



Title	Study on mesogenic-phthalocyanine-based bulk heterojunction solar cells with donor-acceptor phase-separated structures
Author(s)	Dao, Quang-Duy
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34408
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (Quang-Duy Dao)	
Title	Study on mesogenic-phthalocyanine-based bulk heterojunction solar cells with donor-acceptor phase-separated structures (液晶性フタロシアニンを用いたドナー—アセプタ相分離構造を有するバルクヘテロ接合太陽電池に関する研究)
Abstract of Thesis A study on photovoltaic properties of octaalkylphthalocyanine (CnPcH₂)-based bulk heterojunction (BHJ) organic solar cells (OSCs) with donor and acceptor phase-separated structures is reported. The effects of processing additives on the donor and acceptor phase separation and crystallization of BHJ materials are investigated and the high photovoltaic performances of the OSCs are achieved with the optimum donor and acceptor phase separation and crystallization of BHJ materials. Furthermore, the optical and electronic properties, structures, and stability of CnPcH₂ are evaluated. Chapter 1: Introduction The purpose and overview of the dissertation is given. The general background of BHJ OSCs and their mechanism are also introduced. The fundamental properties, such as the optical and electronic properties, of mesogenic-phthalocyanine are briefly described. Chapter 2: Effects of processing additives on nanoscale phase separation, crystallization and photovoltaic performances of solar cells Studies on the effects of processing additives on the donor and acceptor phase separation, crystallization, and photovoltaic performance of BHJ OSCs made of 1,4,8,11,15,18,22,25-octahexylphthalocyanine (C6PcH₂) and [6,6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester ([60]PCBM) via spin-casting are reported. By incorporating various solvents as processing additives to a volume of a few percent, the separation of donor and acceptor phases in C6PcH₂:[60]PCBM thin films, which is discussed by taking the photoluminescence (PL) quenching, Davydov splitting at the Q-band of the absorbance spectra and the surface nanomorphology into consideration, is promoted, and the crystallinity of the discotic C6PcH₂ molecules with hexagonal structures is reinforced. The BHJ OSCs with the optimum phase-separated BHJ materials and high crystallinity of the discotic C6PcH₂ molecules demonstrate the high power conversion efficiency (PCE) of 4.2%. Chapter 3: Roles of fullerene in photovoltaic properties of solar cells The C6PcH₂:[60]PCBM-based BHJ OSCs demonstrated the relatively high PCE of 4.2%, and the external quantum efficiency (EQE) at Q band of phthalocyanine close to 60%, by utilizing processing additives. However, the EQE at around 500 nm was limited due to the low absorption of both C6PcH₂ and [60]PCBM. By using asymmetric fullerene derivatives, [6,6]-phenyl-C71 butyric acid methyl ester ([70]PCBM), the EQE of the OSCs at around 500 nm is improved from 8% to 24%, and the short-circuit current density increases from 8.1 to 10.2 mA/cm². An open-circuit voltage of 0.96 V is achieved by a using fullerene derivative with a high lowest unoccupied molecular orbital. Furthermore, the effects of blend ratios on the photovoltaic properties of BHJ OSCs utilizing C6PcH₂ were also discussed. Chapter 4: Alkyl substituent length dependence of photovoltaic performance of solar cells Alkyl substituent length dependences of photovoltaic performance of BHJ OSCs utilizing CnPcH₂ mixed in	

[70]PCBM are studied. By shortening the alkyl substituents, stacking of the discotic CnPcH₂ columns is probably changed from 2-D rectangular lattices to pseudohexagonal structures, and Davydov splitting at the Q-band of CnPcH₂ absorbance spectra decreases, which results in the balance of hole and electron mobilities and the deeper highest occupied molecular orbital energy levels. As a result, the photovoltaic performance of CnPcH₂-based BHJ OSCs is improved by shortening the alky substituent length.

Chapter 5: Mechanism of degradation and improvement of stability on mesogenic-phthalocyanine-based solar cells

Mechanism of degradation and improvement of stability on mesogenic-phthalocyanine-based solar cells are studied. C6PcH₂-based cells demonstrate higher stability than the cells fabricated using poly(3-hexylthiophene) without any ambient dependence. Furthermore, one found that the chemical bonds of two pyrrole aza nitrogens as well as the four mesobridging aza nitrogens with neighboring carbons in the C6PcH₂ molecule are broken after irradiation with a solar simulator, which affected the device lifetime. On the other hand, the C₆₀ thin films and the oxidized layers play an important role as blocking layers that prevent the diffusion of metal atoms into the active layer, resulting in the higher stability.

Chapter 6: Conclusion

The obtained results are summarized and the main conclusions are drawn.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Quang-Duy Dao)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教 授	尾崎雅則
	副 査	教 授	大森 裕
	副 査	准教授	藤井彰彦
	副 査	教 授	伊藤利道
	副 査	教 授	森 勇介
	副 査	教 授	片山光浩
	副 査	教 授	栖原敏明
	副 査	教 授	近藤正彦
	副 査	教 授	八木哲也

論文審査の結果の要旨

本論文は、液晶性フタロシアニンをドナー材料として用いたドナー－アクセプタ相分離構造を有するバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池に関する研究の成果をまとめたものであり、以下の6章より構成されている。

第1章では、本研究の背景を述べるとともに、本論文の目的と意義を明らかにしている。さらに、本論文で取り上げるバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池および液晶性フタロシアニン系有機半導体に関する基礎事項を概説している。

第2章では、液晶性フタロシアニン 1,4,8,11,15,18,22,25-octaheptylphthalocyanine (C6PcH₂)およびフラーレン誘導体で活性層を形成するバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池におけるドナー－アクセプタ相分離状態に及ぼす添加剤の効果を、蛍光消光、吸収スペクトルの Davydov 分離、表面モルフォロジーの解析により検討している。その結果、1,8-diiodooctane などの添加剤を用いることによりフタロシアニンのヘキサゴナルカラムナー構造の結晶性が増大し、太陽電池特性が改善されることを見出している。さらに、ドナー－アクセプタ相分離状態が、添加剤の種類、濃度、用いる溶媒の種類などに強く依存することを見出し、条件の最適化を行うことにより 4.2%のエネルギー変換効率を達成している。

第3章では、バルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池の効率改善を目的として、アクセプタ材料であるフラーレン誘導体の検討を行っている。すなわち、フタロシアニン系ドナー材料を用いた有機薄膜太陽電池において変換効率低下の原因の一つとなっている 500nm 付近の低い量子収率を改善するために、C₇₀ をベースとしたフラーレン誘導体 ([70]PCBM)をアクセプタ材料として用い、500nm における外部量子収率を 8%から 24%に改善できることを示している。さらに、開放電圧を上昇するために、最低空軌道 (LUMO) 準位の高い二置換のフラーレン誘導体を用いて 0.96V の開放電圧を得ている。

第4章では、液晶性フタロシアニン誘導体と [70]PCBM を活性層に用いたバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池において、フタロシアニンの置換基長が太陽電池特性に及ぼす効果を検討している。その結果、固体相におけるフタロシアニン誘導体の結晶構造、キャリア移動度が側鎖アルキル鎖長に依存し、その結果、太陽電池特性も側鎖長に依存することを明らかにしている。特に、hexyl 基、pentyl 基を側鎖に持つ C6PcH₂および C5PcH₂において比較的良好な太陽電池特性が得られることを見出している。

第5章では、液晶性フタロシアニン誘導体を用いたバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池の劣化機構と安定性について調べている。その結果、フタロシアニン誘導体を用いた太陽電池は、導電性高分子 poly(3-hexylthiophene)をドナー材料に用いた太陽電池に比べて、安定性で優れていることを明らかにしている。さらに、X線回折、X線光電子分光などの解析結果から、酸素雰囲気下での光照射によりフタロシアニン環内の結合が切れて開環していることを明らか

にしている。また、太陽電池特性の安定性向上に、陰極電極と活性層との間に挿入するバッファ層の検討が重要であることも明らかにしている。

第6章では、第2章から第5章までで得られた結果を総括して、本論文の結論としている。

以上のように、本論文は、液晶性フタロシアニン誘導体をドナー材料として用いたバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池の特性改善において、ドナー-アクセプタ相分離状態の制御が重要であることを示すとともに添加剤の導入や側鎖置換基長の及ぼす効果を明らかにし、さらに実用上重要な劣化機構と安定性向上について詳細を調べている。このことは、低分子材料であり自己組織的にカラムナール構造を形成する液晶性フタロシアニンが、有機薄膜太陽電池の実用化において有望であることを示唆しており、電気電子情報工学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。