

有機電子デバイスの高性能化に向けた 界面構造制御

2017年3月21日 第4回次世代先端デバイス研究会

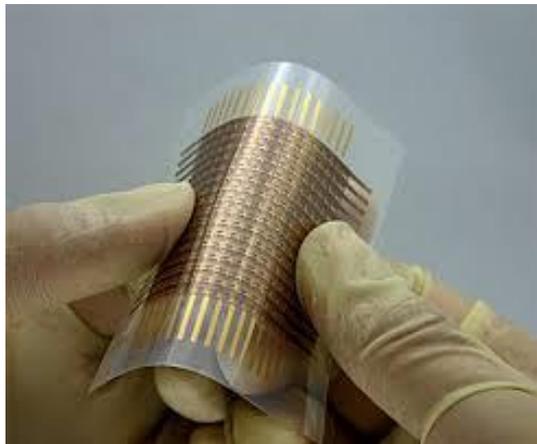
自然科学研究機構 分子科学研究所
分子機能研究部門 助教

伊澤誠一郎

目次

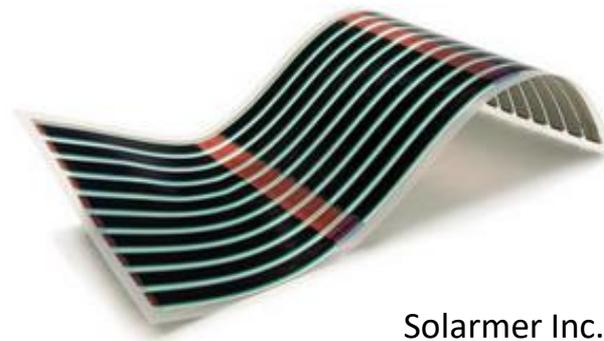
1. イントロダクション
2. 有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた界面構造制御
 - 2-1. エネルギー構造制御
 - 2-2. 高結晶性界面の導入
3. 界面構造制御による結晶化誘起 (SPring 8を利用)
4. まとめ

有機トランジスタ



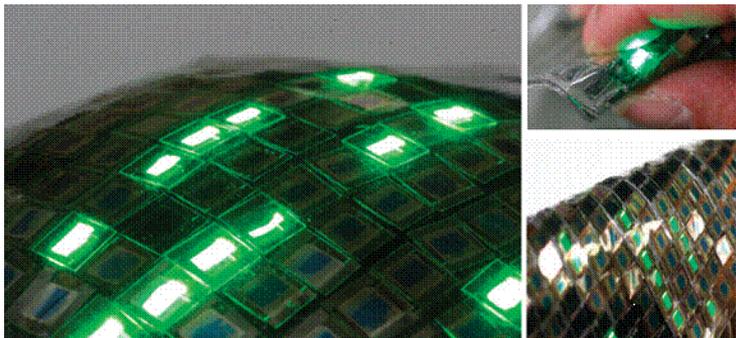
Univ. Tokyo

有機薄膜太陽電池



Solarmer Inc.

有機EL

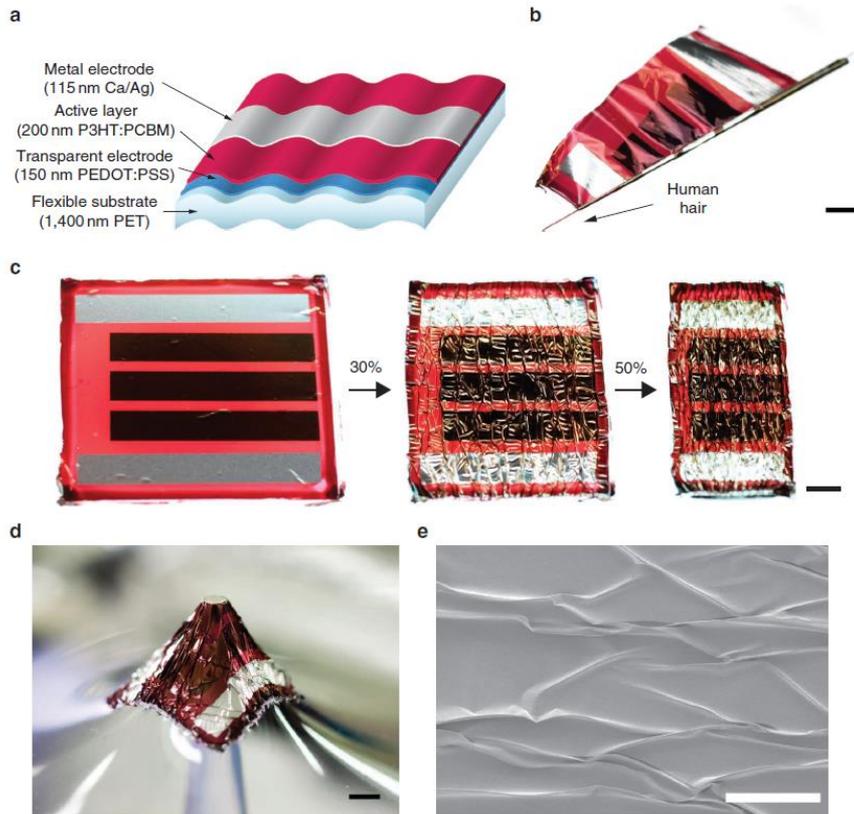


Univ. Tokyo

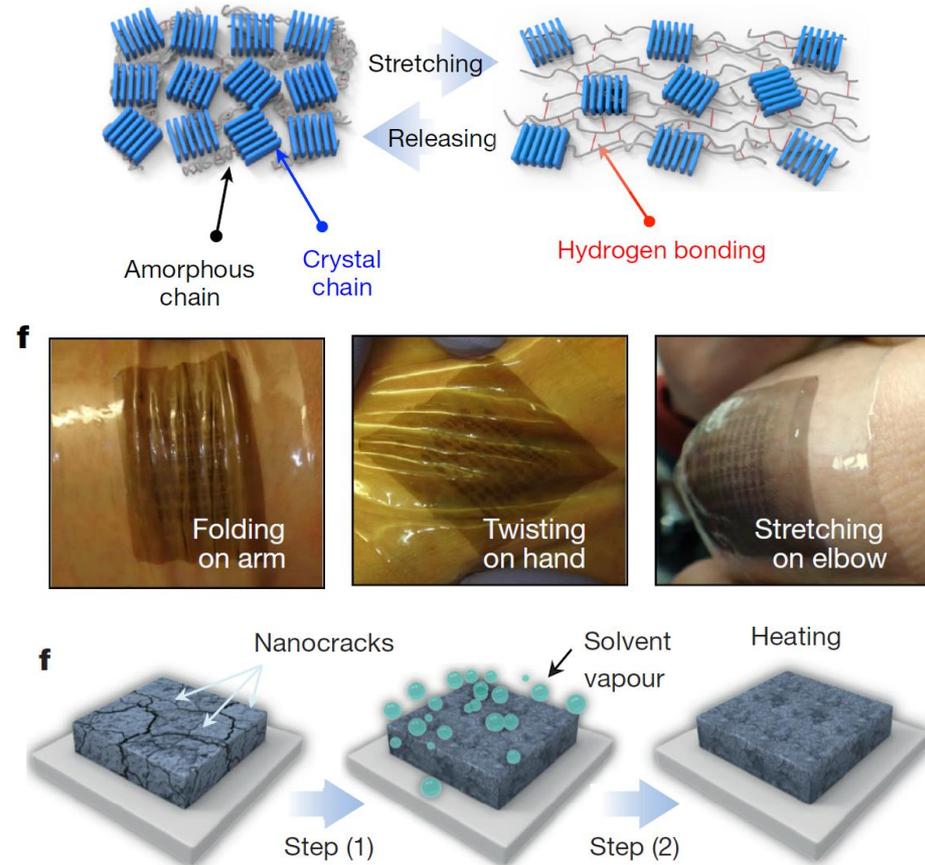
利点

- ・低コスト(材料と製造プロセス)
- ・軽量
- ・フレキシブル
- ・環境負荷が低い

フレキシブル極薄軽量太陽電池



伸縮、修復可能なトランジスタ



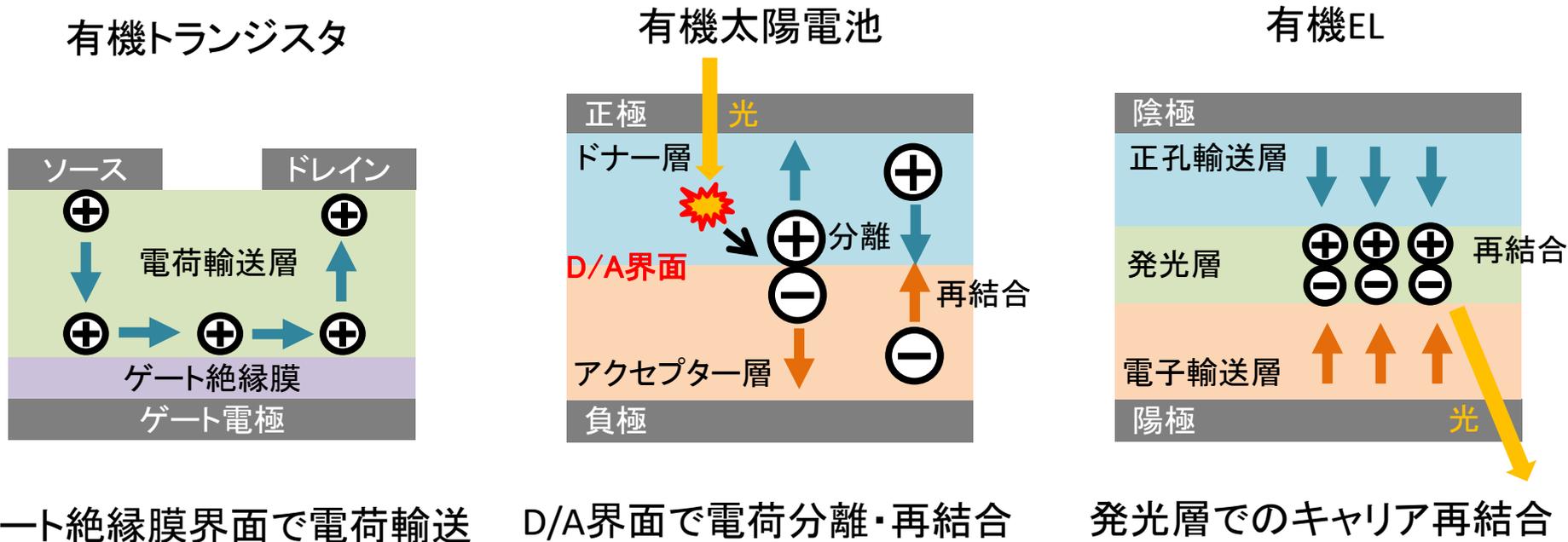
M. Kaltenbrunner et al., *Nature Commun.*, 2012, 3, 770.

Z. Bao et al., *Nature*, 2016, 539, 411-415.

無機半導体デバイスではできないことが実現できる！

なぜ界面が重要なのか？

有機電子デバイスの動作原理



比誘電率が低い分子集合体の**有機半導体**中では**電荷・励起子などが局在化**
→ 有機半導体デバイスでは重要なプロセスが**界面最近傍(数nm)**で起こる！

エネルギー準位、分子配向、結晶性など、
界面構造の制御が、素過程の理解・デバイスの高性能化に重要！

目次

1. イントロダクション

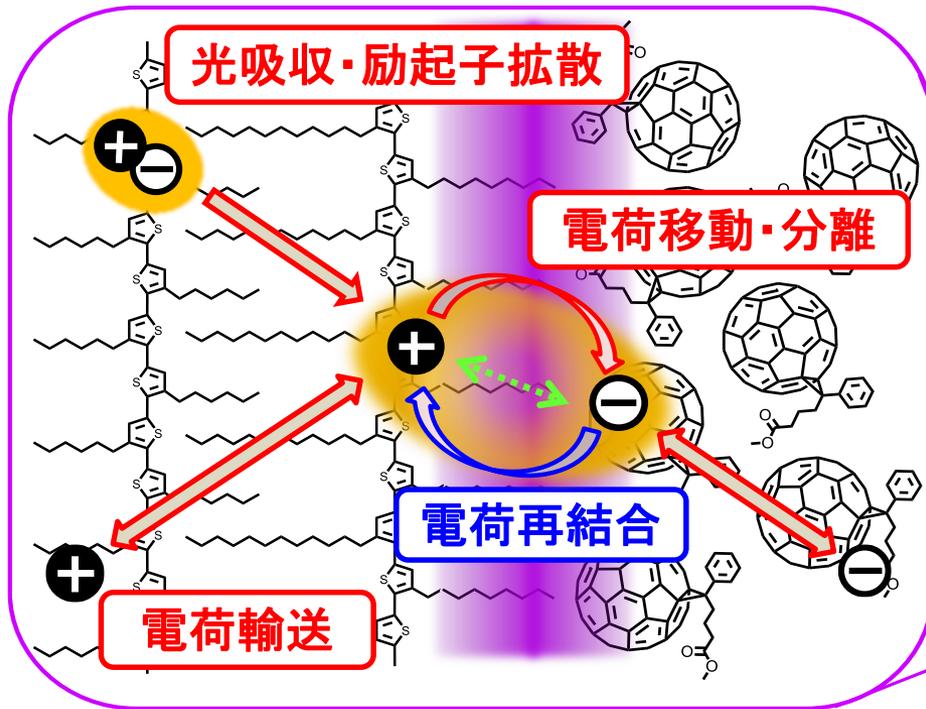
2. 有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた界面構造制御

2-1. エネルギー構造制御

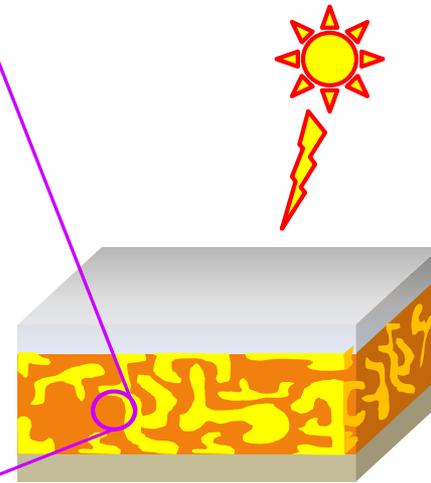
2-2. 高結晶性界面の導入

3. 界面構造制御による結晶化誘起 (SPring 8を利用)

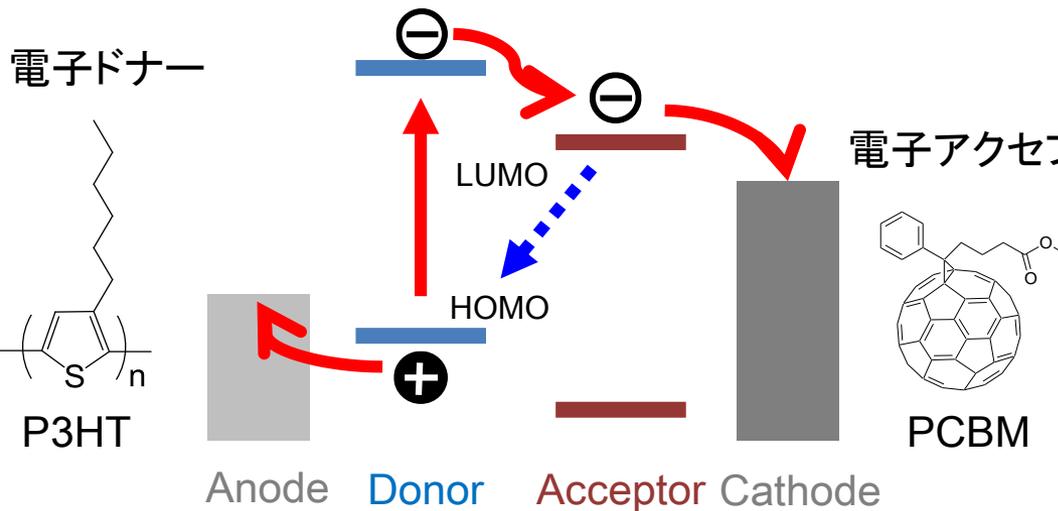
4. まとめ



D/A界面近傍の模式図

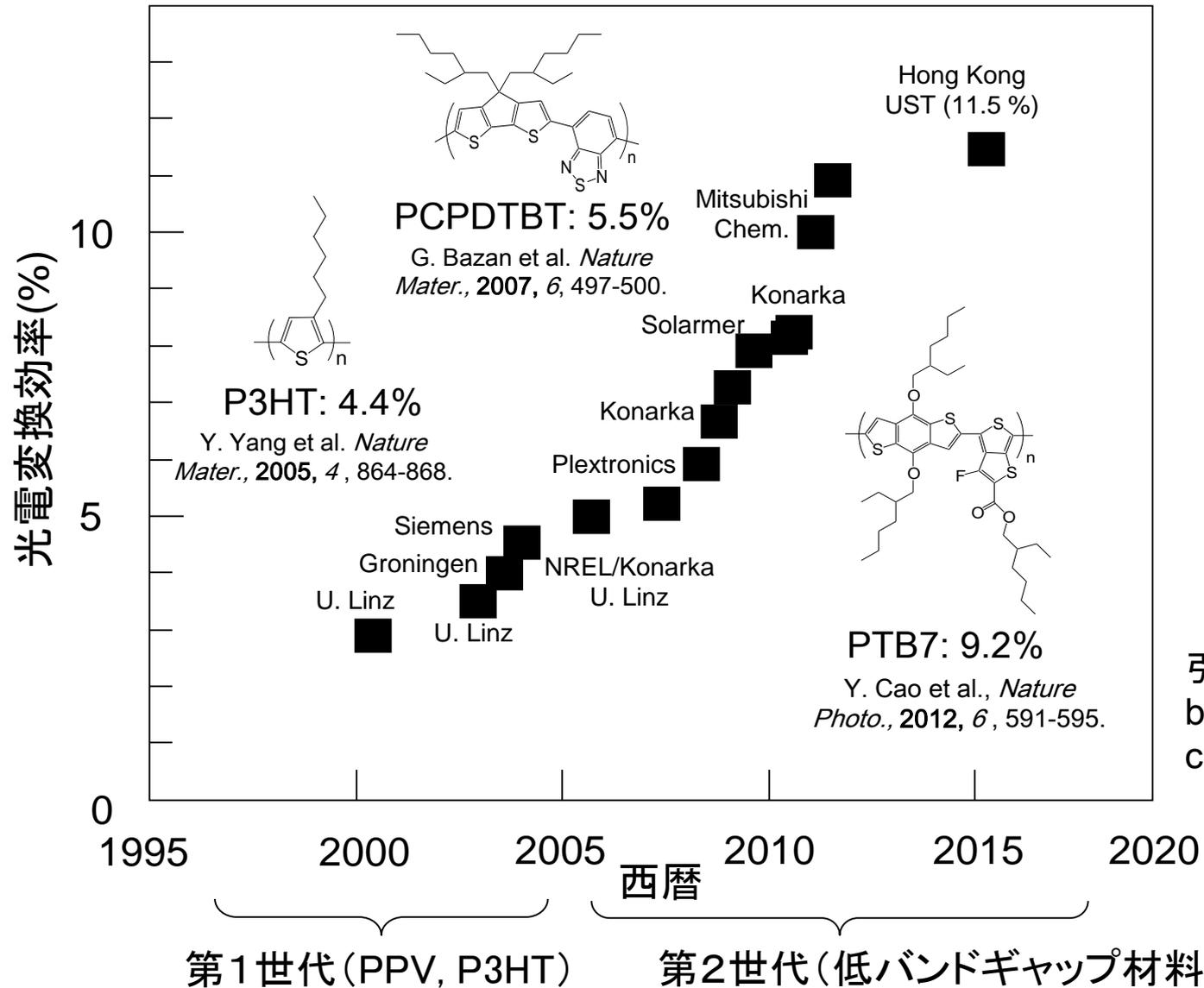


有機薄膜太陽電池



1. 光吸収
2. 励起子拡散
3. 電荷移動
4. 電荷分離
5. 電荷輸送

有機薄膜太陽電池の変換効率の変遷

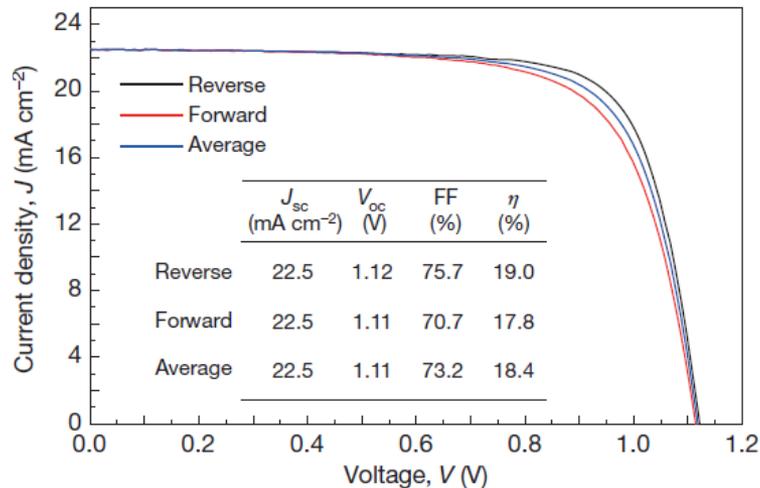


引用: NREL best research cell efficiencies

ドナーポリマーの吸収波長制御により高効率化。しかし、近年その伸びは鈍化。

ペロブスカイト太陽電池と有機太陽電池との比較

ペロブスカイト太陽電池の性能



$$V_{oc} : 1.12 \text{ V}$$

$$J_{sc} : 22.5 \text{ mA/cm}^2$$

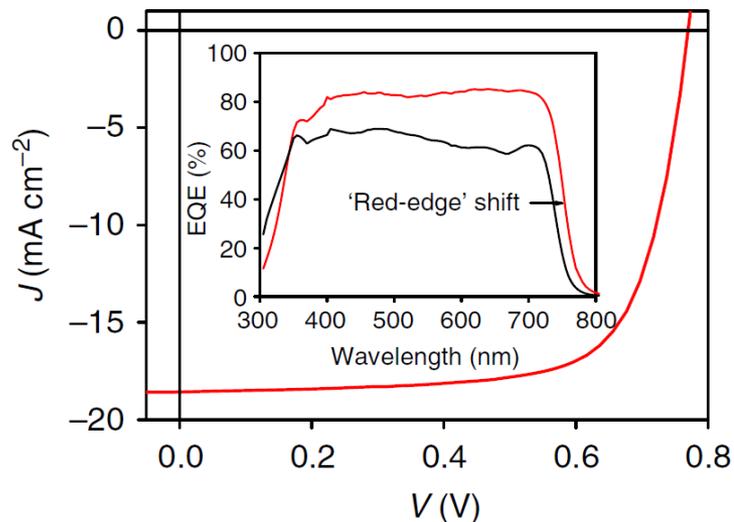
$$FF : 0.76$$

$$PCE : 19.0 \%$$

$$E_g - qV_{oc} = 0.43 \text{ eV}$$

S. Seok et al., *Nature*, 2015, 517, 476-480.

高効率な有機太陽電池の性能



$$V_{oc} : 0.77 \text{ V}$$

$$J_{sc} : 18.8 \text{ mA/cm}^2$$

$$FF : 0.75$$

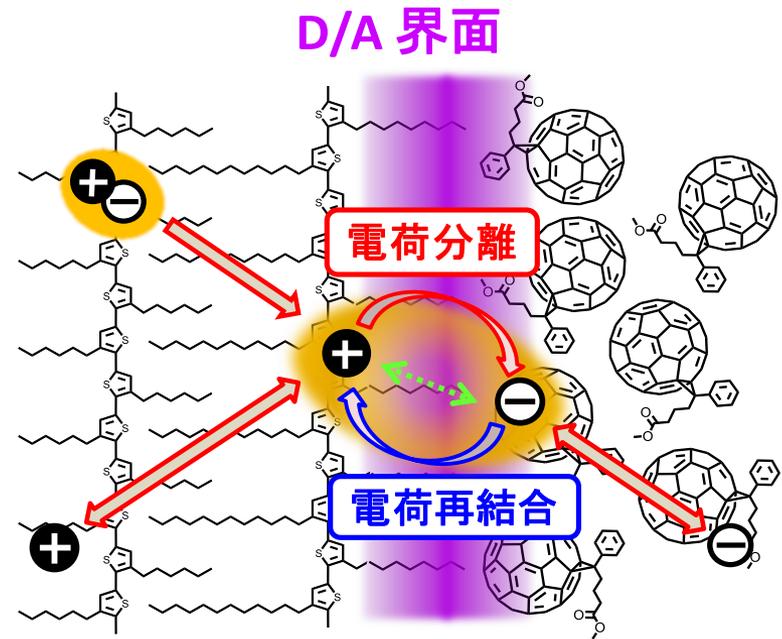
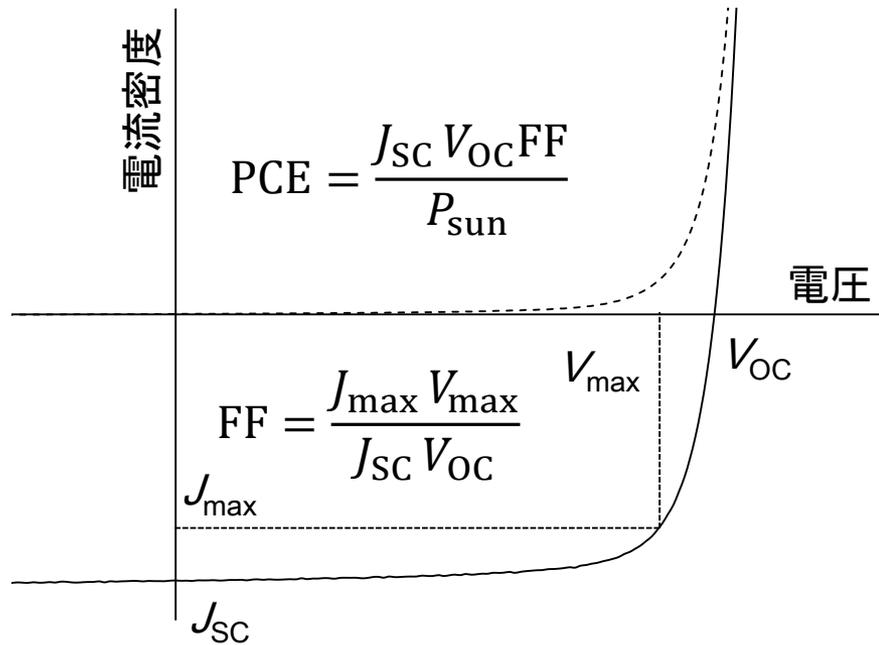
$$PCE : 10.8 \%$$

$$E_g - qV_{oc} = 0.82 \text{ eV}$$

H. Yan et al., *Nature Commun.*, 2014, 5, 5293.

有機太陽電池は V_{oc} ロスが大きい。

各パラメータを向上させるためには



J_{sc}

- ・光吸収
- ・電荷分離・輸送

V_{oc}

- ・材料のエネルギーレベル
- ・電荷分離/再結合割合
- ・クーロン束縛エネルギー

FF

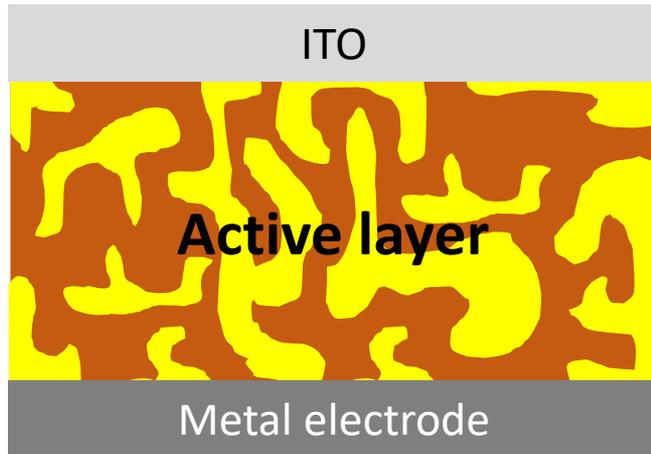
- ・電荷分離・輸送・電荷再結合等の電場依存性

有機半導体は比誘電率が小さく、クーロン力が長距離に及び、失活過程が起こりやすい。

D/A界面近傍での電荷分離を促進し、電荷再結合を抑制する必要がある。

しかし、どのような界面構造がいいのか不明

バルクヘテロジャンクション構造



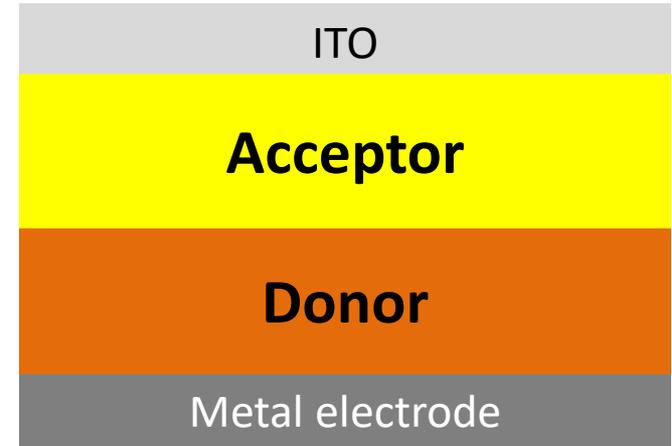
Hiramoto et al, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, 58,1062.
Yu et al, *Science*, 1995, 270, 1789.

ドナー/アクセプターを混合

界面面積が広い

光電変換効率が高い

バイレイヤー構造



ドナー/アクセプターを積層

界面構造を規定しやすい

積層前に界面構造を修飾できる

二層型のモデルデバイスで理想的な界面構造を見出す！

目次

1. イントロダクション

2. 有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた界面構造制御

2-1. エネルギー構造制御

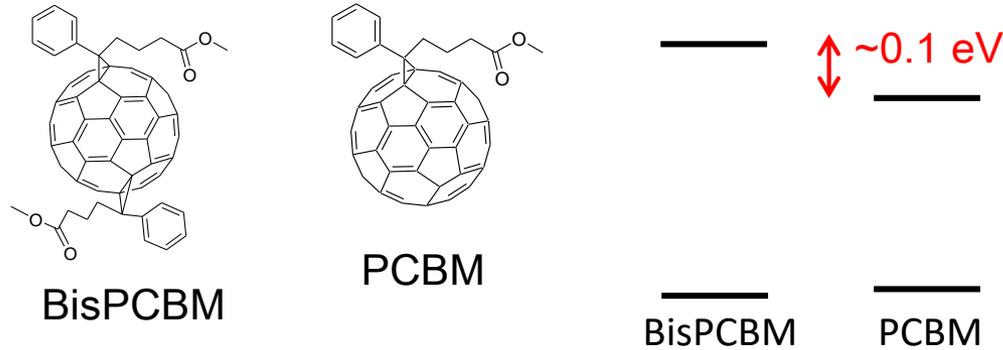
2-2. 高結晶性界面の導入

3. 界面構造制御による結晶化誘起 (SPring 8を利用)

4. まとめ

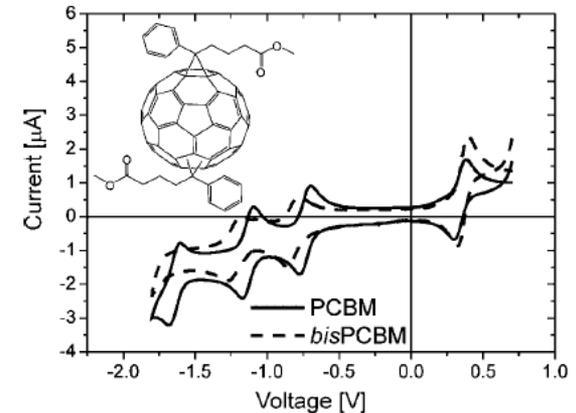
薄膜表面の修飾

・フラーレンニ付加体



BisPCBMはPCBMより高いLUMOレベル

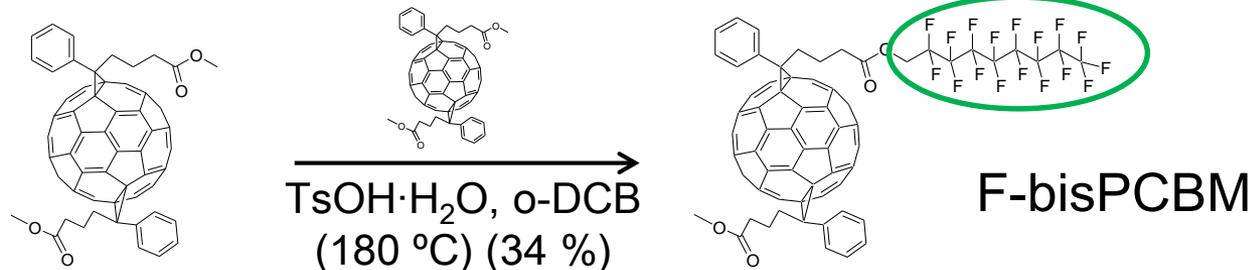
➡ 表面に並べれば、エネルギー構造の修飾ができる

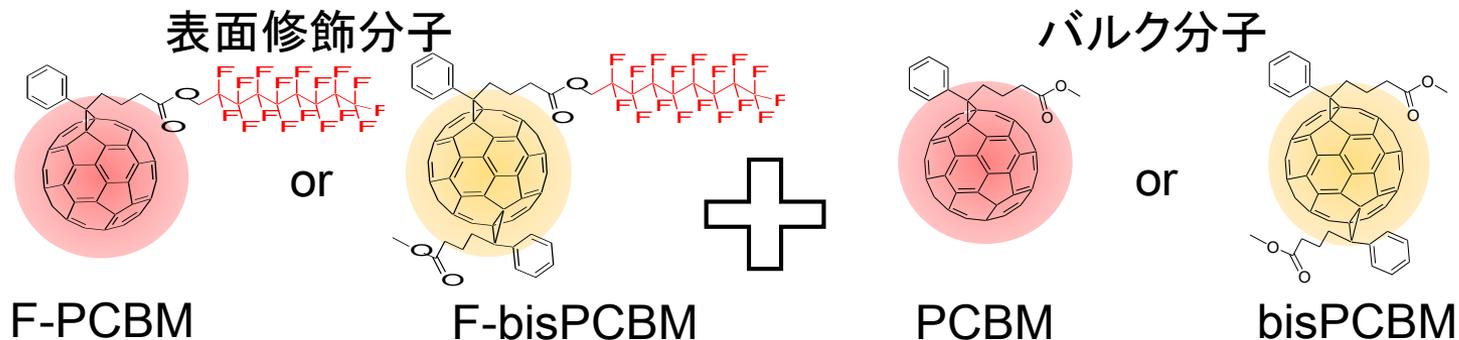


J. Hummelen, P. Blom et al., *Adv. Mater.* 2008, 20, 2116–2119

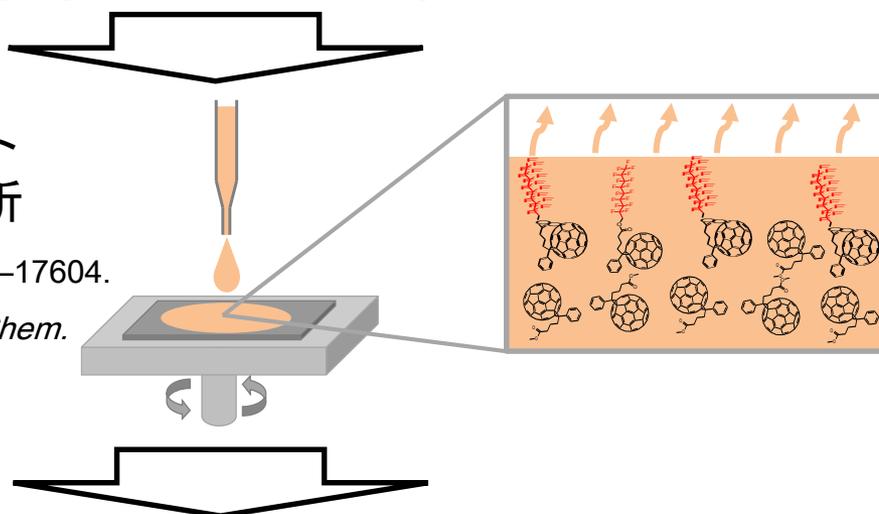
・フッ素化アルキル基をもつフラーレンニ付加体の新規表面偏析分子を合成

フッ素化アルキル基: 低表面エネルギー
塗布プロセス中に表面偏析





混合溶液をスピコート
→ 塗布中で表面に偏析



Q. Wei et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 17597–17604.

S. Izawa, K. Hashimoto, K. Tajima, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 16383–16387.

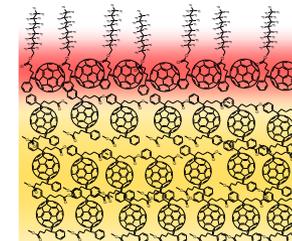
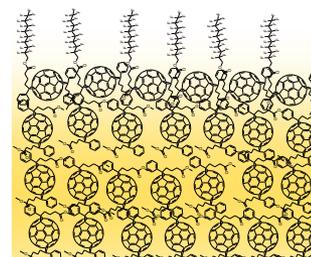
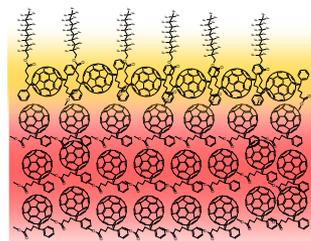
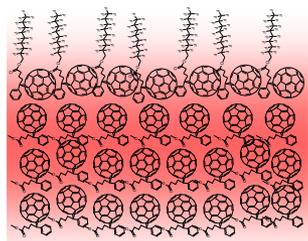
最表面のエネルギーレベルの異なる4種類の薄膜 (表面修飾分子の単分子層形成はXPSにより確認)

F-PCBM/PCBM

F-bisPCBM/PCBM

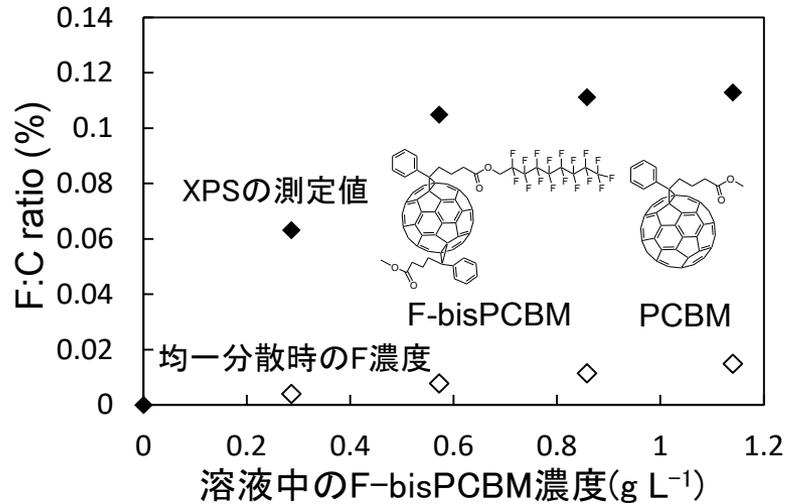
F-bisPCBM/bisPCBM

F-PCBM/bisPCBM



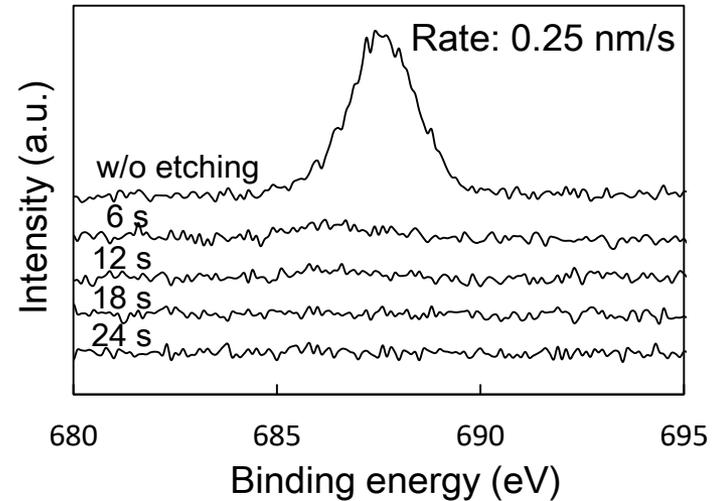
XPSによる単分子層形成の確認

表面偏析分子の濃度依存性



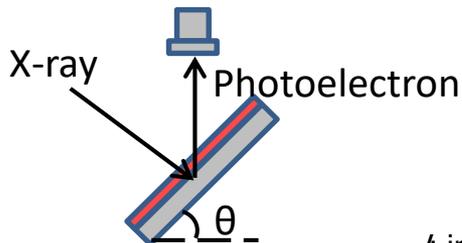
飽和挙動の確認

Arエッチング後のF 1sピーク



F原子は表面近傍にのみ存在

角度可変XPS: バイレイヤーモデルフィッティング (R_Fが表面単分子層を形成)



異なる角度で薄膜を測定

I : intensity of signal
 λ : attenuation length

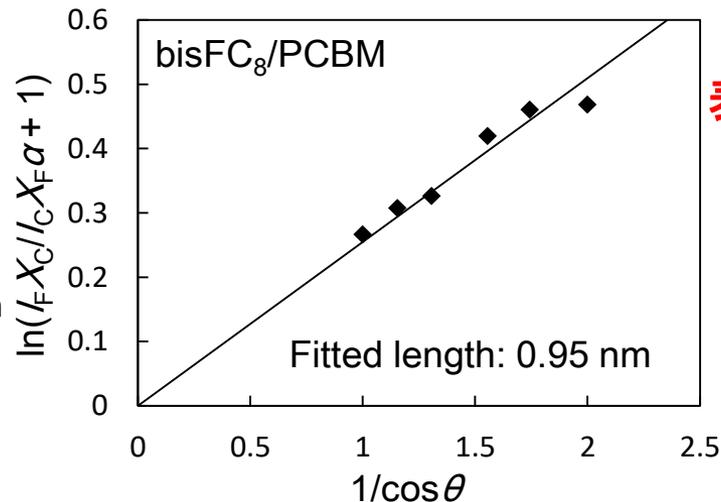
X : atomic ratio

$z = \cos \theta$

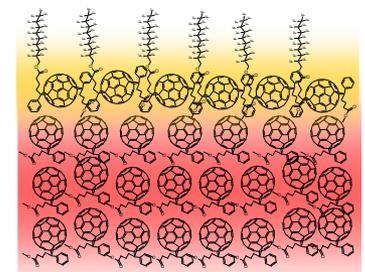
α : coverage

$$\ln \left(\frac{I_F X_C}{I_C X_F \alpha} + 1 \right) = \frac{d}{\lambda_C \cos \theta}$$

Fitting parameter d

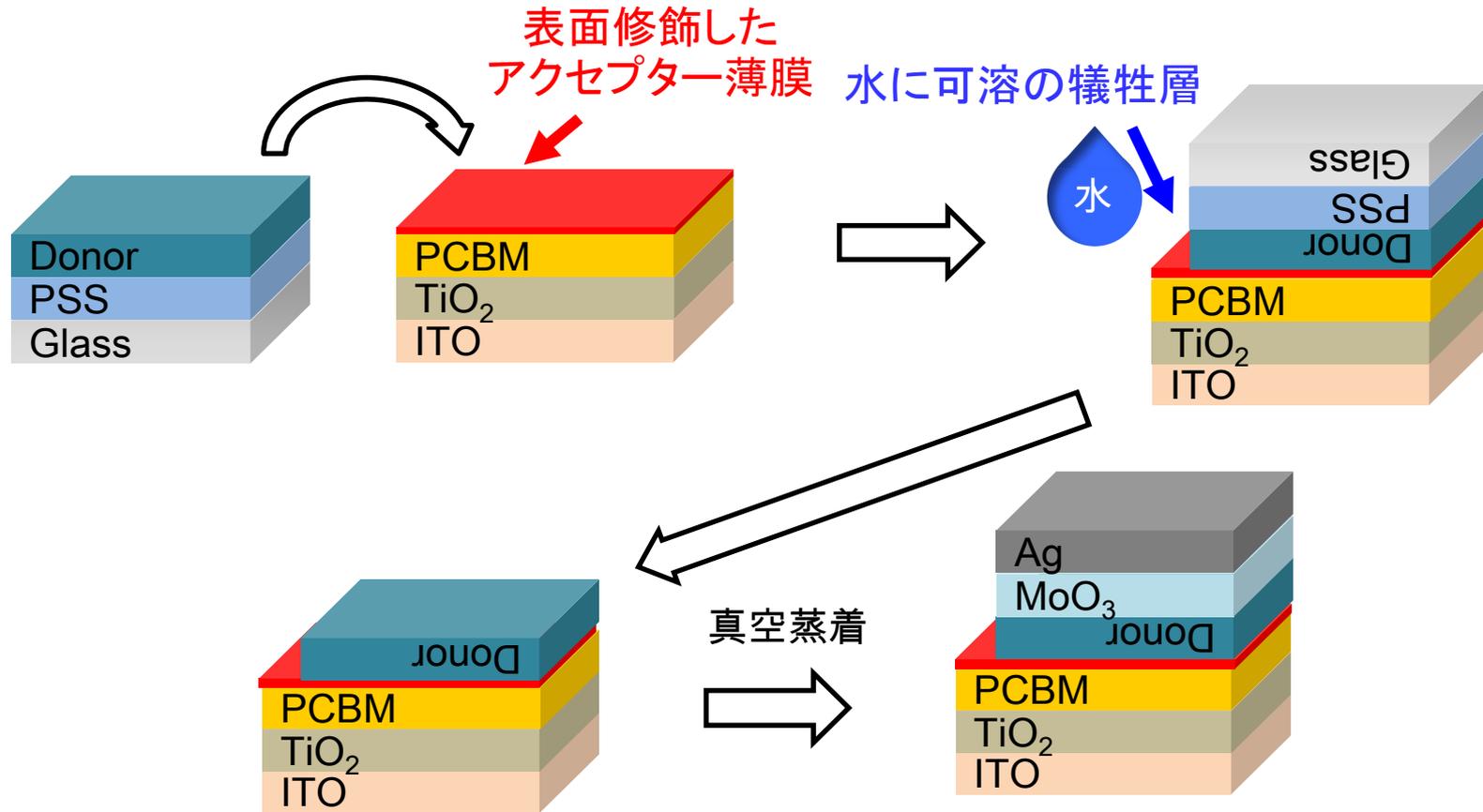


表面で単分子層形成



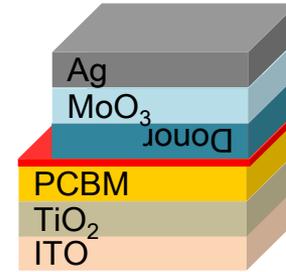
二層型デバイスの作製

・接触転写法による二層型デバイスの作製

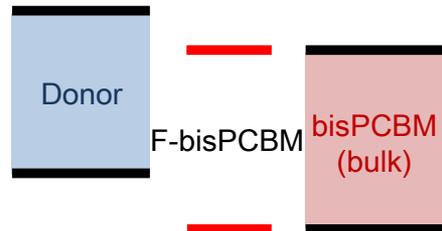
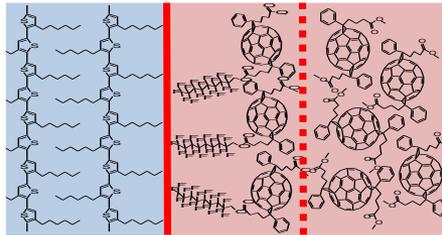


- ・温和な条件下で転写が可能(転写時に熱、外部圧力、有機溶媒が不要)
→ 平滑な界面の作製が可能
- ・表面修飾によりD/A界面を可能

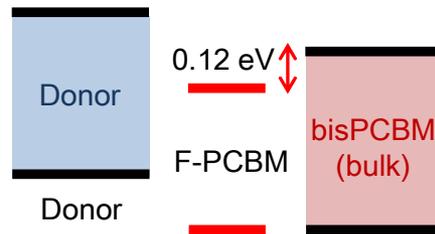
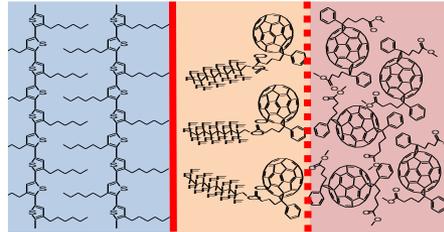
・4種類のデバイスのD/A界面近傍のエネルギー図



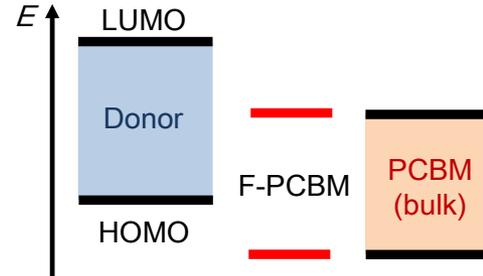
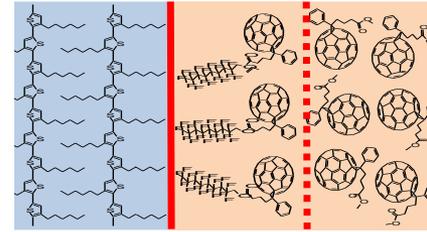
Normal (bisPCBM)



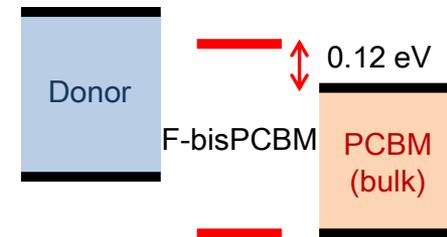
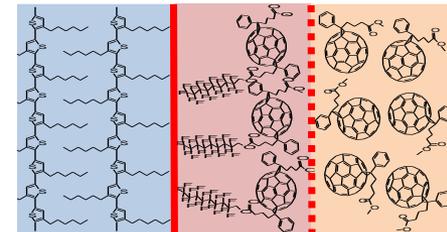
Trap



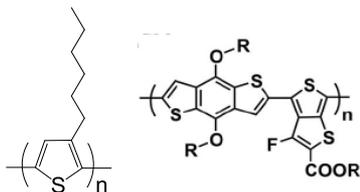
Normal (PCBM)



Cascade



Donor: P3HT, PTB7

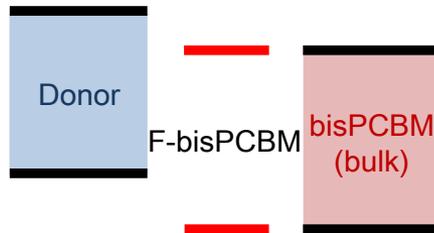
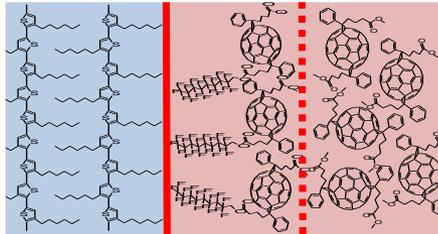


D/A界面の**単分子層のエネルギー構造のみ異なる**
 デバイスの作成に成功(**バルク構造は同じ**)

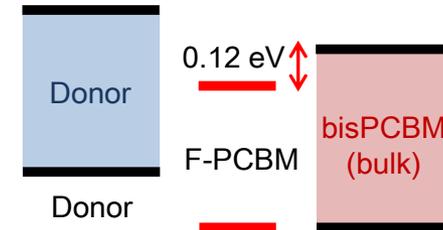
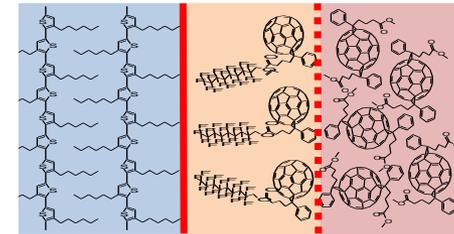
→ デバイス評価

トラップ構造

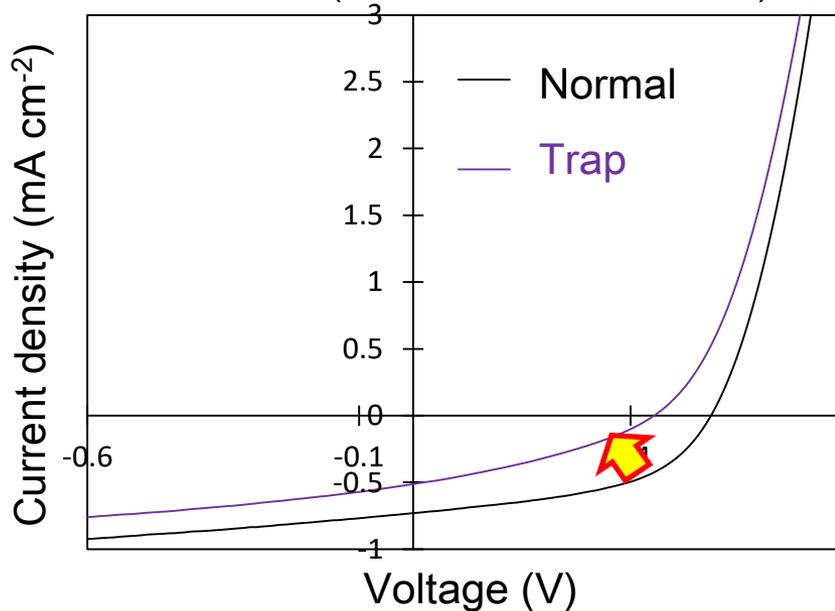
Normal (bisPCBM)



Trap



J-V 特性(AM 1.5, 100 mW cm⁻²)



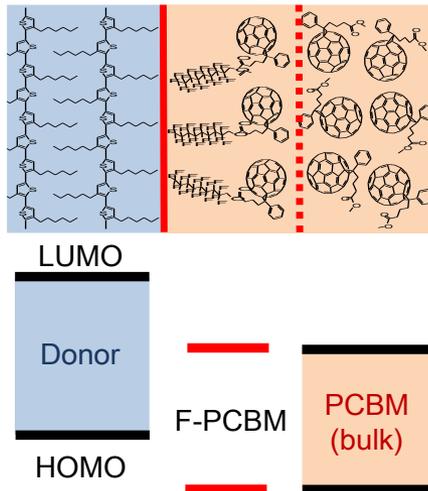
	Normal	Trap
V_{oc} / V	0.54	0.42
$J_{sc} / mA\ cm^{-2}$	0.70	0.44
FF	0.50	0.32
PCE / %	0.19	0.06

(平均値)

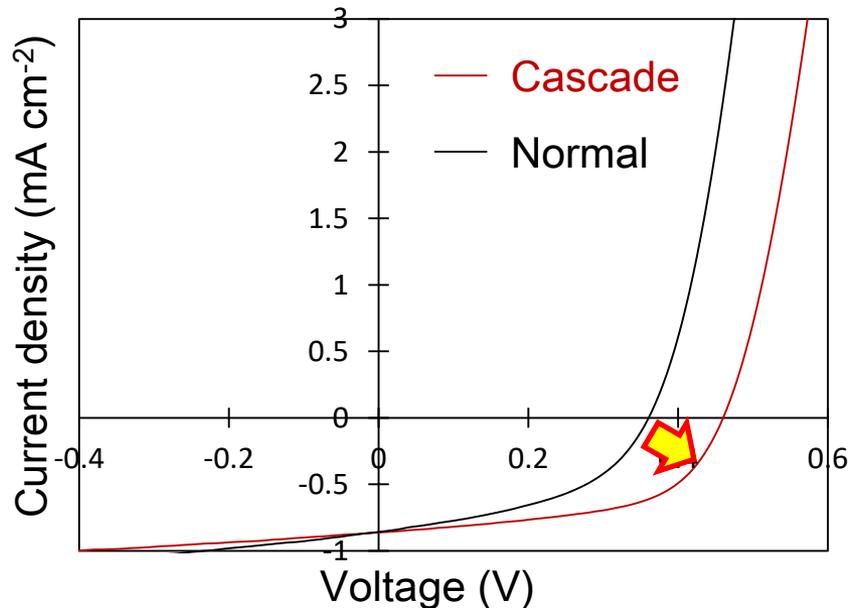
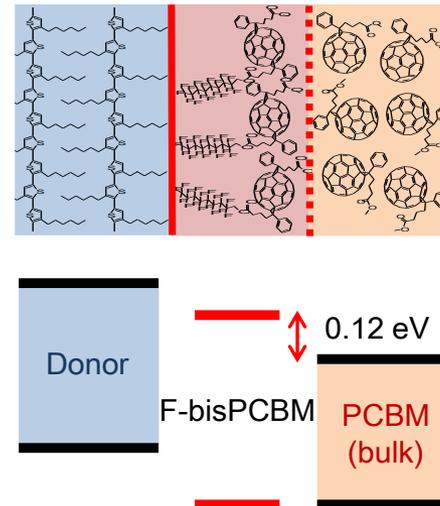
V_{oc} , J_{sc} , FFの大幅な低下

カスケード構造

Normal (PCBM)



Cascade



	Normal	Cascade
V_{OC} / V	0.37	0.46
$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	0.75	0.76
FF	0.45	0.58
PCE / %	0.13	0.20

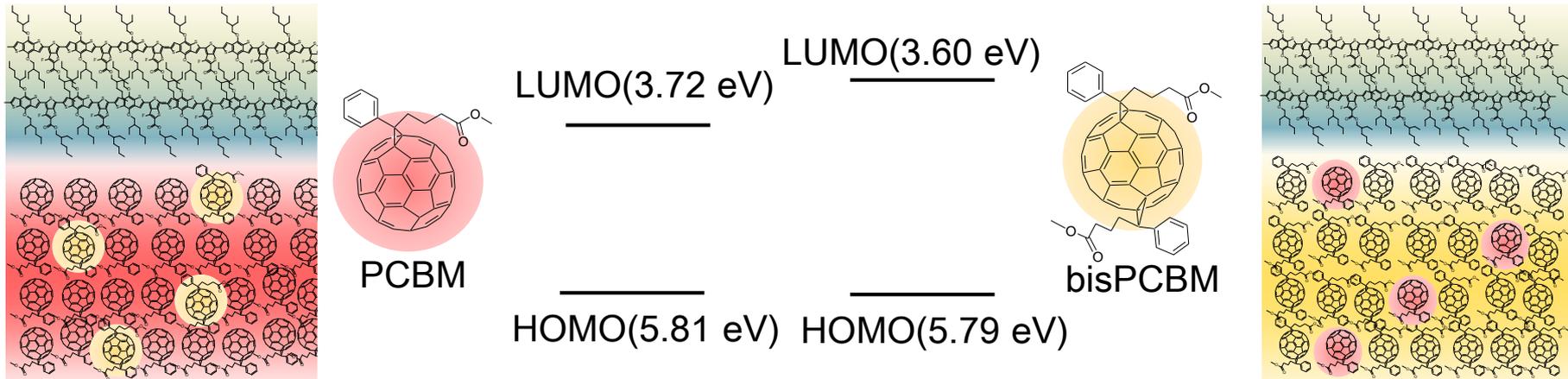
(平均値)

V_{OC} 、FFの大幅な増加
光電変換効率の向上

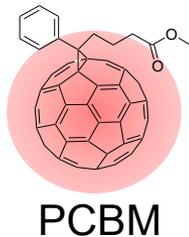
界面のエネルギー構造でFFと V_{OC} の大幅な変化 ← 電荷生成・再結合過程に変化

バルク中に少量の不純物を混合

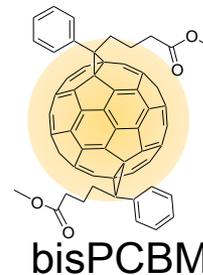
D/A界面ではなく、バルク中に異なるエネルギーレベルの分子を混合した場合



薄膜上の水接触角の測定値



$77.5 \pm 0.9^\circ$



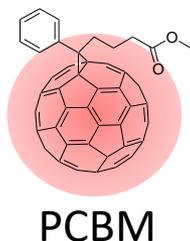
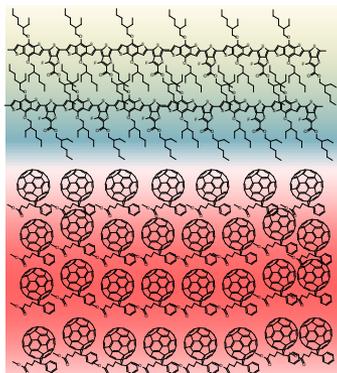
$77.3 \pm 0.9^\circ$

表面エネルギーはほぼ等しい

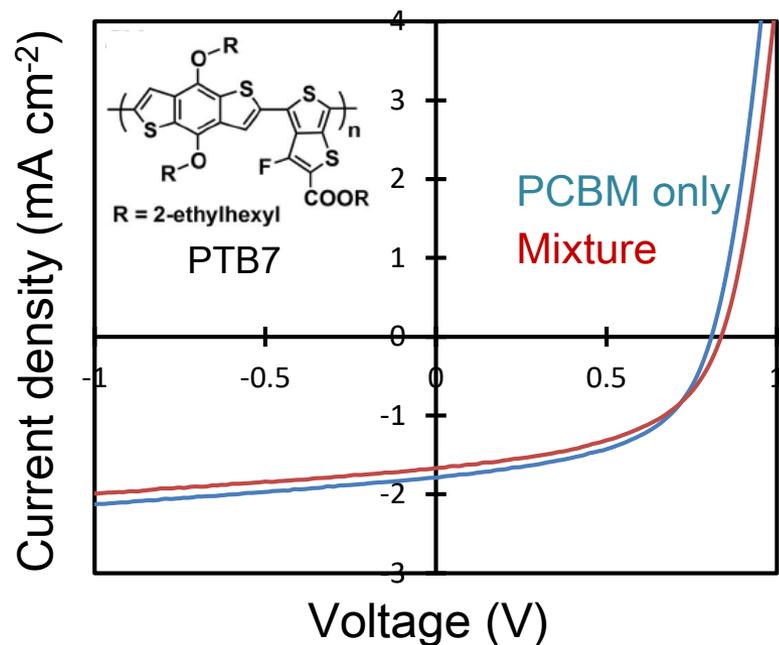
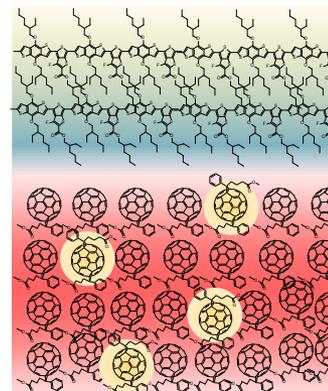
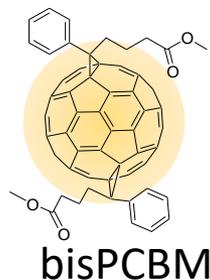


これらの分子はバルク中で均一に混合

PCBM only



bisPCBM 6.2 w% mix in PCBM



PCBM only

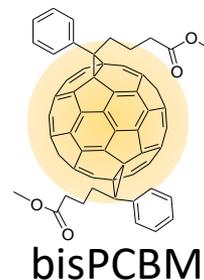
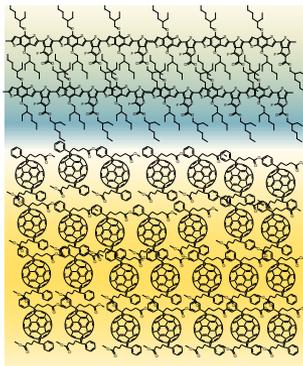
Voc: 0.81
Jsc: 1.79
FF: 0.52

Mixture

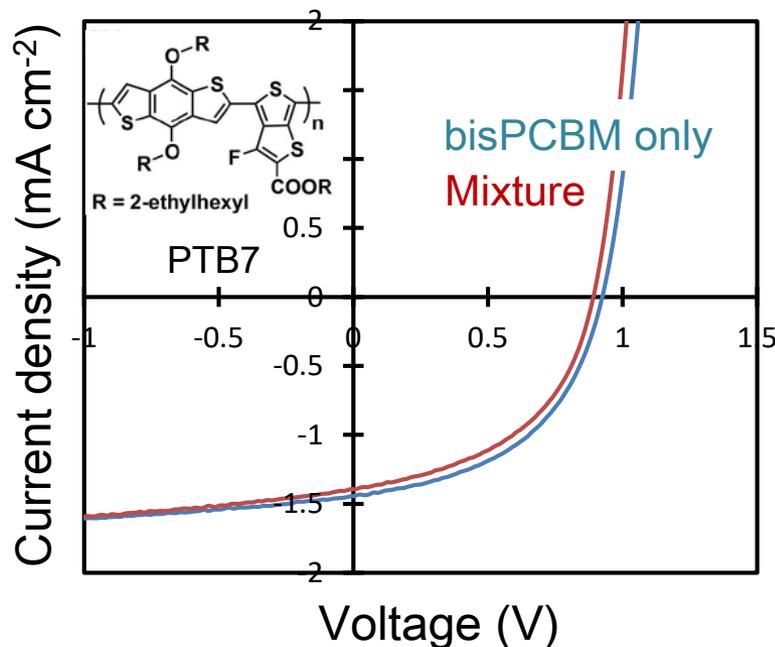
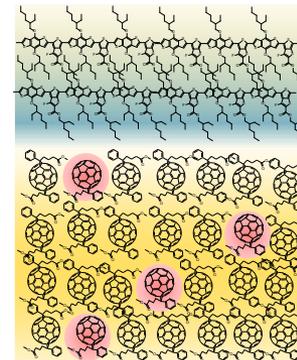
Voc: 0.84
Jsc: 1.67
FF: 0.50

デバイス性能にはほとんど変化がない

bisPCBM only



PCBM 5.1 w% mix in bisPCBM



bisPCBM only

Voc: 0.92
 Jsc: 1.44
 FF: 0.49

Mixture

Voc: 0.89
 Jsc: 1.39
 FF: 0.48

デバイス性能にはほとんど変化がない

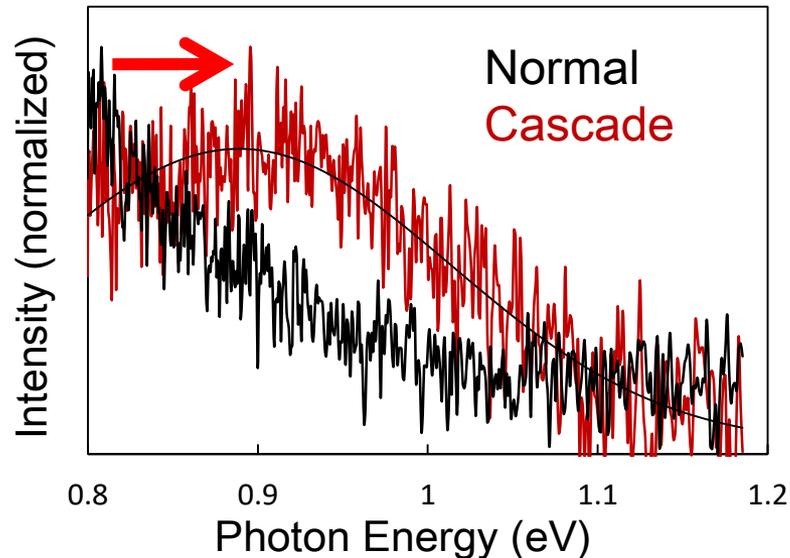
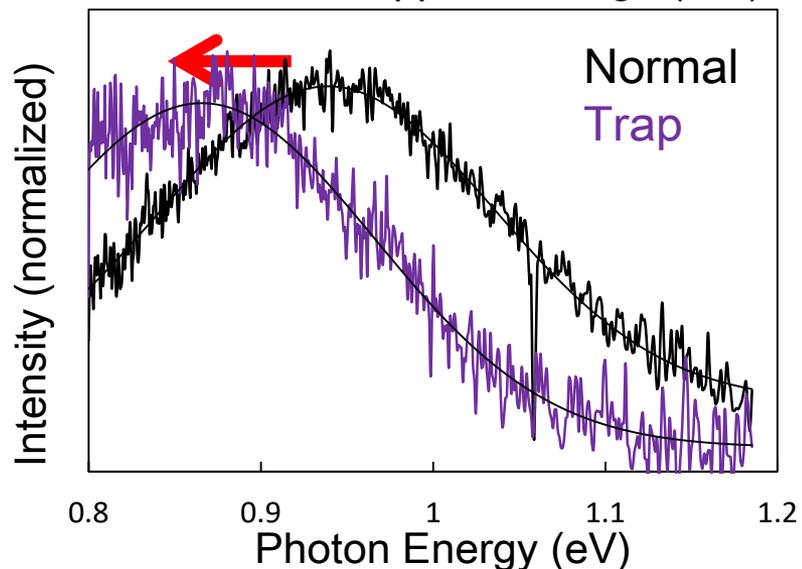


D/A界面でのエネルギーレベルの違いが非常に重要で、
 バルク中での違いは影響が小さい

界面のエネルギーレベルが再結合中間体に与える影響 ²³

EL測定: D/A界面でのCT状態からの発光 $E_{CT} = E_{DA} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d}$ クーロン力による安定化

Donor: P3HT, Applied voltage (5 V)



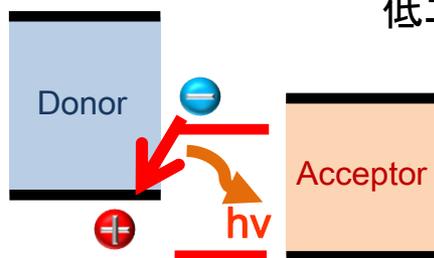
トラップ

ノーマル

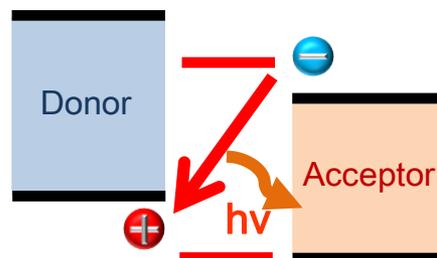
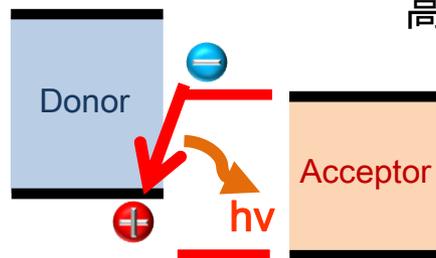
カスケード

低エネルギーシフト
(~ 0.1 eV)

高エネルギーシフト
(~ 0.1 eV)



CT状態の安定化



CT状態の不安定化

電荷再結合の前駆体であるCT状態のエネルギー変化

→ V_{OC} : **トラップ** ↓、**カスケード** ↑

$$eV_{OC} = \underbrace{E_{CT}}_{\text{CT state energy}} + nkT \ln \left(\frac{J_{ph}(V_{OC})}{J_{00}} \right)$$

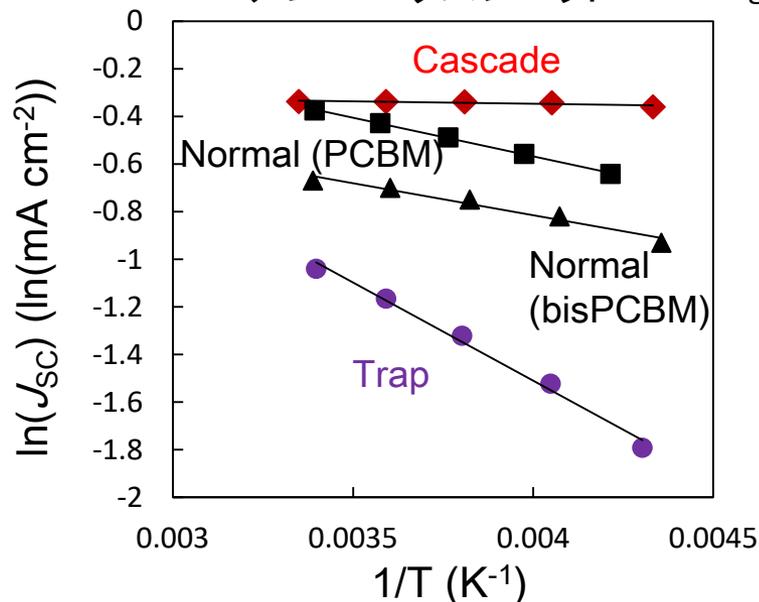
界面のエネルギーレベルが電荷生成に与える影響

J_{SC} の温度依存性 (20 ~ -40 °C)

$$J_{SC}(T, P_{Light}) = J_{00}(P_{Light}) \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right)$$

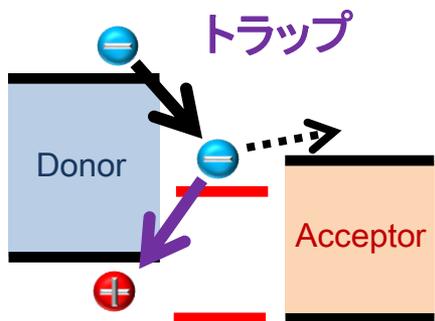
J. C. Hummelen et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14, 38-44

アレニウスプロット White light LED: 3.4 W, Donor: P3HT

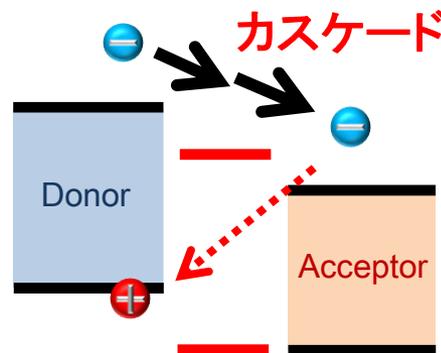


Δ : D/A界面でのクーロン力による束縛

	Δ (meV)
Cascade	2
Normal (PCBM)	28
Normal (bisPCBM)	23
Trap	71



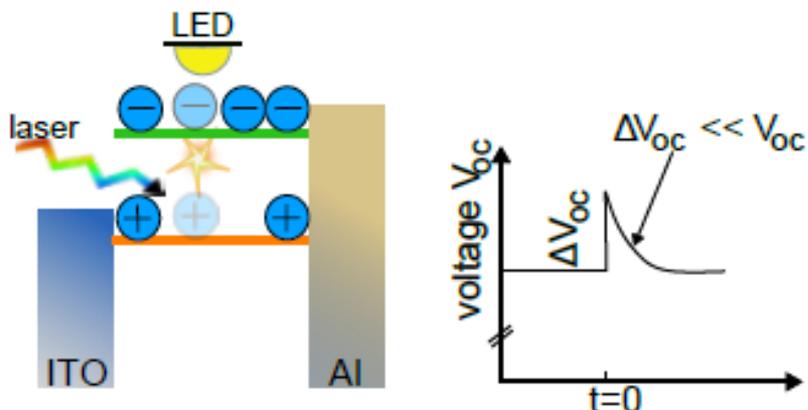
界面での電荷対の束縛
強い熱活性な電荷生成
(一分子再結合の促進)



空間的に離れた電荷対
熱活性フリーな電荷生成
(一分子再結合の抑制)

一分子再結合過程の変化 → FF:トラップ↓、カスケード↑

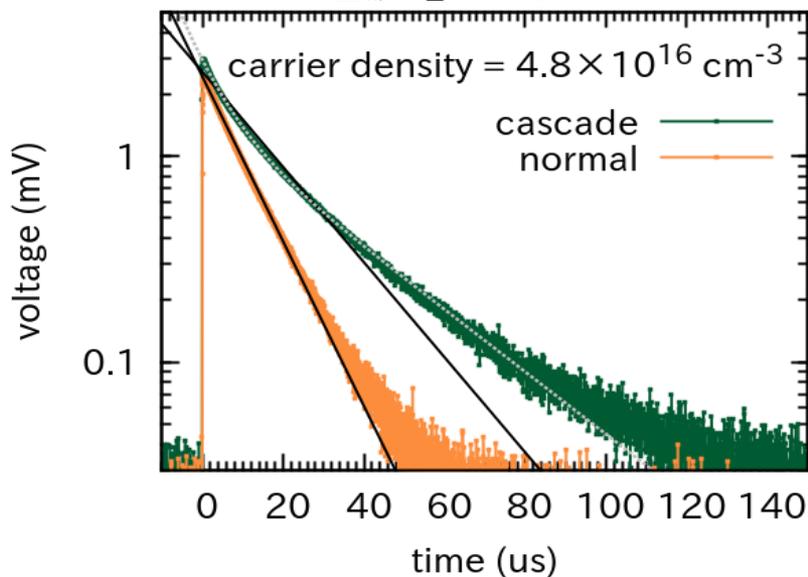
過渡電圧測定：レーザーパルスによる開放電圧値の変化を観測



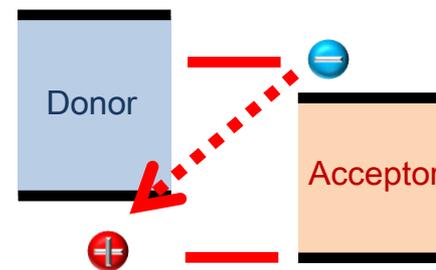
開放電圧値の減衰

← 自由電荷の再結合に対応

過渡電圧シグナル



カスケード

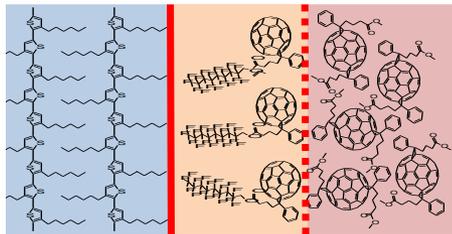


距離が離れることで、自由電荷の寿命が長くなる

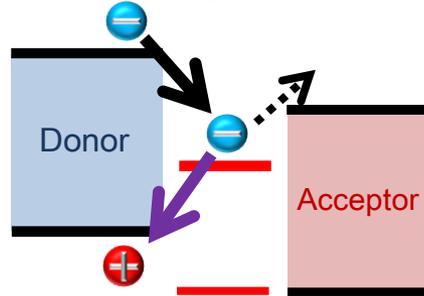
単分子層のカスケードは、**二分子再結合抑制に有効**

2-1. まとめ

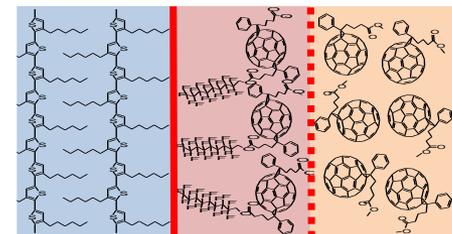
D/A界面 (**単分子層**) のエネルギー構造を精密に制御



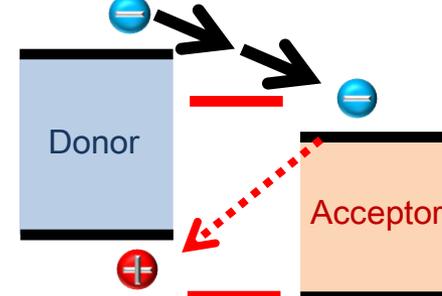
トラップ



界面での電荷対が束縛
CT状態の安定化、再結合の促進
 V_{OC} 、 J_{SC} and FF ↓



カスケード



空間的に離れた電荷対の生成
CT状態の不安定化、再結合の抑制
 V_{OC} and FF ↑

D/A界面第一層のエネルギー準位は電荷分離・再結合過程を支配

特に、**単分子層のカスケード**は**高効率な光電変換**の実現の鍵となる界面構造

目次

1. イントロダクション

2. 有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた界面構造制御

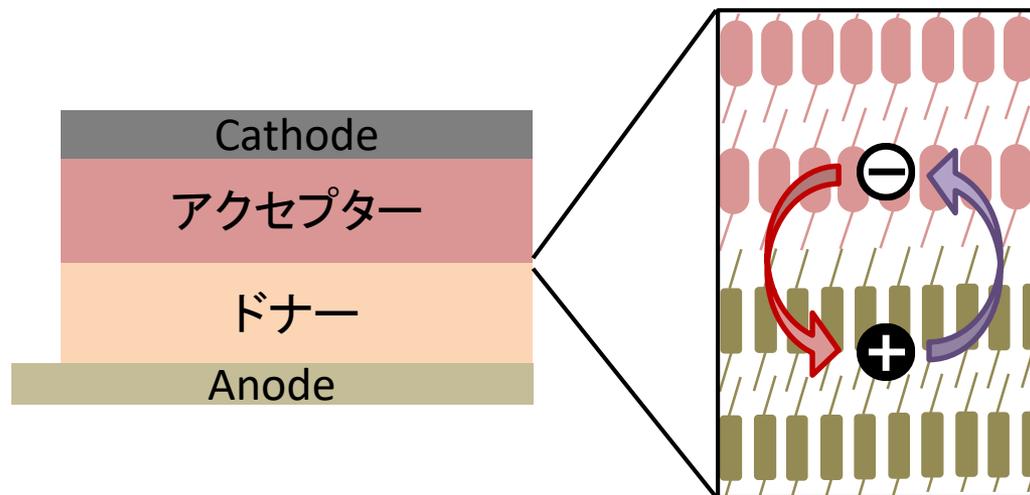
2-1. エネルギー構造制御

2-2. 高結晶性界面の導入

3. 界面構造制御による結晶化誘起 (SPring 8を利用)

4. まとめ

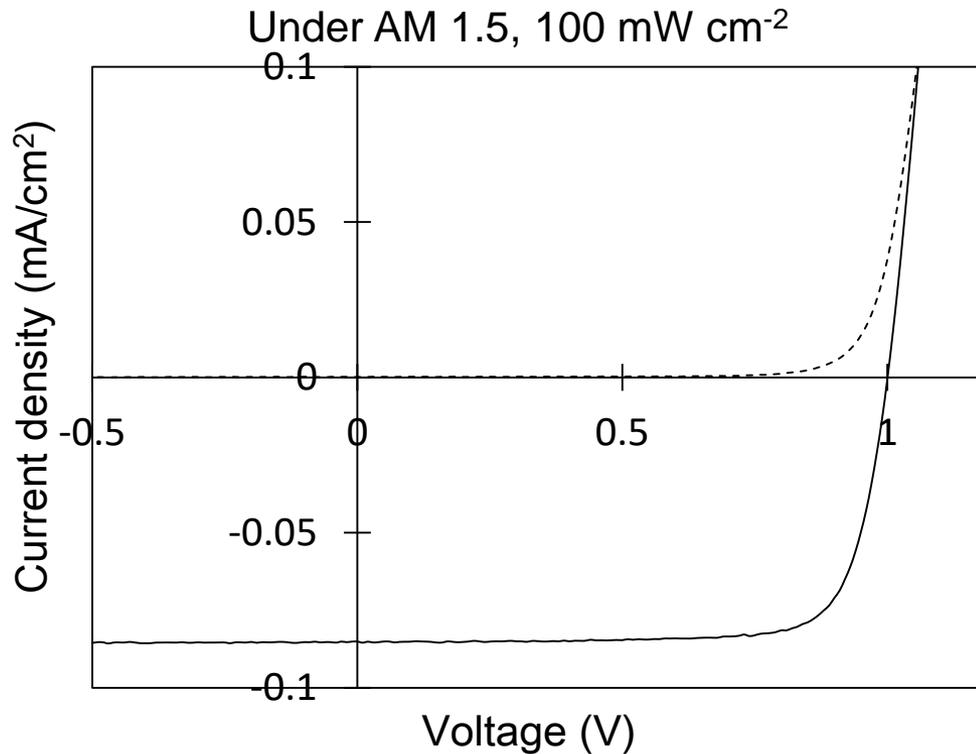
二層型のモデルデバイス:真空蒸着



高結晶性D/A界面がデバイス性能・電荷再結合過程へ与える影響の解明

V_{oc} ロスの低減、FFの向上を目指す！

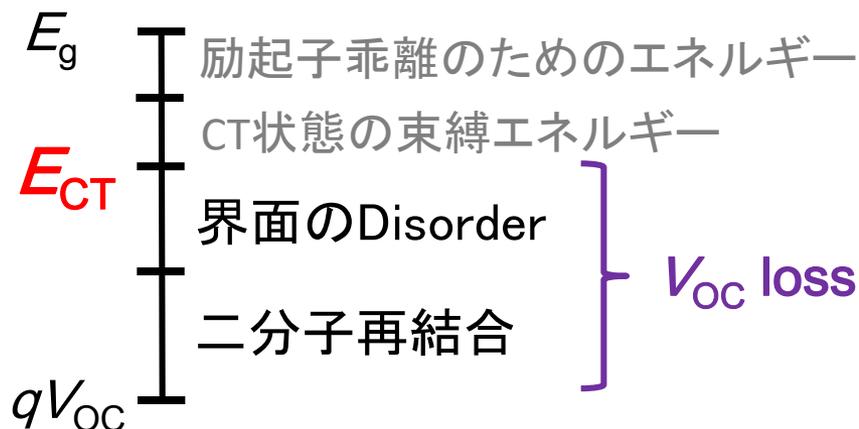
J-Vカーブ



$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	0.0852
V_{OC} / V	1.00
FF	0.79

- ・ J_{SC} は小さい
(可視光吸収が小さく、Edge-on配向のため)
- ・ V_{OC} ロスが非常に小さい
- ・ FFが高い(蒸着系で最高値)

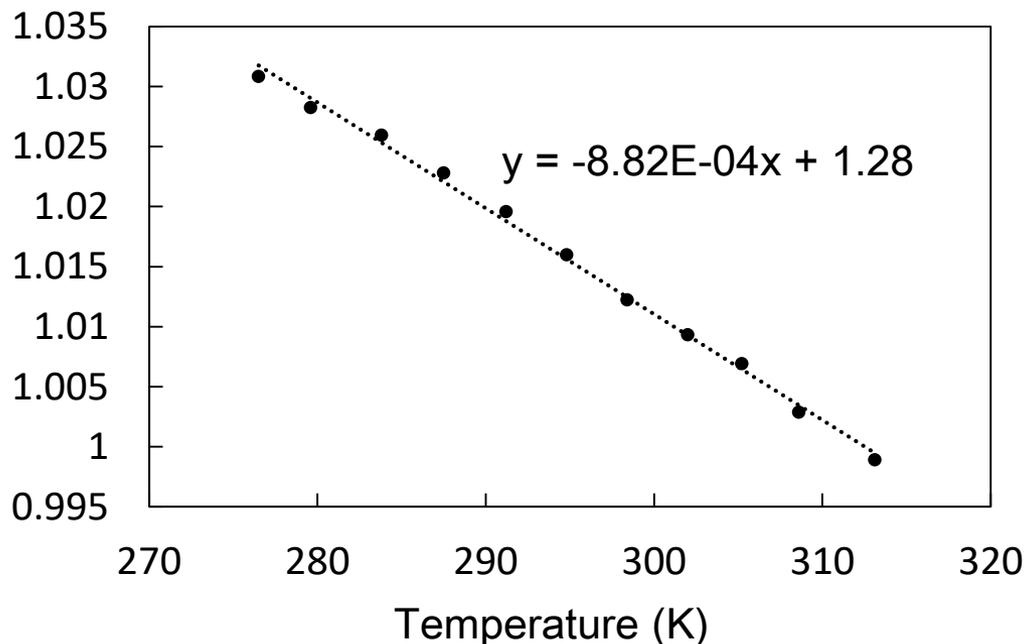
電荷再結合が抑制されていると示唆



$$qV_{OC} = \underbrace{E_{CT}}_{\text{CT状態エネルギー}} + \underbrace{nkT \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_{00}} \right)}_{\text{再結合の寄与}}$$

K. Vandeval et al., *Adv. Mater.* 2014, 26, 3839–3843

V_{OC} の温度依存性 (276~313 K)

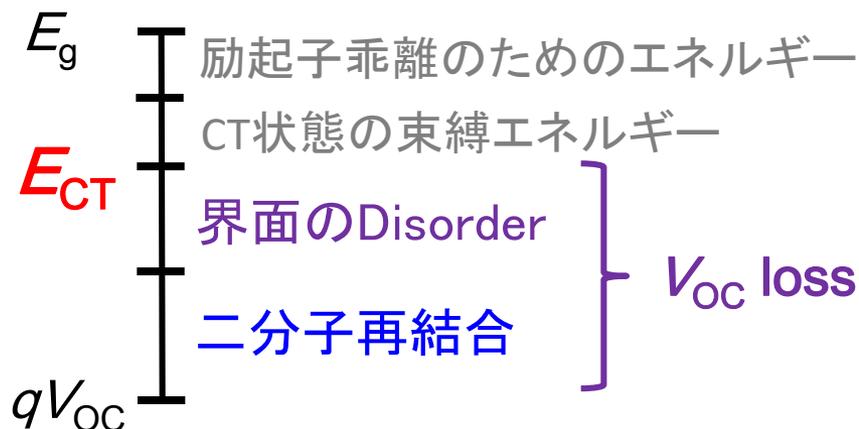


$$E_{CT} = 1.28 \text{ eV}$$

$$E_{CT} - qV_{OC} = 0.28 \text{ eV}$$

これまでの報告例 > 0.5 eV

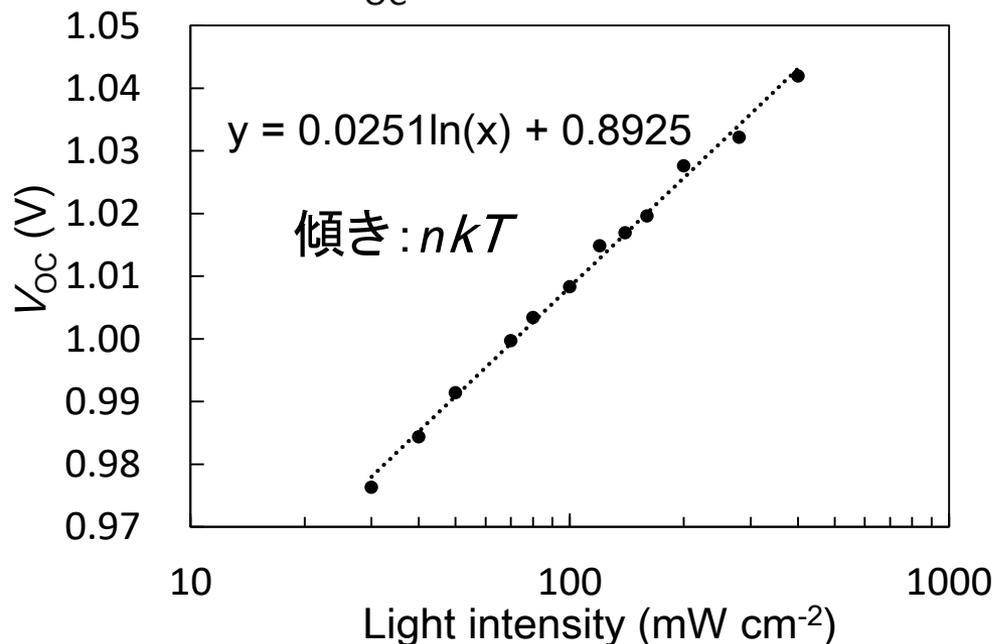
**CT状態からのエネルギーロス
が非常に小さい!**



$$qV_{OC} = \underbrace{E_{CT}}_{\text{トラップ再結合の寄与}} + \underbrace{nkT \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_{00}} \right)}_{\text{電荷生成/再結合}}$$

K. Vandeval et al., *Adv. Mater.* 2014, 26, 3839–3843

V_{OC} の光照度依存性



n : ダイオード理想因子

$n = 1$: 二分子再結合のみ

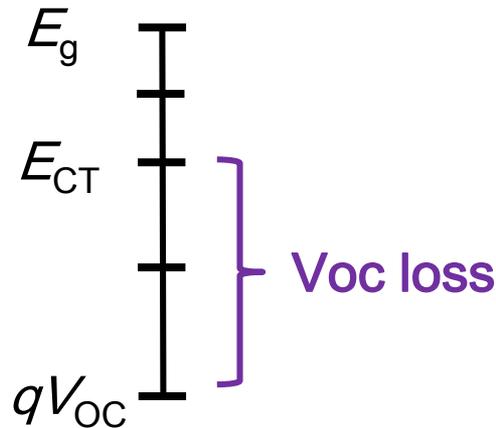
$n > 1$: トラップが関与した再結合を含む

(例: P3HT/PCBMでは $n = 1.25$)

P. Blom et al., *Adv. Energy Mater.* 2012, 2, 1232–1237.

傾き: $0.0251 \sim kT$

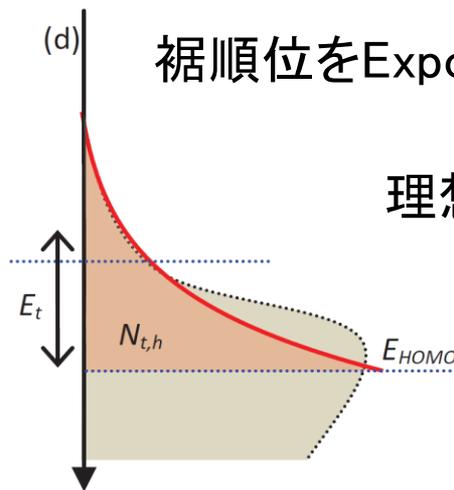
理想因子: $n \sim 1$



$$qV_{OC} = \underbrace{E_{CT}}_{\text{トラップ再結合の寄与}} + \underbrace{nkT \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_{00}} \right)}_{\text{電荷生成/再結合}}$$

K. Vandeval et al., *Adv. Mater.* 2014, 26, 3839–3843

理想因子 n について



裾順位をExponential distributionで仮定した場合 $g(E) = N \exp\left(\frac{E - E_{LUMO}}{E_t}\right)$

理想因子: $n = \frac{2}{1 + kT/E_t}$ 裾準位の広がりに関連

$$E_t \sim kT$$

D/A界面近傍の結晶性が高く裾準位密度が小さい。

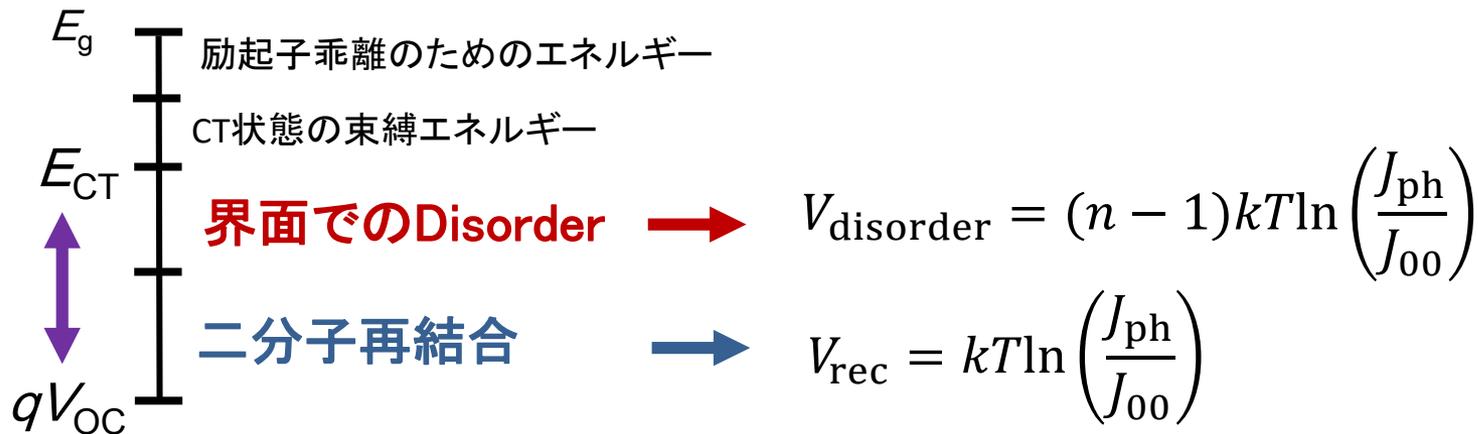


トラップを經由した再結合が抑制

V_{OC} ロスの内訳

$$qV_{OC} = \underbrace{E_{CT}}_{\text{CT状態エネルギー}} + \underbrace{nkT \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_{00}} \right)}_{\text{トラップ再結合の寄与}} + \underbrace{nkT \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_{00}} \right)}_{\text{電荷生成/再結合}}$$

K. Vandeval et al., *Adv. Mater.* 2014, 26, 3839–3843



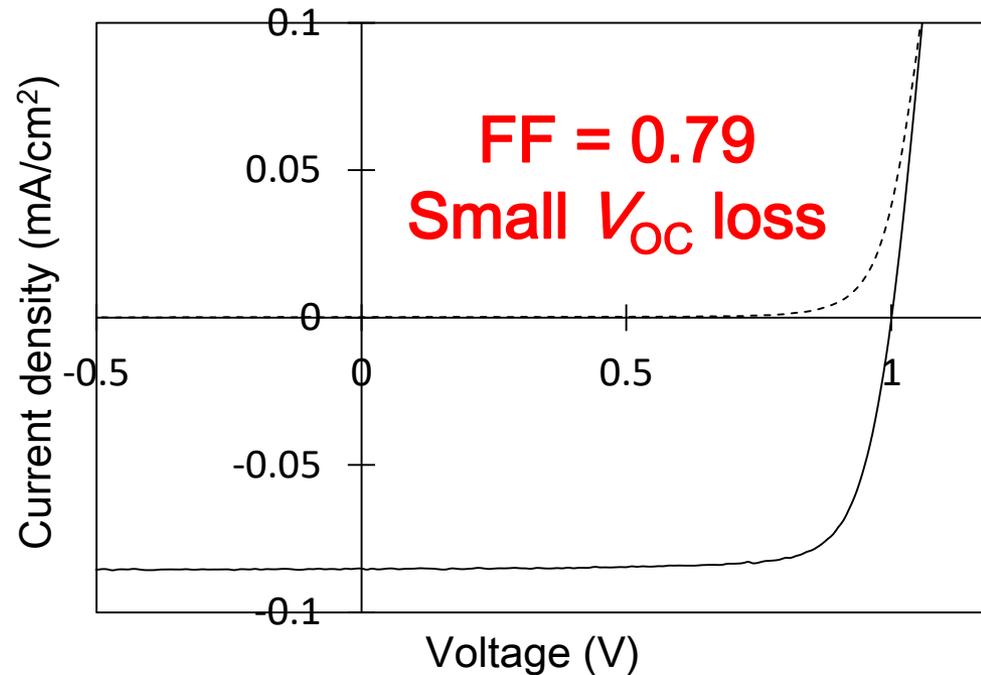
	今回	高効率な太陽電池の例 ¹⁾
V_{disorder} (V)	~ 0	0.10
V_{rec} (V)	0.28	0.41

¹⁾ DTS/PC₇₁BM, PCE = 7.0 %

G. Bazan et al., *Adv. Mater.*, 2012, 24, 3646–3649,

T. Q. Nguyen et al., *Adv. Energy Mater.* 2015, 1501721

トラップ再結合由来の V_{disorder} , 二分子再結合由来の V_{rec} の両方小さい。



**D/A界面近傍の結晶性を高いことで、再結合が抑制され、
FFが高く、 V_{OC} ロスが非常に小さくなった。**

界面近傍の結晶性を高めれば、
有機薄膜太陽電池においても、 $FF \sim 0.8$, V_{OC} loss ~ 0.3 Vは実現可能。

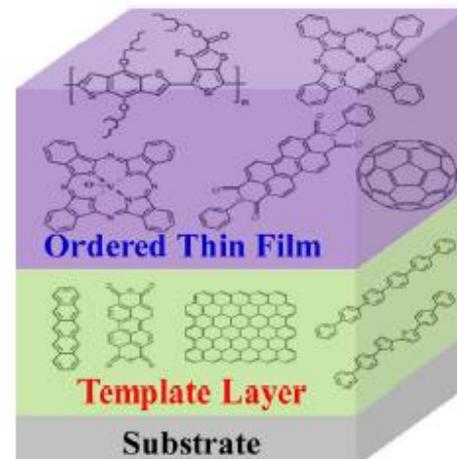
目次

1. イントロダクション
2. 有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた界面構造制御
 - 2-1. エネルギー構造制御
 - 2-2. 高結晶性界面の導入
3. 界面構造制御による結晶化誘起 (SPring 8を利用)
4. まとめ

・テンプレート(エピタキシャル)成長

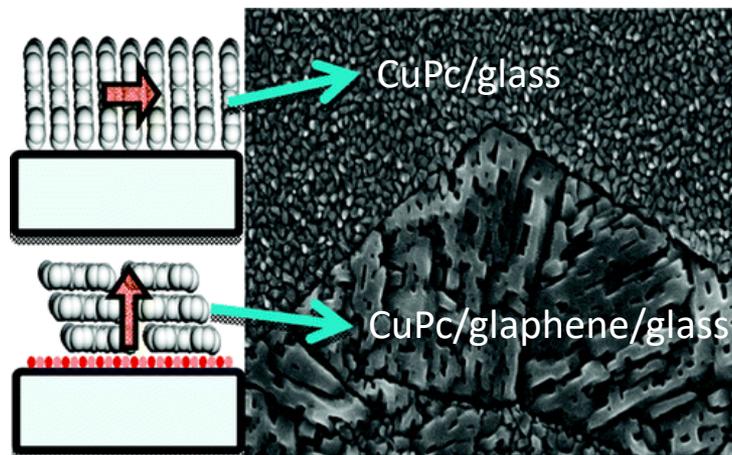
基板の規則性を利用して分子配向など膜中の結晶構造制御

無機半導体の分野で幅広く使用



J. Yang et al., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 5570–5603.

・有機半導体での例



グラフェンなどを
テンプレート層として用い、
CuPcの配向を制御

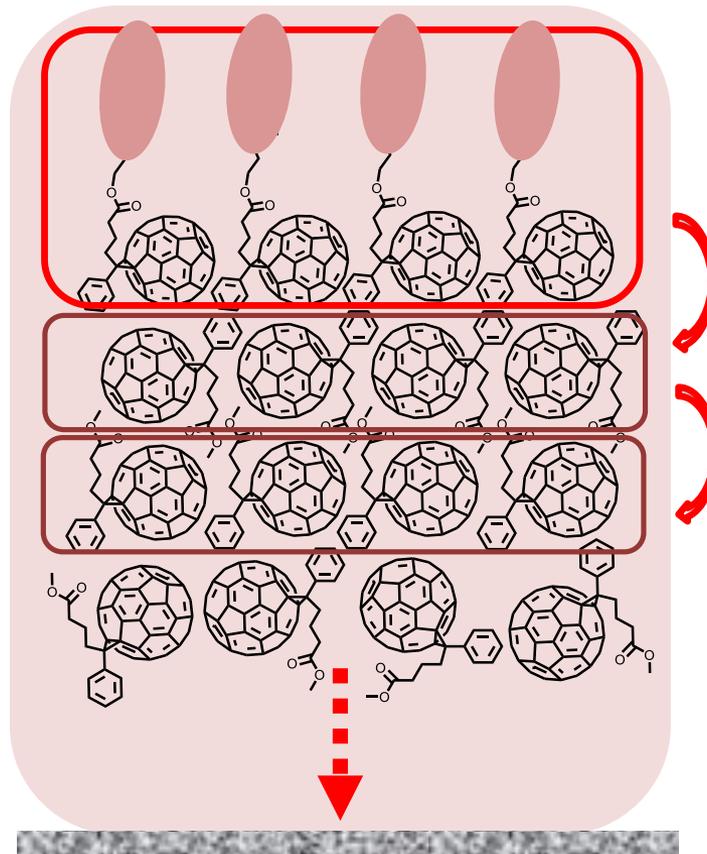
M. Arnold et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, *3*, 873–878.

問題点: 基板の選択がデバイス構造を制限、真空蒸着法のみ

薄膜最表面をテンプレート層として使用し、PCBM薄膜の結晶化を試みた

薄膜最表面：
配列層

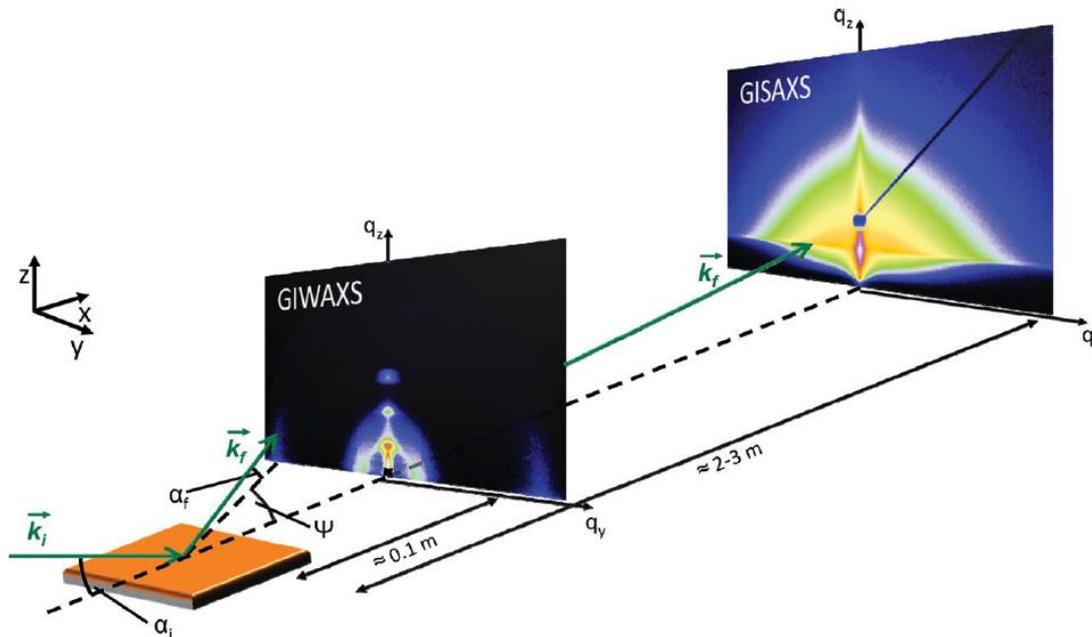
基板



溶液プロセスで表面修飾膜を作成

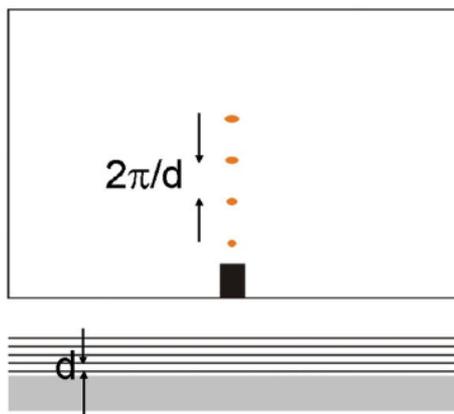
表面修飾の有無による結晶構造の違い、電子物性...

2D-GIXD (二次元微小角入射X線回折)

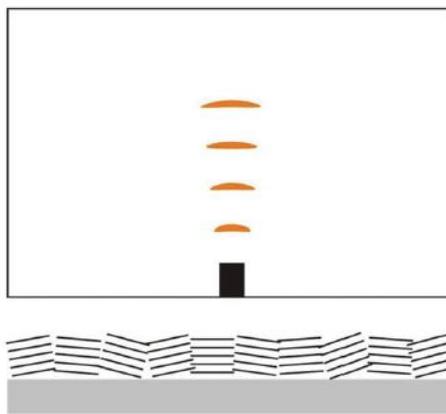


高輝度シンクロトロン放射光利用で、薄膜の二次元回折像を高速かつ高感度に測定できる。

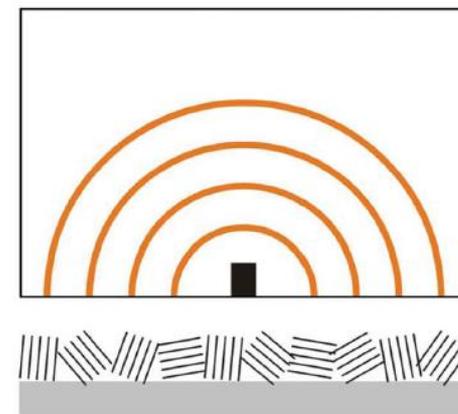
測定例の模式図



構造乱れがある場合

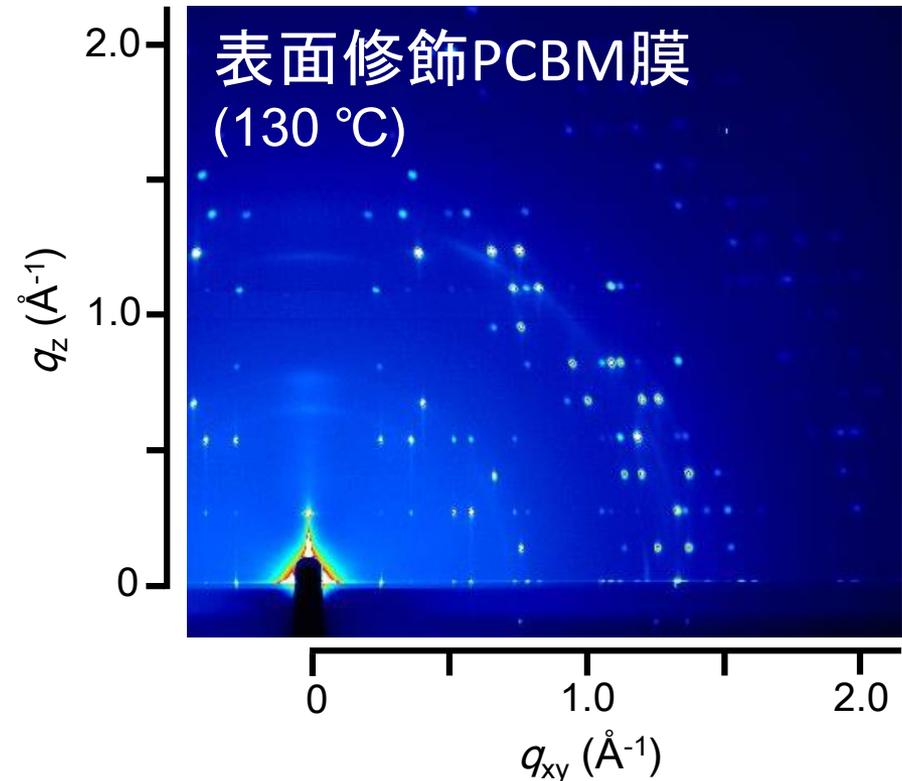
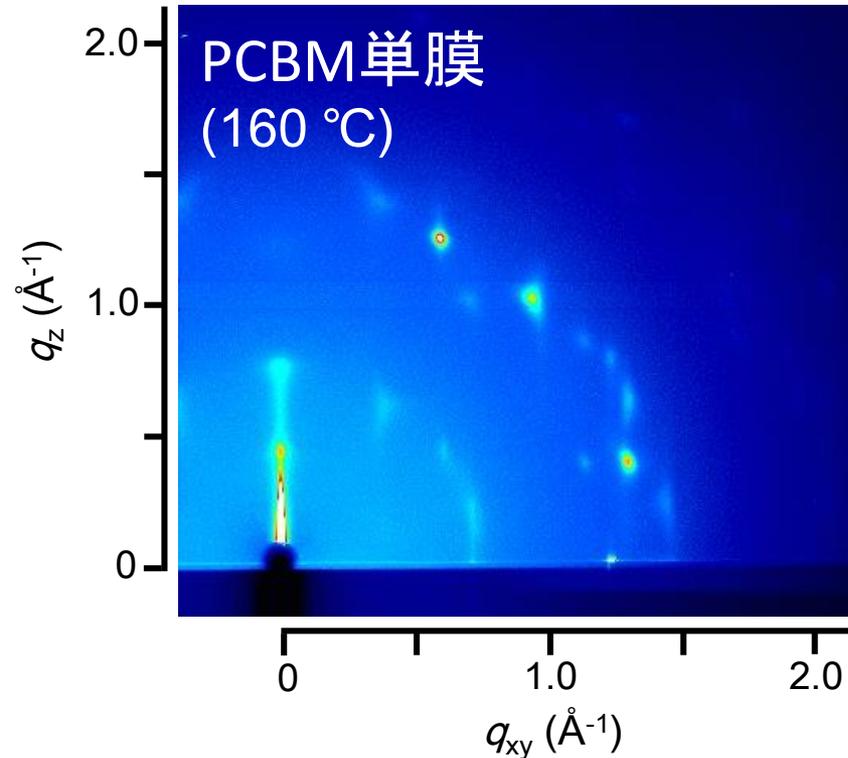


配向がランダムな場合



熱アニール後の結晶構造

@ Spring 8 BL46XU

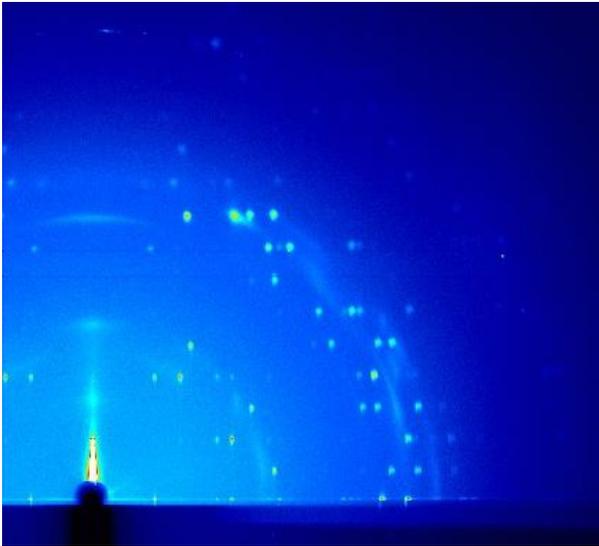


表面修飾膜において鋭いスポット状の回折パターン (Out of plane方向に一軸配向)

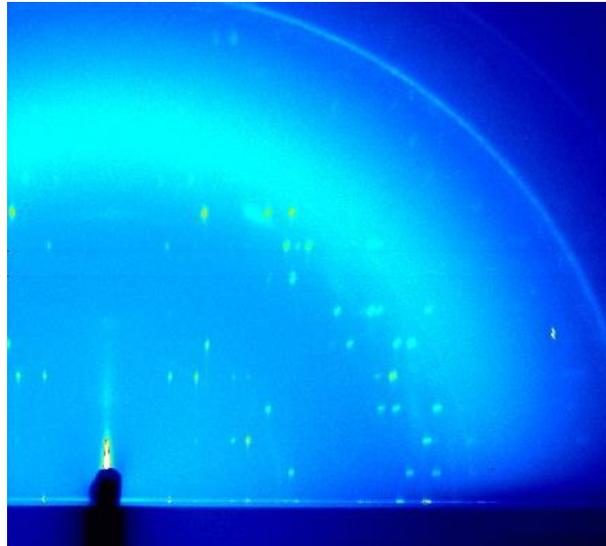
- ・PCBM単膜と比較して高い結晶性
- ・これまで報告のない新たな結晶構造

・2D-GIXD像

Si/SiO₂



ITO



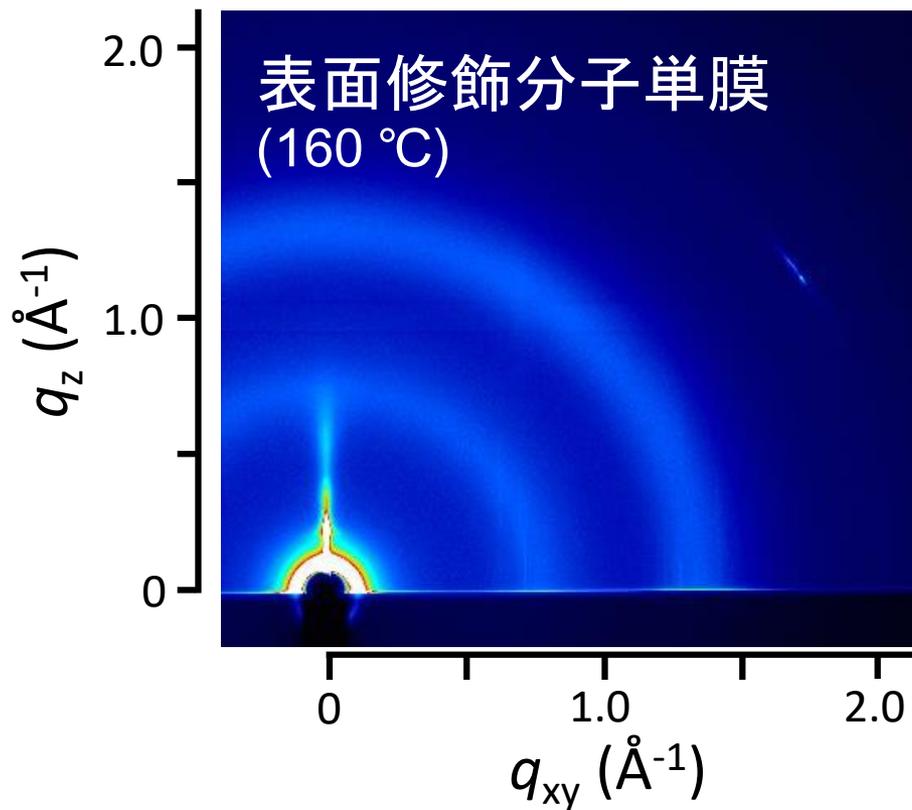
Glass



ピーク位置は変化しない

基板の種類は結晶化挙動に影響を与えない

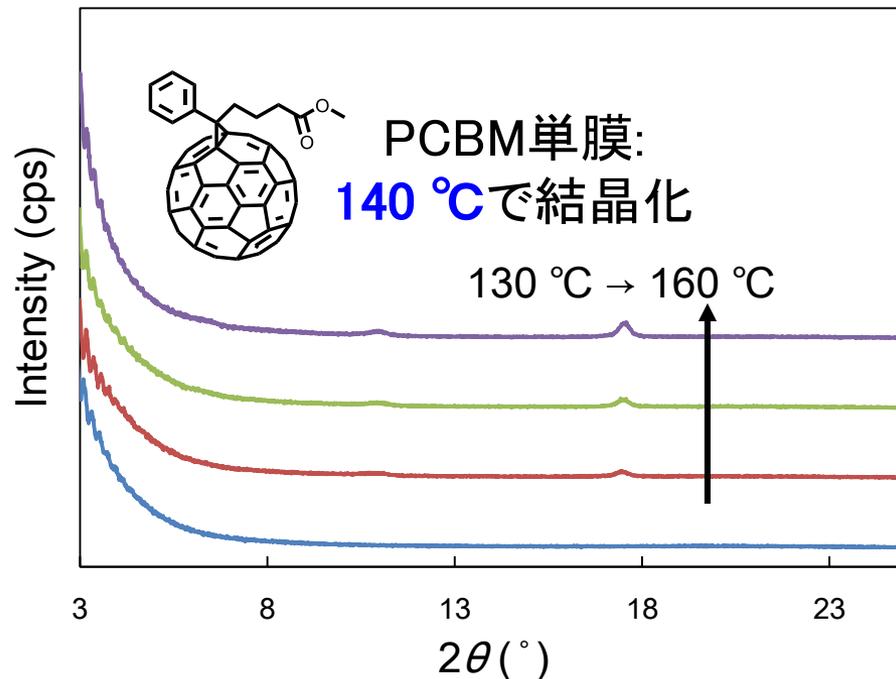
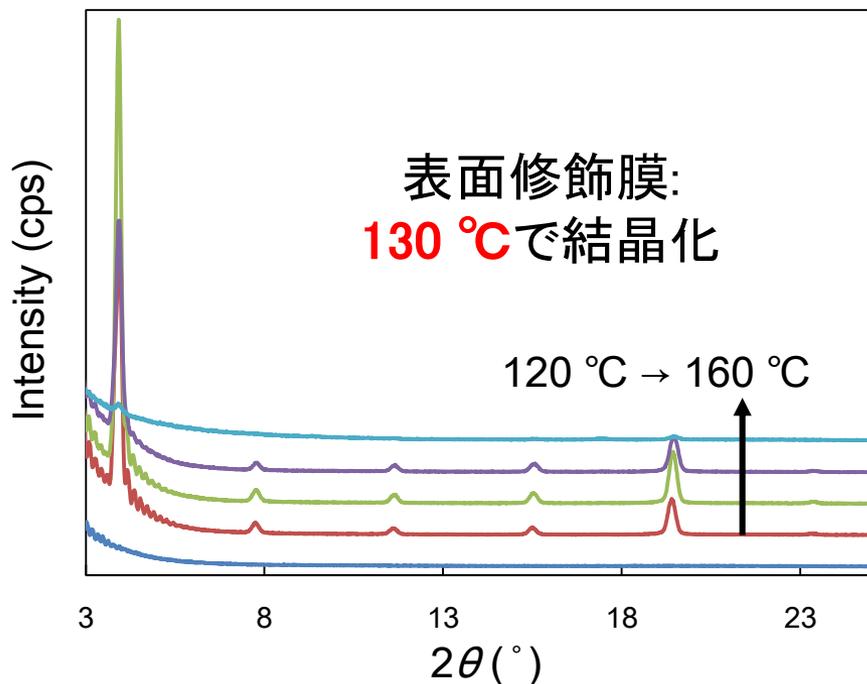
・2D-GIXD像



側鎖の影響で、アモルファス

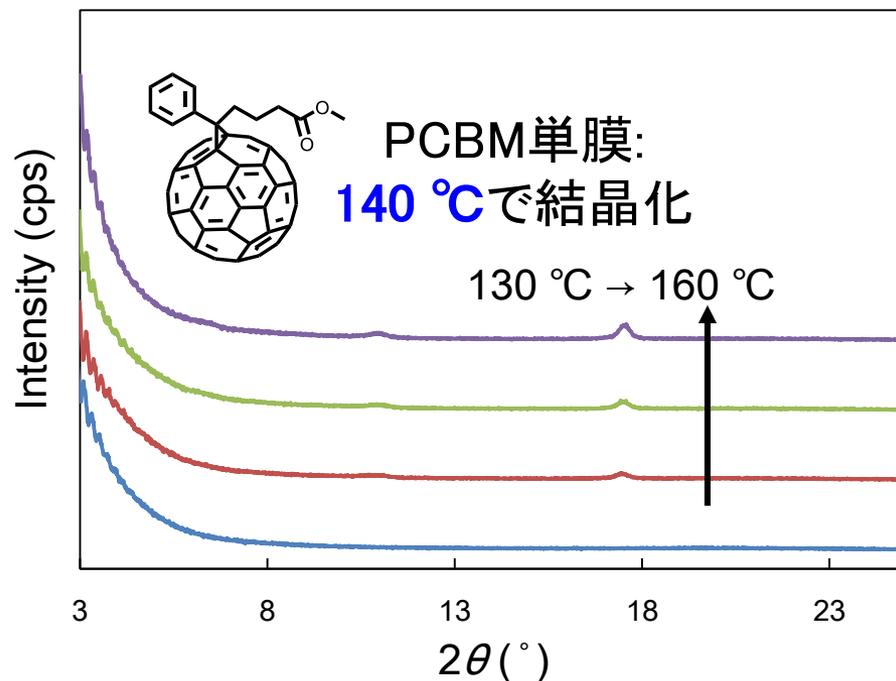
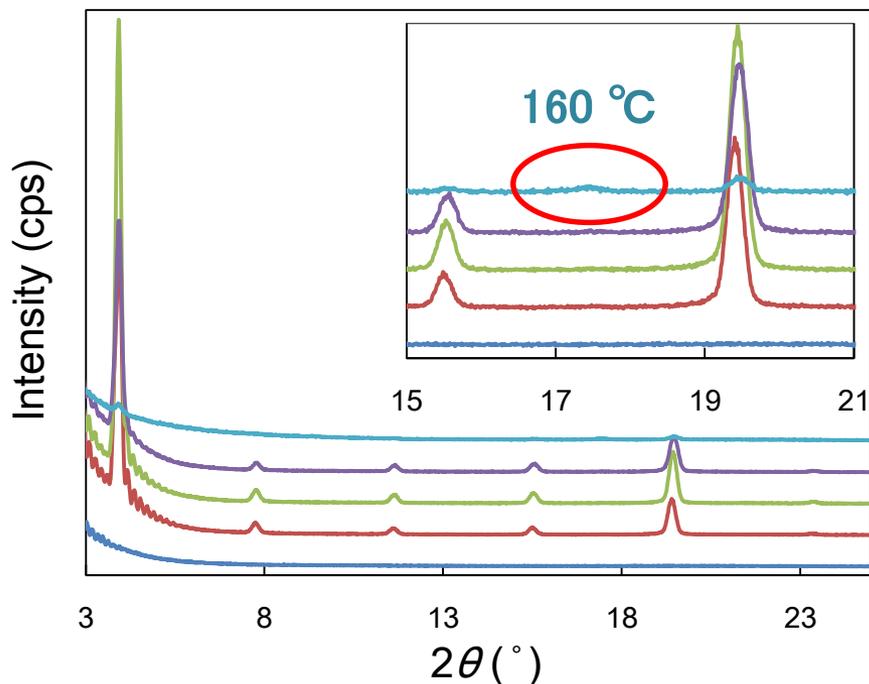
表面に存在するときのみ、バルク中のPCBM分子の結晶化を誘起

- Out of plane XRD ($\theta/2\theta$)



- 表面誘起結晶相は通常のPCBM結晶相より**低温で存在**
→ **表面単分子層が結晶化促進**
- 高温アニールで表面誘起結晶相と通常結晶相の両方が現れる

- Out of plane XRD ($\theta/2\theta$)



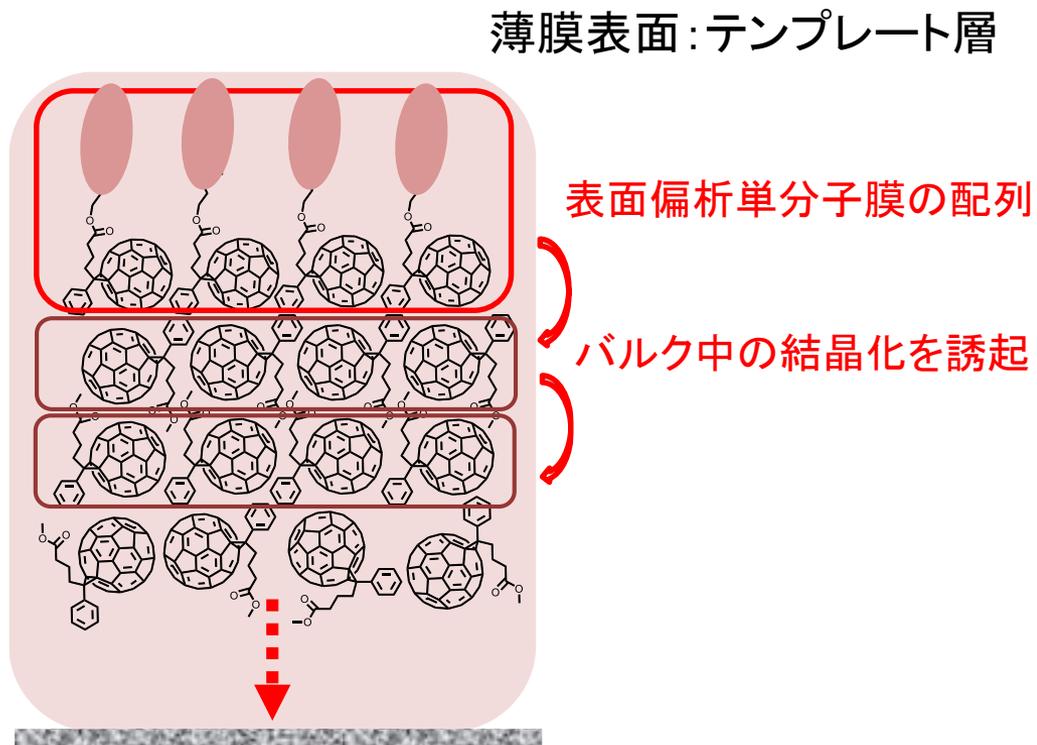
- 表面誘起結晶相は通常のPCBM結晶相より**低温で存在**
→ **表面単分子層が結晶化促進**
- 高温アニールで表面誘起結晶相と通常結晶相の両方が現れる

・2D-GIXD



- ・結晶が基板垂直方向に一軸配向
- ・秩序性が高い新たな結晶相
- ・低温で結晶化

・結晶化メカニズム

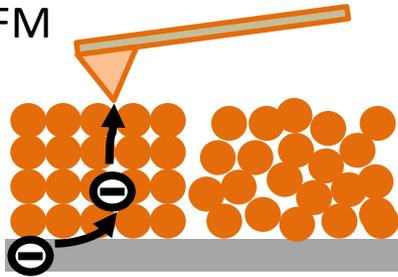


表面単分子層が膜全体の結晶構造変化を誘起

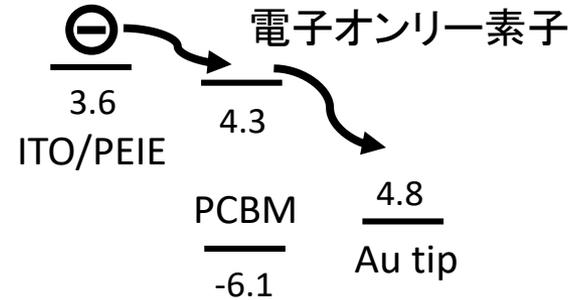
溶液プロセスでの有機半導体薄膜の新たな結晶化現象

電子移動度の測定(電流AFM)

電流AFM



ITO/PEIE/PCBM/Au tip

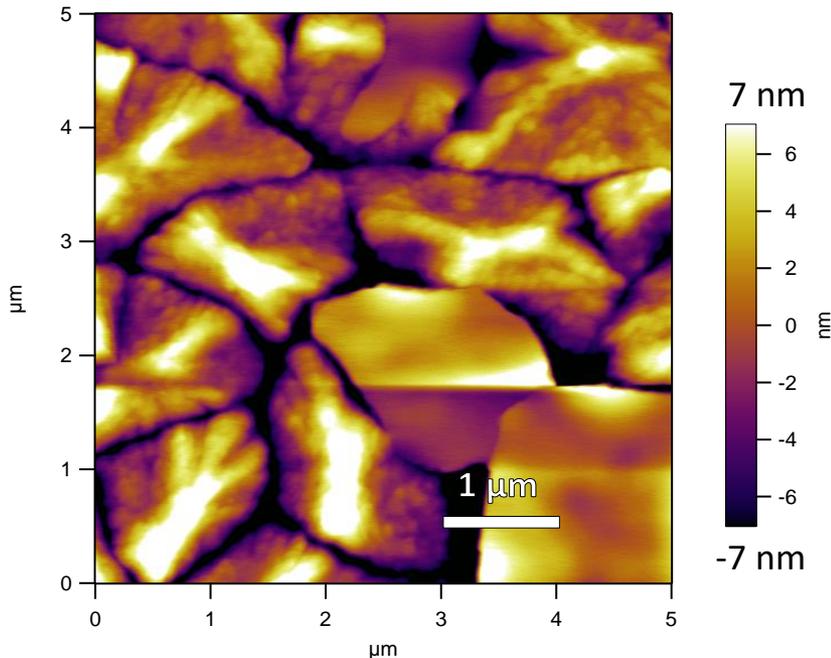


ナノドメイン中の電流・電圧測定が可能

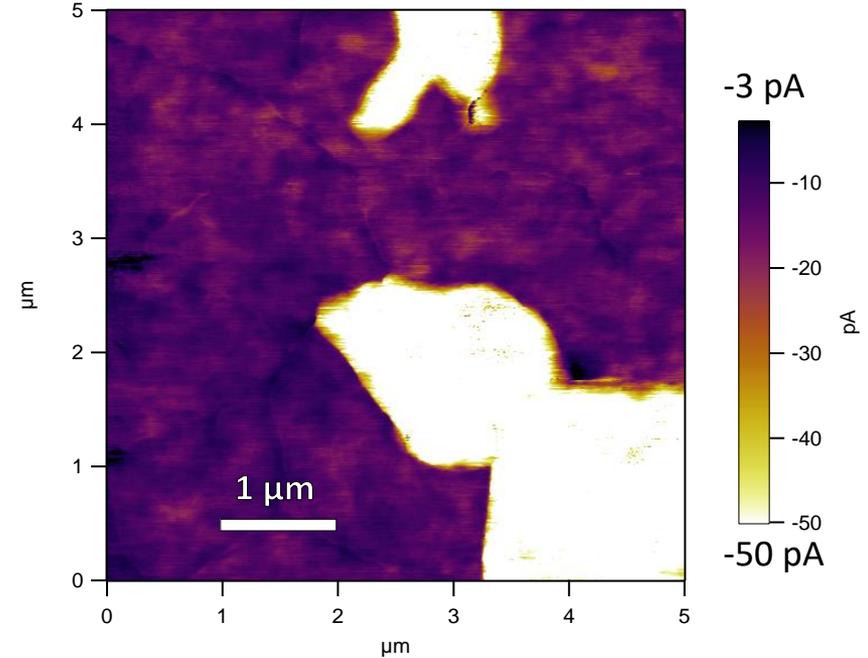
H. Bente et al., *ACS Macro Lett.*, **2015**, *4*, 879–885.

・アニール温度 160°C : 表面誘起結晶相と通常の結晶相が同時に存在

高さ像 ($5\ \mu\text{m}$)



電流像 ($-1.5\ \text{V}$: ITO側から電子注入)

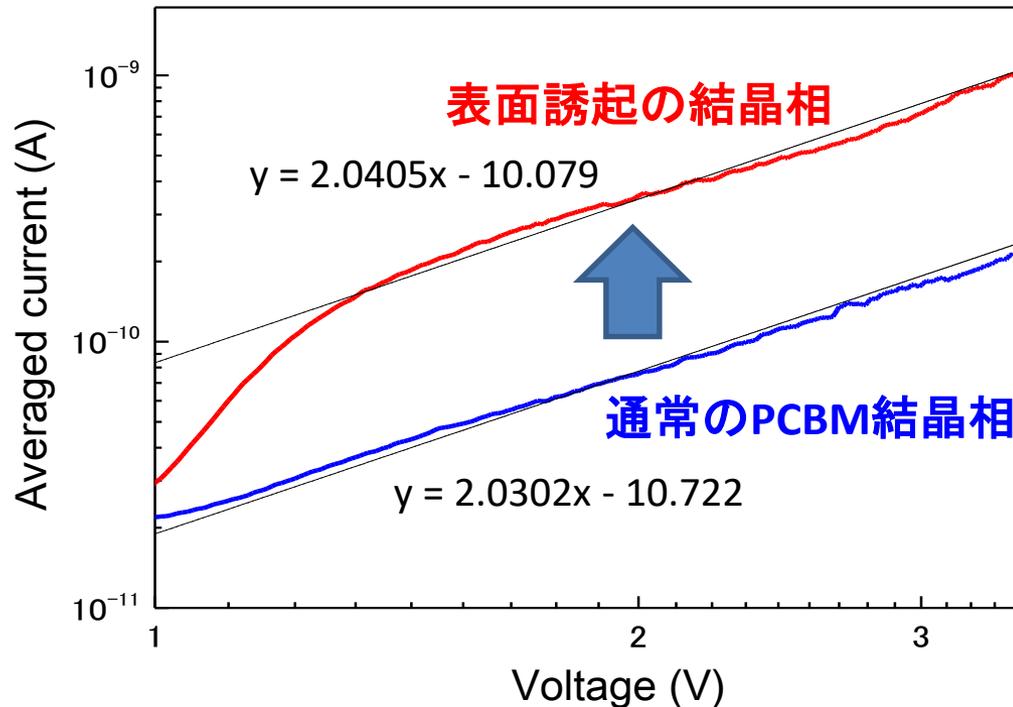


新たな結晶ドメイン(数 μm)上で**大幅な電流増加**

電子移動度の測定(電流AFM)

- 各結晶ドメイン中の平均化したI-Vプロット(Logスケール)

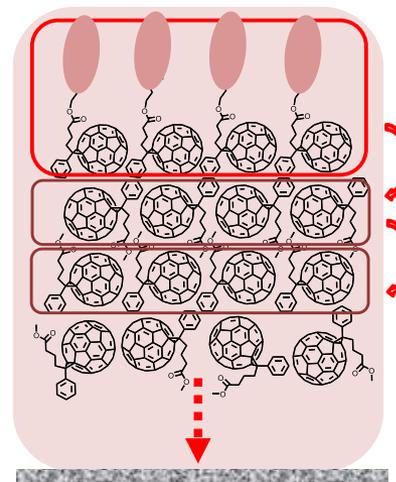
電流AFMのSCLCモデル $J_1^{\text{SCLC}} = \frac{9\epsilon\mu V^2}{8L^3} \left\{ \frac{4}{3} \right\}$ C. Woellner et al., *J. Chem. Phys.* **2011**, 135, 084108.



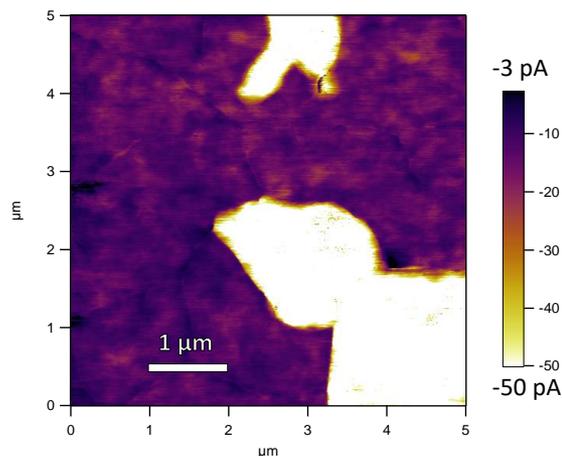
傾きが2 → SCLC挙動

電子移動度 表面誘起結晶相: 0.049, 通常の結晶相: 0.011 cm²/Vs

表面誘起の結晶化により約5倍の電子移動度の向上



表面偏析単分子層が膜全体の結晶化を誘起・秩序性の高い新たな結晶相の発現

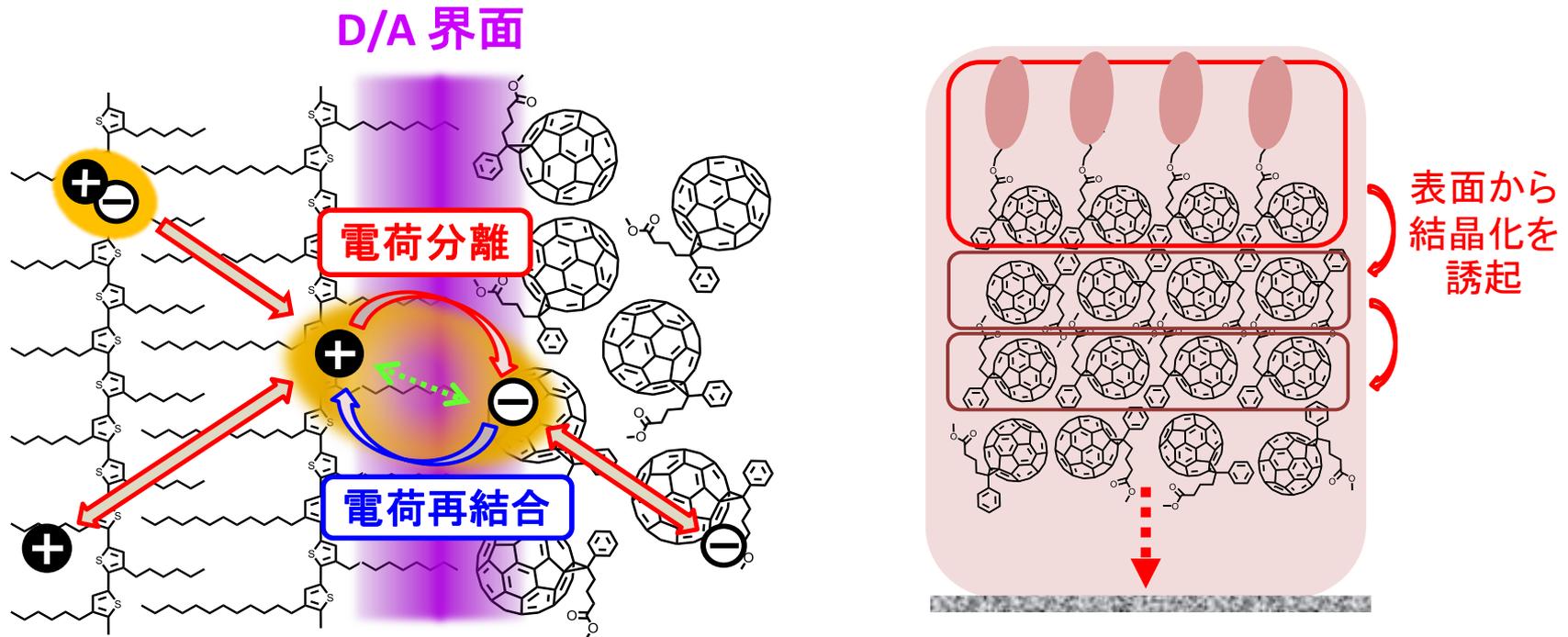


表面誘起の結晶化により
電子移動度の大幅な向上

塗布による新たな結晶構造制御手法として有機電子デバイスへの応用が期待

S. Izawa, K. Nakano, K. Suzuki, Y. Chen, T. Kikitsu, D. Hashizume, T. Koganezawa, T.-Q. Nguyen, K. Tajima, *to be submitted*.

界面の重要性: 電荷分離、再結合、結晶成長 etc...



特に有機半導体の場合は界面最近傍(数nm)の構造が大きな影響

界面構造制御は、素過程の理解・デバイス性能向上・
新たな現象の発現につながる。

謝辞

理研・但馬先生、東大・橋本先生
理研・但馬グループ、東大・橋本研の皆さま

分子研・平本先生
平本グループの皆さま

2D-GIXD測定：広島大・尾坂先生、小金澤博士

BTBTのご提供：日本化薬(株)

科研費(16H07421)

ご清聴ありがとうございました。