

高効率エネルギー変換素子の開発

電子技術課 寺澤 孝志 岩坪 聡* 角崎 雅博 釣谷 浩之*

1. 緒言

太陽電池は一般に、シリコン・化合物半導体系、色素増感-金属化合物半導体系、色素-有機半導体系に大別される。近年、分子機能材料を用いた新たな原理に基づく光電変換素子の研究開発が盛んになっている¹⁾⁻²⁾。これは、光合成の初期過程(一種の太陽電池)における電荷の発生と分離を、分子機能材料の接続により実現しようとするものであり、色素-有機半導体系に分類される。本研究では、有機半導体の導電性高分子を用いて光電変換素子を試作し、特性を比較した。

2. 実験方法

1) 分子機能材料 フォトン吸収しキャリアを発生させる機能分子には、ヘマトポルフィリン(HP)と、HPとZrCl₄の反応生成物(HPZr)を用いた。HPの特徴は、ポルフィリン環のπ電子の吸収が可視光域にあることと、光合成のクロロフィルや血液中の色素であるヘミンと構造が類似していることである。ホール輸送は導電性高分子のポリアニリン(PAn)と、PAnを硫酸やヨウ素でドーピング処理した物を用いた。PAnの特徴は、安定で、ドーピングにより導電率を制御できることや、ホールを輸送する分子ワイヤーの機能を期待できることである。電子の吸引と輸送には、1,4-ベンゾキノン(p-Q)と、バックミンスターフラーレン(C₆₀)を用いた。特徴は、電子吸引力が強いことである。

2) 光電変換素子 図1に光電変換素子のバンド構造例を示す。バンド構造は、紫外可視吸収スペクトル

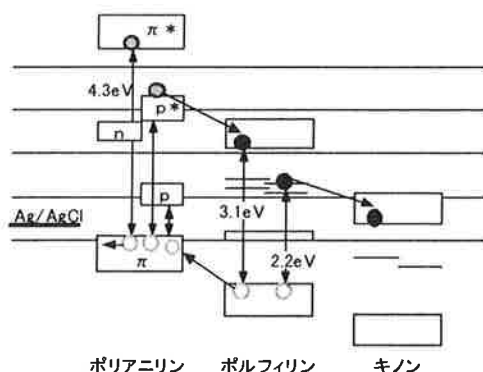


図1 光電変換素子のバンド構造例

のエネルギーとサイクリックボルタンメトリーの酸化還元電位より求めた。図では、PHで発生したキャリアがそれぞれホール輸送層、電子輸送層に電荷分離する様子を示している。実際には、構造の欠陥や不純物の影響で効率は1%程度である。光電変換素子の作製は、ITO基板(シート抵抗100Ω・cm)上に、溶媒(N-メチル-2-ピロリドン)で所定の濃度に調整した分子機能を塗布後、乾燥させることにより作製した。作製した素子は表1のとおりである。対極は、白金(200nm)のスパッタリング膜とした。

表1 光電変換素子の構造と機能性分子のモル比

構造	PAn(μM)	HP,HPZr(μM)	p-Q(μM)	C60(μM)
1 ITO/PAn/Pt	1			
2 ITO/PAn-HP/Pt	1	40		
3 ITO/PAn-HP/Pt	1	40		
4 ITO/PAn(H ₂ SO ₄)-HP/Pt	1	40		
5 ITO/PAn(I ₂)-HPZr/Pt	1	40		
6 ITO/PAn-p-Q/Pt	1		40	
7 ITO/PAn-C60/Pt	1		40	
8 ITO/PAnHP-PAnC60/Pt	0.5+0.5	40		40
9 ITO/PAnHPp-Q-PAnC60/Pt	0.5+0.5	40	40	40
10 ITO/PAnHPZr-PAnC60/Pt	0.5+0.5	40		40

3) 測定方法

定エネルギー分光感度特性(単色光)、I-V特性(白色光)は、それぞれ照射強度:250μW/cm²、照射面積:2cm²で行った。分光感度R(A/W)は、各波長の光量1Wの光を照射したときの光電流であり、入力(W)と出力(A)の比を表す。光量は、照射強度(μW/cm²)と受光面積(cm²)より求めた。

3. 実験結果

図2にPAn-HP、PAn-p-Q膜の表面抵抗の濃度依存性を示す。どちらも濃度の増加とともに表面抵抗が低下する。ドーピングと考えることもできHPのほうがその効果が大きい。p-Qは電子吸引力のため抵抗減少の効果は小さいと考えられる。

図3にPAn-HP-Cの暗状態および明状態での波長感度特性を示す。明らかに光電流が増加している。またPHに起因する吸収ピークが850、1000~1200nm現れているが、HP単体の500nm付近から相当長波長側にシフトしている

* 現 中央研究所

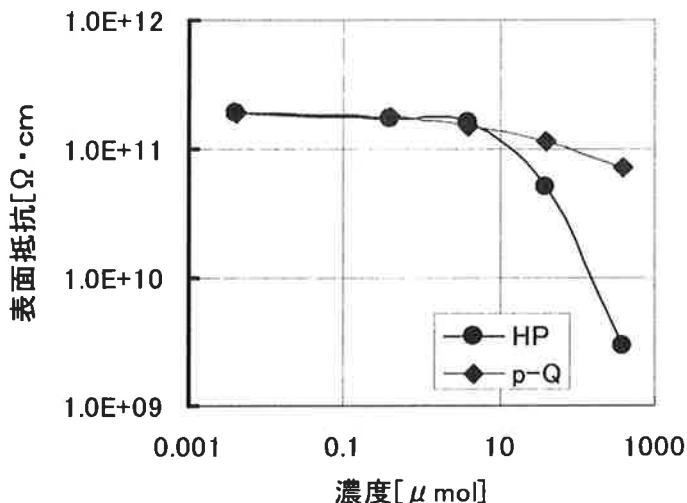


図2 PAn-HP、PAn-p-Q膜の表面抵抗の濃度依存性

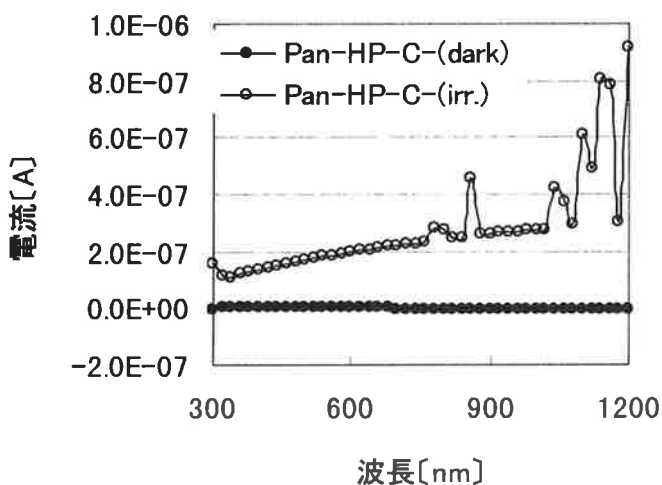


図3 PAn-HP-Cの暗状態、明状態での波長感度特性

図4にPAn-HP、PAn-HP-p-Q-Cの暗状態および明状態での波長感度特性を示す。どちらも光電流が2桁近く増加している。PAn-HP-Cでは、PAn-HPほど電流の変化は大きくなく、電荷分離がうまくいかなかった。これは、C60のPan膜内での分散状態や、界面の接続状態と大いに関係があると考えられるが、詳細は不明である。

キーワード：ポリアニリン、ポルフィリン、C60、

Development of an efficient energy conversion element

Takashi TERASAWA, Masahiro KADOSAKI, Satoshi IWATSUBO, Hiroyuki TURITANI

In this study, we carried out research and development of photoelectric transducer using molecular functional materials in which the design of the function is possible. We produced the photoelectric transducer experimentally, measured wavelength sensitivity behavior, I-V characteristics.

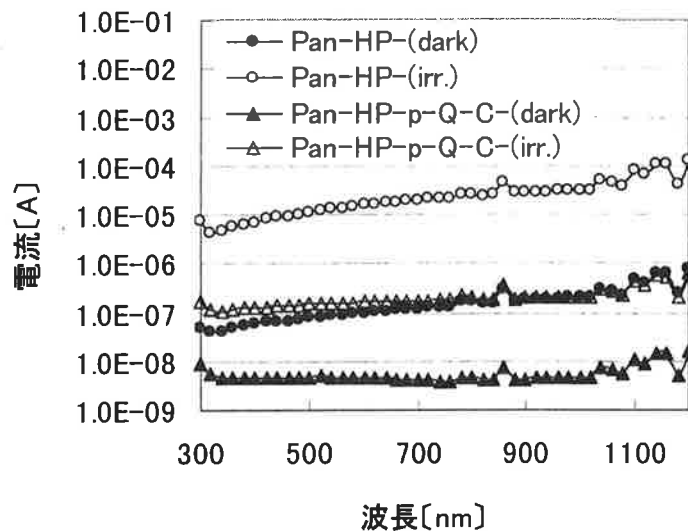


図4 PAn-HP、PAn-HP-p-Q-Cの暗状態および明状態での波長感度特性

4. まとめ

(1) PAn-HP、PAn-p-Q膜では、HP、p-Q濃度の増加とともに表面抵抗が低下するした。HPのほうがその効果が大きい。p-Qは電子吸引性のため抵抗減少の効果は小さい。

(2) PAn-HP-Cの明状態では、明らかに光電流が増加し、PHに起因する吸収ピークが1000~1200nm現れた。

(3) PAn-HP、PAn-HP-p-Q-Cではどちらも光電流が2桁近く増加した。

(4) 分子機能材料を用い、光電変換素子を開発した。光電流の増加が見られた。しかし、複数の分子を用いた場合、必ずしも設計道理にならなかった。

今後の課題 界面の制御と設計の最適化である。

参考文献

- 1) K. Yoshino et al., IEEE Trans. Electron Devices, vol. 44, pp. 1315-1324, 1997.
- 2) D. Gust et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 109, pp. 846-856, 1987