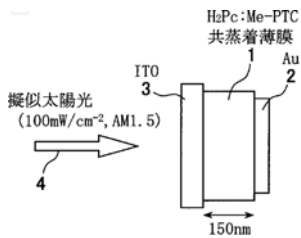




JP-3423279-B2 - Organic semiconductor thin film solar cell

有機半導体薄膜太陽電池



Abstract Source: JP-2002076391-A

(57) [Summary] [PROBLEMS] To achieve high photoelectric energy conversion efficiency by improving photoelectric conversion capability. SOLUTION: An organic semiconductor layer 1 is a co-deposited thin film comprising a metal-free phthalocyanine pigment (H_2Pc) and a perylene pigment (Me-PTC) at a mixing ratio of 1:1. On one surface of the organic semiconductor layer 1, a metal electrode 2 made of a translucent gold vapor-deposited film is formed, and on the other surface of the organic semiconductor layer 1, an ITO vapor-deposited film, which is a transparent electrode, is formed as a metal electrode 3. Have been.

Drawing
Unavailable

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise the photoelectric conversion power of an organic semiconductor thin film solar cell to realize the high photoelectric energy conversion efficiency of the solar cell. **SOLUTION:** An organic semiconductor layer 1 is a codeposition thin film, which consists of a metal-free phthalocyanine pigment (H_2Pc) and a perylene pigment (Me-PTC) and is formed by mixing the H_2Pc with the Me-PTC in the mixing ratio of 1:1. A metallic electrode 2 consisting of a semitransparent gold deposition film is formed on the surface of one side of the surfaces of the layer 1 and an ITO deposition film, which is a transparent electrode, is formed on the other surface of the layer 1 as a metallic electrode 3.

(57) 【要約】 【課題】 光電変換能力を向上させて高い光電エネルギー変換効率を実現する。 【解決手段】 有機半導体層 1 はメタルフリーフタロシアン顔料(H₂P c)とペリレン顔料(Me-P T C)からなる混合比率 1 : 1 の共蒸着薄膜である。その有機半導体層 1 の一方の面には半透明金蒸着膜からなる金属電極 2 が形成されており、有機半導体層 1 の他方の面には金属電極 3 として透明電極である I T O 蒸着膜が形成さ

れている。

Drawing
Unavailable

Publication Number: JP3423279

Publication Date: 2003-07-07

Application Number: JP2000265227

Filing Date: 2000-09-01

Priority Date: 2000-09-01

Expected Expiration: 2014-04-25 [↗](#)

Publication Type:
Published examined patent application (Second level)

Application Status: Expired - Fee Related

Also Published As: JP-2002076391-A

Current Assignee:	Japan Science and Technology Agency
Original Assignee:	科学技術振興事業団
Inventors:	平本 昌宏 横山 正明
Agent:	野口 繁雄
Examiner:	濱田 聖司 (primary)
Predicted Status* :	Dead

Document History

Expected expiry date: 2014-04-25

Published examined patent application (Second level): 2003-07-07
JP-3423279-B2

Published unexamined patent application: 2002-03-15
 JP-2002076391-A

CPC Classifications

Y02E10/549

IPC Classifications

H01L51/42 (main) (inventive)

H01L31/04 (inventive)

H01L31/04 (1-7)

Description (Machine translation)

Detailed Description of the Invention

TECHNICAL FIELD The present invention relates to a solar cell incorporating an organic semiconductor thin film having a photoelectric conversion function.

2. Description of the Related Art The present inventors have proposed, as a new solid-state solar cell, an organic semiconductor thin-film solar cell having a structure in which co-deposited thin films of two kinds of organic semiconductors are sandwiched between electrodes (M. Hir.

amoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, Applied Physic

s Letters, 58, 1062 (1991)). The organic semiconductor co-deposited thin film used there is prepared by simultaneously vapor-depositing two different types of organic semiconductors on the same substrate, but the substrate temperature during vapor deposition is controlled at room temperature. It was deposited by. Therefore, the fine composite structure of the obtained co-deposited thin film is not controlled at all.

In a solar cell incorporating such an organic co-deposited film, it was found that the photoelectric conversion ability of the co-deposited thin film is decisively influenced by the fine mixed state of organic materials. Came. However, until now, it remains unclear what kind of mixed state,

The photoelectric conversion abilities of the single thin film of each organic material component of co-deposition and the co-deposition film of both have been comparatively evaluated. That is, it is very unlikely that the conventional organic co-deposited thin film prepared under the condition that the substrate temperature is room temperature is used in the optimum mixed state for the generation of photocarriers, and it is extremely high that it should be possible originally. There is a possibility that the photoelectric conversion capability may not be derived.

In contrast to the above-mentioned organic semiconductor thin-film solar cell having an uncontrolled fine structure, the present invention is a solar cell incorporating an organic semiconductor layer, by positively controlling the fine mixed state of the organic semiconductor layer. It is intended to improve photoelectric conversion capacity and realize high photoelectric energy conversion efficiency.

In order to improve the photoelectric conversion capacity of the organic semiconductor layer so as to realize high photoelectric energy conversion efficiency, the present invention uses two kinds of organic semiconductor layers. It is a composite film composed of a class of organic semiconductors.

The body becomes crystalline fine particles, and the other organic semiconductor
It becomes a fast state, and one of the organic semiconductor crystal fine particles
The surface is covered with the amorphous layer of the other organic semiconductor.

Controlling the microstructure as a structure. One method for producing an organic semiconductor layer composed of a plurality of types of organic semiconductors is a co-evaporation method in which those organic semiconductors are simultaneously vapor-deposited on a common substrate. It was found that the co-evaporation method can control the finely mixed state of the obtained organic semiconductor layer by controlling the substrate temperature during vapor deposition by cooling or heating.

finely an organic semiconductor crystal fine particle surface in the present invention the amorphous layer of the other organic semiconductor is covered

By incorporating the organic semiconductor layer having the structure into the solar cell, it becomes possible to perform highly efficient photoelectric energy conversion.

BEST MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION In such an organic semiconductor layer having a fine structure, a large photocurrent is generated due to an electron transfer effect at the interface of different organic semiconductors or an effect of promoting spatial separation of photogenerated electron-hole pairs. It is a

convenient structure. In addition, it is preferable that the organic semiconductor layer having such a fine structure has a structure in which different kinds of organic semiconductor heterojunctions forming a pn junction are spread over the entire structure and the entire structure is active for photocarrier generation.

As the organic semiconductor used in the organic semiconductor layer in the present invention, it is preferable to use a photoconductive organic semiconductor (organic semiconductor capable of generating carriers by light irradiation). In particular, a combination of an organic semiconductor exhibiting p-type property (p-type organic semiconductor) and an organic semiconductor exhibiting n-type property (n-type organic semiconductor) is desirable. The main organic semiconductors used in the present invention are illustrated in FIG.

For n-type organic semiconductors, various types of perylene pigments and their derivatives (derivatives having different substituents on the nitrogen atom) are known. For example, t-BuPh-PTC, PIm that has high photoelectric conversion ability such as hEt-PTC, A-There is also PTC.), A naphthalene derivative (wherein the perylene skeleton of the perylene pigment is naphthalene, for example, NTCDA), and C60.

The p-type organic semiconductor includes phthalocyanine pigments and their derivatives (MPc having various metals at the center, H₂Pc having no metal, and various substituents around it), quinacridone pigment (DQ), porphyrin, merocyanine and the like and derivatives thereof. When two kinds of organic semiconductors are mixed, a combination of one of them being a photoconductive organic semiconductor and the other being a carrier transport agent such as TPD is also preferable. A preferable example of the organic semiconductor layer is a co-evaporated thin film of a phthalocyanine pigment and a perylene pigment.

The metal electrodes sandwiching the organic semiconductor layer are preferably made of metals having different work functions. The organic semiconductor layer can be composed of a plurality of layers. In that case, the organic semiconductor layer is sandwiched between n-type and p-type organic or inorganic semiconductor layers, the metal electrodes are arranged outside the semiconductor layers, and the material of the metal electrodes is in contact with the semiconductor layer. It is preferable that the structure is made of a metal capable of forming an ohmic contact with

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS Next, the present invention will be described with reference to the drawings. FIG. 1 is a schematic cross-sectional view showing an embodiment of the solar cell of the present invention, showing a cell structure when an organic semiconductor layer is used as a single layer. 1 is an organic semiconductor layer, which is a metal-free phthalocyanine pigment (H₂Pc) and a perylene pigment (Me-P). It is a co-deposited thin film made of TC) with a mixing ratio of 1: 1. Here, the film thickness of the organic semiconductor layer 1 is 150 nm,

The film thickness can be changed. A metal electrode 2 made of a semi-transparent gold vapor deposition film (film thickness 20 nm) is formed on one surface of the organic semiconductor layer 1, and ITO, which is a transparent electrode as a metal electrode 3, is formed on the other surface of the organic semiconductor layer 1. (Indium tin oxide)

A vapor deposition film (film thickness is about 60 nm) is formed. The ITO vapor deposition film as the metal electrode 3 is formed by vapor deposition on a transparent glass substrate (not shown).

In the organic semiconductor thin film solar cell having such a structure, an ITO vapor deposition film is formed as a metal electrode 3 on a transparent glass substrate, and a metal-free phthalocyanine pigment and a perylene pigment are placed on the ITO vapor deposition film at a predetermined temperature. It can be manufactured by simultaneously vapor depositing under control and forming a metal vapor deposition film as the metal electrode 2 thereon.

In order to evaluate the performance of the solar cell of this example, artificial sunlight (100 mW / 100 mW / cm² and AM 1.5). Sunlight is irradiated from the ITO transparent electrode 3 side. If a metal having a high reflectance, such as gold in this embodiment, is used as the electrode 2 on the opposite side, the light passing through the organic semiconductor layer 1 is reflected by the electrode 2 and returns to the organic

semiconductor layer 1 side. It is advantageous in increasing the size.

Although the pseudo sunlight is white light, the wavelength dependence of the photocurrent is also measured in the cell characteristic evaluation, so that irradiation with monochromatic light is also performed from the electrode 2 side or the electrode 3 side.

FIG. 3 is a photocurrent-voltage (JV) characteristic when irradiating pseudo sunlight from the ITO electrode 3 side. The first quadrant of this figure represents the photocurrent and voltage generated by sunlight irradiation. The photocurrent when $V = 0$ V is called the short-circuit photocurrent J_{sc} , and the voltage when $J = 0$ mA / cm² is called the open-end voltage V_{oc} . It can be seen that the photoelectric flow rate increases as the substrate temperature during deposition of the co-deposited film shown in the figure decreases.

FIG. 4 shows the substrate temperature dependence of the short-circuit photocurrent J_{sc} during the deposition of the co-deposited film. When manufactured at a substrate temperature of -167 ° C, 0.46 mA, which is about 15 times that at room temperature.

/ Cm² was reached.

FIG. 5 shows the irradiation light wavelength dependence of the J_{sc} photocurrent quantum yield. The quantum yield represents the number of short-circuit photocurrent electrons flowing through the cell with respect to the number of photons absorbed in the co-deposited film. The photocurrent quantum yield is 1.0 (ie 100 %) Is the maximum efficiency. The quantum yield is the substrate temperature -16.

When manufactured at 7 ° C, the wavelength that showed the maximum value (600nm) 15% was obtained in m). On the other hand, it is only about 1% at room temperature. For a solar cell with a co-deposited single film, the quantum yield is 15%, which is a very large value.

An increase in photocurrent of 10 times or more is closely related to the microstructure of the co-deposited thin film. FIG. 6 shows a schematic diagram of the ultrafine structure of the co-deposited thin film produced under cooling the substrate. 10-2

It is considered to be a structure in which Me-PTC microcrystals having a size of about 0 nm are uniformly covered with amorphous H₂ Pc molecules. The reason why a large photocurrent was obtained was that of Me-P. By covering the surface of TC microcrystals with amorphous H₂ Pc, an interface with a large contact area is formed, high-efficiency photocarrier generation occurs, and a route for separately extracting photogenerated electrons and holes is formed. It is thought to be a tame.

FIG. 7 schematically shows a microstructure which can be formed from a co-deposited thin film whose substrate temperature is controlled. First, the co-deposited thin film produced at room temperature is considered to have an amorphous structure in which two pigment molecules are finely mixed at the molecular level, as shown in FIG. H₂ for molecular level mixing

The number of contacts between Pc and Me-PTC molecules is the largest among the three structures in FIG. 7, and the photocarrier generation efficiency is considered to be close to 100% due to the electron transfer effect between different types of molecules (described later). There is no route to separate and extract holes spatially separately, and it is very likely that the generated electrons and holes easily meet by the time they reach the electrode, and disappear by recombination. Therefore, it is considered that the photocurrent quantum yield of the co-deposited film formed at room temperature was a low value of 1%.

The co-deposited film produced under cooling (-167 ° C.) is in a mixed state of crystalline fine particles and an amorphous layer as shown in FIG. 7 (b). In this case, as described above, the large number of contacts between different kinds of molecules and the space separation and extraction of electrons and holes are compatible with each other. High temperature (50 ° C or more)

The co-deposited film prepared in (2) is a mixture of crystal fine particles, as shown in FIG. 7 (c). In this case, contact between different kinds of molecules is the smallest among the three structures, but it is considered to be advantageous for spatial separation and extraction of electrons and holes. From the above, it is estimated that the

fine structure of FIG. 7B has the highest efficiency. In FIG. 4, the fact that the short-circuit photocurrent increases at the substrate temperature of 50 ° C. indicates that good efficiency can be obtained even in the case of the fine structure of FIG. 7C.

In a solar cell using a co-deposited film, H

Not limited to the combination of H_2 Pc and Me-PTC, the structure of FIG. 7 can be freely produced by combining molecules having strong crystallinity or amorphousness, and the photoelectric conversion ability can be maximized. Further, the co-evaporation ratio of 1: 1 does not give the highest efficiency, and it is also necessary to optimize the ratio according to each structure.

The principle by which the organic semiconductor layer exhibits a high photoelectric conversion capacity is summarized below, although there is some overlap with the discussion so far. First, there is an effect that the photocarrier generation efficiency is improved by electron transfer between different kinds of molecules (organic / organic interface) described below. FIG. 8 is a diagram showing an energy relationship of a combination of two organic semiconductor molecules in which photocarrier generation efficiently occurs. 7 and 8 are HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) levels of the organic semiconductor molecule A, and 9 and 10 are organic semiconductor molecule B.

HOMO (highest occupied molecular orbital) and LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) level. Reference numeral 11 is photoexcitation of the organic semiconductor molecule A, 12 is electron transfer from the organic semiconductor molecule B to the organic semiconductor molecule A, and 13 is electron energy. The black circles are electrons and the white circles are holes left after the electrons are excited.

In the case of only a single organic semiconductor molecule, the excited state is localized in the excited molecule, and the excited electrons and holes form Frenkel-type excitons bound by strong Coulomb attraction. Usually, most excited states are deactivated, and the efficiency of generating free electrons and holes that become photocurrent is very low. On the other hand, when two kinds of organic semiconductor molecules are combined and the energy relationship is as shown in FIG. 8, electron transfer 12 occurs from the organic semiconductor molecule B when the organic semiconductor molecule A is photoexcited, The electrons in the excited state of the organic semiconductor molecule A can no longer be deactivated. As a result, electrons are formed in the organic semiconductor molecule A and holes (holes) are formed in the organic semiconductor molecule B (charge transfer (CT) type excitons), and the electrons and holes are separated. The production efficiency is greatly improved.

Although not shown in the figure, when the organic semiconductor molecule B is excited, LUMO

The electron excited to the level 10 is the LUM of the organic semiconductor molecule A

Since electrons are transferred to the O level 8, similarly, the organic semiconductor molecule A

Into the organic semiconductor molecule B and a hole into the organic semiconductor molecule B.

In the case of the combination of Me-PTC (organic semiconductor molecule A) and H_2 Pc (organic semiconductor molecule B) in the example, the HOMO level of Me-PTC is H_2 Pc.

Although lower than the OMO level, the LUMO level of Me-PTC is at an energy position slightly higher than the LUMO level of H_2 Pc, so an electron transfer effect occurs in Me-PTC excitation, but in H_2 Pc excitation. Electron transfer may not occur often. 400-600 nm Me-PT in FIG.

Although the photocurrent quantum yield is large in the absorption region of C, 600n

It is possible that this is the reason why the quantum yield is not so large in the absorption region of H_2 Pc only having a wavelength longer than m.

As described above, the HOMO level of the organic semiconductor molecule A is lower than the HOMO level of the organic semiconductor molecule B in order for the sensitizing effect of photocarrier generation by electron transfer to occur. , And the LUMO level of the organic semiconductor molecule A is the LUMO level of the organic semiconductor molecule B.

It is necessary to be at an energy position lower than the level, and in co-evaporation by combining different kinds of organic semiconductor molecules, in order to obtain high photocarrier generation efficiency, a group of organic semiconductor molecule species that satisfies this energy relation is obtained. It is desirable to choose a match.

Although the above discussion has been at the molecular level, the energy structure will be discussed here from the viewpoint of a semiconductor, which is an aggregate of organic semiconductor molecules. Organic semiconductor molecule A (Me-PTC) and organic semiconductor molecule B (H_2P When c) is microcrystallized or amorphized and exists as a molecular group (FIG. 7 (b) or (c)), Me-PTC exhibits an n-type semiconductor behavior and H_2Pc exhibits a p-type semiconductor behavior. It can be considered that a pn junction is formed at the interface between the two.

FIG. 9 shows an organic semiconductor layer having a composite structure in which a p-type organic semiconductor and an n-type organic semiconductor are finely mixed as a group having a certain size, not at the molecular level (FIG. 7 (a)) (see FIG. It is the figure which represented the energy structure of 7 (b), (c) typically. 14 is a p-type organic semiconductor, 15 is an n-type organic semiconductor, 16 is sunlight, 17 is a heterogeneous organic pn An electron-hole pair photogenerated at the junction interface, 18 is a photogenerated hole transported in a p-type organic semiconductor, 19 is a photogenerated electron transported in an n-type inorganic semiconductor, and 20 is a conduction band (in terms of molecules, LUMO level), 21 is a valence band (HOMO level when viewed as a molecule), and 22 is electron energy. The organic semiconductor layers shown in FIGS. 7B and 7C have a fine structure in which an n-type organic semiconductor and a p-type organic semiconductor are intertwined with each other, and a pn junction formed at the interface between the two extends over the entire co-evaporated thin film. It has a circular energy structure. The irradiated sunlight is absorbed by the organic semiconductor 6 or the organic semiconductor 7, and photo-generates an electron-hole pair 17 at the junction interface. The photogenerated electrons 19 are on the n-type inorganic semiconductor 15 side, and the photogenerated holes 18 are p.

The organic semiconductors 14 are separated and transported separately. The structure shown in FIG. 7A is a new substance and can be regarded as an i (intrinsic) layer which is neither p-type nor n-type.

Secondly, the entire co-deposited thin film is active in generating photocarriers. That is, in a conventional organic solar cell having a simple junction between a metal or inorganic semiconductor and an organic semiconductor, photocarrier generation of the organic semiconductor occurs only in the active layer in the immediate vicinity of the junction, and the organic semiconductor far from the junction is generated. Since the layer does not generate carriers when absorbing light

It became a dead layer, and as a result, the photocarrier generation efficiency of the entire thin film was a very low value. However, in the organic semiconductor layer of the present invention, the dead layer has a structure in which heterogeneous molecular junctions (pn junctions) are spread over the entire film.

, The whole film is active for photocarrier generation,

Since all the light absorbed by the film contributes to the generation of carriers, a large photocurrent can be obtained.

FIG. 10 shows the wavelength dependence of J_{sc} when irradiating from the Au electrode side and the ITO electrode side of a solar battery cell using an organic co-evaporated film produced at a substrate temperature of $-167^\circ C$. for the same cell. It is shown together with the absorption spectrum of the co-deposited film. The peaks and troughs of the photocurrent are almost the same as the peaks and troughs of the absorption, and the shape of the photocurrent wavelength dependence does not change when light is irradiated from either side of the ITO electrode and the Au electrode. This is the result of actually confirming that the entire co-deposited film is active for the generation of photocarriers without a dead layer, as described above. When carriers are generated only near the bonding interface with the Au electrode, the absorption and photocurrent spectra have the same shape when irradiated with Au, but the masking effect (light absorbed in the vicinity of ITO is observed when irradiated with ITO). Does not generate a photocurrent, the photocurrent is small when the absorption is strong, and the photocurrent is large when the absorption is weak because the light enters near the Au interface.), The peak of the absorption spectrum is the valley of the spectrum of the photocurrent. Therefore, the absorption intensity and

the photoelectric flow rate should be turned over. If carriers are generated only in the vicinity of the interface with the ITO electrode, it should be the reverse of the above. The photocurrent of the Au side irradiation is about 1/5 that of the ITO side irradiation because the transmittance of the Au electrode is about 20%.

Thirdly, since the generated free electrons and holes are spatially separated and transported, the recombination of both is suppressed, and the final photocarrier generation efficiency of the thin film as a whole, that is, the photoelectric flow rate. The effect of increasing the. This effect is disadvantageous in the structure of FIG. 7A as discussed above, and is prominent in the fine structures of FIGS. 7B and 7C. This is considered to be the main reason why the photoelectric flow rate of the co-deposited film produced at a low substrate temperature was 10 times or more that of the production at a low substrate temperature.

Next, the internal electric field will be discussed. In order to use the organic co-deposited film as a solar cell, it is necessary to obtain a photocurrent by the built-in electric field incorporated in the cell. In the cell of the example, Au shows a positive photovoltaic power (see FIG. 3), and the open-end voltage (Voc) value is 0.2 V (the difference between the work function of Au and ITO) (Note: (The measured values are 4.9 eV for Au and 4.7 eV for ITO.) It is considered that the built-in electric field is due to the contact potential difference of the electrode metal. Moreover, the photocarriers are equally generated regardless of which side of the ITO electrode or the Au electrode is irradiated (see the result of FIG. 10), as shown in FIG. It is considered to mean that a built-in electric field is applied. The built-in electric field of the embodiment is 0.2

It is a small value of V, which can be quite large. Despite such a small built-in electric field, Since the short-circuit photocurrent quantum yield of nearly 15% was obtained, there is a large room for increasing the photoelectric flow rate by increasing the built-in electric field. The photocurrent-voltage characteristic of FIG. 3 is a non-optimized rudimentary result in the above sense.

In order to increase the built-in electric field, it is necessary to sandwich the organic co-deposited film with a material having a large work function (Fermi level) difference (FIG. 11B). The first method is It is to select one having a large work function difference as a combination of metals used for the electrodes. Specifically, in the cell structure of FIG. 1, a metal having a large work function (small) is used as the metal electrode 2, and a metal having a small work function (large) is used as the metal electrode 3. However, one metal is preferably a transparent electrode such as ITO that does not absorb sunlight.

The second method is to form a structure as shown in FIG. 12 in which an organic co-evaporated film is sandwiched between p-type and n-type semiconductors having different Fermi levels. 23 is an organic semiconductor layer, 24 is an n-type semiconductor, 25 is a p-type semiconductor, 26 is a transparent electrode, 27

Is a metal electrode and 28 is sunlight. For example, it is conceivable to use a single layer of Me-PTC and H_2Pc as the n-type and p-type semiconductors, but generally, the n-type layer 24 and the p-type layer 25 are n-type and p-type organic semiconductors. , N-type, p-type inorganic semiconductors, and metals may be freely selected and combined. It is desirable that the metal of the electrode 26 form an ohmic contact with the n-type layer 24. The metal of the electrode 27 is the p-type layer 25

What forms an ohmic contact with is desirable. Electrode 26

In the case of irradiating sunlight from the side, the electrode 26 is preferably a transparent electrode, and the layer of the n-type layer 24 does not have absorption in the visible region and has a high efficiency of generating photocarriers. It is desirable to absorb the photons of.

The film thickness of the co-evaporation needs to be optimized so that most of incident sunlight can be absorbed and the photocarrier generation quantum yield does not decrease. When the film thickness is increased, all the light can be absorbed and the light utilization efficiency (absorptivity) is improved, but the built-in electric field strength is reduced, so there is a high possibility that the photocarrier generation efficiency will be reduced. Therefore, optimization is necessary.

It is desirable that the co-deposited film be capable of absorbing throughout the solar spectrum. That is, as a combination of organic semiconductors, a combination having absorption in the same wavelength region is not desirable, and a combination having absorption in a complementary wavelength region and covering the entire visible region is preferable. In the co-deposited thin film of the example, Me-PTC was 400-600 nm and H₂ Pc was 4

It has absorption at wavelengths shorter than 400 nm and at wavelengths longer than 550 nm, and the absorption covers the entire visible region (see the lower diagram of FIG. 10), which is a very good combination. It is also possible to cover the entire spectrum with a combination of three or more organic materials.

As described above, the present invention has two types.

Which is a composite film made of an organic semiconductor of

The body becomes crystalline fine particles, and the other organic semiconductor

It becomes a fast state, and one of the organic semiconductor crystal fine particles

The surface is covered with the amorphous layer of the other organic semiconductor.

Since the organic semiconductor layer having the structure is incorporated in the solar cell, highly efficient photoelectric energy conversion can be performed.

[Brief description of drawings]

FIG. 1 is a schematic cross-sectional view showing a cell structure of a first embodiment of the present invention in which an organic semiconductor layer is used alone.

FIG. 2 is a chemical structural formula showing a main organic semiconductor used in the present invention.

FIG. 3 is a photocurrent-voltage (JV) characteristic in the example.

FIG. 4 is a substrate temperature dependency of a short circuit photocurrent J_{sc} in the example.

FIG. 5 is a diagram showing irradiation light wavelength dependence of photocurrent quantum yield of short-circuit photocurrent in the example.

FIG. 6 is a schematic view showing an ultrafine structure of a co-deposited thin film produced under cooling a substrate.

FIG. 7 is a diagram schematically illustrating an ultrafine structure of a heterogeneous pigment co-deposited thin film, where (a) is a mixture at a molecular level, (b) is a mixture of a fine crystalline particle phase and an amorphous phase, and (c) is a mixture. It is a mixture of crystal particles.

FIG. 8 is a diagram showing an energy relationship between two organic semiconductor molecules showing high photocarrier generation.

FIG. 9 is a diagram schematically showing the energy structure of an organic semiconductor layer (FIGS. 7B and 7C) in which p-type and n-type organic semiconductors are finely mixed.

FIG. 10 is a diagram showing wavelength dependence of short-circuit photocurrent of a cell using an organic semiconductor layer manufactured at a substrate temperature of -167 ° C. and an absorption spectrum of a co-deposited film.

FIG. 11 is a diagram showing a built-in electric field distribution in a co-deposited thin film.

FIG. 12 is a schematic cross-sectional view showing the structure of a three-layer structure cell in which an organic co-evaporated film is sandwiched between p-type and n-type semiconductors having different Fermi levels.

[Explanation of symbols]

1, 23 Organic semiconductor layer 2, 3, 26, 27 Metal electrode 4, 16, 28 Sunlight 7 HOMO (highest occupied molecular orbital) level of organic semiconductor molecule A 8 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) of organic semiconductor molecule A) Level 9 HOMO (highest occupied molecular orbital) level of organic semiconductor molecule B 10 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) level of organic semiconductor molecule B 11 Photoexcitation of organic semiconductor molecule A 12 From organic semiconductor molecule B to organic semiconductor molecule Electron transfer to A 13, 23 Electron energy 14 p-type organic semiconductor 15 n-type organic semiconductor 17 Electron-hole pair photogenerated at a different organic pn junction interface 18 Photogenerated hole 19 n transported in p-type organic semiconductor -Type electrons transported in a type inorganic semiconductor 20 conduction band 21 valence band 24 n-type semiconductor 25 p-type semiconductor

Continuation of front page (56) Reference JP-A-3-285367 (JP, A) JP-A-4-72680 (JP, A) JP-A-6-177410 (JP, A) JP-A-6-37341 (JP, A) JP 9-74217 (JP, A) JP 7-7019 (JP, A) JP 2002-76027 (JP, A) Hiramoto et al. , "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments", Applied Physics Letters, Vol. 58, No. 10, p. 1062-1064 (58) Fields investigated (Int.Cl. ⁷ , DB name) H01L 31/04-31/078

Description

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】 本発明は光電変換機能を有する有機半導体薄膜を組み込んだ太陽電池に関するものである。

【従来の技術】 本発明者らは、新しい固体太陽電池として、2種の有機半導体の共蒸着薄膜を電極で挟み込んだ構造の有機半導体薄膜太陽電池を提案している (M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, Applied Physics Letters, 58, 1062 (1991) 参照)。そこで用いられている有機半導体の共蒸着薄膜は、2種の異なった有機半導体を同一基板に同時に蒸着して作製されたものであるが、その蒸着時の基板温度は特に制御することなく、室温で蒸着されたものである。そのため、得られた共蒸着薄膜の微細な複合構造は全く制御されていない。

【発明が解決しようとする課題】 そのような有機共蒸着膜を組み込んだ太陽電池においては、共蒸着薄膜の光電変換能力が有機材料同士の微細な混合状態によって決定的な影響を受けることがわかってきた。しかし、これまでは、どのような混合状態であるか全く未解明のまま、単に共蒸着の各有機材料成分の単独薄膜と両者の共蒸着膜の示す光電変換能力を比較評価してきたに過ぎなかった。すなわち、従来の基板温度が室温のもとで作製された有機共蒸着薄膜は、光キャリア生成に最適な混合状態で使用されているとはとても考えられず、本来可能であるはずの非常に高い光電変換能力が引き出せていない虞れがある。

上述した微細構造の制御されていない有機半導体薄膜太陽電池に対し、本発明は有機半導体層を組み込んだ太陽電池において、その有機半導体層の微細な混合状態を積極的に制御することによって光電変換能力を向上させて高い光電エネルギー変換効率を実現することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】高い光電エネルギー変換効率を実現するように有機半導体層の光電変換能力を向上させるために、本発明では、その有機半導体層は2種類の有機半導体からなる複合膜であり、一方の有機半導体が結晶微粒子状態となり、他方の有機半導体がアモルファス状態となって、一方の有機半導体の結晶微粒子の表面を他方の有機半導体のアモルファス層が覆った微細構造となっているように微細構造を制御する。複数種類の有機半導体からなる有機半導体層を作製する1つの方法は、それらの有機半導体を共通の基板に同時に蒸着させる共蒸着法である。その共蒸着法では、蒸着時の基板温度を冷却又は加熱により制御することによって、得られる有機半導体層の微細な混合状態を制御できることがわかった。

本発明において一の有機半導体の結晶微粒子表面を他の有機半導体のアモルファス層が覆った微細構造の有機半導体層を太陽電池に組み込んだことにより、高い効率の光電エネルギー変換を行なうことができるようになる。

【発明の実施の形態】そのような微細構造の有機半導体層は、異種有機半導体界面における電子移動効果、又は光生成した電子-ホール対の空間的分離促進効果によって、大きな光電流を生じるのに好都合な構造である。また、そのような微細構造の有機半導体層はp-n接合を形成する有機半導体異種接合が全体に張り巡らされた構造を持ち全体が光キャリア生成に活性に働く構造であることが好ましい。

本発明において有機半導体層に用いられる有機半導体として、光電導性有機半導体（光照射によってキャリアを発生出来る有機半導体）を用いるのが好ましい。特に、p型性を示す有機半導体（p型有機半導体）とn型性を示す有機半導体（n型有機半導体）の組み合わせが望ましい。本発明で使用する主な有機半導体を図2に例示する。

n型有機半導体には、ペリレン顔料とその誘導体（窒素原子に付いている置換基の異なる誘導体は多種知られており、例えば、t-BuPh-PTC, PhEt-PTCなどがあり、高い光電変換能を持つIm-PTCもある。）、ナフタレン誘導体（ペリレン顔料のペリレン骨格がナフタレンになっているもので、例えばNTCDA）、C60等が挙げられる。

p型有機半導体には、フタロシアニン顔料とその誘導体（中心に種々の金属をもつMPc、金属をもたないH₂Pcや、周りに種々の置換基の付いたもの）、キナクリドン顔料（DQ）、ポルフィリン、メロシアニン等とその誘導体が挙げられる。また、2種類の有機半導体を混合する場合、一方が光電導性有機半導体

で、他方がT P Dのようなキャリア輸送剤という組み合わせも好ましい。有機半導体層の好ましい一例は、フタロシアニン顔料とペリレン顔料との共蒸着薄膜である。

その有機半導体層を挟み込む金属電極は互いに仕事関数の異なる金属からなることが好ましい。有機半導体層を複数層で構成することもできる。その場合、有機半導体層をn型、p型の有機又は無機の半導体層でサンドイッチ状に挟み込み、金属電極はそれらの半導体層の外側に配置するとともに、その金属電極の材質は接している半導体層とオーミック接合をとれる金属からなるような構造することが好ましい。

【実施例】次に、本発明について図面を参照して説明する。図1は本発明の太陽電池の一実施例を示す概略断面図であり、有機半導体層を単層で用いた場合のセル構造を示している。1は有機半導体層であり、メタルフリーフタロシアニン顔料(H_2Pc)とペリレン顔料($Me-P TC$)からなる混合比率1:1の共蒸着薄膜である。ここでは、有機半導体層1の膜厚は150nmであるが、膜厚は変えることができる。有機半導体層1の一方の面には半透明金蒸着膜（膜厚20nm）からなる金属電極2が形成されており、有機半導体層1の他方の面には金属電極3として透明電極であるITO（indium tin oxide）蒸着膜（膜厚は約60nm）が形成されている。金属電極3としてのITO蒸着膜は透明ガラス基板（図示略）上に蒸着により形成されたものである。

このような構造の有機半導体薄膜太陽電池は、透明ガラス基板上に金属電極3としてITO蒸着膜を形成し、その上にメタルフリーフタロシアニン顔料とペリレン顔料とを基板温度を所定の温度に制御しながら同時に蒸着して形成し、さらにその上に金属電極2として金蒸着膜を形成することにより作製することができる。

この実施例の太陽電池の性能を評価するために、自然の太陽光に代えて擬似太陽光（100mW/cm², AM1.5）を照射する。太陽光はITO透明電極3側から照射する。反対側の電極2としてこの実施例の金のように反射率の高い金属を用いれば、有機半導体層1を通り抜けた光がその電極2で反射して有機半導体層1側に戻るので、出力を大きくする上で有利である。なお、擬似太陽光は白色光であるが、セル特性評価には光電流の波長依存性も測定するので、電極2側又は電極3側から単色光による照射も行なう。

図3はITO電極3側から擬似太陽光を照射したときの光電流-電圧（J-V）特性である。この図の第1象限が太陽光照射によって発生した光電流と電圧を表している。V=0Vのときの光電流を短絡光電流J_{sc}、J=0mA/cm²のときの電圧を開放端電圧

V o c という。図中に示した共蒸着膜堆積時の基板温度が低くなるほど光電流量が大きくなっていくことが分かる。

図4に短絡光電流 J_{sc} の共蒸着膜堆積時基板温度依存性を示す。基板温度 -167°C で作製した場合、室温作製に比べて約15倍にあたる $0.46\text{ mA}/\text{cm}^2$ に達した。

図5に J_{sc} の光電流量子収率の照射光波長依存性を示す。量子収率は共蒸着膜に吸収されたフォトン数に対するセルを流れた短絡光電流の電子数を表している。光電流量子収率は1.0（すなわち100%）が最大の効率となる。量子収率は、基板温度 -167°C で作製した場合、最大値を示した波長（ 600 nm ）で15%が得られた。一方、室温作製では約1%に過ぎない。共蒸着単独膜の太陽電池としては、量子収率15%は非常に大きな値である。

10倍以上の光電流の増大は共蒸着薄膜の微細構造に密接な関係がある。図6に基板冷却下で作製した共蒸着薄膜の極微細構造の模式図を示す。 $10\text{--}20\text{ nm}$ 程度の大きさのMe-PTC微結晶がアモルファス状の H_2Pc 分子によって均一に覆われている構造と考えられる。大きな光電流が得られた理由は、Me-PTC微結晶の表面をアモルファス状の H_2Pc が覆うことで接触面積の大きな界面が形成され、高効率の光キャリア生成が起こり、かつ、光生成した電子とホールを別々に取り出せるルートが形成されたためと考えられる。

図7に基板温度を制御した共蒸着薄膜で作ることができる微細構造を概略的に示す。まず、室温で作製した共蒸着薄膜は、図7（a）に示すように、2つの顔料分子が分子レベルで微細に混合したアモルファス構造であると考えられる。分子レベル混合の場合、 H_2Pc とMe-PTC分子間の接触は図7の3つの構造の中で最も多く、異種分子間の電子移動効果（後述）によって光キャリア生成効率は100%近いと考えられるが、生成した電子とホールを別々に空間的に分離して取り出せるルートが無く、せっかく生成した電子とホールが電極にたどり着くまでに容易に出会い、再結合によって消滅してしまう確率が非常に高い。そのために、室温で作製した共蒸着膜の光電流量子収率は1%の低い値であったと考えられる。

冷却下（ -167°C ）で作製した共蒸着膜は、図7（b）に示すように、結晶微粒子とアモルファス層との混合状態になっている。この場合、先に述べたように、異種分子間の接触の多さと、電子とホールの空間分離取り出しとが両立している。高温（ 50°C 以上）で作製した共蒸着膜は、図7（c）に示すように、結晶微粒子同士の混合となっている。この場合は、異種分子

の接触は3つの構造の中で最も少ないが、電子とホールとの空間分離取り出しには有利と考えられる。以上のことから、図7(b)の微細構造が最も効率が高いと推定される。図4で、短絡光電流が基板温度50°Cで増大の兆候があるのは、図7(c)の微細構造の場合も良い効率が得られる可能性を示している。

共蒸着膜を用いた太陽電池においては、H₂PcとMe-PTCの組み合わせに限らず、結晶性又はアモルファス性の強い分子を組み合わせることで図7の構造を自由に作製し、光電変換能力の最大化を図っていくことが可能である。また、共蒸着比率1:1が最も高い効率を与えるというものでなく、各構造に応じた比率の最適化も必要である。

有機半導体層が高い光電変換能力を示す原理について、これまでの議論と重複するところもあるが、以下にまとめる。第1に、以下に述べる異種分子間（有機／有機界面）の電子移動によって光キャリア生成効率が向上する効果があげられる。図8は光キャリア生成が効率よく起こる2つの有機半導体分子の組み合わせのエネルギー関係を示した図である。7, 8は有機半導体分子AのHOMO（最高占有分子軌道）とLUMO（最低非占有分子軌道）準位、9と10は有機半導体分子BのHOMO（最高占有分子軌道）とLUMO（最低非占有分子軌道）準位とする。11は有機半導体分子Aの光励起、12は有機半導体分子Bから有機半導体分子Aへの電子移動、13は電子のエネルギーを示す。また、黒丸は電子、白丸は電子が励起された後に残された空孔（ホール）である。

単一の有機半導体分子のみの場合、励起状態は励起された分子内に局在化し、励起電子とホールは強いクーロン引力で束縛されたフレンケル型の励起子を形成しているため、通常はほとんどの励起状態が失活して、光電流となる自由な電子とホールが生成する効率は非常に低い。それに対して、2種の有機半導体分子が組み合わせられ、エネルギー関係が図8に示した関係になっている場合、有機半導体分子Aを光励起した時は有機半導体分子Bから電子移動12が起こるため、有機半導体分子Aの励起状態にある電子はもはや失活できなくなる。その結果、有機半導体分子Aに電子が、有機半導体分子Bに空孔（ホール）ができて（電荷移動（CT）型励起子）、電子とホールが分離されるため、自由な電子とホールの生成効率が大きく向上する。図には示していないが、有機半導体分子Bが励起された場合はLUMO準位10に励起された電子が有機半導体分子AのLUMO準位8に電子移動するため、同様に有機半導体分子Aに電子が、有機半導体分子Bにホールが分離される。

なお、実施例のMe-PTC（有機半導体分子A）とH₂Pc（有機半導体分子B）との組合わせの場合は、Me-PTCのHOMO準位はH₂PcのHOMO準位よりも低い、Me-PTCのLUMO準位がH₂PcのLUMO準位よりも少し高いエネルギー位置にあるため、Me-PTC励起では電子移動効果が起こるが、H₂Pc励起では電子移動があまり起こらない可能性がある。図5の400-600nmのMe-PTCの吸収域では光電流量子収率が大きいのに、600nmより長波長のH₂Pcのみの吸収領域で量子収率があまり大きくないのはこの原因による可能性がある。

以上説明したように、電子移動による光キャリア生成の増感効果が起こるためには、有機半導体分子AのHOMO準位が有機半導体分子BのHOMO準位よりも低いエネルギー位置にあること、及び、有機半導体分子AのLUMO準位が有機半導体分子BのLUMO準位よりも低いエネルギー位置にあることが必要で、異種の有機半導体分子を組み合わせて共蒸着化するに当たって、高い光キャリア生成効率を得るにはこのエネルギー的關係を満たした有機半導体分子種の組合わせを選ぶことが望ましい。

以上は分子レベルの議論であったが、ここでエネルギー構造について有機半導体分子の集合体である半導体とみなした立場からの議論を行なう。有機半導体分子A（Me-PTC）と有機半導体分子B（H₂Pc）が微結晶化又はアモルファス化して分子集団として存在する時（図7（b）又は（c））、Me-PTCはn型半導体、H₂Pcはp型半導体の挙動を示すため、両者の界面にpn接合が形成されると捉えることができる。

図9はp型有機半導体とn型有機半導体が、分子レベル（図7（a））でなく、ある程度の大きさを持つ集団として微細に混合した複合構造をもつ有機半導体層（図7（b）、（c））のエネルギー構造を模式的に表わした図である。14はp型有機半導体、15はn型有機半導体、16は太陽光、17は異種有機pn接合界面で光生成した電子-ホール対、18はp型有機半導体中を輸送される光生成ホール、19はn型無機半導体中を輸送される光生成電子、20は伝導帯（分子としてみればLUMO準位）、21は価電子帯（分子としてみればHOMO準位）、22は電子のエネルギーである。図7（b）、（c）の有機半導体層は、n型有機半導体とp型有機半導体がお互いに入り組んだ微細構造を持ち、両者の界面に形成されるpn接合が共蒸着薄膜全体に張り巡らされたエネルギー構造を持つ。照射された太陽光は有機半導体6又は有機半導体7で吸収され、接合界面で電子-ホール対17を光生成する。光生成電子19はn型無機半導体15側に、光生成ホール18はp

型有機半導体 1 4 側に分離されて別々に輸送される。なお、図 7 (a) に示される構造は新物質であり、p 型でも n 型でもない i (intrinsic) 層ととらえることができる。

第 2 に共蒸着薄膜全体が光キャリア生成に活性に働くことがあげられる。すなわち、金属又は無機半導体と有機半導体の間の単純な接合を持つ従来の有機太陽電池では、接合のごく近傍の活性層でしか有機半導体の光キャリア生成が起こらず、接合から遠く離れた有機半導体層は光吸収してもキャリアを生成しないために **deadlayer** となり、結果として薄膜全体としての光キャリア生成効率は非常に低い値となっていた。しかし、本発明の有機半導体層においては、異種分子接合 (p n 接合) が膜全体に張り巡らされた構造のため、**deadlayer** がなく、膜全体が光キャリア生成に対して活性に働き、膜で吸収された光すべてがキャリア生成に寄与するため、大きな光電流が得られる効果がある。

図 10 に、基板温度 -167 °C で作製した有機共蒸着膜を用いた太陽電池セルについて、Au 電極側および ITO 電極側から照射した場合の J_{sc} の波長依存性を、同一セルに用いた共蒸着膜の吸収スペクトルとあわせて示す。光電流の山と谷は吸収の山と谷とほぼ一致しており、ITO 電極と Au 電極のどちら側から光照射しても、光電流波長依存性の形は変わらない。これは上に述べたように、**deadlayer** がなく共蒸着膜全体が光キャリア生成に対して活性に働いていることを実際に確認できた結果である。Au 電極との接合界面近傍のみキャリア生成を起こしている場合は、Au 側照射時は吸収と光電流のスペクトルの形は一致するが、ITO 側照射時はマスキング効果 (ITO 近傍で吸収された光は光電流を発生しないため、吸収の強いところで光電流が小さく、吸収の弱いところで Au 界面近くまで光が侵入するため光電流が大きい) のために、吸収スペクトルの山が光電流のスペクトルの谷となる、吸収強度と光電流量がひっくり返った関係になるはずである。ITO 電極との界面近傍のみキャリア生成を起こす場合は上に述べたのと逆になるはずである。なお、Au 側照射の光電流が ITO 側照射の場合の約 1/5 であるのは、Au 電極の透過率が約 20 % であるためである。

第 3 に、生成したフリーな電子とホールが空間的に分離されて輸送されるために、両者の再結合が抑制され、薄膜全体としての最終的な光キャリア生成効率、すなわち光電流量を高める効果があげられる。この効果は、先に議論したように図 7 (a) の構造では不利であり、図 7 (b), (c) の微細構造で顕著に現れる。これは、基板温度室温での作製に比べて基板温度低温での作製の共蒸着膜の光電流量が 10 倍以上になった主たる原因であると考えられる。

次に内蔵電界に関する議論を行なう。有機共蒸着膜を太陽電池として用いるためには、電池のなかに組み込まれた内蔵電界によって光電流を得ることが必要である。実施例のセルは、Auがプラスの光起電力を示し（図3参照）、開放端電圧（ V_{oc} ）の値はAuとITOと仕事関数の差0.2 V（注：大気中の仕事関数の実測値は、Auが4.9 eV、ITOが4.7 eV。）に近く、内蔵電界は電極金属の接触電位差に由来するものと考えられる。また、ITO電極、Au電極どちら側から光照射しても光キャリア生成が同等に起こるのは（図10の結果参照）、図11（a）に示したように共蒸着薄膜内にほぼ均一に内蔵電界がかかっていることを意味していると考えられる。実施例の内蔵電界は0.2 Vという小さな値であり、これはかなり大きくすることができる。このような小さな内蔵電界にもかかわらず、15%近い短絡光電流量子収率が得られたということは、内蔵電界増大による光電流量増大の大きな余地がある。図3の光電流-電圧特性は以上の意味において全く最適化されていない初歩的結果にすぎない。

内蔵電界を大きくするには、仕事関数（フェルミレベル）の差の大きな材料で有機共蒸着膜をはさむことが必要である（図11（b））。第1の方法は、電極に用いる金属の組合わせとして仕事関数差の大きなものを選択することである。具体的には、図1のセル構造で、金属電極2として仕事関数の大きな（小さな）金属、金属電極3として仕事関数の小さな（大きな）金属を用いることである。ただし、片方の金属は太陽光を吸収しないITOのような透明電極であることが望ましい。

第2の方法はフェルミレベルの異なるp型とn型の半導体で有機共蒸着膜をはさんだ図12のような構造とすることである。23は有機半導体層、24がn型半導体、25がp型半導体、26が透明電極、27が金属電極、28が太陽光である。例えば、n型、p型半導体としてMe-PTCとH₂Pcの単独層を用いることが考えられるが、一般的には、n型層24とp型層25として、n型、p型有機半導体、n型、p型無機半導体、金属の中から自由に選んで組み合わせて用いればよい。電極26の金属はn型層24とオーミック接合と形成するものが望ましい。電極27の金属はp型層25とオーミック接合を形成するものが望ましい。電極26側から太陽光を照射する場合は、電極26は透明電極であることが望ましく、また、n型層24の層も可視域に吸収を持たず光キャリア生成効率の良い共蒸着層23になるべく多くのフォトンが吸収されるようにすることが望ましい。

共蒸着の膜厚は入射太陽光のほとんどを吸収でき、かつ、光キャリア生成量子収率の低下しない膜厚に最適化する必要がある。膜厚を大きくすると、光をすべて吸収できるようになり光の利用効率（吸収率）は向上するが、内蔵電界強度は減少するため光キャリア生成効率が減少する可能性が高く、トレードオフの関係があるため最適化は必要である。

共蒸着膜は太陽光スペクトルの全域に吸収を持つようにするのが望ましい。すなわち有機半導体の組合わせとして、同一の波長領域に吸収を持つものは望ましくなく、相補う波長域に吸収をもち可視域全体を網羅できる組合わせが好ましい。実施例の共蒸着薄膜では、Me-PTCが400-600 nm、H₂Pcが400 nmより短波長と550 nmより長波長に吸収を持ち、吸収は可視域全体に及んでおり（図10下図参照）、かなり良好な組合わせである。なお、3つ以上の有機材料の組み合わせでスペクトル全域を網羅することも考えられる。

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、2種類の有機半導体からなる複合膜であって、一方の有機半導体が結晶微粒子状態となり、他方の有機半導体がアモルファス状態となって、一方の有機半導体の結晶微粒子の表面を他方の有機半導体のアモルファス層が覆った微細構造となっている有機半導体層を太陽電池に組み込んだので、高い効率の光電エネルギー変換を行なうことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機半導体層を単独で用いた本発明の第1の実施例のセル構造を示す概略断面図である。

【図2】本発明で使用する主な有機半導体を示す化学構造式である。

【図3】同実施例における光電流-電圧（J-V）特性である。

【図4】同実施例における短絡光電流J_{sc}の基板温度依存性である。

【図5】同実施例における短絡光電流の光電流量子収率の照射光波長依存性を示す図である。

【図6】基板冷却下で作製した共蒸着薄膜の極微細構造を示す模式図である。

【図7】異種顔料共蒸着薄膜の極微細構造を模式的に描いた図であり、（a）は分子レベルの混合、（b）は結晶微粒子相とアモルファス相との混合、（c）は結晶微粒子同士の混合である。

【図 8】 高い光キャリア生成を示す 2 つの有機半導体分子のエネルギー関係を示した図である。

【図 9】 p 型と n 型有機半導体が微細に混合した有機半導体層 (図 7 (b), (c)) のエネルギー構造を模式的に表した図である。

【図 10】 基板温度 -167°C で作製した有機半導体層を用いたセルの短絡光電流の波長依存性と共蒸着膜の吸収スペクトルを示す図である。

【図 11】 共蒸着薄膜内の内蔵電界分布を示す図である。

【図 12】 フェルミレベルの異なる p 型と n 型の半導体で有機共蒸着膜をはさんだ 3 層構造セルの構造を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1, 23 有機半導体層 2, 3, 26, 27 金属電極 4, 16, 28 太陽光 7 有機半導体分子 A の HOMO (最高占有分子軌道) 準位 8 有機半導体分子 A の LUMO (最低非占有分子軌道) 準位 9 有機半導体分子 B の HOMO (最高占有分子軌道) 準位 10 有機半導体分子 B の LUMO (最低非占有分子軌道) 準位 11 有機半導体分子 A の光励起 12 有機半導体分子 B から有機半導体分子 A への電子移動 13, 23 電子のエネルギー 14 p 型有機半導体 15 n 型有機半導体 17 異種有機 pn 接合界面で光生成した電子-ホール対 18 p 型有機半導体中を輸送される光生成ホール 19 n 型無機半導体中を輸送される光生成電子 20 伝導帯 21 価電子帯 24 n 型半導体 25 p 型半導体

フロントページの続き (56) 参考文献 特開 平 3-285367 (JP, A) 特開 平 4-72680 (JP, A) 特開 平 6-177410 (JP, A) 特開 平 6-37341 (JP, A) 特開 平 9-74217 (JP, A) 特開 平 7-7019 (JP, A) 特開 2002-76027 (JP, A) Hiramoto et al., "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments", Applied Physics Letters, Vol. 58, No. 10, p.1062-1064 (58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, DB 名) H01L 31/04 - 31/078

Claims (Machine translation)

(57) [Claims]

1. A organic semiconductor thin-film solar cell sandwiched organic semiconductor layer with a metal electrode, the organic semiconductor layer is a composite film composed of two types of organic semiconductor One of the organic semiconductors is in the state of crystalline fine particles, and the other is One of the organic semiconductors becomes amorphous and The surface of the crystalline fine particles of the organic semiconductor of A solar cell having a fine structure in which an amorphous layer of the body is covered .

2. The organic semiconductor layer has a structure capable of generating a large photocurrent due to an electron transfer effect at the interface between different organic semiconductors or an effect of promoting spatial separation of photogenerated electron-hole pairs. 1 The solar cell according to 1 .

3. Wherein the organic semiconductor layer according to claim 1 as a whole has an organic semiconductor heterojunction is run throughout the entire structure to form a pn junction has a structure acting active optical carrier generation
The solar cell according to.

4. Wherein said organic semiconductor solar cell according to any one of claims 1 comprising a photoconductive organic semiconductor 3.

5. Wherein said organic semiconductor solar cell according to any of claims 1 to 4 including a p-type organic semiconductor and the n-type organic semiconductor.

6. The solar cell according to claim 5 , wherein the organic semiconductor layer is a co-evaporated thin film of a phthalocyanine pigment and a perylene pigment.

7. A solar cell according to any one of claims 1 to 6 consisting of different metals of said organic semiconductor layer metal electrode work functions from each other sandwiching.

8. The organic semiconductor layer is sandwiched between n-type and p-type organic or inorganic semiconductor layers in a sandwich form, and the metal electrode is arranged outside the semiconductor layers.

The material of the metal electrode is made of a metal capable of forming an ohmic contact with the semiconductor layer in contact therewith.

7. The solar cell according to any one of 7 .

Claims

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機半導体層を金属電極で挟み込んだ有機半導体薄膜太陽電池において、前記有機半導体層は2種類の有機半導体からなる複合膜であり、一方の有機半導体が結晶微粒子状態となり、他方の有機半導体がアモルファス状態となって、前記一方の有機半導体の結晶微粒子の表面を前記他方の有機半導体のアモルファス層が覆った微細構造となっていることを特徴とする太陽電池。

【請求項 2】 前記有機半導体層は異種有機半導体界面における電子移動効果、又は光生成した電子-ホール対の空間的分離促進効果によって、大きな光電流を生じることのできる構造となっている請求項1に記載の太陽電池。

【請求項 3】 前記有機半導体層は p n 接合を形成する有機半導体異種接合が全体に張り巡らされた構造を持ち全体が光キャリア生成に活性に働く構造である請求項1に記載の太陽電池。

【請求項 4】 前記有機半導体は光電導性有機半導体を含む請求項 1 から3のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 5】 前記有機半導体は p 型有機半導体と n 型有機半導体を含む請求項 1 から4のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 6】 前記有機半導体層はフタロシアニン顔料とペリレン顔料との共蒸着薄膜である請求項5に記載の太陽電池。

【請求項 7】 前記有機半導体層を挟み込む金属電極は互いに仕事関数の異なる金属からなる請求項 1 から6のいずれかに記載の太陽電池。

【請求項 8】 前記有機半導体層を n 型、p 型の有機又は無機の半導体層でサンドイッチ状に挟み込み、前記金属電極はそれらの半導体層の外側に配置するとともに、前記金属電極の材質は接している前記半導体層とオーミック接合をとれる金属からなるようにした請求項 1 から7のいずれかに記載の太陽電池。

Export Claims Chart

Original or Machine Translation

Original

▼

Claims to include:

All Independent Claims

▼

EXPORT

Cites

Publication	Title	Published
No entry		

Cited by

Publication	Title	Published
No entry		

Cited Non-Patent Literature

Citation	Origin
Hiramoto et al. , "Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments", Applied Physics Letters, Vol. 58, No. 10, p. 1062-1064	