

遷移金属酸化物が 有機太陽電池の変換効率を向上

マーク・T. グライナー、リリー・チャイ、ルー・チェンホン

有機太陽電池分野では、高い電力変換効率を目指してさまざまな取り組みが行われてきた。こうしたなか、開放電圧と短絡電流、曲線因子を改善するために電極修飾剤として遷移金属酸化物を使用すると、PCEを大幅に向上できることが明らかになった。

有機太陽電池(OPV)は、従来の無機太陽電池より安価に提供できる。さらに、柔軟で曲げることのできる形状であるため、新しい携帯型電力アプリケーションや、ロールツーロール印刷のようなユニークな製造プロセスを実現することも可能だ(図1)。こうした特徴が、再生可能エネルギーを民生用電子機器市場に普及させる道になるかもしれない。

OPVは、コストや製造の面で無機太陽電池より優れているが、電力変換効率(PCE: power conversion efficiency)が低いために普及の妨げになってい

た。しかし、最近ではOPVの研究が進んでPCEが大幅に向上し、事業として魅力的になりつつある。こうしたOPVの進歩は、高効率OPVを実現するために界面技術が重要であることが認識されたことが大きく影響している。

有機太陽電池の動作原理

太陽電池は、光の吸収によって移動性の電荷キャリアを発生させ、電荷を2つの電極に集めることによって電圧を生成する。OPVの場合は有機分子が光を吸収する。一般にOPVにはバ

ルクヘテロ接合が用いられている。

バルクヘテロ接合は、ドナー分子とアクセプタ分子の相が混合してデバイス全体に広がった構造をしている(図2)。このドナー分子とアクセプタ分子が混合した有機相は、2つの電極、アノードとカソードの間に挟まれている。

光を吸収すると、電子は、正の電荷をもった「正孔」をドナー分子上に残して、ドナー分子の最高被占分子軌道(HOMO: highest occupied molecular orbital)から、アクセプタ分子の最低空分子軌道(LUMO: lowest unoccupied

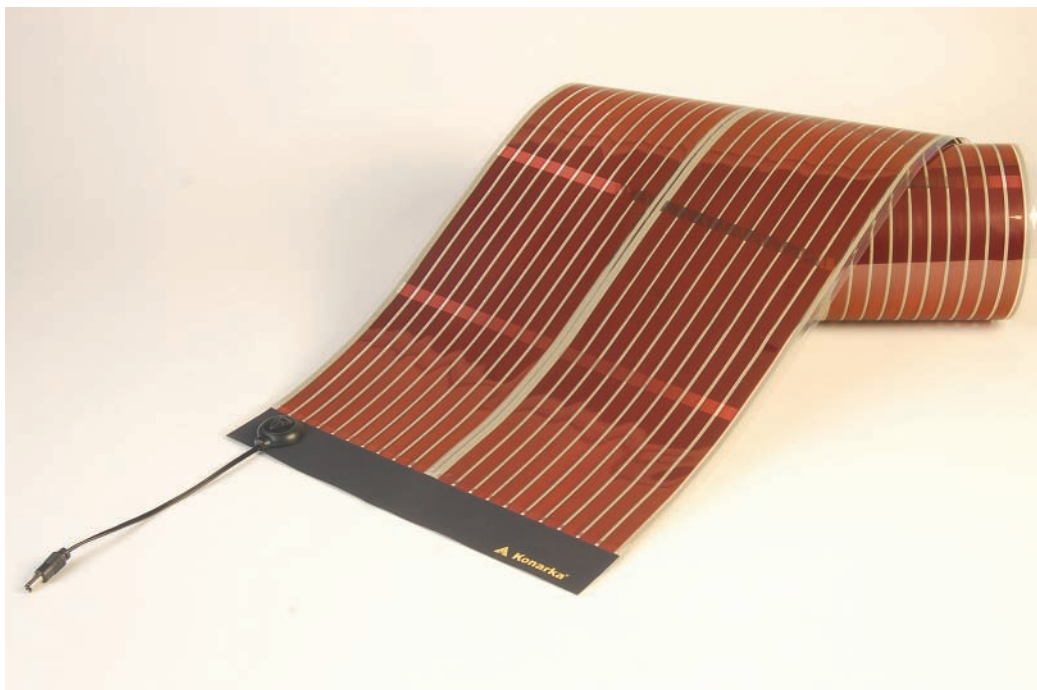


図1 有機太陽電池は、Konarka社の太陽光パネル「Konarka Power Plastic」のような、曲げることのできる柔軟なプラスチックで製造することができる。(提供: Konarka社)

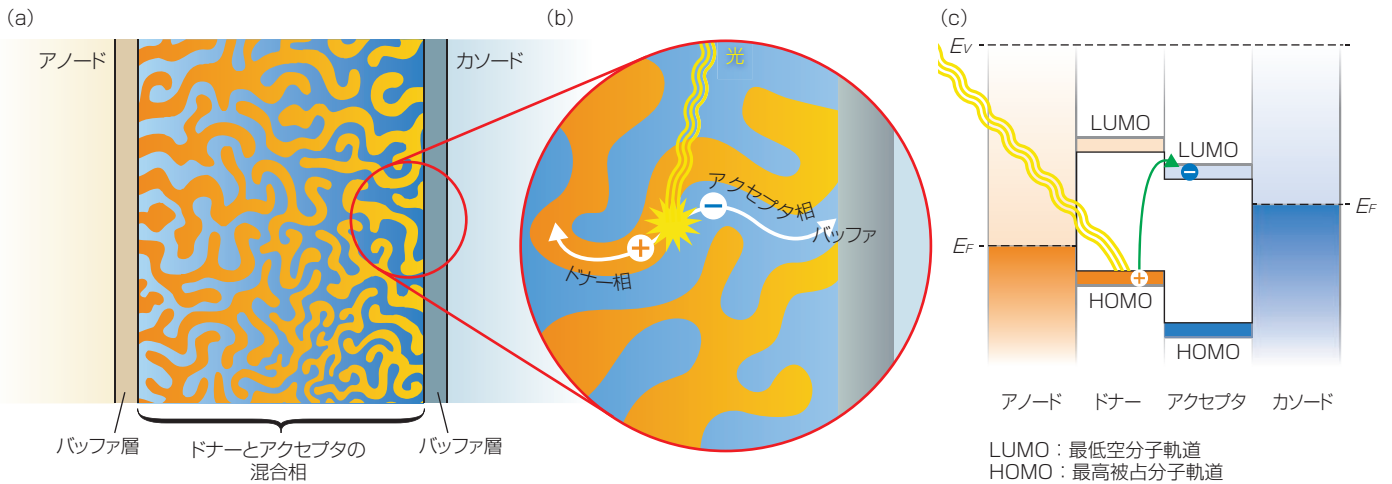


図2 バルクヘテロ接合型有機太陽電池の構造(a)の中では、光の吸収によって、ドナー相とアクセプタ相の中を移動する電子と正孔が発生する(b)。エネルギー準位図(c)の中で、 E_v は真空準位、 E_f はフェルミ準位を示す。

molecular orbital)に移動する。電子と正孔は、2つの電極に向かって、反対方向に動く。電子はカソード側に集まり、正孔はアノード側に集まる。

電荷を効率的に集め、高いPCEを実現するには、有機相と電極の界面が重要になる。電荷が界面を超えると、電圧降下が生じ、PCEを低下させることがある。また、もし電極が電荷を分離できなければ(電荷が混在していれば)漏れ電流が発生し、PCEを低下させる可能性もある。カソードは電子だけを集め、アノードは正孔だけを集める必要がある。電圧降下と漏れ電流は、電極と有機相の間に適切なバッファ層を挿入することによって、最小限に抑えることができる。

電極バッファ層の材料として、遷移金属酸化物が非常に優れていることがわかっている。遷移金属酸化物は、界面のエネルギー準位をセルの電圧が最大になるように調節できるほか、漏れ電流を小さくする整流特性をもっている。遷移金属酸化物は、化学的処理によって広い範囲の電子的特性を示すように調整することができ、そのため、非常に広い用途で使用できる。酸化物

には、カソードバッファ層に適したものもあれば、アノードバッファ層に適したものもある。

電力変換効率

PCEは、入力した太陽光エネルギーに対する出力電力エネルギーの割合として定義され、開放電圧(V_{oc})、短絡電流(J_{sc})、曲線因子(FF)の3つのパラメータの積で表される。

V_{oc} は太陽電池が生成できる最大電圧、 J_{sc} は太陽電池が生成できる最大電流、 FF は太陽電池が生成できる最大出力を示すパラメータである。

V_{oc} 、 J_{sc} 、 FF の3要素はすべて、電極相と有機相の界面に大きく依存する。そのため、電極相と有機相の界面に金属酸化物のバッファ層を挿入すれば、これらの3要素をOPVの性能が向上するように最適化することができる。

エネルギー準位の調節と V_{oc}

有機太陽電池が実現できる V_{oc} の最大値は、ドナー分子のHOMOとアクセプタ分子のLUMOの差によって決まる。しかし、最大の V_{oc} は、電極相と有機相の界面でエネルギー準位を適切に調節

した場合にのみ得ることができる。

エネルギー準位の調節は、HOMOまたはLUMO準位と電極のフェルミ準位の差を参照して行う。この差をそれぞれ $\Delta HOMO$ 、 $\Delta LUMO$ と示す(図3)。界面での電圧降下をゼロにするためには、HOMO(LUMO)準位はアノード(カソード)のフェルミ準位と完全に等しくすべきである。すなわち、アノードの界面では $\Delta HOMO$ がゼロ、カソードの界面では $\Delta LUMO$ がゼロでなければならない。

最近、金属酸化物は、エネルギー準位を広い範囲で調節できることが明らかになった。電極のフェルミ準位が分子のHOMO準位より低いときは、 $\Delta HOMO$ は最小に達し、電極のフェルミ準位が分子のLUMO準位より高いときは、 $\Delta LUMO$ は最小に達する。

電極のフェルミ準位は、仕事関数 ϕ によってパラメタライズされる(仕事関数 ϕ によって変わる)。仕事関数は、物質から電子を取り出す(または物質に電子を加える)ときのエネルギーの損失(または増加)を表す。 V_{oc} は、アノードの仕事関数がドナー分子のイオン化エネルギーより大きく、カソードの

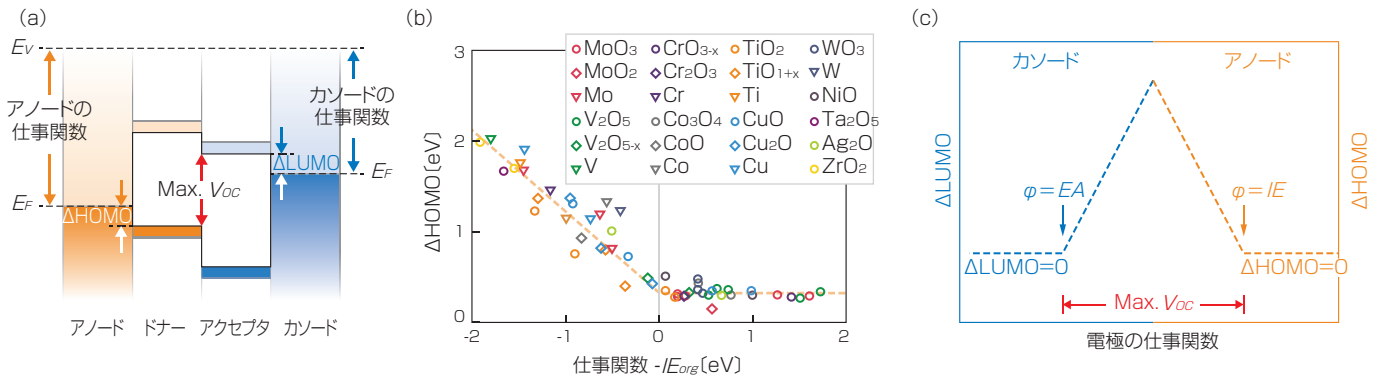


図3 バルクヘテロ接合型太陽電池デバイスのエネルギー準位図には、カソードとアノードの仕事関数、HOMO、LUMOとの差(ΔHOMO、ΔLUMO)、開放電圧 V_{oc} が示されている。

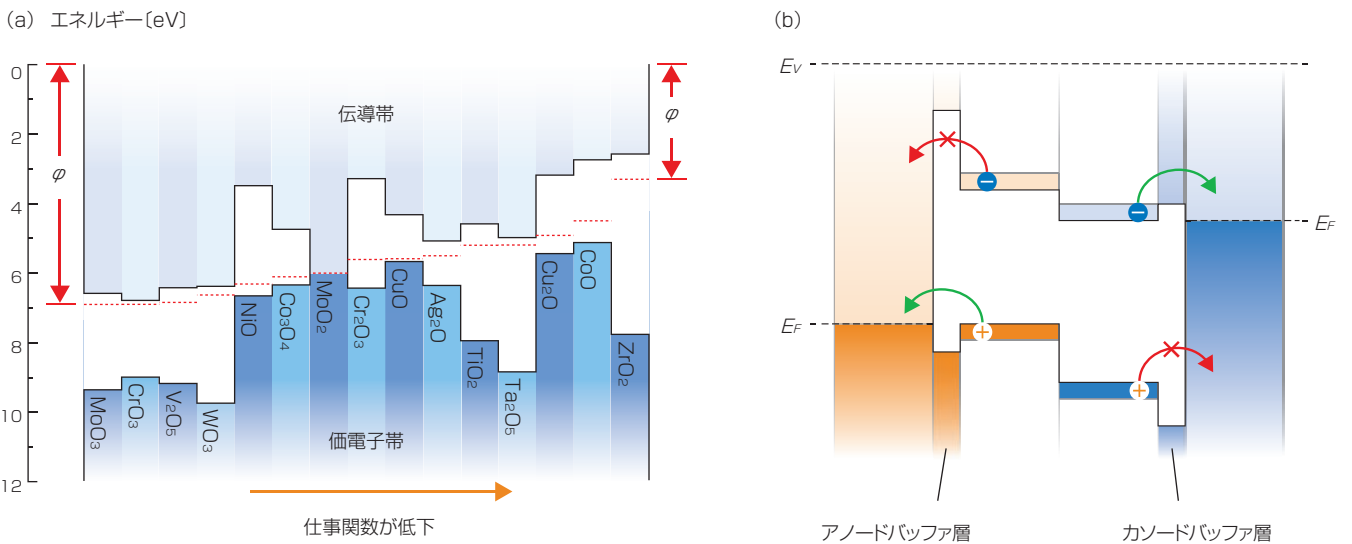


図4 図は、電子の進入を阻止するアノードバッファ層または正孔の進入を阻止するカソードバッファ層として機能する、さまざまな遷移金属酸化物の電子エネルギー準位を示す。

仕事関数がアクセプタ分子の電子親和力より小さいときに最大になる。すなわち、最大の V_{oc} は、ドナーのHOMO準位とアクセプタのLUMO準位のエネルギーの差に比例する。HOMO準位とLUMO準位が各電極のフェルミ準位と等しくない場合は、 V_{oc} は理想値よりも小さくなる。

V_{oc} を最大にするためには電極の仕事関数を調整する必要があるが、これに遷移金属酸化物が使用できる。遷移金属酸化物の仕事関数は幅が広いからだ。例えば、チタン、亜鉛、タンタル、ジルコニウムの酸化物である TiO_2 、 ZnO 、

Ta_2O_5 、 ZrO_2 のように仕事関数の低いものは、カソードバッファ層として使用できる。また、モリブデン、ニッケル、銅、バナジウムの酸化物である MoO_3 、 NiO 、 CuO 、 V_2O_5 のように仕事関数の高いものは、アノードバッファ層として使用できる。

金属酸化物は、金属より仕事関数をかなり高くできるため、金属電極より有用性が高い。金属の中で最も仕事関数が高いとされているのはプラチナ(Pt)で約5.3eVであるのに対し、酸化物の中で最も仕事関数が高いとされるバナジウム酸化物(V_2O_5)は約7.0eVである。

さらに、仕事関数の高い金属は金(Au)やプラチナ(Pt)といった高価な貴金属だが、仕事関数の高い酸化物は、 MoO_3 や V_2O_5 といった低価格の鉱物である。

金属酸化物は、仕事関数の低い電極に対しても、金属より有用性が高い。カルシウム(Ca)やマグネシウム(Mg)といった仕事関数の低い金属は反応性に富む傾向があり、有機分子と接触すると分子の化学結合を破壊することがある。一方、ジルコニウム酸化物(ZrO_2)やチタン酸化物(TiO_2)といった仕事関数の低い酸化物は化学的に不活性である。

漏れ電流と J_{sc} および FF

J_{sc} と FF はいずれも漏れ電流の影響を受ける。太陽電池デバイスにおいて、1つの電極に正孔と電子の両方が集まると、正味電流が減少し、 J_{sc} と FF も減少する。

金属電極は電荷を分離できないが、酸化物は、電子バンド構造が正しければ電荷を分離できる。遷移金属酸化物は、p型半導体からn型半導体までの幅広い電子構造をもつことができる(図4)。バンドギャップが広く、仕事関数の高いp型酸化物は、正孔は通過させるが電子は通過させないため、理想的なアノードバッファ層といえる。バンドギャップが広く、仕事関数の低いn型酸化物は、電子は通過させるが

正孔は通過させないため、理想的なカソードバッファ層といえる。

これまで報告されたOPVのPCEで最も高いものは約8%である。こうした高いPCEを実現するためには、エネルギーの調節と電荷の分離が可能な電

極バッファ層が不可欠である。遷移金属酸化物は、エネルギー調節と電荷分離の両方の性質をもっているため万能のバッファ層といえる。今後もOPVのPCEを向上する上で、遷移金属酸化物は重要な役割を担うだろう。

参考文献

- (1) W.Z. Cai et al., Solar Energy Mat. and Solar Cells, 94, 2(2010).
- (2) E.L. Ratcliff et al., J. Phys. Chem. Lett., 2, 11(2011).
- (3) T. Gershon, Mat. Sci. and Technol., 27, 9(2011).
- (4) M.T. Greiner et al., Nat. Mat., 11, 1(2012).
- (5) B. Kippelen and J.L. Bredas, Energy & Environ. Sci., 2, 3(2009).
- (6) R. Po et al., Energy & Environ. Sci., 4, 2(2011).
- (7) C. Tengstedt et al., Appl. Phys. Lett., 88, 5, 053502(2006).

著者紹介

マーク・T.グライナー (Aark T. Greiner) と、リリー・チャイ (Lily Chai) はカナダのトロント大学 (University of Toronto) 材料科学工学部門 Tier 1有機オプトエレクトロニクスのポストドク研究者、ルー・チェンホン (Zheng-Hong Lu) は教授兼カナダリサーチチエア。e-mail: mark.greiner@utoronto.ca URL: www.utoronto.ca

LFWJ

LED JAPAN Conference & Expo Strategies in Light

2012



The Leading Events for the Global LED and Lighting Industry

LEDとLED照明の今と未来がわかるイベント

2012年9月25日(火) - 27日(木)

パシフィック横浜 アネックスホール F203+204

カンファレンス申し込み受付中!

早期割は、8月17日(金)まで

▶▶▶ <http://www.led-japan.com/>

**注目の講演
プログラム
詳細はwebへ!**

- 9/25(火) **基調講演** 固体照明市場の可能性、その応用と開発への挑戦
OSRAM Opto Semiconductors, Solid-State Lighting Markus Klein
- 9/26(水) **基調講演** 日本のLED(ランプ・照明器具)の普及状況と今後の市場展望
パナソニック株式会社 エコソリューションズ社 清水 義正
- 9/27(木) **LED照明プロジェクト** ルーヴル美術館向け照明器具開発
東芝ライテック株式会社 森山 巖與

お問い合わせ・お申し込み

LEDジャパン事務局 株式会社 ICS コンベンションデザイン
TEL: 03-3219-3643 FAX: 03-3219-3628 e-mail: led@ics-inc.co.jp