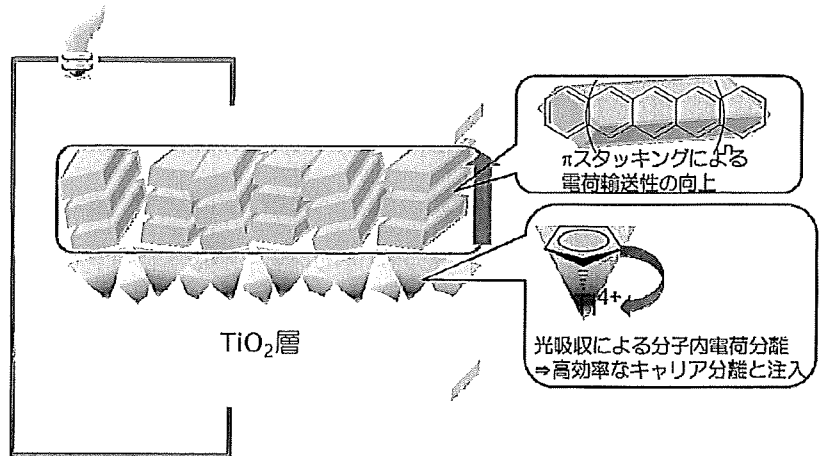


1. 研究の目的

本研究では、有機および無機分子材料の複合体化により、一光子レベルの受光感度と高い光電変換機能を持つ固体型発電素子の創製を目的とする。本素子は、有機-無機分子性錯体と高移動度有機半導体材料をナノオーダーで配列・積層することで、一分子の光受光性と分子複合体の電気伝導性を融合した、新規光電変換システムである。本系では、錯体分子の光吸収能および電荷分離特性を利用することで、これまでの太陽光発電素子では困難とされてきた低照度（夜間（月光）や曇天時）での発電を可能とした光電変換素子を構築する。具体的には、n型酸化半導体の金属イオンに有機低分子顔料（シクロペンタジエニルなど）を配位結合させた、光捕集錯体分子層（メタロセン錯体）を作製する。有機/無機界面に錯体分子として分子軌道を形成させ、高密度に配列させることで、集光能力と電荷分離/注入効率を向上させる。さらに、集光性と電荷輸送性を増強するため、色素化した結晶性有機低分子半導体材料を薄膜積層し（ $<1\mu\text{m}$ ）、デバイス構造全体で、光子をロスなく電気エネルギーとして取り出す系を構築する。



2. 研究の内容(手法、経過、評価など。)

本研究では、有機分子を金属酸化半導体と配位結合させることで形成した界面錯体分子を用い、光増感する新しいシステムを構築した。本系では、無機-有機接合界面において形成した錯体分子内において、有機分子から金属イオンへの電荷移動遷移を利用し発電する。これまでの酸化半導体表面での色素の吸着構造（色素増感太陽電池など）とは異なり、有機分子を“錯体分子”として酸化半導体界面と一体化することで、分子内での電荷移動により、一段階で効率よく光電変換を促すことができる (Fig. 1)。ここで錯体分子としては、有機配位子から金属への電荷移動に由来した吸収特性を持つ、ヒドロキシアントラキノン錯体やシクロペンタジエニル錯体などを用いた。錯体分子を用いた無機-有機界面構造と電荷移動機構を太陽電池素子に組み込むことで、光エネルギーをロスなく電子（電流）として取り出すことができ、光電変換機能の飛躍的な向上が見込まれる。また、本素子における増感色素の場合、電荷注入効率を向上させるだけでなく、酸化半導体界面に一分子単位で錯体分子を形成することから、分子間での相互作用によるエネルギーロスを抑えることができ、増感色素層の高密度成膜による薄膜化が可能となる。界面での錯体合成により、配位結合を介し形成した分子軌道由来の吸収を利用し発電するといった例はなく、薄膜素子としての集光性や電荷分離/注入効率の向上が期待できる。

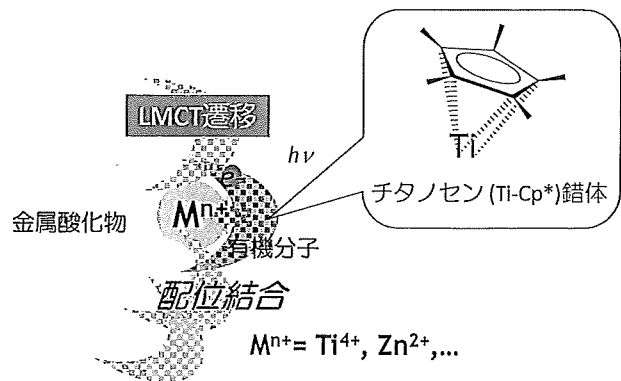


Fig. 1

無機-有機半導体界面における配位結合を用いた成膜手法は、多様な有機配位子が選択可能であることから、無機半導体表面の化学修飾手法として様々な展開が期待できる。シクロペンタジエンは、フェロセンなどのメタロセン錯体の配位子として知られており、配位子から金属イオンへの強いLMCT (Ligand to Metal Charge

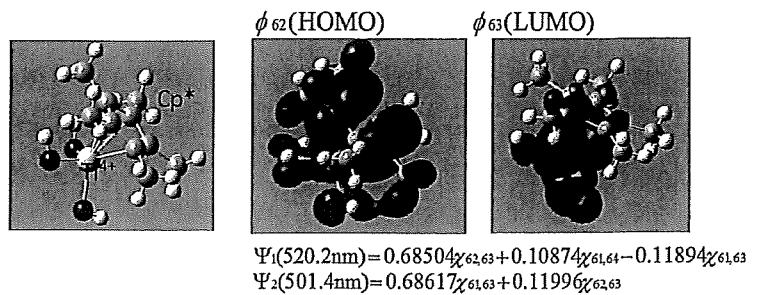


Fig. 2 Molecular orbitals and the main transitions of AQ and Ti-AQ calculated with TD-DFT.

Transfer) 遷移に由来する強い吸収帯を可視光領域に示すことが知られている。DFT 計算の結果もこれを支持しており (Fig. 2)、この LMCT 遷移による配位子から金属イオンへの電荷分離状態は非常に大きい。酸化物半導体 (TiO₂) とシクロペンタジエンを反応させると、半導体界面に Ti-シクロペンタジエニル (Cp*) 錯体が形成する。この Ti-Cp* 錯体層上に、ホール輸送層として Perylene を真空蒸着法により成膜した。成膜条件を最適化させた結果、Ti-Cp* 錯体感光層上に、2 次元πスタッキング構造を有する結晶性の高い Perylene 積層膜が得られた。また、発光寿命および量子収率測定から、Ti-Cp* 錯体分子層-Perylene ホール輸送層界面において非常に強い分子間相互作用が生じていることが示唆された。これはアントラキノン誘導体などを配位子として用いた界面構造では得られなかった結果である。光電気特性においては FF が向上し電圧 1.2V を維持しながら 1.2% を超える変換効率が得られた (Fig. 3)。Cp* との錯形成により無機半導体がπ共役面で修飾されたことにより、錯体分子/有機半導体界面の抵抗が低減し、特性が向上したものと考えられる。

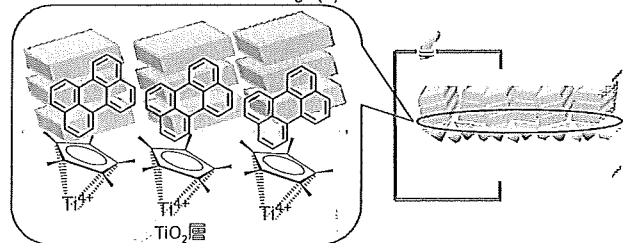
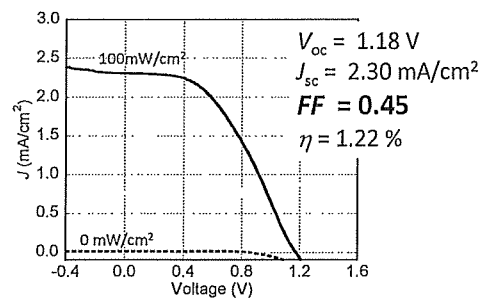


Fig. 3 The J-V characteristics for a Ti-Cp* photovoltaic cell

有機化合物の半導体特性は結晶性や配向に大きく依存することから、その制御と素子特性との関連付けは有機デバイスを開発するにあたり非常に重要である。結合と結晶性を制御しデバイスに組み込む本手法により、光電気特性を 10 倍以上向上させることができた。同様に分子配列を蒸着法により制御し最適化することで、有機低分子顔料を用いた本素子において、低照度での光応答性を確認した (Fig. 4)。エネルギー変換効率や発電機能は不十分であるが、分子集合体による微小光検出の可能性を示唆したデータであり、分子材料を用いた低照度応答型素子開発へ広がる知見である。本結果は現在論文投稿中である。

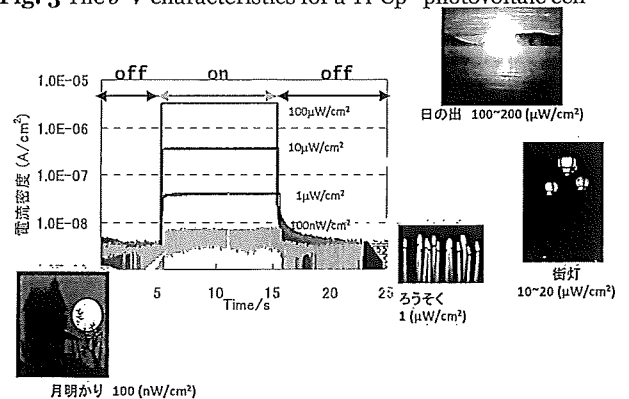


Fig. 4 Response to low-intensity light

3. 研究の結論、今後の課題

有機化合物を固体電子デバイスとして用いる場合、無機化合物である電極や半導体層との異種化合物間での界面形成が不十分であることが、特性改善に結び付かない要因の一つである。本研究では、化学反応や分子間相互作用を利用し、有機および無機半導体材料を化学結合により複合体化した新しい素子構造を提案し、低分子有機色素を無機酸化物半導体(TiO_2)界面で配位結合させた錯体分子を感光層とした固体薄膜素子を構築することで、世界最高レベルの 1.2V の開放電圧を得ることに成功した。また錯体分子感光層とホール輸送層界面の相互作用に着目し、酸化物半導体界面にメタロセン錯体を用いた素子について検討し、有機-無機界面の抵抗を低減させることで特性を向上させることができた。

本構造において、月明かり程度の光に対する電流応答も確認することができた。エネルギー変換効率や発電機能は不十分であるが、シリコン系デバイスでは不可能であった分子集合体による微小光検出の可能性を示唆したデータであり、分子材料を用いた低照度応答型素子開発へ広がる知見である。

今後は更なる感度向上とエネルギー変換効率向上に向けた界面エンジニアリングとデバイス構造の最適化に取り組む予定である。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いてください。)

1. 社会的価値

有機材料を用いた次世代型太陽電池の開発は、将来的に大幅な低コスト化と低環境負荷化が期待できる新技術として着目されている。さらに本研究は、有機-無機半導体材料を複合体化することで光電変換能を高感度化し、これまでのシリコン系太陽電池では実現不可能であった低照度下での発電を可能とするものである。夜間での発電が可能となれば、現在エネルギー問題が深刻化している日本のみならず、世界各国への波及効果は大きい。無限で不変のエネルギー源である光を、有機分子を介して新たなエネルギーに変換するシステムを創製することで、将来の科学技術の発展に大きく貢献するとともに、明るく輝く社会の創成につながるものと考えられる。

2. 学術的価値

分子レベルの光センシングは、生態系における光合成や人間の目の網膜に代表されるように、微量な光でさえも、エネルギーや信号として高効率で変換される。このような精巧なシステムの人工系への応用は、エレクトロニクス分野における長年の課題である。しかしながら、有機半導体など分子材料の応用は、基礎レベルでの解釈と分子設計や配列・界面の制御が不十分であるため、その特性は既存デバイスの代替となる程度であり、分子機能として大きなブレークスルーには至っていないのが現状である。有機材料を用いた素子開発にあたり、本研究では、接合界面や分子配列などの詳細な解析が重要なカギになると考えている。このような分子レベルでの素子開発は、将来の科学技術の発展にとって大きく貢献するものと考えられる。

3. 成果論文

発表論文、総説

- [1] 石井あゆみ, “有機-無機ハイブリッド構造を有する光電変換デバイスの創製と高機能化” 複合系の光機能研究会ニュースレター Vol. 1, No. 1
- [2] 石井あゆみ, “有機-無機ハイブリッド薄膜太陽電池の開発とフレキシブル素子への展開” 月刊化学工業、2012年11月号
- [3] 宮坂 力, 石井あゆみ, “有機・無機ハイブリッド太陽電池の開発(Development of organic-inorganic hybrid solar cells)” 太陽エネルギー, 38, 39-46, 2012.
- [4] A. Ishii, T. Miyasaka, “A High Voltage Organic-Inorganic Hybrid Photovoltaic Cell Sensitized with Metal-ligand Interfacial Complexes” *Chemical Communications*, 48, 9900-9902, 2012.

学会発表

- [1] (口頭発表) Control of Molecular Arrangement for High Voltage Organic-Inorganic Hybrid Photovoltaic Cells, 2012年10月28日, The 7th Aseanian Conference on Dye-sensitized and Organic Solar Cells (National Taiwan Univ., Taiwan) Ayumi Ishii, Tsutomu Miyasaka
- [2] (口頭発表) Development of Organic-Inorganic Hybrid Photovoltaic Cells with Metallocene Molecular Complexes, 2012年10月10日, PRiME 2012 (Honolulu, Hawaii) Ayumi Ishii, Tsutomu Miyasaka
- [3] (口頭発表) Development of Hybrid Photovoltaic Cells with Organic-Inorganic Coordination Compounds, 2012年9月11日, 40 International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40) (Valencia, Spain) Ayumi Ishii, Tsutomu Miyasaka
- [4] (口頭発表) Organic-Inorganic Hybrid Thin Film Photovoltaic Cell with High Open-Circuit Voltage, 2012年8月3日, 19th International Conference on the Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-19) (California Institute of Technology, CA, USA) Ayumi Ishii, Tsutomu Miyasaka
- [5] (口頭発表) メタロセン錯体感光層を用いた有機-無機ハイブリッド薄膜太陽電池の開発と高性能化, 2013年3月31日, 電気化学会第80回大会(東北大学川内キャンパス) 石井あゆみ、宮坂力
- [6] (口頭発表) 界面チタン錯体を用いた有機-無機ハイブリッド太陽電池の構築と積層構造制御, 2012年8月6日, 第24回配位化合物の光化学討論会(東京大学リサーチキャンパス) 石井あゆみ、宮坂力

招待講演

“有機-無機ハイブリッド構造を有する光電変換デバイスの創製と高機能化” 石井あゆみ、2013年2月9日、複合系の光機能研究会シンポジウム「複合系の光機能と電子スピン科学」