

グレーティングカップリング
表面プラズモン共鳴励起
および導波モード増強
逆型有機薄膜太陽電池に関する研究

A STUDY ON GRATING-COUPLED SURFACE PLASMON RESONANCE EXCITATION/WAVEGUIDE
MODES ENHANCED INVERTED ORGANIC THIN-FILM SOLAR CELLS

原 一馬

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程

電気情報工学専攻

目次

第 1 章	3
はじめに	4
太陽電池の分類	5
シリコン太陽電池	5
化合物太陽電池	6
有機太陽電池	7
第 3 世代太陽電池	8
有機薄膜太陽電池の発電と概要	8
バルクヘテロ接合有機太陽電池	10
有機材料	11
バッファ層	12
活性層	12
逆型有機薄膜太陽電池	13
太陽電池測定・評価	14
表面プラズモン共鳴	18
表面プラズモン	18
グレーティングカップリング表面プラズモン励起	21
透過型グレーティングカップリング表面プラズモン (T-SPR)	24
今後の課題と本研究の目的・構成	26
参考文献	27
第 2 章	31
概要	32
デバイス構造	33
試料・評価装置	33
デバイス製造	34
酸化チタン膜 (電子輸送層) の作製	35
P3HT:PCBM 膜 (活性層) の作製	35
PEDOT:PSS 膜 (正孔輸送層) の作製	35
上部電極の作製	35
結果と考察	37
活性層へのグレーティング構造の作製と表面評価	37
白色光照射 SPR 反射率特性評価による光学特性評価	41

SPR と導波モード分散特性評価	43
逆型有機薄膜太陽電池の J-V 特性評価	45
外部量子効率.....	53
インピーダンス分光特性	56
総括	59
参考文献.....	59
第 3 章	62
概要	63
デバイス構造	64
試料・評価装置.....	65
デバイス製造	66
P3HT:PCBM 膜(活性層)の作製.....	66
PEDOT:PSS 膜(正孔輸送層)の作製.....	67
上部電極の作製.....	67
結果と考察	68
逆型有機薄膜太陽電池の J-V 特性と分光感度(OE)特性.....	68
T-SPR 角度依存特性.....	71
偏光吸収特性.....	76
まとめ	82
参考文献.....	82
第 4 章	85
結論	86
今後の課題と提案.....	87
謝辞	88
付録 1	89
各種測定方法・原理について.....	90
UV-Vis absorption 吸光度測定	90
原子間力顕微鏡(AFM:Atomic ForceMicroscope).....	91
白色光照射反射型 SPR 測定法.....	92
真空蒸着法	93
参考文献.....	94

第 1 章

序論

はじめに

今日、世界規模での継続的な人口増加や経済成長が予想される 21 世紀において、世界のエネルギー需要の増加にいかに対応するか重要な課題であり、課題解決のために再生可能エネルギーが広く研究されてきている。現在、世界のエネルギー需要の 80%以上を石炭、石油などの化石資源が占めている。化石資源には、化石埋蔵量の制約や、地球温暖化の主要因となる炭酸ガスの排出問題などがある。この温室効果ガスの増加により、21 世紀末には世界平均で 1.4°C~5.8°C 上昇することが示されている。¹そのため、化石燃料の使用による地球環境問題に目を向け、新しいクリーンエネルギー技術の開発が必要とされている。クリーンエネルギーとして、水力発電や太陽電池、燃料電池、バイオ燃料など、さまざまな再生可能エネルギー技術があります。その中でも、太陽電池は、その可用性と多大な可能性の観点から、最も持続可能な新しいエネルギー供給システムであることが分かっている。

一般的な発電方式の発電は、タービンを回して運動エネルギーに変換し、そのエネルギーを、発電機を用いて電気エネルギーに変換する。(例えば火力発電や原子力発電)そのため、大規模な装置が必要になる。これに対し太陽光発電は太陽の光を半導体の光電変換特性を利用し、直接電気エネルギーとして発電する。そのため、ほかの発電方式と違いタービンのような大規模な稼働システムが必要ない。この利点より、太陽電池は大規模なものから、コンパクトなものまで、用途に合わせて装置を作製・発電が可能である。

すなわち、大規模なメガソーラーシステムを設置し、電力会社から供給される電力の補助として使用する系統連系型や蓄電池に蓄えて使用する独立型がある。このように、日射量さえ確保できれば、用途や規模に左右されることなくシステムを設置することができる。また、太陽光発電システムは、稼働部が無いために保守点検を除くと、メンテナンスフリーといえ、寿命も長く整備困難な場所への設置にも向いている。

そして、太陽光発電の最も利点といえるものは、莫大なエネルギー量といえる。水力発電でのエネルギー総量 2.1×10^{12} [J/S]等に比べ、 1.8×10^{17} [J/S]と莫大なエネルギー総量である。また、地球上の採掘可能な石油資源と比べた場合でも推定 3 兆バレルが持つ総エネルギーを 1.5 日程度で賄うことができる。これらの事から、クリーンエネルギーの中でも太陽電池は普及拡大が重要視されるエネルギー源である。^{2,3}

この様な、多くの利点があるが、一方、夜間や天候などに左右され発電量が安定しないこと、単純な発電コストが既存の発電方法にくらべ割高という問題点もある。しかし、これらの欠点は構造の改善やほかの発電方法との併用などによって補うことが可能である。日本での太陽電池の導入に焦点を当てる。

日本における太陽電池の導入目標は NEDO が示すロードマップより、2008 年の導入量(230 MW)比で 2020 年までに 10 倍、2030 年までに 40 倍である。また、普及の大きなテーマとしてコストダウンを示している。コスト低減目標は 2020 年に 14 [円/kWh]、変換効率

20~25%,2050年には7[円/kWh]以下、変換効率40%と超高性能高効率モジュールの登場が提示されている。⁴

太陽電池の分類

現在、太陽電池は用いられる材料によってシリコン系、有機系、化合物系の大きく3つに分類されている。それぞれに特徴がある。現在太陽電池市場はシリコン太陽電池が占めている。しかしながら、シリコン系の太陽電池は変換効率やコストが限界に近づきつつあり、シリコン以外の二つの太陽電池の研究、需要拡大が必要である。特に、化合物系はCdS, InP セレン化銅インジウム (CuInS₂), セレン化銅インジウムガリウム (Cu(InGa)Se₂)などが代表的であり、高効率かつ大面積の薄膜作製が可能なところから注目を受ける。同様に有機系ではほかに比べ簡易な製造プロセスによる低コスト化や有機物を用いられることからの色のバリエーション化による用途の拡張などが見込まれる。このように各太陽電池には特徴がありこれらを組み合わせることで超高効率太陽電池が開発可能である。各太陽電池について示す。

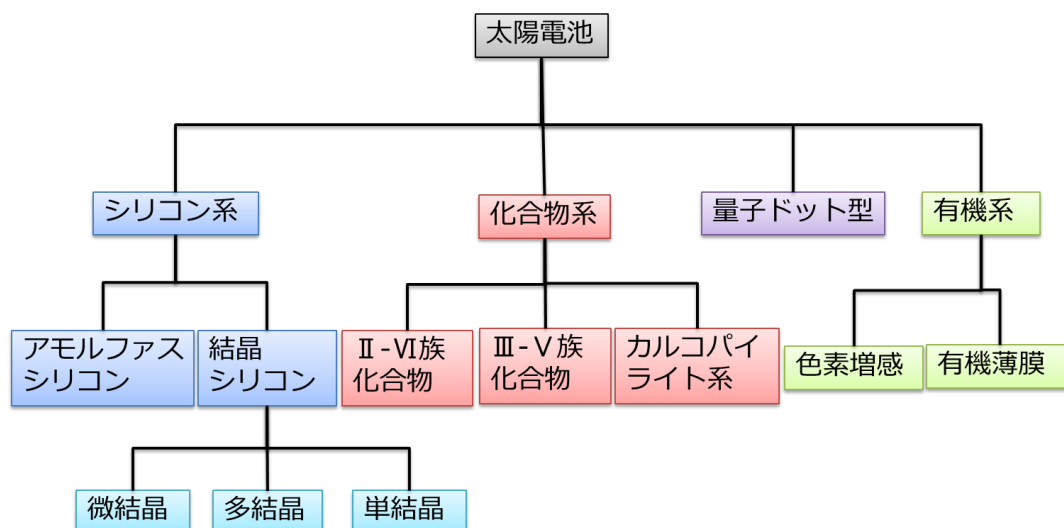


図1 太陽電池の各種分類

シリコン太陽電池⁵⁻⁷

先に述べたように現在最も広く用いられる太陽電池がシリコン太陽電池である。この太陽電池は高い変換効率を得ることができる。さらに分類をすると、結晶シリコン型とアモルファスシリコン型に分類できる。結晶シリコン型には単結晶型と多結晶型があり、単結晶型が高い発電効率を得ることができるが、製造エネルギーが高いことや純度の高いシリコンが必要という問題点がある。その点、多結晶型は単結晶型に比べ安価で作製可能であるため、やや変換効率は劣る多結晶型が主流となっている。アモルファスシリコン太陽電池はガス(シラン等)と反応させた薄膜を基板上に形成させる太陽電池である。アモルファ

ス型は混合の為、多結晶型よりさらにシリコン原料が少なくてよく、性能は劣るがコスト的に有利である。そのほか、シリコン層の厚みを薄くした薄膜シリコン型もある。CVD法を用いた微結晶型などが代表的である。これにより、大幅なコストダウンが可能だが、薄膜のままでは十分に入射光を吸収できないため、光学的制御の工夫などの光の利用効率を高める工夫が必要である。

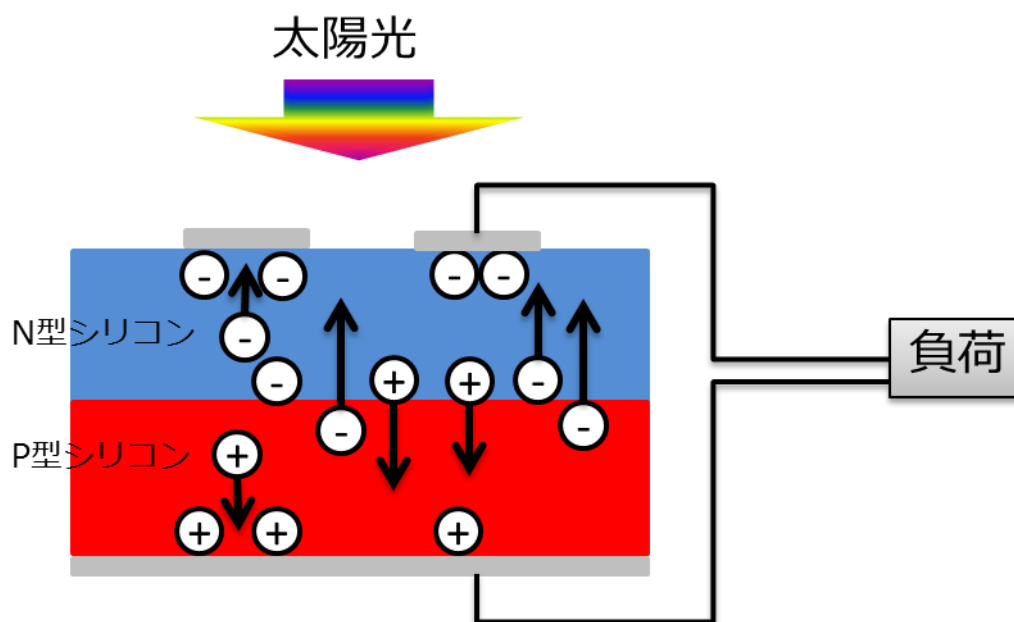


図2 シリコン太陽電池の模式図

化合物太陽電池^{8・10}

シリコンに代わる太陽電池材料として注目されているのが、元素を組み合わせて光電変換層とした化合物系太陽電池である。化合物太陽電池は大きく CIS 系と GaAs 系に分類できる。

GaAs 系は III - V 族を用いる単結晶型の太陽電池である。コストが高いながらも禁制帯幅が太陽光のスペクトルに一致しており、高い光電変換効率を得ることができる。また、放射性にも強いことから宇宙用として主に使用されている。CIS 系は I - III - V 族を用いる低コスト化合物多結晶薄膜太陽電池である。代表的なものに、セレン化銅インジウム (CuInSe_2) などがある。様々な材料を使用できることや、多くの製造方法があるので、大面積化や高効率化が簡単な低コスト太陽電池として注目されている。また、硫化カドミウム (CdS) などの II - IV 族系化合物を用いたものもあるが、高性能かつ安価だが、毒物であるカドミウムを用いるため、日本においては販売がない。

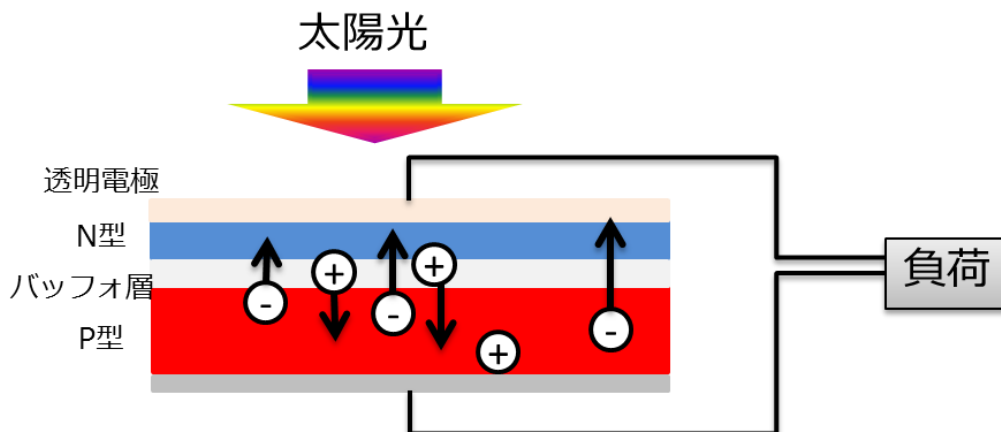


図3 化合物太陽電池の模式図

有機太陽電池¹¹⁻¹⁵

有機太陽電池は光電変換層に有機化合物を用いた太陽電池である。有機層を用いることから色のバリエーションが豊富な事や無機の太陽電池に比べて製造プロセスによるコストの削減が可能などの利点がある。有機太陽電池は大きく色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池に分類できる。色素増感太陽電池は、ヨウ素溶液を介した電気化学的な発電による太陽電池である。二酸化チタン層に色素としてルテニウム錯体を吸着させ、電解液で満たし、電極で挟み込んだグレッセル型が代表的である。色々な色素を用いる事で色のバリエーションが豊富であり、作製にも特別な設備を用いず低コスト化が可能である。しかし、電解液の漏れや、高効率化、長寿命化などの開発が必要であり、多くの研究がなされている。また、有機薄膜太陽電池は、有機電子供与体（有機 p 型半導体）と有機電子受容体（有機 n 型半導体）を接合した薄膜を光電変換層とした太陽電池である。有機半導体には主にフラーレンや導電性ポリマーが用いられる。有機薄膜太陽電池は製造方法にウェットプロセスを用いることができ、ロールトゥーロールなどが可能であり低コスト化や大面積化が可能である。また、最も特徴的なこととして低温による作製が可能のために、薄いプラスチック等を基板として用いることが可能であり、フレキシブルな太陽電池が制作可能であり、ほかの太陽電池とは異なった用途に広く対応が可能である。しかし、まだ変換効率や寿命などの大きな課題が残っており研究されている。

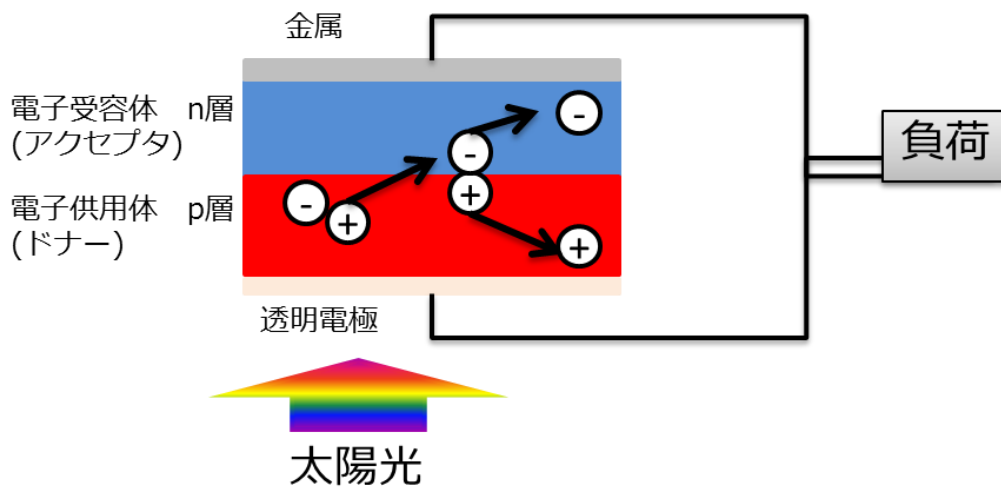


図 4 有機太陽電池の模式図

第 3 世代太陽電池¹⁶⁻¹⁸

第 3 世代の太陽電池として、量子ナノ構造太陽電池やペロブスカイト太陽電池などが注目されている。量子ナノ構造太陽電池は、化合物半導体量子ドット技術を導入して中間バンド型構造を形成することで、従来の変換効率限界を越える高効率発電が可能な太陽電池であり、効率理論的には 70%に迫る変換効率が予想されている。また、ペロブスカイト太陽電池は、電子が強く相互作用する強相関電子系という無機材料の研究で注目されてきたペロブスカイト結晶構造を用いた有機と無機のハイブリット太陽電池である。ペロブスカイト太陽電池は、軽量かつウェットプロセスが可能であり低コスト化が期待できる。また、まだまだ材料を選択することで高効率化が可能である事から大いに注目されている。

有機薄膜太陽電池の発電と概要¹⁹

有機薄膜太陽電池の基本的な発電方法について述べる。有機薄膜太陽電池の光電変換メカニズムを p-n 型素子を図 5 に模式的に示す。有機薄膜太陽電池に光を当てると、主に電子供与体分子(ポリマー高分子)が光を吸収して励起され、励起子が生成する。それが電子供与体と電子受容体の界面に移動して、そこで電子供与体から電子受容体に電子が流れて電荷分離状態を形成する。すなわち、電子供与体 (ドナー) は電子を電子受容体に渡して自身はカチオン (ホール) となるとともに、電子受容体 (アクセプタ) は電子を受け取ってアニオンとなる。ホールが透明電極 (基板側) に、電子がもう一方の電極 (金属電極) に流れることにより、外部回路に電流が流れて、太陽電池として動作する。

エネルギーダイアグラムを図 6 に示し、説明する。

光電変換メカニズムを説明すると、ドナー (電子供与体) が励起され、HOMO 準位にあった電子が LUMO 準位に上がり励起子を形成する。電子はエネルギーダイアグラムの下へ向かって障壁なく流れる。すなわち、エネルギーが低いアクセプタ (電子受容体) の LUMO

で電子を受け持つほうが安定であるため、ドナーの LUMO からアクセプタの LUMO へ電子が移動し、電荷分離状態が達成される。この状態で、ドナーの HOMO に空きがあり（ホールがあり）、ドナーの LUMO に1つ電子が入っている。前者はラジカルカチオン、後者はラジカルアニオンである。なお、このとき、ドナーの HOMO とアクセプタの LUMO の間の HOMO-LUMO ギャップが大きいほど、有機薄膜太陽電池における開放電圧が向上する傾向がある。また、ドナーの LUMO 順位とアクセプタの LUMO 順位が近すぎると効率の良い電荷分離が起こりにくく、現在のところ 0.2 から 0.3 eV 程度の差が必要になっている。ホールは反対にエネルギーダイアグラムの上へ向かって障壁なく流れ、ドナー材料からインジウムスズ酸化物 (ITO) 電極へ到達する。また、電子はアルミニウム電極へ渡される。光により電子は電池内部を仕事関数の大きい ITO 電極から仕事関数の小さいアルミニウム電極へ流れ、外部回路に電流を流せるようになる。これが基本的な発電の流れである。

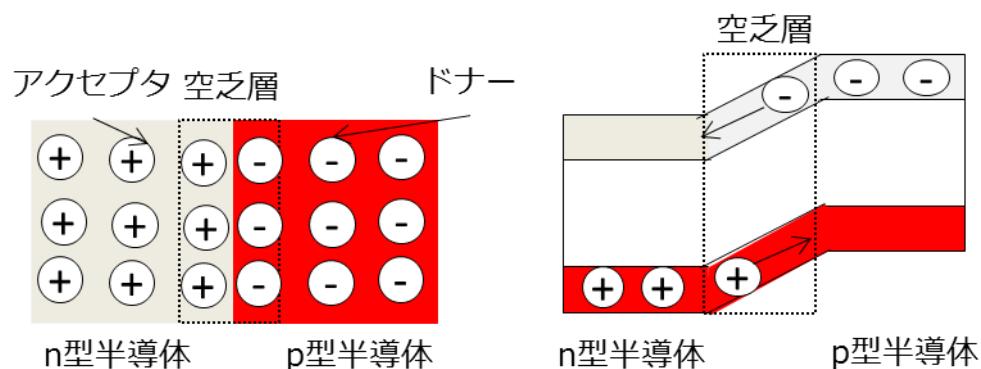


図 5 有機薄膜太陽電池の光電変換メカニズムの模式図

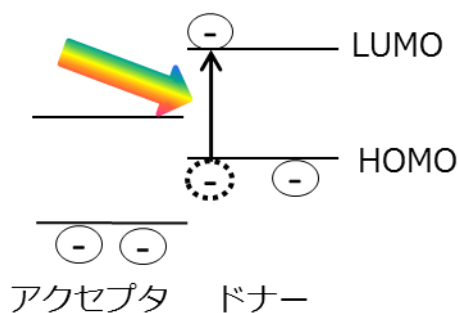


図 6 有機薄膜太陽電池のエネルギーダイアグラムの模式図

さらに、ステップ毎に分けて示す。光電流を発生させるために、有機太陽電池における光電変換メカニズムには4つの基本ステップがある。

- ・第1ステップでは、照射下で、ポリマー供与体中の電子の光誘導励起が起こる。最も高い占有分子軌道 (HOMO) からの電子は、ポリマーの最低非占有分子軌道 (LUMO)

に移動し、結果として、クーロン相互作用で結合した電子・正孔である Frenkel 励起子が形成される。

・第 2 のステップでは、光生成励起子は拡散長 (LD) 内でドナーとアクセプタの間の界面に移動する。また、有機材料の LD 値は、通常 10nm である。したがって、組換えを回避するために、ドナーまたはアクセプタのドメインサイズは 20nm 未満でなければならない。

・第 3 に、ドナー・アクセプタ面において、電子がアクセプタにとどまっている間にホールがドナーに残っている電荷移動 (CT) 励起子を分離するために、CT プロセスが起こる。

・第 4 に、最後のステップである CT 励起子が分離し、自由な正孔と電子の形成を引き起こし、ドナーおよびアクセプタ相をそれぞれの電極に移動させる²⁰

次に歴史的背景を述べる。初めの有機薄膜太陽電池は一層の有機半導体で形成されたショットキー構造の太陽電池であった。この太陽電池は効率がとても低いものだった。²¹その後、1986 年、イーストマン・コダック社の C.W. Tang により、有機薄膜太陽電池のプロトタイプが報告された²²ものがドナー (有機 p 型半導体) とアクセプタ (有機 n 型半導体) を接合したヘテロ接合 (p-n 接合) 型太陽電池である。(図 4)

このとき、まだフラーレンは使われておらず、ドナーとして銅フタロシアニンが、アクセプタとしてペリレンジイミド誘導体である PTCBI (3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bis-benzimidazole) が用いられたもので効率が 1% 台とこれまでに比べ、大幅に上昇した。この太陽電池は、光電変換層がドナー層とアクセプタ層と接合した平面ヘテロ接合 (p-n 接合) 型構造で 2 相関での電荷分離によりキャリアを効率よく得ることができた。その後、1995 年に A. J. Heeger らの報告により、現在主流の溶解性フラーレン誘導体と導電性高分子とを混ぜ合わせた電荷分離層を形成するバルクヘテロ接合型構造の太陽電池が報告された。

^{23,24}

バルクヘテロ接合有機太陽電池

バルクヘテロ接合 (BHJ) 有機太陽電池は、光電変換層をドナーとアクセプトを混合したバルクヘテロ接合層とすることで、ヘテロ接合構造に比べて広い電荷分離界面の面積が得られ、数 10nm レベルで相分離した混合層となることで励起子を効率よく電荷分離界面に到達させることが可能になり高効率化が可能になった。また、ウェットプロセスを用いて作製されることから、ブレンド溶液の調整が可能である。そのため、ドナーとアクセウタの比を最適化することが可能となり最大効率化が可能となった。バルクヘテロ接合型活性層内で光電変換が起こるステップは

光吸収→励起子発生→pn 界面までの励起子拡散→励起子隔離→電荷輸送→電荷収集

であり、最大効率化にはこのステップ毎の改善が効果的である。

例えば、発生する電荷の絶対数の増加は J_{sc} の向上につながる。増加には光吸収の増大や、

励起子発生の確立を向上させることが効果的である。そのほか、励起子拡散や励起子解離を効果的に行うことも効果的である。また、励起子拡散や励起子解離の改善は励起子失活の低減につながるために Voc, FF の向上にも効果的である。電荷輸送の効率を改善した場合は Rs の軽減につながり、Jsc や FF が向上する。電荷収集効率を上げるには電荷の逆流を防ぐことが効果的であり、これは Rsh の向上につながり Voc や FF の向上に効果的である。このような効果的なバルクヘテロ型にも課題が存在する。それは、ウェットプロセスによる作製法のため、ドナー-アクセプタの分布がランダムとなり制御ができない点である。これに伴い、混合層になるために電極に最適化された状態で層が形成されておらず、分離された電荷が取り出されずに再結合してしまう可能性がある。

しかし、多くの研究により、近年、有機太陽電池技術は、有機太陽電池の光変換効率 (PCE) を約 5~6%にし、タンデムセル構造のもので 10.6%まで上昇させている。²⁵⁻²⁸

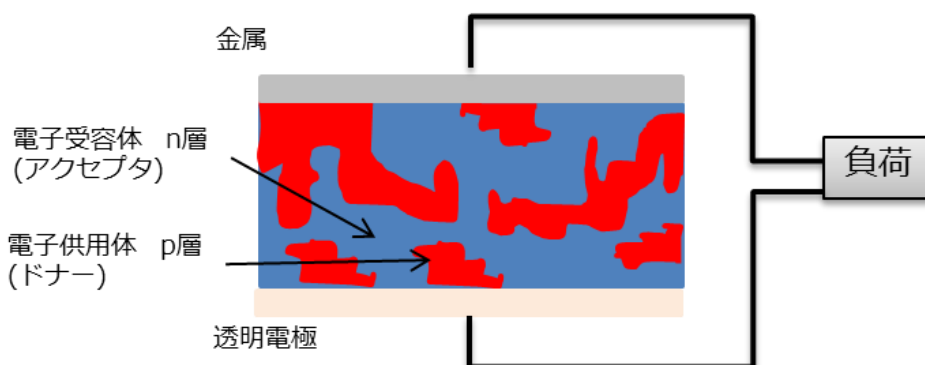


図 7 バルクヘテロ型機薄膜太陽電池の模式図

有機材料^{29,30}

有機化合物は金属と異なり自由電子をもたず、絶縁体である。しかし、一部の有機化合物は電気を流し、可視光を吸収することができ、無機半導体に近い性質を示す。これら、半導体としての性質を示す有機化合物を「有機半導体」と定義している。有機半導体は大きく高分子系 (ポリオチオフェン, ポリパラフェニレンビニレンなど) と低分子系 (ポルフィリン, フタロシアニンなど) に分けられる。

有機半導体では、無機半導体の価電子帯に相当する軌道を最高占有軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) と伝導体に相当する最低非占有軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) が存在する。すなわち、電子を持っている分子軌道の中で最もエネルギーが高い軌道が HOMO、電子が入っていない軌道で最もエネルギーの低い軌道を LUMO と呼ぶ。この HOMO-LUMO 間のエネルギーをバンドギャップとして考える。この HOMO, LUMO は有機材料をドナー材料、アクセプタ材料どちらとして扱うのかの基準となる。

バッファ層

バッファ層は緩衝材である。主に、バッファ層の下層と上層の、エネルギー準位や層の表面の物理的凹凸などを緩衝するための層である。特に、下の層の素材の格子定数と上の層の素材の格子定数が大きく異なる場合や下の層の格子定数に影響されて上の層の結晶が綺麗に出来ない場合において用いられる。下の層に上の層を直接重ねた場合に、その層がショットキー接触になってしまうような場合に、その間に別の素材のバッファ層を挟むことで、オーミック接触になるようにすることもできる。主に PEDOT, poly(3,4-ethylene dioxythiophene (PEDOT:PSS)がある。

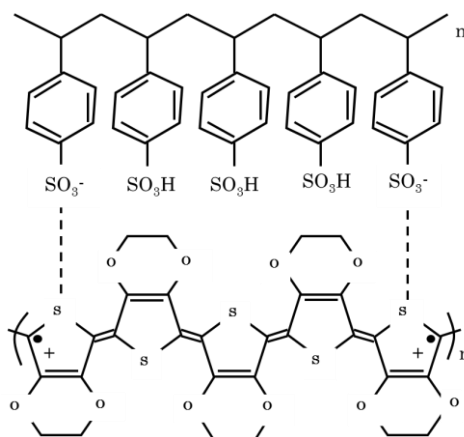


図 8 Poly(3,4-ethylene dioxythiophene (PEDOT:PSS)の化学構造

活性層

ドナー材料³¹⁻³³

ドナー材料としてはポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン(MEH-PPV)や有名なものとして Poly(3-hexyl thiophene-2,5-diyl) (P3HT)がある。P3HTは p 型半導体としての性能を示す共役系高分子である。光吸収域を 450~600nm にもち、その光学および電子的特性は高く、デバイスの材料として非常に有用である。また、有機溶媒へ溶けやすいため、塗布プロセスでのデバイス作成が可能であり、バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池には適している。P3HTは立体規則性が高いほどその性能が向上することなども、報告されている。また、最近ではさらに高効率な材料の開発も進み[ポリ{4,8-ビス[(2-エチルヘキシル)オキシ]ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン-2,6-ジイル-1t-alt-3-フルオロ-2-[(2-エチルヘキシル)カルボニル]チエノ[3,4-b]チオフェン-4,6-ジイル}(PTB7)なども使われている。

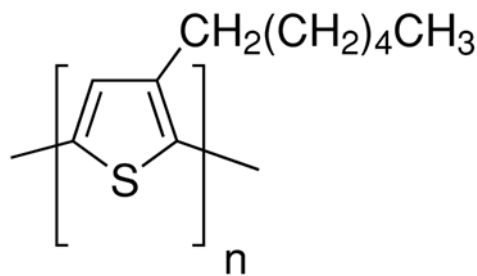


図 9 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)の化学構造

アクセプタ材料³⁴

アクセプタ材料としてはペリレンジイミド誘導体である 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic bis-benzimidazole (PTCBI) や フラ ー レ ン 誘 導 体 の [6,6]-Phenyl-C61-butyrlic Acid Methyl Ester (PC₆₀BM) がある。特に現在の主流はフラ ー レ ン 誘 導 体 を 用 いた も の で あ る 。 ア ク セ プ タ 材 料 は 通 常 平 面 型 の 形 状 を 持 つ ド ナ ー 分 子 に 合 わ せ、 π 電 子 の 密 度 が 祖 に な る と ころ が あ る か、電 子 求 引 基 を 導 入 し 電 位 親 和 力 を 高 め る 必 要 が あ る。こ れ に 対 し、フ ラ ー レ ン は 球 状 の π 電 子 共 役 系 を 持 っ て い る。ま た、球 状 の 3 次 元 構 造 の た め 隣 の 分 子 と の π 軌 道 の 重 な り が お こ り や す い な ど の 利 点 も あ る。そ の た め、フ ラ ー レ ン は ア ク セ プ タ 材 料 と し て 非 常 に 適 し た 材 料 と い え る。特 に PC₆₀BM は 高 い 電 子 親 和 性 を 持 ち、一 般 的 に 不 溶 性 で あ る フ ラ ー レ ン に 対 し 側 鎖 を 付 け た こ と で 溶 解 度 を 向 上 さ せ て お り、現 在 の 主 流 材 料 と し て 広 く 普 及 さ れ て い る。し か し、現 在 寡 占 状 態 に な っ て き て お り、さ ら な る 低 コ ス ト 化 な ど の 観 点 か ら 新 し い ア ク セ プ タ 材 料 の 開 発 が 盛 ん に 行 わ れ て き て い る。

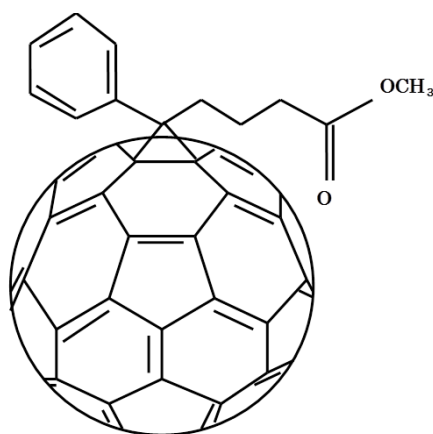


図 10 [6,6]-Phenyl-C61-butyrlic Acid Methyl Ester (PC₆₀BM) の化学構造

逆型有機薄膜太陽電池

先に述べたようにバルクヘテロジャンクション型の有機薄膜太陽電池は、軽量かつ形状の

自由度だけでなく、ウェットプロセスによる製造が可能であることから大幅な低コスト化が期待されている。しかし、有機薄膜太陽電池の大きな課題となっているのが、デバイスの耐久性や寿命である。そのため、耐久性の評価や特性劣化の原因解明の研究がされてきた。³⁵⁻⁴⁰ その一つの方法として、高機能な封止材の使用が研究されている。しかし、封止材は寿命の向上に効果的であるが、コストメリットが高くなり、寿命の向上とトレードオフになる可能性がある。また、封止材の使用により、利点であるフレキシブルなデバイスが作製できないなどの欠点がある。そこでデバイスの耐久性そのものの向上を目的とし、逆型有機薄膜太陽電池 (Inverted Organic Solar Cell) が研究されている。⁴¹

図 11 に模式的なデバイス図を示す。通常型の有機薄膜太陽電池のカソード電極は主にアルミニウムが使用されているが、アルミニウムは大気中の酸素と反応して酸化し絶縁性になりやすく、デバイス特性を著しく損なう要因の一つとして挙げられている。^{42,43} 一方、逆型有機薄膜太陽電池はアルミニウムではなく酸化インジウムスズ (ITO) や酸化チタン、酸化亜鉛などの透明導電膜を集電子層としており、金などの高仕事関数の金属を上部に積層してアノード電極としている。大気と触れる上部電極が金などの仕事関数の高い非腐食性であることはデバイスの長寿命化に効果をもたらすことが期待され、実際に逆型有機薄膜太陽電池の実用上のメリットは多くの研究結果から確認できる。^{42,44-50}

このように、逆型有機薄膜太陽電池は、通常型に比べ、寿命の改善が期待でき産業的メリットが大きく期待されている太陽電池である。しかし、電子輸送層として用いられる酸化チタンや酸化亜鉛などの透明導電膜が光に応答して物性が変化してしまうことや、構造の複雑さの課題があります。また、光電変換層が厚くできない根本的な課題は解決されておらず、まだまだ研究が必要である。

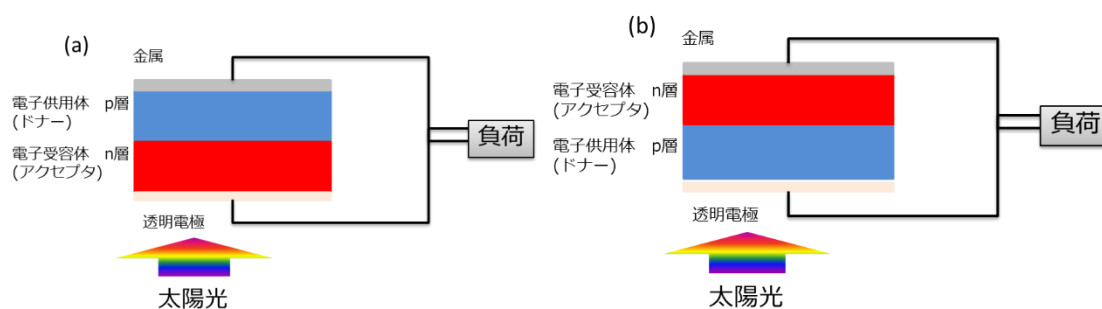


図 11 (a)通常型有機薄膜太陽電池(b)逆型有機薄膜太陽電池の模式図

太陽電池測定・評価

太陽電池の電気特性を評価するために、電流密度－電圧 (J-V) 特性測定が最も重要である。図 12 には、太陽電池の J-V 特性曲線の模式図を示す。光照明がない場合、J-V 曲線は、開回路電圧より大きな電圧と順方向に電流を得ることができる。また、光照射時、光電流は注入された電流と比較して逆方向に流れる。J-V 曲線に基づいて、第 4 象限において、デバイスは電力 (J×V) を生成することができる。ここで、各値について述べる。

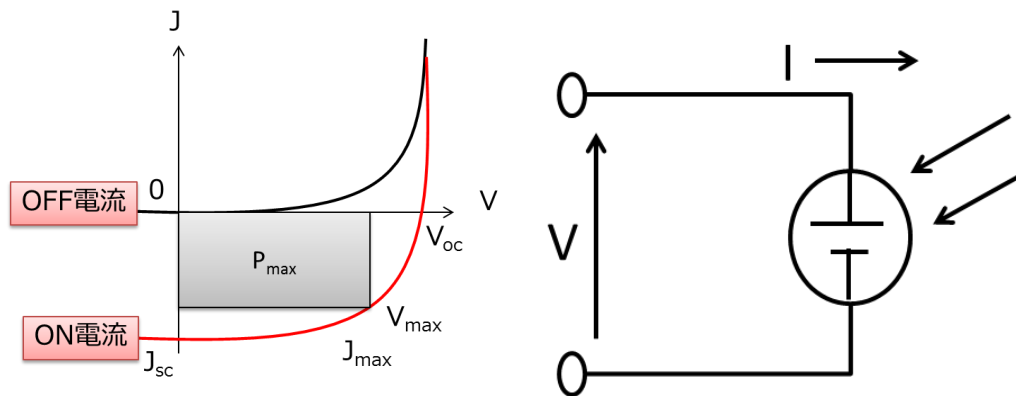


図 12 太陽電池の流 - 電圧 (J-V) 特性測定の様式図

図 12 より、横軸は、光照射時に印加する電圧の大きさである。すなわち、電圧を印加していくことで素子に得られる電流が変化し、これらを測定することで、開放電圧 V_{oc} (V)、短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm^2)、光電変換効率 PCE (%)、曲線因子 FF 等のパラメータを得ることができる。このとき、電圧を印加せずに光照射時に測定し得られた最大の電流値が短絡光電流 J_{sc} 、電圧に流れる電子の量と光照射で生成される電子の量が同等のときの電圧が開放電圧 V_{oc} である。また、図において電流と電圧の積が最大になる点がある。この点は最大電流密度 J_{max} × 最大電圧 V_{max} であり、このときの最大電力 P_{max} は図 12 のように考えることができる。次に、曲線因子 FF を考える。曲線因子とは、理想の最大出力と実際の最大出力の比である。すなわち式では、

$$FF = (J_{max} \times V_{max}) / (J_{sc} \times V_{oc})$$

と表すことができる。この式より、1 に近いほど太陽電池としての特性は良いと評価できる。光電変換効率 PCE は、生成した光エネルギーが実際に電気エネルギーにどれだけ変換できたかを表す値である。式で表すと、

$$PCE(\%) = P_{max} / \text{入射による光エネルギー}$$

ここで、入射による光エネルギーについて考えると、評価時には $100 \text{ (mW}/\text{cm}^2)$ の光源を用いて行われることが一般的である。すると式は簡略化でき、

$$PCE(\%) = J_{sc} \times V_{oc} \times FF$$

と表される。

次に、太陽電池を等価回路で考える。この等価回路において電流電圧特性を考えると次式のように表される。

$$J = \left\{ e^{\left(\frac{eV}{nKT}\right)} - 1 \right\} - J_{ph}$$

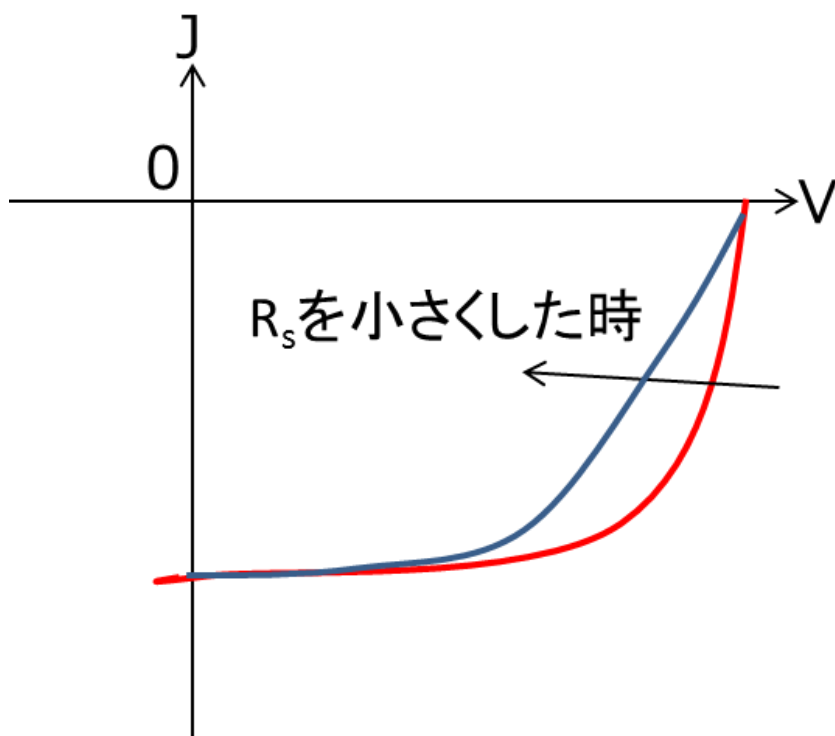
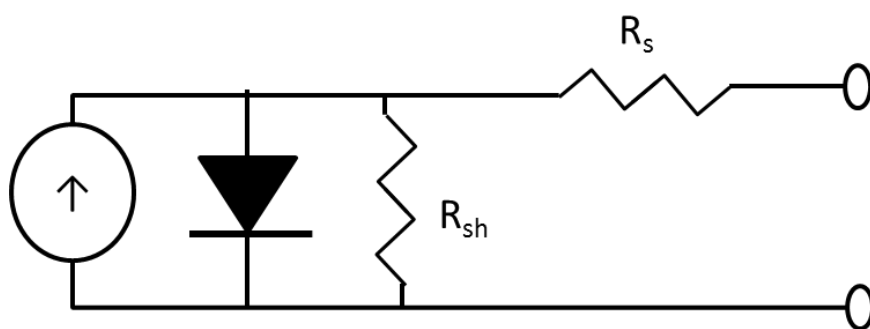
J =電流、 J_0 =逆方向飽和電流、 e =電荷、 k =ボルツマン定数($1.38 \times 10^{-23}(\text{J}/\text{K})$)、 T =電池温度
さらに、太陽電池を考えると内部抵抗による電力の消失を考える必要があり、内部抵抗として直列抵抗 R_s と並列抵抗 R_{sh} を考える。

すると等価回路は図 13 のようになり、式は、

$$J = J_0 \left\{ e^{\left(\frac{e(V - R_s J)}{nKT} \right)} - 1 \right\} + \frac{V - R_s J}{R_{sh}} - J_{ph}$$

と表される。

式より、最も理想的な場合は、 $R_{sh} = \infty$ 、 $R_s = 0$ の時である。 R_{sh} を小さくした場合と R_s を大きくした場合は図のように、FF と P_{max} が低減することとなる。また、 R_{sh} を極端に小さく、 R_s を極端に大きくした場合、 V_{oc} 、 I_{sc} の低下が起きる。



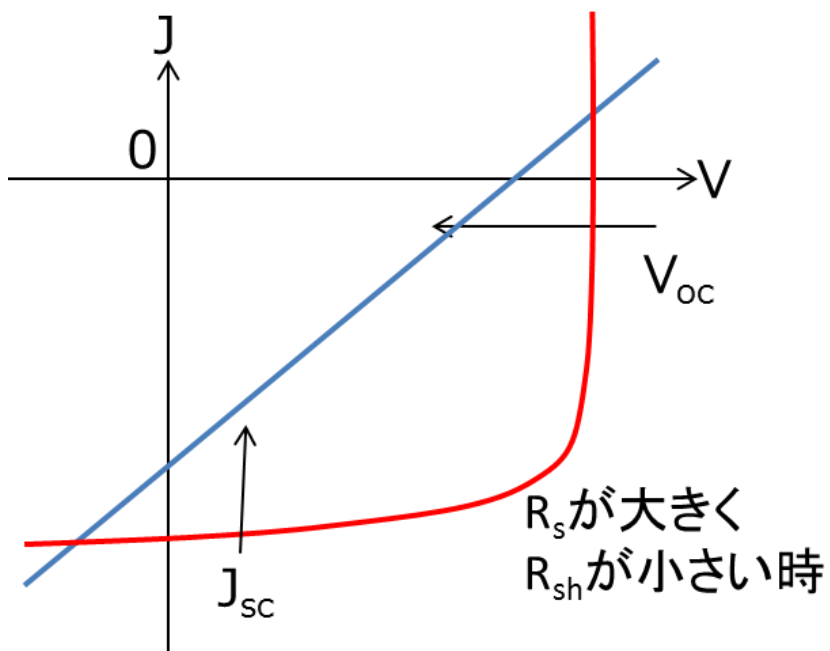
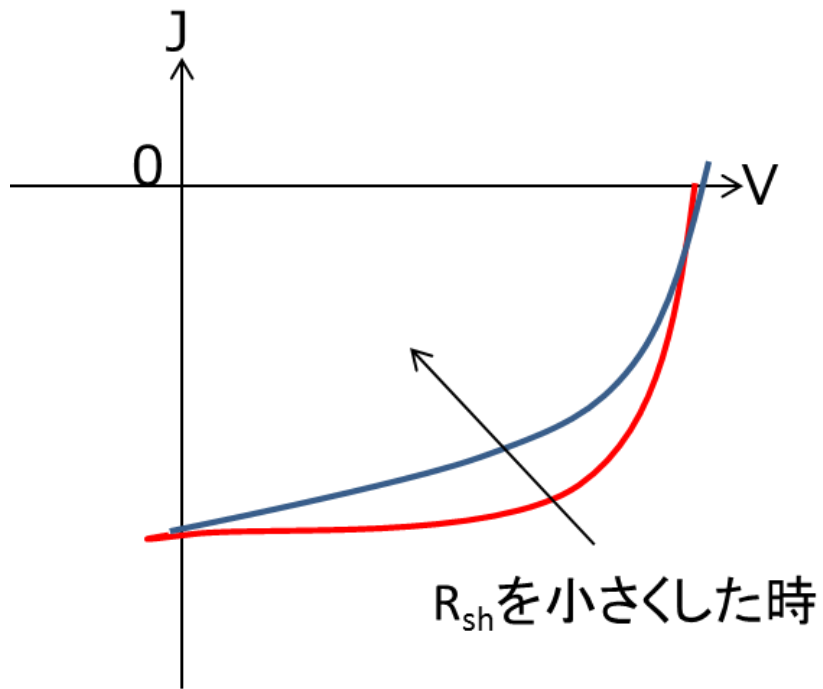


図 13 太陽電池の直列抵抗 R_s と並列抵抗 R_{sh} の関係と等価回路

表面プラズモン共鳴

表面プラズモン

表面プラズモン(SP)とは、正確には表面プラズモンポラリトンと呼ばれるものである。ポラリトンとは、プラズモン、フォノン、エキシトンなどのいわゆる素励起と光の電界、磁界とが結合して出来た連成波のことである。固体中のポラリトンは平面波の形で伝搬するが、表面のある系では表面の境界条件を満たすようなポラリトンが発生する。そのようなポラリトンは表面ポラリトンと呼ばれ、表面から離れるにつれ振幅が減衰する近接場光を伴う。素励起の一種であるプラズモンは、金属表面に存在する自由電子の集団振動であり、電子密度が平面波の形で伝搬する。このプラズモンと光の電界・磁界が結合した連成波が、表面プラズモンポラリトンである。⁵¹⁻⁵⁴ 以降ポラリトンを省略し、表面プラズモン (SP) と呼ぶ。SP は電子の粗密波 (縦波) であるため、通常バルク金属中では光などの横波の電磁波とは相互作用しない。しかし、薄膜中で TM 波を用いることで表面に局在した振動モードを励起することができる。この電磁波モードは界面方向に沿って伝搬し、電界強度は界面から離れるに従って指数関数的に減衰するエバネッセント波である。^{55,56} SP の波長は原子間隔よりも大きいので、媒質を連続体として取り扱うことができ、分散関係などの SP の性質は、Maxwell の方程式と境界条件により決定される。図 14 に示すように誘電関数 $\epsilon(\omega)$ の金属と誘電率 ϵ_m を持つ媒質が $z=0$ の平面境界で接している場合を考える。今、SP に伴う電磁場は TM 波であることから、媒質中 ($z > 0$) および金属中 ($z < 0$) の電磁場を次のように仮定する。

$$\begin{aligned}
 z > 0 \\
 E_0(r, t) &= (E_{0x}, 0, E_{0z}) \exp(ik_{0z}z) \exp\{i(k_{0x}x - \omega t)\} \\
 H_0(r, t) &= (0, H_{0y}, 0) \exp(ik_{0z}z) \exp\{i(k_{0x}x - \omega t)\}
 \end{aligned} \tag{1-1a}$$

$$\begin{aligned}
 z < 0 \\
 E_1(r, t) &= (E_{1x}, 0, E_{1z}) \exp(-ik_{1z}z) \exp\{i(k_{1x}x - \omega t)\} \\
 H_1(r, t) &= (0, H_{1y}, 0) \exp(-ik_{1z}z) \exp\{i(k_{1x}x - \omega t)\}
 \end{aligned} \tag{1-1b}$$

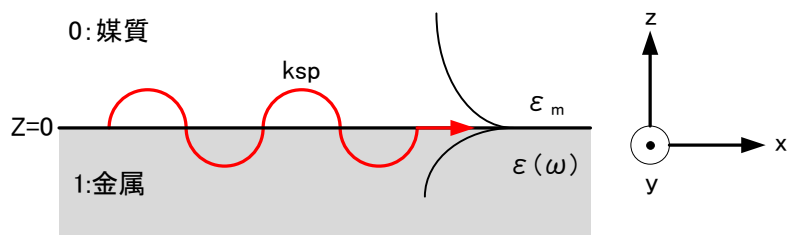


図 14 金属-媒質の 2 次元界面プラズモン

TM 波とは、図の座標系で磁場が y 成分しか持たないような波のことである。このとき、電界および磁場は Maxwell 方程式を満たし、それぞれの成分がお互いに関係付けられる。式(1-1a)、(1-1b)に $z=0$ での境界条件

$$E_{0x} = E_{1x}, H_{0y} = H_{1y} \quad (\text{電場と磁場の接線成分の連続性})$$

$$\varepsilon_m E_{0z} = e(\omega) E_{1x} \quad (\text{電束密度の法線成分の連続性})$$

を適用すると、

$$k_{sp} = k_{0x} = k_{1x} = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\varepsilon_m \varepsilon(\omega)}{\varepsilon_m + \varepsilon(\omega)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-2)$$

また、 k_{0z} と k_{1z} は、

$$\begin{aligned} k_{0z} &= \sqrt{\varepsilon_m \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 - k_{sp}^2} \\ k_{1z} &= \sqrt{\varepsilon(\omega) \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 - k_{sp}^2} \end{aligned} \quad (1-3)$$

で与えられる。

ここで $\varepsilon(\omega)$ は負の実数であり、 $|\varepsilon_m(\omega)| > \varepsilon_m$ であると仮定すると、 k_{sp} は実数となる。このことから SP を励起するためには、負の誘電率をもつ金属が必要であることがわかる。

正の実数 α と β を用いて、 $k_{0z} = i\alpha$ と $k_{1z} = i\beta$ を表すと式(1-1a)、(1-2b)の

$$\exp(-ik_{0z}z) \exp(-k_{1z}z)$$

の因子はそれぞれ $\exp(-\alpha z)$ と $\exp(-\beta z)$ となる。従って、式(1-1a)、(1-2b)で表される電磁場は界面から遠ざかるに従って振幅が指数関数的に減衰するエバネッセント波を伴っていることがわかる。一般的に $\varepsilon(\omega)$ は複素数であるか k_{sp} も複素数となり、 k_{sp} の虚数部が減衰を与え、SP の伝搬長は $1/2\text{Im}(k_{sp})$ となる。減衰の主な原因は、自由電子の運動がジュール熱を発生させ、エネルギー損失が生じるためである。

金属の誘電率として、Drude モデルを用いると誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ は、

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1-4)$$

と表せる。ここで ω_p はプラズマ角周波数であり、 $\gamma = 1/\tau$ は減衰定数 (τ は自由電子の緩和時間) である。簡単にするため式(1-4)の実数部だけを用い、 $\gamma \ll \omega$ であると仮定すると、 $\varepsilon(\omega)$ は次のように近似できる。

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1-5)$$

式(2-5)を式(2-2)で示される SP の分散関係に代入すると、

$$k_{sp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_m} \left[\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{(\varepsilon_m + 1)\omega^2 - \omega_p^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-6)$$

と表せる。この分散関係を図 14 に示す。

光で SP を励起するためには、光の位相速度と SP の位相速度が一致しなければならない。すなわち、光の分散曲線と SP の分散曲線とが交点を持つ必要がある。しかし、図 14 からわかるように、単純に媒質側から角度を変えて光を入射しても、光の分散曲線はどのような角度で入射しても SP 分散曲線と交点を持つことはできない。そこで SP を励起させるためには、何らかの方法によって入射光の界面方向の波数を増加させなければならない。

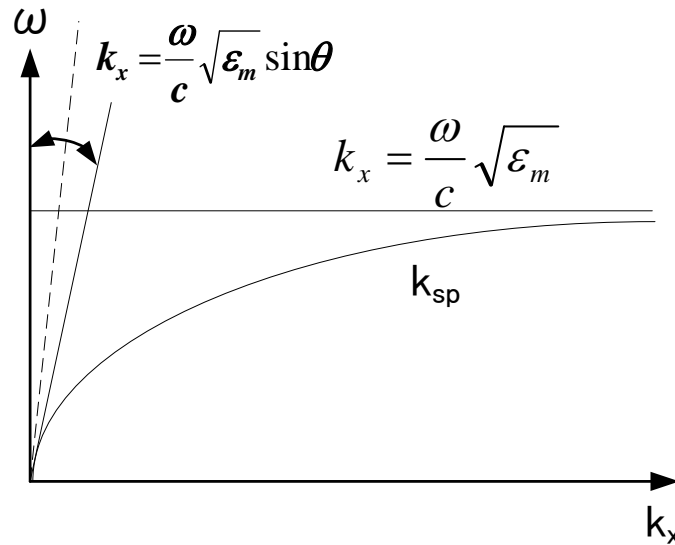


図 15 表面プラズモンの分散関係

グレーティングカップリング表面プラズモン励起

グレーティング（回折格子）とは格子状のパターンによる回折を利用して干渉縞を作るために使用される光学素子の総称である。格子パターンは直線状の凹凸がマイクロメートルサイズの周期で平行に並んで構成される事が多い。⁵⁷

白色光はさまざまな波長の光を含む多色光であり、このような光が回折格子に当たると、光は溝と溝の間を通過するわけだが、このときに回折が起こる。回折の度合いは波長の長い光（赤色）ほど大きく、短く（紫色）なるにつれて小さくなっていく。このため透過光はプリズムを通したときと同じように分光（プリズムの場合は波長の短い光ほど大きく曲がる）される。このようなことが隣り合う溝と溝の間で多数生じ、結果として、特定の方向に同じ波長の光の干渉が生じることになる。干渉によって現れる色光は、両端が赤と紫で、その間は波長の長さごとに連続した色光がグラデーションとなって並ぶ。このような現象は、鳥のはねを利用しても見ることができる。（ただし、回折格子ほどははっきりしない）

光が障害物の間の細い隙間を通過するとき、障害物の反対側では、光はこの隙間を中心とした同心円状の波として障害物の裏に回りこむように広がっていく。このような現象を回折という。（水面にできる水の波も同様である）また、障害物に何本もの隙間（スリット）を作り、ここから光を通すと、それぞれの隙間から波が広がっていくために波どうしが重なり合い、互いに影響を及ぼしあう。これを干渉という。うまく位相がそろったとき（波の山や谷の位置）には大きな振幅の波、すなわち強い光が生まれる。透明な板に無数の細くて規則正しい溝をつけた回折格子というものがある。1mm間の溝数が数本から数千本のものまで市販されており、目的に応じて使い分けられている。いずれのものも、光の回折

現象に伴う干渉を観察（測定）するための素子である。溝と溝との間隔が狭くなるほど回折の度合いが大きくなり、スペクトルの幅は広がる。

図 16 にグレーティングを用いた表面プラズモン励起の様子を示す。ここで回折周期を Λ 、波長を λ 、入射角を θ 、回折角を β 、回折次数を m で表すと、これらの関係は次式で表される。

$$\alpha(\sin \theta + \sin \beta) = m\lambda \quad (1-7)$$

ここで α 、 θ 、 m が固定されている場合、この式より干渉光が生じている方向への回折角 β を求める。

$$\beta = \arcsin\left(\frac{m\lambda - \alpha \sin \theta}{\alpha}\right) \quad (1-8)$$

となり、波長 λ に依存していることがわかる。これが分光の起こる理由である。

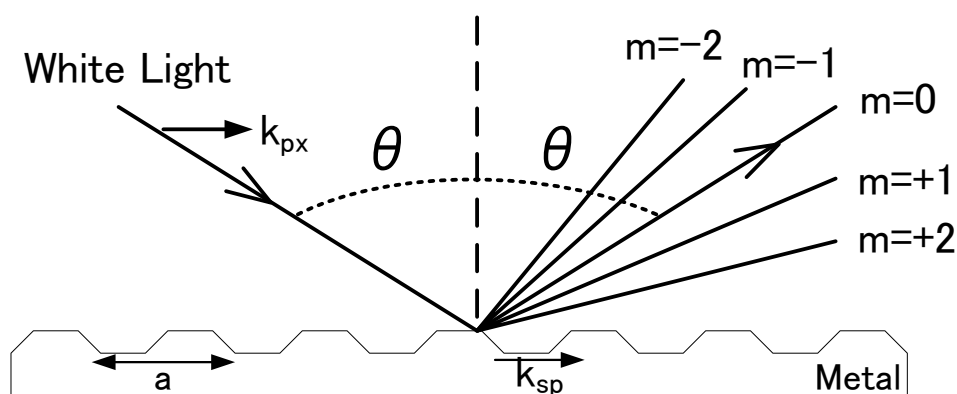


図 16 グレーティングカップリング表面プラズモン共鳴法

グレーティング表面へ光が入射されると、入射光は図 16 の様に分光される。グレーティング基板上に堆積させた金属、及びそれと隣接する誘電体による SP の存在条件は式(1-5)で表される。

グレーティングに入射角 θ で光が入射されると、入射光波数ベクトルの水平成分 k_{px} は

$$k_{px} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m} \sin \theta \quad (1-9)$$

で与えられる。この入射光ベクトルだけでは式(1-6)の存在条件を満たす事ができないが、

ここにグレーティングベクトルが足しあわされる事で SP 存在条件を満たすことが出来る。グレーティング周期を Λ 、回折次数を m とすると

$$G = \frac{2\pi}{a} m \quad (1-10)$$

で表される。

よって、下式がグレーティングカップリング表面プラズモン共鳴法の計算式となる。

$$k_{sp} = k_{px} + G = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon m} \sin \theta + \frac{2\pi}{a} m \quad (1-11)$$

図 17 にグレーティングカップリング表面プラズモン共鳴法による分散特性を示す。グレーティングカップリング表面プラズモン共鳴法では一方向にも対称に分散特性を示し、グレーティングベクトル分の間隔を空けた点からいくつも発生する。

入射光の界面ベクトルの波数がこの励起条件と一致すれば、表面プラズモンが励起される。すなわち図中の青線で表される入射光の分散特性と、黒線で表される SP 分散特性の交点で表面プラズモンが励起される。図 17 の様に、ある入射光の入射角や角周波数が固定されたとしてもいくつもの点で表面プラズモンを励起させる事ができる。さらにグレーティングベクトルの値を小さくする、すなわち回折周期に大きなグレーティングを使用すればさらに多くの表面プラズモンの発生が予想できる。^{58,59}

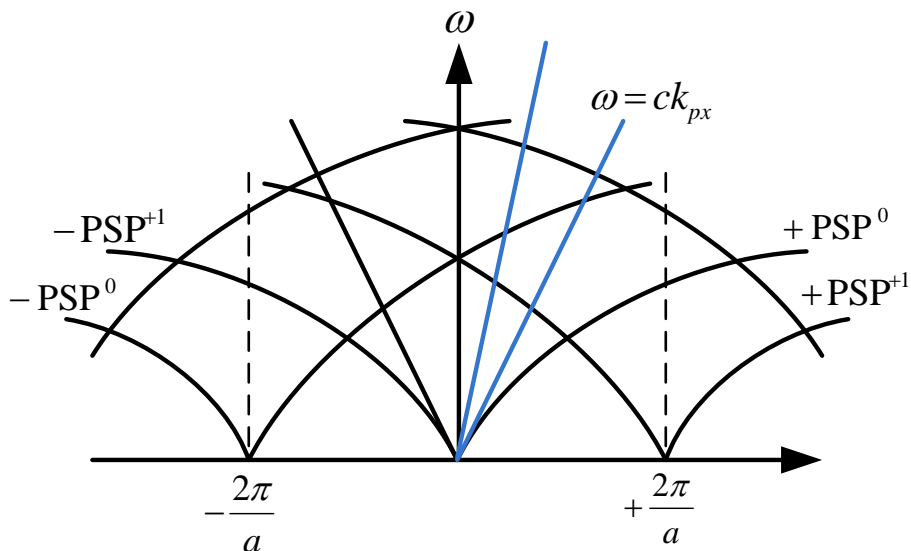


図 17 グレーティングカップリング表面プラズモンの SP 分散特性

透過型グレーティングカップリング表面プラズモン (T-SPR)

回折格子上の表面プラズモン共鳴 (SPR) は、超薄膜、分子表面結合、生体分子固定化、および表面動的プロセスを研究するために広く使用されている。⁶⁰⁻⁶¹ 様々なタイプの格子構造を SPR 励起に使用することができる。システムの柔軟性とシンプルさは、グレーティング構造の SPR は多くの研究者が研究テーマにしている。⁶⁰⁻⁶⁹

SPR 励起は、細孔アレイ^{70,71} および格子パターン⁶⁷⁻⁶⁹ のようなナノ構造を通る光透過性を強化することが近年注目されている。中でも、市販のデジタル多用途ディスクレコーダー (DVD-R) に金薄膜を堆積した場合において^{65,66} このような金格子基板を透過した光の透過 SPR (TSPR) スペクトルは可視光領域に強く狭いピークを示すという現象が確認され注目された。

図 18 のような配置で金属グレーティング上に白色光を入射した場合、次の式の条件を満たすとき、表面プラズモンが金属薄膜表面に共鳴励起する。

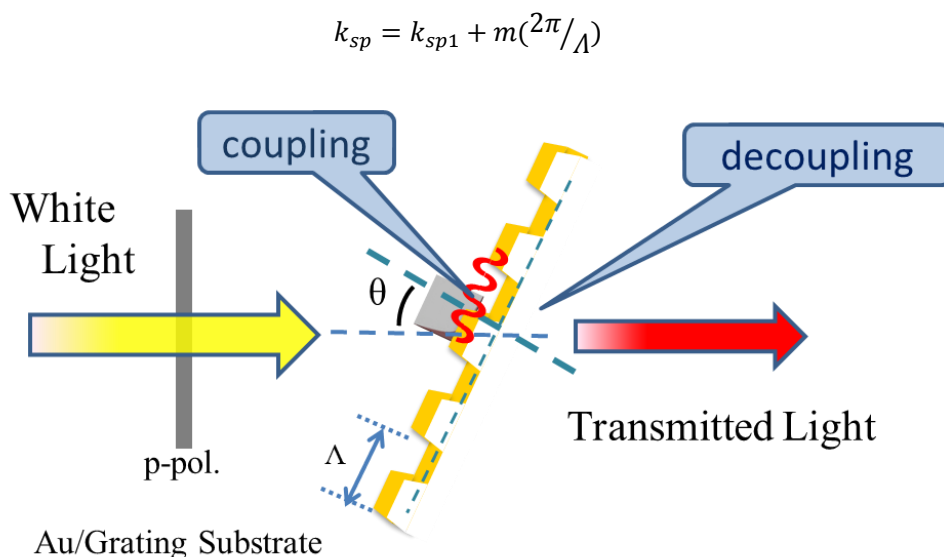


図 18 透過型グレーティングカップリング表面プラズモン共鳴法の概略図

ここで、 k_{sp1} 、 k_{sp2} はそれぞれ空気/金属グレーティング界面、金属/グレーティング基板界面に発生する表面プラズモンの伝搬方向の波数ベクトル、 m は整数、 Λ はグレーティングのピッチ間隔である。この時、入射光のエネルギーは表面プラズモンの共鳴励起に奪われ、反射光、透過光もほとんど観測されない。しかしながら、この金属薄膜/有機層界面に励起した表面プラズモンの回折光や、わずかに透過した光が金属薄膜/空気界面におけるもう一方の表面プラズモンを共鳴励起し、金属薄膜の表裏両方の表面プラズモンが相互作用して図中の式の条件を満たすとき、裏側から輻射された表面プラズモン励起波長を観測することが可能となる。^{71,72} このため、金属薄膜/有機層での表面プラズモン共鳴励起が裏側からの輻射光として観測することが可能となる。

すなわち、T-SPR スペクトルは、金属/誘電体界面の近くの局所屈折率に対して非常に敏感であり、T-SPR 分光法は光センシング用途に有用な技術となる。感度は、近接場 SP 励起と遠方場（裏側）への輻射するための表面構造に特に依存する。⁷³⁻⁷⁵

今後の課題と本研究の目的・構成

これまで述べてきたように、有機系太陽電池は無機系太陽電池にはない多くの利点があり、特に有機薄膜太陽電池には、低コストのプロセス製造や軽量でフレキシブルなデバイスが生産可能などの魅力がある。しかし、課題も多くある。例えば、光電変換層が 100~200 nm の薄い活性層の為、光吸収量が低く、高効率化が出来ていない事や、活性層の厚さを増加させることによって、光の吸収を改善することができるが、再結合プロセスの増加が起きてしまい、デバイスの性能を低下させてしまう等の課題がある。

その為、膜厚が薄くても光吸収量、すなわち光キャリアの生成量を増やすために入射光を光電変換層内に効率的に導入する、光トラッピング技術が注目を浴びている。その技術の一つとして、太陽電池へのナノ構造の導入は、反射光を低減することによってデバイスの性能を改善することができる研究がされている。ナノ構造として、有機太陽電池におけるプラズモン格子構造が及ぼす、有機太陽電池の効率特性向上については、どのようにプラズモニック効果が有機太陽電池の効率改善の増強因子として働いたか、いまだ明確ではない。したがって、グレーティングによるプラズモン格子構造が有機太陽電池の性能をどのように改善するかについて研究することは非常に重要である。

そこで、本研究では以下を目的として、有機薄膜太陽電池の高効率化について検討した。

(i) ナノインプリング法を用いたグレーティング構造を持つ逆構造型バルクヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池の作製

(ii) グレーティング構造を持つ逆構造型バルクヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池の表面プラズモン励起が与える影響の解明

この目的を達成する事により、表面プラズモン励起による有機系太陽電池の最適化指針の提示が可能となる。

この目的に沿って、本論文は、

1. ナノインプリント法を用いたグレーティング構造を有する逆型有機薄膜太陽電池の作製と表面プラズモン励起及び導波モード励起の効果の検討
2. グレーティング構造を有する逆型有機薄膜太陽電池における、透過型表面プラズモン共鳴効果 / 光吸収特性を用いた、表面プラズモン励起と導波モード励起および分子配向の解明に関する研究

に分け、検討した。

参考文献

1. 環境省,IPCC 第四次評価報告書統合報告書 政策決定者向け要約,http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th/syr_spm.pdf
2. 一般財団法人 太陽光発電協会 ホームページ, <http://www.jpea.gr.jp/index.html>
3. 財団法人 新エネルギー財団 太陽光発電
<http://www.nef.or.jp/photovolataicpower/index.html>
4. 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO),日本における低コスト化のロードマップ NEDO PV2030
5. 浜川圭弘 太陽電池 コロナ社
6. p.wurfel,他 太陽電池の物理 丸善,2010
7. 小西正輝,他 太陽光発電システムがわかる本 オーム社 2011
8. 小長井 誠, 植田 謙, 太陽電池技術ハンドブック, オーム社 2013
9. Miguel A,et,al., "SHORT COMMUNNICATION: ACCELERATED PUBLICATION: Diode characteristics in state-of-the-art ZnO/CdS/Cu(In_{1-x}Gax)Se₂ solar cells" Res. App. 13(2005)209
10. I. L. Repins, et, al., "Comparison of device performance and measured transport parameters in widely-varying Cu(In,Ga)(Se,S)solar cells"Res. Appl.14(2006)25
11. K. G. Deepa, P. Lekha, and S. Sindhu, "Efficiency enhancement in DSSC using metal nanoparticles: A size dependent study," Solar Energy, vol. 86, no. 1, pp. 326–330, 2012.
12. A. Baba, K. Wakatsuki, K. Shinbo, K. Kato, and F. Kaneko, "Increased short-circuit current in grating-coupled surface plasmon resonance field-enhanced dye-sensitized solar cells," Journal of Materials Chemistry, vol. 21, pp. 16436–16441, 2011.
13. S. Muduli, O. Game, V. Dhas, K. Vijayamohanan, K. A. Bogle, N. Valanoor, and S. B. Ogale, "TiO₂-Au plasmonic nanocomposite for enhanced dye-sensitized solar cell (DSSC) performance," Solar Energy, vol. 86, no. 5, pp. 1428–1434, 2012.
14. A. F. Nogueira, C. Longo, and M. A. De Paoli, "Polymers in dye sensitized solar cells: overview and perspectives," Coordination Chemistry Reviews, vol. 248, no. 13–14, pp. 1455–1468, 2004.
15. 福島邦彦 有機薄膜太陽電池の高効率化と耐久性向上 サイエンス&テクノロジー株式会社 2009
16. 太陽電池の基礎と応用 シリコンから有機・量子ナノまで
17. 山口真史,他 太陽電池の基礎と応用 シリコンから有機・量子ナノまで 丸善,2010
18. 宮坂力 ペロブスカイト型太陽電池の登場 現代科学 2014年3月
19. 松尾 豊 有機薄膜太陽電池の科学 化学同人 2011

20. Su, Y.-W., S.-C. Lan and K.-H. Wei, *Organic photovoltaics. Mater. Today*, 2012, 15(12): p. 554-562.
21. R. O. Loutfy et al., *J. Chem. Phys.* Vol. 71, p1211
22. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 1986, 48, 183
23. Hau, S.K.; Yip, H.-L.; Jen, A.K.-Y. *Polymer Reviews*, 2010, 50, 474
24. K. S. Yeo, et al., *Org. Electron.* 2013, 14, 1715.
25. Singh, R.P. and O.S. Kushwaha, *Polymer Solar Cells: An Overview. Macromolecular Symposia*, 2013. 327(1): p. 128-149.
26. Tada, K., K. Hosoda, M. Hirohata, R. Hidayat, T. Kawai, M. Onoda, et al., Donor polymer (PAT6) — acceptor polymer (CNPPV) fractal network photocells. *Synth. Met.*, 1997. 85(1–3): p. 1305-1306.
27. Yu, G. and A.J. Heeger, Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions. *J. Appl. Phys.*, 1995. 78(7): p. 4510-4515.
28. Halls, J.J.M., C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti and A.B. Holmes, Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 1995. 376(6540): p. 498-500.
29. Z. Bao, J. Locklin, *Organic Field-Effect Transistors*, 1st ed. CRC Press, 2007.
30. 八尋正幸他、有機トランジスタの基礎, 材料科学の基礎第6号 SIGMA-ALDRICH, 2011.8
31. G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* 2005, 4, 864.
32. C. H. Woo, B. C. Thompson, B. J. Kim, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 16324.
33. T. Yamanari, T. Taima, K. Hara, K. Saito, *J. Photochem. Photobiol. A* 2006, 182, 269
34. 永井 隆文, 辛川 誠, 有機薄膜太陽電池用アクセプタ材料の開発 THE CHEMICAL TIMES 2014 No4
35. Y. Sun et al., *Advanced Materials*, 23(2011), 2226.
36. K. Norrman et al., *Applied Materials & Interfaces*, 1-1(2009), 102.
37. F. C. Krebs et al., *Journal of Materials Chemistry*, 19(2009), 5442.
38. K. Kawano et al., *Advanced Functional Materials*, 19(2009), 3934.
39. T. Yamanari et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(2010), 01AC02.
40. A. Guerrero et al., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 100(2012), 185.
41. C. Waldauf et al., *Applied Physics Letters*, 89(2006) 233517.
42. K. Norrman et al., *Applied Materials & Interfaces*, 1-1(2009), 102.

43. T. Yamanari et al., Japanese Journal of Applied Physics, 49(2010),01AC02.
44. J. B. Kim et al., Applied Physics Letters, 95(2009), 183301.
45. C. S. Kim et al., Applied Physics Letters, 94(2009), 113302.
46. T. Kuwabara et al., Applied Materials & Interfaces, 2-8(2010), 2254.
47. K. Norrman et al., Journal of American Chemical Society,132(2010), 16883.
48. Y. -J. Kang et al., Applied Physics Letters, 99(2011), 073308.
49. M. V. Madsen et al., Journal of Photonics for Energy, 1(2011),011104.
50. J. B. Kim et al., Langmuir, 27(2011), 11265.
51. 永島 圭介 表面プラズモンの基礎と応用 J. Plasma Fusion Res Vol.84 No.1 (2008)10-18
52. 福井満壽夫、大津元一 光ナノテクノロジーの基礎 オーム社 (2003)
53. 塚田 捷 表面の電子励起 丸善 1996
54. N.A.Krall and A.W.Trivelpiece, Principles of Plasma Physics McGraw-Hill Inc., 1973
55. H.Raether, Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings Springer-Verlag, 1988
56. A. Otto, Z. Phys.216, 398,1968,
57. Barnes, W.L., A. Dereux and T.W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics. Nature, 2003. 424(6950): p. 824-830.
58. Baba, A., K. Wakatsuki, K. Shinbo, K. Kato and F. Kaneko, Increased short-circuit current in grating-coupled surface plasmon resonance field-enhanced dye-sensitized solar cells. J. Mater. Chem., 2011. 21(41): p. 16436-16441.
59. Baba, A., N. Aoki, K. Shinbo, K. Kato and F. Kaneko, Grating-Coupled Surface Plasmon Enhanced Short-Circuit Current in Organic Thin-Film Photovoltaic Cells. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011. 3(6): p. 2080-2084.
60. W. Knoll, Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic wave. Annu. Rev.Phys. Chem. 49 (1998) 569-638.
61. J. Homola, I. Koudela, S.S. Yee, Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison, Sens. Actuators. B 54 (1999) 16-24.
62. A. Baba, K. Kanda, T. Ohno, Y. Ohdaira, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, Multimode surface plasmon excitations on organic thin film/metallic diffraction grating, Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 01AE02-1-01AE02-4.
63. A. Baba, N. Aoki, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, Grating-coupled surface plasmon enhanced short-circuit current in organic thin-film photovoltaic cells, ACS Appl. Mater. Interfaces. 3 (2011) 2080-2084.

64. A. Baba, K. Wakatsuki, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, Increased short-circuit current in grating-coupled surface plasmon resonance field-enhanced dye-sensitized solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 16436-16441.
65. B.K. Singh, A.C. Hillier, Surface plasmon resonance imaging of biomolecular interactions on a grating-based sensor array, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2009-2018.
66. B.K. Singh, A.C. Hillier, Surface plasmon resonance enhanced transmission of light through gold-coated diffraction gratings, *Anal. Chem.* 80 (2008) 3803-3810.
67. Z.C. Xu, B. Dong, J. Xue, R. Yang, B.R. Lu, S. Deng, Z.F. Li, W. Lu, Y. Chen, E. Huq, X.P. Qu, R. Liu, Surface plasmon polariton coupling induced transmission of subwavelength metallic grating with waveguide layer, *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 1297-1299.
68. B. Turker, H. Guner, S. Ayas, O.O. Ekiz, H. Acar, M.O. Guler, A. Dâna, Grating coupler integrated photodiodes for plasmon resonance based sensing, *Lab Chip* 11 (2010) 282-287.
69. W.H. Yeh, J. Kleingartner, A.C. Hillier, Wavelength tunable surface plasmon resonance enhanced optical transmission through a chirped diffraction grating, *Anal. Chem.* 82(2010) 4988-4993.
70. T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H.F. Ghaemi, T. Thio, P.A. Wolff, Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays, *Nature* 391 (1998) 667-669.
71. C. Lertvachirapaiboon, C. Supunabut, A. Baba, S. Ekgasit, C. Thammacharoen, K. Shinbo, K. Kato, and F. Kaneko: "Transmission surface plasmon resonance signal enhancement via growth of gold nanoparticles on a gold grating surface", *Plasmonics*, Vol. 8, pp.369–375 (2013)
72. I. Tokareva, I. Tokarev, S. Minko, E. Hutter and J. H. Fendler: "Ultrathin molecularly imprinted polymer sensors employing enhanced transmission surface plasmon resonance spectroscopy", *Chem. Commun.* Vol. 31, pp.3343–3345 (2006)
73. H. Liu, P. Lalanne, Microscopic theory of the extraordinary optical transmission, *Nature*, 452 (2008) 728-731.
74. E. Devaux, T.W. Ebbesen, J.C. Weeber, A. Dereux, Launching and decoupling surface plasmon via micro-grating, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (2003) 4936-4938.
75. U. Schroter, D. Heitmann, Surface-plasmon-enhanced transmission through metallic gratings. *Phys. Rev. B*, 58 (1998) 15419-15421.

第2章

ナノインプリント法を用いた
グレーティング構造を有する
逆型有機薄膜太陽電池の作製と
表面プラズモン励起及び
導波モード励起の効果の検討

概要

本報告では、ナノインプリント法を用いたグレーティング構造の作製方法の検討や、グレーティング結合表面プラズモンとグレーティング結合導波モードを同時に励起することによる太陽電池の高効率化に関する研究を行った。デバイスは Au / PEDOT : PSS / P3HT : PCBM / TiO₂ / ITO / ガラスの構造で作製した。活性層(P3HT:PCBM)の上部に DVD-R の格子パターンを作製し最後に Au を真空蒸着することで、グレーティング格子形状電極を作製した。

作製したデバイスを様々な観点より評価することで、光散乱およびグレーティングカップリング表面プラズモン共鳴(Surface Plasmons ,SPR)の効果および、光導波路モードについて説明することができ、太陽電池特性向上の可能性を示した。結果より、通常の DVD-R グレーティング格子の無いデバイスと比較して、DVD-R グレーティング格子構造を有する太陽電池は光電流および効率の向上が得られることを示した。

バルクヘテロ型太陽電池は、軽量、可撓性、安価などのいくつかの利点とともに、通常型に比べ高い変換効率を示す。バルクヘテロ型の概念は、励起子解離のためのドナー・アクセプタ界面領域が拡張された活性層を作製する。そのために、ドナー特性とアクセプタ特性を有する 2 つの有機材料をブレンドし、一つの層にすることが考えられた。これは、光生成励起子がドナー・アクセプタ界面に到達する前に、移動する必要がある拡散距離を減少させる。その結果、再結合が減少し、電荷生成が増加する。

光電流は、ブレンドポリマーの吸収領域上の光の吸収によって生成される。その為、活性層の厚さの増加は、光吸収を増加させることができるが、効率を低下させる可能性もある。これは、一般的に 20nm 未満であるブレンドポリマー層中の光生成励起子の拡散長が短いことに起因する。すなわち、活性層の厚さを増加させることは、再結合の可能性を高めることとなり、光を吸収できても電荷生成が増加しないためである。そこで、バルクヘテロ型太陽電池の光閉じ込め能力を改善するための多くの技術が開発されている。バルクヘテロ型太陽電池へのナノ構造の導入は、光トラップ層を形成し、反射光を低減することによってデバイスの性能を改善することができる。また、テクスチャ付き基板上の太陽電池の製造、特に V 字型光トラップ構成は、入射光の多重反射により、太陽電池性能を 52%改善する興味深い方法となり得ている。その為、太陽電池におけるプラズモニック構造の使用は、活性層の厚さを増加させることなく太陽電池の光吸収能力および効率を向上させることを容易にする光閉じ込め層を作成するための有望なアプローチである。

そのほか、Au や Ag は光を結合して活性層にトラップすることができる光散乱効果を利用して効率を高める他、局在型表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmons ,LSPR)効果により、粒子の表面近くで強い近接場増強を提供して、近くの吸収を増加させることができる。また、プラズモニックナノ粒子と同様に、金属 - グレーティング構造は、入射光をグレーティングカップリング SPR に結合させることによって、活性層内の電界を効率

的に増強することができ、太陽電池の効率的な光トラップとなり得る。これについては、いくつかのグループは、周期的および非周期的な回折格子を使用して太陽電池の効率を高めることの利点を報告している。同じように、我々の以前の研究では、グレーティングカップリング SPR が、光電変換デバイスの短光度光電流を増強することができ、また、金属被覆 BD-R の上に製造された色素増感太陽電池を増強できることを示した。

デバイス構造

この研究では、グレーティング構造電極を有する逆構造型バルクヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池の太陽電池特性を調べる。デバイス構造は Au / PEDOT : PSS / P3HT : PCBM / TiO₂ / ITO / ガラスの構造で作製した。

回折格子パターンは、PDMS (ポリジメチルシロキサン) モールドを使用して一般的に市販されている DVD-R の格子構造が活性層(P3HT : PCBM)に転写され、構造について評価された。⁽¹⁾評価の方法として、AFM(原子間力顕微鏡)や白色光による反射光測定を行った。これにより、格子構造の形成評価や、格子構造による吸収帯域・長波長帯域での光トラップの増加について評価した。次に、白色光照射 SPR 分光特性評価を行い、グレーティングカップリング表面プラズモンとグレーティングカップリング導波路モードの生成を明確にした。また、太陽電池特性評価及びスペクトル光電流測定を行い、格子構造が及ぼす効果の詳細な解明を行った。最後にインピーダンス測定を行いより詳細に現象の解明を行った。図 1 に試料の模式図を示す。

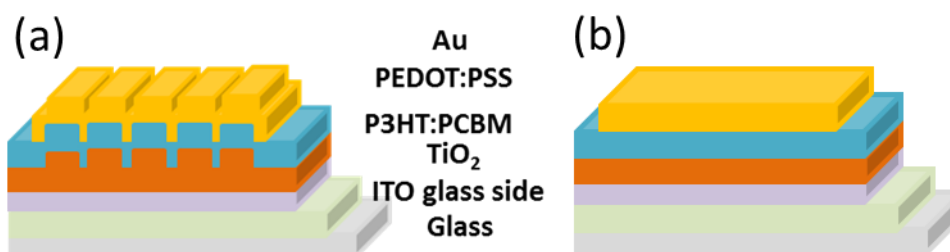


図 1 (a)グレーティング構造を有する,(b)グレーティングの無い逆型太陽電池の模式図

試料・評価装置

- ・ (3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル) (P3HT)、1- (3-メトキシカルボニル) プロピル-1-フェニル[6,6] C₆₁ (PCBM)、1,2-ジクロロベンゼン、チタン(IV)ブトキシド(Titanium(IV) butoxide)、エタノール、硝酸(HNO₃)は Sigma-Aldrich (日本)
- ・ Clevios TMHTL Solar は、Heraeus Precious Metals GmbH&Co.KG (ドイツ)
- ・ ポリジメチルシロキサン (PDMS、PDMS, Sylgard® 184 silicone elastomer kit)

は Dow Corning Corporation (米国)

- ・ITO 被覆ガラス ($10\Omega/\text{cm}^2$) はフルウチ化学 (日本)
- ・DVD-R は太陽誘電 (日本)

・すべての薬品は濾過などを行わずに使用した。

・ITO 被覆ガラスは $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ の大きさにカットし統一した。さらに、亜鉛と HCl を用いたウェットエッチング法により ITO パターンを形成した。

・市販の未使用の DVD-R を適当な大きさに、カットし、ポリカーボネートのみになるように堆積された色素層を除去した。

・パターンニングされた ITO 電極及びポリカーボネート層のみになった DVD-R は、液体洗剤、水道水、および 2 回の純水によって段階ごとに超音波洗浄を 15 分間行った。最後に N₂ によって乾燥させた。

・PDMS モールドは洗浄した DVD-R をマスターテンプレートとして使用した。液体 PDMS を DVD-R 上にキャストし、液体 PDMS 中の空気を除去するために、2 時間真空チャンバに入れ、続いて 3 時間 79°C で硬化させた。硬化後、PDMS モールドはマスターテンプレートから外され使用された。

・原子力顕微鏡 (AFM、島津製作所製 SPM-9600) を用いて表面形状を測定した。

・白色光反射光測定は、太陽電池を θ - 2θ の角度計ステージ上に固定し、ハロゲン光源から発生した偏光白色光をデバイスに照射し、反射光を単色光検出器によって測定した。

・製造された太陽電池の電気特性は電位計 (Agilent Technology, B2901) を用い測定した。

この時、

デバイスは、 $75 [\text{mW} / \text{cm}^2]$ の強度のソーラーシミュレーター (Asahi Spectra USA Inc. HAL-C100) を用い照射した。

・スペクトル光電流測定は、単色光源 (Asahi Spectra USA Inc, MLS-1510) を用いてデバイスを照射電位計 (Agilent Technology, B2901) を用い測定した。

・インピーダンス分光法は、プリンストン・アプライド・リサーチ (Princeton Applied Research) の Parstat 4000 ポテンショスタットを使用して、 $0.1 \sim 100\text{kHz}$ の範囲の周波数で測定した。

デバイス製造

UV / O₃ で 20 分間処理した汚れを取り除いた ITO/ガラス基板上に、Titanium(IV) butoxide (Ethanol/HNO₃ 溶液) を用いて酸化チタン薄膜を堆積した⁽²²⁾。次に、1:0.8 の割合で P3HT と PCBM をジクロロベンゼンに混合した溶液を用いて酸化チタン薄膜上にスピコート法で製膜した。DVD-R ($\lambda =$ 約 740 nm) グレーティング形状をテンプレートとして作製した PDMS スタンプを使用したナノインプリント法^{(22)・(24)}により、堆積した

P3HT:PCBM 薄膜上にグレーティング形状を作製した。その後、PEDOS:PSS を正孔輸送層として P3HT:PCBM 上にスピコート法により堆積した^{(1)・(3)}。最後に真空蒸着法により金薄膜を約 150 nm 堆積し上部電極とした。最後に作製したデバイスを恒温槽(150°C,1 時間,真空下)でアニール処理をした。各層の膜厚は TiO₂ (約 120 nm) , P3HT:PCBM (約 120 nm) , PEDOT:PSS (約 70 nm) である。各層の詳細は図 2 及び下記に示す。

酸化チタン膜 (電子輸送層) の作製⁽²²⁾

コンパクト層としてチタン(IV)ブトキシドとエタノール、硝酸を用いて、ゾルゲル法で溶液を作製し、スピコート法で製膜した。ゾルゲル法による溶液の作製手順と製膜方法は書きに示す。

- 1 3 (ml)エタノール中に 150 (ul) チタン(IV)ブトキシドを室温で 5 分間攪拌した。
- 2 0.1 M の硝酸を 150 (ul) 溶液に加え、50~60 °C で 1 時間加熱しながら攪拌した。
- 3 作製した溶液は洗浄した UV / O₃ で 20 分間処理した汚れを取り除いた ITO/ガラス基板上に スピコート法(1st 3000rpm 60 秒) で製膜した。
- 4 その後、焼成処理として、大気中のホットプレート上で加熱(100°Cで 10 分、295°Cで 30 分)した。
- 5 それを 2 層になるように繰り返し製膜した。

P3HT:PCBM 膜 (活性層) の作製

P3HT : PCBM 混合ポリマー溶液は、P3HT (0.015g) および PCBM (0.012g) をジクロロベンゼン (1 ml) に溶解して一晩超音波処理を行った。このブレンドポリマー溶液の濃度は、P3HT : PCBM の重量比 1 : 0.8 である。この溶液を酸化チタン薄膜上にスピコート法(1st 1500rpm 20 秒 2st 2000rpm 40 秒)で製膜した。その後、アニール処理として、恒温槽で加熱(100°C、1h)した。

この時、PDMS スタンプを使用したナノインプリント法により、堆積した P3HT:PCBM 薄膜上にグレーティング形状を作製した。ナノインプリントでの作製方法は別記する。

PEDOT:PSS 膜 (正孔輸送層) の作製

PEDOS:PSS を正孔輸送層として、P3HT:PCBM 上にスピコート法(1st 3000rpm 90 秒)で製膜した。その後、アニール処理として、恒温槽で加熱(120°C、11min)した。

上部電極の作製

真空蒸着法により真空度 5×10^{-6} [Torr]とした真空蒸着機において抵抗線加熱 (タングステン) により、金を約 150 nm 堆積し上部電極とした。最後に、作製したデバイスを恒温槽 (150°C,1 時間,真空下)でアニール処理をした。

この作業によって、

- Au / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM (With Grating / TiO₂ / ITO / ガラス
- Au / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM (Without Grating / TiO₂ / ITO / ガラス

の試料デバイスを作製した。

これは、上部電極/正孔輸送層質/活性層/電子輸送層(集電子層)/透明電導膜となっている。

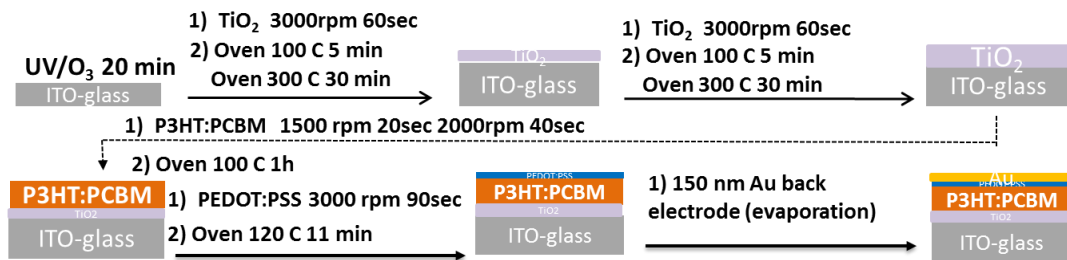


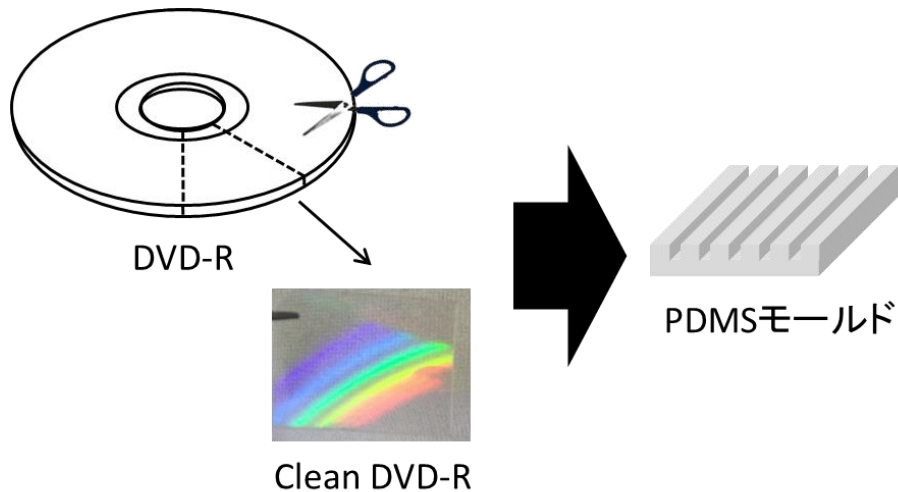
図 2 逆型有機薄膜太陽電池の作製方法

結果と考察

活性層へのグレーティング構造の作製と表面評価

この実験では、PDMS モールドを用いて、DVD-R のグレーティング構造を、太陽電池の活性層に転写した。方法は下記に示す。

・スピコート法で薄膜を作製し、その活性層膜上に任意の大きさ（1.5 cm×1.5 cm）にカットした PDMS モールドを空気が入らないように置き、100℃で加熱・アニール処理をすることで、グレーティングの溝とポリマーフィルムとの間にナノ結合を形成させた。図 1 に AFM 画像を示す。我々は以前の研究より、P3HT : PCBM ブレンドポリマーにグレーティング構造を形成する場合、ブレンドポリマーのガラス転移温度よりもわずかに高い温度の 100℃以上で熱アニリングを行うことで、ナノインプリントプロセスの間に、固体状態のポリマーフィルムから粘性のある状態のポリマーフィルムに移動し形成できる事がわかっている。したがって、今回の実験では、100℃でアニール処理を行い、ポリマーを PDMS モールドの溝に流し込み形成を行った。（図 3）



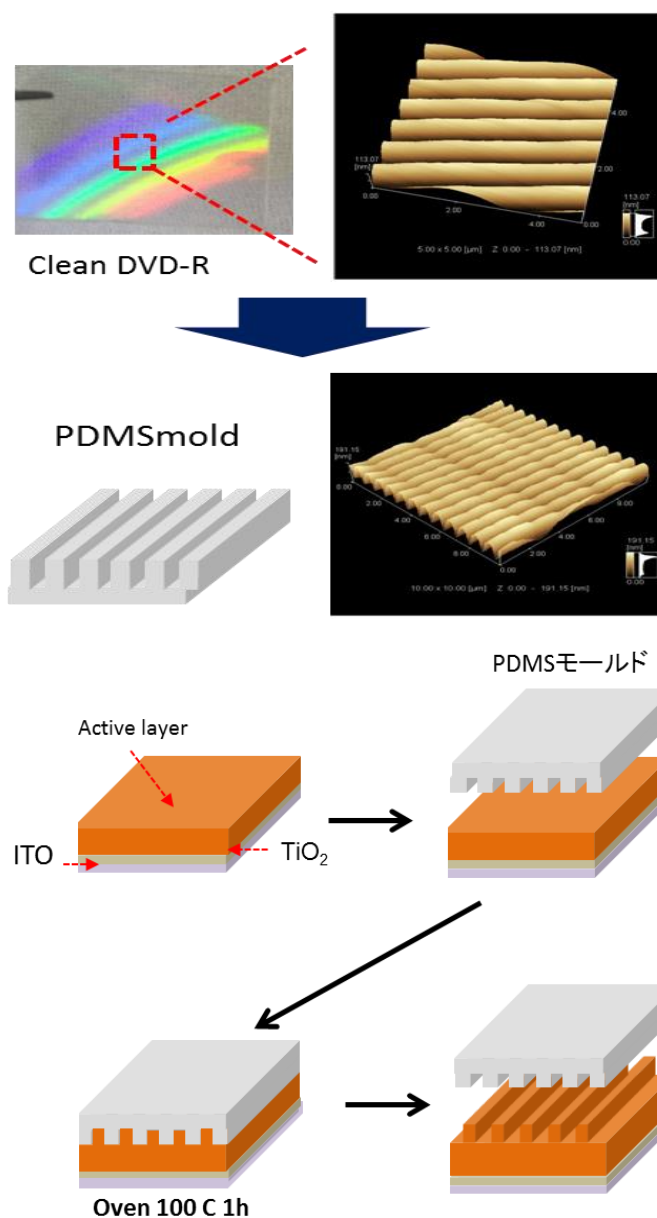


図 3 PDMS ナノインプリント法を用いたグレーティング構造の作製方法

作製した基板の AFM 像を図 4 に示す。アニール処理によって、ポリマーフィルムが転移し形成することで、作製できることが確認できた。また、DVD-R の格子の高さは約 120nm であるが、活性層にグレーティング構造を形成後、PEDOT:PSS 膜、および、Au 上部電極を堆積させるために格子構造の高さは(約 50nm)低くなった。また、図 5 に空気が入った場合の AFM 像を示す。この結果より、空気がある箇所においてはポリマーが溝に入ることができず、格子構造が形成できなかったことがわかる。

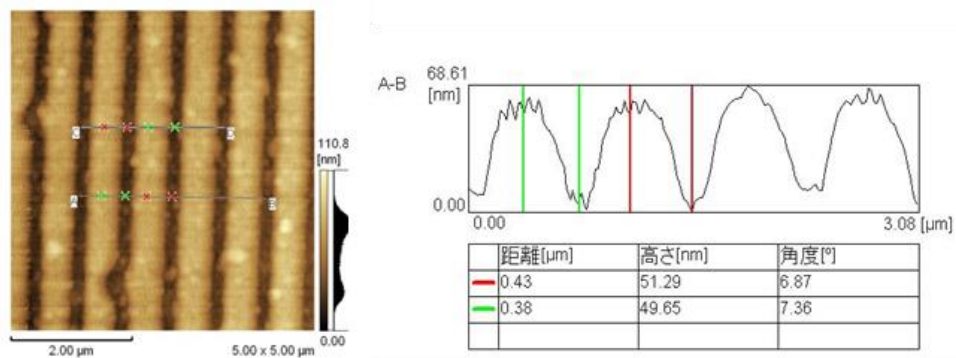


図4 AFM画像 Au電極(断面図による高さ測定)

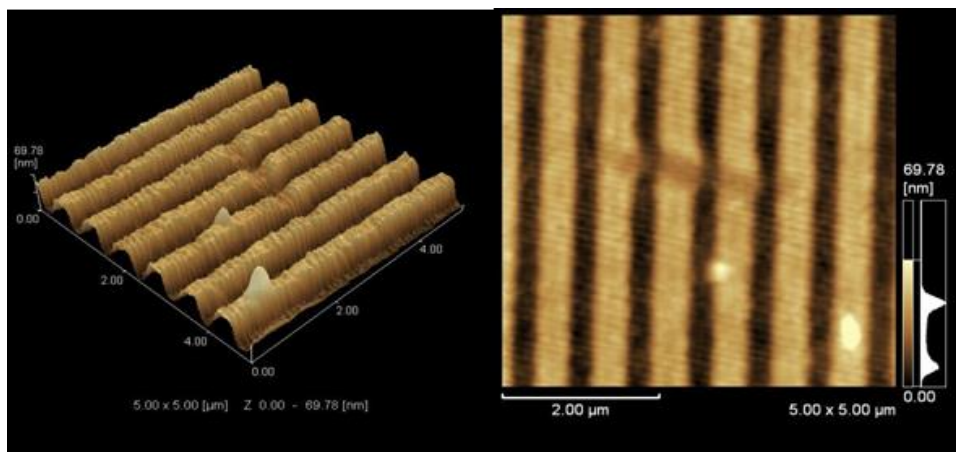


図5 AFM画像 Au電極

図6に、各層のグレーティング構造の有無のAFM像を示す。結果を比べると格子構造の有無の差は明らかである。次に図7にこのデバイスに光を照射した場合の写真を示す。グレーティング構造を持つ時には虹色の光を観測できる。この現象より、グレーティング構造を作製することで光の屈折が発生し、光の向きが変化したと考える。すなわち、この光の向きの変化を活性層内に閉じ込めることで、光吸収の向上と光路の変化による太陽電池の高効率化の可能性を秘めているといえる。

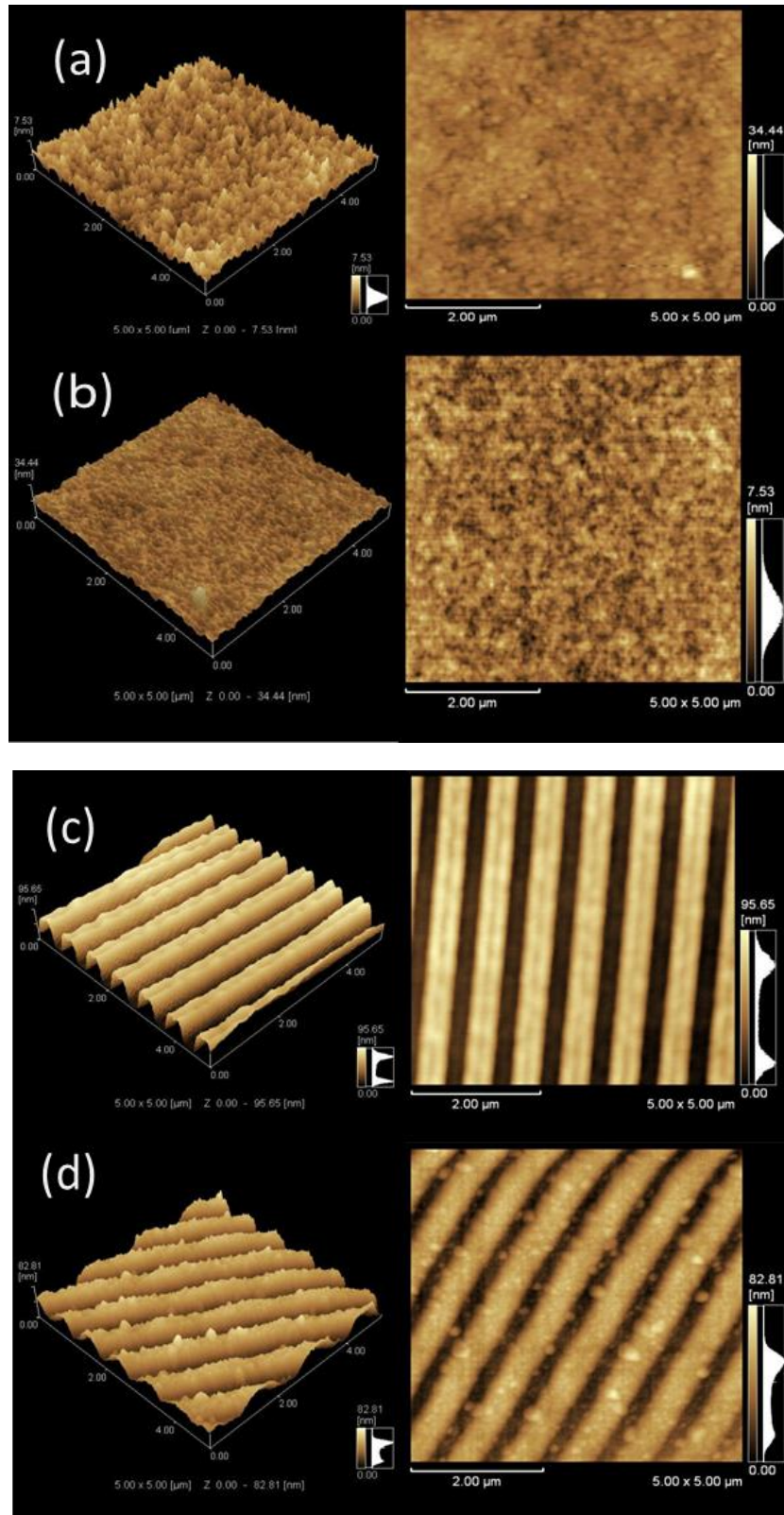


図 7 AFM 画像 グレーティング構造を持たない(a)P3HT:PCBM(b)Au 電極 と、グレーティング構造を持つ(c) P3HT:PCBM (d) Au 電極

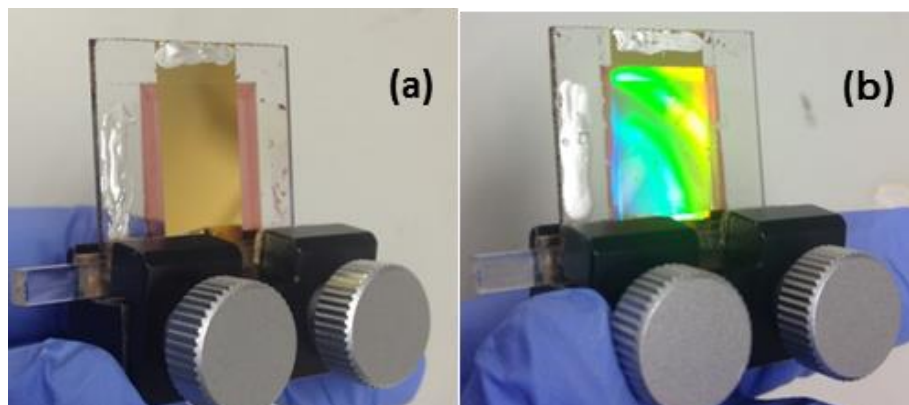


図 7 AFM 画像 P3HT:PCBM (断面図による高さ測定)

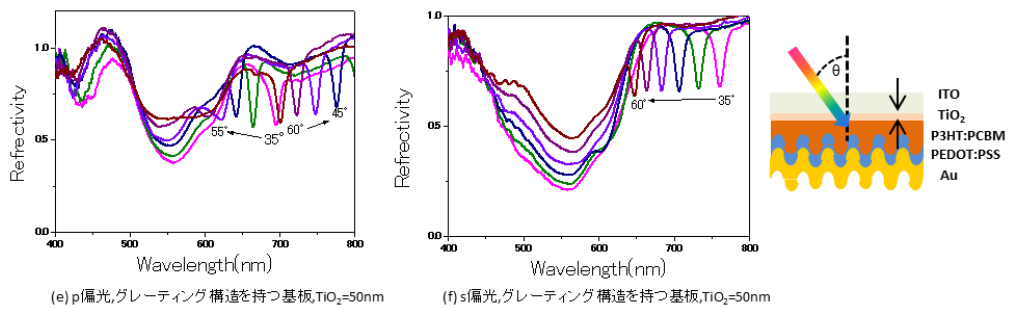
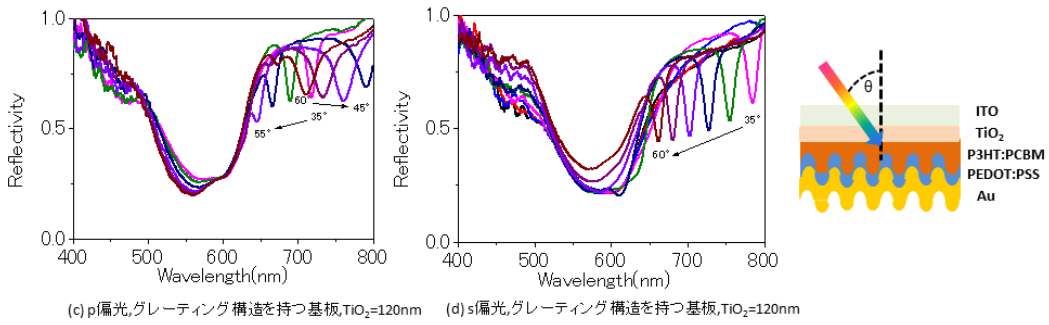
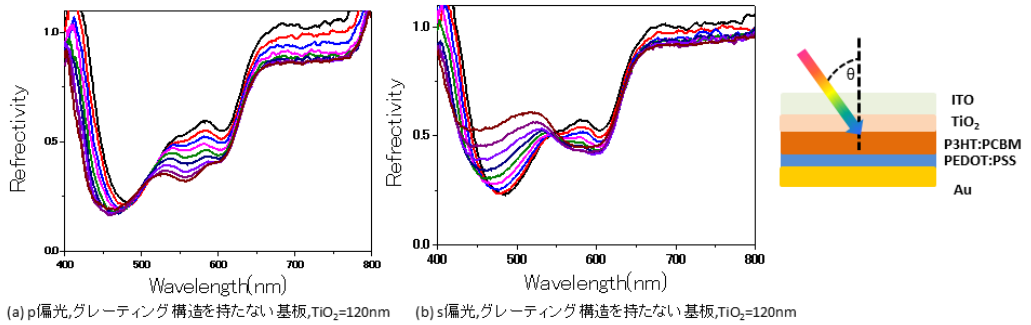
白色光照射 SPR 反射率特性評価による光学特性評価

SPR は、有機薄膜太陽電池において光キャリアの発生量を高め、高効率化が可能である事は以前の研究から知られているが、逆型有機薄膜太陽電池ではまだ詳細についてはあまり解明されていない。特に、膜厚の薄い有機薄膜太陽電池に比べ、 TiO_2 層の厚さがある逆型有機薄膜太陽電池では、格子構造によって SPR の他に導波モードが観測される可能性がある。そこで、逆型有機薄膜太陽電池におけるグレーティング格子の影響を反射光特性によって解明する。

図 8 は、p-pol, s-pol に偏光した白色光を $30\sim 60^\circ$ の入射角で入射し、その反射光を観測した反射率曲線を示す。格子構造が無い場合、p 偏光, s 偏光のどちらの時も、長波長領域 (500nm \sim) にディップが観察されなかった。一方、格子構造のある場合、p 偏光および s 偏光の両方の時にディップが観察された。p 偏光時のディップは以前の研究より、SPR によるものだと考えられる。しかし、s 偏光時のディップについては、以前の研究からはそのようなディップはみられない⁽¹⁾すなわち、このディップは逆型有機薄膜太陽電池の特有のものであると考えられる。

この事より、このディップは高い誘電率を持つ TiO_2 膜に依存するものであり、SPR ではなく導波モード励起によるものと考えられる。⁽¹⁾ここで、導波モードについて考えると、p 偏光, s 偏光ともにグレーティング構造によって波数ベクトルが増え、分散が起きるために、両偏光によって導波モードが起きていると考えている。また、グレーティング構造を持たない場合は、グレーティング構造による分散特性が無い為に、導波モードは観測されないと考える。次に、p 偏光時での導波モードについて考えると、図 8 (c) に示すように、p 偏光時のみディップの数が多くなっている。この結果は、SPR モードと導波モードが両方励起していることを示している。更なる根拠として、 TiO_2 膜の膜厚を変化させた場合を図 8 (e)-(h) に示す。すると、図 8 (e)-(h) に示すように、 TiO_2 膜を薄く (70nm) した場合はディップの数に変化はないが、 TiO_2 膜を厚くした (500nm) にした場合、p 偏光, s 偏光の両方でディ

ップの数が増加している。これは、長波長域での導波モードの数が増えたことが、s 偏光時もディップの数が増えたことから言える。この結果より、グレーティング構造を作製することで、格子構造による分散特性と TiO_2 層の効果により、導波モードと SPR モードの二つのモードが発生することができ、太陽電池内の電界を高める効果が期待できるとわかった。



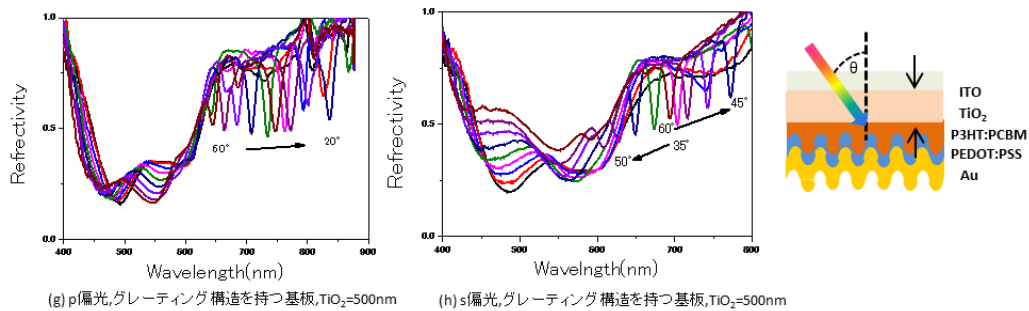
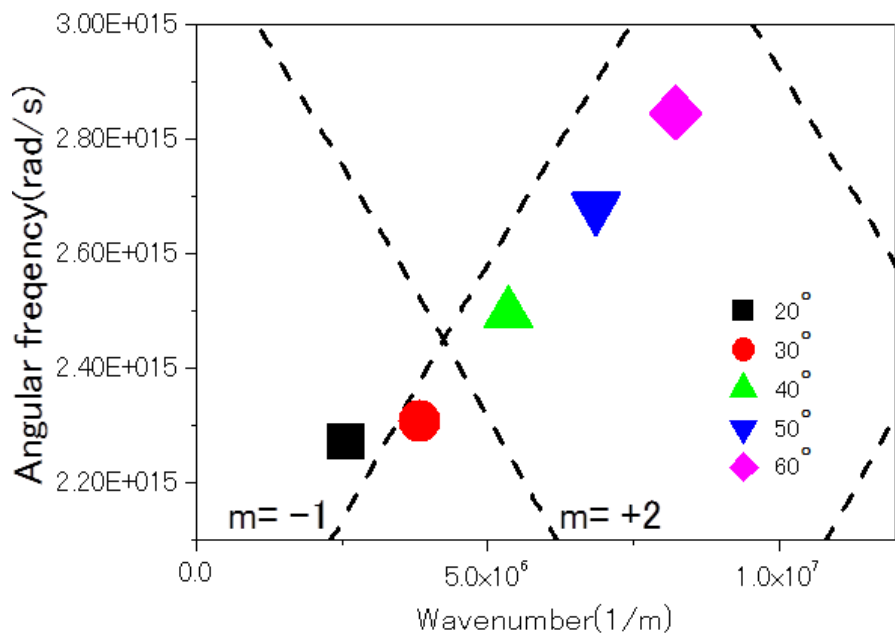


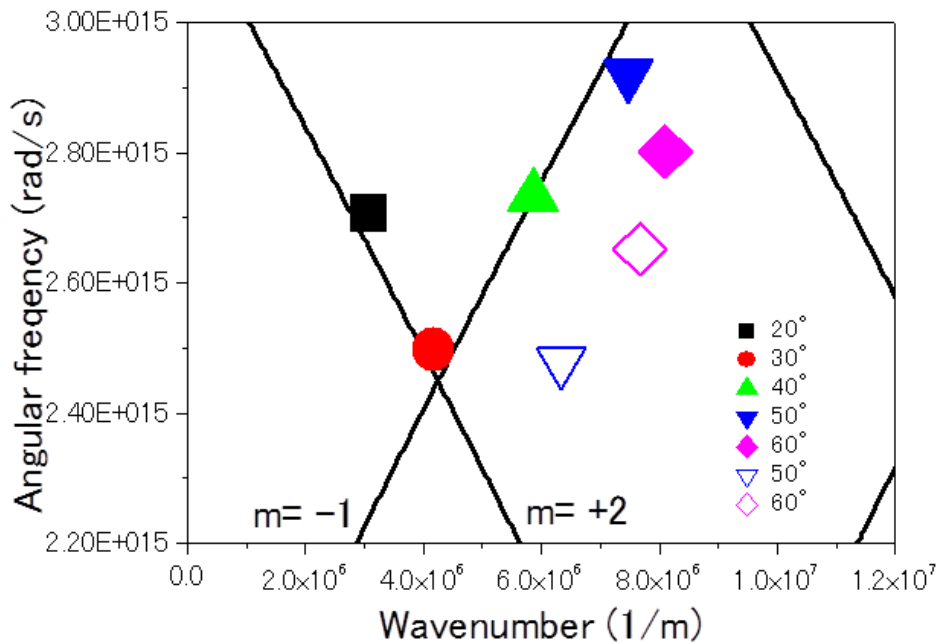
図8 各 TiO_2 膜の条件での p,s 偏光照射時の逆型有機薄膜太陽電池の反射率測定

SPR と導波モード分散特性評価

SP分散特性上に図8の結果のディップをプロットし、理論値と比較した。結果を図9に示す。この時、本来s偏光時は理論的にはSP分散の理論値は無いが、あると仮定している。この結果から、p偏光時では、ディップはモードが -1 ($m=-1$) の時と 2 ($m=+2$) の時に、SPRであることがわかる。完全に一致はしていないのは、導波モード励起と混在している為であり、その為、完全一致はせず傾向として表れていると考える。⁽²⁾⁻⁽⁶⁾s偏光時を考えると傾向としては、SPRに似ている傾向がみられる。しかし、実際はSPR曲線が無い為にはこれは、SPRではない。その為、この傾向は導波モード励起によるものだと考える。特に、 60° の時のp, s偏光の両方プロットのものが一致している。この事から、この二つは同様の導波モード励起であり、すなわち、p偏光時はSPRと導波モード励起が混在しており、s偏光時は導波モード励起が起きていると示される。



(a) s偏光,グレーティング構造を持つ基板, $\text{TiO}_2=120\text{nm}$



(b) p偏光,グレーティング構造を持つ基板, $\text{TiO}_2=120\text{nm}$

図9 グレーティング/金薄膜の SPR 分散特性の理論値(a) p 偏光 と,(b) s 偏光

逆型有機薄膜太陽電池の J-V 特性評価

測定方法は図 10 に示す。この時、グレーティング方向に垂直な光を p 偏光（グレーティングの溝方向に対して、偏光方向が垂直であり伝搬型表面プラズモンが励起可能）、s 偏光（グレーティングの溝方向に対して偏光方向が平行であり、伝搬型表面プラズモンの励起が不可）としている。図 11 は、偏光をかけない場合の疑似太陽光照明下で、格子構造がある場合（今後 DVD-R 構造と示す）と無い場合（今後 Ref 構造と示す）の J-V カーブ（電流密度・電圧特性）を示す。この結果は、DVD-R デバイスの性能の向上を明確に示した。

表 1 に記載されているように、DVD-R 構造デバイスの短絡光電流および効率は、Ref デバイスと比較して、それぞれ 11% および 16% の性能の改善を示した。⁽⁷⁾⁽⁸⁾

この時の結果の特徴的な点として、グレーティング格子構造は、開放電圧には有意な影響を示さなかったことも挙げられる。次に TiO₂ 膜の膜厚依存性を調べる。図 12 は、逆型有機薄膜太陽電池の TiO₂ 膜の厚さを 30~270nm の間で変化させた時の短絡光電流・効率の結果を示す。TiO₂ 膜の膜厚を変化させた場合、グレーティング格子の有無にかかわらず短絡光電流が変化することが示され、短絡光電流の膜厚依存性はグレーティング構造の有無に関わらず同様の特性を示し、70nm の時が最も短絡光電流が高いことが示された。また、TiO₂ 膜が 70nm の時、DVD-R 構造デバイスは、Ref 構造デバイスに比べ 17% 上昇することが示された。変換効率においては 24% の上昇が示された。

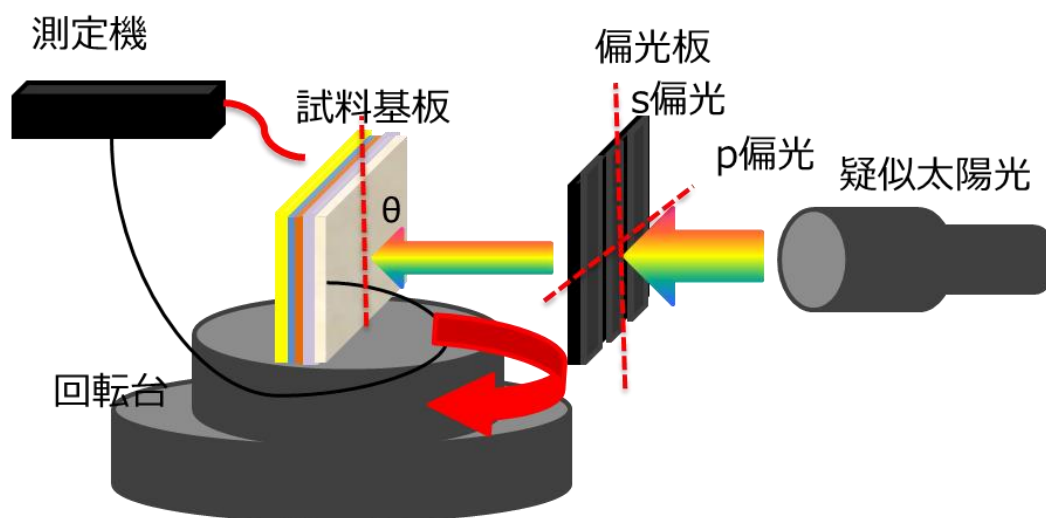


図 10 J-V 測定の測定図の模式図

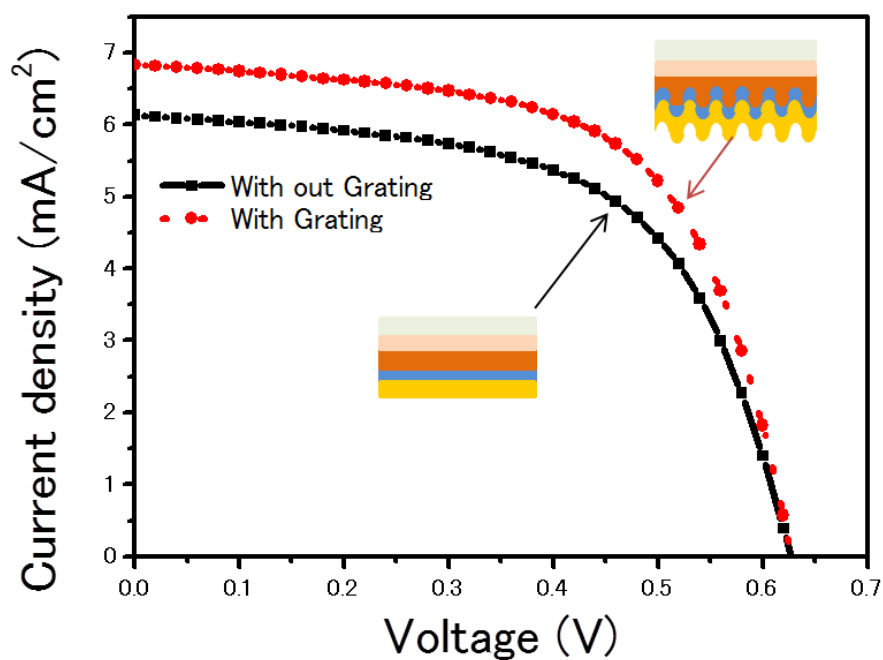
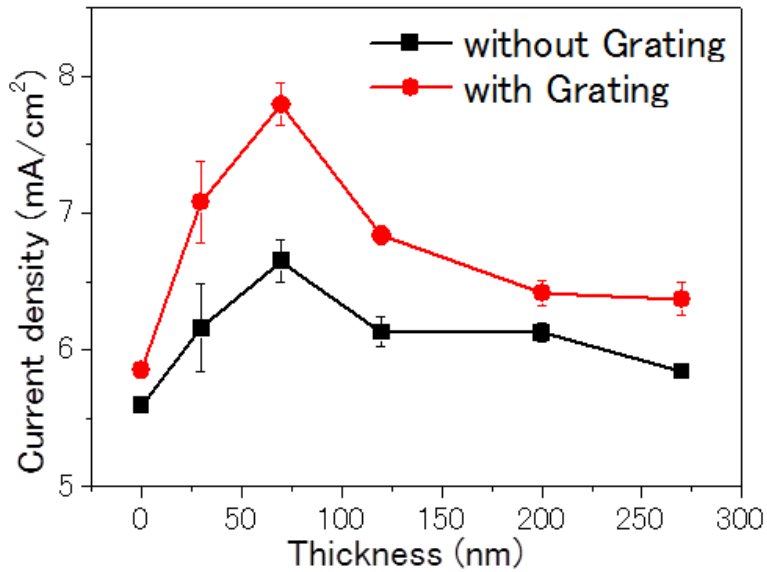


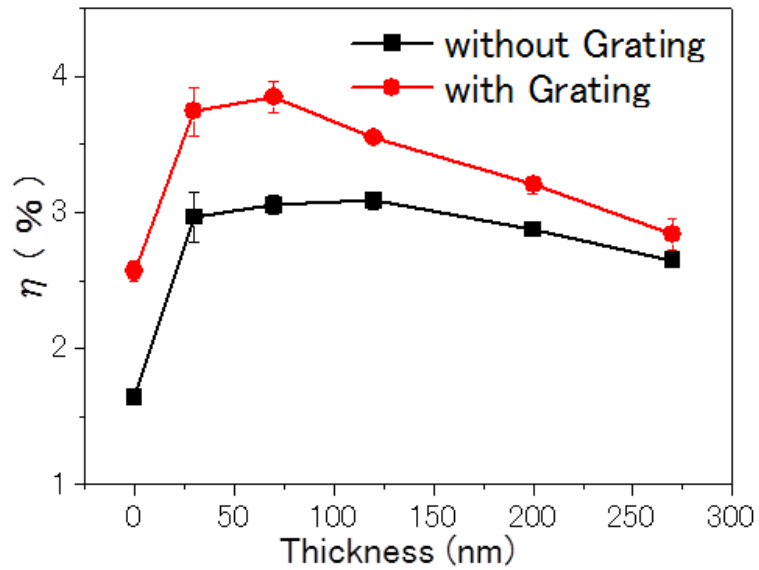
図 11 DVD-R 構造と Ref 構造逆型有機薄膜太陽電池の J-V 特性
($\text{TiO}_2=120\text{ nm}$, 入射光角度= 0°)

	Jsc(mA/cm2)	Voc(V)	PCE(%)
Without Grating	6.13	0.63	3.03
With Grating	6.83	0.63	3.53

表 1 DVD-R 構造と Ref 構造逆型有機薄膜太陽電池の測定結果



(a) 偏光無し, 短絡光電流 (mA/cm²), 入射光角度=0°



(b) 偏光無し, 変換効率 (%), 入射光角度=0°

図 12 TiO₂ 膜を変化させた時の DVD-R 構造と Ref 構造逆型有機薄膜太陽電池の

(a)短絡光電流と(b)効率 (入射光角度=0°)

次に、電気的特性と入射角との関係について検討した。図 13 は、デバイスの短絡光電流と入射角との間の関係を示す。結果は、入射角が増加したときの光電流の減少を示した。これは、入射光の減少による光強度の減少に起因する可能性があると考えられる。DVD-R 構造

デバイスは、すべての入射角に対して Ref 構造デバイスより高い光電流を生成することが示された。無偏光の場合、DVD 構造デバイスでは、無偏光の p 偏光成分によって励起されたグレーティング SPR と導波モードを、s 偏光成分では導波モードの励起を得ることができる。したがって、DVD-R 構造デバイスから得られる全体的な光電流は、それらの組み合わせと考えられる。⁽⁷⁾⁽⁹⁾そこで、さらなる、グレーティング SPR と導波モードの励起が光電流の発生に及ぼす影響を詳細に評価するために、p 偏光、s 偏光に光の成分を分け、様々な条件での照射下での光電流の測定を行った。

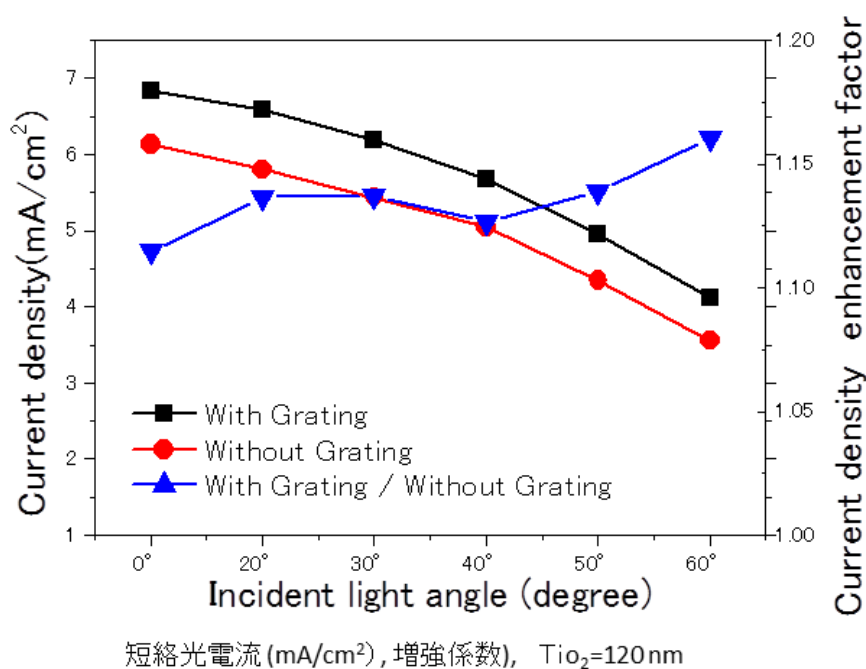
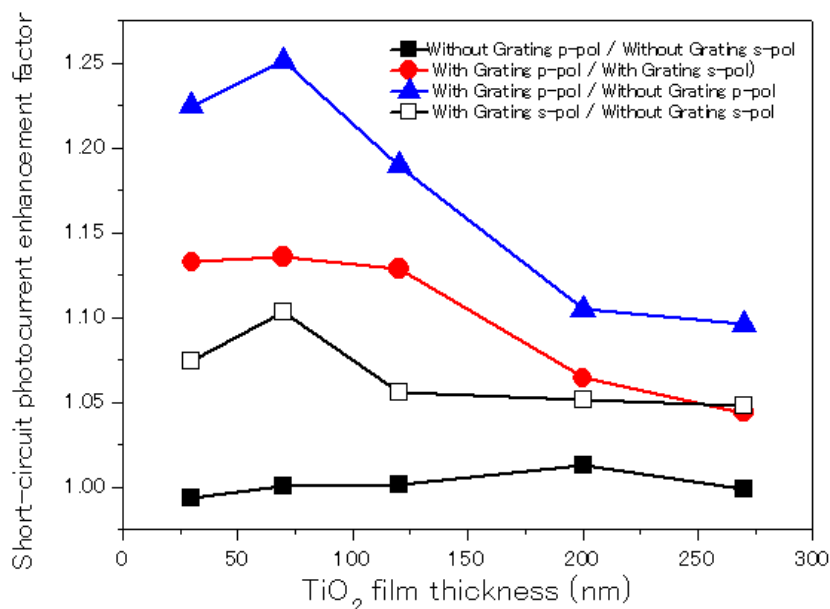


図 13 入射光角度を変化させた時の DVD-R 構造と Ref 構造逆型有機薄膜太陽電池の短絡光電流と増感係数(TiO₂=120 nm)

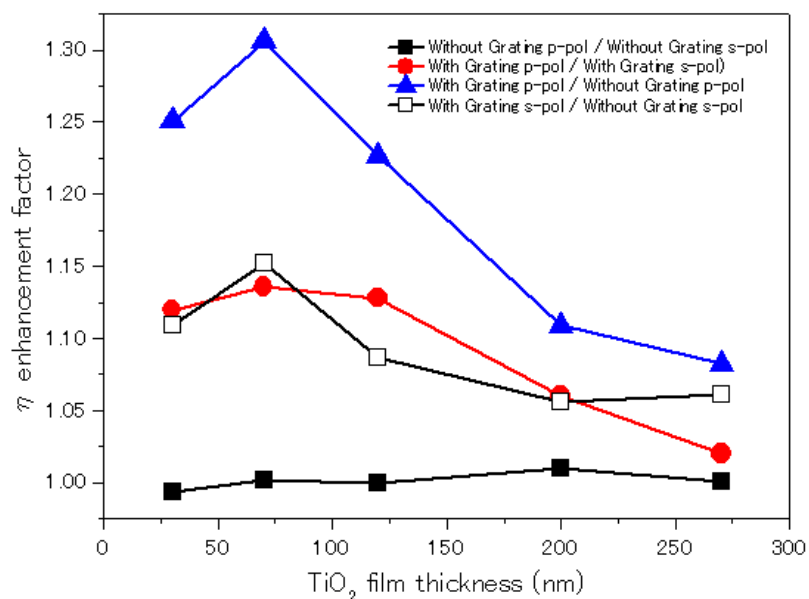
偏光無し,p 偏光,s 偏光成分毎の TiO₂ 膜の膜厚依存を調べる。図 14, 図 15, 表 2 は、格子構造の有無に関わらず、逆型有機薄膜太陽電池の TiO₂ 膜の厚さを 30~270nm の間で変化させた時の短絡光電流・効率の結果(J-V 特性および光起電力のパラメータ)と、増感係数 p/s を示す。Ref 構造デバイスでは、p 偏光の短絡光電流及び効率は s 偏光時とほぼ同じであった。次に、グレーティング構造の有無における s 偏光での短絡光電流と効率は、Ref 構造デバイスと比較して最大 10%、15%の改善を示した。これは、s 偏光では、導波モードは発生するが、それに起因する SPR の効果は無い為、グレーティング構造自体と導波モード励起が性能を向上することができることを示している。同様に p 偏光時を比較すると、Ref 構造デバイスに比べ、短絡光電流と効率が 25%、30%と大幅に向上しており、この結果より、SPR と導波モードの同時励起の効果が示された。特に、TiO₂ 層の厚さが

30~120nm の範囲の時、大きな向上が観測された。また、無偏光時では TiO_2 層の厚さが 70nm の時が最も高い 17%,24%の改善が観測された。逆に、 TiO_2 層の厚さが 200nm を超える場合、増加係数は減少した。この理由はまだ明らかにはなっていない。

結果を踏まえると、 TiO_2 層が 200nm を超え場合を考えると、 TiO_2 層の厚さは非常に厚くグレーティング構造の有無に関わらず導波モードを励起するのに十分な厚さである。しかし、グレーティング構造が無い場合では、分散特性を満たさないために導波モードが励起することはない。そのため、これは膜厚がとて厚くなるために、グレーティングがあり、プラズモン励起や導波モード励起により光キャリアが増大しても、うまく取り出せないため、この二つの増強効果が無くなるためと考えられる。グレーティング構造が有る場合少し高い効果を得ている理由として、グレーティング構造による光散乱効果ではないかとも考えられる。

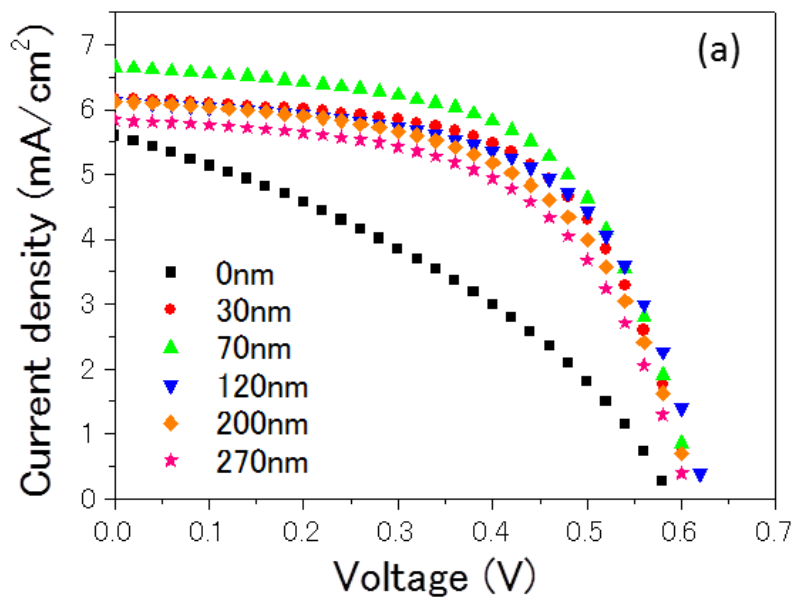


(a)短絡光電流増強関,入射光角度=0°



(b) 効率増強関数,入射光角度=0°

図 14 TiO₂膜を変化させた時の p,s 偏光照射時の Ref 構造と DVD-R 構造型有機薄膜太陽電池の(a)短絡光電流と(b)効率の増強係数(入射光角度=0°)



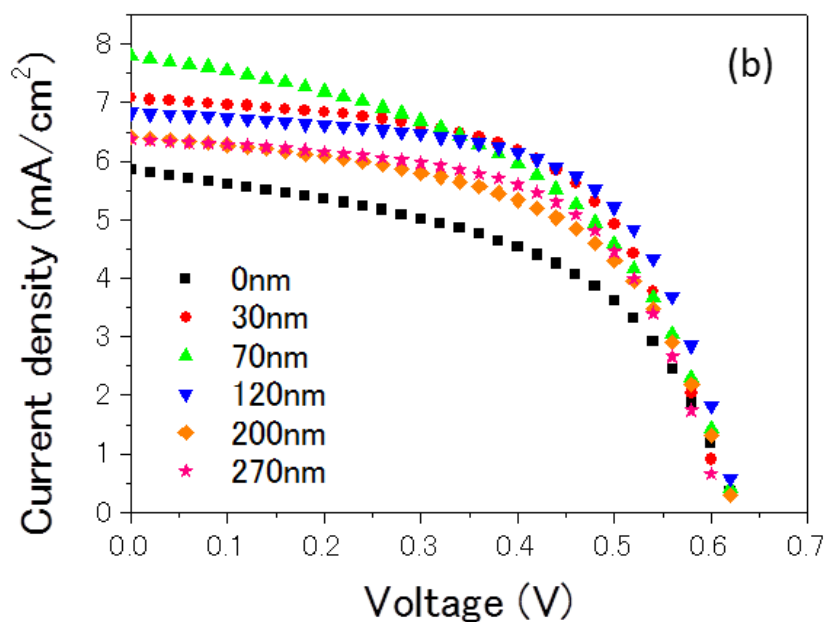


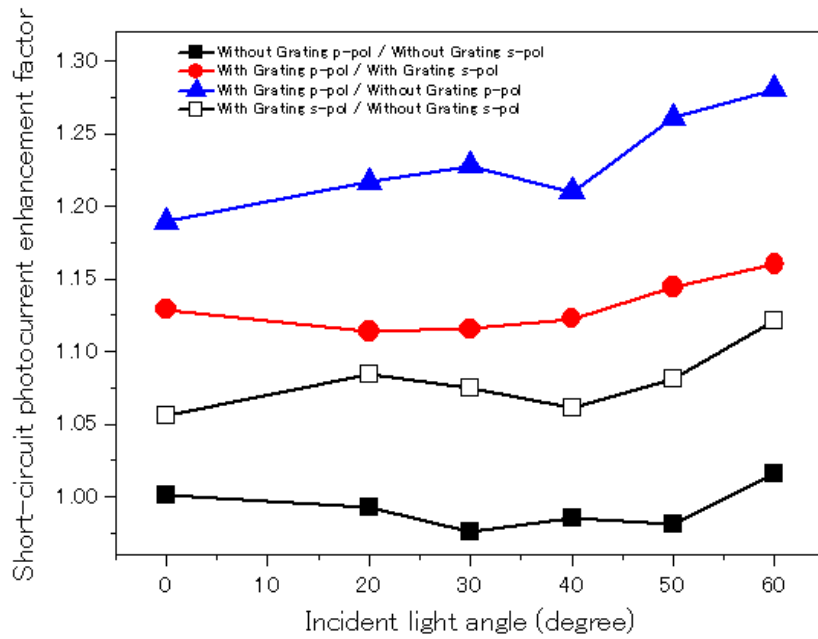
図 15 TiO₂膜を変化させた時の(a) Ref 構造と,(b) DVD-R 構造型有機薄膜太陽電池の J-V 特性(入射光角度=0°)

Without Grating	0 nm	30 nm	70 nm	120 nm	200 nm	270 nm
Jsc(mA/cm ²)	5.59	6.16	6.65	6.13	6.13	5.84
Voc(V)	0.59	0.61	0.61	0.63	0.61	0.61
FF	0.37	0.60	0.60	0.59	0.57	0.57
η(%)	1.62	3.04	3.24	3.03	2.84	2.69

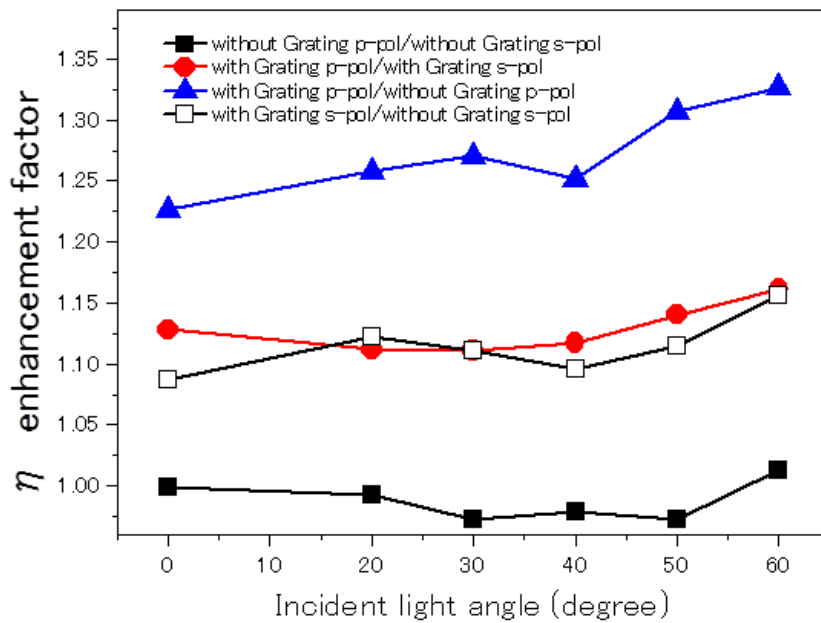
With Grating	0nm	30nm	70nm	120nm	200nm	270 nm
Jsc(mA/cm ²)	5.85	7.08	7.80	6.83	6.41	6.37
Voc(V)	0.63	0.61	0.63	0.63	0.61	0.63
FF	0.51	0.63	0.62	0.62	0.60	0.56
Eta(%)	2.50	3.63	4.02	3.53	3.14	2.95

表 2 TiO₂膜を変化させた時の Ref 構造と DVD-R 構造逆型有機薄膜太陽電池の測定結果

次に p 偏光,s 偏光成分毎の角度依存性を調べる。図 16 は、格子構造の有無に関わらず、逆型有機薄膜太陽電池の入射光の角度を変えた時の短絡光電流・効率の結果(J-V 特性および光起電力のパラメータ)と、増感係数 p/s を示す。この結果の増感係数の傾向は入射角が大きくなるにつれて増感係数が徐々に増加する結果が見られた。入射光角度が増加するにつれて、図 8 のように、SPR 励起と導波モード励起のディップ角がより低い波長領域にシフトするため、P3HT : PCBM 層の吸収ピークに近づいていく事よりこの様な結果を得られたと考える。これに伴い、光キャリアの生成が効果的に効いていると考える。



(a) 短絡光電流増強関数, $\text{TiO}_2=120\text{nm}$



(b) 効率増強関数, $\text{TiO}_2=120\text{nm}$

図 16 入射光角度を変化させた時の p,s 偏光照射時の Ref 構造と DVD-R 構造型有機薄膜太陽電池の(a)短絡光電流と(b)効率の増強係数(TiO_2 膜=120 nm)

外部量子効率

Ref 構造デバイスでは p,s 偏光では等しかったが、DVD-R 構造デバイスでは、p,s 偏光の短絡光電流と効率を比較すると、p 偏光での短絡光電流と効率は s 偏光の場合よりも大きな増強効果を示す。この増強効果をより詳細に調べるため、量子効率を測定した。図 17,18 に、Ref 構造デバイスと DVD-R 構造デバイスの様々な外部量子効率又は光電変換効率 (IPCE) の比較と増感係数 p/s を示す。図 17(b)では、Ref 構造デバイスでは見られない、ピークとディップの両方を 600nm~の範囲で観測でき、顕著な増強効果が見られた。このピークとディップは、反射測定(図 8)で観測された SPR または導波モード励起に対応している。このシフトが完全に一致しない理由は、図 19 に示すように SPR と導波モードは完全に隔離できるわけではなく、複雑に関係しているためと考えられる。^{(8),(9)}しかし、ピークは、p 偏光時の SPR と導波モード励起を示し、ディップは s 偏光時の導波モード励起を示していることから、両偏光での増強効果を示している。

さらに、Ref 構造と DVD-R 構造を比較した場合に、DVD-R 構造デバイスの P3HT:PCBM の光吸収域である 400-650nm に特徴的な光吸収を示す。この領域における IPCE の増加は、DVD-R 格子構造による光の散乱によってデバイス内部の有効光路が上昇したことを示す。これらの太陽電池の IPCE スペクトルを考察すると、図 17 および図 18 に示すように、DVD 構造太陽電池における IPCE 改善は、光散乱と SPR と導波モード励起との複合効果であると言える。また、図 18 の結果は、散乱効果が主要な役割を果たしているのに対し、SPR 及び導波モード励起は全体的な IPCE においてわずかな役割を果たすことを示している。SPR 及び導波モード励起が、わずかな増強効果の理由として、励起波長域は、P3HT:PCBM の吸収領域外に位置しているため、初めから吸収・利用できる絶対値が小さい事があげられる。その為、光散乱に比べ、SPR 及び導波モード励起が太陽電池の性能向上に与える効果は少ないと考えられ、SPR 及び導波モード励起が光電流の生成にどの程度関与するかを推定することは非常に興味深いと考える。

そこで、光散乱および SPR 及び導波モード励起によって誘導される IPCE 増強領域にそれぞれ合致する 400-600nm および 605-900nm における IPCE 統合領域のパーセンテージを計算した。これを計算することで、太陽電池の光電流を生成するための効果的な照射波長を示すことができる。計算結果は、図 20 に示されている。結果は、製造された太陽電池の光電流の約 80%以上が、400~600nm の照射下で、P3HT:PCBM の吸収ピークにあり、DVD-R 構造デバイスでは、Ref 構造デバイスに比べ p,s 偏光時では 605~900nm の領域に光電流の 1.5%,3.2%が生成される事が示された。この結果より、グレーティング構造を用いた場合において効果的な光生成が行われている事が示された。

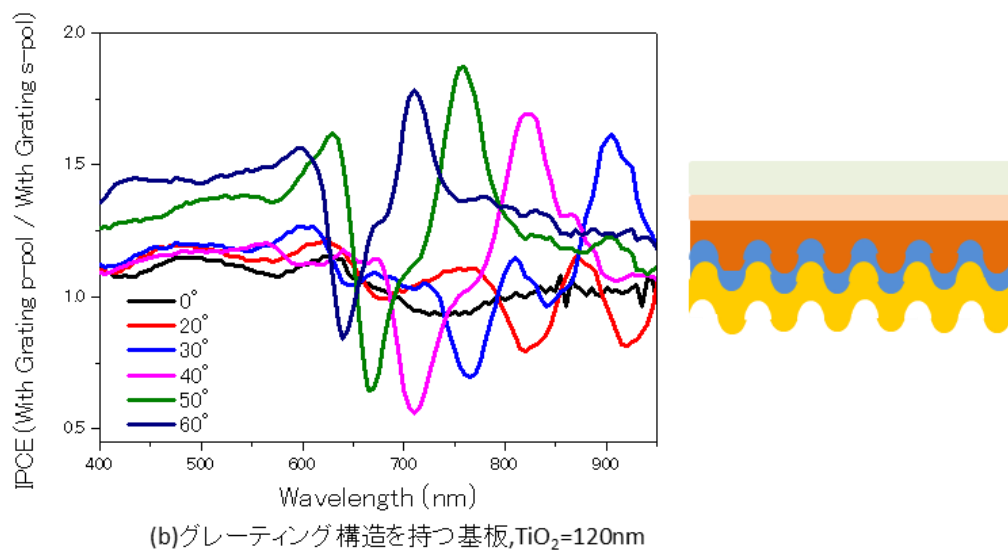
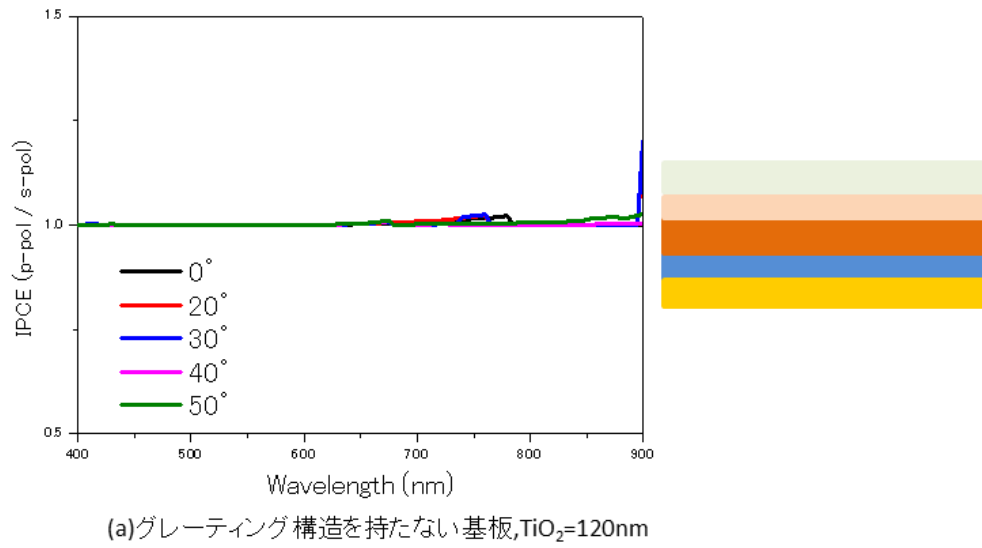
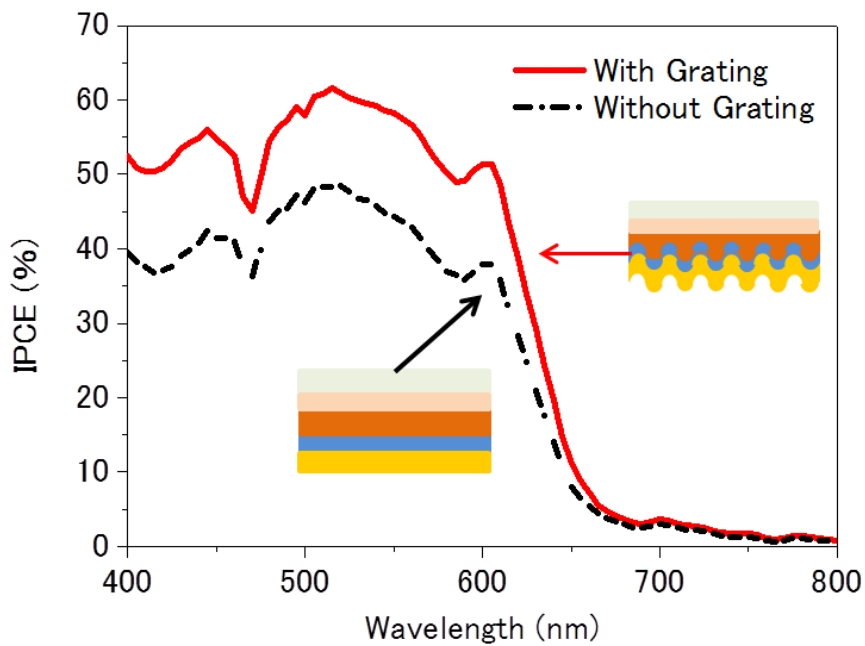


図 17 入射光角度を変化させた時 p,s 偏光照射時の(a)Ref 構造と(b)DVD-R 構造
逆型有機薄膜太陽電池の外部量子効率増強関数($\text{TiO}_2=120\text{nm}$)



偏光無し, $\text{TiO}_2=120\text{nm}$, 入射光角度= 0°

図 18 DVD-R 構造と Ref 構造逆型有機薄膜太陽電池の IPCE ($\text{TiO}_2=120\text{nm}$, 入射光角度= 0°)

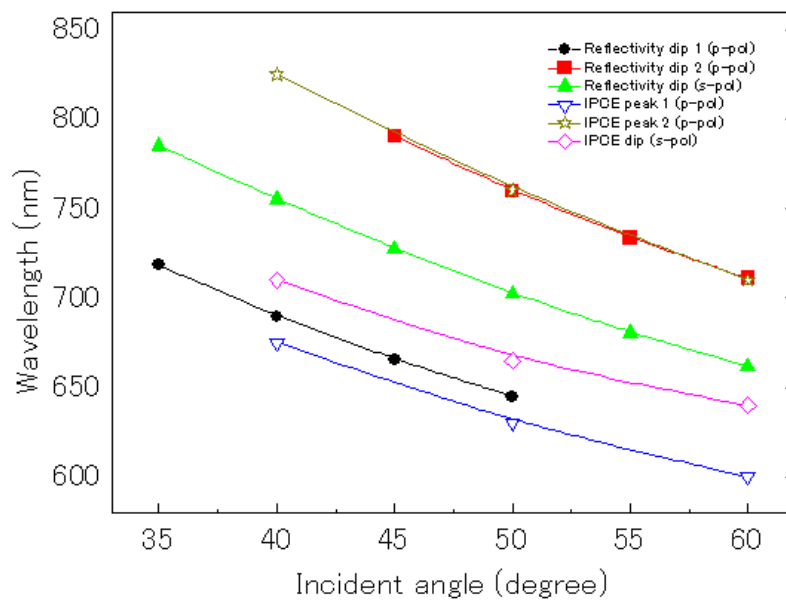


図 19 反射率測定ディップ波長と IPCE 測定のパーク波長及びディップ波長との関係曲線

	% integration area (%)	
	400-600 nm	605-900 nm
Without Grating p-pol	83.90	16.10
Without Grating s-pol	84.10	15.90
With Grating p-pol	83.67	16.33
With Grating s-pol	83.60	16.40

図 20 p,s 偏光照射時の DVD-R 構造と Ref 構造逆型有機薄膜太陽電池の IPCE スペクトルから計算した波長域別積分面積

インピーダンス分光特性

インピーダンス分光法は、電子輸送や再結合などの太陽電池の界面特性を調べるのに有用な技術である。そこで、太陽電池の界面特性の差を明らかにするために、無偏光、p,s 偏光の太陽光照射下で開放電圧状態の 1Hz~1MHz の周波数範囲におけるインピーダンススペクトルを測定した。インピーダンススペクトルのナイキストプロットを図 21 に示します。すべての場合において単一の半円曲線が観察された。

無偏光の時は、半円形の左辺の Z_{re} 値は約 $8.3 \mu \Omega$ であった。また、p,s 偏光の時、半円形の左辺の Z_{re} 値は約 $8.3 \mu \Omega$ であった。この値は J-V 曲線から得られる値と同様の回路の直列抵抗に相当する。すなわち、この周波数での半円の直径は、回路のバルク抵抗に関連している。(10)-(12)(15)-(19)

図 22 の結果に示されているように、p,s 偏光の時、半円の直径はグレーティング構造の有無に関わらず変わらなかった。この結果は、光の偏光及びグレーティング構造によって影響を受けていないことを示している。

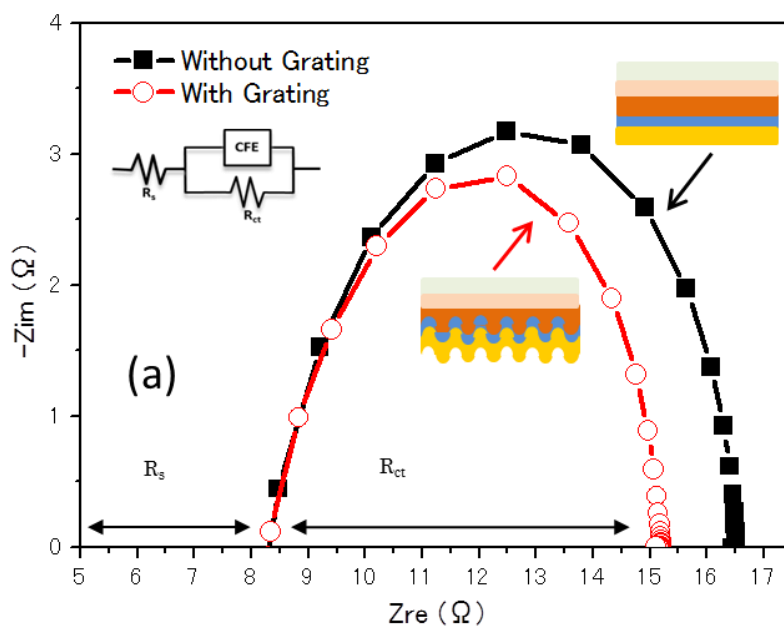
DVD-R 構造デバイスにおいて、p 偏光時の半円径の直径は s 偏光時よりも小さく、Ref 構造デバイスと比較しても小さい。この時、特性の傾向は逆型有機薄膜太陽電池の効率 η (%) によく対応しているといえ、Rct 値の減少は、 $TiO_2/P3HT:PCBM$ 層中の光キャリアの増加に起因すると考える。これは、増加した光キャリアが短絡電流の増加に寄与すると、その結果は図 11 に観察される J-V 特性に対応する事を示している。

ここで、逆型有機薄膜太陽電池における、キャリア輸送および再結合に関する詳細を考える。一般に、単一の特性周波数ピーク (f_{max}) は、以下の等式によって説明されるように逆型有機薄膜太陽電池の効率に関係する、ナノコンポジット電極における光誘起キャリア寿命(τ)と相関する。(20),(21)

$$\tau = 1/(2\pi f_{max})$$

キャリア再結合確率は、キャリア寿命が短くなると増加する。すなわち、グレーティング

構造による SPR や導波モード励起により、キャリア寿命がわずかに減少する可能性を示している。これは光キャリアの増加による可能性であり、結果として電子正孔再結合が増加すると考えられる。しかし、これは増加した光キャリアが、再結合確率を増加しても光電流を増強することを示している。特に、p-偏光時が最も τ が小さくなることが示された。これらの結果は、グレーティング構造が光キャリア発生を促成、特に p 偏光時においてもっとも光キャリア発生を向上させることを示した。



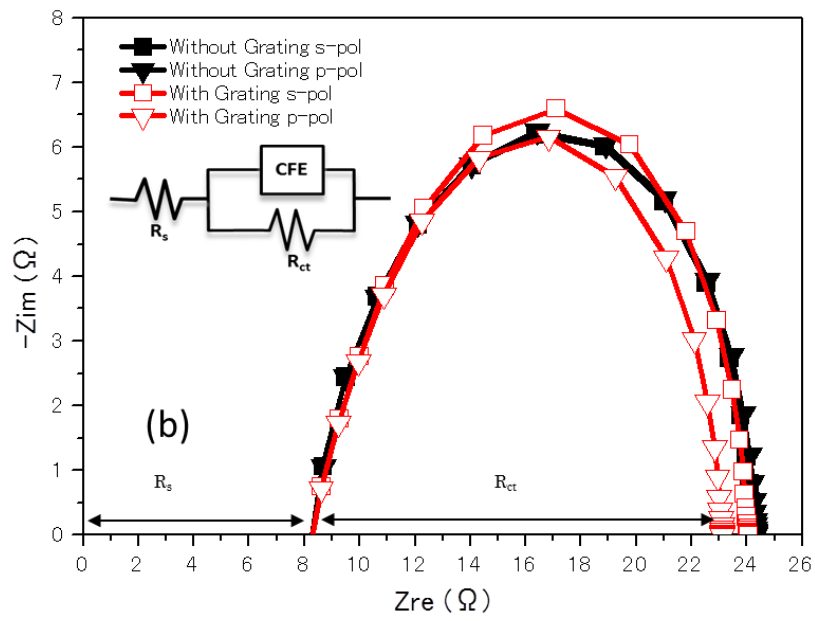


図 21 Ref 構造と DVD-R 構造型有機薄膜太陽電池の
 (a)偏光無し及び(b)p,s 偏光照射時のインピーダンス (TiO₂ 膜= 120 nm)

総括

この研究では、逆型有機薄膜太陽電池の性能を高めることができる SPR モードと導波モード効果について調べた。P3HT : PCBM 界面に格子構造を作製することによって、表面プラズモンモードと導波モードを逆型有機薄膜太陽電池において同時に励起できることを実証した。この結果より、TiO₂ 層が導波モードの励起において重要な役割を果たすことを見出した。ナノインプリント技術を用いて活性層上に DVD-R 格子構造を作製した。製造されたデバイスの SP 反射率曲線は、グレーティング構造の光散乱及び SPR、導波モード励起に起因して、Ref 構造デバイスと比較して、DVD-R 構造を有するデバイスにおける光吸収の改善を明らかに示した。また、p 偏光での反射率測定は、SPR と導波モードの 2 種類の励起モードが生成される事を明確にし、一方、s 偏光は導波モードのみを生成することを示した。この結果は、格子構造の導入が、光電流および効率の改善に有益であることを明確に示した。

光起電力・電気特性は、SPR 励起および導波モード励起の波長に対応する増加した光電流増強を示した。SPR モードと導波モードの同時励起により、格子構造内の短絡光電流は、太陽電池において最大 11% の向上を示し、16% の効率増加をもたらした。

IPCE の結果は、散乱効果が主要な役割を果たす一方で、SPR モードと導波モードは全体的な IPCE 増強においてわずかな役割しか果たさないことを明確に示した。

この研究の結果は、有機太陽電池におけるナノ構造システムのより良い理解・解明だけでなく、将来の太陽光集光用途・高性能太陽光発電応用における性能向上がどのように達成されるかを理解する事に大いに役立つ。

参考文献

- (1) W. Knoll, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1998, 49, 569-638
- (2) S. I. Na, S. S. Kim, J. Jo, S. H. Oh, J. Kim and D. Y. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, 3956-3963.
- (3) A. Baba, K. Kanda, T. Ohno, Y. Ohdaira, K. Shinbo, K. Kato and F. Kaneko, *Jpn J. Appl. Phys.*, 2010, 49, 01AE02-1-01AE02-4.
- (4) X. Wei and S. M. Weiss, *Opt. Express*, 2011, 19, 11330-11339.
- (5) M. Mitsuishi, S. Morita, K. Tawa, J. Nishii and T. Miyashita, *Langmuir*, 2012, 28, 2313-2317.
- (6) Z. Chen, I. R. Hooper and J. R. Sambles, *J. Opt. Soc. Am. A*, 2007, 24, 3547-3553.

- (7) Seonju Jeong, Changsoon Cho, Hyunbum Kang, Ki-Hyun Kim, Youngji Yuk, Jeong Young Park, Bumjoon J. Kim, and Jung-Yong Lee, *ACS Nano*, 2015, 9 (3), pp 2773–2782
- (8) X, H. Li, W. E. I. Sha, W. C. H. Choy, D. D. S. Fung and F. X. Xie, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 7200-7206.
- (9) I. Kim, D. S. Jeong, T. S. Lee, W. S. Lee and K. S. Lee, *Opt. Express*, 2012, 20, A729-A739.
- (10) S. Nho, G. Baek, S. Park, B. R. Lee, M. J. Cha, D. C. Lim, J. H. Seo, S.-H. Oh, M. H. Song and S. Cho, *Energ. Environ. Sci.*, 2016, 9, 240-246.
- (11) T.-W. Zeng, I. S. Liu, F.-C. Hsu, K.-T. Huang, H.-C. Liao and W.-F. Su, *Opt. Express*, 2010, 18, A357-A365
- (12) Leever, B. J.; Bailey, C. A.; Marks, T. J.; Hersam, M. C.; Durstock, M. F., In Situ Characterization of Lifetime and Morphology in Operating Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Devices by Impedance Spectroscopy. *Adv. Energy. Mat.* 2012, 2 (1), 120-128.
- (13) Perrier, G.; de Bettignies, R.; Berson, S.; Lemaître, N.; Guillerez, S., Impedance Spectrometry of Optimized Standard and Inverted P3HT-PCBM Organic Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2012, 101, 210-216.
- (14) Garcia-Belmonte, G.; Munar, A.; Barea, E. M.; Bisquert, J.; Ugarte, I.; Pacios, R., Charge Carrier Mobility and Lifetime of Organic Bulk Heterojunctions Analyzed by Impedance Spectroscopy. *Org. Electron.* 2008, 9 (5), 847-851.
- (15) G. Perrier, R. de Bettignies, S. Berson, N. Lemaître and S. Guillerez, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, 101, 210-216.
- (16) G. Garcia-Belmonte, A. Munar, E. M. Barea, J. Bisquert, I. Ugarte and R. Pacios, *Org. Electron.*, 2008, 9, 847-851.
- (17) B. J. Leever, C. A. Bailey, T. J. Marks, M. C. Hersam and M. F. Durstock, *Adv. Energy Mater.* 2012, 2, 120-128.
- (18) T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguchi and K. Takahashi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, 1, 2107-2110.
- (19) T. Kuwabara, C. Iwata, T. Yamaguchi and K. Takahashi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2, 2254-2260.
- (20) A. Pangdam, S. Nootchanat, R. Ishikaw, K. Shinbo, K. Kato, F. Kaneko, C. Thammacharoen, S. Ekgasit and A. Baba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18, 18500-18506.
- (21) X, H. Li, W. E. I. Sha, W. C. H. Choy, D. D. S. Fung and F. X. Xie, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 7200-7206.

- (22) H. Ninsonti, K. Hara, S. Nootchanat, W. Chomkitichai, A. Baba, S. Phanichphant, K. Shinbo, K. Kato, and F. Kaneko: “Enhanced photocurrent properties of grating pattern on Au-loaded TiO₂ layer by grating-coupled surface plasmon excitation”, *IEICE Trans. Electron.*, Vol. E98, pp.104-109 (2015)
- (23) M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H. J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, and G. Gruner: “Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 88, p.233506 (2006)
- (24) B. M. G. Kang, M. S. Kim, J. Kim, and L. J. Guo: “Organic solar cells using nanoimprinted transparent metal electrodes”, *Adv. Mater.*, Vol. 20, pp.4408–4413 (2008)

第3章

グレーティング構造を有する逆型有機薄膜太陽電池における、透過型表面プラズモン共鳴効果 / 光吸収特性を用いた、表面プラズモン励起と導波モード励起および分子配向の解明に関する研究

概要

近年、無機系太陽電池と比較し、安価で大量に製造できる有機系太陽電池の実現に向けた検討が行われている。中でも、バルクヘテロジャンクション型の有機薄膜太陽電池 (BHJ-OPV) は、軽量かつ形状の自由度があるだけでなく、湿式塗布プロセスによる製造が可能であることから大幅な低コスト化が期待されている。また、BHJ-OPV の開発は著しく進歩しているが、必要な性能と安定性を得るには新しいアプローチが必要とされている。その中で、上部電極に空気中で安定な金を用いることができ、さらに空気中で不安定な n 型層を含むバルクヘテロ層の上に比較的安定な PEDOT:PSS を堆積することにより、電極の端からの酸化を防ぐことができる構造を有する逆構造型有機太陽電池が有望な手法の 1 つとして注目されてきている。(1)-(3)

これらの有機薄膜太陽電池の課題の一つに、無機に比べて有機薄膜は抵抗率が高いため、生成したエキシトンの解離後の移動距離が制限され、光電変換層を厚くできず、膜厚が薄いことによって光吸収量が小さくなることが挙げられている。これらのことから、膜厚が薄くても光吸収量、すなわち光キャリアの生成量を増やすために入射光を光電変換層内に効率的に導入する、光トラッピング技術が注目を浴びている。(4),(5)

ある条件の下で、金属薄膜に光を入射すると金属表面に表面プラズモンが共鳴励起され、電界を数十倍に増強することができる。今日、この増強された電界を利用したデバイスが数多く報告されてきている。(6)-(9)光電変換デバイスについてもプリズムカップリングを用いた方法がある。(10)-(13)しかし、プリズムを用いることなどから用途が限られてしまうなどの問題点がある。これに対し、グレーティングカップリング表面プラズモン共鳴法は、プリズムを用いずに表面プラズモンを共鳴励起できる方法である。この方法では、金属で覆われたグレーティング面に光を入射することで表面プラズモン(SP)が共鳴励起される。(14)(15)これまでに、グレーティング構造など表面プラズモン励起を利用した有機太陽電池の効率向上についてはいくつか報告されてきているが(16)、我々は特に BD-R の格子構造を利用した簡便な方法で有機太陽電池特性向上について報告してきている。(14),(15)

グレーティング構造電極を有する有機系太陽電池の効率向上の要因としては、(1) 伝搬型表面プラズモン励起による電界増強による光キャリア生成の増加。(2) 伝搬型表面プラズモン励起に起因する光散乱。(3) グレーティングのエッジで励起する局在プラズモンによる電界増強・光散乱。(4) 表面プラズモンの励起によらないグレーティング構造による光散乱。(5) これらの伝搬型表面プラズモンや光散乱の導波モードへの結合。(6) 電極面積の増加。などが挙げられる。しかしながら、これまでは表面プラズモン励起による有機系太陽電池の効率向上に関する報告はあるが、その要因については未だ明確にされていない。

本研究では、グレーティング構造電極を有する逆構造型バルクヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池における太陽電池特性向上と、表面プラズモン共鳴励起、グレーティング構

造の関係についての評価・検討を行った。デバイスは Au / PEDOT : PSS/ P3HT : PCBM / TiO₂ / ITO / ガラスの構造で作製した。活性層(P3HT:PCBM)の上部に DVD-R の格子パターンを作製し最後に Au(50nm)を真空蒸着することで、グレーティング格子形状電極を作製した。作製したデバイスを透過型表面プラズモン測定(T-SPR)や光吸収特性測定を用い、評価することで、表面プラズモン励起による有機系太陽電池の効率向上に関する明確な指標を得ることができた。

本研究では、作製したデバイスの表面プラズモン共鳴励起特性には、透過型表面プラズモン共鳴法^{(17),(18)}を用いた。表面プラズモン共鳴励起特性の評価には、金属表面からの反射光を検出し、表面プラズモン共鳴励起による反射率の減衰を測定するのが一般的であるが、有機薄膜太陽電池の場合は光電変換層における光吸収のため、金属グレーティング表面からの反射光は表面プラズモン共鳴励起と光吸収の両方により減衰するため、光電変換層の光吸収域での表面プラズモン励起の評価が正確に行えない課題があった。

そこで、本研究では金属グレーティング/有機層界面で生じた表面プラズモンのエネルギーを電極反対側の金属グレーティング/空気界面側から輻射させて、プラズモン励起を検出することが可能な透過型表面プラズモン共鳴法を用いた有機薄膜太陽電池の電極表面に励起するプラズモン共鳴特性の評価を試みた。さらに、グレーティング構造電極の影響について検討するため、金属電極を堆積しないナノインプリントしたグレーティング構造有機層のみの試料について、偏光吸収測定により評価・検討を行った。

デバイス構造

この研究では、グレーティング構造電極を有する逆構造型バルクヘテロジャンクション有機薄膜太陽電池の太陽電池特性を調べる。デバイス構造は Au / PEDOT : PSS/ P3HT : PCBM / TiO₂ / ITO / ガラスの構造で作製した。図 1 に模式図を示す。

回折格子パターンは、PDMS (ポリジメチルシロキサン) モールドを使用して一般的に市販されている DVD-R の格子構造が活性層(P3HT : PCBM)に転写され、構造について評価された。

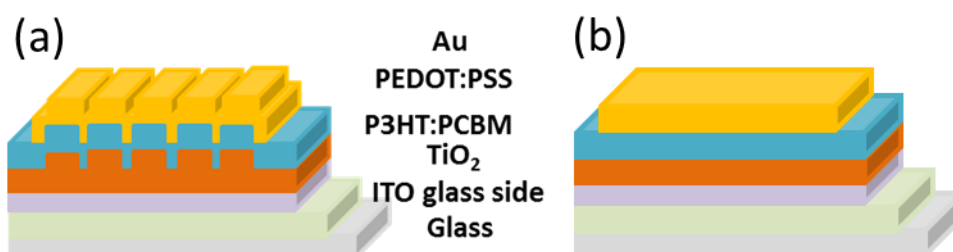


図 1 (a)グレーティング構造を有する,(b)グレーティングの無い逆型太陽電池の模式図

試料・評価装置

- ・ (Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)、 [6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester (PC₆₀BM)、 1,2-ジクロロベンゼン、 チタン(IV)ブトキシド(Titanium(IV) butoxide)、 エタノール、 硝酸(HNO₃)は Sigma-Aldrich (日本)
 - ・ Clevios TMHTL Solar は、 Heraeus Precious Metals GmbH&Co.KG (ドイツ)。
 - ・ ポリジメチルシロキサン (PDMS、 PDMS, Sylgard® 184 silicone elastomer kit) は Dow Corning Corporation (米国)。
 - ・ ITO 被覆ガラス (10Ω/cm²) はフルウチ化学 (日本)。
 - ・ DVD-R は太陽誘電 (日本)
 - ・ すべての薬品は濾過などを行わずに使用した。
 - ・ ITO 被覆ガラスは 2.5cm×2.5cm の大きさにカットし統一した。さらに、亜鉛と HCl を用いたウェットエッチング法により ITO パターンを形成した。
 - ・ 市販の未使用の DVD-R を適当な大きさに、カットし、ポリカーボネートのみになるように堆積された色素層を除去した。
 - ・ パターニングされた ITO 電極及びポリカーボネート層のみになった DVD-R は、液体洗剤、水道水、および 2 回の純水によって段階ごとに超音波洗浄を 15 分間行った。最後に N₂ によって乾燥させた。
 - ・ PDMS モールドは洗浄した DVD-R をマスターテンプレートとして使用した。液体 PDMS を DVD-R 上にキャストし、液体 PDMS 中の空気を除去するために、2 時間真空チャンバに入れ、続いて 3 時間 79°C で硬化させた。硬化後、PDMS モールドはマスターテンプレートから外され使用された。
- ・ T-SPR の測定には、光ファイバー分光器 (HR 4000、Ocean Optic Inc.) と白色タングステンランプ(LS-1 tungstenhalogen, Ocean Optics)を用い測定した。 T-SPR 測定は、光源となっている白色光をレンズを用い絞り、指向性を上げた。そして、角度を自由に回転できるステージ上に試料と偏光板を設置し、それぞれの角度における透過光を、分光器を用い、入射角度を 0° から 60° を測定範囲とし、5° 刻みで測定した。この時、本実験における p 偏光、s 偏光の定義であるが偏光の向きがグレーティングの溝方向に垂直な場合を p 偏光、平行な場合を s 偏光とする。また、本研究では正規化されたスペクトルは、s 偏光による p 偏光のスペクトルの減算によって示した。
- ・ 光吸収特性測定には光ファイバー分光器 (HR 4000、Ocean Optic Inc.) とハロゲンタングステン光源 (LS-1 タングステンハロゲン、Ocean Optic Inc.) を用い測定した。 光吸収特性測定は、θ の角度回転ステージ上に基板を固定し、偏光板を通過した白色光を、基板を通し、受光することで、各構造の光吸収特性を測定した。この論文内で示されている正

規化されたスペクトルは、s 偏光による p 偏光のスペクトルの減算によって示した。

・太陽電池特性測定には、

製造された太陽の電気特性は電位計 (Agilent Technology, B2901) を用い測定した。この時、デバイスは、75 [mW/cm²]の強度のソーラーシミュレーター (Asahi Spectra USA Inc. HAL-C100) を用い照射した。

デバイス製造

UV/O₃で20分間処理し汚れを取り除いたITO/ガラス基板の上に、Titanium(IV) butoxide (Ethanol/HNO₃ 溶液) を用いて酸化チタン薄膜を堆積した⁽²¹⁾。次に、1:0.8の割合でP3HTとPCBMをジクロロベンゼンに混合した溶液を用いて酸化チタン薄膜上にスピコート法で製膜した。DVD-R(λ = 約740 nm)グレーティング形状をテンプレートとして作製したPDMSスタンプを使用したナノインプリント法^{(19)・(21)}により、堆積したP3HT:PCBM薄膜上にグレーティング形状を作製した。

その後、PEDOS:PSSを正孔輸送層としてP3HT:PCBM上にスピコート法により堆積した^{(1)・(3)}。最後に真空蒸着法により金薄膜を約70 nm堆積し上部電極とし、その後、デバイスを恒温槽(150°C, 1時間, 真空下)でアニール処理をした。各層の膜厚はTiO₂(約120 nm), P3HT:PCBM(約120 nm), PEDOT:PSS(約70 nm)である。各層の詳細は下記に示す。

酸化チタン膜 (電子輸送層) の作製⁽¹⁹⁾

コンパクト層としてチタン(IV)ブトキシドとエタノール、硝酸を用いて、ゾルゲル法で溶液を作製し、スピコート法で製膜した。ゾルゲル法による溶液の作製手順と製膜方法は書きに示す。

1 3 (ml)エタノール中に 150 (ul) チタン(IV)ブトキシドを室温で 5 分間攪拌した。

2 0.1 M の硝酸を 150 (ul) 溶液に加え、50~60 °Cで 1 時間加熱しながら攪拌した。

3 作製した溶液は洗浄したUV/O₃で20分間処理した汚れを取り除いたITO/ガラス基板の上にスピコート法(1st 3000rpm 60秒)で製膜した。

4 その後、焼成処理として、大気中のホットプレート上で加熱(100°Cで10分、295°Cで30分)した。

5 それを2層になるように繰り返し製膜した。

P3HT:PCBM膜(活性層)の作製

P3HT:PCBM混合ポリマー溶液は、P3HT(0.015g)およびPCBM(0.012g)をジクロロベンゼン(1ml)に溶解して超音波に一晩放置した。このブレンドポリマー溶液の濃度は、P3HT:PCBMの重量比1:0.8である。この溶液を酸化チタン薄膜上にスピコート法(1st 1500rpm 20秒 2st 2000rpm 40秒)で製膜した。その後、アニール処理として、恒

温槽で加熱(100°C、1h)した。

この時、PDMS スタンプを使用したナノインプリント法により、堆積した P3HT:PCBM 薄膜上にグレーティング形状を作製した。ナノインプリントでの作製方法は別記する。

PEDOT:PSS 膜(正孔輸送層)の作製

PEDOS:PSS を正孔輸送層として、P3HT:PCBM 上にスピコート法(1st 3000rpm 90 秒)で製膜した。その後、アニール処理として、恒温槽で加熱(120°C、11min)した。

上部電極の作製

真空蒸着法により真空度 5×10^{-6} [Torr]とした真空蒸着機において抵抗線加熱(タンゲステン)により、金を約 50 nm 堆積し上部電極とした。最後に、作製したデバイスを恒温槽(150°C,1 時間,真空下)でアニール処理をした。

この作業によって、

- ・ Au / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM (With Grating / TiO₂ / ITO / ガラス
- ・ Au / PEDOT:PSS / P3HT:PCBM (Without Grating / TiO₂ / ITO / ガラス

の試料デバイスを作製した。これは、上部電極/正孔輸送層質/活性層/電子輸送層(集電子層)/透明電導膜となっている。

結果と考察

逆型有機薄膜太陽電池の J-V 特性と分光感度(OE)特性

図 1 に示すような試料において J-V 特性を行った。それぞれの試料に対して、p 偏光 (グレーティングの溝方向に対して、偏光方向が垂直であり伝搬型表面プラズモンが励起可能)、s 偏光 (グレーティングの溝方向に対して偏光方向が平行であり、伝搬型表面プラズモンの励起が不可) それぞれの場合において入射角度 0° で照射した場合の結果を図 3,4 及び得られた各パラメータを表 1 に示す。グレーティング構造を作製した場合は、p,s 偏光ともに通常のフラット構造に比べ電流が増加している。このことから、グレーティング構造電極により、逆型構造の有機薄膜太陽電池においても、デバイス特性を向上できることが分かった。また、通常のフラット構造では偏光方向を変えても I-V 特性に変化が無いのに対して、グレーティング構造を有する場合は p 偏光照射の方が、s 偏光照射よりも電流の増加が大きいことが分かった。開放電圧は、それぞれの場合においてほぼ同じ値であったので、p, s 偏光照射での短絡光電流の値について、フラットな試料、グレーティング構造を有する試料それぞれの場合における増加率の入射角度依存性を図 4 に示す。図のように、フラットな場合は、入射角度を変化させても p 偏光と s 偏光での短絡光電流はほぼ一定であった。次に、グレーティング構造がある場合の s 偏光とフラット構造の s 偏光を比較すると、グレーティング構造がある場合は 1.05~1.1 倍程度光電流が増加している。グレーティング構造がある場合の p 偏光とフラット構造の p 偏光を比較すると、さらに増加率は上昇し、1.19~1.29 倍程度となり、この場合は高角度側になるにつれて明らかに増加率が上昇していることが分かる。さらに、グレーティング構造がある場合の p 偏光とグレーティング構造がある場合の s 偏光を比較すると、1.13~1.16 倍と p 偏光の場合の方が、短絡光電流が大きいことが分かった。

図 5 に無偏光時の量子効率の増感係数(With Grating / Without Grating)を示す。すると Ref 構造デバイスに比べ DVD-R 構造デバイスは電流値が増強されており、これはグレーティング構造による光散乱など各種効果によるものであると考えられる。この時、以前の研究より p 偏光時の増強効果は DVD-R 構造による SPR 増強効果と考えられる。⁽²²⁾しかし、ピークが一つではないことから、他の要因により増強効果が得られピークが現れていると考えられる。

この効果は、DVD-R 構造による光散乱の可能性が考えられるが明らかではなく、より詳細な解明が必要である。そこで、より詳細に調べるために、入射光角度を 30° , 40° , 50° と変化させて測定を行い、p-偏光/s 偏光とした結果を図 6 に示す。600nm~の範囲で顕著な増強効果が見られ、さらに、ピークとディップの両方を観察することができた。このピークとディップは、SPR だけではなく、ほかのモードが発生していることを明確にしたと考えられる。これは、通常型のグレーティング構造を持つ有機薄膜太陽電池では確認できなかった⁽²²⁾ことより、 TiO_2 膜が関係していることは明らかであり、この励起は太陽電池特性

の向上に起因していることが分かった。しかし、この励起は TiO_2 膜とグレーティング構造による導波モードによるものではないかと考えられるが、複雑であり、まだまだ解明されていない。そこで、この要因の解明は重要であり、各種試料の T-SPR 測定と光吸収特性測定を行い解明した。

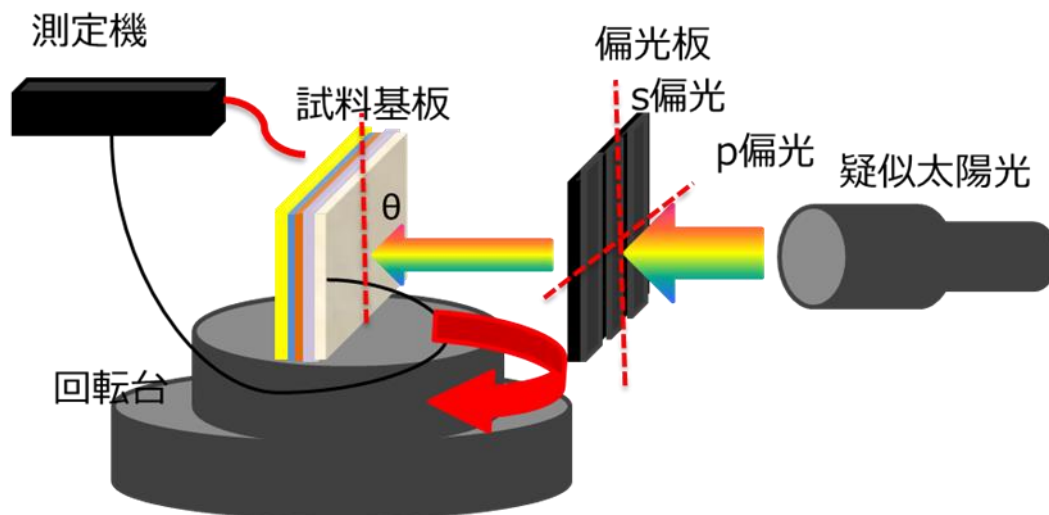


図2 太陽電池特性測定の測定図の概略図

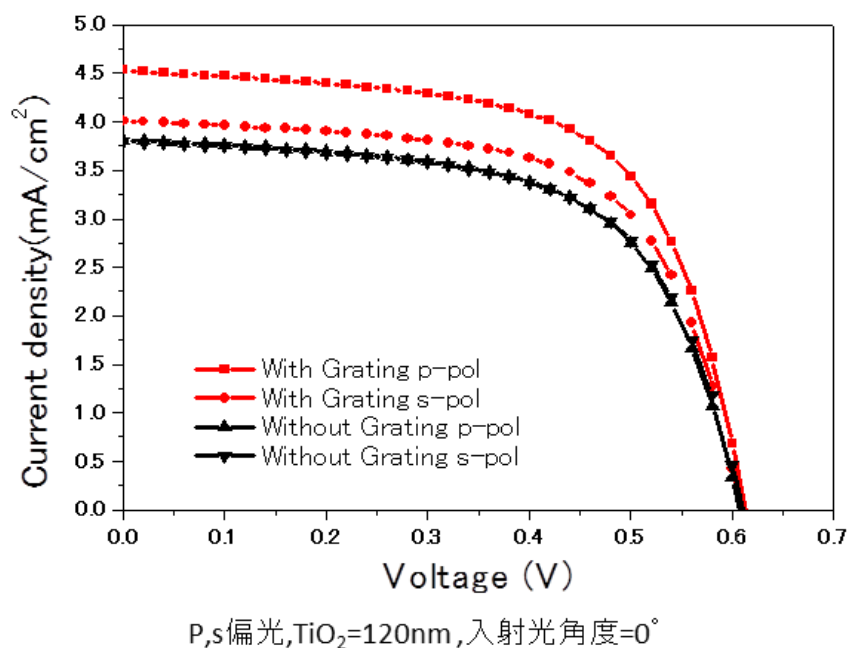


図3 p, s 偏光時の DVD-R 構造と Ref 構造逆型有機薄膜太陽電池の J-V 特性

($\text{TiO}_2=120\text{ nm}$,入射光角度= 0°)

	Jsc(mA/cm ²)	Voc(V)	PCE(%)
With Grating p-pol	4.53	0.61	2.34
With Grating s-pol	4.01	0.61	2.07
Without Grating p-pol	3.81	0.61	1.90
Without Grating s-pol	3.80	0.61	1.91

表 1 p, s 偏光時の DVD-R 構造と Ref 構造逆型有機薄膜太陽電池の測定結果

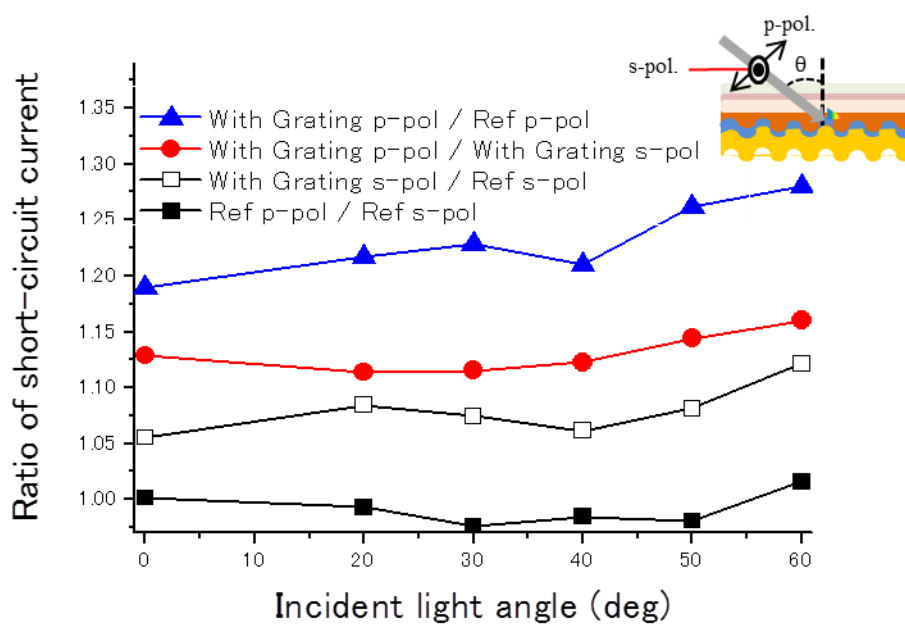


図 4 入射光角度を変化させた時の DVD-R 構造と Ref 構造逆型有機薄膜太陽電池の短絡光電流の増感係数($\text{TiO}_2=120\text{ nm}$)

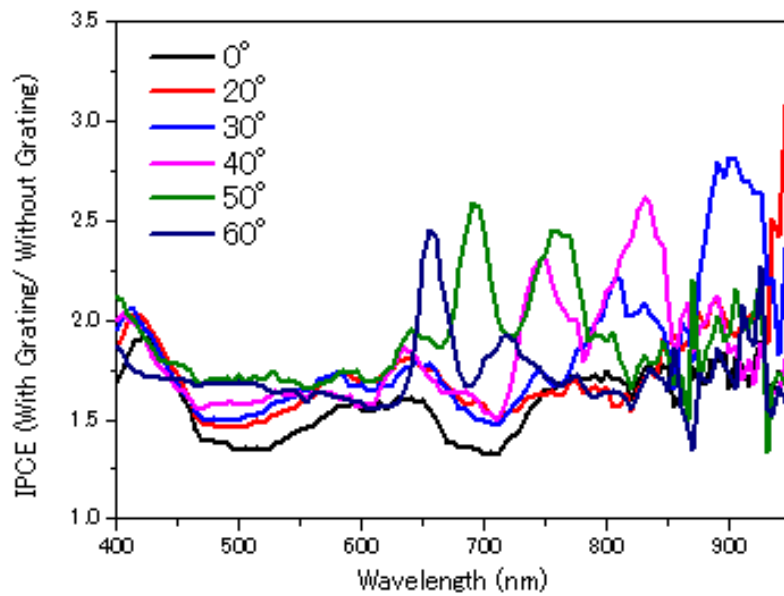


図5 入射光角度を変化させた時の作製した逆型有機薄膜太陽電池の外部量子効率増強関数($\text{TiO}_2=120\text{ nm}$)

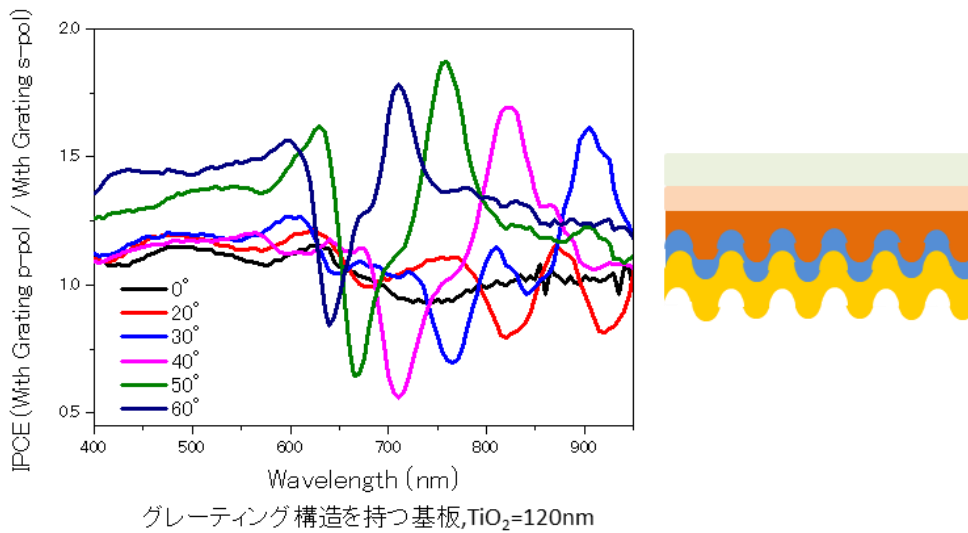


図6 入射光角度を変化させた時 p,s 偏光照射時のDVD-R 構造逆型有機薄膜太陽電池の外部量子効率増強関数($\text{TiO}_2=120\text{ nm}$)

T-SPR 角度依存特性

短絡光電流増加の要因について検討を行うために、逆型構造有機薄膜太陽電池における、

グレーティング構造電極上での SPR 励起について、T-SPR 測定による評価を行った。図 7 に示すように、各条件で行った。

(a)Ref 構造のデバイス

(b)活性層に DVD-R 構造を有するデバイス

(c)DVD-R 構造を有するが PEDOT:PSS 膜が無いデバイス

(d)DVD-R 構造を有するが TiO₂膜が無いデバイス

を作製し、T-SPR 測定を行った。

それぞれ、ITO 側から入射角 0° ~60° を入射光波長の測定範囲とし、5° 刻みで行った。変化による T-SPR 透過光強度特性測定結果 (p 偏光/s 偏光) である。また、本実験における p 偏光、s 偏光の定義であるが偏光版の向きがグレーティング面に平行なものを p 偏光、垂直なものを s 偏光とし、波長 400 nm から 900 nm の範囲で測定した。図 8 に測定装置の模式図を示す

なお、Y 軸は同じ試料で測定した SPR が励起可能な場合の透過光強度(p 偏光)を、SPR 励起の無い場合の透過光強度(s 偏光) で割った値とした。図 9 (a)の Ref 構造のデバイスの場合は、入射角度 0° の時は p 偏光の透過光は s 偏光の場合とほぼ同様となっており、入射角度を上げるにつれて、p 偏光の透過光が強くなっていることが分かる。これは、多層膜でのフレネルの反射率・透過率の式より導かれる透過率の p,s 波による変化の傾向と一致している。次に図 9 (b)に活性層に DVD-R 構造を場合の T-SPR 測定結果を示す。この場合、SPR の励起に由来すると考えられるピークが観測されており、T-SPR 測定により、有機薄膜太陽電池の電極表面の SPR 励起を観測することが可能であることが分かった。また、入射角度を上げていくと、ピーク波長は短波長側へシフトしていくことが分かる。これは、表面プラズモンの分散特性のマイナス方向のモードに由来しているためと考えられる。このピーク波長の短波長側へのシフトで、光電変換層である P3HT:PCBM 層の光吸収域(450~600 nm 程度) に近づいていることから、図 4 の高角度側で短絡光電流の増加率が上がっている要因の一つとして、表面プラズモン励起による電界増強により光キャリアが増加したことが考えられる。

図 9 (c)の DVD-R 構造を有するが PEDOT:PSS 薄膜が無いデバイスの場合は、より強い T-SPR ピークが観測された。透過ピークが強く現れている 650 nm 付近の波長帯においては、PEDOT:PSS と P3HT:PCBM の光吸収は両方ともに小さく、光吸収の差による影響は少ないと考えられる。これは、P3HT:PCBM 上にナノインプリントによりグレーティング構造を作製したため、金電極/P3HT:PCBM 界面でのグレーティング構造がテンプレートに近い形で形成されているためであると考えられる。この上に PEDOT:PSS をスピコートした図 9 (b), (c)ではピークが弱くなっていることから、PEDOT:PSS により、グレーティングの溝が浅くなったことが考えられる。また、図 9 (b)よりも金属との界面に励起した SP が配向することなく透過した光によって取り出されたと考えられる。

また、波長 600~850nm 近傍では SPR のディップが短波長側にシフトしていることがわか

る。透過型を用いることで試料を透過した光を観測するため、異なる誘電率をもつ金属との界面に表面プラズモンが励起することから Au//空気と有機層/Au の二つの伝搬する SP を観測できる可能性があるが、その場合は二つのピークとして表れるはずであり、ディップとして確認できる、つまり、このディップは s 偏光時において発生している現象であることが考えられる。しかし、我々は今までの有機薄膜太陽電池の研究によって s 偏光時においてそのような現象は発生しないことを確認している。これより、この現象は TiO₂ 膜が原因ではないかと考え、そのため、TiO₂ 膜を無くした場合を作製し観測した。DVD-R 構造を有するが TiO₂ 膜が無いデバイスの場合の測定結果を図 9 (d) に示す。この結果より、650nm 付近において図 8 (b), (c) で観測されていたディップがあまり表れていないことがわかる。また、SPR 励起によるピークが若干短波長側にシフトしている。以上の結果より、グレーティング構造を作製する事で SPR 励起によって透過光強度が向上した。また、s 偏光時において何らかの現象が起きている事が確認された。その結果は TiO₂ 膜が無い場合においてはあまり確認できない事より、TiO₂ 膜に起因していると考えられ、グレーティング構造を作製すると TiO₂ 膜が入ることによって、その屈折率とグレーティング構造が上手く一致し、配向・分散しているのではないかと考えられる。そこで、更なる検証を光吸収特性測定を行い検討した。

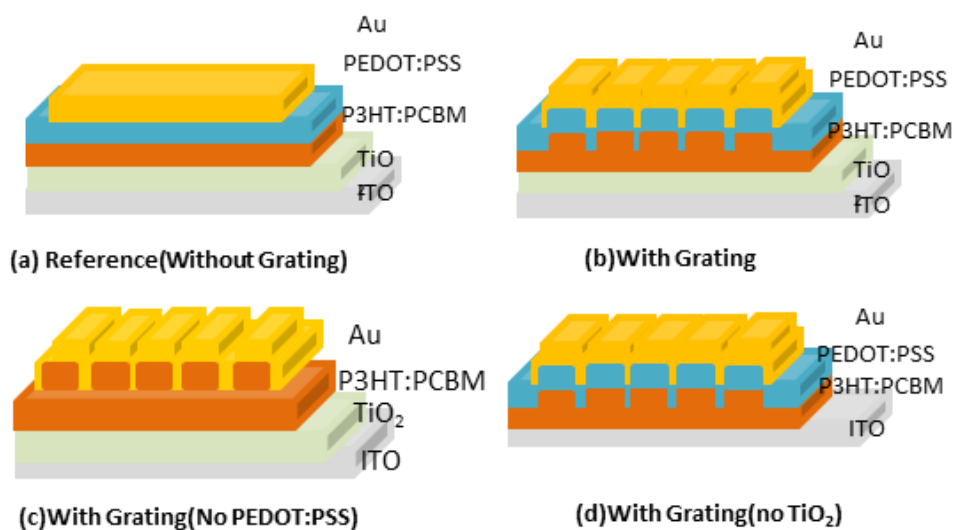


図 7 T-SPR 測定に用いた各デバイスの構造の模式図(TiO₂=120nm)

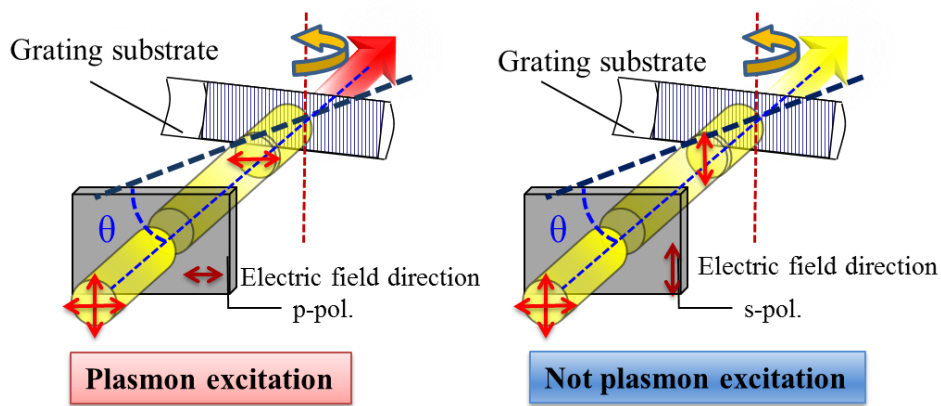
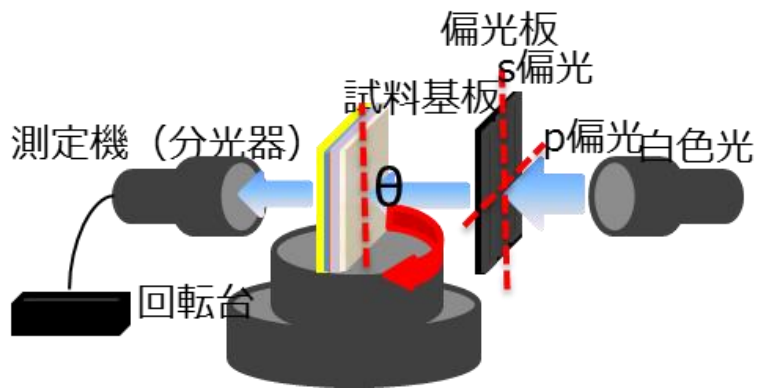
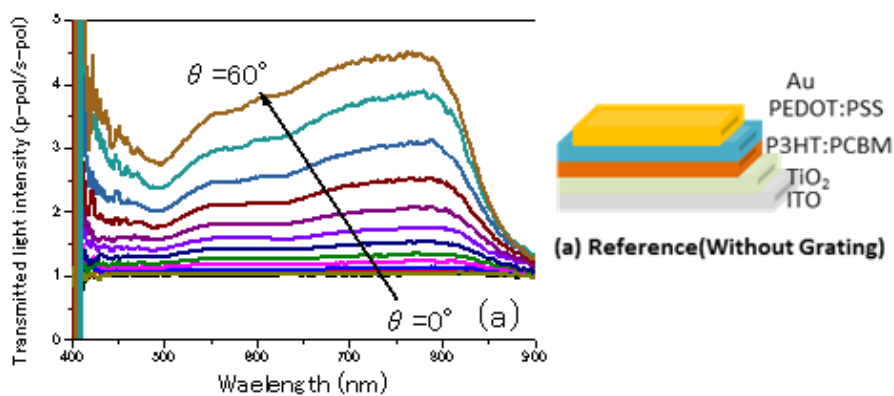
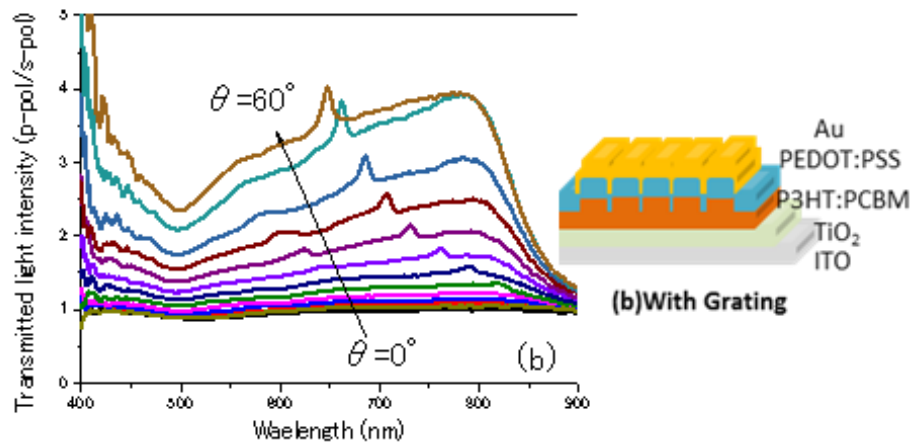


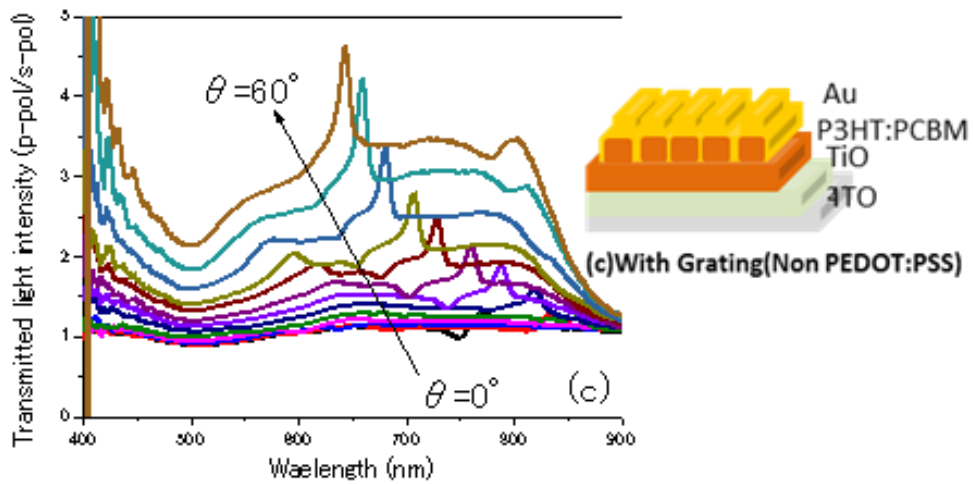
図 8 T-SPR 透過光強度特性測定の様式図



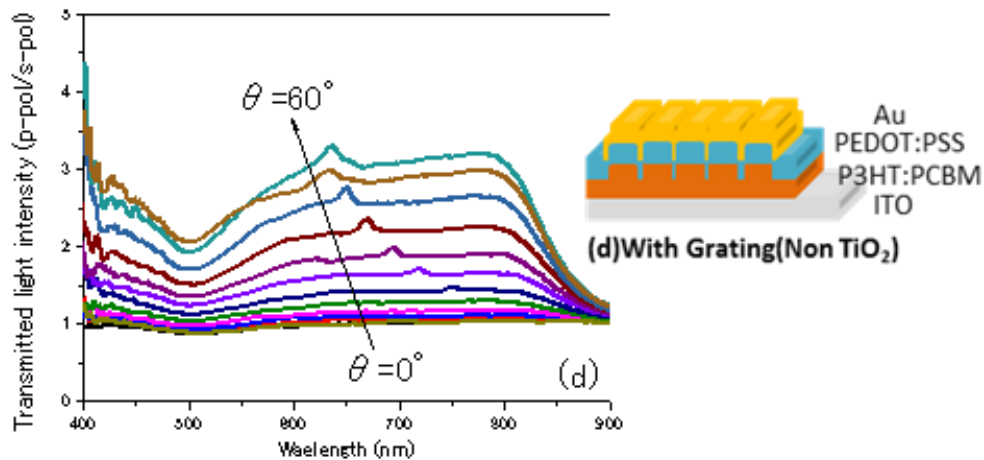
(a) T-SPR測定, グレーティング構造を持たない基板, 入射光角度依存



(b) T-SPR測定, グレーティング構造をもつ基板, 入射光角度依存



(c) T-SPR測定, グレーティング構造をもつ基板, PEDOT:PSS層無し, 入射光角度依存



(d) T-SPR測定,グレーティング構造をもつ基板,
TiO₂層無し,入射光角度依存

図 9 各入射角度における各デバイス構造の T-SPR 透過光強度特性測定(TiO₂=120nm)

偏光吸収特性

次に, 上部金電極を堆積せず, SPR 励起が生じない試料での偏光吸収特性の評価を行った。図 10 に示すように, 各条件で行った。

(a)Ref 構造のデバイス

(b)活性層に DVD-R 構造を有するデバイス

(c)DVD-R 構造を有するが PEDOT:PSS 膜が無いデバイス

(d)DVD-R 構造を有するが TiO₂膜が無いデバイス

を作製し, 偏光吸収特性測定を行った

この時, ITO 側から試料に対して垂直に光を入射し (入射光角度 $\theta=0^\circ$), 偏光方向を図 11 のように偏光角度 $\theta=0^\circ$ (p 偏光) から 15° ずつ $\theta=90^\circ$ (s 偏光) まで変化させて測定を行った。図 12(a)に示すように, フラットな試料の場合は偏光方向を変化させても光吸収特性はほぼ一定であるのに対して, 図 12(b),(c)の DVD-R 構造がある場合は, 偏光角度 $\theta=0^\circ$ (p 偏光) の時に最も強い吸収ピークが観測されており, 偏光角度を上げていくに連れて, 吸収ピーク強度の低下が観測された。なお, この吸収ピークについてグレーティング自体が持つ偏光依存性の影響については, ほぼ無視してよい程度であることを DVD-R グレーティングテンプレートを用いて確認を行っている。

(a),(b)よりグレーティング構造を作ることで, 0° から 90° まで偏光角度を変えた時に吸光度が変化する事がわかった。特に有機層の吸収域である 500nm 付近だけではなく, $650\sim 850\text{nm}$ 付近で変化がある事が確認された。また, 0° から 90° まで偏光角度を変えた時に $650\sim 850\text{nm}$ 付近での吸光度は大きくなる事が確認できた。この変化は DVD-R 構造を作

製する事で入射した光が配向・分光されたためではないかと考えられ、この結果が先の s 偏光での結果などと一致している。次に、(c)では、活性層に DVD-R グレーティング構造を付け、測定した。(b)に比べより、650~850 nm 付近で変化が顕著に確認できた。これは、グレーティング構造の上に PEDOTPSS が堆積していないために、より、配向された光が観測されたためと考えられる。

最後に(d),(e)では、TiO₂膜を無くした場合における各資料における測定結果を示す。グレーティング構造を作製した場合に TiO₂膜が無い場合においても 500~600 nm 付近において吸光度が減少している事が確認できる。この結果より、DVD-R 構造を作製する事で有機層の吸収域では入射した光が配向・分光される事が確認できた。

また、TiO₂膜が有る場合に比べて、650~850 nm 付近で変化する吸光度の幅が減少する事が確認された。特に 650nm 付近では顕著である。この結果より、この波長域における現象は TiO₂膜に大きく依存していることがわかる。

これらの結果は、DVD-R 構造を作製する事で TiO₂膜が無い場合においても配向・分光はされるが、TiO₂膜が入ることによって、その屈折率と DVD-R 構造が上手く一致し、配向・分散した光が導波モードとなった為と考えられる。さらに、FDTD 法を用い理論計算をすることで、導波モードの発生する可能性の詳細が得られると考える。

次に、配向に着目にして考える。測定結果から、P3HT:PCBM 上へのナノインプリンティングにより、P3HT の主鎖がグレーティング方向と面内で垂直な方向に配向していると考えられる (図 13)。

これまでに、100 nm 程度の DVD-R 構造ピッチ構造を持つテンプレートを用いた場合に、グレーティングの溝方向に P3HT の配向が得られた例や⁽²³⁾、200 nm 程度のグレーティングピッチ構造の場合は溝方向と面内で垂直方向に配向した例などが報告されている⁽²⁴⁾。P3HT が配向する原因としては、ナノインプリンティング時の熱と圧力による分子の移動、P3HT 側鎖とナノインプリンティングモールドとの疎用と主鎖同士の π - π 相互作用による分子のスタッキング、等が考えられており⁽²⁴⁾、またテンプレートのナノ構造により、配向方向が変化することも知られている⁽²⁵⁾。

本実験では、グレーティングピッチ $\Lambda=740$ nm、高さ=120 nm の DVD-R テンプレートから転写した PDMS をテンプレートとし、100 °C でナノインプリンティングしており、活性層には $\Lambda=740$ nm、高さ=70 nm の DVD-R 構造グレーティング構造が形成されている。(図 14)

測定結果より、この場合には P3HT はグレーティングの溝方向に対して面内で垂直方向に配向していると考えられる。

このことから、図 3,4,5,6 で SPR ピークが弱い場合においても p 偏光照射時の方が s 偏光よりも短絡光電流増加が得られた要因として、前述の SPR 励起による効果の他に、P3HT 分子の配向による効果も得られていると考えられる。また、図 12 (b),(c)のグレーティング構造がある場合において、偏光角度を上げた場合に約 600 nm 以上の波長域において、光吸

収の増加が観測された。この原因については明らかではないが、 π - π 相互作用による分子のスタッキングによる長波長域の光吸収増加が^{(26),(27)}、グレーティングの溝方向により影響していることも考えられる。これにより、s 偏光の場合においても ref 構造の場合よりも DVD-R 構造を有する逆型有機薄膜太陽電池の短絡光電流が増加したことも考えられる。Ref 構造デバイスにおいてもアニール処理により P3HT 分子が界面で Face-on 配向して π - π スタッキングすることが報告されているが^{(26),(27)}、ナノインプリンティングにより分子主鎖が配向するとともに π - π スタッキングが促進されていることが考えられる。また、図 12 (d)に示す TiO₂が無い場合は、600 nm 以上の波長域での偏光角度による変化が観測されておらず、この波長域の変化は TiO₂/P3HT:PCBM 界面での P3HT 分子の影響であることが考えられる。

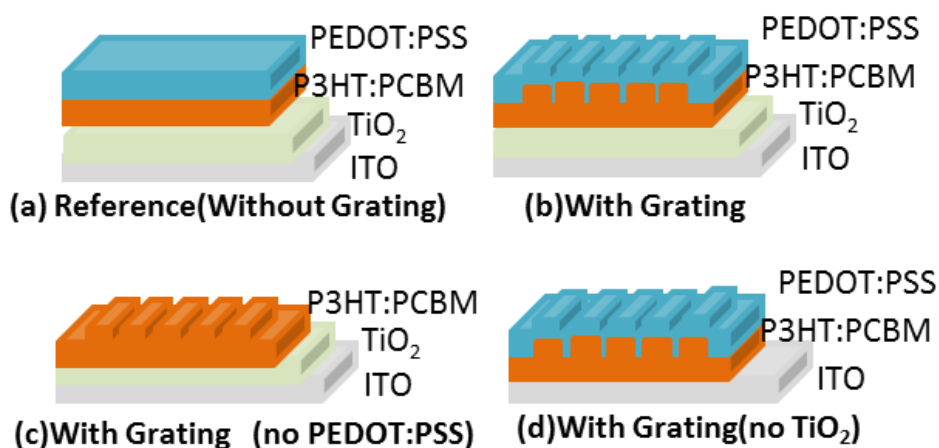


図 10 測定に用いた各デバイスの構造の模式図(TiO₂=120nm)

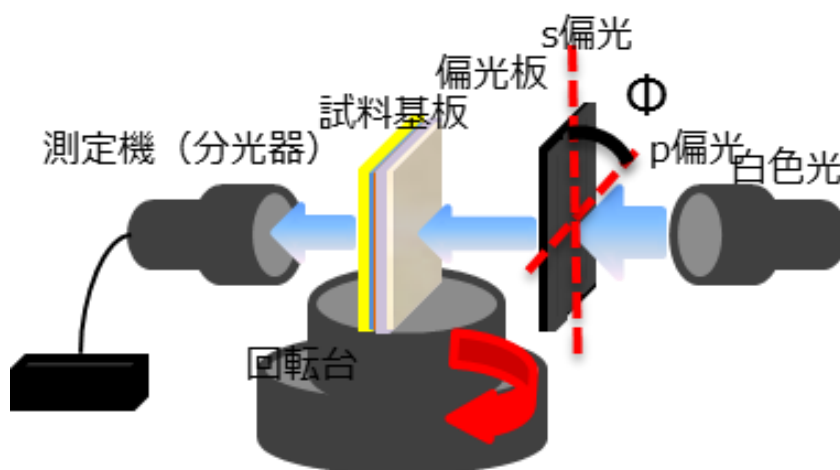
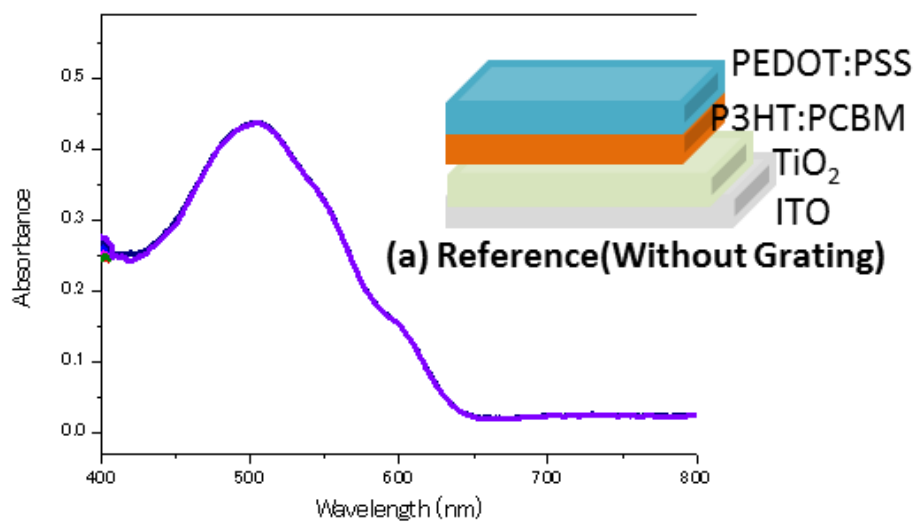
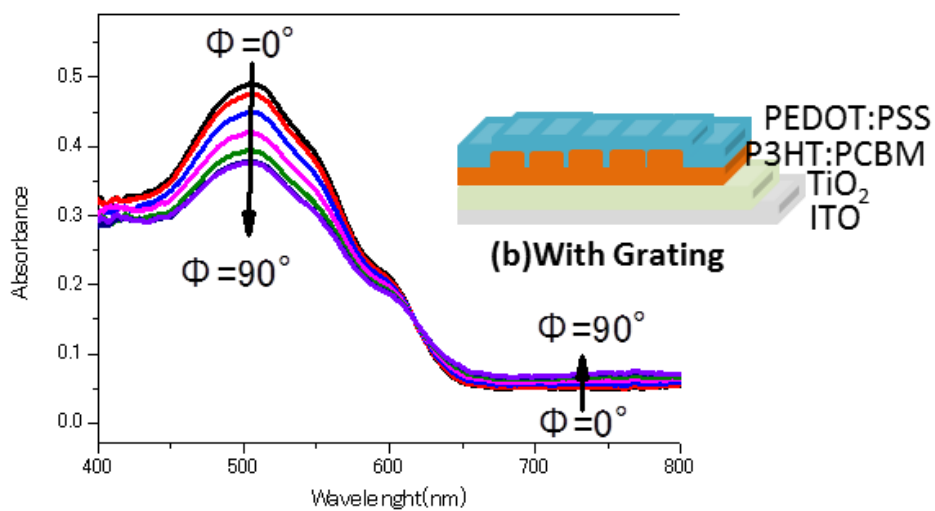


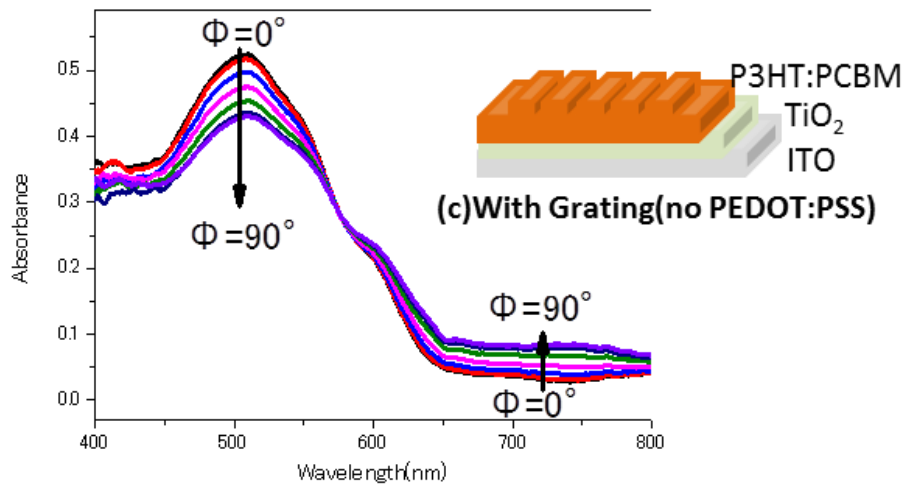
図 11 偏光吸収特性測定装置の模式図



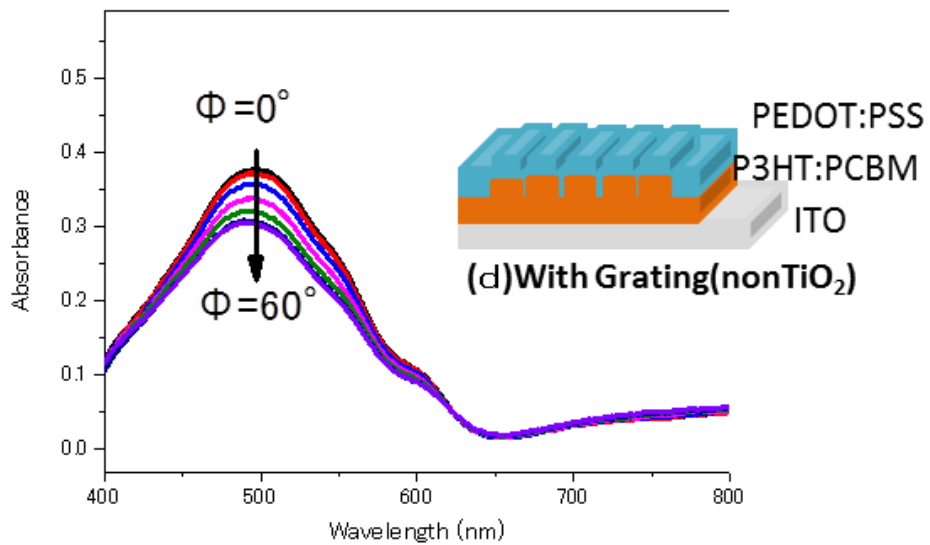
(a) 光吸収測定,グレーティング構造を持たない基板,入射光角度依存



(b) 光吸収測定,グレーティング構造をもつ基板,入射光角度依存



(c) 光吸収特性,グレーティング構造をもつ基板, PEDOT:PSS層無し,入射光角度依存



(d) 光吸収測定,グレーティング構造をもつ基板, TiO₂層無し,入射光角度依存

図 12 各入射角度における各デバイス構造の光吸収測定(TiO₂=120nm)

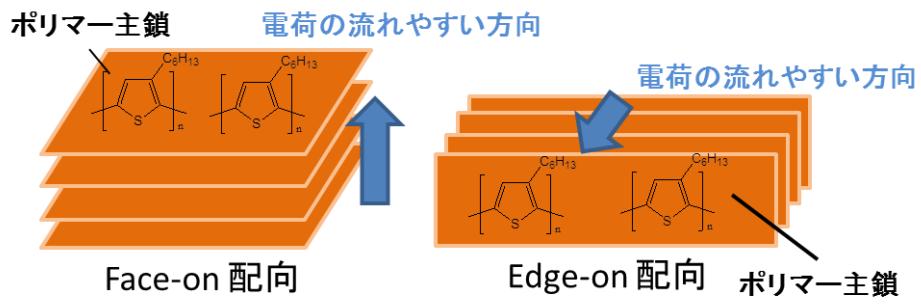


図 13 ポリマーの配向の模式図

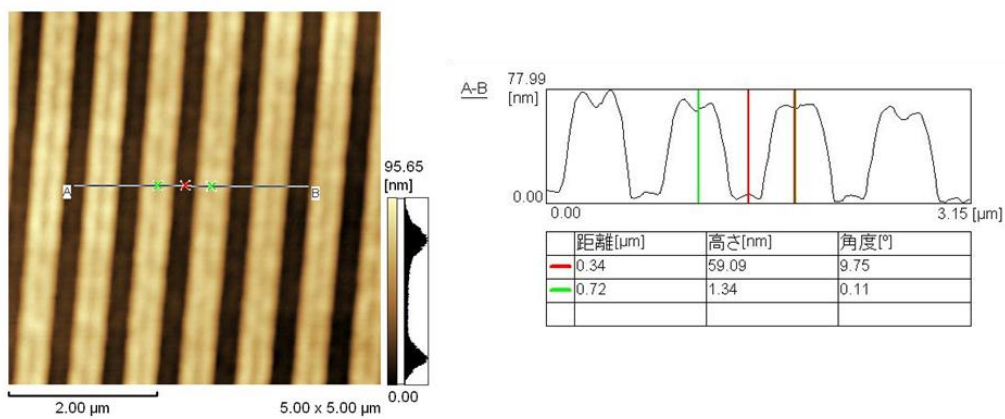


図 14 AFM 画像 P3HT:PCBM (断面図による高さ測定)

まとめ

本研究では、バルクヘテロジャンクション構造の逆型有機薄膜太陽電池の金電極上にグレーティング構造を作製した。グレーティング構造電極を作製することで、短絡光電流の増加が得られた。また、透過型表面プラズモン共鳴法を用いることで、金属電極／有機層界面に励起した表面プラズモンを、光吸収のある光電変換層を通さずに直接観測することができた。この結果、SPRの励起波長が、光電変換層であるP3HT:PCBMの光吸収ピークに近づくほど、短絡光電流の増加が大きいことが分かった。

DVD-R構造を作製する事でTiO₂膜が無い場合においても配向・分光はされるが、TiO₂膜が入ることによって、その屈折率とグレーティング構造が上手く一致し、配向・分散した光が導波モードとなることが考えられた。また、偏光吸収測定より、P3HT:PCBM層へのナノインプリントングによりP3HT分子主鎖がグレーティングの溝方向と面内で垂直な方向に配向することが分かり、グレーティング構造を有する場合は分子配向・ π - π スタッキングによる光吸収も影響していることが考えられた。

このように、逆型有機薄膜太陽電池にナノインプリント法を利用してグレーティング構造電極を作製することで、太陽電池特性の向上を行うことが可能であり、表面プラズモン励起や導波モード・分子配向を制御することで更なるデバイス特性向上が期待できる。

参考文献

- (1) Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, and Y. Cao: "Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure", *Nature Photon.*, Vol. 6, pp.591-595 (2012)
- (2) T. Kuwabara, H. Sugiyama, T. Yamaguchi, and K. Takahashi: "Inverted type bulk heterojunction organic solar cell using electrodeposited titanium oxide thin films as electron collector electrode", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp.3766-3769 (2009)
- (3) C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, and C. J. Brabec: "Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, p.233517 (2006)
- (4) K. Nakayama, K. Tanabe, and H. A. Atwater: "Plasmonic nanoparticle enhanced light absorption in GaAs solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, p.121904 (2008)
- (5) A. J. Leenheer, P. Narang, N. S. Lewis, and H. A. Atwater: "Solar energy conversion via hot electron internal photoemission in metallic nanostructures: Efficiency estimates", *J. Appl. Phys.*, Vol. 115, p.134301 (2014)
- (6) J. Homola: "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species" *Chem. Rev.* Vol. 108, pp.462-493 (2008)

- (7) F. C. Chien, C. Y. Lin, J. N. Yih, K. L. Lee, C. W. Change, P. K. Wei, C. C. Suna, and S. J. Chen: "Coupled waveguide –surface plasmon resonance biosensor with subwavelength grating", *Biosens. Bioelectron.*, Vol. 22, pp.2737 –2742 (2007)
- (8) X. Li, K. Tamada, A. Baba, W. Knoll, and M. Hara: "Estimation of dielectric function of biotin-capped gold nanoparticles via signal enhancement on surface plasmon resonance" *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp.15755-15762 (2006)
- (9) K. Tamada, F. Nakamura, M. Ito, X. Li, and A. Baba: "SPR-based DNA detection with metal nanoparticles", *Plasmonics*, Vol. 2, No. 4, pp. 185-191 (2007)
- (10) S. S. Kim, S. I. Na, J. Jo, D. Y. Kim, and Y. C. Nah: "Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 93, p.073307 (2008)
- (11) F. C. Chen, J. L. Wu, C. L. Lee, Y. Hong, C. H. Kuo, and M. H. Huang: "Plasmonic-enhanced polymer photovoltaic devices incorporating solution processable metal nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 95, p.013305 (2009)
- (12) A. J. Morfa, K.L. Rowlen, T. H. Reilly, M. L. Romero, and J. Van de Lagemaat: "Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics" *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, p.013504 (2008)
- (13) S. D. Standridge, G. C. Schatz, and J. T. Hupp: "Distance dependence of plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 131, No. 24, pp.8407–8409 (2009)
- (14) A. Baba, N. Aoki, K. Shinbo, K. Kato, and F. Kaneko: "Grating-coupled surface plasmon enhanced short-circuit current in organic thin-film photovoltaic cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 3, No.6, pp.2080-2084 (2011)
- (15) A. Baba, K. Wakatsuki, K. Shinbo, K. Kato, and F. Kaneko: "Increased short-circuit current in grating-coupled surface plasmon resonance field-enhanced dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem.*, Vol. 21, No. 41, pp.16436-16441 (2011)
- (16) H. A. Atwater, and A. Polman: "Plasmonics for improved photovoltaic devices", *Nature Mater.*, Vol. 9, p.205 (2010).
- (17) B. K. Singh, and A. C. Hillier: "Surface plasmon resonance enhanced transmission of light through gold-coated diffraction gratings", *Anal. Chem.* Vol. 80, pp.3803-3810 (2008)
- (18) C. Lertvachirapaiboon, C. Supunyabut, A. Baba, S. Ekgasit, C. Thammacharoen, K. Shinbo, K. Kato, and F. Kaneko: "Transmission surface plasmon resonance signal enhancement via growth of gold nanoparticles on a gold grating surface", *Plasmonics*, Vol. 8, pp.369–375 (2013)
- (19) H. Ninsonti, K. Hara, S. Nootchanat, W. Chomkitichai, A. Baba, S. Phanichphant,

- K. Shinbo, K. Kato, and F. Kaneko: "Enhanced photocurrent properties of grating pattern on Au-loaded TiO₂ layer by grating-coupled surface plasmon excitation", *IEICE Trans. Electron.*, Vol. E98, pp.104-109 (2015)
- (20) M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H. J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, and G. Gruner: "Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 88, p.233506 (2006)
- (21) B. M. G. Kang, M. S. Kim, J. Kim, and L. J. Guo: "Organic solar cells using nanoimprinted transparent metal electrodes", *Adv. Mater.*, Vol. 20, pp.4408-4413 (2008)
- (22) Seonju Jeong, Changsoon Cho, Hyunbum Kang, Ki-Hyun Kim, Youngji Yuk, Jeong Young Park, Bumjoon J. Kim, and Jung-Yong Lee, *ACS Nano*, 2015, 9 (3), pp 2773-2782
- (23) H. Hlaing, X. Lu, T. Hofmann, K. G. Yager, C. T. Black, and B. M. Ocko: "Nanoimprint-induced molecular orientation in semiconducting polymer nanostructures", *ACS NANO*, Vol. 5, No. 9, pp.7532-7538 (2011)
- (24) M. Aryal, K. Trivedi, and W. (Walter) Hu: "Nano-confinement induced chain alignment in ordered P3HT nanostructures defined by nanoimprint lithography", *ACS NANO*, Vol. 3, No. 10, pp.3085-3090 (2009)
- (25) G. Ding, Y. Wu, Y. Weng, W. Zhang, and Z. Hu: "Solvent-assistant room temperature nanoimprinting-induced molecular orientation in poly(3-hexylthiophene) nano pillars", *Macromolecules*, Vol. 46, pp.8638-8643 (2013)
- (26) B. Xue, B. Vaughan, C. H. Poh, K. B. Burke, L. Thomsen, A. Stapleton, X. Zhou, G. W. Bryant, W. Belcher, and P. C. Dastoor: "Vertical stratification and interfacial structure in P3HT:PCBM organic solar cells", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, pp.15797-15805 (2010)
- (27) D. Chen, A. Nakahara, D. Wei, D. Nordlund, and T. P. Russell: "P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics: Correlating efficiency and morphology", *Nano Lett.*, Vol. 11, pp.561-567 (2011)

第4章

総括

結論

有機系太陽電池は無機系太陽電池にはない多くの利点があり、特に有機薄膜太陽電池には、低コストのプロセス製造や軽量でフレキシブルなデバイスが生産可能などの魅力があり、太陽電池へのナノ構造の導入は、デバイスの性能向上に関する研究が行われていた。しかし、ナノ構造として、有機太陽電池における DVD-R グレーティング格子構造が及ぼす、有機太陽電池の効率特性向上については、どのように DVD-R グレーティングによる効果が有機太陽電池の効率改善の増強因子として働いたかについて未だ明確ではない。したがって、DVD-R グレーティング格子構造が有機太陽電池の性能をどのように改善するかについて研究することは非常に重要である。

DVD-R グレーティング構造を逆型有機薄膜太陽電池に作製し、逆型有機薄膜太陽電池の性能を高めることができる SPR モードと導波モード効果について調べ、太陽電池の性能を向上させた。作製方法としてナノインプリント技術を用いて活性層上に DVD-R 格子構造を作製した。製造されたデバイスの太陽電池特性を測定し、短絡光電流や効率の増大を観測した。また、製造されたデバイスの SP 反射率曲線は、グレーティング構造の光散乱及び SPR, 導波モード励起に起因して、Ref 構造デバイスと比較して、DVD-R 構造を有するデバイスにおける光トラッピングの改善を明らかに示した。など、様々な測定結果により、

- (i) p 偏光では、SPR と導波モードの 2 種類の励起モードが生成される。
- (ii) s 偏光は導波モードのみを生成される。
- (iii) グレーティング構造による光散乱が、400~650nm での広帯域吸収の増加として観察される効果に起因する可能性がある。
- (iv) SPR モードと導波モードの同時励起により、格子構造内の短絡光電流は、太陽電池において最大 11% の改善を示し、16% の効率増加をする。

が明確に示された。

この研究の結果は、有機太陽電池におけるナノ構造システムのより深い理解・解明だけでなく、将来の太陽光集光用途・高性能太陽光発電応用における性能向上がどのように達成されるかを理解する事に大いに役立つ重要な知見である。

次に更なるグレーティング構造と逆型有機薄膜太陽電池の関係を明確にするために、T-SPR と光偏光特性を調べた。この結果より、逆型有機薄膜太陽電池にナノインプリント法を利用してグレーティング構造電極を作製することで、太陽電池特性の向上を行うことが可能であり、表面プラズモン励起や導波モード・分子配向を制御することで更なるデバイス特性向上が期待できることを示した。詳細として、

- (i) SPR の励起波長が、光電変換層である P3HT:PCBM の光吸収ピークに近づくほど、短絡光電流の増加が大きいことが分かった。
- (ii) TiO₂ 膜が入ることによって配向・分散した光が導波モードとなる
- (iii) P3HT:PCBM 層へのナノインプリンティングにより分子配向・ π - π スタッキングによる光吸収が示された。

この結果は、逆型有機薄膜太陽電池にナノインプリント法を利用してグレーティング構造電極を作製することで、太陽電池特性の向上を行うことが可能であり、表面プラズモン励起や導波モード・分子配向を制御することで更なるデバイス特性向上が期待できる事を示した。

以上の結果は、ナノ構造として、有機太陽電池におけるプラズモン格子構造が及ぼす、有機太陽電池の効率特性向上について明確にした。

今後の課題と提案

今後は、これらの結果を踏まえ、

- (i) 2次元格子構造を用いてグレーティング構造による逆型有機薄膜太陽電池について研究した。しかし、更なる高効率化の為に、3-D 格子グレーティング構造による逆型有機薄膜太陽電池について研究する必要がある。
- (ii) 活性層、TiO₂層の厚さを研究する必要がある。活性層、TiO₂層は厚くすればいいわけではない。そのため、より、高効率なデバイスを作製するために、グレーティング構造との最適解を求める必要がある。
- (iii) プラズモニクナノ粒子による局在型表面プラズモンと金属格子のグレーティング SPR の同時励起による複合効果を研究する必要がある。
- (iv) 有機薄膜の優位的なフレキシブルな特性を生かすために、フレキシブル基板上のグレーティング構造が及ぼす有機太陽電池への効果の検証が必要である。

について、検討していく必要が考えられる。

謝辞

本論文を結ぶにあたり、本研究の主旨導教員であり、日頃から有益なご指導を頂くとともに本研究立ち上げの機会を提供していただいた馬場 暁 准教授に深く感謝の意を表します。また、研究打ち合わせや学外発表などの機会を通して、本研究に対する有益な御助言をいただいた金子双男 教授（現新潟大学自然科学系フェロー）、加藤景三 教授、新保 一成 教授、CHUTIPARN LERTVACHIRAPAIBOON 助教授に御礼申し上げます。

学位論文審査において、貴重なご指導とご助言を頂いた小椋 一夫 教授、大平 泰生 准教授に心より感謝申し上げます

さらに、本研究で使用した装置の調整や試料の準備・測定などにおいて、数多く便宜を図って頂きました工学部電気電子工学科 川上 貴浩 技術職員に深く感謝いたします。重ねて、工学部機能材料工学科 石川 亮佑 助教授には実験を進める過程ならびに試料測定にあたって丁寧な指導をいただき、また有意義な議論をさせていただきました。心より感謝申し上げます。

そして、日頃から多くのご助言を頂き、また本研究を遂行するために協力して下さった加藤研究室、新保研究室、馬場研究室、Bas 研究室の留学生、大学院生、学部生の皆様に深く感謝を申し上げます。

研究を進めるにあたり、ご支援、ご協力を頂きながら、ここにお名前を記すことが出来なかった多くの方々に心より感謝申し上げます

最後に、筆者の研究生活および学生生活のいつも心の支えとなってくれた両親・家族に心から感謝いたします。

本研究は、多くの研究助成、補助金、資金負担等により実施されたものです。

ここに記して感謝の意を表します。

付録 1

測定方法について

各種測定方法・原理について

UV-Vis absorption 吸光度測定⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾

光吸収物質の溶液に光が照射されると、光は吸収され、透過する光は弱くなる。このような光吸収の関係を示した法則が Lambert および Beer の法則である。Lambert の法則は、「溶液の吸収度はその溶液の光路長に比例する」というもので、Beer の法則は「溶液の光吸収は光路長が一定であれば、その濃度に比例する」である。この二つの法則を一つの式に表わしたものが Lambert-Beer の法則である。Lambert の法則より、図 1 のように単色平行光が光路 d の一様な吸収体を通過するとき、入射光 I_0 が吸収され透過光 I に減少する割合と光路長 d の間に、次の関係が成り立つ。

$$\log \frac{I}{I_0}$$

このとき、 k を吸収係数といい、左辺を吸光度、もしくは光学密度と呼ぶ。この法則は成り立つケースと成り立たないケースがある。単色光が入射する場合は成り立つが、単色光の純度が悪い場合には有効では無く、また、斜め入射など光路が変化する場合は補正する必要がある。

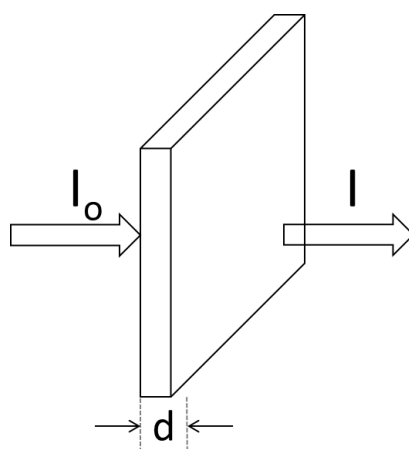


図 1 光吸収

Beer の法則は、溶液や気体といった分子状態の変化の少ない場合に成立する。また、光路長が一定の吸収層を通過する光強度の減少は、光路に存在する分子数に比例する。

$$K = kc$$

K : 単位濃度の吸収係数 c : 溶液濃度

そして、これら 2 式を組み合わせたものが、Lambert-Beer の法則であり、次式で表せられる

$$\log \frac{I}{I_0} = kd = kcd$$

特に濃度 c を mol/d, d を cm で表したとき、 k を ϵ で示したものを、モル吸光係数 (molar extinction coefficient) と呼び、次式で表される。

$$\log \frac{I}{I_0} = kd = \epsilon cd$$

本研究では、逆型有機薄膜太陽電池の偏光吸収特性に用いた。

原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope)

原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) は、測定する試料表面に非常に小さな梃子 (カンチレバー) を近づけて、試料表面とカンチレバーとの間に働く力 (原子間力) を検出することによって、試料表面の形状を観察する装置である。近接する 2 つの物質間にはファンデルワールス力やクーロン力などの様々な力が互いに作用し合うので、AFM の観察試料に対しての制限は原理的には存在しない。また AFM の動作は大気中だけでなく、液体中、真空中のいずれでも可能であり、試料雰囲気についての制限がない。このため、表面物理・化学の分野だけでなく、工学、医学など様々な分野において材料の微視的観察・評価に用いられている。さらに最近では、表面観察だけでなく、試料面の各種物性を画像化することができるようになってきており、ナノテクノロジー研究に必須の顕微鏡装置として一層の応用の広がりが期待されている^{(10)・(12)}

図 2 に AFM の模式図を示す。AFM では表面力を検出するために、微細加工カンチレバーが用いられる。カンチレバー背面に焦点をむすんだレーザー光の反射光は、ミラーを経てフォトディテクターへ入射し、フォトディテクターは二分割または四分割されており、カンチレバーの変位により変化する反射光の角度を、各ディテクターの入射光の相対値として検出する。この方法は光てこ法と呼ばれる。このようにしてカンチレバーの動きを測定し、一方、カンチレバー・試料のいずれかは、ピエゾ素子等を用いたスキャナにより三次元的に精密走査・制御し測定する。XY の走査位置に対応した、探針・カンチレバーからの検出信号を取得して、試料表面像を描き出す。

本研究では、ナノインプリンティング法により作成したグレーティング構造の評価に用いた。

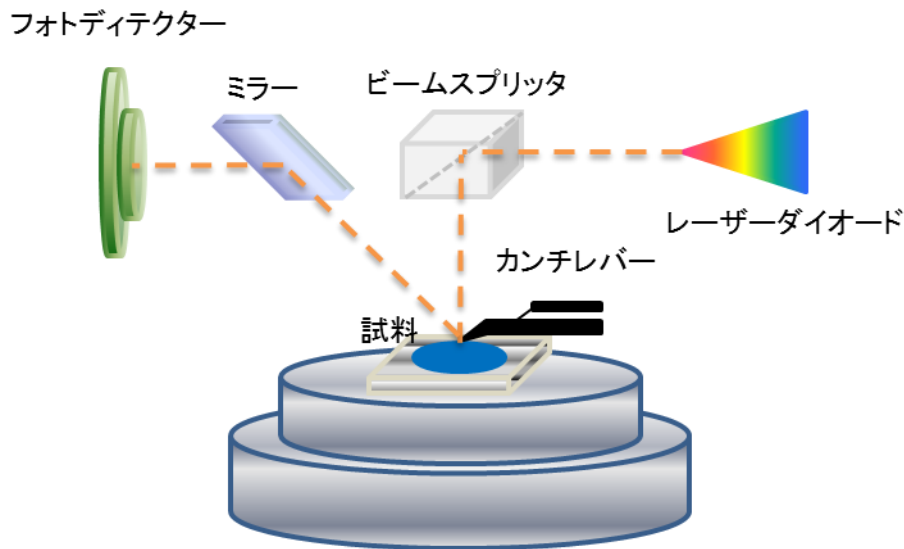


図2 AFMの模式図

白色光照射反射型 SPR 測定法⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾

白色光照射 SPR 法は、入射光の周波数を一定に保ったまま、入射角度を変えることにより、界面の平行成分の波数を変化させ、表面プラズモンの励起条件の波数と一致させることで表面プラズモンを共鳴励起させる。光源に 1 波長のレーザを用いた場合、光の波長に限りが出てきてしまうのに対し、白色光照射 SPR 法では、白色光を分光器によって分光することにより光の波長を様々に変化させ、測定できるという利点がある。しかし、白色光の性質上光に広がりがあることや、分光器のスリットにより光が回折してしまうのでレーザに比べ指向性の良い光、空間的・時間的コヒーレントな光が得られない、強度が弱いといった短所が見受けられる。また分光器の分解能性能により、正確に 1 波長を得ることができないと言った問題点も挙げられる。

本研究に用いた白色光分光装置の測定系を図 3 に示す。白色光源(ハロゲンランプ)は、光が漏れないように穴の一つ開いたボックスで覆った。光源から出射された光は偏光板により p 偏光にされ、レンズを通して平行光とし、回転ステージ上に配置された試料に任意の角度 θ で入射させた。反射光を、光ファイバを通して分光器で分光を行い、あらかじめ測定された入射光強度により反射率を求めた。本研究では回転ステージにより試料を回転させることにより、試料に直接白色光を当てるようにして表面プラズモン励起に関する測定を行った

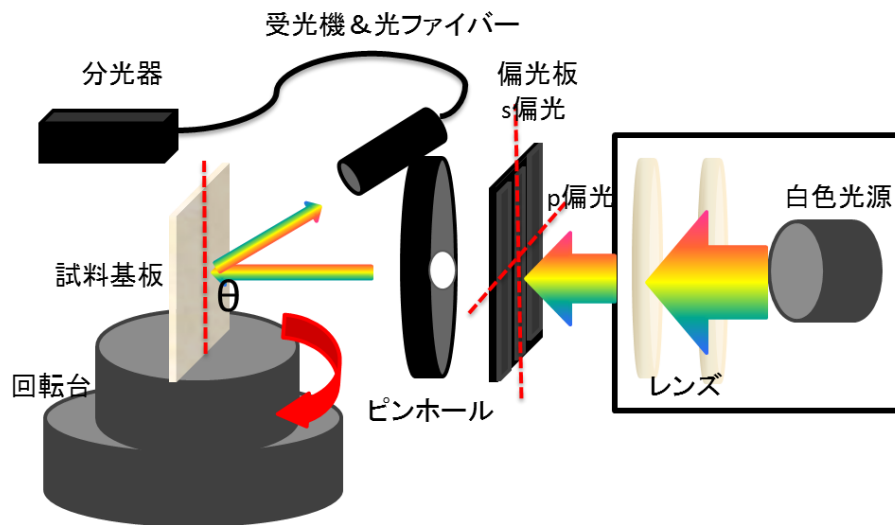


図 3 白色光照射 SPR 測定法の装置模式図

真空蒸着法⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾

真空蒸着法は薄膜作製法の 1 つで、真空中で薄膜化しようとする物質を加熱して蒸発させ、その蒸気を適当な基板に付着させる方法である。真空蒸着法を用いる利点は、装置全体の構成の簡便性、膜厚の微妙なコントロールができる、多くの物質に用いることができるという点などである。また、真空によって、熱反応や膜形成分子の劣化が防げ、不純物の混入が極めて少なく、分子間の衝突が抑えられ凝集や反応が抑えられる。真空蒸着法では、蒸発源の温度を一定に保てば、蒸発量も一定になるため、基板をあらかじめ覆っておき、必要な時間だけ蒸発原子・分子にさらせば任意の厚さに薄膜を作製できる。気体になった原子・分子は真空中では基本的に蒸発源から直線的に飛んで行くが、あまり蒸発源の近くに置くと基板上で厚さにむらができ、蒸発源の温度による影響も受けるため、数十 cm 離して基板を置くことで、ほぼ均一の厚さの薄膜を作製できる。また、蒸着速度が速い、すなわち単位面積・単位時間あたりに基板表面に到達する分子の数が増えると、分子と基板表面の相互作用よりも分子同士の自己凝集が優先される結果、非晶質膜になる傾向がある。一方、蒸着速度が遅いと、基板表面に到達した分子同士が凝集する前に安定な位置を探して基板表面を拡散することが可能になり、一定の分子配向した薄膜、あるいは結晶性の高い薄膜になる。一般に、真空蒸着法を用いることができるのは低分子であり、高分子有機材料などを真空蒸着することはできない。

本研究では、真空度 5×10^{-6} Torr とした真空蒸着機において PEDOT : PSS / P3HT : PCBM / TiO₂ / ITO / ガラス基板上に Au を抵抗線加熱 (タングステン) により、Au / PEDOT : PSS / P3HT : PCBM / TiO₂ / ITO / ガラス基板を作製した。

図 4 は真空蒸着装置の模式図である。

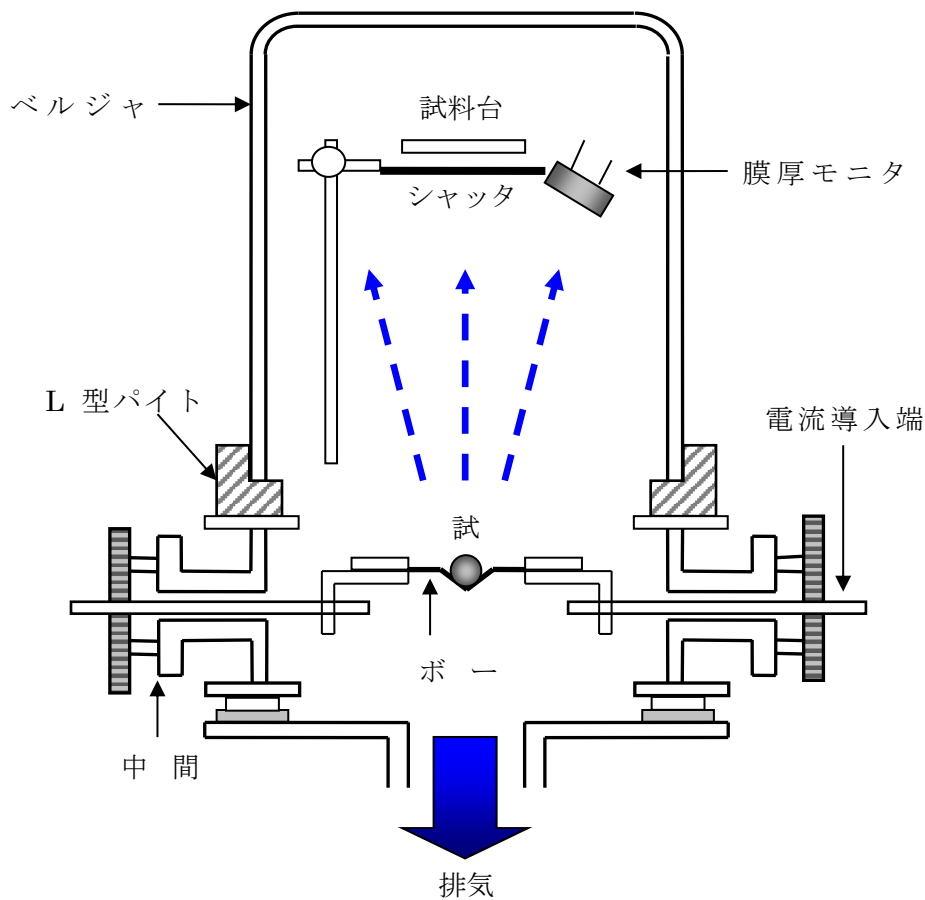


図4 真空蒸着装置の模式図

参考文献

- (1) 平井幸雄, 横山拓史, 与座範政, 樽谷俊和, 大橋茂 分析化学, 30, 350 (1981).
- (2) T. Yokoyama, Y. Hirai, N. Yoza, T. Tarutani, S. Ohashi : Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 3477 (1982).
- (3) J. Thomsen, K. S. Johnson, R. L. Petty : Anal. Chem., 55, 2378 (1983).
- (4) K. Ogata, S. Soma, I. Koshiishi, S. Tanabe, T. Imanari Bunseki Kagaku, 33, E535 (1984).
- (5) R. Kuroda, I. Ida, H. Kimura : Talanta, 32, 353 (1985).
- (6) 横山拓史, 樽谷俊和: J. Flow Injection Anal., 2, 30 (1985).
- (7) O. K. Borggaard, S. S. Jorgensen : Analyst (London), 110, 177 (1985).
- (8) 成澤芳男, 橋本隆寛: J. Flow Injection Anal., 4, 20 (1987).
- (9) Y. Narusawa : Anal. Chim. Acta, 204, 53 (1988).

- (10) 森田清三, 原子・分子のナノ力学, 丸善 (2003)
- (11) 秋永広幸, 走査型プローブ顕微鏡入門, オーム社 (2013)
- (12) D. Sarid, Scanning Force Microscopy, Oxford University Press (1994)
- (13) 錦田晃一・岩本令吉:赤外法による材料分析(講談社,東京),p.91(1986).
- (14) 尾崎幸洋・岩崎秀夫:生体分子分光学入門(共立出版,東京),p.88(1992).
- (15) VAN DE VOORT, F.R., SEDMAN, J. and EMO, G.:Food Research International, 25, 193(1992).
- (16)金原粲, 白木靖寛,吉田貞史 薄膜工学丸善株式会社, 2003 年発行
- (17) Miyashita, K., Kuroda, S., Ubukata, T., Ozawa, T. and Kubota, H.,1 Mdter, Sci. ,36, 3877-84 (2001)