

有機薄膜太陽電池の構造評価の試み

東京農工大学 工学部・化学物理工学科 箕田弘喜

Attempt to Evaluate the Structure of Organic Thin Film Solar Cells

Hiroki Minoda

Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

有機太陽電池(OPV)のバルクヘテロ接合(BHJ)構造を制御することは、電力変換効率を向上させるために不可欠であり、BHJの有機半導体ドメインの界面を視覚化することは、OPVの開発にとって重要である。ただし、BHJ界面構造の評価は、有機ドナードメインと有機アクセプタードメインが近接しているため、多くの場合困難である。接合部での効率的な励起子の分離を維持するために、これらの有機ドメインの間隔は通常100ナノメートル未満である。この研究では、BHJの界面構造を可視化するために、ドナーとして金属を含まないフタロシアニン(H_2Pc)とアクセプターとしてフラーレン(C_{60})で構成されるサブミクロン厚さのOPVを採用し、位相板走査透過型電子顕微鏡(P-STEM)により、数十ナノメートルの間隔でBHJの界面構造を視覚化することに成功した。この結果は、有機ハイブリッド材料の分析におけるP-STEMの大きな可能性を明確に示している。

Controlling the bulk heterojunction (BHJ) structure of organic photovoltaic cells (OPVs) is essential for improving their power conversion efficiency. Visualizing the interfaces of the organic semiconductor domains in BHJs is important for the development of OPVs. However, the evaluation of the BHJ interface structure is often challenging owing to the close proximity of donor and acceptor organic domains, which are typically spaced less than one hundred of nanometers for keeping efficient exciton separation at the junction. In this study, a sub-micrometer-thick OPV composed of metal-free phthalocyanine (H_2Pc) as the donor and fullerene (C_{60}) as the acceptor was adopted to visualize the interface structure of BHJs. Phase plate scanning transmission electron microscopy (P-STEM) enabled the visualization of the interface structure of the BHJ with a spacing of tens of nanometers. This observation clearly demonstrates the significant potential of P-STEM for analyzing organic hybrid materials.

1. はじめに

再生可能エネルギーの生産拡大は持続可能な社会にとって不可欠である。そのため、再生可能エネルギーの生産方法である太陽電池のエネルギー変換効率の向上が必須となっている。有機材料をエネルギー変換用の半導体として使用する有機太陽電池(OPV)は、製造コストの観点から有望な太陽電池と考えられている¹⁻³。当初、OPVはドナー材料層とアクセプター材料層で構成される二層構造として製造された¹。しかし、受光面積や活性層を大きくして得られるパワーを大きくしようとしても効果はなかった。これは、光照射に

より発生した電子や正孔の拡散長が短く、すぐに消滅することが理由である。励起子の拡散長は通常、数十ナノメートル^{3,4}で、電荷キャリア(電子と正孔)の短い拡散長に適合するようにセル構造を最適化する必要がある。この問題を克服するために、規則的なバルクヘテロ接合(BHJ)の形成が提案された⁵⁻⁷。

OPVの開発における課題は、膜の成長の制御である。ドナー材料とアクセプター材料を使用した結晶性の高いデバイスの製造と、BHJの界面構造の制御は、高いエネルギー変換効率を実現するために必要である。したがって、界面構造の評価はOPV研究にとって重要である。ただし、有機材料は軽元素で構成されているため、これは困難で、X線回折が結晶構造を調べるために広く使用されている。ただし、X線回折は試料の局所構造やBHJの界面構造を明らかにするには適していない。走査型電子顕微鏡(SEM)も試料構造を研究するための一般的な方法であり、SEM観察の詳細についてはこの論文で説明するが、SEMを使用してドナー材料とアクセプター材料を同時に区別することはできない。原子間力顕微鏡も構造研究のための強力なツールであるが、調べられるのは表面構造のみであり、OPVデバイス内の界面構造は評価できない。したがって、OPVの界面構造を解析するための適切な可視化手法を確立する必要がある。

この研究では、位相差走査型透過電子顕微鏡(P-STEM)⁸⁻¹⁰を使用して、真空蒸着および共蒸着によって作製されたフラーレン(C₆₀)と金属フリーのフタロシアニン(H₂Pc)で構成されるOPVの構造評価を試みた。ポリジメチルシロキサン(PDMS)の共蒸着法を使用して、成長する2つの分子の拡散を強化してBHJの構造を制御した。これらのOPVは軽元素のみで構成されており、電子顕微鏡での像のコントラストが低いため、これまでこのBHJを構成する2種類の分子の分布を実験的に示した研究報告はない。

2. 試料および方法

実験に使用したOPVは、C₆₀と、共蒸発剤誘起結晶化法によって生成された金属を含まないフタロシアニン(H₂Pc:C₃₂H₁₈N₈)で構成されている。この系では、H₂Pcがドナー(p型)成分、C₆₀がアクセプター(n型)成分です。基板温度は70°Cで、C₆₀およびH₂Pcの堆積速度はそれぞれ1.0および1.4Å/秒とした。デバイスの界面構造を制御し、高度に秩序化されたBHJを得るために、共蒸発成分としてポリジメチルシロキサン(PDMS)を0.35Å/sの蒸発速度で使用した¹¹⁻¹²。電子顕微鏡用試料は2つの方法で作製した。SEM試料は、酸化インジウムスズ(ITO)電極を備えたガラス板を、ダイヤモンドガラスカッターを使用して切断して準備し、その断面を観察した。走査型透過型電子顕微鏡(STEM)用試料は、集束イオンビーム(FIB)(日本電子JIB-4500)を用いて厚さ約100nmの薄片を切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)用マイクログリッド上に置き、P-STEM観察を行った。

SEM観察は、電界放射型電子銃を備えた走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-6700F)を用いて実施した。STEM観察は、電界放射型電子銃とSTEM用位相板(PP)交換用エアロックシステムを備えた200kV透過型電子顕微鏡(JEOL JEM-2100F)を用いて行った。OPVのドメイン構造の観察には、私たちが開発したP-STEMを使用した⁸⁻¹⁰。位相板としてゼルニケ位相板(ZPP)を使用した。ZPPは、中心に小さな穴のあるアモルファスカーボン薄膜(厚さ約25nm)である。この厚さのカーボン薄膜は、200keVの運動エネルギーを持つ電子に $\pi/2$ の位相変調を引き起こすことができる。

3. 結果と考察

図1(a)と1(b)はSEM画像の例を示しており、黒い矢印はITO電極を示している。図1(a)は上部電極のない領域を示し、図1(b)は黒い矢印で示されるAg上部電極のある領域を示す。試料領域はITO電極上に約700~800nmの厚さに成長した。試料は同じ条件で調製されたが、異なる見た目の構造を示している。さらに、試料領域の上に突き出た白い矢印で示される白いスパイクが観察された。図1(b)では電極が上にあるためスパイクはほとんど見えないが、図1(a)では上面全体に多数の針状構造が観察される。

SEMでは二次電子の放出確率の違いにより画像のコントラストが生じる。二次電子に含まれる反射電子は組成の違いを観察するためによく使用されるが、今回の研究で用いたSEM画像を構成する二次電子強度に占める反射電子強度の割合は大きくないため、組成由来のコントラストを得ることは困難である。一方、検出される二次電子の大部分を占める低エネルギー二次電子は、傾斜面の画像では明るく見えることが知られており、凹凸形状を示す地形画像の取得などに利用されている。

C_{60} は炭素のみで構成されているが、 H_2Pc には水素、窒素、炭素が含まれている。どの分子も原子番号が小さく、組成の違いによる二次電子放出確率の差が小さい原子で構成されている。これにより、 C_{60} ドメインと H_2Pc ドメイン間のコントラストが非常に弱くなることが予想される。したがって、これら2つの画像で観察されるコントラストは試料の形態に関連していると結論付けることができる。ガラス基板をガラスカッターで切断したところ、比較的密度の低い部分に亀裂が入り、亀裂がガラス表面にまで伸び、亀裂部分の断面が露出した。表面は膜の下にある構造ではなく、断面の粗さを反映する。白い矢印で示すように、試料の上部に形成されたスパイクは、おそらくその形状のため、他の領域のものより明るく見えている。観察された表面領域では分子分布の密度が低く、表面形態は膜の構造によって影響を受けたが、 C_{60} と H_2Pc の分布によっては影響を受けなかった。したがって、SEM画像は C_{60} 相と H_2Pc 相の分布に関する情報を提供できず、BHJの界面構造を評価するために使用することはできないといえる。

図2は、2つの異なる光学条件下で取得された C_{60} および H_2Pc のOPV試料のSTEM画像の比較を示している。どちらの画像にも位相コントラストと散乱コントラストが含まれているが、図2(a)はZPPを使用して取得したP-STEM画像を示しており、主に位相コントラストを示している。一方、図2(b)は、ZPPを使用せずに取得した同じ視野のSTEM画像で、主に散乱コントラストを示している。画像の明るさは、コントラストを直接比較できるように調整してある。画像の下からカーボン膜、黒く見えるITO膜、試料領域で

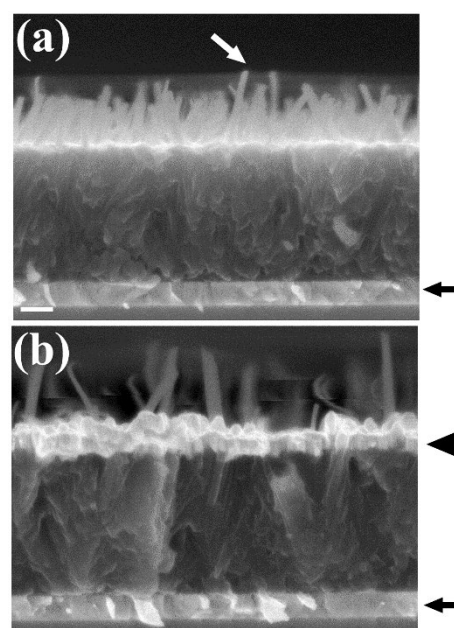


Fig.1 (a), (b) Two examples of the SEM images. Black arrows indicate the ITO substrate and a black arrow head indicates an Ag electrode. A white arrow indicates one of the needle-like structures protruding above the Ag electrode. A white scale bar (at the left bottom in (a)): 200nm.

あり、一番下のカーボン膜は、イオン処理中に試料部品が削られるのを避けるために、カバーとして形成したものである。図 2 (b) の散乱コントラスト画像では画像のコントラストが低いことがわかるが、図 2 (a) では、ZPP が使用されているため画像のコントラストが高くなっている。この試料は FIB 加工を使用して作製されており、顕著な表面粗さは観察されない。したがって、これらの画像コントラストは、SEM で見える形態学的コントラストからではなく、試料の内部構造から得られたものである。この像から、OPV 内では下地から垂直方向に長く伸びた針状構造が形成されていることがわかる。この構造は BHJ の形成に対応していると考えられる。明暗のコントラストは、 C_{60} ドメインと H_2Pc ドメインの質量密度の違いから説明することができる。

比較的大きな構造の画像コントラストは 2 つの画像で類似している。ただし、図 2 (b) では、微細なパターンがほとんど見えない。図 2 (b) に見られる比較的大きな暗い領域は、図 2 (a) でも同様に暗く見え、画像は互いに対応している。これは、電子と試料との相互作用により位相や散乱強度の変化が生じたことによるもので、明るいところは、電子との相互作用が小さい領域に対応している。散乱コントラストは、試料の質量厚みに依存して得られるコントラストで、例えば試料の原子密度の高い領域で暗く見えることになる。したがって、位相コントラスト (図 2 (a)) や散乱コントラスト (図 2 (b)) で見える明るい領域と暗い領域が異なる質量密度、すなわち異なる組成を有していることを示している。微細な構造は強いコントラストを提供せず、したがって、図 2 (b) では視覚化できない。この結果は、P-STEM 法が軽元素で構成された複合材料の分域構造の観察に非常に有効であり、OPV の構造評価に有効であることを示している。

4. 結論

PDMS と共蒸着された真空蒸着によって製造された C_{60} と H_2Pc からなる OPV の構造特性評価を、P-STEM を使用して実行しました。薄膜中に針状構造が確認された。この方法で得られるコントラストにより、試料内の特定の分子の分布に関する情報が得られるため、この方法は、軽元素で構成されるハイブリッド材料の相分離を研究するのに効率的と言えます。これは、OPV の断面におけるアクセプター分子とドナー分子の数十ナノメートルスケールの分布をサブマイクロメートルスケールの視野で直接観察し、OPV の BHJ の構造を明確に可視化した最初の研究です。これらの結果は以前の結果と一致しており、

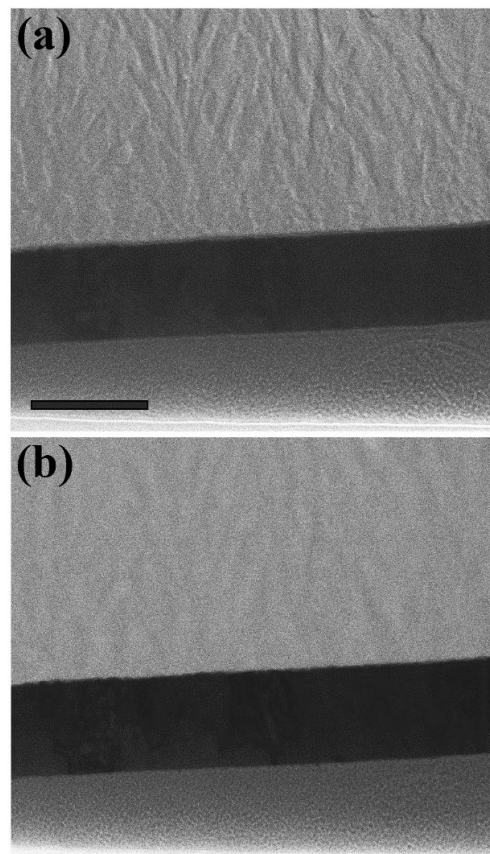


Fig. 2 A comparison of the image contrast of the STEM images (a) with and (b) without the ZPP. The arrows indicate two examples of the same areas which represent similar contrast in both images. A scale bar: 200 nm.

混合有機材料の構造特性評価における P-STEM の実質的な利点を明確に示しています。このような構造評価手法の使用は、より効率的な OPV の開発にとって非常に重要です。

5. 謝辞

本研究は、令和 3 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) Tang C. W.; Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* 48, 183 (1986).
- 2) Zhu L.; Zhang M.; Xu J.; Li C.; Yan J.; Zhou G.; Zhong W.; Hao T.; Song J.; Xue X.; Zhou Z.; Zeng R.; Zhu H.; Chen C. C.; MacKenzie R. C. I.; Zou Y.; Nelson J.; Zhang Y.; Sun Y.; and Liu F.; Single-junction organic solar cells with over 19% efficiency enabled by a refined double-fibril network morphology, *Nature Materials*, 21, 656 (2022).
- 3) Sajjad M. T.; Ruseckas A.; and Samuel I. D.W.; Enhancing Exciton Diffusion Length Provides New Opportunities for Organic Photovoltaics, *Matter*, 3, 341–354 (2020).
- 4) Guan X.; Wang S.; Liu W.; Qin D.; and Ban D.; Determining the exciton diffusion length of copper phthalocyanine in operating planar-heterojunction organic solar cells, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 89, 30201 (2020).
- 5) Peumans P.; Uchida S.; Forrest S. R.; Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using smallmolecular-weight organic thin films, *Nature*, 425, 158 (2003).
- 6) Scharber M. C. and Sariciftci N. S.; Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells, *Progress in Polymer Science*, 38, 1929–1940 (2013).
- 7) Hiramoto M.; Fujiwara H.; Yokoyama M.; Three - layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments, *Appl. Phys. Lett.* 58, 1062 (1991).
- 8) Minoda H.; Tamai T.; Iijima H.; Hosokawa F.; and Kondo Y.; Phase-Contrast Scanning Transmission Electron Microscopy, *Microscopy*, 64, 181–187 (2015).
- 9) Tsubouchi M.; and Minoda H.; Toward complex observation in electron microscopy using two-dimensional electron detector coupled with phase plate STEM, *Microscopy*, 71, 117–123 (2020).
- 10) Togashi M.; and Minoda H.; First step toward complex observations by 4D-STEM with phase plate, *Ultramicroscopy*, 249, 113729 (2023).
- 11) Kaji T.; Zhang M.; Nakao S.; Iketaki K.; Yokoyama K.; Tang C. W.; and Hiramoto M.; Co-evaporant Induced Crystalline Donor: Acceptor Blends in Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* 23, 3320–3325 (2011)
- 12) Kaji T.; Nakao S.; and Hiramoto M.; Effect of Co-evaporant Induced Crystallization on Needle Growth of Phthalocyanine Thin Films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 578, 63 (2013).