトル(青, 黄線) では、190 - 400 nm と 550 - 800 nm の波長域に特徴的な吸収帯が観測され、それぞれ  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に由来するソーレー帯(B 帯) と Q 帯に割り当てられる<sup>27</sup>。Q 帯の 2 つのピークは、隣接する分子だけでなく、ZnPc 薄膜の複数の分子で形成される遷移双極子モーメント間の相互作用に強く依存する Davydov 分割によって生じる<sup>7,21,28-30</sup>。一方、β-ZnPc 薄膜も α-ZnPc 薄膜とほぼ同じ波長域で B および Q 帯の光吸収を示すが、吸光度は α-ZnPc 薄膜と比較して明らかに増加する。この β-ZnPc 薄膜の吸光度の増大は、次で詳しく述べるが、基板に対する ZnPc 薄膜内の ZnPc 分子の配向角の効果によって説明することができる。

ZnPc 薄膜の吸光度が分子配列によって変化することを理論的に説明するため、相対論 CI 法<sup>14,15</sup>による入射光に対する ZnPc 分子の角度による振動子強度の変化と密度汎関数法による ZnPc 分子のスタッキングが振動子強度に及ぼす影響の 2 つを検討した。大きな偏光を示す分子の吸光度は、分子への入射光の方向に強く依存する。金属フタロシアニン分子は、D<sub>4h</sub> 対称性を持つ平面分子のため、UV-Vis-NIR 光に対してより大きな偏光を示すことが知られている<sup>30</sup>。図 3-10. は波長 621 nm の入射光に対する ZnPc 分子の D<sub>4h</sub> 平面の角度に対して相対論 CI 法により計算された振動子強度の変化である。入射光に対して ZnPc 分子の D<sub>4h</sub> 平面の法線ベクトルが入射光の入射方向に近づくことで光吸収が大きくなることを示している。次に、ZnPc 単分子と ZnPc 分子の二量体モデルの振動子強度を計算した。図 3-10. に ZnPc 単分子と α-ZnPc と β-ZnPc のスタッキング構造をした ZnPc 二量体の理論的な光吸収スペクトルを示す。単分子の遷移状態と比較すると、二量体モデルでは縮退の解消による遷移状態数が増加するため二量体モデルの理論的な光吸収スペクトルの強度は、単分子よりも大きくなる。各二量体モデルの B 帯のピークは、形状、ピーク位置およびピーク強度はほとんど変化しない。一方、Q 帯のピークでは、β-ZnPc のスタッキング構造の状態数が長波長域で増加したことでピークがシフトしている。これは、UV-Vis-NIR スペク

トルの実験結果と相対的に同じ関係である。ただし、 $\beta$ -ZnPc のピーク強度は  $\alpha$ -ZnPc よりも小さいことから、ZnPc 薄膜の吸光度は、ZnPc 分子同士のスタッキング構造によって変化しない。以上の理論的な検討結果から、**図 3-9** の加熱による ZnPc 薄膜の光吸収特性の変化は、次のように説明することができる。UV-Vis-NIR 分光法の測定では、入射光の入射方向は基板表面に対して垂直である。相対論 CI 法による検討結果は、ZnPc 分子の D4h 平面の法線ベクトルが入射光の方向に近づくと、光吸収が大きくなることを示している。X 線回折測定の結果を踏まえると、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜内の ZnPc 分子の D4h 平面の法線ベクトルと基板表面の法線ベクトルとのなす角は  $7.9^\circ$  であり<sup>23</sup>、この角度が  $\alpha$  相から  $\beta$  相への構造相転移により  $46^\circ$  に増大することで  $\beta$ -ZnPc 薄膜の吸光度が増加する。また、473K で加熱した  $\alpha$ -ZnPc 薄膜が推測の通り Herringbone 型配列の分子配列だとすると ZnPc 分子の D4h 平面の法線ベクトルと基板表面の法線ベクトルとのなす角は  $2.9^\circ$  になることから、最も吸光度が小さくなるはずである。事実、473K で加熱した  $\alpha$ -ZnPc 薄膜の吸光度は**図 3-9** 中で最も小さいことから、この薄膜は  $\alpha$  相の Herringbone 型配列であることが強く示唆される。D 層における光吸収効率の向上による励起子生成量の増大は、OPVs の EQE の改善に直結する。加熱により ZnPc 薄膜の構造相転移を制御することで、平坦なドメインと光吸収が増大した D 層を作製することができる<sup>31</sup>。



**図 3-10.** ZnPc 分子に対する入射光方向による振動子強度の変化と入射光に対する ZnPc 分子の角度の模式図。

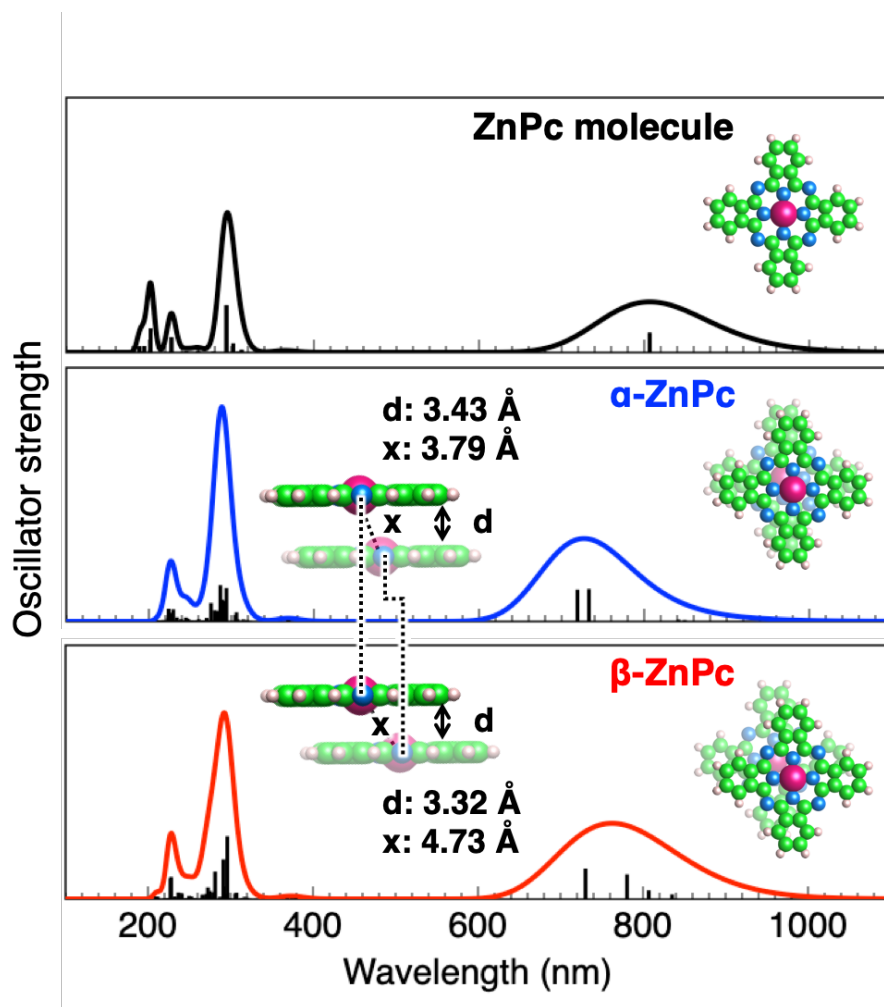


図 3-11. ZnPc 単分子(黒)、 $\alpha$  相および  $\beta$  相の ZnPc 分子のスタッキング構造に相当する ZnPc 二量体の理論的光吸収スペクトル。

#### 第 4 項 [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE に対する ZnPc 薄膜の構造相転移の影響

第 4 節で得られた  $\beta$ -ZnPc 薄膜を、OPVs に応用した。EQE に対する ZnPc 薄膜の加熱温度依存性を図 3-12. に示す。 $\beta$ -ZnPc 薄膜を用いた OPVs の EQE スペクトルは、 $\beta$ -ZnPc 薄膜の光吸収スペクトルの Q 帯のピークの形状をよくトレースしている。ZnPc 薄膜の Q 帯の吸収波長域には C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収はほぼないことから、 $\beta$ -ZnPc 薄膜の光吸収によって励起子が生成されたと考えられるため、[ITO/ $\beta$ -ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の作製に成功したといえる。しかしながら、[ITO/ $\alpha$ -ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE と比較すると、 $\beta$ -ZnPc 薄膜の吸光度は  $\alpha$ -ZnPc 薄膜の吸光度と比較すると約 2 倍ほど大きいにもかかわらず [ITO/ $\beta$ -ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE は測定した全波長域で低く、5% 以上減少した。また、[ITO/ $\beta$ -ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE は、作製した ZnPc 薄膜の中で最も吸光度が低い 473K で加熱した [ITO/ $\alpha$ -ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE よりも低い。このことから、加熱温度の上昇

による ZnPc 薄膜の何らかの機能損失の方が、吸光度が増大することで EQE に寄与するはずの影響度よりも大きいと考えられる。

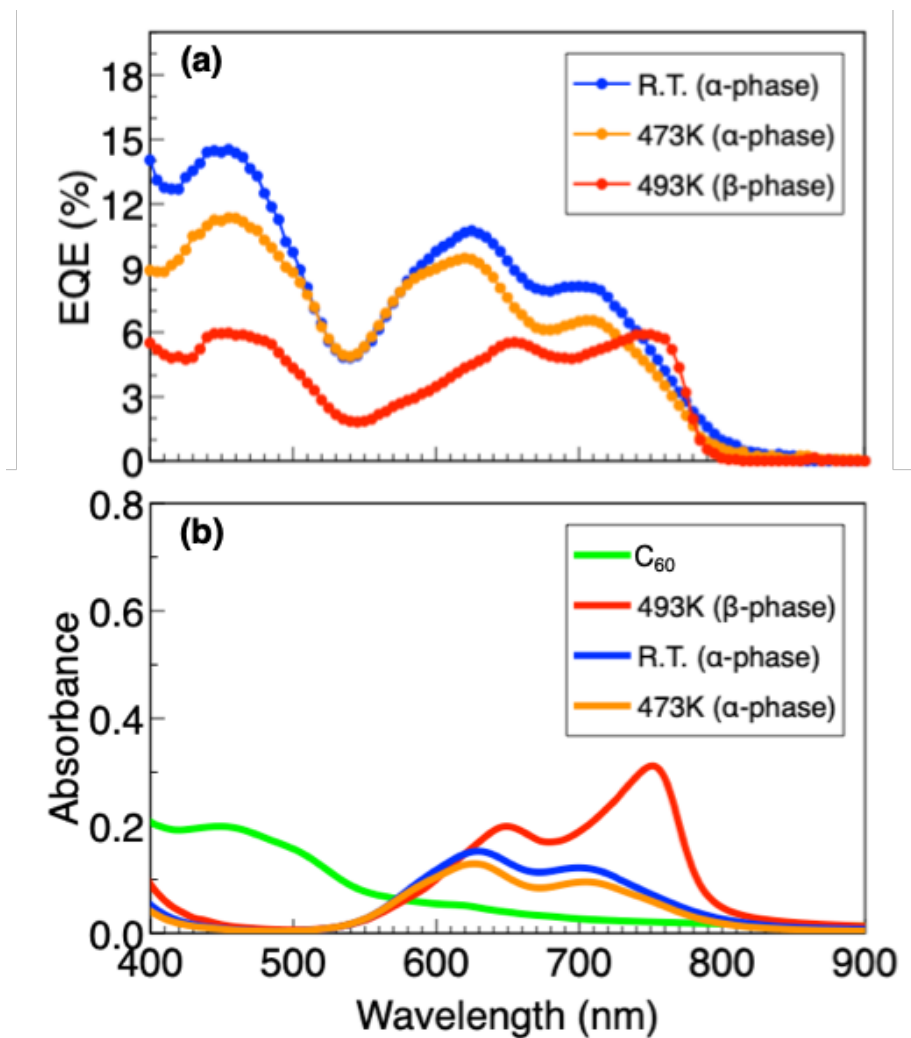


図 3-12. (a) [ITO/ZnPc(40 nm) / $C_{60}$  (30 nm) /Al] OPV の ZnPc 薄膜の加熱温度ごとの EQE スペクトル. (b)  $C_{60}$  および ZnPc 薄膜の加熱温度ごとの光吸収スペクトル.

## 第5項 ZnPc 薄膜の構造相転移が発光特性に及ぼす影響

[ITO/ $\beta$ -ZnPc/ $C_{60}$ /Al] OPVs の EQE が [ITO/ $\alpha$ -ZnPc/ $C_{60}$ /Al] OPVs の EQE よりも低い原因を調べるため、ZnPc 薄膜内の励起子寿命について発光/時間分解発光分光を用いて間接的に調べた。図 3-13. に 325 nm(上)、425 nm(中央)、および 633 nm(下)の3種類の励起波長によって励起した膜厚 100 nm の  $\alpha$ - および  $\beta$ -ZnPc 薄膜の発光スペクトルと各薄膜の光吸収スペクトルとの対応関係を示す。各励起波長の発光スペクトルの強度は励起レーザーの強度で規格化した。各スペクトルには、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜では  $P_{\alpha 1}$ (915 nm) および  $P_{\alpha 2}$ (968 nm)、 $\beta$ -ZnPc 薄膜では  $P_{\beta 1}$ (775 nm) および  $P_{\beta 2}$ (866 nm) にそれぞれ励起波長に依存しない2つのピークが現れている<sup>31-34</sup>。同様に、吸収スペクトルにおいても  $\alpha$ -ZnPc 薄膜には  $A_{\alpha 1}$ (710 nm) および  $A_{\alpha 2}$ (625 nm)、 $\beta$ -ZnPc 薄膜の場合は  $A_{\beta 1}$ (744 nm) および  $A_{\beta 2}$ (646 nm) の2つのピークが現れる。これらの光吸収のピークは、第4節で述べたように遷移双極子モーメント(Q帯)間の相互作用による  $\pi$ - $\pi^*$  遷移に起因する。 $\beta$ -ZnPc 薄膜の光吸収( $A_{\beta 1}$  と  $A_{\beta 2}$ ) と発光( $P_{\beta 1}$  と  $P_{\beta 2}$ ) のピークは、波長と強度において鏡像関係を示すため、 $\beta$ -ZnPc 薄膜の発光は、 $\pi$ - $\pi^*$  遷移の輻射緩和によるものである。 $\alpha$ -ZnPc 薄膜についても、光吸収と発光に鏡像関係が認められるが、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜の発光スペクトルと光吸収スペクトルのストークスシフト量は、 $\beta$ -ZnPc 薄膜の発光スペクトルと光吸収スペクトルのストークスシフト量と比較して大きくなっている。この結果は、励起子の非放射緩和過程が  $\alpha$ -ZnPc 薄膜で無視できないほど誘発されていることを示唆している。さらに、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜では、 $P_{\alpha 1}$  と  $P_{\alpha 2}$  の発光強度は、発光測定の励起エネルギーの増加によってスペクトル形状を変えることなく系統的に減少している。多くの場合、電子が基底状態からより高いエネルギー状態に励起後、非放射緩和過程を経て  $\pi$ - $\pi^*$  遷移の緩和過程により発光していることを表していることから非放射緩和過程が多いことが示唆される。対照的に、 $\beta$ -ZnPc 薄膜からの発光強度は、325 nm の励起波長で  $\alpha$ -ZnPc 薄膜よりも大幅に大きくなる。この結果は、ZnPc 薄膜の非放射緩和が構造相転移によって大幅に減少することを示している。全励起光中で 445 nm 励起の発光強度が 633 nm 励起の PL 強度に比べて極端に小さい理由は、ZnPc 薄膜の光吸収によって説明することができる。励起光によって ZnPc 薄膜の B および Q 帯の光吸収を介して大量の励起子が生成されるが、励起波長の 422 nm には ZnPc 薄膜の吸光度はほとんどないため、励起子が発生しないからである。

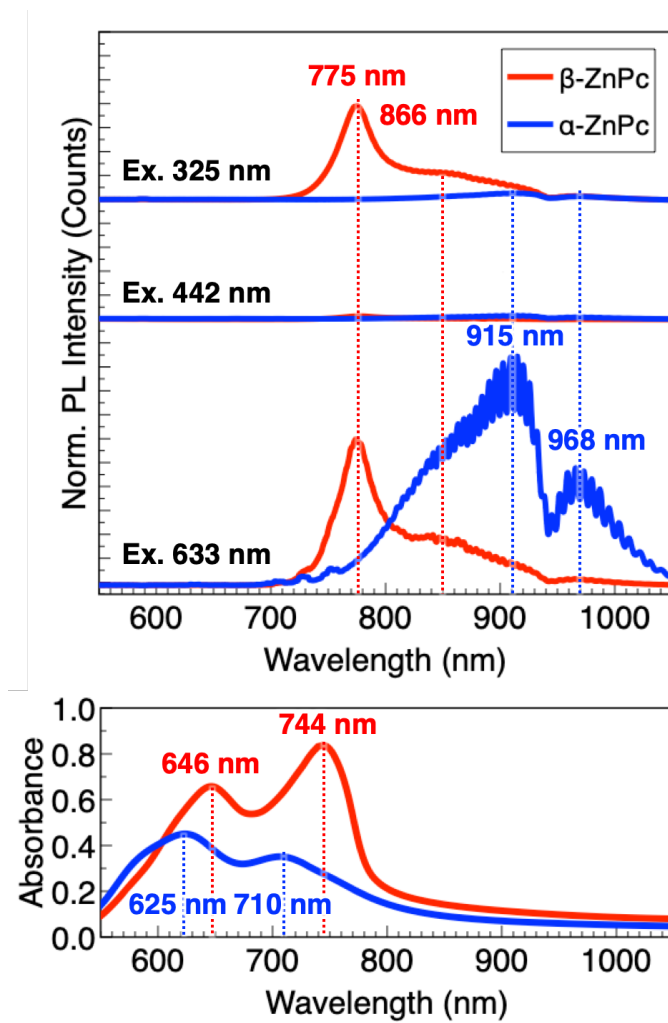


図 3-13. (a) 325nm(上)、442nm(中)、633 nm(下)の励起波長で測定した  $\alpha$ -ZnPc および  $\beta$ -ZnPc 薄 膜の発光スペクトル. (b)  $\alpha$ -ZnPc および  $\beta$ -ZnPc 薄膜の光吸収スペクトル.

## 第6項 ZnPc 薄膜の励起子寿命

一般的に有機薄膜の発光強度は、分子間の励起子の  $L_D$  が長くなるほど低下する。第3節で述べたように ZnPc 薄膜のドメインサイズは  $\beta$ -ZnPc へと構造相転移することにより大きくなることから、拡散係数が大きくなることで励起子の  $L_D$  は長くなると考えられるため、発光強度は小さくなると予想される。しかしながら、 $\beta$ -ZnPc 薄膜では、発光強度の大幅な低下は見られなかった。この不一致について、ZnPc 薄膜における励起子寿命を評価することで明らかにする。

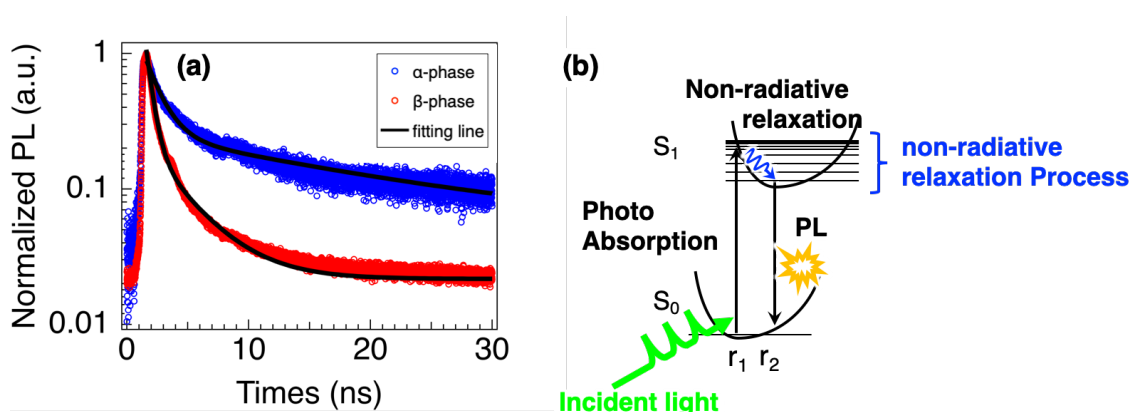


図 3-14. (a)  $\alpha$ -ZnPc (青) および  $\beta$ -ZnPc 薄膜(赤) の TR-PL スペクトルとフィッティングカーブ(黒線). (b) 電子励起および発光のダイアグラム.

図 3-14. (a) に  $\alpha$ -ZnPc (青丸) および  $\beta$ -ZnPc 薄膜(赤丸) の時間分解発光スペクトルを示す。2本の黒線は、2成分の緩和過程における発光強度に基づいて得られたフィッティング曲線である。このフィッティング曲線から各膜の平均発光寿命を求めることができ、 $\beta$ -ZnPc 薄膜の励起子寿命( $\tau_{\text{avg}} = 2.1 \text{ ns}$ ) が  $\alpha$ -ZnPc 薄膜の励起子寿命( $\tau_{\text{avg}} = 16.6 \text{ ns}$ ) よりも明らかに短いことがわかった。以上のことから、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜には非輻射緩和過程が無視できないほど多く存在するため励起子寿命は長いと考えられるが(図 3-14. (b))、 $\beta$ -ZnPc 薄膜は構造相転移により非輻射緩和が減少するため、励起子寿命は短くなる。

次に、ZnPc 薄膜の発光寿命の加熱温度依存性について調べた。図 3-15. (a) に ZnPc 薄膜の時間分解発光スペクトルの加熱温度依存性と図 3-15. (b) にフィッティング曲線から求めた各薄膜の平均発光寿命をそれぞれ示す。473K で加熱した  $\alpha$ -ZnPc 薄膜の平均寿命も  $\beta$ -ZnPc 薄膜よりはわずかに発光寿命が長いものの  $\alpha$ -ZnPc 薄膜の平均寿命と比較すると大きく短縮された。図 3-15. (c) に  $\alpha$ -ZnPc の Brickstone 型配列および Herringbone 型配列の構造を示す。Brickstone 型配列は結晶中で一様に配列しているのに対して Herringbone 型配列は列ごとに互い違いに配列している。 $\beta$ -ZnPc は  $\alpha$ -ZnPc の Herringbone 型配列よりもさらに角度がついた Herringbone 型配列になるためこの構造が寿命に対して大きく影響している可能性がある。

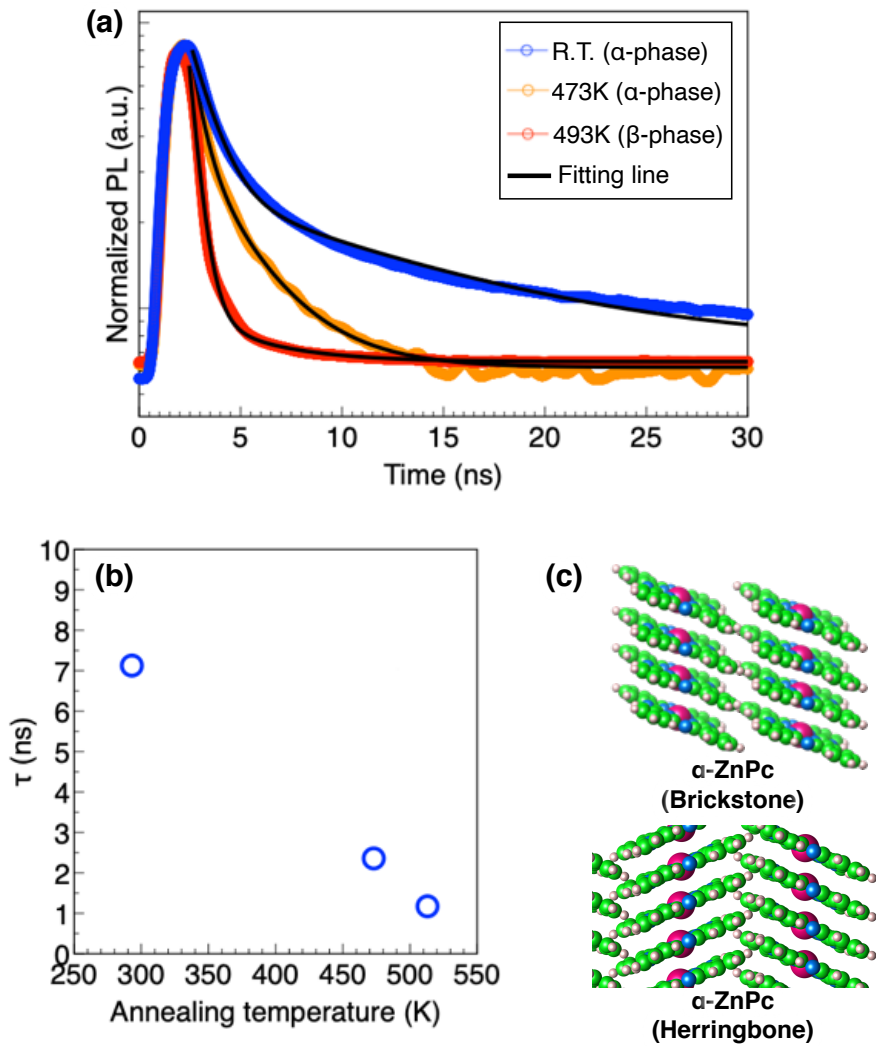


図 3-15. (a) ZnPc 薄膜の加熱温度ごとの TR-PL スペクトル. (b) ZnPc 薄膜の平均寿命の加熱温度依存性. (c)  $\alpha$  相の Brickstone 型と Herringbone 型の ZnPc 分子の分子配列の比較.



## 第4節 まとめ

本章では OPVs の D 層となる ZnPc 薄膜の構造相転移を加熱により制御することで、膜の 3 次元化や分子が脱離することなく平坦で大きなドメインを有する  $\beta$ -ZnPc 薄膜を作製した。 $\beta$ -ZnPc 薄膜は基板の法線ベクトルに対する角度が  $\alpha$ -ZnPc 薄膜よりも大きいことで吸光度が 2 倍に向上したため OPVs に応用したが、 $\beta$ -ZnPc 薄膜を用いた OPV の EQE は  $\alpha$ -ZnPc 薄膜を用いた OPV の EQE と比べて約半分に減少した。その理由は、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜には非輻射緩和過程が多く存在するが、構造相転移を誘起することで  $\beta$ -ZnPc 薄膜になると非輻射緩和が大幅に減少することで励起子寿命は短くなることを TR-PL 分光により明らかにした。さらに、 $\alpha$ -ZnPc と  $\beta$ -ZnPc の比較だけでなく、 $\alpha$ -ZnPc の Herringbone 型配列 (473K で加熱) と Brickstone 型配列 (室温) の励起子寿命を測定したところ、Herringbone 型配列になることで寿命が短くなることが示唆された。図 3-16. に図 3-8. と異なる視点の各結晶相における基板に対する ZnPc 分子の配向の模式図を示す。 $\alpha$ -ZnPc の Brickstone 型配列は、同様の配列がドメイン内で一様に広がっている。一方で、同じ  $\alpha$  相であっても寿命が大きく減少した  $\alpha$ -ZnPc の Herringbone 型配列では、濃色で示した ZnPc 分子の配列が互い違いになっていることから、励起子が隣接した配列には拡散できない可能性がある。 $\beta$ -ZnPc では、濃色で示した ZnPc 分子の配列だけでなく、ZnPc 分子の  $\pi$ - $\pi$  スタッキング方向の配列も互い違いになっているため、励起子は  $\alpha$ -ZnPc の Herringbone 型配列よりも隣接する配列に拡散しづらくなることで寿命が減少していることが考えられる。これらの発見は OPVs の有機薄膜の微視的な構造と励起子寿命との相関関係の理解への一助となることが期待できる。

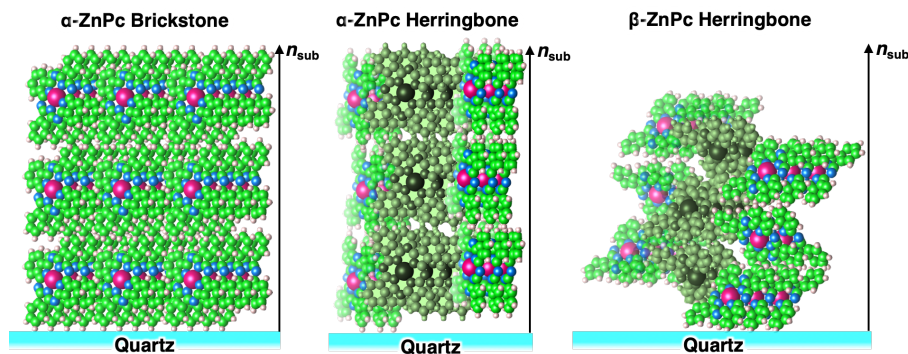


図 3-16. 図 3-8. と異なる視点の各結晶相における基板に対する ZnPc 分子配向の模式図。

## 参考文献

- <sup>1</sup> A.F. Hebard, R.C. Haddon, R.M. Fleming, and A.R. Kortan, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2109 (1991).
- <sup>2</sup> J. Mack and M.J. Stillman, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1292 (1994).
- <sup>3</sup> A.C. Cruickshank, C.J. Dotzler, S. Din, S. Heutz, M.F. Toney, and M.P. Ryan, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14302 (2012).
- <sup>4</sup> M.K. Debe, R.J. Poirier, and K.K. Kam, *Thin Solid Films* **197**, 335 (1991).
- <sup>5</sup> S. Heutz, S.M. Bayliss, R.L. Middleton, G. Rumbles, and T.S. Jones, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7124 (2000).
- <sup>6</sup> A.A. Zanfolim, D. Volpati, C.A. Olivati, A.E. Job, and C.J.L. Constantino, *J. Phys. Chem. C* **114**, 12290 (2010).
- <sup>7</sup> M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, and N.A. El-Ghamaz, *Opt. Mater. (Amst)*. **27**, 491 (2004).
- <sup>8</sup> S. Senthilarasu, Y.B. Hahn, and S.H. Lee, *J. Appl. Phys.* **102**, (2007).
- <sup>9</sup> L. Gaffo, M.R. Cordeiro, A.R. Freitas, W.C. Moreira, E.M. Giroto, and V. Zucolotto, *J. Mater. Sci.* **45**, 1366 (2010).
- <sup>10</sup> 熊野勇夫, 電子写真学会誌 **22**, 111 (1984).
- <sup>11</sup> K. Tateishi, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 1 (2015).
- <sup>12</sup> Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- <sup>13</sup> J. Ridley and M. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **32**, 111 (1973).
- <sup>14</sup> K. Ogasawara, T. Iwata, Y. Koyama, T. Ishii, I. Tanaka, and H. Adachi, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **64**, 1 (2001).
- <sup>15</sup> S. Watanabe, K. Ogasawara, M. Yoshino, and T. Nagasaki, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 1 (2010).

- <sup>16</sup> M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **30**, 1139 (1959).
- <sup>17</sup> M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 138 (1961).
- <sup>18</sup> A. Chowdhury, B. Biswas, M. Majumder, M.K. Sanyal, and B. Mallik, *Thin Solid Films* **520**, 6695 (2012).
- <sup>19</sup> A. Zawadzka, P. Płóciennik, J. Strzelecki, M. Pranaitis, S. Dabos-Seignon, and B. Sahraoui, *Thin Solid Films* **545**, 429 (2013).
- <sup>20</sup> D.R. Tackley, G. Dent, and W.E. Smith, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3949 (2000).
- <sup>21</sup> S. Schäfer, A. Petersen, T.A. Wagner, R. Kniprath, D. Lingenfeller, A. Zen, T. Kirchartz, B. Zimmermann, U. Würfel, X. Feng, and T. Mayer, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 1 (2011).
- <sup>22</sup> J.S. Louis, D. Lehmann, M. Friedrich, and D.R.T. Zahn, *J. Appl. Phys.* **101**, (2007).
- <sup>23</sup> N. Uyeda, M. Ashida, and E. Suito, *J. Appl. Phys.* **36**, 1453 (1965).
- <sup>24</sup> M. Ashida, N. Uyeda, and E. Suito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39**, 2616 (1966).
- <sup>25</sup> F. Iwatsu, *J. Phys. Chem.* **92**, 1678 (2005).
- <sup>26</sup> B.P. Rand, D. Cheyns, K. Vasseur, N.C. Giebink, S. Mothy, Y. Yi, V. Coropceanu, D. Beljonne, J. Cornil, J.L. Brédas, and J. Genoe, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 2987 (2012).
- <sup>27</sup> M. Wojdyła, B. Derkowska, Z. Łukasiak, and W. Bała, *Mater. Lett.* **60**, 3441 (2006).
- <sup>28</sup> E.A. Ough, M.J. Stillman, and K.A.M. Creber, *Can. J. Chem.* **71**, 1898 (1993).
- <sup>29</sup> S. Karan and B. Mallik, *J. Phys. Chem. C* **111**, 7352 (2007).
- <sup>30</sup> D. Yokoyama, Z.Q. Wang, Y.J. Pu, K. Kobayashi, J. Kido, and Z. Hong, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **98**, 472 (2012).
- <sup>31</sup> J. Onoe, S. Watanabe, S. Kato, M. Nakaya, and J.-P. Bucher, *J. Chem. Phys.* **147**, 214701 (2017).
- <sup>32</sup> T.C. VanCott, J.L. Rose, G.C. Misener, B.E. Williamson, A.E. Schrimpf, M.E. Boyle, and P.N. Schatz, *J. Phys. Chem.* **93**, 2999 (1989).
- <sup>33</sup> G.A. Peralta, M. Seth, H. Zhekova, and T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **47**, 4185 (2008).
- <sup>34</sup> M. Guo, R. He, Y. Dai, W. Shen, M. Li, C. Zhu, and S.H. Lin, *J. Chem. Phys.* **136**, 0 (2012).

## 第4章 亜鉛フタロシアニン(ZnPc)・フラーレン(C<sub>60</sub>) ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率に対する光重合効果

本章では、OPVsのA層の物性制御を目指し、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVsのC<sub>60</sub>薄膜に対して紫外・可視光を照射することでC<sub>60</sub>分子間重合反応を誘起し、EQEを改善する。

### 第1節 はじめに

現在、OPVsのA層として用いられる材料のほとんどはフラーレン誘導体である<sup>1-3</sup>。その理由は、主に高い電子親和力と球状の構造によるフラーレン分子同士の凝集性が高いからである。裏を返すと、これまでのA層はフラーレン材料に限られており、新しいフラーレン誘導体を作り出すこと<sup>1-3</sup>やC<sub>60</sub>単結晶にキャリアをドーピングする<sup>4</sup>などの方法でしかA層の物性を制御することはできなかった。しかしながら、OPVsのDおよびA分子として半導体ポリマーを応用することで、デバイスの性能が向上することが期待されている<sup>5,6</sup>。半導体ポリマーは、ファンデルワールス相互作用を介して凝集した低分子間の移動度と比較して、ポリマー骨格に沿ったキャリアおよび/または励起子の移動度が大きいため、再結合の抑制およびキャリア輸送効率の改善が期待できる。そこで、この半導体ポリマーのコンセプトを元に、C<sub>60</sub>分子間重合反応によって形成されるC<sub>60</sub>ポリマーをOPVsに応用することでEQEの改善に取り組んだ。

C<sub>60</sub>分子は、紫外可視(UV-Vis)光の照射<sup>7</sup>、高温での高圧印加<sup>8</sup>およびアルカリ金属をドーピング<sup>9</sup>することなどでC<sub>60</sub>分子同士が共有結合することでC<sub>60</sub>ポリマー(P-C<sub>60</sub>)が形成される。P-C<sub>60</sub>は、C<sub>60</sub>分子同士の[2+2]環化付加反応による4員環を介してC<sub>60</sub>分子が相互連結されたものである。特に紫外可視光を照射することで得られるP-C<sub>60</sub>は、主にC<sub>120</sub>2量体によって構成され、光の照射時間を長くすることで重合度が増していく<sup>10</sup>。図4-1にC<sub>120</sub>2量体の模式図を示す。分子間に共有結合が形成されることで、分子間距離が約10%減少して0.9 nmになり、C<sub>60</sub>薄膜の電気伝導率が1-2桁程度向上することと熱安定性が増加するため<sup>11,12</sup>、OPVsのA層として応用することができれば、半導体ポリマーのメリットをC<sub>60</sub>薄膜の構造制御により発現させることができる可能性がある。

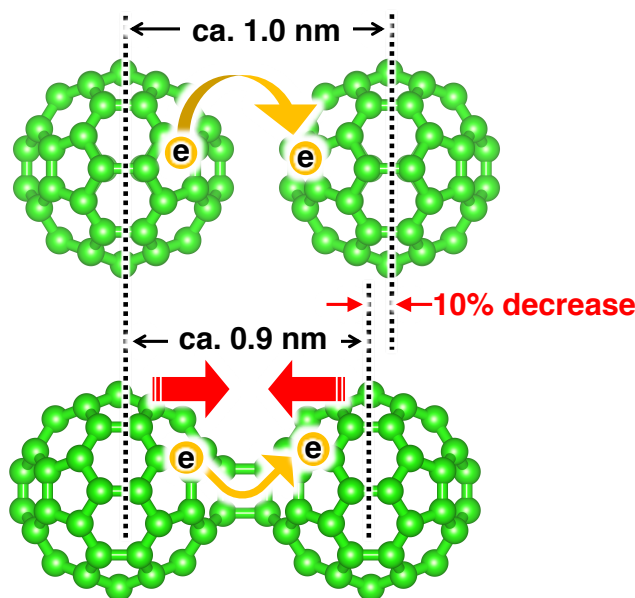


図 4-1. C<sub>120</sub> 2 量体の分子構造の模式図と分子間距離の比較.

## 第 2 節 実験方法

本研究室の先行研究<sup>10</sup>および Rao らの報告<sup>7</sup>に基づき、光重合 C<sub>60</sub> (P-C<sub>60</sub>) 薄膜は、出力 500 W の超高圧水銀ランプによる紫外可視光を石英ビューポートから超高真空チャンバー内の C<sub>60</sub> 薄膜に照射することで作製した。照射光は石英の球面レンズによって集光して光軸を調整後、パワーメータによって強度を 0.4 W/cm<sup>2</sup> に調整した。光照射による試料温度の上昇を抑制するため、熱線吸収フィルターを介して赤外光を遮断した。さらに、サンプルホルダーの背面に穴を開けることで紫外可視光が透過するようになり、温度上昇が大きく抑制された。

OPVs の作製は、2 章 1 節に基づいて行った。ZnPc および C<sub>60</sub> 薄膜の成長速度は 0.5 nm/min に統一している。EQE は、第 2 章のセットアップによって 400–900 nm の波長域を 5 nm 毎に計測した。ロックインアンプの変調範囲は 400–450 Hz を使用した。測定は、室温にて大気下で行なった。

DFT による理論 IR スペクトルの計算は、Gaussian09<sup>13</sup> を用いて行った。交換相関汎関数には PEB 交換相関汎関数<sup>14</sup>を、基底関数には 6-31g(d) をそれぞれ用いた。[2+2] ダンベル型 C<sub>60</sub> ダイマーの理論 IR スペクトルは、摂動論 HF 法を用いて構造最適化されたモデルから計算した。一方、1D および 2D C<sub>60</sub> ポリマーの IR スペクトルは CASTEP<sup>10,15</sup> を用いて行なった。

## 第3節 実験結果

### 第1項 [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE に対する C<sub>60</sub> 薄膜の膜厚の影響

はじめに、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の A 層として C<sub>60</sub> を用いたときの光電変換素過程を調べるために、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE に対する C<sub>60</sub> 薄膜の膜厚の影響を調べた。図 4-2. (a) に [ITO/ZnPc(40 nm)/C<sub>60</sub>(t<sub>a</sub>)/Al] OPVs の C<sub>60</sub> 薄膜の膜厚を変化させた時の EQE スペクトルと、図 4-2. (b) に EQE スペクトルの 450, 625, 710 nm の 3 つの波長において膜厚に対する EQE の変化をそれぞれ示す。450 nm のピークは C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収に由来するため、450 nm のピークの EQE に対する C<sub>60</sub> 薄膜の膜厚依存性に着目する。0 nm から 30 nm まで膜厚が厚くなった時に EQE が徐々に増加した。この理由は、D/A 界面の形成による電荷分離効率の向上と C<sub>60</sub> 薄膜の膜厚が厚くなったことで光吸収量が増加したことによって励起子生成量が増大したからである。C<sub>60</sub> で発生した励起子も D 層内と同様に L<sub>D</sub> の制限があるため、A 層内においても D/A 界面に対して L<sub>D</sub> よりも遠い領域で発生した励起子は光電変換に寄与せず失活する<sup>16</sup>。そのため、450 nm のピークの極大値は 30 – 40 nm の間であることから C<sub>60</sub> 薄膜の L<sub>D</sub> は 30 – 40 nm であると推定される。これは過去の研究と概ね一致する<sup>16-19</sup>。

次に、625 および 710 nm のピークは C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収はほとんどないことから ZnPc 薄膜の光吸収にのみ由来するため、C<sub>60</sub> 薄膜では励起子は発生しないものとして考える。膜厚が 0 nm から 30 nm までの EQE の増大には、450 nm のピークと同様に D/A 界面の形成による電荷分離効率改善が寄与する。一方で、膜厚が 30 nm よりも厚くなった時の EQE の減少については 450 nm のピークとはメカニズムが異なり、次のように説明できる。励起子が D/A 界面に到達して電荷分離した後、電子は C<sub>60</sub> 薄膜内を拡散電流によって輸送されて Al 電極に到達する。その際、キャリア密度勾配に従い D/A 界面からの距離が遠くなるほどキャリア密度は減少するため、拡散電流は減少する<sup>20</sup>。特に、C<sub>60</sub> は単結晶であっても 0.5±0.2 cm<sup>2</sup>/Vs 程度の電子移動度<sup>21</sup>であることから膜厚が厚くなることで電流は著しく低下するため、拡散電流の減少が顕著になることで EQE が減少する。

以上のことから、A 層となる C<sub>60</sub> 薄膜の物性制御の基本方針は、図 4-3. の赤点線で示すように C<sub>60</sub> 薄膜の光電変換に寄与しない部分が電子輸送のボトルネックとならないような工夫が必要である。

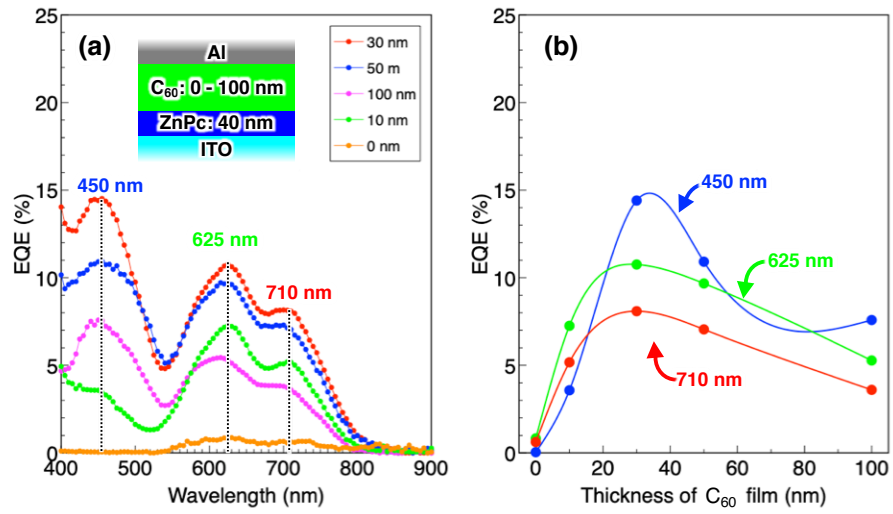


図 4-2. (a) [ITO/ZnPc(40 nm) /C<sub>60</sub> (t<sub>a</sub>) /Al] OPVs の C<sub>60</sub> 薄膜の膜厚を変化させたときの EQE スペクトル. (b) EQE スペクトルの 450, 625, 710 nm における EQE に対する C<sub>60</sub> 膜厚依存性.

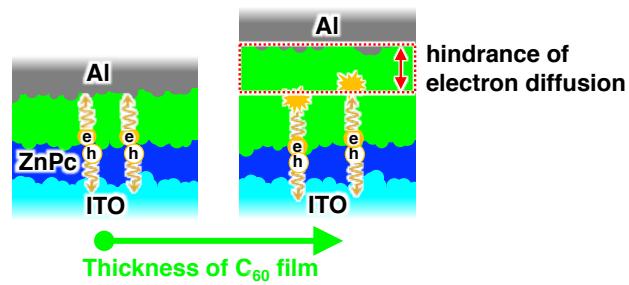


図 4-3. A 層の膜厚が OPVs の EQE に与える影響.

## 第2項 C<sub>60</sub> 薄膜に対する光照射の影響

光照射による C<sub>60</sub> 薄膜と ZnPc 薄膜の構造の変化を FT-IR 吸収分光法により調べた。図 4-4. (a) に膜厚 200 nm の成膜された(緑) および 37 時間の光照射後(赤) C<sub>60</sub> 薄膜の FT-IR スペクトルと、C<sub>60</sub> ダイマー、1D C<sub>60</sub> ポリマー、および 2D C<sub>60</sub> ポリマーの理論的 IR スペクトル(青) を示す。C<sub>60</sub> 薄膜の FT-IR スペクトルでは、動径振動(527 cm<sup>-1</sup>)、面内振動(1428 cm<sup>-1</sup>) およびこれら 2 つの連成振動(572 および 1182 cm<sup>-1</sup>) による 4 つのピークが観察される<sup>22</sup>。37 時間の光照射後、これらのピークの強度は弱まり、特に 700–800 cm<sup>-1</sup> の波数域に強度が弱い新たな IR ピークが現れる。

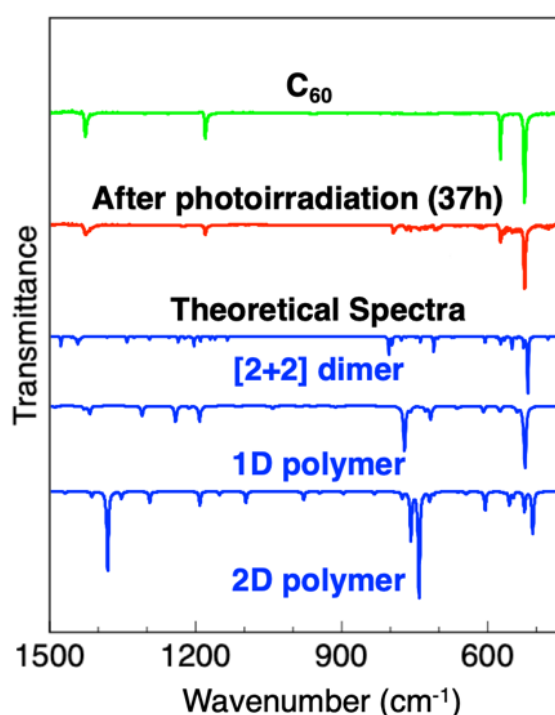
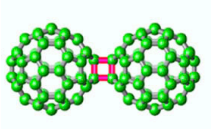
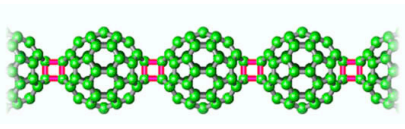
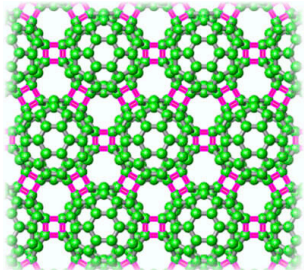


図 4-4. 37 時間の紫外可視光照射前(緑) および後(赤) の C<sub>60</sub> 薄膜の FT-IR スペクトルと[2+2] ダイマー、1D ポリマーおよび 2D ポリマーの理論 IR スペクトル(青)。



表 4-1. C<sub>60</sub> 薄膜に対する光照射により生成する C<sub>60</sub> ポリマーの種類.

[2+2] dimer	1D polymer	2D polymer
		

### 第 3 項 C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収に対する光重合の影響

石英基板上に成膜した膜厚 40 nm の C<sub>60</sub> および P-C<sub>60</sub> 薄膜の紫外可視吸収スペクトルを図 4-5. に示す。P-C<sub>60</sub> 作製のための紫外可視光照射時間は 150 時間である。C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収スペクトルには特徴的な 5 つのピークが観測される。222 nm と 264 nm のピークは HOMO から LUMO+3 と HOMO から LUMO+2 の遷移にそれぞれ割り当てられる<sup>23</sup>。344 nm のピークは、HOMO-1 から LUMO もしくは HOMO から LUMO+1 の遷移である<sup>23</sup>。450 nm のブロードなピークは C<sub>60</sub> 分子間電荷移動型遷移に起因し、618 nm の小さいピークは HOMO - LUMO 遷移である<sup>23</sup>。C<sub>60</sub> と P-C<sub>60</sub> 薄膜のスペクトルを比較すると、C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収のピーク間で P-C<sub>60</sub> の吸光度が大きくなっているもののピークトップにおける強度は下がり、ブロードなスペクトルになっている。図 4-6. に CASTEP を用いて計算された C<sub>60</sub> 分子、C<sub>60</sub> ダイマーおよび 2D ポリマーモデルの状態密度を示す。C<sub>60</sub>、C<sub>60</sub> ダイマー、2D ポリマーの順に重合度が高くなるにつれて状態密度は小さくなる。この理由の一つとして、C<sub>60</sub> の分子間に結合が形成されたことにより C<sub>60</sub> 分子の対称性が崩れることでエネルギー準位の縮退が解けることから<sup>24</sup>、吸光度が小さくなり、スペクトルはブロードになったと考えられる。

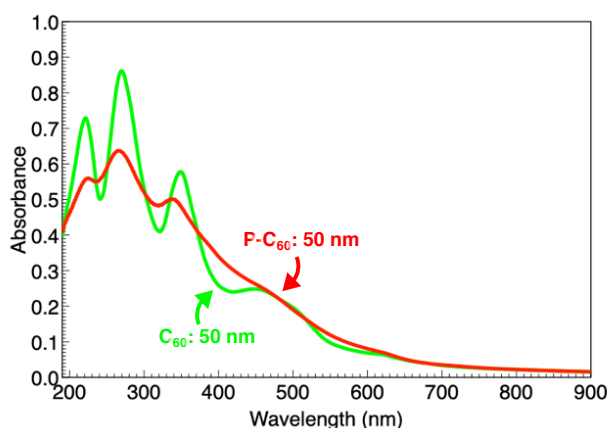


図 4-5. 膜厚 40 nm の C<sub>60</sub> 薄膜(緑) および P-C<sub>60</sub> 薄膜 (赤) の紫外可視吸収スペクトル。

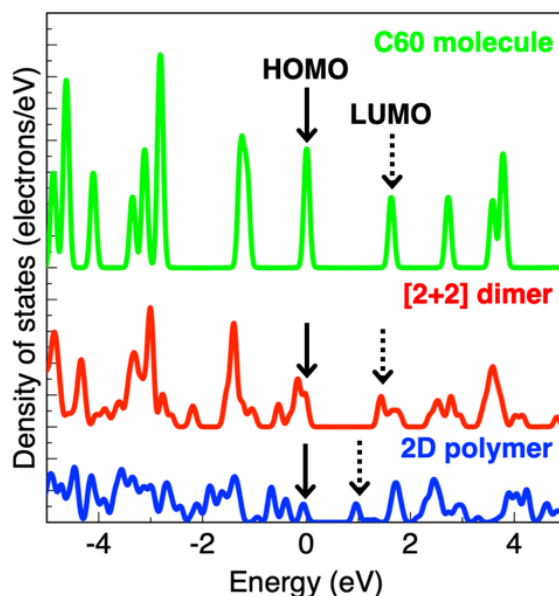


図 4-6. C<sub>60</sub> 分子、[2+2] ダイマーおよび 2D ポリマーの状態密度。

ここで、光照射後の C<sub>60</sub> 薄膜において吸光度が増大した波長域に着目すると、OPVs の応用に向けて重要となる 400–450 nm の波長域で吸光度が大幅に増大している。その理由は、C<sub>60</sub> 分子間の電荷移動はホッピング電導であるため、重合により C<sub>60</sub> 分子同士の分子間距離が縮まることで電荷移動の確率が増えたためと予想される。また、520–620 nm の波長域でも吸光度は増加している。これは、対称性の低下によるピーク 4 と 5 の広がりだけでなく、光重合により分子間距離が 10% 程度縮小したことによって分子間での電子移動が向上したからであると考えられる<sup>25</sup>。さらに、光照射後の C<sub>60</sub> 薄膜は吸収端がわずかに長波長側にシフトしており<sup>12</sup>、これは C<sub>60</sub> ポリマーの状態密度の相対的な関係と一致する。

ITO 上の ZnPc/C<sub>60</sub> ヘテロ接合薄膜に紫外可視光を照射したときに C<sub>60</sub> 薄膜のみで光重合反応が起こることを確認するため、37 時間の照射前(緑) と後(赤) の ZnPc(40 nm)/C<sub>60</sub> (50 nm) 二分子膜の光吸収を調べた(図 4-7.)。ここで、200 – 500 nm の波長域の矢印は、図 4-5. の照射前の C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収スペクトルのそれぞれのピークトップの位置を表し、600 – 800nm の波長域の 2 つの矢印は図 4-8. に示す ZnPc 薄膜の照射前後の光吸収スペクトルのそれぞれのピークトップの位置を表している。200 – 600 nm の波長域における ZnPc/C<sub>60</sub> 積層膜のスペクトルの変化は、照射前後での C<sub>60</sub> 薄膜のスペクトル変化とほぼ同じである。また、600 – 800nm の波長域の光吸収スペクトルは照射前後でほとんど変化していない。ZnPc/C<sub>60</sub> 積層膜の成膜時、C<sub>60</sub> 分子は ZnPc 薄膜上に堆積するため界面は平坦ではなく、ZnPc 分子と C<sub>60</sub> 分子が分子レベルで混合された構造が形成される可能性がある。過去の研究において、亜鉛オクタエチルポルフィリン(ZnOEP): C<sub>60</sub> の比率を変えた共蒸着膜の光吸収スペクトルを調べたところ、ZnOEP の B 帯は 20 nm 以内で超波長側にシフトし、Q 帯の 2 つのピークは、20 nm 以内で短波長側にシフトすることがわかっている<sup>26</sup>。ZnOEP/C<sub>60</sub> の分子間相互作用と同様に ZnPc/C<sub>60</sub> の分子間相互作用も対面配位を持つ傾向があると考えられるが、ZnPc/C<sub>60</sub> 積層膜における光吸収スペクトルへの ZnPc/C<sub>60</sub> 界面の寄与は非常に小さいため、照射による ZnPc/C<sub>60</sub> 界面の構造に由来する光吸収スペクトルへの影響は無視できるといえる。

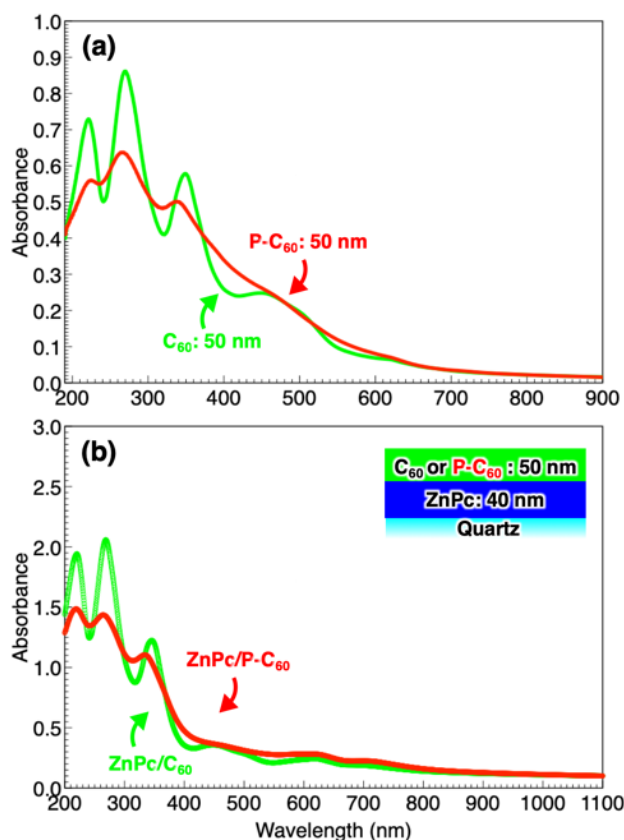


図 4-7. (a) 37 時間の照射前後の C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収スペクトル. (b) 37 時間の照射前後の ZnPc/C<sub>60</sub> 積層膜の光吸収スペクトル.

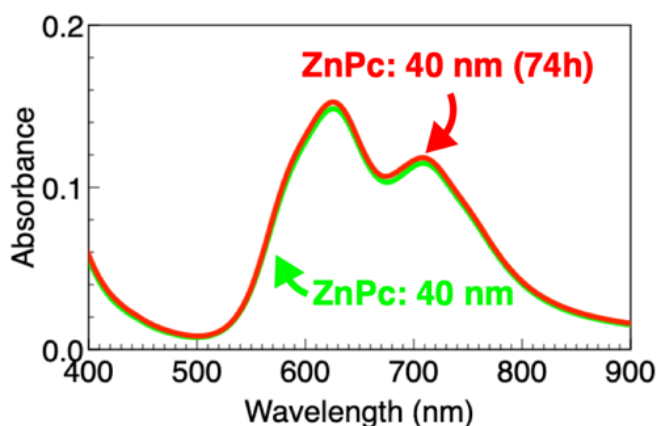


図 4-8. 74 時間の光照射前(緑) 後(赤) の ZnPc 薄膜の光吸収スペクトル.

次に、37 時間光照射された ZnPc/C<sub>60</sub> 共蒸着膜の光吸収を調べた。図 4-9. (a) に ZnPc 薄膜、C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収スペクトルを、図 4-9. (b) に光照射前後の ZnPc 分子と C<sub>60</sub> 分子の比がほぼ 1:1 に調整された ZnPc/C<sub>60</sub> 共蒸着膜の光吸収スペクトルを示す。ZnPc/C<sub>60</sub> 共蒸着膜の C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収に由来するそれぞれのピーク位置は、C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収スペクトルのピーク位置と同じである。このことから、C<sub>60</sub> 分子を取り巻く ZnPc 分子の溶媒効果による影響は無視できるほど小さく、ZnPc 分子と C<sub>60</sub> 分子は分子レベルで完全に混合されているため、C<sub>60</sub> の光重合が抑制されていると考えられる。一方で、ZnPc/C<sub>60</sub> 共蒸着膜の Q 帯の 709 nm のピークは、光照射により 687 nm にシフトした。これは ZnOEP/C<sub>60</sub> 共蒸着膜の傾向と同じため、ZnPc 分子を取り巻く C<sub>60</sub> 分子の溶媒効果によって引き起こされたと考えられる。したがって、光照射時の ZnPc/C<sub>60</sub> 界面に起因するスペクトルの変化は起こらないか、ほとんど無視できるため、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs と [ITO/ZnPc/P-C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE に違いが生じた場合は C<sub>60</sub> の光重合による効果であることがいえる。

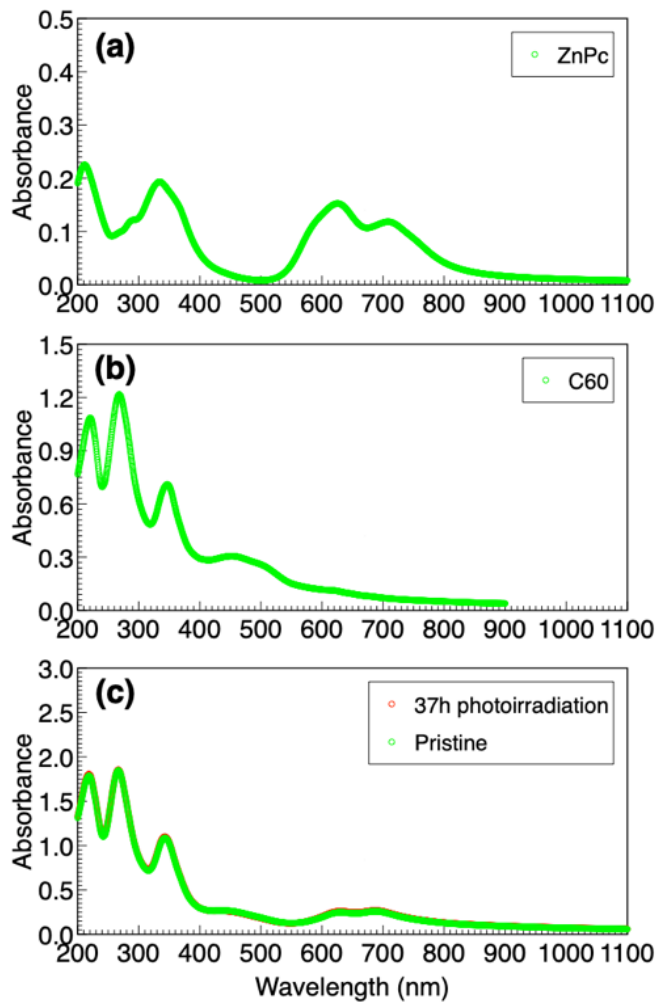


図 4-9. (a) ZnPc 薄膜の光吸収スペクトル. (b) C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収スペクトル. (c) 光照射前(緑) 後(赤) の ZnPc 分子と C<sub>60</sub> 分子の比がほぼ 1:1 に調整された ZnPc/C<sub>60</sub> 共蒸着膜の光吸収スペクトル.

## 第4項 光重合 C<sub>60</sub> 薄膜を用いた[ITO/ZnPc/P-C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE

図 4-10. (a) に[ITO/ ZnPc/ C<sub>60</sub>/ Al] および[ITO/ ZnPc/ P-C<sub>60</sub>/ Al] OPVs の EQE スペクトルを示す。400 – 480 nm および 520 – 580 nm の波長域において P-C<sub>60</sub> を用いた OPVs では EQE が増大した。これは図 4-10. (b) に示す光吸収スペクトルにおいて吸光度が増大している波長域と一致する。また、図 4-10. (c) に示す D 層として使用した膜厚 40 nm の ZnPc 薄膜は光照射前後で光吸収スペクトルが変化してないことから、P-C<sub>60</sub> 内で生成された分子内および分子間励起子数の増大が EQE の向上に寄与していることを示している。一方で、C<sub>60</sub> の分子間距離が短くなることで C<sub>60</sub> 薄膜の電気伝導率が 1 – 2 桁程度下がることから、OPVs の A 層の電気伝導率が改善されることで EQE が全波長域において向上することを期待していたが、P-C<sub>60</sub> 薄膜において吸光度が増大した 400 – 480 nm および 520 – 580 nm の波長域以外の ZnPc 薄膜の光吸収に由来する波長域の EQE は変化しなかった。また、37 時間の光照射前後の ITO 基板/ZnPc 薄膜(40 nm) 上に成膜した C<sub>60</sub> 薄膜(50 nm) のモフォロジーと表面粗さを調べた。図 4-11. (a) に 2x2 μm<sup>2</sup> と 300x300 nm<sup>2</sup> の領域の 37 時間光照射前後の ITO/ZnPc/C<sub>60</sub> 積層膜の AFM 像と図 4-11. (b) に AFM 像中の A-A' および B-B' の点線に沿ったプロファイルを示す。2x2 μm<sup>2</sup> の AFM 像から 37 時間の光照射の前および後の ZnPc/C<sub>60</sub> 積層膜の RMS 粗さは、それぞれ 2.43 nm および 2.30 nm であり、37 時間の光照射後でも表面粗さがほとんど変化していないことから C<sub>60</sub>/Al 界面と P-C<sub>60</sub>/Al 界面には大きな違いがないことを示している。

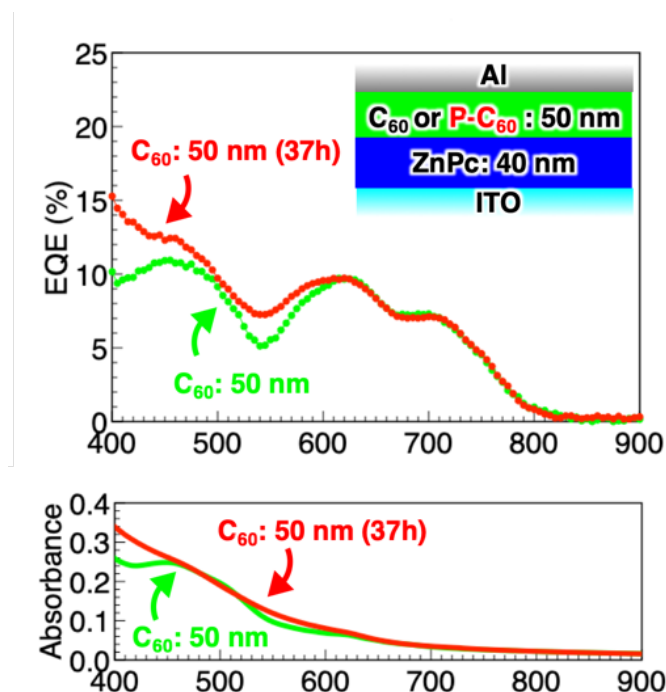


図 4-10. [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE スペクトルと光照射前(緑) 後(赤) の C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収スペクトル。

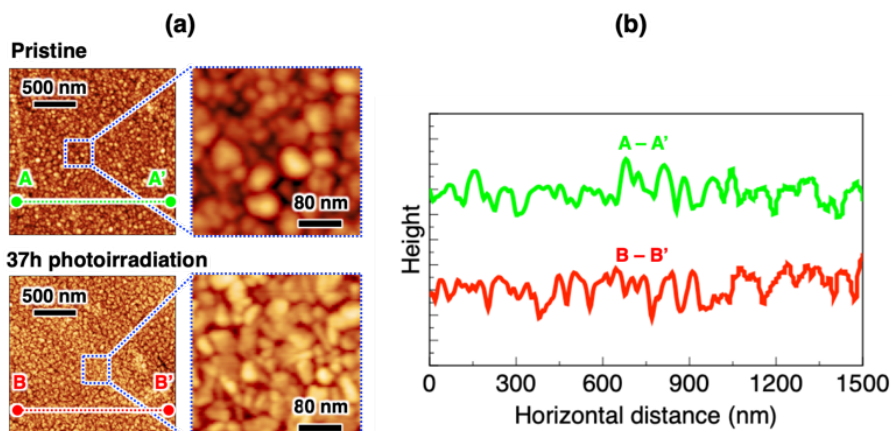


図 4-11. (a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  (左)と  $320 \times 320 \text{ nm}^2$  (右) の 37 時間の紫外可視光照射前(上)後(下) の ITO 基板上的 ZnPc/ $\text{C}_{60}$  積層膜の AFM 像. (b) AFM 像中の線分 A-A' および B-B' に沿った高低プロファイル.

## 第 5 項 厚膜 $\text{C}_{60}$ 薄膜を用いた OPVs の EQE 改善

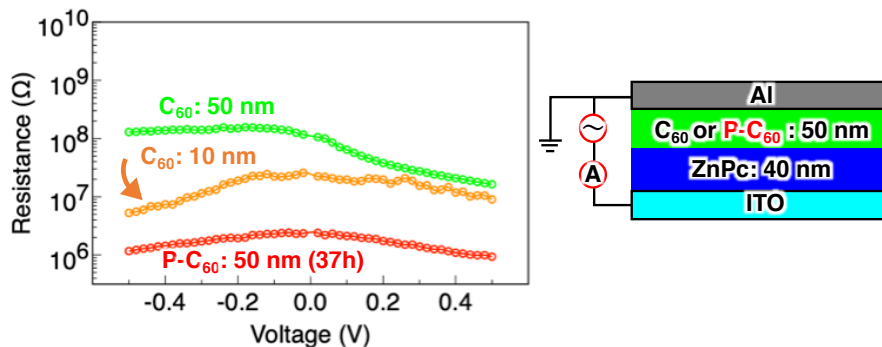


図 4-12. [ITO/ZnPc (40 nm)/ $\text{C}_{60}$  (50 nm)/Al] (緑) 、 [ITO/ZnPc (40 nm)/ $\text{C}_{60}$  (10 nm)/Al] (オレンジ) および [ITO/ $\alpha$ -ZnPc(40 nm)/P- $\text{C}_{60}$  (50 nm)/Al] (赤) OPVs の電気抵抗.

次に、[ITO/ZnPc/ $\text{C}_{60}$ /Al] OPVs および [ITO/ZnPc/P- $\text{C}_{60}$ /Al] OPVs の ITO 電極と Al 電極の間の電気抵抗を  $\pm 0.4 \text{ V}$  の範囲で測定した。図 4-12. に各 OPV の  $R - V$  特性を示す。膜厚が異なる  $\text{C}_{60}$  薄膜の抵抗を比較すると、 $\text{C}_{60}$  薄膜の膜厚が 50 nm から 10 nm に薄くすることで抵抗は約 1 桁減少することがわかる。次に、50 nm の膜厚同士で光照射の有無を比べると、[ITO/ZnPc/ $\text{C}_{60}$ /Al] OPVs の抵抗は約  $10^7 - 10^8 \Omega$  に対して、[ITO/ZnPc/P- $\text{C}_{60}$ /Al] OPVs の抵抗は  $10^6 \Omega$  と 1 - 2 桁程度減少した。これは膜厚 10 nm の [ITO/ZnPc/ $\text{C}_{60}$ /Al] OPVs よりも抵抗が小さい。 $\text{C}_{60}$  薄膜の電気伝導は、隣接する  $\text{C}_{60}$  分子間のホッピングによって行われる。P- $\text{C}_{60}$  は  $\text{C}_{60}$  分子間に結合が形成されることで分子間距離が約 10% 減少

するため、ホッピング速度が増加するため<sup>9</sup>、[ITO/ZnPc/P-C<sub>60</sub>/Al] OPVs の抵抗が小さいと考えられる。

前項において、P-C<sub>60</sub> を OPV に応用することで、分子内および分子間励起子数の増大による 400 – 480 nm および 520 – 580 nm の波長域において EQE が向上した。また、[ITO/ZnPc/P-C<sub>60</sub>/Al] OPVs の電気抵抗は、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs と比較して減少している可能性があることもわかった。そこで、C<sub>60</sub> 薄膜の膜厚が厚くなり、電荷分離後の電子が Al 電極まで到達できないことが想定される図 4-2. のような素子構成の OPVs に対して光重合の効果調べた。図 4-13. に [ITO/ZnPc (40 nm)/C<sub>60</sub> or P-C<sub>60</sub> (100 nm)/Al] OPVs の紫外可視光照射時間を変えたときの EQE スペクトルを示す。

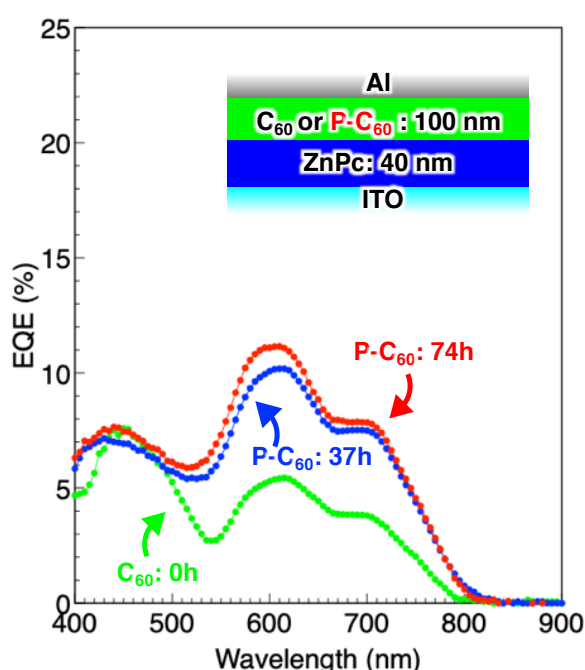


図 4-13. 紫外可視光の照射時間を変えた時の OPVs の EQE スペクトル。

[ITO/ZnPc (40 nm)/P-C<sub>60</sub> (100 nm)/Al] OPVs の EQE は、550 – 800 nm の波長域で著しく改善した。550 – 800 nm の波長域の光電変換は ZnPc 薄膜の光吸収に起因しており、第 2 項で ZnPc 薄膜の光吸収スペクトルは紫外可視光照射によって変化しないことがわかっているため、550 – 800 nm の波長域での EQE の改善には、P-C<sub>60</sub> 薄膜での電気伝導率の向上が寄与していることが示唆される。さらに、光重合は ZnPc/ C<sub>60</sub> 界面でのキャリア再結合にも影響を与えた可能性がある。多層膜中の C<sub>60</sub> 分子間の[2+ 2]環化付加反応では、C<sub>60</sub> 分子は下層の隣接分子と結合する傾向があるため<sup>10</sup>、この層間重合が C<sub>60</sub>/ ZnPc 界面近傍で発生する場合、界面において励起子から電荷分離した電子が電極方向への素早い電子移動により、界面付近に存在する電子と正孔が再結合による失活が抑制される可能性がある(図 4-14.)。



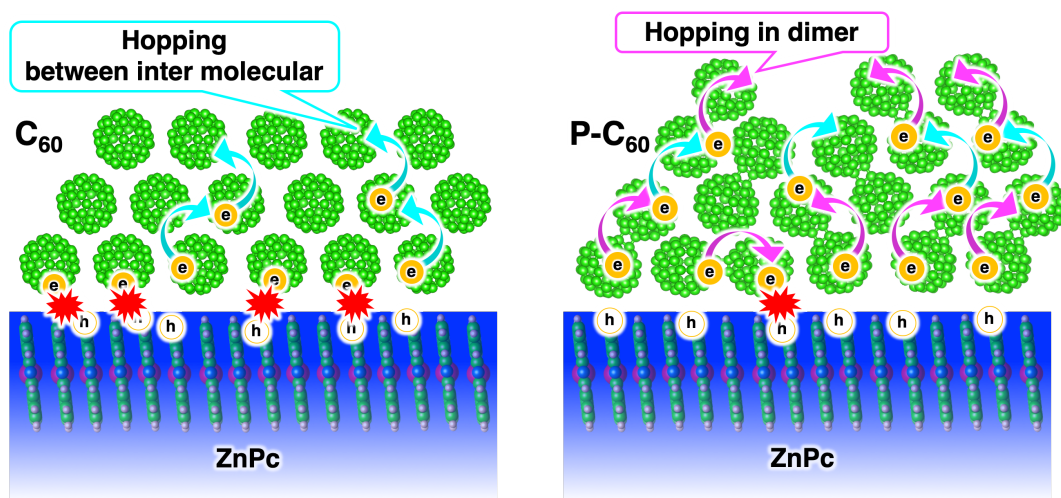


図 4-14. C<sub>60</sub> 分子同士の層間重合による電子移動の概念.

一方で、400 – 550 nm の波長域の *EQE* の改善は、P-C<sub>60</sub> 薄膜になることで吸光度が増大する波長域(400 – 450 nm および 500 – 550 nm) 以外に *EQE* の改善はなく、550 – 800 nm の波長域の *EQE* の改善傾向とは状況が異なることから、400 – 550 nm の波長域の *EQE* の未改善の原因は、別の機構に由来すると考えられる。そこで、C<sub>60</sub> および P-C<sub>60</sub> 薄膜中で生成される励起子寿命を調べた。図 4-15. に C<sub>60</sub> (緑) および P-C<sub>60</sub> (赤) 薄膜の時間分解発光スペクトルを示す。2 本の黒線は、2 成分系の緩和過程における発光強度に基づいて得られたフィッティング曲線である。P-C<sub>60</sub> 薄膜からの発光減衰曲線は、C<sub>60</sub> 薄膜の発光減衰曲線よりも速く減衰しており、フィッティング曲線から求めた P-C<sub>60</sub> 薄膜の励起子寿命( $\tau_{\text{avg}} = 1.4 \text{ ns}$ ) は C<sub>60</sub> 薄膜の励起子寿命( $\tau_{\text{avg}} = 3.8 \text{ ns}$ )よりも短いことがわかった。この結果は、P-C<sub>60</sub> 薄膜の励起子拡散が励起子寿命の減少によって制限されたことを示唆する。

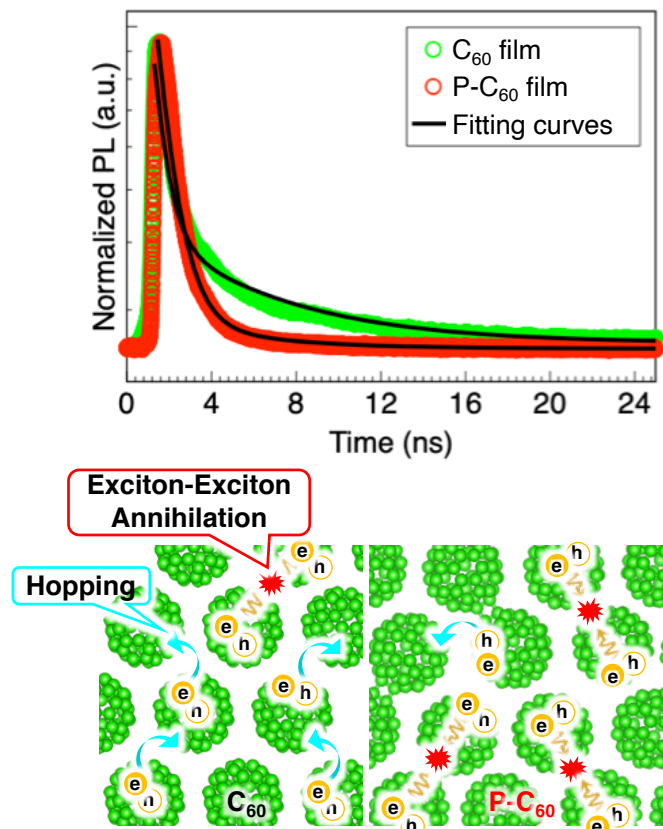


図 4-15.  $C_{60}$  と  $P-C_{60}$  薄膜の規格化 TR-PL スペクトルおよびフィッティング曲線.

$P-C_{60}$  薄膜内で励起子寿命が短い原因の一つとして考えられるのは、発生した励起子同士が衝突することで励起子が消滅してしまう励起子-励起子消滅である<sup>27</sup>。励起子消滅は、異方的な励起子拡散が起こる導電性高分子やカーボンナノチューブなどの一次元構造で頻繁に発生する傾向がある。 $P-C_{60}$  薄膜の  $C_{120}$  二量体の励起子拡散は分子間距離が約 10% 減少するため、励起子拡散もこの分子スケールの異方性によって二量体内での衝突が増加する。また、過去の秋本らの  $C_{60}$  薄膜の発光分光の結果によると、室温下の  $C_{60}$  薄膜内の  $C_{60}$  分子は回転していることに起因して発光強度は小さく、重合して  $P-C_{60}$  となり分子の回転が止まることで発光強度が大きくなることが報告されている<sup>28</sup>。図 3-16 に 325 nm(左)、425 nm(中央)、および 633 nm(右) の 3 種類の励起波長による  $C_{60}$  および  $P-C_{60}$  薄膜の発光スペクトルを示す。各励起波長の発光スペクトルの強度は励起レーザーの強度で規格化した。325 nm および、442 nm には  $C_{60}$  の光吸収があるが、633 nm ではほとんど光吸収しないため、発光が観察できない。325 nm および、442 nm の励起波長において、740 nm に  $C_{60}$  結晶内の欠陥やバンド内の局在準位による発光ピークが表れている<sup>28</sup>。また、一般的に式 2-3 に従い発光強度が大きくなるほど発光寿命は短くなる。 $C_{60}$  および  $P-C_{60}$  薄膜の発光強度を比較すると、全ての励起波長で  $P-C_{60}$  薄膜の発光強度が明らかに大きいことから、一般的な励起子寿命の議論の結果を支持する。

以上のことから、P-C<sub>60</sub> 薄膜における電子移動と励起子拡散とのトレードオフは、EQE のさらなる改善に向けて解決する必要があるが、A 層に用いる C<sub>60</sub> 薄膜の物性制御のコンセプトとして非常に有用である。

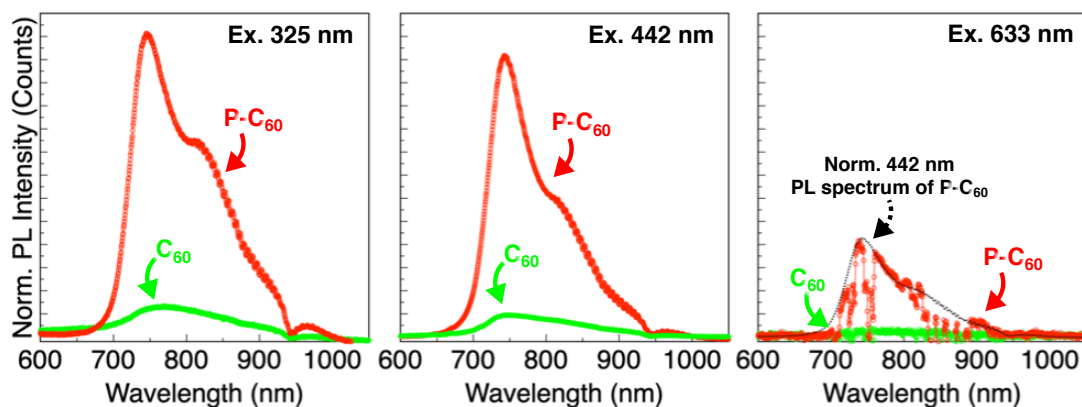


図 4-16. (a) 325nm(上)、442nm (中)、633 nm(下)の励起波長で測定した C<sub>60</sub> および P-C<sub>60</sub> 薄膜の発光スペクトル。

## 第4節 まとめ

本章では OPVs の A 層となる C<sub>60</sub> 薄膜に紫外可視光を照射することで重合反応を誘起し、OPVs の層に応用することに成功した。C<sub>60</sub> 分子同士の重合による分子間電荷移動型遷移の増加により 400–450 nm の吸光度が増大したことによって EQE も同じ波長域において向上した。さらに、重合によって分子間距離が縮まった効果により、P-C<sub>60</sub> 薄膜で構成された OPVs の電気抵抗は、既存の C<sub>60</sub> 薄膜で構成された OPVs と比較して 2 桁減少した。これによって、OPVs の層の膜厚が EQE 低下のボトルネックとなる場合において、重合によって EQE が大きく改善することを見出した。一方で、P-C<sub>60</sub> 薄膜内では励起子 – 励起子アニヒレーションが発生しやすくなることから、励起子寿命は短くなる。したがって、P-C<sub>60</sub> 薄膜における電子移動と励起子拡散とのトレードオフは、EQE のさらなる改善に向けて解決する必要がある。

## 参考文献

- <sup>1</sup> J.C. Hummelen, B.W. Knight, F. Lepeq, F. Wudl, J. Yao, and C.L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **60**, 532 (1995).
- <sup>2</sup> Y. Matsuo, Y. Sato, T. Niinomi, I. Soga, H. Tanaka, and E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16048 (2009).
- <sup>3</sup> Y. He, H.Y. Chen, J. Hou, and Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1377 (2010).
- <sup>4</sup> Y. Shinmura, T. Yoshioka, T. Kaji, and M. Hiramoto, *Appl. Phys. Express* **7**, 071601 (2014).
- <sup>5</sup> C.B. Nielsen, S. Holliday, H.Y. Chen, S.J. Cryer, and I. McCulloch, *Acc. Chem. Res.* **48**, 2803 (2015).
- <sup>6</sup> I. Osaka and K. Takimiya, *Polymer (Guildf)*. **59**, A1 (2015).
- <sup>7</sup> A.M. Rao, P. Zhou, K.A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan, and I.J. Amster, *Science (80-. )*. **259**, 955 (1993).
- <sup>8</sup> Y. Iwasa, T. Arima, R.M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R.C. Haddon, L.J. Rothberg, K.B. Lyons, H.L. Carter, A.F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J.J. Krajewski, G.A. Thomas, and T. Yagi, *Science (80-. )*. **264**, 1570 (1994).
- <sup>9</sup> P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, and L. Forró, *Nature* **370**, 636 (1994).
- <sup>10</sup> J. Onoe, M. Nakaya, S. Watanabe, T. Nakayama, K. Ohno, and Y. Noda, *AIP Adv.* **10**, 085212 (2020).
- <sup>11</sup> J. Onoe, T. Nakayama, M. Aono, and T. Hara, *J. Appl. Phys.* **96**, 443 (2004).
- <sup>12</sup> M. Nakaya, S. Watanabe, and J. Onoe, *Carbon N. Y.* **152**, 882 (2019).
- <sup>13</sup> Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- <sup>14</sup> J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>15</sup> S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, and M.C. Payne, *Zeitschrift Fur Krist.* **220**, 567 (2005).

- 16 M.C. Fravventura, J. Hwang, J.W.A. Suijkerbuijk, P. Erk, L.D.A. Siebbeles, and T.J. Savenije, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2367 (2012).
- 17 P. Peumans, A. Yakimov, and S.R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **93**, 3693 (2003).
- 18 D. Qin, P. Gu, R.S. Dhar, S.G. Razavipour, and D. Ban, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **208**, 1967 (2011).
- 19 O. V Mikhnenko, P.W.M. Blom, and T.-Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.* **8**, 1867 (2015).
- 20 J.T. Shieh, C.H. Liu, H.F. Meng, S.R. Tseng, Y.C. Chao, and S.F. Horng, *J. Appl. Phys.* **107**, (2010).
- 21 E. Frankevich, Y. Maruyama, and H. Ogata, *Chem. Phys. Lett.* **214**, 39 (1993).
- 22 R.E. Stanton and M.D. Newton, *J. Phys. Chem.* **92**, 2141 (1988).
- 23 V.I. Srdanov, C.H. Lee, and N.S. Sariciftci, *Thin Solid Films* **257**, 233 (1995).
- 24 Y. Wang, J.M. Holden, A.M. Rao, P.C. Eklund, U.D. Venkateswaran, D. Eastwood, R.L. Lidberg, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **51**, 4547 (1995).
- 25 G.W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, and M. Shiro, *Nature* **387**, 583 (1997).
- 26 J. Onoe, S. Watanabe, S. Kato, M. Nakaya, and J.P. Bucher, *J. Chem. Phys.* **147**, 0 (2017).
- 27 A. Ishii, M. Yoshida, and Y.K. Kato, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **91**, (2015).
- 28 I. Akimoto and K.I. Kan'no, *J. Phys. Soc. Japan* **71**, 630 (2002).

## 第5章

# 鉛フタロシアニン(PbPc) を用いたフラーレン(C<sub>60</sub>) ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率における近赤外領域の改善: ZnPc/C<sub>60</sub> ヘテロ接合二層薄膜との比較

本章では、結晶構造を制御することで長波長域に大きな吸収帯を有する PbPc 薄膜を OPVs の D 層として応用するため、PbPc 薄膜の物理化学的特性と EQE の関係を調べた。さらに、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs と [ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の光電変換素過程を比較することで OPVs の D 層として最適な PbPc 薄膜の利用方法を検討する。

## 第1節 はじめに

### 第1項 有機薄膜太陽電池への長波長域の光の利用

太陽電池の短絡電流値を増大させるため、光電変換素過程①の光吸収を増大させることが鍵となる。そこで近年注目されているのが長波長域の光を吸収することのできる D 分子である。図 5-1. に AM1.5 の太陽光スペクトル(青) と光子数に換算したスペクトルを示す。地表に到達する太陽光スペクトルは約 700 nm に極大を持つため、700 nm から 1000 nm 付近にかけて十分な強度が継続的に得られる。

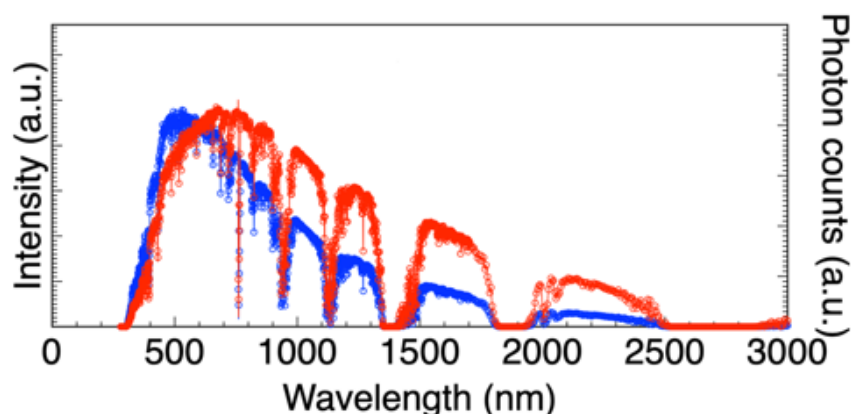


図 5-1. 太陽光の(a) 照射強度および(b) フォトン数スペクトル。

## 第2項 鉛フタロシアニン(PbPc) の分子構造と結晶構造

長波長光を吸収する分子は、フタロシアニン<sup>12</sup>、カルコゲナジアゾール類<sup>3</sup>やスクアリン系化合物<sup>4567</sup>など数多く報告されているが、本研究では真空蒸着法で膜厚や構造を精密に制御しながら成膜することができる鉛フタロシアニン(PbPc)に着目する。PbPcは配位子が鉛イオンと結合した有機分子で、大きな鉛原子が、配位子が形成する平面型の環状構造から突出したような形状となることで分子骨格が歪み、非平面型の構造となる<sup>8</sup>。図5-2.にPbPcの(a)単斜晶系(H)と(b)三斜晶系(J)の結晶構造を示す。

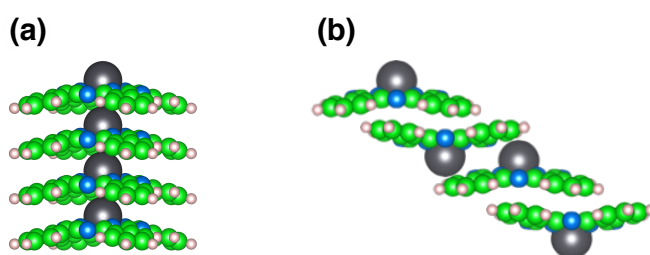


図 5-2. PbPc の(a) 単斜晶系(H) および(b) 三斜晶系結晶(J)の分子スタッキングの模式図.

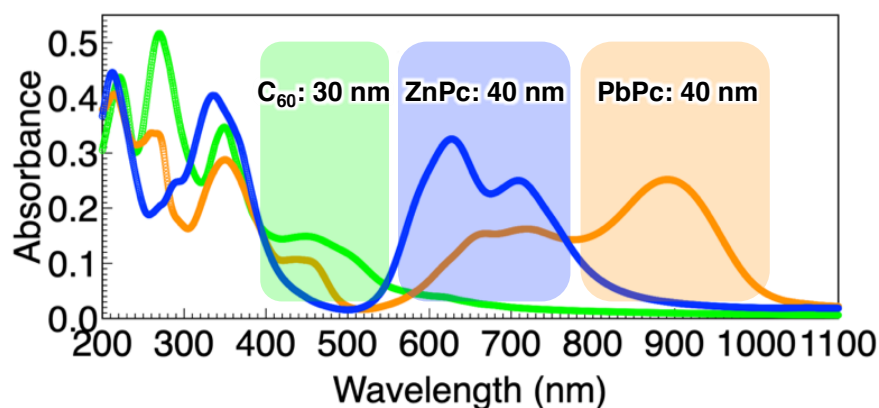


図 5-3. C<sub>60</sub>, ZnPc, PbPc の吸収波長帯の比較.

興味深いことに、PbPc 薄膜は各構造によって吸収波長域が大きく変化する。H-PbPc では、非平面型構造に由来する突出した Pb 原子に向かって一次的に積み重なる。一方で、J-PbPc は凸面と凹面が互い違いに重なり合うような構造となる<sup>9</sup>。薄膜の場合には、概ね 20 nm 以下の薄い膜厚では H-PbPc が形成され、膜厚が 20 nm を超えると 2 種類の結晶系が混在する膜厚依存性を有する。さらに、H-PbPc を適切に加熱することで J-PbPc へと構造相転移させることが可能である。H-PbPc では、長波長域では 738 nm を極大とするピークが現れる。この薄膜に対して適切な温度で加熱による構造相転移を誘起することでより J-PbPc に由来する長波長側のおよそ 900 nm に吸収帯が現れる。図 5-3. に C<sub>60</sub> (30 nm)、ZnPc (40 nm) および PbPc (40 nm) の薄膜の UV-Vis-NIR スペクトルを示す。H-PbPc 薄

膜を *J*-PbPc 薄膜への構造相転移を制御することで図 5-3. に示すように 400 nm から 1000 nm の波長域を吸収することが可能となることから、PbPc に特有のメリットを適切に OPVs へ応用することを検討する。

### 第 3 項 長波長域の光吸収の問題点と解決方針について

長波長域の光を吸収する材料には、根本的な問題がある。OPVs の  $V_{oc}$  は、D 材料の HOMO 準位と A 分子材料の LUMO 準位のエネルギー差に概ね対応するため、長波長光を吸収するということは D 層のエネルギーギャップが小さくなってしまふことから  $V_{oc}$  が得られにくく<sup>10</sup>、より長波長光を吸収できればできるほど特に顕著となる。そのため、タンデム型素子構造を採用して  $V_{oc}$  の値を各活性層の合計となるように設計すること<sup>1112</sup> や D/A 界面の構造を精密に制御することで  $V_{oc}$  の値を変化させる必要がある<sup>1314</sup>。本研究では、真空蒸着法で成膜することで適切に制御された PbPc 薄膜を用いた [ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の光電変換素過程を OPVs の典型材料である ZnPc 薄膜を用いた [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs と比較しながら調べることで D 層として適切な PbPc 薄膜の利用方法を検討する。

## 第 2 節 実験方法

### 第 1 項 実験および計算条件

PbPc 薄膜は、PbPc 粉末をグラファイト製の坩堝内に充填した K-Cell で超高真空( $\times 10^{-7}$ ) チャンバー内で石英基板および ITO 基板上に室温で成膜した。C<sub>60</sub>、PbPc、および ZnPc の堆積速度は、それぞれ 1.4、0.42 および 0.36 nm/min である。さらに、PbPc と C<sub>60</sub> の堆積速度を 0.63 と 0.74 nm/min に設定することにより、RT で石英基板上に PbPc : C<sub>60</sub> = 1 : 1 の比率の膜厚 70 nm の PbPc / C<sub>60</sub> 共蒸着膜を成膜した。その後、赤外カットフィルターを介して超高圧水銀ランプを使用して、紫外可視光(フルエンス : 0.2 W / cm<sup>2</sup>) を 24 時間照射した。

*H*-PbPc と *J*-PbPc の両方の結晶の四量体モデルの構造は、ケンブリッジ結晶構造センター(CCDC) データベースから CCDC No. 1229291(*H*-PbPc) および CCDC No. 1229292(*J*-PbPc) を参照した。*H*-PbPc の四量体モデル作成時、X 線回折のデータ不足は対称性を考慮して補った。全ての理論計算は Gaussian09<sup>15</sup> を用いて行った。DFT および TD-DFT 計算では、交換相関汎関数には B3LYP ハイブリッド交換相関汎関数<sup>16</sup>を基底関数には LanI08 (d)<sup>17</sup> および 6-31G\*<sup>18,19</sup> をそれぞれ用いた。TD-DFT 計算により、*H*-PbPc および *J*-PbPc の 40 および 30 の励起状態 ( $S_1 - S_{40}$  および  $S_1 - S_{30}$ ) を調べた。



## 第2項 有機薄膜太陽電池の製造過程に対する湿度の影響

図 5-4. に OPVs 製造工程中有機薄膜を成膜後、Al 電極作製時に大気暴露されたときの実験室内の湿度が変化したときおよび真空一貫で製造した[ITO/ ZnPc (40 nm) /C<sub>60</sub> (30 nm) /Al] OPVs の EQE スペクトルを示す。各スペクトル形状は変化せず、実験室内の湿度が高くなるにしたがって EQE が減少している。湿度 20% および湿度 40% の OPVs は、1月の真冬と7月の真夏にそれぞれ作製され、真夏のエアコン、除湿機、真冬の暖房などの他に実験室内の特別な湿度制御していない。実験室内に除湿機を複数配置し、Al 電極作製時のマスク付替作業も除湿された箱内で行うことで湿度 30% 制御下で OPVs を作製して EQE を測定したところ、湿度 20% 時作製の OPVs よりも EQE は小さくなった。この理由は、有機薄膜を成膜後、大気に曝された時に有機薄膜上に水分子などが吸着することで EQE を下げる原因になっていることが予想できるものの、現時点では OPVs に対する酸素や水の影響の詳細や、劣化機構そのものが十分に理解されておらず、明確な指針を示すことは難しい。次に、真空一貫(湿度 0%)で作製した OPVs の EQE を測定したところ、EQE スペクトル形状は変化することなく湿度 20% の OPVs の EQE よりも高い値を記録したことから、湿度が OPVs 製造プロセス中に及ぼす仮説は概ね合っているように思われる。以上の背景から、PbPc 薄膜を用いた OPVs の製造は、真空一貫プロセスで行った。

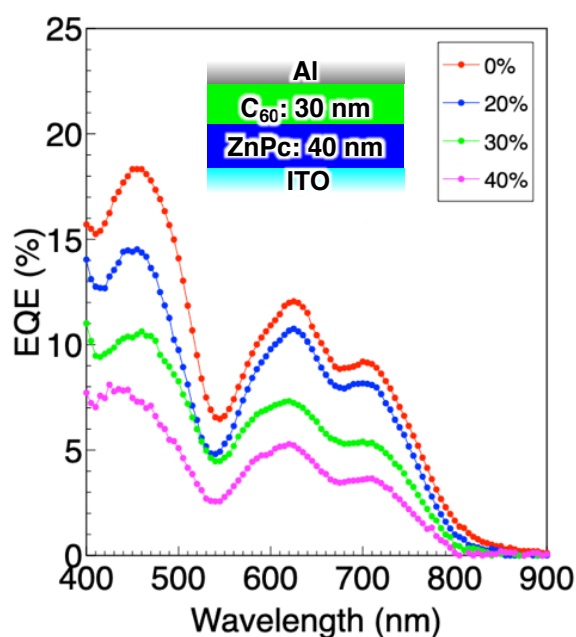


図 5-4. [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE に対する実験室内湿度依存性。

### 第3節 実験結果

#### 第1項 PbPc 薄膜の膜厚が光吸収特性に与える影響

図 5-5. (a) に室温および 0.42 nm/min の蒸着速度で石英基板上に成膜された膜厚 20 nm(青) および 40 nm(赤) の PbPc 薄膜の X 線回折を示す。また、図 5-5. (b) に *H*-PbPc (青) および *J*-PbPc (赤) 系の PbPc 結晶の回折パターンの計算結果を示す。実験と計算により得られた回折パターンを比較すると、膜厚 20 nm の PbPc 薄膜は、 $2\theta=16-18^\circ$  の範囲で *J*-PbPc に由来する回折ピークが観察されなかったため、*H*-PbPc により構成されていることがわかる。PbPc 薄膜の膜厚が 40 nm に増加すると、*J*-PbPc に由来するピークが  $2\theta=12^\circ, 16-18^\circ$ 、および  $22^\circ$  に現れたことから、膜厚 40 nm の PbPc 薄膜には両方の構造が混在していることを示している。(XRD 測定から得られた回折ピークと結晶構造から算出した回折パターンに基づいた基板に対する PbPc 分子の配向は Appendix A5-1. (*H*-PbPc), A5-2. (*J*-PbPc) を参照.)

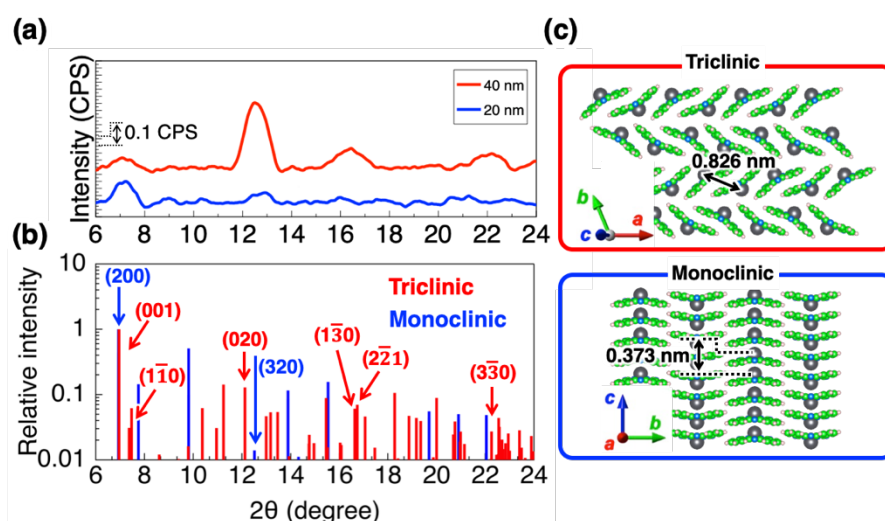


図 5-5. (a) 石英基板上に成膜した膜厚 20 nm (青) および 40 nm (赤) の PbPc 薄膜の X 線回折パターン. (b) *H*-PbPc (青) および *J*-PbPc (赤) 系結晶の回折パターンの計算結果. (c) *J*-PbPc (赤枠) および *H*-PbPc (青枠) 系結晶の概略図.

図 5-6. (a) に膜厚 10 nm(緑)、20 nm(青) および 40 nm(赤) の PbPc 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトルと図 5-6. (c) に Q 帯の波長域の拡大図を示す。図 5-6. (b) に PbPc 分子(NMP 溶媒中  $8.5 \times 10^{-5}$  M) の UV-Vis-NIR スペクトルと図 5-6. (d) に Q 帯の波長域の拡大図を示す。PbPc の光吸収は、300–500 nm の波長域の吸収帯が B 帯に割り当てられ、550–1100 nm の波長域の広い吸収帯が Q 帯に割り当てられ、4 つのフロンティア軌道(HOMO-1、HOMO、LUMO、LUMO+1) モデルによって解釈されている<sup>20,21</sup>。HOMO–LUMO/LUMO+1 の遷移に相当する PbPc 分子の Q 帯のピーク(図 5-6. (b))が、PbPc 薄膜(図 5-6. (a))にな

ること約 10 nm ほど長波長側にシフトしている。これは薄膜になることで PbPc 分子同士の溶媒効果が大きくなるからである<sup>22</sup>。

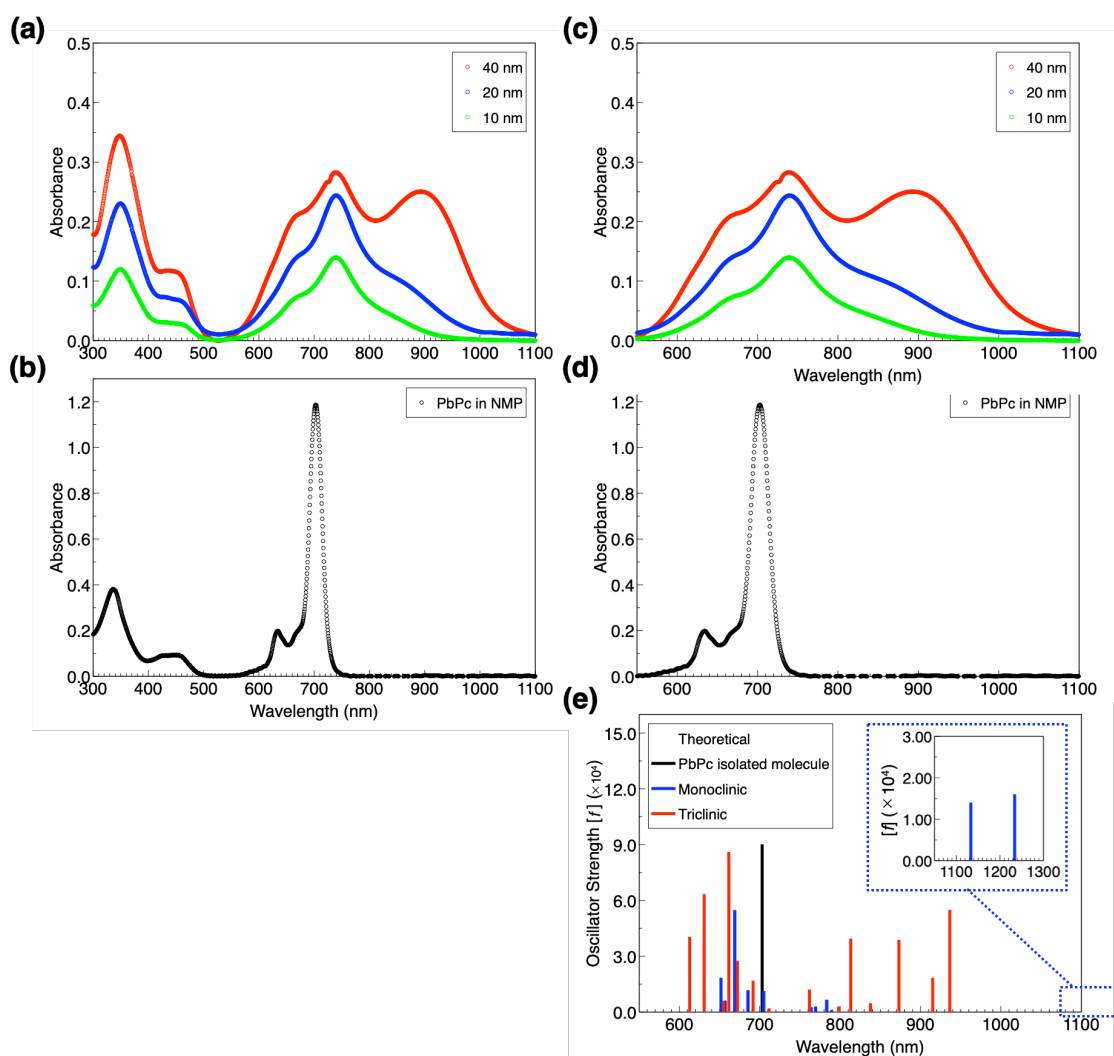


図 5-6. (a, c) 石英基板上に成膜した膜厚 10 nm(緑)、20 nm(青) および 40 nm (赤) の PbPc 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトル. (b, d) PbPc 溶液(NMP 溶媒中  $8.5 \times 10^{-5}$  M) の UV-Vis-NIR スペクトル. (e) PbPc 分子の(黒)、*H*-PbPc (青) および *J*-PbPc (赤) 四量体の理論吸収スペクトル.

図 5-6. (e) に PbPc 分子(黒)、*H*-PbPc (青) および *J*-PbPc (赤) 四量体の理論吸収スペクトルを示す。NMP の比誘電率はメタノールの比誘電率とほぼ同じことから、PbPc 分子(黒) はメタノールにより溶媒効果を考慮している。*H*-PbPc および *J*-PbPc 四量体について、それぞれ  $S_0$  から  $S_1$ - $S_{40}$  および  $S_1$ - $S_{30}$  への励起遷移の波長と振動子強度の計算結果を示す。計算から得られた PbPc 分子の最も強いピーク位置(黒) を PbPc 分子の UV-Vis-NIR スペクトルのピーク位置(700 nm) に対応させるため、波長を  $-0.149$  eV 調整している。PbPc 薄膜の 650 nm 付近の波長域は *H*-PbPc と *J*-PbPc の両方に起因することを示して

おり、*H-PbPc* は *J-PbPc* よりもスペクトルの強度への寄与が小さいことがわかる。750 nm 付近の強いピークは *PbPc* 分子の理論吸収スペクトルで最も強度が大きいことから XRD 測定では検出することのできないアモルファス相(孤立した *PbPc* 分子) の吸収に起因する可能性がある。900 nm 付近の強い吸収は、*H-PbPc* の遷移は存在するものの振動子強度が非常に小さいため、主に *J-PbPc* に起因する。この結果は、長波長域の吸収が主に *J-PbPc* に起因するという過去の研究でも報告されているが<sup>23,24</sup>、この計算により *H-PbPc* にのみ 1000 nm より長波長域に吸収があることも示されている(図 5-6. (e) 挿入図)。したがって、膜厚 10 nm および 20 nm の *PbPc* 薄膜がアモルファス相と *H-PbPc* で構成されているのに対し、膜厚 40 nm の *PbPc* 薄膜の上部の 20 nm の層はアモルファス、*H-PbPc* および *J-PbPc* で構成されていることを示唆している。

次に、*PbPc* 分子の分子軌道およびエネルギーダイアグラムと *H-PbPc* および *J-PbPc* 四量体の分子軌道とエネルギーダイアグラムの観点からも Q 帯のスペクトル形状を説明する。図 5-7. に *PbPc* 分子の分子軌道およびエネルギーダイアグラムと *H-PbPc* および *J-PbPc* 四量体の分子軌道とエネルギーダイアグラムを示す(計算した全ての分子軌道は **Appendix A5-3. – A5-5.** 参照.)。 *H-PbPc* 四量体の HOMO – LUMO ギャップ (1.41 eV) は、*PbPc* 分子の HOMO – LUMO ギャップ(2.01 eV) と比較すると、*J-PbPc* 四量体の HOMO – LUMO ギャップ(1.76 eV) よりも小さくなる。これは、*H-PbPc* と *J-PbPc* の四量体のスタッキング構造の違いに由来し、*H-PbPc* 四量体の分子間相互作用の方が *J-PbPc* 四量体の分子間相互作用よりも大きいため、*H-PbPc* 四量体の  $\pi$  バンド(および d バンド) は *J-PbPc* 四量体よりも広がることで HOMO – LUMO ギャップが小さくなることが示唆される。*H-PbPc* および *J-PbPc* の HOMO – LUMO ギャップから *PbPc* 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトルに対する膜厚の影響を考察すると、*H-PbPc* は *J-PbPc* よりも長波長域の光吸収に寄与することが本結果から示唆され、過去に報告された理論的な研究を支持しているが<sup>25</sup>、各結晶相の励起状態の強度はより正確に調べる必要がある。

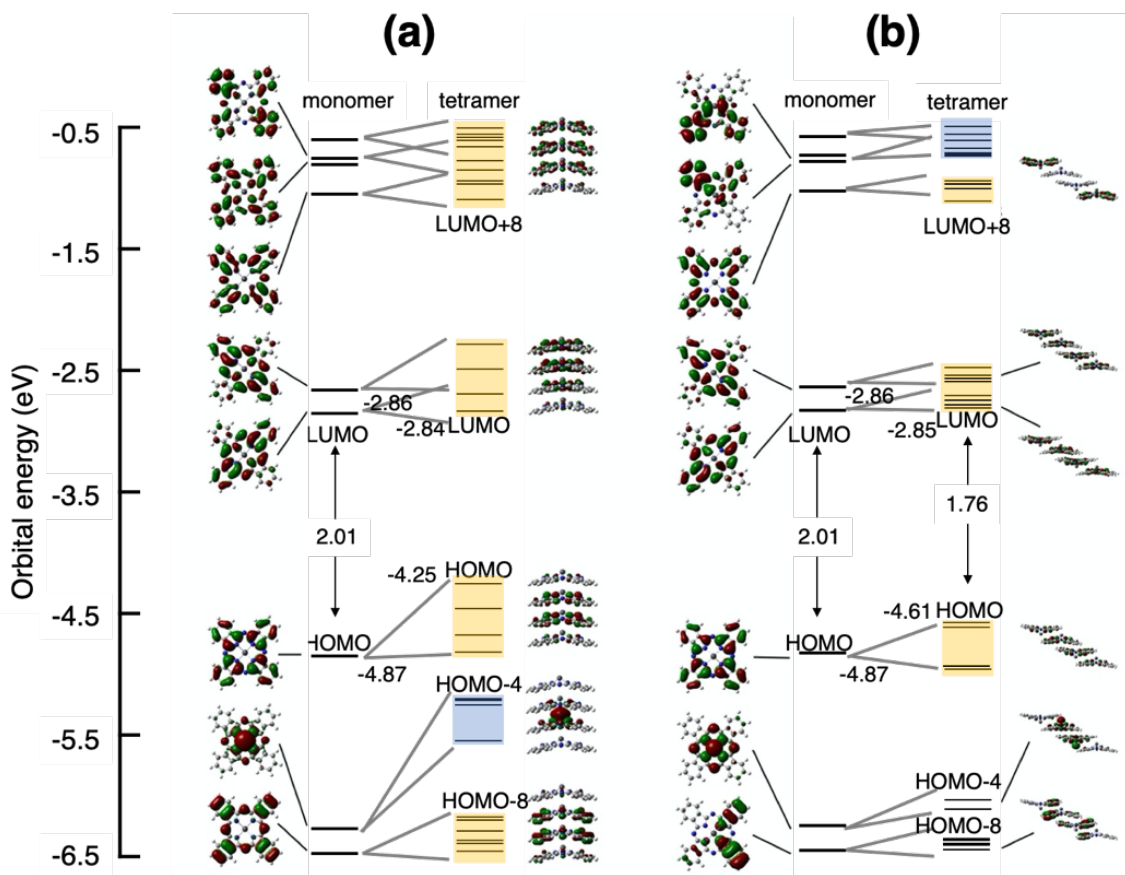


図 5-7. (a) *H*-PbPc および(b) *J*-PbPc 四量体モデルと PbPc 分子のエネルギーダイアグラムと分子軌道の比較.

## 第2項 PbPc 薄膜の発光特性

PbPc の長波長域の光吸収に着目した OPVs の性能を議論する多くの報告があるが<sup>24,26-28</sup>、*H*-PbPc および *J*-PbPc の発光に着目して OPVs の性能を議論する報告はない。その理由として、PbPc 薄膜は発光強度が小さすぎるため、従来のキセノンランプを光源とする発光測定システムを使用しても発光が検出できないことが挙げられる。レーザー励起による発光および時間分解(TR) 発光分光法を用いて PbPc 薄膜の発光特性を調べた<sup>29,30</sup>。

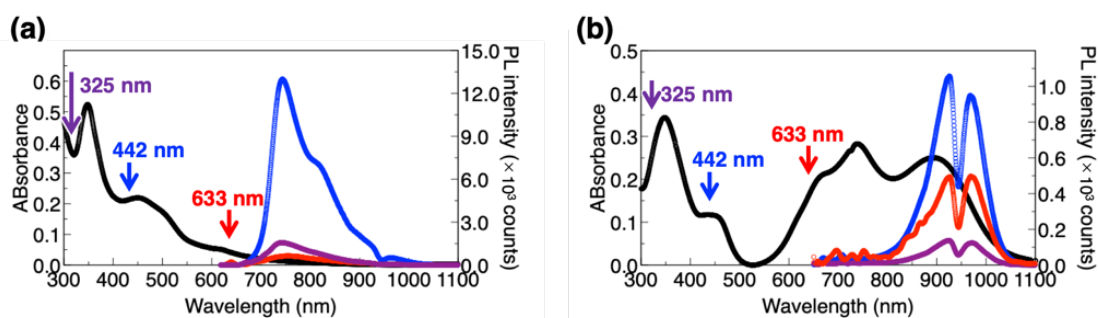


図 5-8. (a) 膜厚 30 nm の  $C_{60}$  薄膜の UV-Vis-NIR スペクトル(黒) および 325、425 および 633 nm の励起波長による PL スペクトル. (b) 膜厚 40 nm の PbPc 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトル(黒) および 325、442 および 633 nm の励起波長による PL スペクトル.

図 5-8. (a) および (b) に、膜厚 30 nm の  $C_{60}$  薄膜および膜厚 40 nm の PbPc 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトル(黒) と 325、425 および 633 nm の励起波長による PL スペクトルを示す。 $C_{60}$  薄膜では、325、442 および 633 nm の励起により HOMO-2/HOMO-1 から LUMO、HOMO から LUMO+1 および HOMO から LUMO への遷移が起こる。発光強度はレーザーの出力と薄膜の吸光度の両方に依存するが、スペクトルの形状は変化していないことから、いずれの波長で励起されたとしても、発光のパスはすべて S1 から S0 になっていることが示唆される<sup>31</sup>。一方で、アモルファス、*H*-PbPc および斜晶から構成される膜厚 40 nm の PbPc 薄膜の PL 特性は、 $C_{60}$  薄膜よりも 1 桁程度発光強度が小さく、スペクトル形状は励起波長に対して変化しないが、発光強度は吸光度の大きさに線形に依存していない。

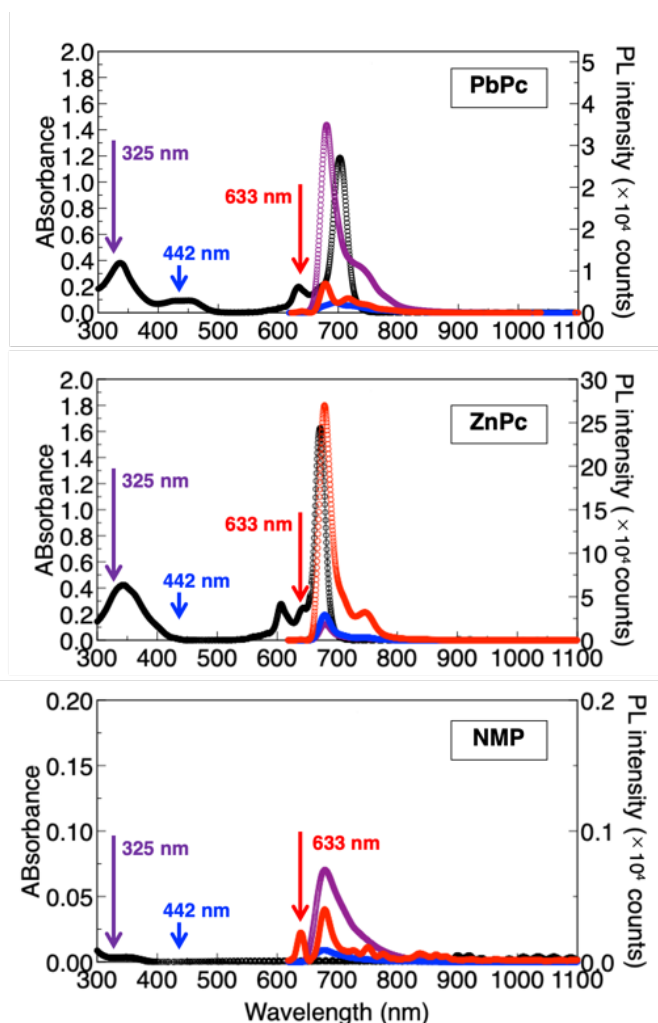


図 5-9. (a) PbPc 分子、(b) ZnPc 分子および(c) NMP 自体の UV-Vis-NIR (黒) および PL スペクトル。

図 5-9. に NMP で単離された PbPc 分子、ZnPc 分子および NMP 溶媒自体の PL スペクトルを示す。PbPc 分子の発光は 680 nm 付近で観測されている。NMP 溶媒自体も 680 nm 付近に発光が観測されているが強度は PbPc 分子の発光強度よりも非常に弱く、無視することができる。PbPc 分子の PL スペクトルと PbPc 薄膜の PL スペクトルを比較すると、図 5-9. (a) の PbPc 分子の PL スペクトルの形状は図 5-8. (b) の PbPc 薄膜の発光の形状と一致しないことから薄膜中のアモルファス相 (単離された分子) に起因しないことを示している。したがって、PbPc 薄膜の発光は、*H*-PbPc および *J*-PbPc に由来することを示唆している。光吸収が大きいことは発光強度に相関関係があるため、図 5-8. (b) に示す PbPc 薄膜の発光は、図 5-6. (e) 理論吸収スペクトルの結果から判断すると、主に *J*-PbPc に起因する。B 帯に 325nm と 442nm の波長を照射すると、すべての相 (アモルファス、*H*-PbPc、*J*-PbPc) から励起され、最終的に *J*-PbPc を介して発光する可能性が示唆された。

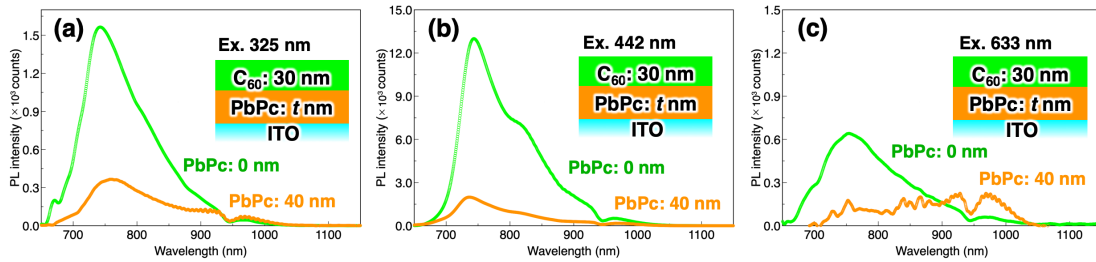


図 5-10. (a)325, (b)442 および(c) 633 nm の励起波長による PbPc(0 nm)/C<sub>60</sub> (30 nm) と PbPc(40 nm)/C<sub>60</sub> (30 nm) 積層膜の PL スペクトル.

図 5-10. に 325, 442 および 633 nm の励起波長による PbPc(0 nm)/C<sub>60</sub> (30 nm) と PbPc(40 nm)/C<sub>60</sub> (30 nm) 積層膜の PL スペクトルを示す。励起波長が 325 および 442 nm のとき、積層膜において C<sub>60</sub> 薄膜に由来する発光強度が減少した。これは、両方の薄膜で生成された励起子が D/A 界面で電荷分離するだけでなく、非輻射緩和の励起子消滅による可能性もある<sup>30</sup>。一方、励起波長が 633 nm のとき、積層膜の C<sub>60</sub> に由来する発光強度も著しく弱くなったものの、PbPc 薄膜の対応する PL スペクトルがわずかに観察された。

### 第 3 項 [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の ZnPc 薄膜の膜厚が EQE に与える影響

ZnPc 薄膜を用いた OPVs の光電変換素過程を議論するため、図 5-11. (a) に ZnPc 薄膜の膜厚を変えた時の [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE スペクトルを示す。膜厚が変化することで、全波長域においてスペクトルが変化していることがわかる。図 5-11. (b) に 450, 625, 710 nm における EQE に対する ZnPc 薄膜の膜厚依存性を示す。450 nm のピークは、A 層の C<sub>60</sub> 薄膜内で発生した励起子、625 nm および 710 nm のピークは D 層の ZnPc 薄膜内で発生した励起子に起因している(第 3 章参照.)。ZnPc 薄膜の膜厚が 0 nm の時、450 nm については C<sub>60</sub> 薄膜の光吸収および電極/C<sub>60</sub> 薄膜のショットキー接合の電荷分離によって光電流がわずかに発生するだけのため、EQE は非常に小さい。625 nm および 710 nm では、ZnPc 薄膜がないので EQE は 0% となる。ZnPc 薄膜の膜厚が 12 nm に増えると、450 nm については、D/A 界面が形成されたことで電荷分離効率が改善されたことで EQE も向上した。625 nm および 710 nm については、D/A 界面積の増大と合わせて ZnPc 薄膜の膜厚増加に伴って光吸収量が増えることで発生する励起子数が増大するため、EQE も向上する。ZnPc 薄膜の膜厚が 20 nm になると、450 nm において、ITO 上の ZnPc 薄膜の被覆率の増加により ZnPc および C<sub>60</sub> の各膜の積層構造が明確になることで D/A 界面積が大きくなったため、電荷分離効率が 12 nm のときよりもさらに増えて EQE が向上する。625 nm および 710 nm についても ZnPc 薄膜の膜厚が 12 nm の時と同様に、光吸収量の増大と D/A 界面積の増大によって EQE は向上する。ここで、ZnPc 薄膜の膜厚が 40 nm 以上になると、光吸収量が増えるにつれて発生する励起子数も増えるが、D/A 界面までの距離が L<sub>D</sub> の範囲外で発生する励起子が光電変換に寄与できずに失活することから、ZnPc 薄膜を D 層とするときは概ね 20 nm が最適膜厚となり、この結果は過去の ZnPc 薄膜の L<sub>D</sub> の報告とも概ね一致する<sup>32,33</sup>。



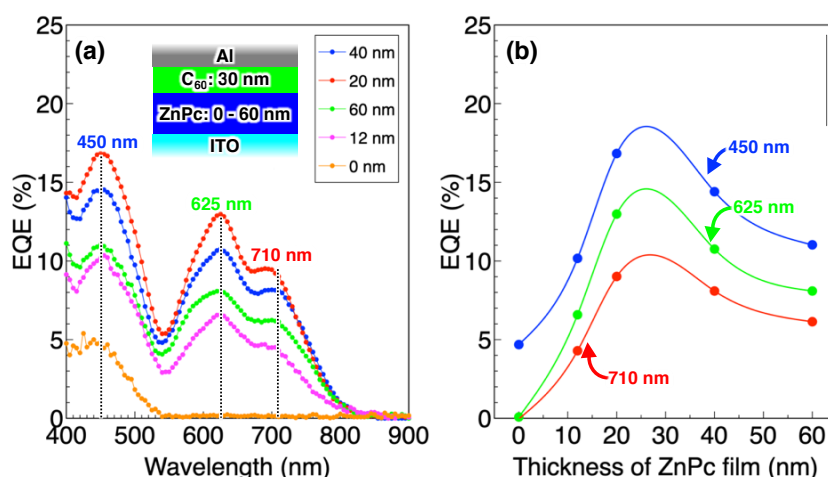


図 5-11. (a) [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] の EQE スペクトル. (b) EQE スペクトルの 450, 625, 710 nm における EQE に対する ZnPc 薄膜の膜厚依存性.

#### 第 4 項 [ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs と [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE の比較

[ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE を調べ、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE と光学特性(吸収、発光および時間分解発光)を比較することにより、光電変換素過程を議論する。図 5-12. (a) に [ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs (オレンジ) と [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs (青) の EQE スペクトルを示す。PbPc/C<sub>60</sub> および ZnPc/C<sub>60</sub> ヘテロ接合の 1×1 μm<sup>2</sup> あたりの D/A 有効界面積は、AFM によって観測されたプロファイルからそれぞれ 1.62 および 1.05 μm<sup>2</sup> と推定される(図 5-12. (b, c, d))。これらのヘテロ接合膜が ITO 基板に均一に形成されているとすれば、D/A 有効界面積は、[ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] および [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の活性領域について、1×1 mm<sup>2</sup> あたり 1.62 および 1.05 mm<sup>2</sup> と推定できる。バルクヘテロ接合型 OPVs のように D/A 有効界面積が大きいほど励起子が D/A 界面に到達する確率が大きくなるため、仮に PbPc 薄膜中の励起子の L<sub>D</sub> が短くても、D/A 界面積が大きいことで励起子が到達できる確率は大きくなる。さらに、図 4-9. と同様に PbPc/C<sub>60</sub> 共蒸着膜に対して 24 時間の紫外可視光照射 (フルエンス: 0.2 W/cm<sup>2</sup>) された UV-Vis-NIR スペクトルを調べることにより、PbPc 分子と C<sub>60</sub> 分子間の反応が起こらないことを確認したことで(図 5-13.)、EQE 測定中に PbPc/C<sub>60</sub> 界面が変化しないことがいえる。次に、400–600 nm、600–800 nm および 800–1100 nm の 3 つの波長域における 2 つの OPVs 間の EQE の違いをそれぞれ説明する。

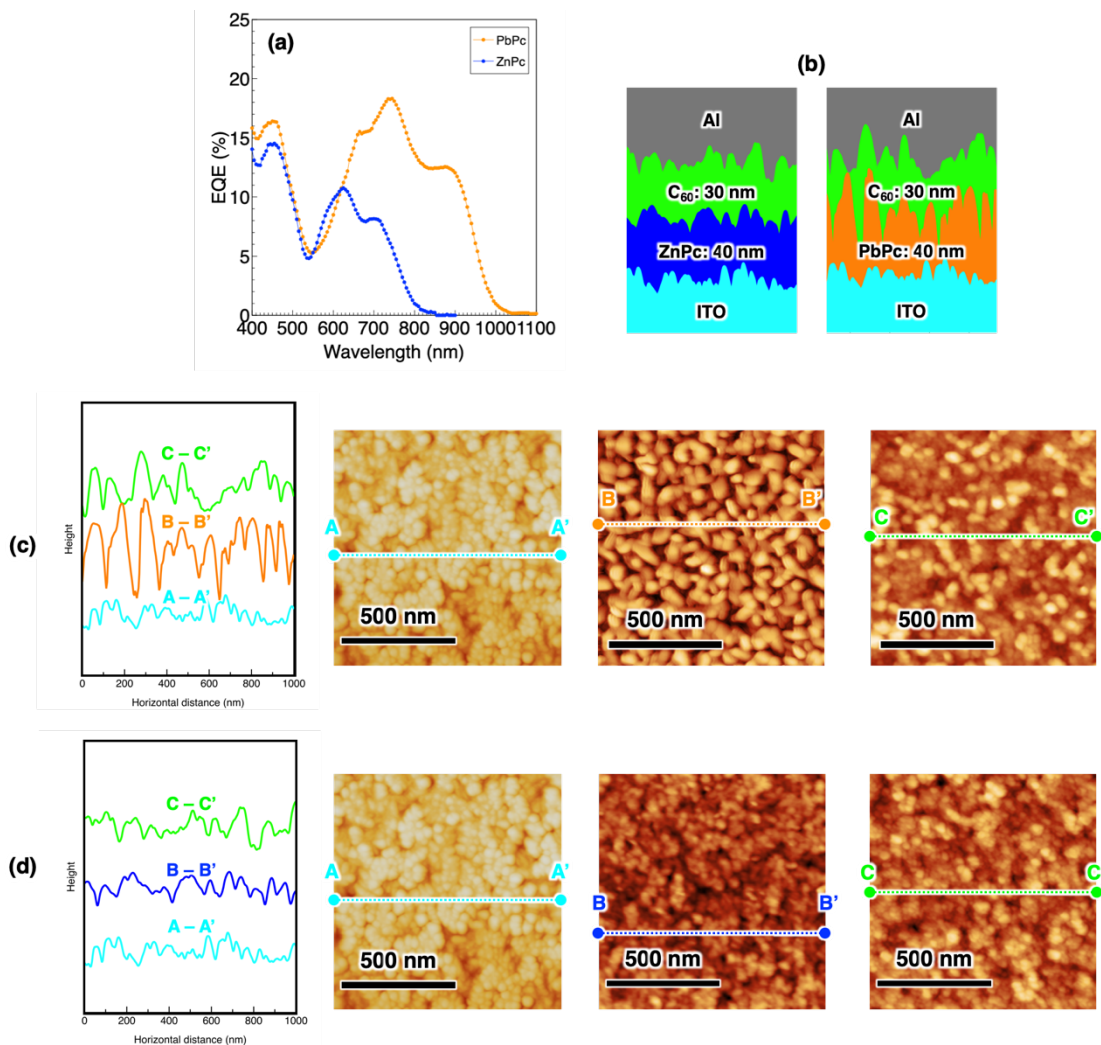


図 5-12. (a) [ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] (オレンジ) および [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] (青) OPVs の EQE スペクトル. (b) AFM 測定により得られプロファイルを反映した OPVs の断面構造の模式図. (c) ITO 基板、ITO 基板上の膜厚 40 nm の PbPc 薄膜および PbPc/ITO 基板上の膜厚 30 nm の C<sub>60</sub> 薄膜の AFM 像とそのプロファイル. (d) ITO 基板、ITO 基板上の膜厚 40 nm の ZnPc 薄膜および ZnPc/ITO 基板上の膜厚 30 nm の C<sub>60</sub> 薄膜の AFM 像とそのプロファイル.

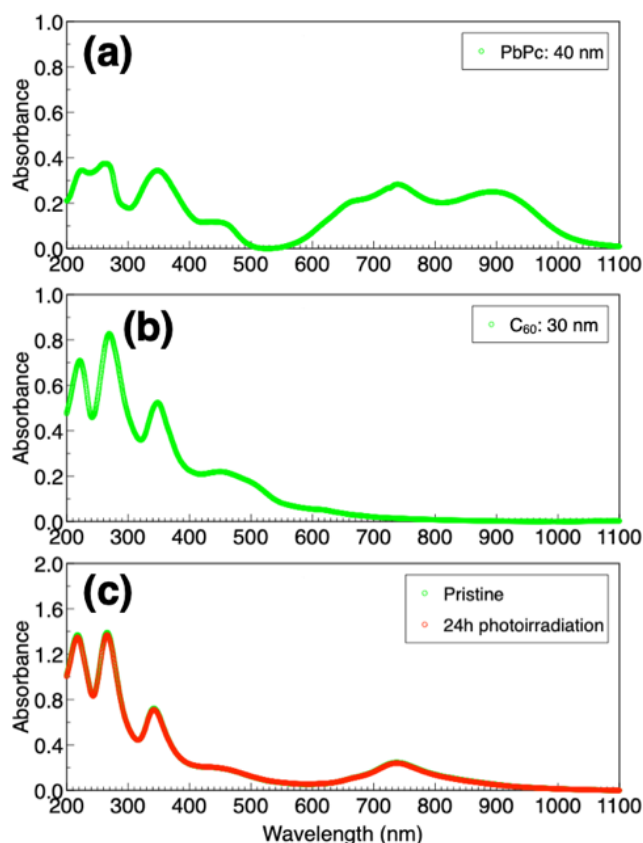


図 5-13. (a) 膜厚 40 nm の PbPc 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトル. (b) 膜厚 30 nm の C<sub>60</sub> 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトル. (c) 膜厚 70 nm の PbPc/C<sub>60</sub> 共蒸着膜の 24 時間光照射前(緑) と後(赤) の UV-Vis-NIR スペクトル(フルエンス : 0.2 W/cm<sup>2</sup>).

400 – 600 nm の波長域における EQE はほぼ同等だった。この理由は、膜厚 30 nm の C<sub>60</sub> 薄膜と膜厚 40 nm の PbPc および ZnPc 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトルを見ると、C<sub>60</sub> 薄膜で生成された励起子が主に EQE に寄与しているからである。600 – 800 nm の波長域では、Pb Pc および ZnPc 薄膜の吸光度の大きさはほぼ同等にもかかわらず、最大値で比較すると [ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE は [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE よりも約 2 倍大きい。図 5-14. に示すように、PbPc 薄膜に対して Q 帯の吸収波長域である 633 nm の励起光のときの発光強度は、ZnPc 薄膜よりも 1 桁程度小さく、図 5-15. に示す PbPc/C<sub>60</sub> および ZnPc/C<sub>60</sub> 積層膜で比較しても同様に全ての励起波長で PbPc/C<sub>60</sub> 積層膜の発光強度が小さい。一般的な発光強度と寿命の関係から考えると、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE が [ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE よりも小さい理由は、ZnPc 薄膜中で生成される励起子が PbPc 薄膜中で生成される励起子よりも失活しやすい可能性を示唆している。

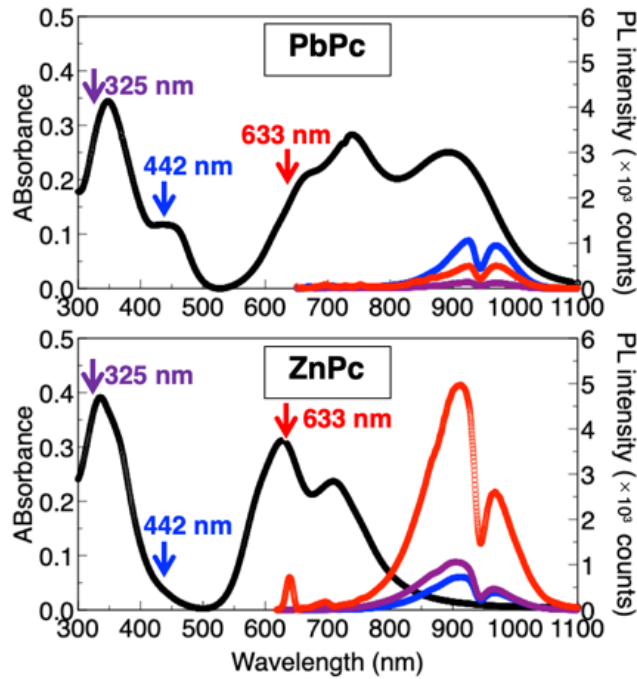


図 5-14. 膜厚 40 nm の PbPc および ZnPc 薄膜の UV-Vis-NIR スペクトル(黒) と 325, 442 および 633 nm の励起光による PL スペクトル。

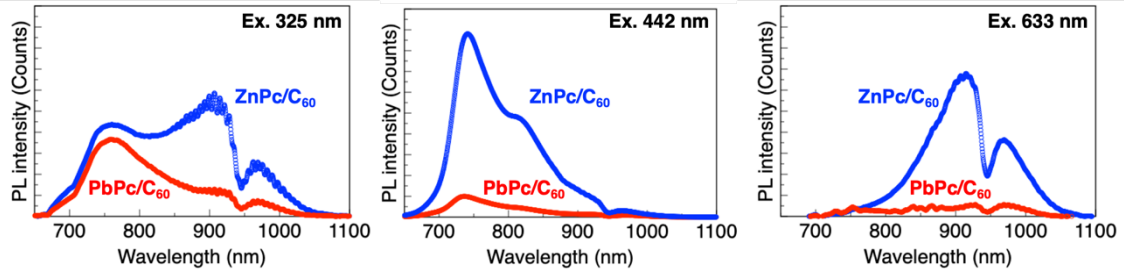


図 5-15. 325, 442 および 633 nm の励起光による PbPc (40 nm)/C<sub>60</sub> (30 nm) および ZnPc (40 nm)/C<sub>60</sub> (30 nm) 積層膜の PL スペクトル。

また、図 5-14. と図 5-15. の結果は、過去に報告されている ZnPc の  $L_D$  (14.7 nm)<sup>34</sup> が PbPc の  $L_D$  (4.6 nm)<sup>35</sup> よりも長いことと矛盾しているように見える。その理由は、ZnPc の方が  $L_D$  が長いことにより多くの励起子が D/A 界面で電荷分離していると考えられるからである。しかしながら、上記の解釈は、D/A 界面が平坦であるという前提に基づいている。[ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の D/A 界面は平坦ではなくバルクヘテロ接合型もしくは相互貫入型構造であることを示しており、PbPc/C<sub>60</sub> 界面積が ZnPc/C<sub>60</sub> 界面積よりも大きいため、PbPc 薄膜で生成される励起子の  $L_D$  が小さくても十分 D/A 界面に到達できる可能性がある。したがって、OPVs の性能を議論する際には、D/A 界面積の大きさの違いを  $L_D$  と同様に重要な要素と考える必要がある。さらに、TR-PL 分光法 (励起波長: 409 nm) を使用して、膜厚 40 nm の PbPc および ZnPc 薄膜で生成された励起子の平均寿命 ( $\tau_{avg}$ ) を調べた。

## 第5項 PbPc および ZnPc 薄膜中の励起子寿命

図 5-16. (a) に膜厚 40 nm の PbPc 薄膜、433K で加熱後の PbPc 薄膜および PbPc 分子、図 5-16. (b) に膜厚 40 nm の ZnPc 薄膜および ZnPc 分子の TR-PL スペクトルと平均寿命  $\tau_{\text{avg}}$  をそれぞれ示す。PbPc および ZnPc 分子の  $\tau_{\text{avg}}$  を比較するとほぼ同等だが (PbPc: 3.1 ns、ZnPc: 2.9 ns)、PbPc 薄膜の励起子寿命( $\tau_{\text{avg}} = 8.6$  ns) は ZnPc 薄膜の励起子寿命( $\tau_{\text{avg}} = 9.9$  ns) よりも短い。これは、膜厚 40 nm の PbPc 薄膜にはアモルファス、*H*-PbPc、*J*-PbPc の相が混在しているのに対し、膜厚 40 nm の ZnPc 薄膜には  $\alpha$  相のみで構成されていることが考えられる。そこで、*H*-PbPc から *J*-PbPc に変化させるために、PbPc 薄膜を 433K で 1 時間加熱すると<sup>28,36</sup>、 $\tau_{\text{avg}}$  は 10.0 ns に長くなり、ZnPc 薄膜の  $\tau_{\text{avg}}$  とほぼ同等になる。このことから、*H*-PbPc の  $\tau_{\text{avg}}$  は *J*-PbPc の  $\tau_{\text{avg}}$  よりも短いことが予想される。

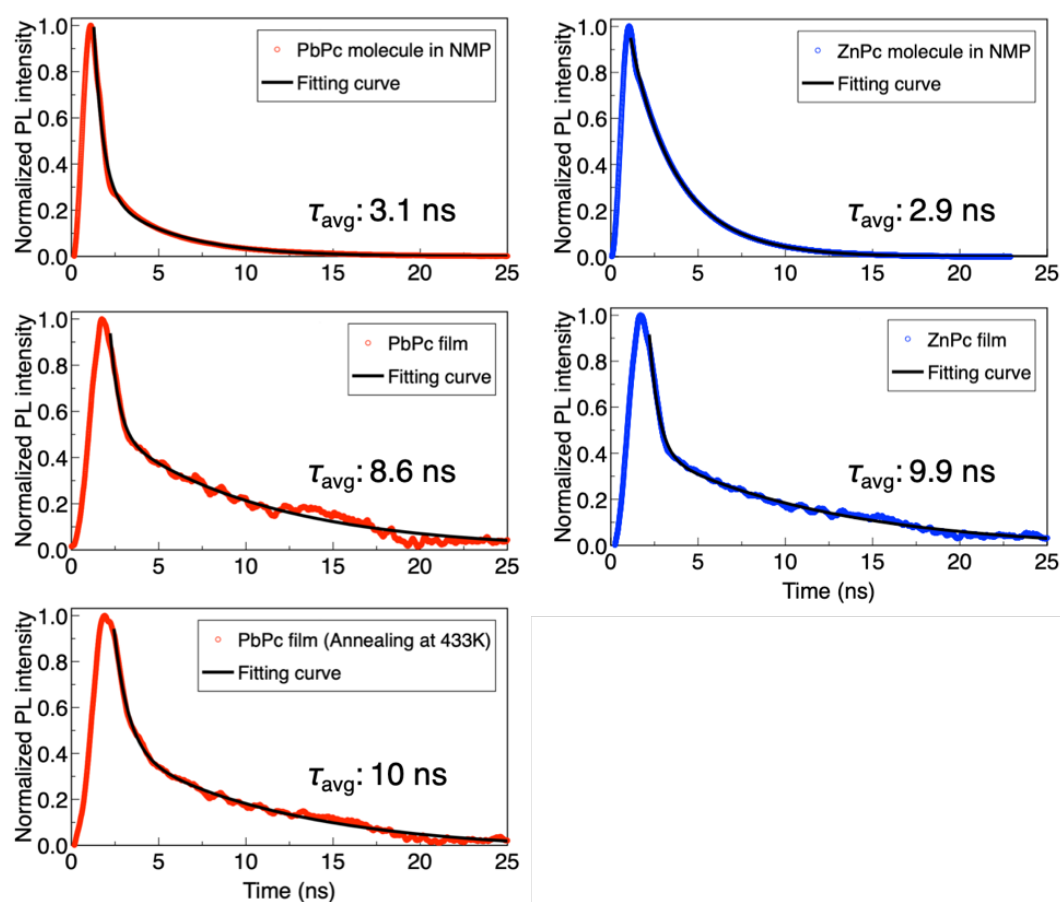


図 5-16. (a) 膜厚 40 nm の PbPc 薄膜(上)、433K で加熱後の PbPc 薄膜(中央) および PbPc 分子(下) の TR-PL スペクトル. (b) 膜厚 40 nm の ZnPc 薄膜(上) および ZnPc 分子(下) の TR-PL スペクトル.

800 – 1000 nm の波長域では、Q 帯の光吸収は主に *J*-PbPc に起因し、膜厚 40 nm の PbPc 薄膜の中で上部の C<sub>60</sub> 薄膜の近く存在する。これらの事実により、PbPc 薄膜の  $L_D$  が短くても、PbPc/C<sub>60</sub> 界面がバルクヘテロ接合型もしくは相互貫入型構造のような構造になっているため、生成された励起子は D/A 界面に到達できる確率は大きくなる。以上の理由により、[ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs は、NIR 領域で比較的大きな *EQE* を示すことがわかった。

## 第4節 まとめ

PbPc 薄膜の膜厚に対する PbPc ドメインの結晶構造の構成を XRD 測定で調べたところ、膜厚 20 nm の PbPc 薄膜は *H*-PbPc で構成されることがわかった。膜厚が 40 nm に厚くなると、*H*-PbPc と *J*-PbPc が混在していることが示唆された。膜厚 40 nm の PbPc 薄膜において *J*-PbPc の光吸収に由来する 900 nm 付近にピークが現れた。この PbPc 薄膜の構造と光吸収の帰属を理論計算により調べたところ、これまで報告されていた Q 帯の *H*-PbPc および *J*-PbPc に由来する吸収の帰属とは異なるアモルファス相が存在する可能性が示唆された。PbPc 薄膜の発光特性を調べたところ、PbPc 薄膜の発光強度は非常に小さく、ZnPc 薄膜よりも発光強度が小さいことから ZnPc 薄膜よりも  $L_D$  が長い可能性がある。PbPc 薄膜を用いた太陽電池の *EQE* を測定したところ、Q 帯の *EQE* は ZnPc 薄膜を用いた太陽電池よりも非常に大きく、その原因が界面の構造に起因することがわかった。以上のことから、OPVs の *EQE* には光吸収と  $L_D$  だけでなく、ヘテロ接合型 OPVs であっても D/A 界面の構造は極めて重要な要素であり、これを無視して理想的な界面が形成されていることを前提に OPVs の光電変換素過程を考えることができないことがわかった。

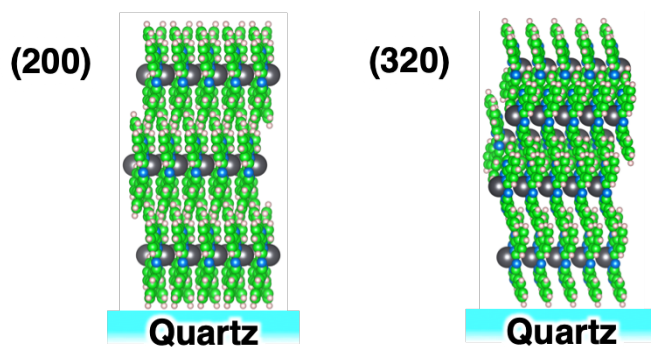
## 参考文献

- <sup>1</sup> J. Mizuguchi, G. Rihs, and H.R. Karfunkel, *J. Phys. Chem.* **99**, 16217 (1995).
- <sup>2</sup> D. Placencia, W. Wang, R.C. Shallcross, K.W. Nebesny, M. Brumbach, and N.R. Armstrong, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1913 (2009).
- <sup>3</sup> J.A. Mikroyannidis, D. V. Tsagkournos, S.S. Sharma, Y.K. Vijay, and G.D. Sharma, *J. Mater. Chem.* **21**, 4679 (2011).
- <sup>4</sup> F. Silvestri, M.D. Irwin, L. Beverina, A. Facchetti, G.A. Pagani, and T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17640 (2008).
- <sup>5</sup> D. Bagnis, L. Beverina, H. Huang, F. Silvestri, Y. Yao, H. Yan, G.A. Pagani, T.J. Marks, and A. Facchetti, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4074 (2010).
- <sup>6</sup> U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Größ, H. Braunschweig, K. Meerholz, and F. Würthner, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 8776 (2009).
- <sup>7</sup> G. Wei, X. Xiao, S. Wang, J.D. Zimmerman, K. Sun, V. V. Diev, M.E. Thompson, and S.R. Forrest, *Nano Lett.* **11**, 4261 (2011).
- <sup>8</sup> K. Ukei, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **29**, 2290 (1973).
- <sup>9</sup> Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, and H. Kuroda, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **38**, 766 (1982).
- <sup>10</sup> A.P. Zoombelt, M. Fonrodona, M.M. Wienk, A.B. Sieval, J.C. Hummelen, and R.A.J. Janssen, *Org. Lett.* **11**, 903 (2009).
- <sup>11</sup> G. Dennler, H.J. Prall, R. Koeppel, M. Egginger, R. Autengruber, and N.S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 2004 (2006).
- <sup>12</sup> 住友化学株式会社, 有機薄膜太陽電池の変換効率 10.6% を達成 (2012).
- <sup>13</sup> A. Tada, Y. Geng, Q. Wei, K. Hashimoto, and K. Tajima, *Nat. Mater.* **10**, 450 (2011).
- <sup>14</sup> L.J. Pegg, S. Schumann, and R.A. Hatton, *ACS Nano* **4**, 5671 (2010).
- <sup>15</sup> Gaussian 09, Revis. D.01 Gaussian (2013).
- <sup>16</sup> A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- <sup>17</sup> B.P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T.D. Gibson, and T.L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **59**, 4814 (2019).
- <sup>18</sup> P.C. Hariharan and J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- <sup>19</sup> V.A. Rassolov, M.A. Ratner, J.A. Pople, P.C. Redfern, and L.A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **22**, 976 (2001).
- <sup>20</sup> M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **6**, 138 (1961).
- <sup>21</sup> M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **30**, 1139 (1959).

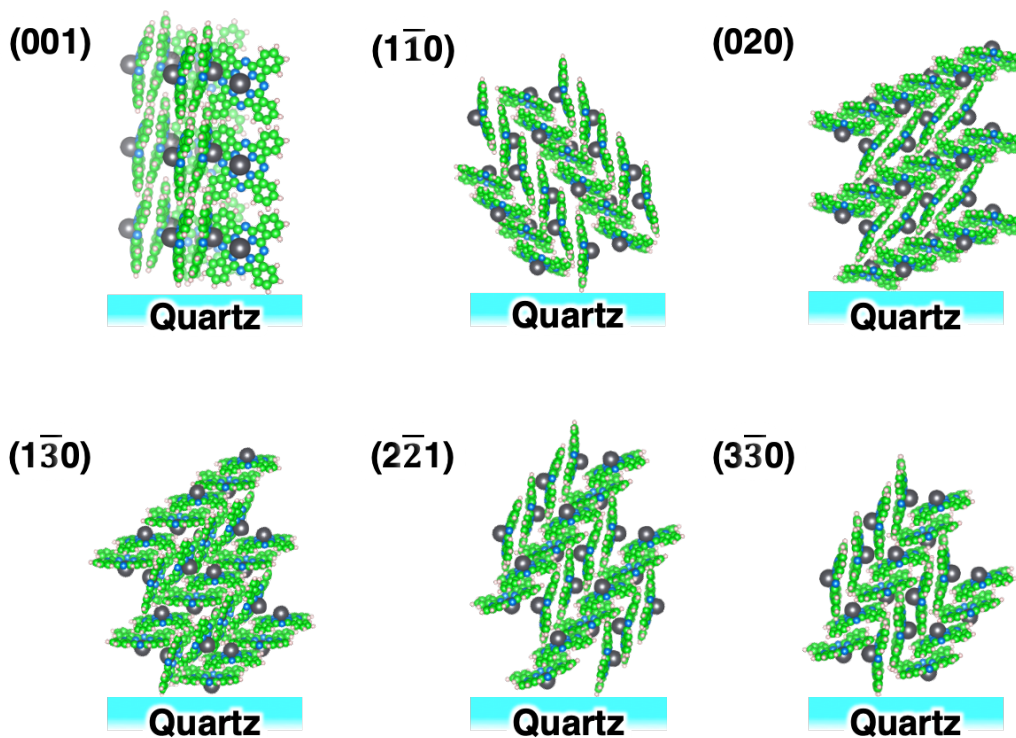
- <sup>22</sup> J. Onoe, S. Watanabe, S. Kato, M. Nakaya, and J.-P. Bucher, *J. Chem. Phys.* **147**, 214701 (2017).
- <sup>23</sup> K.P. Madhuri, P. Kaur, M.E. Ali, and N.S. John, *J. Phys. Chem. C* **121**, 9249 (2017).
- <sup>24</sup> T. Sakurai, T. Ohashi, H. Kitazume, M. Kubota, T. Suemasu, and K. Akimoto, *Org. Electron.* **12**, 966 (2011).
- <sup>25</sup> N. Hamamoto, H. Sonoda, M. Sumimoto, K. Hori, and H. Fujimoto, *RSC Adv.* **7**, 8646 (2017).
- <sup>26</sup> J. Dai, X. Jiang, H. Wang, and D. Yan, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 253503 (2007).
- <sup>27</sup> L. Shen, Y. Xu, X. Zhang, F. Meng, S. Ruan, and W. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 2451 (2010).
- <sup>28</sup> K. Vasseur, B.P. Rand, D. Cheyons, L. Froyen, and P. Heremans, *Chem. Mater.* **23**, 886 (2011).
- <sup>29</sup> K. Tateishi, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K. Tamada, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 1 (2015).
- <sup>30</sup> M. Kato, M. Nakaya, Y. Matoba, S. Watanabe, K. Okamoto, J.P. Bucher, and J. Onoe, *J. Chem. Phys.* **153**, (2020).
- <sup>31</sup> M. Causa, I. Ramirez, J.F. Martinez Hardigree, M. Riede, and N. Banerji, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1885 (2018).
- <sup>32</sup> O. V. Mikhnenko, P.W.M. Blom, and T.Q. Nguyen, *Energy Environ. Sci.* **8**, 1867 (2015).
- <sup>33</sup> B. Siegmund, M.T. Sajjad, J. Widmer, D. Ray, C. Koerner, M. Riede, K. Leo, I.D.W. Samuel, and K. Vandewal, *Adv. Mater.* **29**, 1 (2017).
- <sup>34</sup> Y. Terao, H. Sasabe, and C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 2005 (2007).
- <sup>35</sup> T.K. Mullenbach, I.J. Curtin, T. Zhang, and R.J. Holmes, *Nat. Commun.* **8**, 1 (2017).
- <sup>36</sup> A. Miyamoto, K. Nichogi, A. Taomoto, T. Nambu, and M. Murakami, *Thin Solid Films* **256**, 64 (1995).



## Appendix



A5-1. XRD 測定から得られた *H*-PbPc における基板に対する PbPc 分子配向の模式図.



A5-2. XRD 測定から得られた *J*-PbPc における基板に対する PbPc 分子配向の模式図.

		HOMO		HOMO-5	
		HOMO-1		HOMO-6	
		HOMO-2		HOMO-7	
LUMO+1		HOMO-3		HOMO-8	
HOMO		HOMO-4		HOMO-9	

A5-3. メタノール中の PbPc 分子の分子軌道.

LUMO+9		LUMO+4		HOMO		HOMO-5	
LUMO+8		LUMO+3		HOMO-1		HOMO-6	
LUMO+7		LUMO+2		HOMO-2		HOMO-7	
LUMO+6		LUMO+1		HOMO-3		HOMO-8	
HOMO+5		HOMO		HOMO-4		HOMO-9	

A5-4. PbPc H-PbPc 系四量体の分子軌道.

LUMO+9		LUMO+4		HOMO		HOMO-5	
LUMO+8		LUMO+3		HOMO-1		HOMO-6	
LUMO+7		LUMO+2		HOMO-2		HOMO-7	
LUMO+6		LUMO+1		HOMO-3		HOMO-8	
HOMO+5		HOMO		HOMO-4		HOMO-9	

A5-5. J-PbPc 四量体の分子軌道.

表 A5-1. 気相(左) および溶媒(メタノール) 中(右) の PbPc 分子の S<sub>1</sub>-S<sub>10</sub> への励起遷移の計算結果. 赤字で示されている分子軌道は、遷移に大きく影響する. 遷移に寄与する分子軌道が2つ以上ある場合はオレンジ字で示す.

Sn	nm	f	From	To	Ratio (%)	Sn	nm	f	From	To	Ratio (%)
1	648.19	0.4506	HOMO-5	LUMO+1	2	1	629.16	0.3299	HOMO-3	LUMO+1	3
			HOMO-1	LUMO+1	3				HOMO-1	LUMO+1	4
			HOMO	LUMO	95				HOMO	LUMO	93
2	648.19	0.4506	HOMO-5	LUMO	2	2	629.16	0.3299	HOMO-3	LUMO	3
			HOMO-1	LUMO	3				HOMO-1	LUMO	4
			HOMO	LUMO+1	95				HOMO	LUMO+1	93
3	436.21	0.0697	HOMO-5	LUMO	3	3	432.16	0.0525	HOMO-3	LUMO	4
			HOMO-1	LUMO	91				HOMO-1	LUMO	90
			HOMO	LUMO+1	3				HOMO	LUMO+1	3
4	436.21	0.0697	HOMO-5	LUMO+1	3	4	432.16	0.0525	HOMO-3	LUMO+1	4
			HOMO-1	HOMO+1	91				HOMO-1	HOMO+1	91
			HOMO	LUMO	3				HOMO	LUMO	3
5	380.14	0.003	HOMO-2	LUMO	94	5	377.85	0.0016	HOMO-2	LUMO	94
6	380.14	0.003	HOMO-2	LUMO+1	94	6	377.85	0.0016	HOMO-2	LUMO+1	94
9	362.14	0.0133	HOMO-9	LUMO	66	9	368.69	0.0062	HOMO-9	LUMO	49
			HOMO-8	LUMO	32				HOMO-6	LUMO	49
10	362.14	0.0133	HOMO-9	LUMO+1	66	10	368.69	0.0062	HOMO-9	LUMO+1	49
			HOMO-8	LUMO+1	32				HOMO-6	LUMO+1	49

表 A5-2. J-PbPc 四量体の S<sub>1</sub>-S<sub>10</sub> への励起遷移の計算結果. 赤字で示されている分子軌道は、遷移に大きく影響する. 遷移に寄与する分子軌道が2つ以上ある場合はオレンジ字で示す. Pb の原子軌道を含む分子軌道間の励起を赤星で示す.

Sn	nm	f	From	To	Ratio (%)
1	841.67	0.2749	HOMO-3	LUMO+3	3
			HOMO-1	KUMO+3	5
			HOMO	LUMO	86
			HOMO	LUMO+2	3
3	824.41	0.0922	HOMO-3	LUMO+1	4
			HOMO-1	LUMO+1	31
			HOMO	LUMO+2	58
6	790.18	0.1941	HOMO-2	LUMO	5
			HOMO-2	LUMO+2	4
			HOMO-1	LUMO+1	30
			HOMO-1	LUMO+3	46
			HOMO	LUMO+2	10
			HOMO	LUMO+6	2
8	761.11	0.0238	HOMO-1	LUMO+1	25
			HOMO-1	LUMO+3	32
			HOMO	LUMO	6
			HOMO	LUMO+2	19
			HOMO	LUMO+4	11
9	740.78	0.1978	HOMO-3	LUMO+3	3
			HOMO-2	LUMO+2	5
			HOMO-1	LUMO+1	5
			HOMO-1	LUMO+5	19
			HOMO	LUMO+4	57
11	728.26	0.0151	HOMO-3	LUMO+1	3
			HOMO-2	LUMO	5
			HOMO-1	LUMO+1	3
			HOMO-1	LUMO+5	12
			HOMO	LUMO+4	10
			HOMO	LUMO+6	60
14	697.91	0.0606	HOMO-2	LUMO	4
			HOMO-2	LUMO+2	2
			HOMO-2	LUMO+4	5
			HOMO-2	LUMO+6	3
			HOMO-1	LUMO+5	16
			HOMO-1	LUMO+7	59
15	676.16	0.0022	HOMO-2	LUMO	7
			HOMO-1	LUMO+3	3
			HOMO-1	LUMO+5	34
			HOMO-1	LUMO+7	16
			HOMO	LUMO+4	11
18	655.57	0.0101	HOMO-3	LUMO+1	5
			HOMO-3	LUMO+3	7
			HOMO-2	LUMO	57
			HOMO-2	LUMO+2	9
20	638.6	0.0842	HOMO-1	LUMO+3	6
			HOMO-1	LUMO+5	7
			HOMO-1	LUMO+7	6
			HOMO-3	LUMO+1	60
			HOMO-3	LUMO+3	4
			HOMO-2	LUMO	6
22	621.97	0.1379	HOMO-2	LUMO+2	7
			HOMO-1	LUMO+1	2
			HOMO-1	LUMO+7	3
			HOMO	LUMO+2	4
			HOMO	LUMO+6	3
24	612.8	0.4304	HOMO-3	LUMO+1	16
			HOMO-2	LUMO	8
			HOMO-2	LUMO+2	63
			HOMO-2	LUMO+4	3
			HOMO	LUMO+7	3
26	607.18	0.0295	HOMO-3	LUMO+3	5
			HOMO-3	LUMO+5	24
			HOMO-2	LUMO+4	52
			HOMO-1	LUMO+7	4
			HOMO-3	LUMO+1	5
			HOMO-3	LUMO+3	6
28	586.38	0.3172	HOMO-3	LUMO+3	5
			HOMO-3	LUMO+5	26
			HOMO-2	LUMO+4	7
			HOMO-2	LUMO+6	47
			HOMO-1	LUMO+5	3
			HOMO-1	LUMO+7	4
30	570.76	0.2022	HOMO-3	LUMO+5	18
			HOMO-3	LUMO+7	40
			HOMO-2	LUMO+4	14
			HOMO-2	LUMO+6	19
			HOMO	LUMO+4	3

表 A5-3. H-PbPc 四量体の S<sub>1</sub>-S<sub>10</sub> への励起遷移の計算結果. 赤字で示されている分子軌道は、遷移に大きく影響する. 遷移に寄与する分子軌道が2つ以上ある場合はオレンジ字で示す. Pb の原子軌道を含む分子軌道間の励起を赤星で示す.

Sn	nm	f	From	To	Ratio (%)
3	1074.74	0.0008	HOMO-1	LUMO	2
			HOMO	LUMO+2	98
4	1074.57	0.0008	HOMO-1	LUMO+1	2
			HOMO	LUMO+3	95
5	997.53	0.0007	HOMO-1	LUMO	91
6	997.37	0.0007	HOMO-1	LUMO+1	91
7	924.63	0.0001	HOMO-3	LUMO+2	5
			HOMO-2	LUMO	4
			HOMO-1	LUMO+2	16
			HOMO	LUMO+4	72
8	924.5	0.0001	HOMO-3	LUMO+3	5
			HOMO-2	LUMO+1	4
			HOMO-1	LUMO+3	16
			HOMO	LUMO+5	72
9	879.7	0.0001	HOMO-2	LUMO	22
			HOMO-1	LUMO+2	59
			HOMO-1	LUMO+6	5
			HOMO	LUMO+4	8
10	879.58	0.0001	HOMO-2	LUMO+1	22
			HOMO-1	LUMO+3	59
			HOMO-1	LUMO+7	5
			HOMO	LUMO+5	8
11	835.58	0.0002	HOMO-3	LUMO	29
			HOMO-2	LUMO	10
			HOMO-2	LUMO+2	7
			HOMO-1	LUMO+2	7
			HOMO-1	LUMO+4	2
			HOMO	LUMO+4	3
12	835.47	0.0002	HOMO-3	LUMO+1	29
			HOMO-2	LUMO	49
			HOMO-2	LUMO+3	7
			HOMO-1	LUMO+3	7
			HOMO-1	LUMO+5	2
			HOMO	LUMO+5	3
13	826.14	0.0002	HOMO-3	LUMO	11
			HOMO-2	LUMO	49
			HOMO-2	LUMO+4	4
			HOMO-1	LUMO+2	10
			HOMO-1	LUMO+4	5
			HOMO-1	LUMO+6	3
			HOMO	LUMO+4	9
HOMO	LUMO+6	6			
14	826.03	0.0002	HOMO-3	LUMO+1	11
			HOMO-2	LUMO+1	49
			HOMO-2	LUMO+5	4
			HOMO-1	LUMO+3	10
			HOMO-1	LUMO+5	5
			HOMO-1	LUMO+7	3
			HOMO	LUMO+5	9
HOMO	LUMO+7	6			
15	764.96	0.0004	HOMO-3	LUMO	2
			HOMO-2	LUMO+2	3
			HOMO-1	LUMO+4	62
			HOMO	LUMO+6	22
16	764.87	0.0004	HOMO-3	LUMO+1	2
			HOMO-2	LUMO+3	3
			HOMO-1	LUMO+5	62
			HOMO	LUMO+7	22
17	745.19	0.0003	HOMO-4	LUMO	5
			HOMO-3	LUMO	27
			HOMO-2	LUMO	3
			HOMO-2	LUMO+2	49
			HOMO-1	LUMO+6	3
18	745.11	0.0003	HOMO-4	LUMO+1	5
			HOMO-3	LUMO+1	27
			HOMO-2	LUMO+1	3
			HOMO-2	LUMO+3	49
			HOMO-1	LUMO+7	3
★19	721.05	0.00048	HOMO-6	LUMO	2
			HOMO-5	LUMO	6
			HOMO-4	LUMO	63
			HOMO-4	LUMO+2	5
			HOMO-4	LUMO+4	5
			HOMO-3	LUMO+2	6
			HOMO-2	LUMO+2	3
★20	720.97	0.00048	HOMO-6	LUMO+1	2
			HOMO-5	LUMO+1	6
			HOMO-4	LUMO+1	63
			HOMO-4	LUMO+3	5
			HOMO-4	LUMO+5	5
			HOMO-3	LUMO+3	6
			HOMO-2	LUMO+3	3

★21	715.93	0.033	HOMO-6	LUMO	37	27	662.65	0.0001	HOMO-4	LUMO+3	2
			HOMO-6	LUMO+2	5				HOMO-3	LUMO+2	10
			HOMO-5	LUMO	27				HOMO-2	LUMO+4	59
			HOMO-5	LUMO+2	3				HOMO-1	LUMO+6	17
			HOMO-4	LUMO	5						
			HOMO-2	LUMO+2	6						
★22	715.86	0.033	HOMO-6	LUMO+1	37	28	662.59	0.0001	HOMO-4	LUMO+2	2
			HOMO-6	LUMO+3	5				HOMO-3	LUMO+3	10
			HOMO-5	LUMO+1	27				HOMO-2	LUMO+5	58
			HOMO-5	LUMO+3	3				HOMO-1	LUMO+7	17
			HOMO-4	LUMO+1	5						
			HOMO-2	LUMO+3	6						
★23	704.32	0.0148	HOMO-6	LUMO	15	29	649.86	0.0568	HOMO-7	LUMO+1	4
			HOMO-6	LUMO+2	7				HOMO-7	LUMO+3	3
			HOMO-5	LUMO	12				HOMO-5	LUMO	4
			HOMO-5	LUMO+2	20				HOMO-5	LUMO+1	2
			HOMO-5	LUMO+4	2				HOMO-4	LUMO+2	2
			HOMO-4	LUMO	3				HOMO-3	LUMO	7
★24	704.25	0.0149	HOMO-3	LUMO+2	20	30	649.83	0.0568	HOMO-3	LUMO+2	10
			HOMO-1	LUMO+7	3				HOMO-3	LUMO+4	8
			HOMO-1	LUMO+6	2				HOMO-2	LUMO	4
			HOMO-6	LUMO+1	15				HOMO-2	LUMO+4	14
			HOMO-6	LUMO+3	7				HOMO-1	LUMO+6	18
			HOMO-5	LUMO+1	12				HOMO-7	LUMO	4
			HOMO-5	LUMO+3	20				HOMO-7	LUMO+2	2
			HOMO-5	LUMO+5	2				HOMO-5	LUMO	2
			HOMO-4	LUMO+1	3				HOMO-5	LUMO+1	4
			HOMO-3	LUMO+3	20				HOMO-4	LUMO+3	2
25	699.64	0.0132	HOMO-1	LUMO+6	3	31	633.21	0.0588	HOMO-3	LUMO+1	7
			HOMO-1	LUMO+7	5				HOMO-3	LUMO+3	10
			HOMO	LUMO+7	2				HOMO-3	LUMO+5	8
			HOMO-6	LUMO	3				HOMO-2	LUMO+1	4
			HOMO-6	LUMO+2	4				HOMO-2	LUMO+5	14
			HOMO-5	LUMO	12				HOMO-1	LUMO+7	18
26	699.57	0.0133	HOMO-5	LUMO+3	20	31	633.21	0.0588	HOMO-6	LUMO	4
			HOMO-5	LUMO+5	2				HOMO-6	LUMO+4	2
			HOMO-4	LUMO+1	3				HOMO-5	LUMO	2
			HOMO-3	LUMO+3	20				HOMO-4	LUMO	2
			HOMO-1	LUMO+6	3				HOMO-4	LUMO+2	27
			HOMO-1	LUMO+7	5				HOMO-4	LUMO+6	4
27	662.65	0.0001	HOMO-3	LUMO+4	23	31	633.21	0.0588	HOMO-3	LUMO+4	23
			HOMO-3	LUMO+5	6				HOMO-3	LUMO+5	6
			HOMO-2	LUMO+4	5				HOMO-2	LUMO+4	5
			HOMO-1	LUMO+4	3				HOMO-1	LUMO+4	3
			HOMO-6	LUMO	4				HOMO-6	LUMO	4
			HOMO-6	LUMO+4	2				HOMO-6	LUMO+4	2
28	662.59	0.0001	HOMO-5	LUMO	2	31	633.21	0.0588	HOMO-5	LUMO	2
			HOMO-4	LUMO	2				HOMO-4	LUMO	2
			HOMO-4	LUMO+2	27				HOMO-4	LUMO+2	27
			HOMO-4	LUMO+3	3				HOMO-4	LUMO+3	3
			HOMO-4	LUMO+6	4				HOMO-4	LUMO+6	4
			HOMO-3	LUMO+4	23				HOMO-3	LUMO+4	23
29	649.86	0.0568	HOMO-3	LUMO+5	6	31	633.21	0.0588	HOMO-3	LUMO+5	6
			HOMO-2	LUMO+4	5				HOMO-2	LUMO+4	5
			HOMO-1	LUMO+4	3				HOMO-1	LUMO+4	3
			HOMO-6	LUMO	4				HOMO-6	LUMO	4
			HOMO-6	LUMO+4	2				HOMO-6	LUMO+4	2
			HOMO-5	LUMO	2				HOMO-5	LUMO	2
30	649.83	0.0568	HOMO-4	LUMO	2	31	633.21	0.0588	HOMO-4	LUMO	2
			HOMO-4	LUMO+3	2				HOMO-4	LUMO+3	2
			HOMO-3	LUMO+1	7				HOMO-4	LUMO+6	4
			HOMO-3	LUMO+3	10				HOMO-3	LUMO+5	6
			HOMO-3	LUMO+5	8				HOMO-2	LUMO+4	5
			HOMO-2	LUMO+1	4				HOMO-2	LUMO+4	5
31	633.21	0.0588	HOMO-2	LUMO+5	14	31	633.21	0.0588	HOMO-1	LUMO+4	3
			HOMO-1	LUMO+7	18				HOMO-1	LUMO+4	3

33	625.25	0.0009	HOMO-6	LUMO+4	5			
			HOMO-5	LUMO	6			
			HOMO-4	LUMO	6			
			HOMO-4	LUMO+2	30			
			HOMO-4	LUMO+3	2			
			HOMO-4	LUMO+6	3			
			HOMO-3	LUMO+2	2			
			HOMO-3	LUMO+4	12			
			HOMO-3	LUMO+5	4			
			HOMO-2	LUMO+6	7			
			HOMO-2	HOMO+7	4			
HOMO-1	LUMO+6	4						
34	625.21	0.0009	HOMO-6	LUMO+5	4			
			HOMO-5	LUMO+1	6			
			HOMO-4	LUMO+1	6			
			HOMO-4	LUMO+2	2			
			HOMO-4	LUMO+3	30			
			HOMO-4	LUMO+7	3			
			HOMO-3	LUMO+3	3			
			HOMO-3	LUMO+4	4			
			HOMO-3	LUMO+5	12			
			HOMO-2	LUMO+6	4			
			HOMO-2	LUMO+7	7			
HOMO-1	LUMO+7	4						
35	619.08	0.2742	HOMO-6	LUMO	3			
			HOMO-6	LUMO+1	2			
			HOMO-6	LUMO+2	4			
			HOMO-6	LUMO+4	2			
			HOMO-5	LUMO+2	6			
			HOMO-5	LUMO+4	4			
			HOMO-4	LUMO+2	4			
			HOMO-3	LUMO	7			
			HOMO-3	LUMO+4	11			
			HOMO-2	LUMO+2	11			
			HOMO-2	LUMO+6	3			
HOMO-1	LUMO+4	5						
HOMO	LUMO+6	12						
36	619.05	0.2741	HOMO-6	LUMO	2			
			HOMO-6	LUMO+1	3			
			HOMO-6	LUMO+3	4			
			HOMO-6	LUMO+5	2			
			HOMO-5	LUMO+3	6			
			HOMO-5	LUMO+3	4			
			HOMO-4	LUMO+3	4			
			HOMO-3	LUMO+1	7			
			HOMO-3	LUMO+5	11			
			HOMO-2	LUMO+5	11			
			HOMO-2	LUMO+7	3			
HOMO-1	LUMO+5	5						
HOMO	LUMO+7	12						
37	608.82	0.031	HOMO-6	LUMO+4	3			
			HOMO-5	LUMO+2	4			
			HOMO-5	LUMO+3	3			
			HOMO-4	LUMO+2	3			
			HOMO-4	LUMO+3	3			
			HOMO-3	LUMO+4	19			
			HOMO-2	LUMO+6	49			
			HOMO-1	LUMO+4	3			
			38	608.78	0.0309	HOMO-6	LUMO+5	3
						HOMO-5	LUMO+2	3
						HOMO-5	LUMO+3	4
HOMO-4	LUMO+2	2						
HOMO-4	LUMO+3	3						
HOMO-3	LUMO+5	19						
HOMO-2	LUMO+7	49						
HOMO-1	LUMO+5	4						
★39	604.44	0.0922				HOMO-6	LUMO	3
						HOMO-6	LUMO+2	33
						HOMO-6	LUMO+4	3
			HOMO-5	LUMO+2	5			
			HOMO-5	LUMO+4	17			
			HOMO-3	LUMO	2			
			HOMO-3	LUMO+4	3			
			HOMO-2	LUMO+6	3			
			HOMO-1	LUMO+4	2			
			HOMO	LUMO+6	4			
			★40	604.4	0.0917	HOMO-6	LUMO+1	3
HOMO-6	LUMO+3	33						
HOMO-6	LUMO+5	3						
HOMO-5	LUMO+3	5						
HOMO-5	LUMO+5	17						
HOMO-3	LUMO+1	2						
HOMO-3	LUMO+5	3						
HOMO-2	LUMO+7	3						
HOMO-1	LUMO+5	2						
HOMO	LUMO+7	4						

## 第6章 結論

本章では、本研究で得られた知見をまとめ、本論文の結論を述べる。最後に、今後の展望について述べる。

### 第1節 本研究により得られた知見

#### 第3章：亜鉛フタロシアニン(ZnPc) 薄膜の物理化学的特性が [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の外部量子効率に与える影響

加熱により ZnPc 薄膜の構造相転移を誘起することで、平坦で大きなドメインを有する  $\beta$ -ZnPc 薄膜の作製に成功した。 $\beta$ -ZnPc 膜は基板の法線ベクトルに対する角度が  $\alpha$ -ZnPc 薄膜よりも大きいことから、吸光度が約2倍に向上する。 $\alpha$ -ZnPc 薄膜よりも大きな吸光度を示す  $\beta$ -ZnPc 薄膜を用いた OPVs を作製して EQE を計測したが、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜を用いた OPVs の EQE と比べて約半分程度であった。 $\alpha$ -ZnPc 薄膜には非輻射緩和過程が多く存在するが、構造相転移を誘起することで  $\beta$ -ZnPc 薄膜になると非輻射緩和が大幅に減少することで励起子寿命は短くなる可能性がある。また、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜において、Herringbone 型構造と Brickstone 型構造の励起子寿命を比較したところ、Herringbone 型構造になることで寿命が短くなることが示唆された。

#### 第4章：亜鉛フタロシアニン(ZnPc)・フラーレン(C<sub>60</sub>) ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率に対する光重合効果

C<sub>60</sub> 分子同士の重合による分子間電荷移動型遷移の増加により 400 – 450 nm の吸光度が増大したことで、P-C<sub>60</sub> を用いた OPVs の EQE も同じ波長域において向上した。P-C<sub>60</sub> 薄膜で構成された OPVs の電気抵抗は重合による分子間距離の縮小により既存の C<sub>60</sub> 薄膜で構成された OPVs と比較して2桁減少したことで、OPV の A 層の膜厚が EQE 低下のボトルネックとなる場合において、重合により EQE が大きく改善した。P-C<sub>60</sub> 薄膜内では励起子 – 励起子アニヒレーションが発生しやすくなることから、励起子寿命は短くなるため、P-C<sub>60</sub> 薄膜における電子移動と励起子拡散とのトレードオフを解決する必要がある。

#### 第5章：鉛フタロシアニン(PbPc) を用いたフラーレン(C<sub>60</sub>) ヘテロ接合二層薄膜の外部量子効率における近赤外領域の改善：ZnPc/C<sub>60</sub> ヘテロ接合二層薄膜との比較

PbPc 薄膜の膜厚を制御することで、 $J$ -PbPc の光吸収に由来する 900 nm 付近にピークが現れた。 $H$ -PbPc と  $J$ -PbPc が混在する膜厚 40 nm の PbPc 薄膜の構造と光吸収の帰属を実験と理論の両面から改めて調べたところ、これまで報告されていた Q 帯の吸収の帰属とは異なるアモルファス相が存在する可能性が示唆された。[ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE を測定したところ、Q 帯の EQE は [ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE よりも非常に大きく、その原因が界面の構造によるものであることがわかった。以上のことから、OPVs の EQE は光吸収と  $L_D$  だけでなく、単純なヘテロ接合型 OPVs であっても D/A 界面の構造



は重要な要素であり、これを無視して理想的な界面であることを前提に OPVs の光電変換素過程を議論することはできないことがわかった。

## 第2節 結論

3章で得られた  $\alpha$  相と  $\beta$  相の励起子寿命の結果と構造を比較すると、ZnPc 薄膜で発生する励起子寿命は、 $\alpha$ -ZnPc 薄膜の Brickstone 型配列から  $\alpha$ -ZnPc 薄膜の Herringbone 型配列と  $\beta$ -ZnPc 薄膜の Herringbone 型配列に構造相転移することで短くなることがわかった。これは、Herringbone 型配列になることで ZnPc 分子の  $\pi$ - $\pi$  スタッキング方向への励起子拡散は促進されると考えられるが、**図 3-16** に示すように隣接する列では Herringbone 型配列(互い違い) になるため、面内方向の拡散効率は向上するが、D/A 界面方向へ拡散することができなくなると考えられる。以上のことから、OPVs の D 層は、薄膜中の分子は大きな吸光度を得るために入射光の電場ベクトルと分子の双極子モーメントの相互作用が最大になる角度で基板に対して配向し、キャリアの拡散が向上すると考えられる大きなドメインで構成されるだけでなく、励起子寿命の観点からも分子配列は薄膜内で一様に配列した  $\alpha$ -ZnPc 薄膜の Brickstone 型配列のような構造が適している。

上記の結論に基づいて 3 章と 5 章の結果を比較する。過去の報告では ZnPc の  $L_D$ (14.7 nm) が PbPc の  $L_D$ (4.6 nm) よりも約 3 倍長いと報告されているものの、本研究で調べた室温で成膜した膜厚 40 nm の ZnPc および PbPc 薄膜の励起子寿命は、それぞれ 9.9 および 8.6 ns であり ZnPc の方が約 1 ns 程度長い程度であった。*H-PbPc(A5-1.)* はシャトルコック構造に起因した強固なスタッキング構造を有しているものの、列ごとに互い違いに配列していることから、D/A 界面へと向かう方向に対して励起子が拡散しにくいことが考えられる。一方で、**A5-2.** に示す *J-PbPc* は一見すると  $\beta$ -ZnPc と同様に互い違いの構造になっているため励起子寿命は短くなると予想されたが、TR-PL 測定の結果、*J-PbPc* の割合が多く構成されていると予想される PbPc 薄膜の励起子寿命は長いことがわかった。これは、*J-PbPc* の ZnPc とスタッキング構造が大きく異なることで生じる効果なのか、もしくは膜厚 40 nm の PbPc 薄膜は *H-PbPc*、*J-PbPc*、アモルファスが混在しているため、未知の物理的要因があるのかどうかをもう一步踏み込んで明らかにする必要がある。また、[ITO/ZnPc/C<sub>60</sub>/Al] および [ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE を比較したところ(**図 5-12.**)、PbPc/C<sub>60</sub> 界面の構造がバルクヘテロ接合もしくは相互貫入型接合のようになっていることで [ITO/PbPc/C<sub>60</sub>/Al] OPVs の EQE が大きいことが明らかになった。これまでの OPVs の研究では、模式図のような均一な D/A 界面が形成されていることを前提に光電変換素過程の議論がされていることが多く、一般的な OPVs の D 分子材料であるフタロシアニン系であっても各分子薄膜の構造と光電変換素過程が Apple to apple で比較できていない可能性がある。本研究により、OPVs の研究では、有機薄膜の構造と光電変換素過程の相関関係を調べることに適しているヘテロ接合型 OPVs であっても、光吸収や励起子拡散だけでなく界面の構造までを考慮して議論を進める必要があることを示した。

OPVs の多くの研究がある中で A 層に対する構造制御に関する研究がほとんど行われていないが、第 4 章では、C<sub>60</sub> の分子間光重合反応を OPVs に応用したところ、C<sub>60</sub> 分子間重合したことで吸光度が増大した波長域において、OPVs の EQE も同じ波長域において向上した。さらに、OPVs の A 層の膜厚が EQE 低下のボトルネックとなる場合におい

て、重合により *EQE* が大きく改善した。この手法は、OPVs の作製工程において、 $C_{60}$  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アプローチとして期待ができるため、今後の更なる発展が期待できる。

最後に、ZnPc、PbPc および  $C_{60}$  といった広く研究された OPVs の材料の組み合わせであっても、有機薄膜の構造が光電変換素過程に与える影響は十分に理解されておらず、最も単純な [ITO/D 薄膜/A 薄膜/Al] のヘテロ接合型 OPVs を用いて光電変換素過程を調べることで新たな発見がある。以上のことから、OPVs が発展する余地は大いに残されており、今後のさらなる研究により将来的に OPVs の実用化が実現されることを信じている。

### 第3節 今後の展望

今後の課題としては、以下のような点があげられる。

今回得られた [ITO/ZnPc(20 nm) / $C_{60}$ (30 nm) /Al] および [ITO/ZnPc(40 nm) / $C_{60}$ (30 nm) /Al] OPVs の ZnPc の吸収に由来する波長域の *EQE* の最大値は、それぞれ約 13% および約 11% であった。一方で、Buffer 層を用いて、ZnPc 薄膜の構造も制御された ZnPc/ $C_{60}$  系 OPVs の同波長域の *EQE* の最大値は約 17 – 25% である。Buffer 層を使わずに *EQE* の差を埋めるため、本研究から得られた知見をフィードバックして提案を行う。

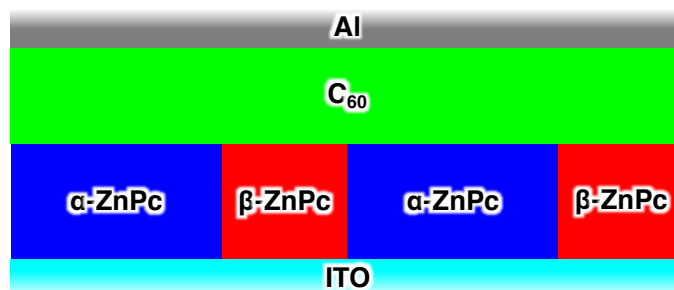


図 6-1. 励起子拡散層として  $\alpha$ -ZnPc を、励起子生成層とした  $\beta$ -ZnPc の相互積層を用いた [ITO/ZnPc/ $C_{60}$ /Al] ヘテロ接合型 OPVs の模式図.

図 6-1. に  $\alpha$ -ZnPc を励起子拡散層として、 $\beta$ -ZnPc を励起子生成層としてそれぞれ用いた [ITO/ZnPc/ $C_{60}$ /Al] OPVs の模式図を示す。 $\alpha$ -ZnPc は励起子の拡散に適していることから、 $\beta$ -ZnPc で発生した励起子が  $\alpha$ -ZnPc を経由して効率よく D/A 界面に拡散することを狙う。このような素子構成を実現することができれば、Buffer 層を用いなくても ZnPc の吸収波長域において *EQE* の最大値が 17% に届く可能性がある。

A 層の有機薄膜の構造制御によって *EQE* を向上させる取り組みはあまり行われておらず、本研究の手法は新たなコンセプトとして興味深いものの、今後さらに詳細を調べる必要

がある。例えば、本研究で用いた P-C<sub>60</sub> 薄膜は C<sub>60</sub> [2+2] ダイマーが主として構成されているため、C<sub>60</sub> 薄膜を用いて重合体および重合度が OPVs の EQE に及ぼす影響をより詳細に調べることは、他の材料での A 層の構造制御のための指針を明確にする上でも必要になる。また、本研究は OPVs の光電変換素過程に着目するために EQE(I<sub>sc</sub>) に着目したが、P-C<sub>60</sub> が総合的に OPVs の性能に与える影響を調べるために、V<sub>oc</sub> および FF を調べる必要がある。C<sub>60</sub> [2+2] ダイマーモデルの状態密度の計算結果では、C<sub>60</sub> 分子と比較して HOMO-LUMO ギャップが小さくなっており、この結果はこれまでの OPVs の研究から得られた経験則に基づくと V<sub>oc</sub> は小さくなってしまう可能性がある。また、考察の通り P-C<sub>60</sub> 薄膜では層間重合が多く、D/A 界面にて電荷分離した電子が D/A 界面付近に蓄積することなくスムーズに電極側移動しているとすれば FF が向上するはずである。上記の項目が明らかになれば、A 層の構造制御のために重合反応を利用することは現在の OPVs の性能が伸び悩んでいることに対するブレークスルーとなる可能性がある。

最後に、本研究で到達できなかった J-PbPc の励起子寿命と構造の相関関係を明らかにし、改めて ZnPc 薄膜の構造と励起子寿命との相関関係と比較することで、励起子寿命と有機薄膜の構造の体系的な相関関係が理解できることが期待される。また、PbPc 薄膜の光吸収および発光をより詳細に調べることで、結晶構造に対する光吸収スペクトルの帰属を明らかにし、発光の緩和過程を明らかにすることで PbPc 薄膜の物性の理解につながる。また、PbPc 薄膜の発光強度は非常に弱く、薄膜中の結晶構造の構成も複雑なため、H-PbPc および J-PbPc のどちらの励起子寿命が長いのが明確になることで PbPc 薄膜の OPVs への最適な利用指針が明らかになる可能性がある。

## 研究実績

### 発表論文

1. M. Kato, M. Nakaya, Y. Matoba, S. Watanabe, K. Okamoto, J. P. Bucher, and J. Onoe  
“Morphological and optical properties of alpha- and beta-phase zinc (II) phthalocyanine thin films for application to organic photovoltaic cells”  
J. Chem. Phys. **153**, 144704 (2020)  
[Erratum: The Journal of Chemical Physics 155, 149901 (2021)]
2. M. Kato, M. Nakaya, S. Watanabe, K. Okamoto, and J. Onoe  
“Photopolymerization Effects on the External Quantum Efficiency of Fullerene/Zinc Phthalocyanine Heterojunction Solar Cell”  
AIP Adv. **11**, 075227 (2021)  
[Erratum: AIP Advances 11, 109901 (2021)]
3. M. Kato, H. Yoshizawa, M. Nakaya, Y. Kitagawa, K. Okamoto, T. Yamada, M. Yoshino, K. Tanaka, and J. Onoe  
“Structural, optical, and density-functional studies on the reasons behind lead phthalocyanine films used as a good photo-absorber for near-infrared-sensitive organic solar cells”  
*Submitted.*

### 国際学会発表

1. ACSIN-14 & ICSPM26 (Oct. 21 to 25, 2018)  
“Influences of Donor/Acceptor Film Thickness on the External Quantum Efficiency of Organic Photovoltaic Cells”  
M. Kato, Y. Matoba, S. Watanabe, M. Nakaya, and J. Onoe

### 国内学会発表

1. ナノ学会第 16 回大会(2018 年 5 月 10 – 12 日)  
“有機太陽電池の外部量子効率に対する電子供与性分子膜構造の影響”  
加藤雅洋, 的場悠希, 渡邊真太, 中谷真人, 尾上順

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、熱心なご指導とご助言を賜りました指導教員の尾上順 教授、日々のご指導を賜りました中谷真人 准教授に心より感謝いたします。また、多くの知識やご助言を賜りました渡邊真太 元助教に感謝いたします。

本論文を提出するにあたり、副査を引き受けていただきました本学の鳴瀧彩絵 教授、山田智明 教授、東京理科大学の根岸雄一 教授に感謝いたします。また、学位論文の審査委員をご担当いただきました池永英司 准教授、中谷真人 准教授に感謝いたします。

発光および時間分解発光測定で装置を利用させていただき、ご助言を賜りました大阪府立大学の岡本晃一 教授に感謝いたします。

原子間力顕微鏡の装置を利用させていただき、合同ゼミでも多くのご助言を賜りました本学の田中健太郎 教授、山田泰之 准教授、河野慎一郎 講師に感謝いたします。

2 ヶ月間のフランス滞在をご支援いただき、極低温走査型トンネル顕微鏡・分光法の実験を経験させていただきましたフランス・ストラスブール大学の Jean-Pierre Bucher 教授に感謝いたします。

共同で実験をさせていただきました的場悠希 氏、吉沢駿人 氏のお二人には感謝いたしますとともに深くお礼申し上げます。研究生活において多くの困難がありましたが、お二人と過ごした日々は私の人生でかけがえのないものです。

研究室の先輩、後輩として様々な面で支えて下さいました九州大学の龍崎奏 助教、出光興産株式会社の高嶋明人 博士、阿久津麻衣 氏、梅田慎太郎 氏、加藤志朗 氏、加藤大棟 氏、澤田裕貴 氏、佐藤俊和 氏、鳥山裕矢 氏、細野脩 氏、八代健太郎 氏、今泉将 氏、小原直也 氏、川合耕輔 氏、竹内俊喜 氏、中津元希 氏、河合拓哉 氏、川股洸 氏、柴田大地 氏、鈴木智也 氏に深くお礼申しあげます。

いつも暖かく見守っていただいた家族に感謝いたします。

最後に、私の心の支えとなってくれたももこ、メル、ナルに深く感謝いたします。

加藤 雅洋