

氏 名 菊地 満

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大乙第 259 号

学位授与の日付 平成 31年 3 月 22日

学位授与の要件 学位規則第6条第2項該当

学位論文題目 Effects of Charge Carrier Transport on Device Performance of Organic Crystalline Solar Cells

論文審査委員 主 査 教授 解良 聡  
教授 平本 昌宏  
教授 山本 浩史  
准教授 鈴木 敏泰  
副研究センター長 吉田 郵司  
産業技術総合研究所  
太陽光発電研究センター

## 博士論文の要旨

氏 名 菊地 満

論文題目 Effects of Charge Carrier Transport on Device Performance of Organic Crystalline Solar Cells

Single crystals are widely used in inorganic photovoltaic cells. However, in the case of organic photovoltaic cells, most studies have been performed by using polycrystalline films. The author believes that the ability of organic semiconductors has not been fully utilized owing to the influence of grain boundaries. Thus, the author tried to adopt organic single crystals to fabricate organic photovoltaic cells.

In this doctoral thesis, the author focuses on the effects of lateral charge carrier transport on the performance of high-mobility organic crystalline photovoltaic cells. The main objectives of this thesis are as follows.

(i) Lateral-type organic photovoltaic cells utilizing the long carrier range in high-mobility organic single-crystalline films

Blended junctions consisting of donor and acceptor molecules are indispensable to modern organic solar cells. However, the thickness of blended junctions has a limitation owing to carrier accumulation arising from imperfections in the electron- and hole-transport routes formed by percolation. The author proposes an ideal structure, i.e., a lateral superlattice structure consisting of donor and acceptor molecules that satisfy both exciton collection and carrier collection. Recently, organic single crystals with high carrier mobilities ( $\mu$ ) (reaching  $43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) have been reported. The high mobility observed in the direction parallel to the substrate due to strong  $\pi$ - $\pi$  interactions is greater than the mobility required for these proposed photovoltaic cells. Therefore, the author attempted to fabricate lateral-type organic photovoltaic cells utilizing the long carrier range in high-mobility organic single-crystalline films.

(ii) Doped organic single-crystal photovoltaic cells

Recently, high hole mobility ( $40 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) and long exciton diffusion length ( $2\text{--}8 \text{ }\mu\text{m}$ ) were reported for rubrene single crystals. Although these findings strongly suggest the suitability of organic single crystals for photovoltaic cells, there remains an obstacle related to carrier collection, which stems from the high resistivity of these crystals owing to the absence of free carriers. On the other hand, we have a bulk-doping technique for homoepitaxially grown rubrene single-crystal layers. This technique can offer a doped high-conductivity route in organic single crystals for carrier collection. Therefore, the author attempted to fabricate doped rubrene single-crystal photovoltaic cells.

This thesis consists of six chapters.

In Chapter 1, the background on carrier transport and impurity doping in organic semiconductors are described. The motivations for carrying out the research work in this thesis are presented.

In Chapter 2, the experimental equipment and methods are described. Plate-like organic single crystals were grown by physical vapor transport. The photovoltaic devices were fabricated using custom-made metal masks or a movable mask system. Doped organic semiconductors were fabricated using a "multicomponent co-evaporation" technique." The deposition rates of the dopants were monitored using a quartz crystal microbalance equipped with a computer monitoring system. These rates were controlled using rotating shutters with aperture ratios of 1/10 and 1/100, which enabled the control of doping concentration to as low as 10 ppm.

In Chapter 3, we focus on the lateral transport and collection of electrons, and adopted naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTCDA) single crystals as the lateral electron transport crystal. The electron range ( $L_e$ ) was determined by varying the inter-electrode distance ( $L$ ). When  $L$  increased from 30 to 50  $\mu\text{m}$ , the photocurrent decreased significantly, i.e., the electron range ( $L_e$ ) was approximately 30  $\mu\text{m}$ . Thus, the operation of single-crystal organic photovoltaic cells using lateral electron transport with macroscopic value of 30  $\mu\text{m}$  was demonstrated. Based on the multiple trapping model, since  $L_e$  can be expressed by the equation  $L_e = \mu_e \tau_e E$  ( $\mu_e$ : electron mobility,  $E$ : electric field), electron lifetime  $\tau_e$  was calculated to be 0.52 ms using  $L_e = 30 \mu\text{m}$  and  $\mu_e = 2.9 \times 10^{-2} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . The large value of  $\tau_e$  close to the order of a millisecond indicates the possibility of having electron ranges of the order of millimeters.

In Chapter 4, the hole range of 0.4 mm was demonstrated using the high hole mobility ( $\mu_h$ ) organic semiconductor, dioctyl-benzothieno-benzothiophene (C8-BTBT) ( $\mu_h: 43 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). In addition, the electron range of 0.2 mm was demonstrated using the high electron mobility organic semiconductor, dioctyl-perylenetetracarboxylic diimide (PTCDI-C8) ( $\mu_e: 1.7 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). Finally, lateral alternating multilayered junctions combining C8-BTBT and PTCDI-C8 were demonstrated. A total of 93% of the photogenerated electrons and holes were laterally collected over a long distance (0.14 mm). The exciton diffusion length of 12 nm was obtained by changing the layer thickness from 50 to 10 nm. The exciton-collection efficiency reached 75% with layer thickness of 10 nm. A lateral organic alternating multilayered junction, which completely collects both excitons and carriers, can be an alternative blended junction for organic solar cells.

In Chapter 5, doped rubrene single-crystal photovoltaic cells were fabricated. These photovoltaic cells can be regarded as a function-separated device. The p-doped single crystalline layer acts as a p-type hole-transporting layer; the pn-homojunction acts as the exciton dissociator; and the single crystal substrate acts as the exciton

collector. From the result of the area dependence of the pn-homojunction, the whole photocurrent generated in the pn-homojunction with macroscopic area of  $2\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  was confirmed to be collected through the p-doped single crystalline layer. Namely, the p-doped single crystalline layer can be regarded as a pseudo-electrode. In addition, the analysis of the internal quantum efficiency depending on the light irradiation direction showed that the single crystal substrate collected excitons to the pn-homojunction with collection efficiency reaching 46%, owing to the long exciton diffusion length of  $2.7\text{ }\mu\text{m}$ .

In Chapter 6, the conclusions of this thesis and prospects for the future are presented. The achievements of this work can be summarized as follows.

- 1) The operation of NTCDA single-crystal organic photovoltaic cells using lateral electron transport with macroscopic value of  $30\text{ }\mu\text{m}$  was demonstrated.
- 2) The hole and electron ranges of  $0.4\text{ mm}$  and  $0.2\text{ mm}$  were demonstrated for C8-BTBT and PTCDI-C8 crystalline films, respectively.
- 3) A lateral organic alternating multilayered junction, which completely collects both excitons and carriers, can be an alternative blended junction for organic solar cells.
- 4) The operation of a doped organic single-crystal photovoltaic cell was demonstrated. The long exciton diffusion length of organic single crystals can eliminate the need for blended junctions. The p-doped single crystalline layer can be regarded as a pseudo-electrode.

The author believes that the work described in this thesis will lead to the following future developments. First, a lateral device structure for organic solar cells becomes possible using high-mobility organic single-crystal. Second, if whole doped organic single-crystal substrates are realized, then doped organic single-crystal wafers, similar to Si wafers, could be introduced.

## 博士論文審査結果

Name in Full  
氏名 菊地 満

論文題目 Effects of Charge Carrier Transport on Device Performance of Organic Crystalline Solar Cells

有機半導体結晶のキャリア移動度は、 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に達している。本論文は、高移動度の有機単結晶や結晶性薄膜を用いて、有機太陽電池の標準構造となっているバルクヘテロ接合（ブレンド接合）が不要な、新構造有機結晶太陽電池を提案、作製し、動作機構を解明している。

第1章では、研究の背景となる、有機半導体におけるキャリア輸送および不純物ドーピングについて述べられている。また、高移動度有機半導体結晶を用いることで、キャリア横取り出し型の新構造有機太陽電池実現の可能性があるため、その原理を実証するという、研究の動機が述べられている。第2章では、実験装置と方法が述べられている。この中には、本研究に必要不可欠な、多層交互積層セル作製（第4章）のための可動マスクシステムや有機単結晶に  $10 \text{ ppm}$  の極低濃度でドーピング（第5章）を行うための回転シャッターシステムについての説明が含まれている。第3章では、ナフタレン誘導体(NTCDA)単結晶において、横取り出し型の新構造有機太陽電池の可能性を評価するため、実質的な電子輸送距離を検討した。単結晶基板に平行な横方向に、光生成した電子を数十マイクロメートルに達する距離輸送して取り出すことに成功している。単結晶表面の電極間距離を変化させた際に、電子の飛程を越えた距離で光電流が急減する実験結果から、電子輸送可能距離である飛程を  $30 \text{ }\mu\text{m}$  と決定している。NTCDAの電子移動度が  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であることから、 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  程度の高移動度有機半導体結晶を用いれば、 $1 \text{ mm}$  程度の飛程が可能であると予測している。第4章では、第3章の結果を発展させ、電子移動度( $1.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )とホール移動度( $43 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )を示す2種の高移動度有機半導体結晶性薄膜を用い、各セルにおいて、ミリメートルオーダーに達する電子飛程  $0.2 \text{ mm}$ 、ホール飛程  $0.4 \text{ mm}$  を実測している。さらに、両者の多層交互積層接合を作製し、ホールと電子を基板に平行方向に取り出す新構造有機太陽電池を実現している。各層の膜厚を  $50 \text{ nm}$  から  $10 \text{ nm}$  まで変化させて解析した結果、 $10 \text{ nm}$  の多層交互積層セルにおいて、光生成した励起子の  $75\%$  が収集され、光生成したキャリアの  $93\%$  が収集できていることを示している。これは、これまでバルクヘテロ接合でしかできなかった、励起子収集とキャリア収集の両立が、多層交互積層接合においても可能であることを示している。第5章では、ルブレン p 型ドーピング単結晶層を有する有機太陽電池について述べられている。このセルにおいては、ドーピング単結晶層はホール輸送機能、pn ホモ接合層は励起子解離機能、ルブレン単結晶基板は励起子収集機能を有している。p 型ドーピング単結晶層は、擬似的な電極として機能し、pn ホモ接合の面積依存性の測定から、 $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  のマクロな広さで発生した光電流をすべて収集できることを確認している。また、ルブレン単結晶基板の励起子拡散距離は光電流量子効率の

解析から、 $2.7\ \mu\text{m}$  の長距離であること、および、pn ホモ接合に 46% の高効率で励起子収集できることを示している。この結果は、長距離の励起子拡散が可能なルブレ単結晶セルでは、バルクヘテロ接合が不必要であることを意味している。

以上のように、本論文は、多層交互積層セルと単結晶セルが、これまでの有機太陽電池の標準構造であったバルクヘテロ接合が不要な、新しいコンセプトの有機太陽電池となることを実証しており、基礎学術的、応用的に非常にレベルの高い研究であると判断できた。

博士論文は英語で記述され、申請者を第 1 著者とする 3 報の学術論文が、査読付き国際誌に掲載済みである。以上のことから、本博士論文は、博士（理学）の授与に値すると審査委員全員一致で判断した。

---

(備考)

1. 用紙の大きさは、日本工業規格 (JIS) A 4 縦型とする。
2. 1 行あたり 40 文字 (英文の場合は 80 文字)、1 ページあたり 40 行で作成する。
3. 上マージン、下マージン、右マージンは 2 cm、左マージンは 2.5 cm とする。
4. タイトルと本文の間は、1 行空ける。
5. ページ番号は入れない。
6. 出願者 (申請者) が論文審査に合格し、博士号が授与された場合は、本紙を総合研究大学院大学リポジトリにおいて、インターネット公開する。

Note:

1. The sheets must be Japanese Industrial Standard (JIS) A4 vertical.
2. Each line shall have approximately 40 characters in Japanese or 80 characters in English, and each page shall have 40 lines.
3. The top, bottom, and right margins must be 2 cm and the left one must be 2.5 cm.
4. Single spacing is required between the title and the text.
5. There must be no page numbers.
6. If the applicant is conferred a doctoral degree, this paper will be published on the SOKENDAI Repository.