

放射光X線散乱測定法を利用した 次世代有機薄膜太陽電池の開発

独立行政法人 産業技術総合研究所
太陽光発電研究センター 有機新材料チーム
吉田 郵司

各種太陽電池の比較

	変換効率	省資源性	フレキシブル化	価格低下余地
単結晶シリコン	◎	△	×	△
多結晶シリコン	○	△~○	×	○
薄膜シリコン	△	◎	◎	◎
HIT	◎	○	×	○
CIGS	○	◎	◎	◎
CdTe	△	◎	○	◎
色素増感	△	◎	△	◎
有機半導体	△	◎	◎	◎
III-V族多接合	◎◎	△	△	△

有機系太陽電池の特徴はカラフルさ



(アイシン精機)



(SONY)

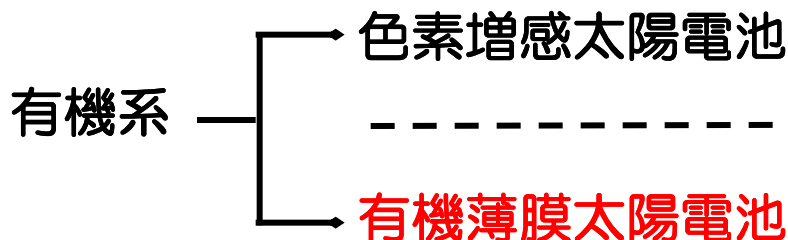
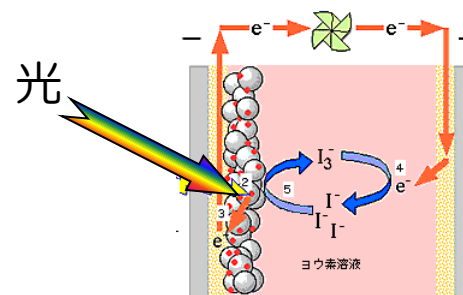


(三菱商事、トッキ、AIST)

有機系太陽電池の概要

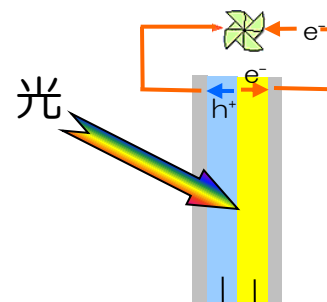
- 光化学反応により発電
- 溶液中のイオンがエネルギーを輸送
- バッテリー同様に液漏れ対策必要
- 厚さ $> 10\mu m$

TiO₂を色素で増感した湿式太陽電池



有機分子の半導体性に基づく太陽電池

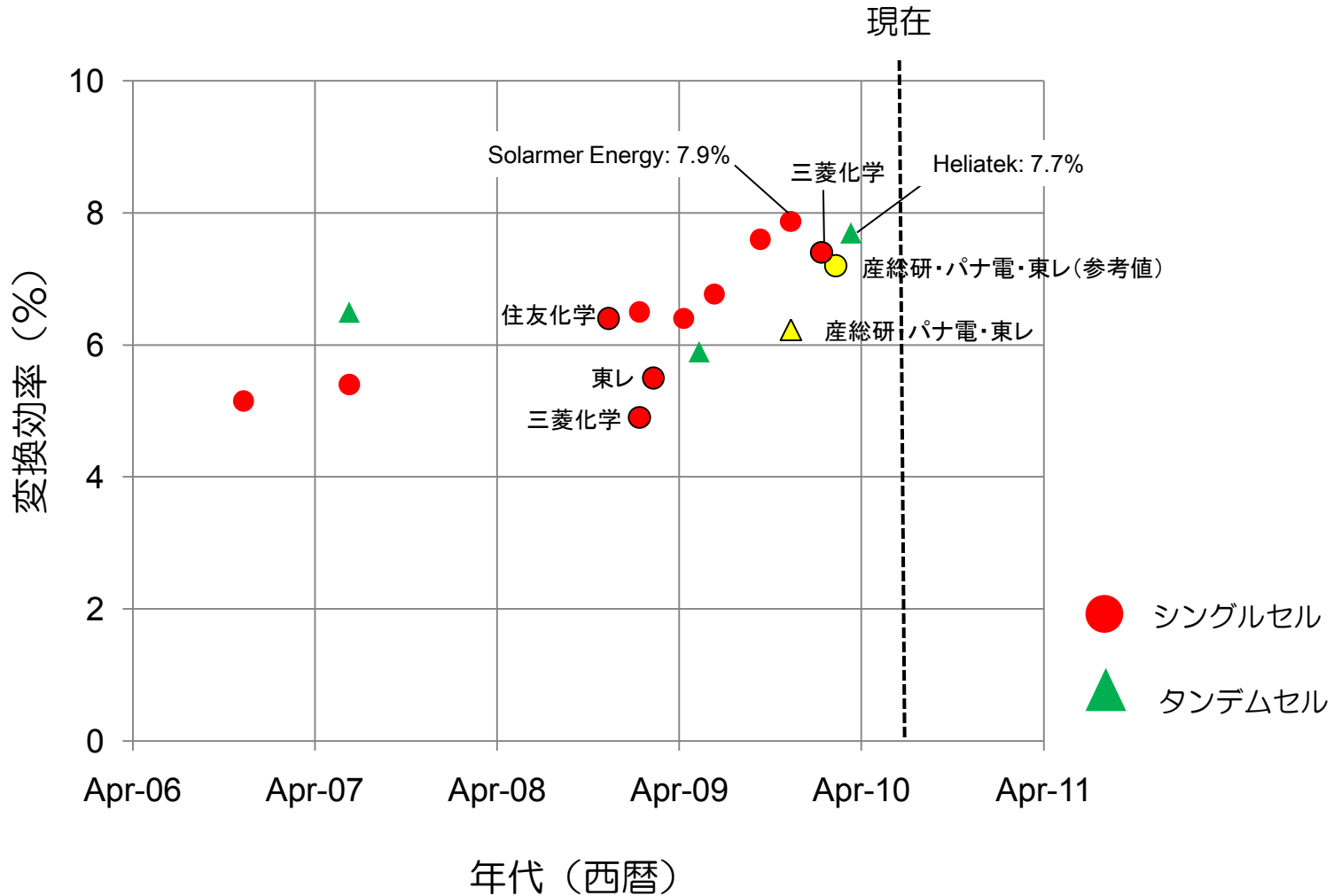
- シリコンと同様に半導体 p-n 接合が発電
- 固体中の電子がエネルギーを輸送
- 有機 EL 素子と類似した有機半導体デバイスの一種
- 厚さ $\approx 100nm$ の固体薄膜太陽電池



p型有機半導体薄膜

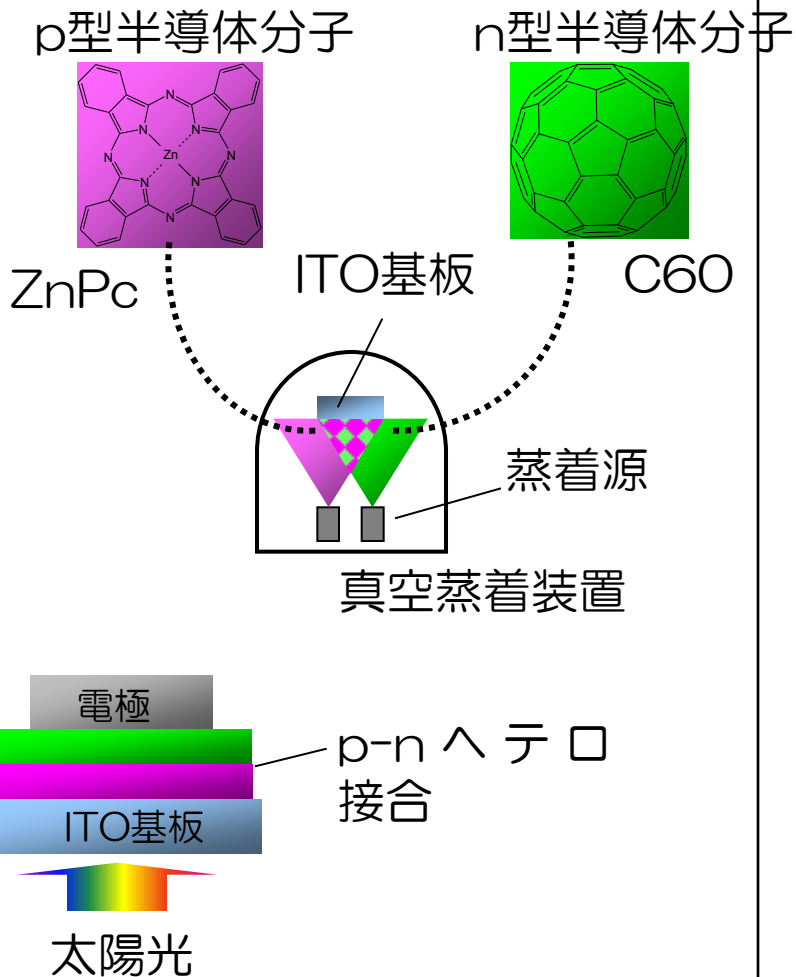
n型有機半導体薄膜

有機薄膜太陽電池の変換効率の向上

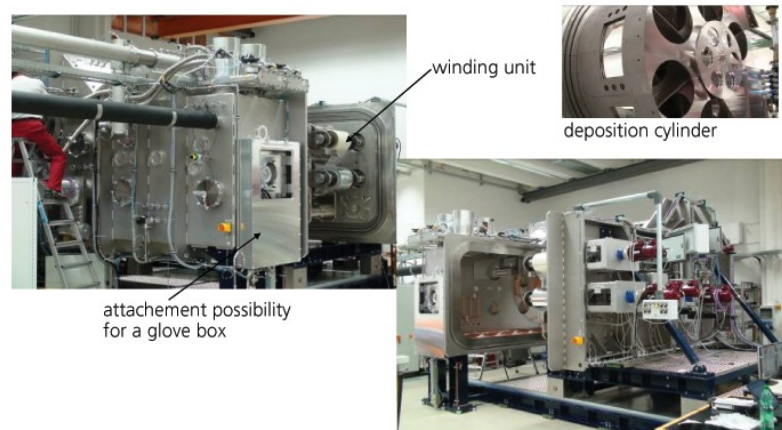


有機薄膜太陽電池の材料・作製方法（1）

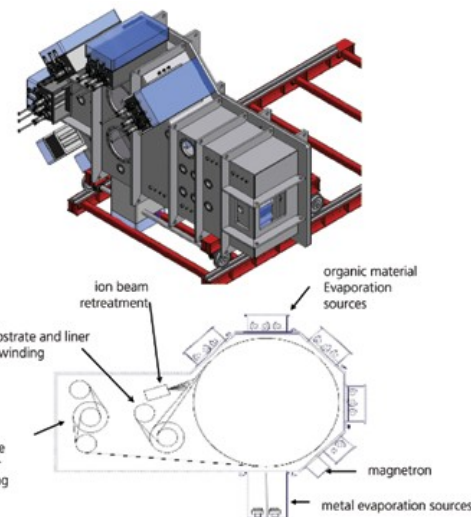
低分子蒸着系有機薄膜太陽電池



セル構造（積層・膜厚）の制御が容易
高効率化に期待



attachment possibility for a glove box

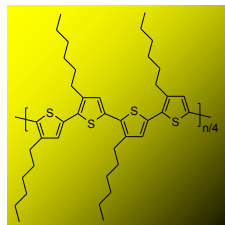


高速製膜装置のイメージ（OESのHPより）

有機薄膜太陽電池の材料・作製方法（2）

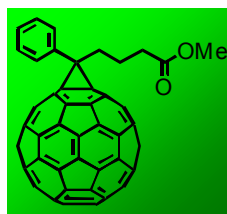
高分子塗布系有機薄膜太陽電池

p型半導体高分子



P3HT

n型有機半導体分子



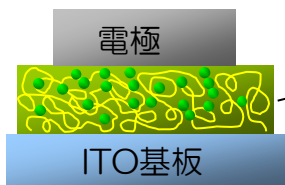
PCBM

混合溶液



塗布

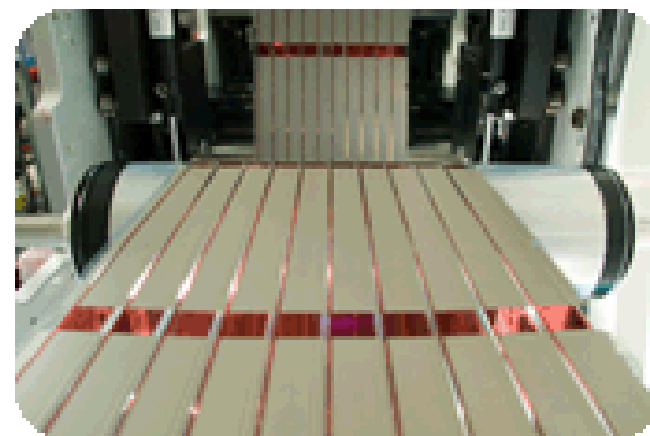
ITO基板



バルクヘテロ接合薄膜

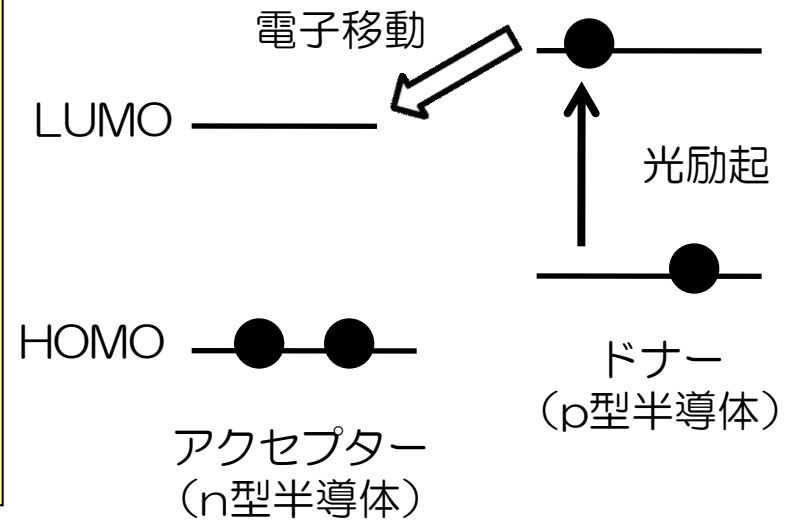
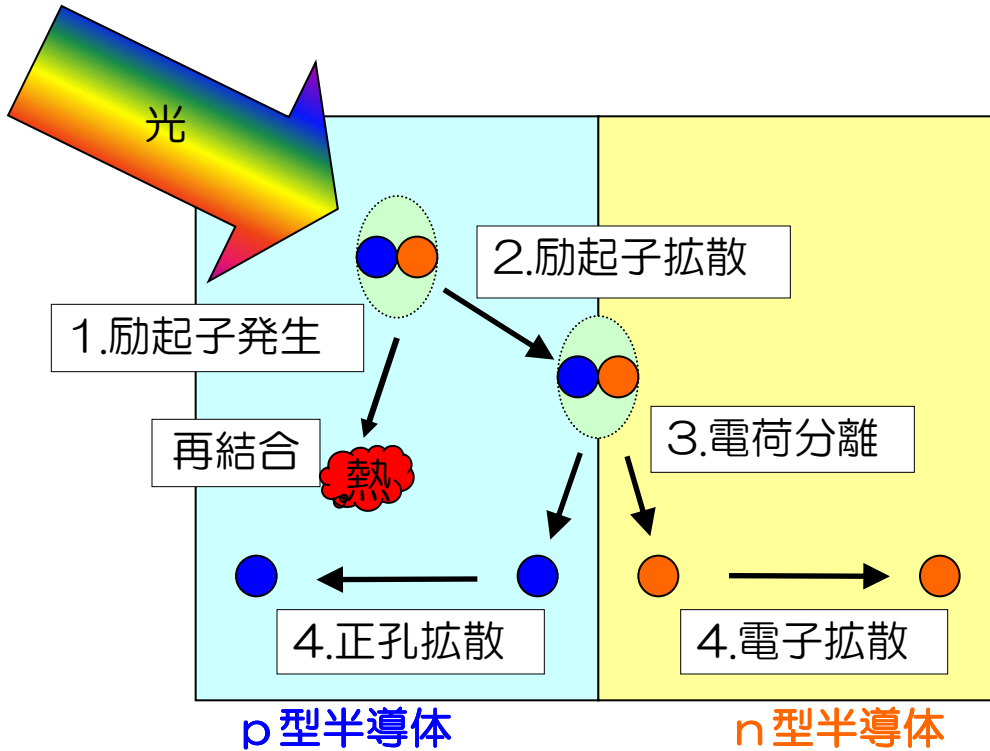
太陽光

セル構造の制御は限定的
低コスト化に期待

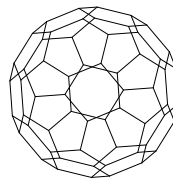
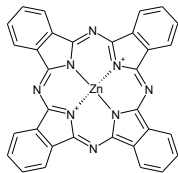


ロールツーロール製膜のイメージ (KonarkaのHPより)

有機薄膜太陽電池の発電メカニズム



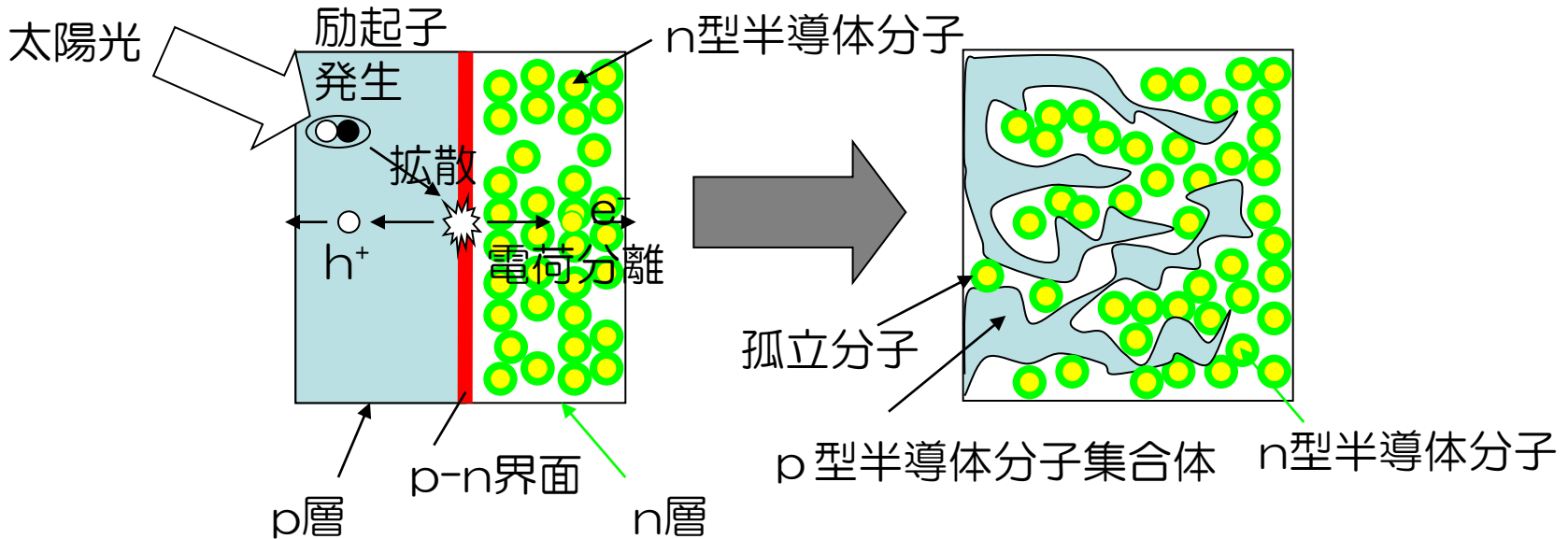
電荷分離機構
(マーカス理論)



有機薄膜太陽電池の問題点

(a) 単純積層p-n接合

(b) 低分子共蒸着のバルクヘテロ

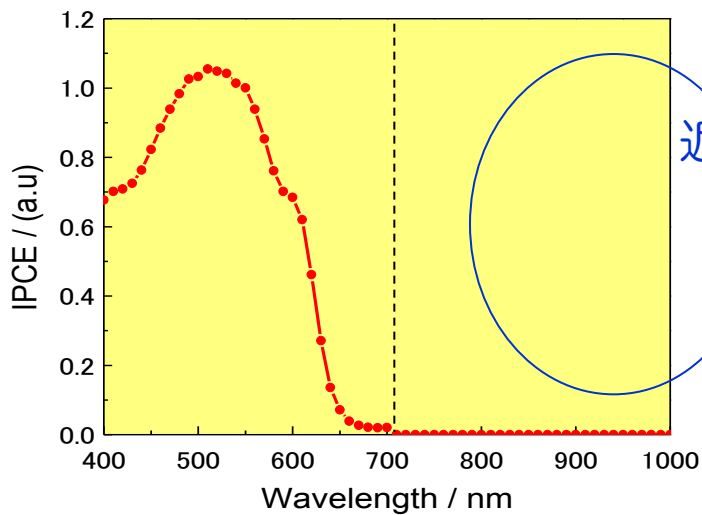


電荷分離を行うp-n接合は分子レベルの厚さしかなく光起電流が小さい

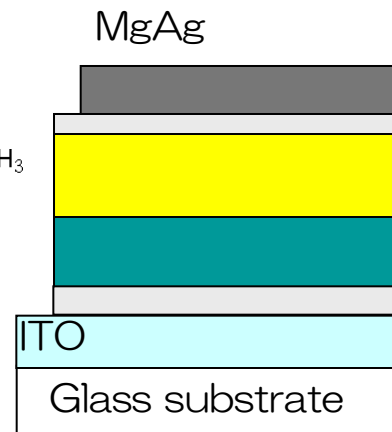
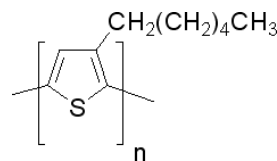
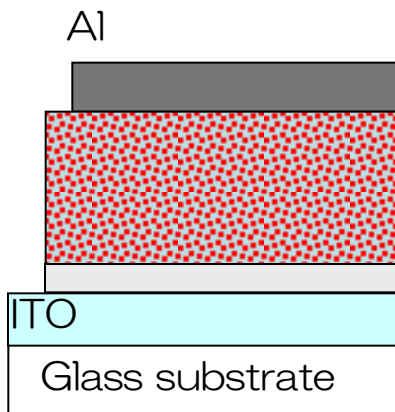
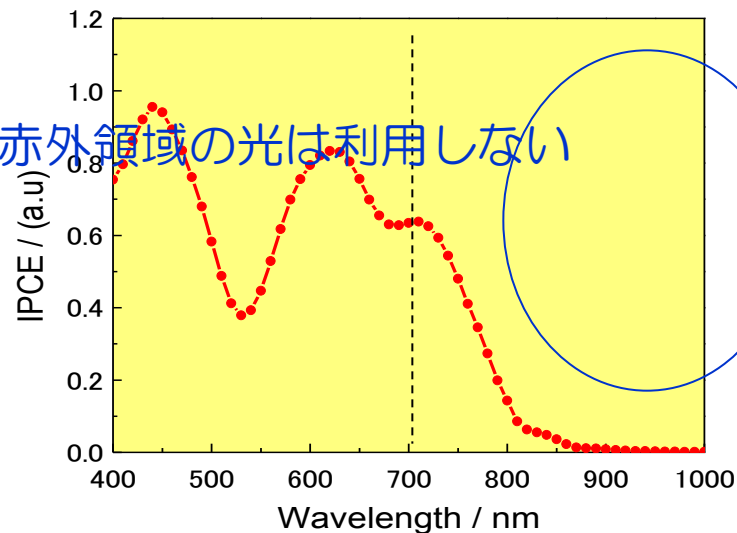


バルクヘテロで接合面積増大 (2次元から3次元へ)

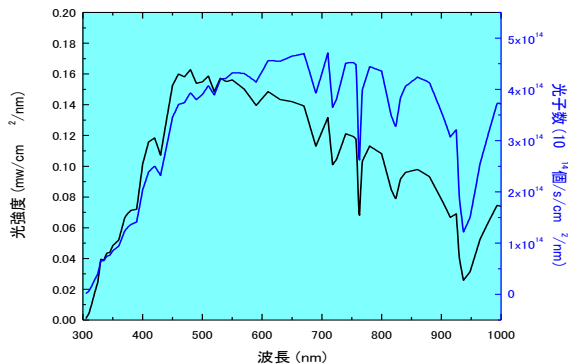
有機薄膜太陽電池の分光感度



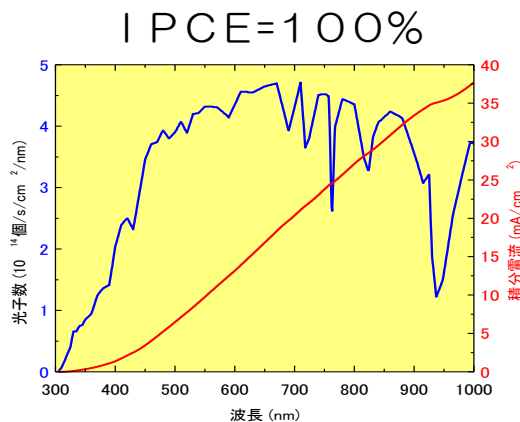
近赤外・赤外領域の光は利用しない



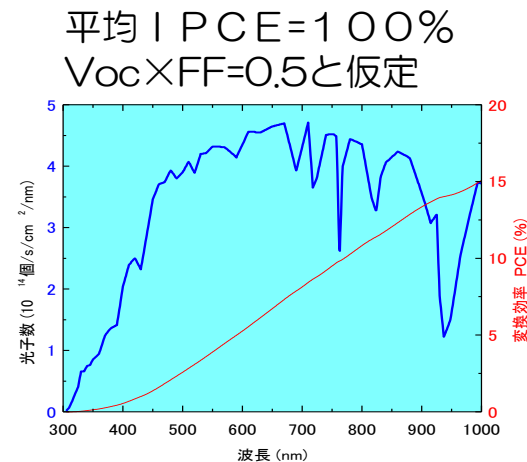
長波長化の必要性(すべての太陽電池)



太陽光スペクトルの強度と光子数



積分電流値



理想状態での変換効率

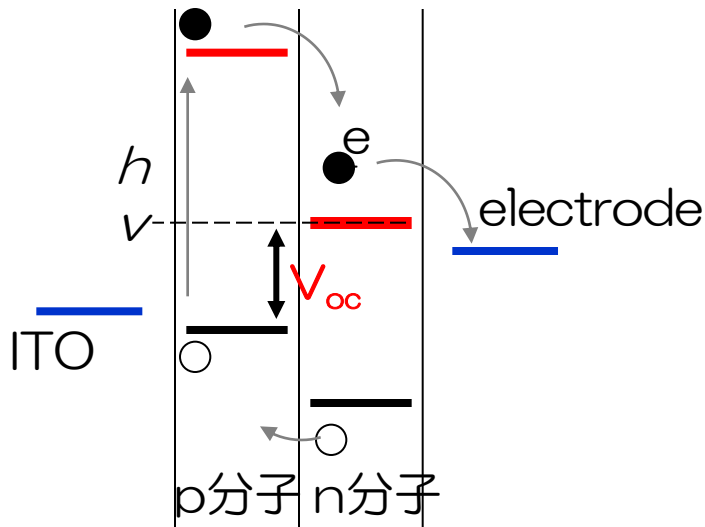
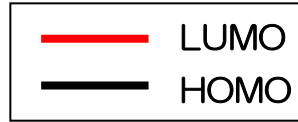
平均IPCE 80%, Voc×FF=0.5と仮定したとき

理論値の仮定	積算電流(mA/cm²) (平均IPCE=80%)	最大変換効率(%) (平均IPCE=80%)
600nmまですべて吸収した場合(P3HTの限界)	10.6	5.3
700nmまですべて吸収した場合	16.2	8.1
800nmまですべて吸収した場合	21.6	10.9
900nmまですべて吸収した場合(色素増感N749の限界)	26.7	13.4
1000nmまですべて吸収した場合	30.2	15.1

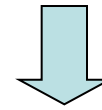
有機薄膜太陽電池における V_{oc} の起源

理論

実験



$$V_{oc} = \text{HOMO (p型)} - \text{LUMO (n型)} \text{ の理論}$$

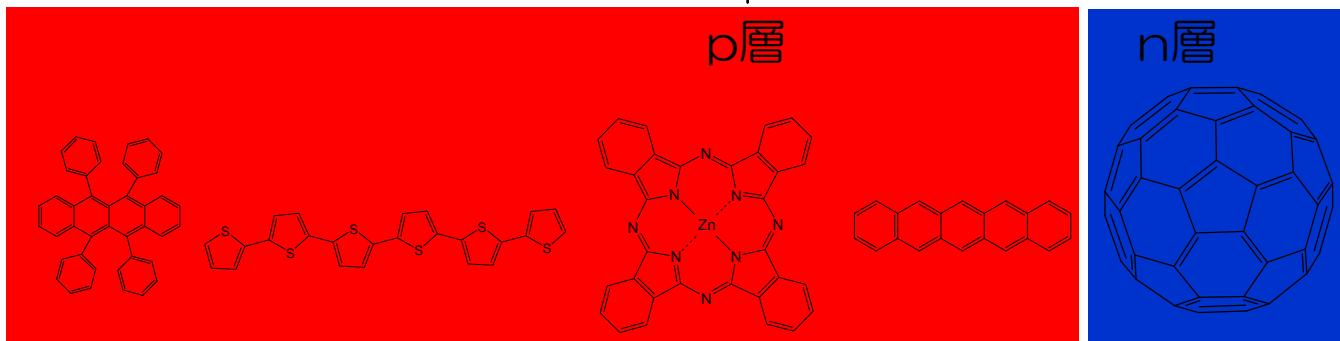
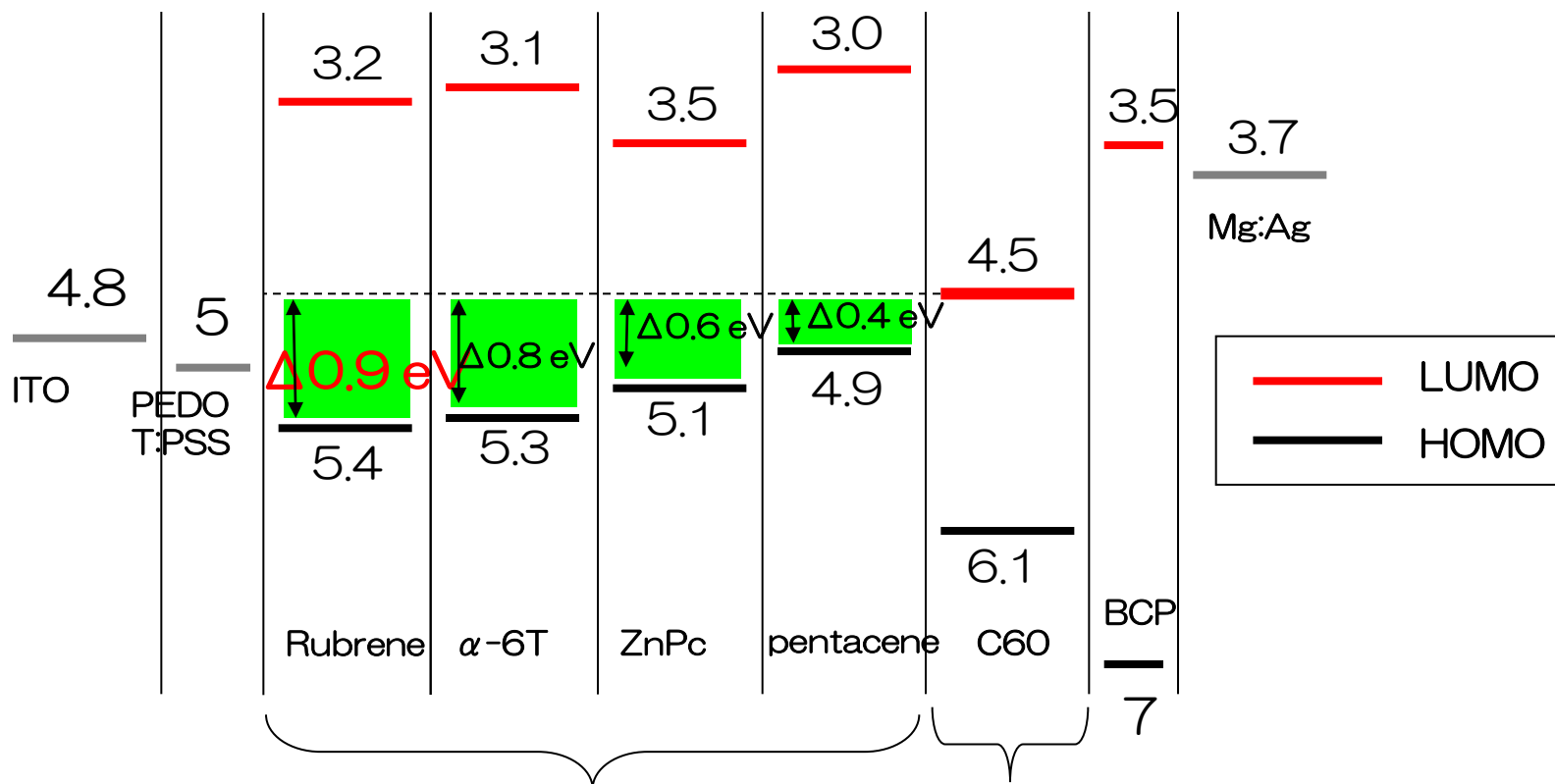


有機での V_{oc} は、HOMO(p型) - LUMO(n型)で実際に近似できるのか実験的に検証

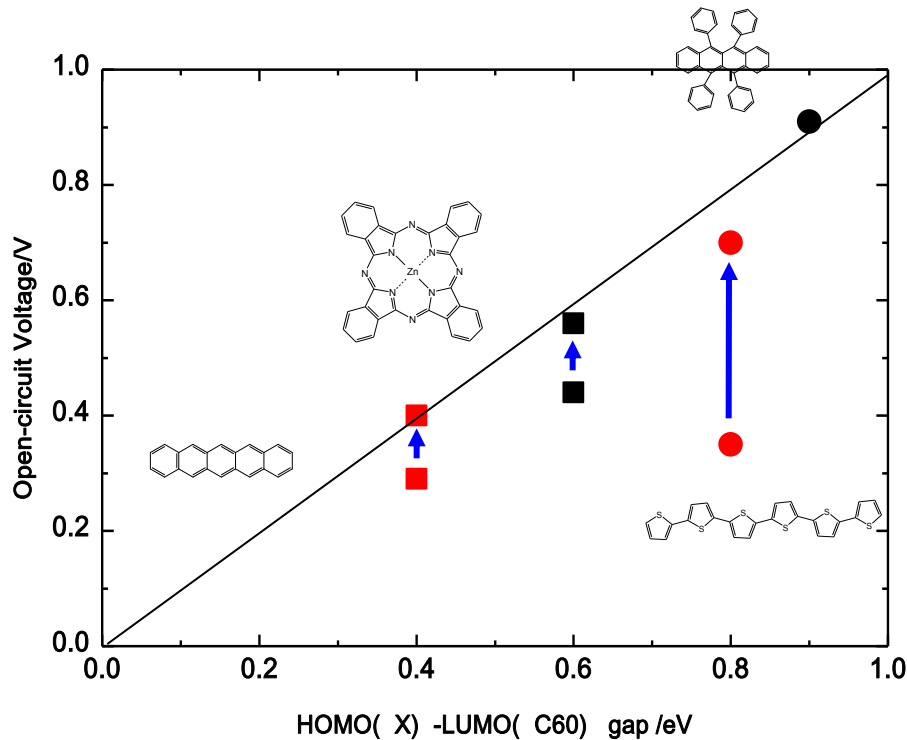
$$V_{oc} (\text{max}) = \text{HOMO (p型)} - \text{LUMO (n型)}$$

V. Dyakonov: *Physica E* 14 (2002) 53.

各p型半導体材料のHOMO-LUMO準位



各材料の最高性能デバイスで比較



α -6T: J. Sakai, T. Taima and K. Saito, Proceeding of 4th IEEE WCPEC, In press.

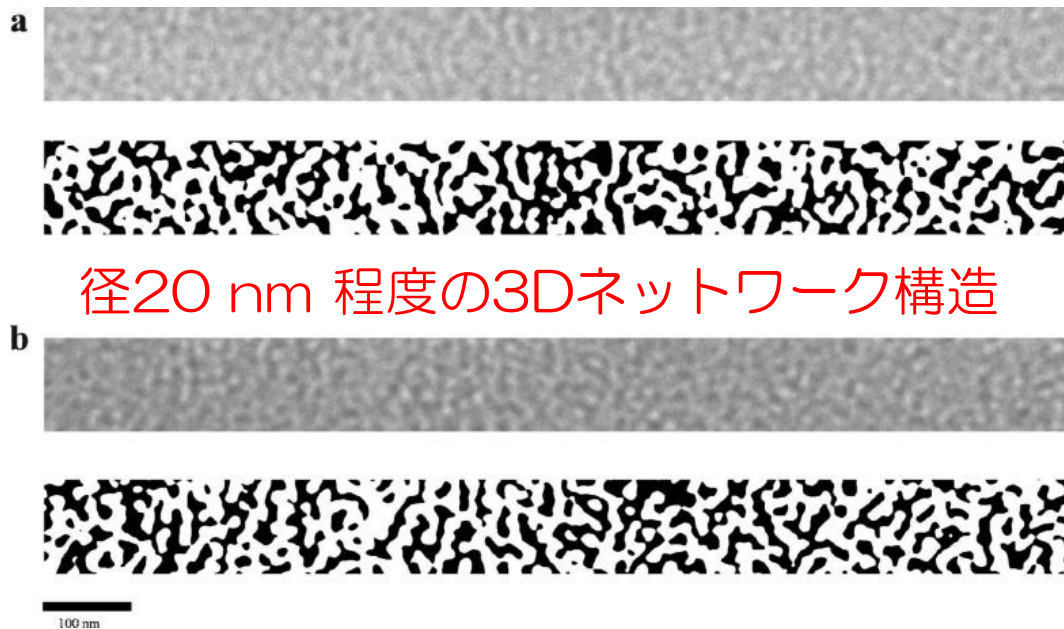
ZnPc: T. Taima, et. al., Jpn. J. Appl. Phys. 45 (2006) L217.

ペンタセン: J. Sakai, T. Taima and K. Saito, MRS meeting in Boston (2006),



- △ポリマー有機薄膜(有機分子と高分子)
 $V_{oc} = \text{HOMO}(p) - \text{LUMO}(n) - 0.3V$
- ×色素増感太陽電池(有機分子と TiO_2)
 $V_{oc} < 0.75$ (TiO_2 とレドックスで規定)
- ×CIGS (無機材料でバンド理論)
 $V_{oc} = E_g - 0.5V$ (V_{oc} の飽和)
- ×Si (無機材料でバンド理論)
 V_{oc} は0.9V付近で飽和

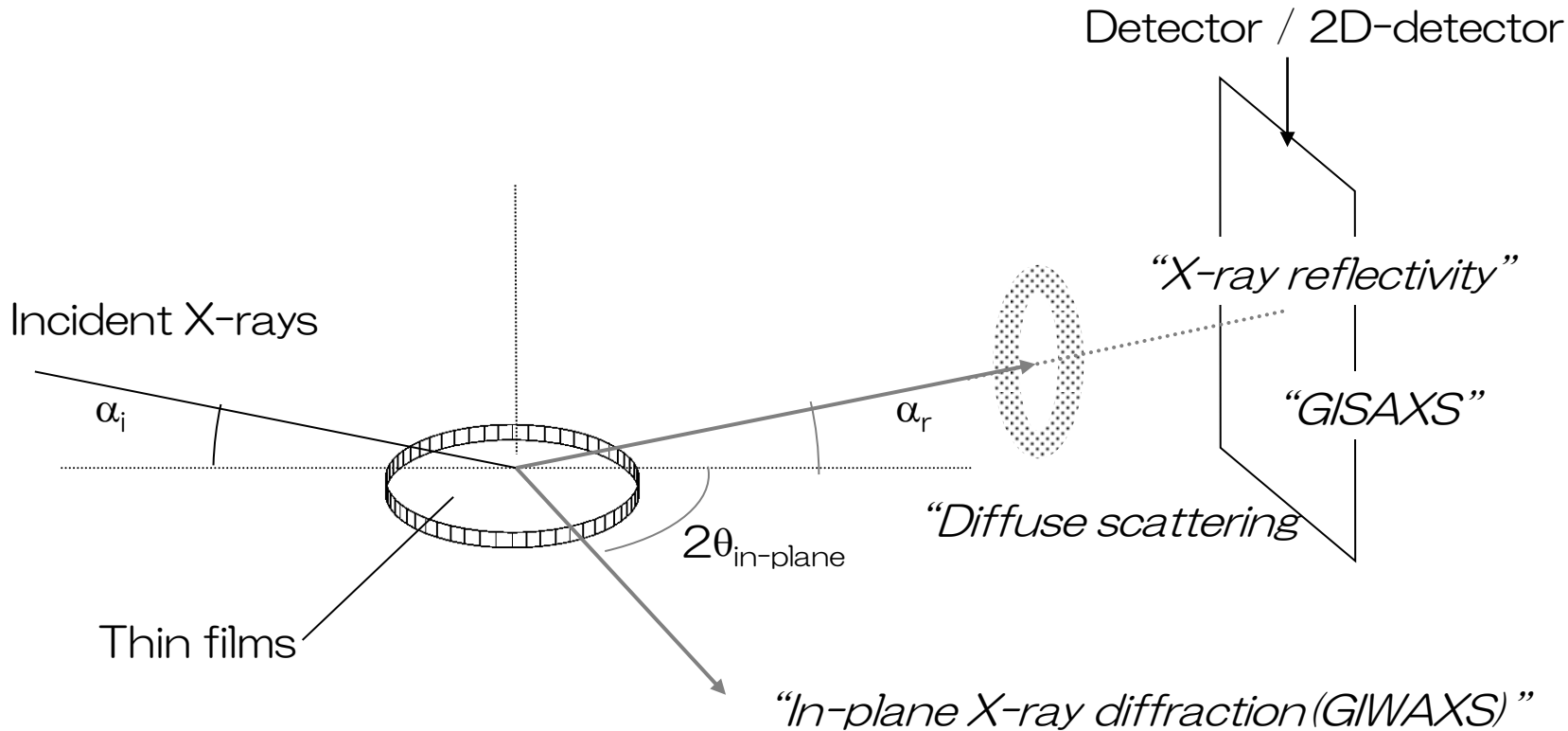
バルクヘテロ接合(P3HT:PCBM)構造のTEM像



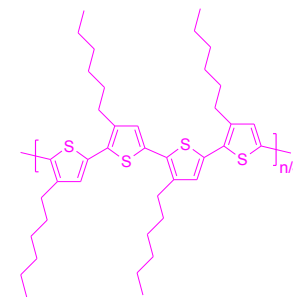
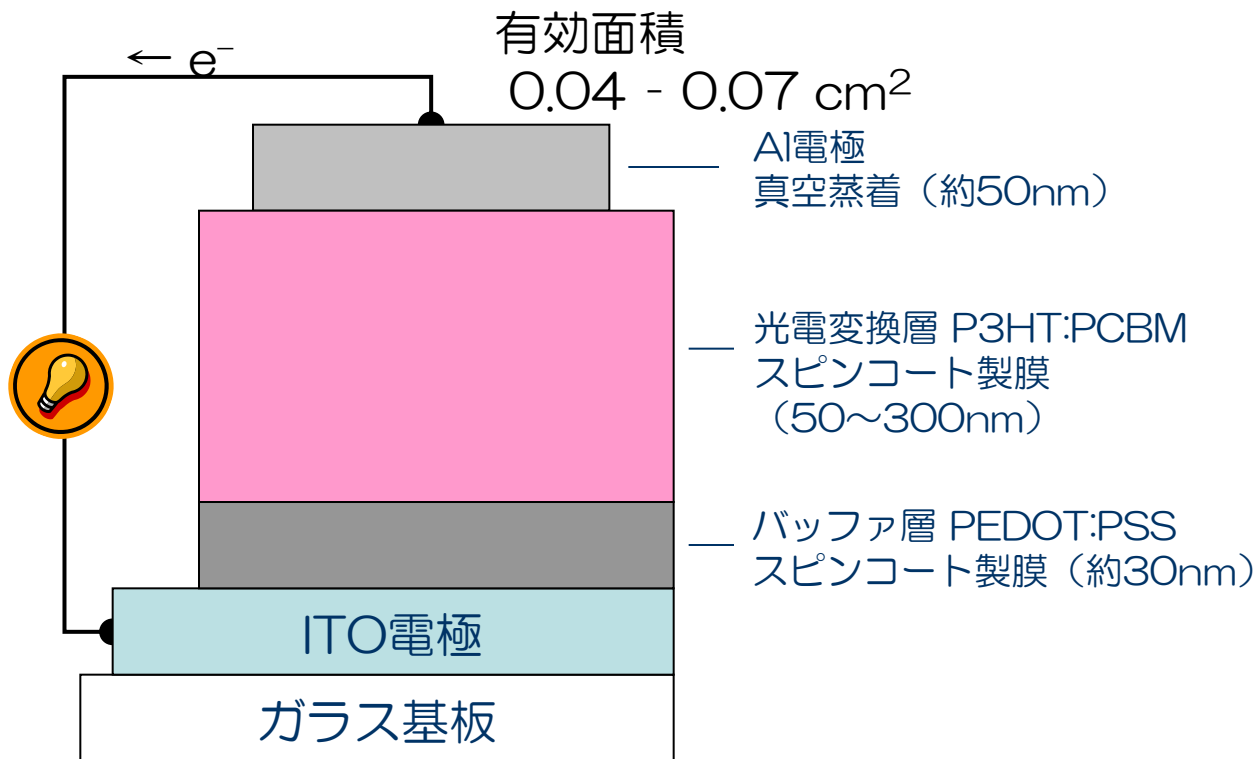
J.S.Moon et al., Nano letter 9(2009)230

モルフォロジーだけでは内部の微細構造が分からない。
非破壊かつその場観察をしたい。

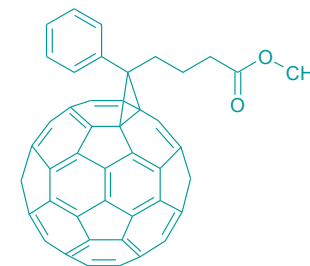
薄膜解析用の総合的な斜入射X線評価システム



バルクヘテロ接合型 (P3HT:PCBM) 太陽電池



p 型半導体
P3HT (regioregular)



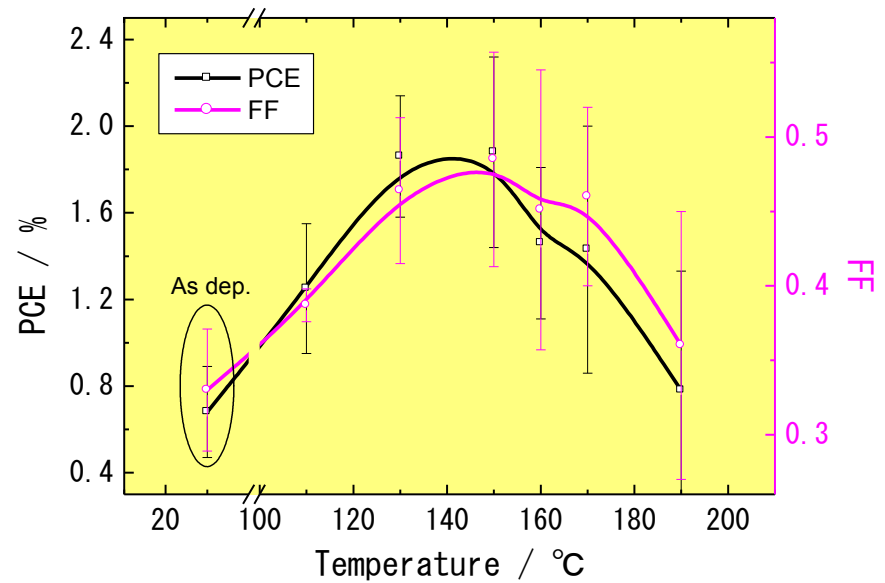
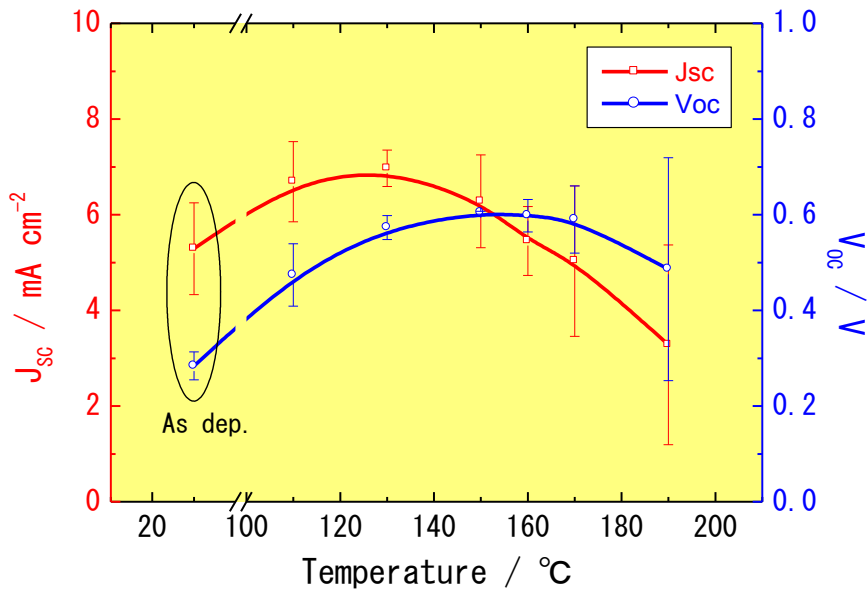
n 型半導体
PCBM



ソーラーシミュレータ
AM 1.5 G, 100 mW/cm²

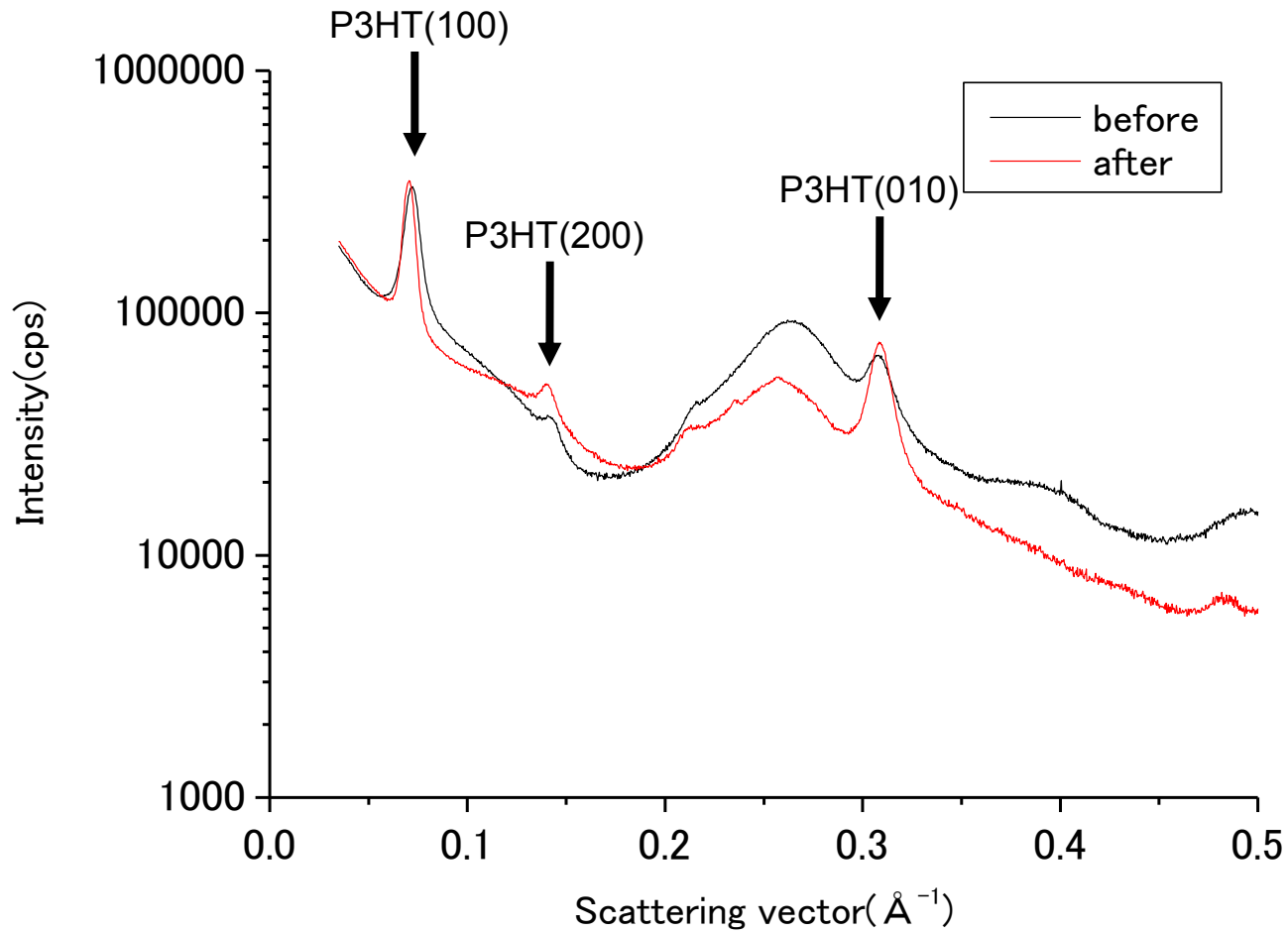
I-V特性：熱処理温度依存性

[ITO / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM / Al] \longrightarrow デバイス作成後に熱処理

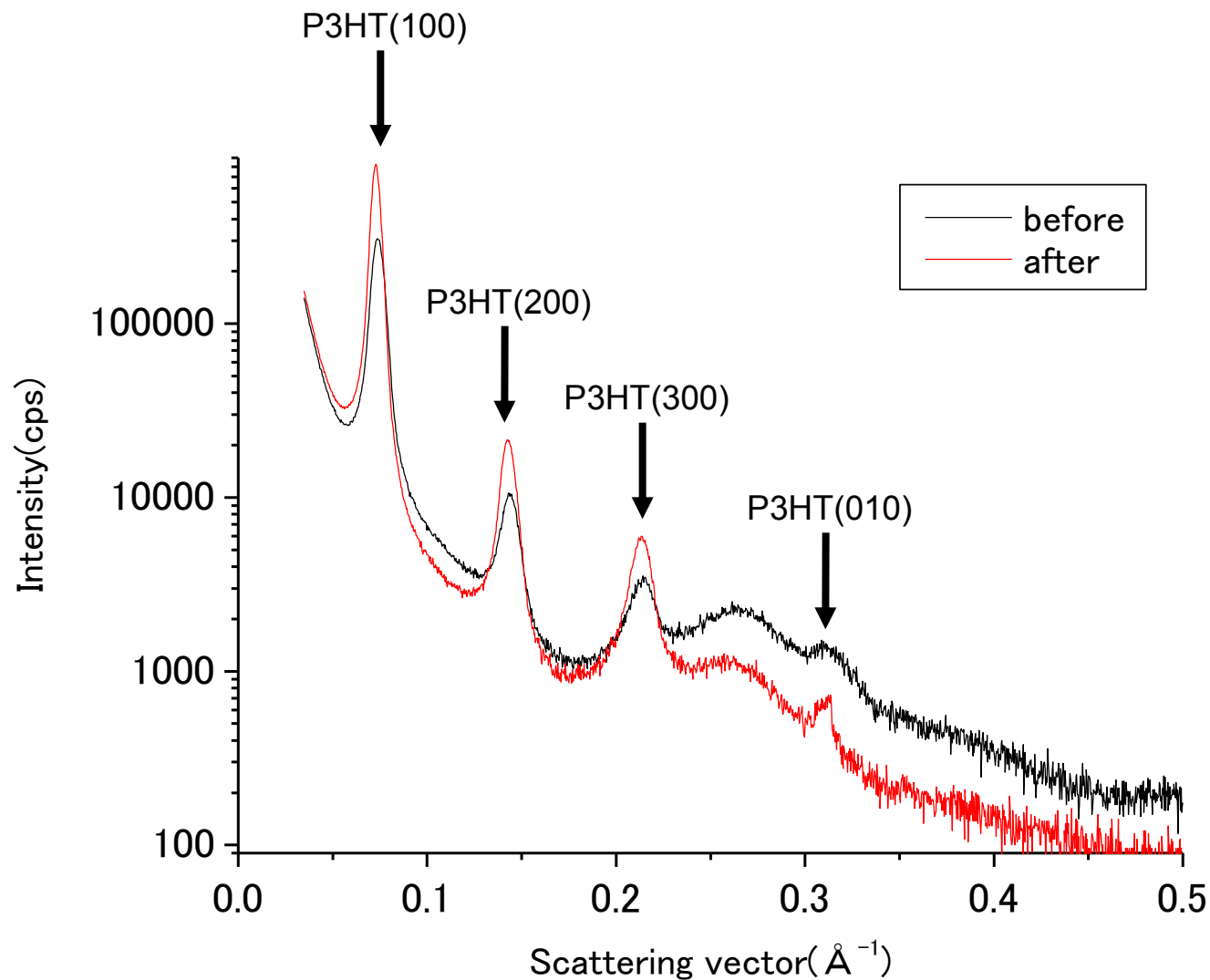


各太陽電池特性が130~150°Cで最大値を示した。

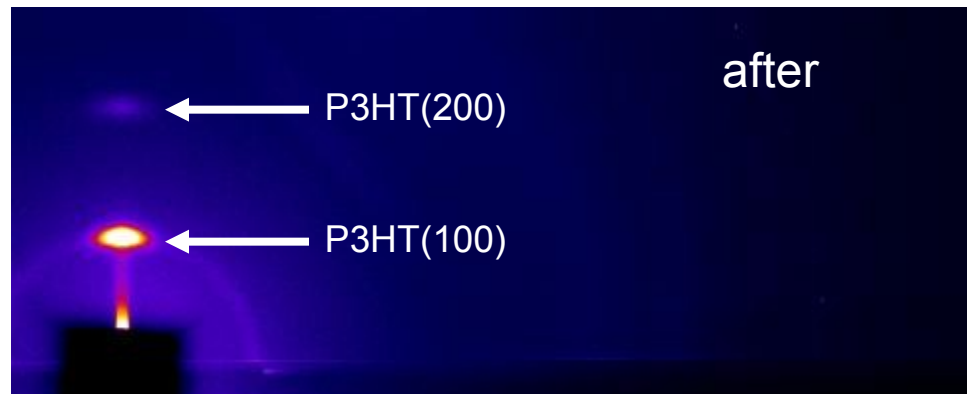
P3HT:PCBM膜の熱処理効果：In-plane GIXD



P3HT:PCBM膜の熱処理効果：Out-of-plane GIXD



P3HT:PCBM膜の熱処理効果：2D-detector(PILATUS)



配向変化無し（ピーク形状は判別できない。）

謝辞（敬称略）

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター
當摩哲也、山成敏広、大橋昇、小江宏幸

高輝度光科学研究センター
小金澤智之, 広沢一郎, 佐藤真直, 豊川秀訓

神戸大学 三崎雅裕
九州工業大学 永松秀一
京都工芸繊維大学 佐々木園