

Title	順次堆積された二層型有機太陽電池のデバイス性能向上におけるラビングとアニーリングによる効果の分離
Author(s)	MOHD ZAIDAN BIN ABDUL AZIZ
Citation	
Issue Date	2021-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/17489">http://hdl.handle.net/10119/17489</a>
Rights	
Description	Supervisor:村田 英幸, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	Mohd Zaidan Bin Abdul Aziz		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 515 号		
学位授与年月日	令和 3 年 3 月 24 日		
論文題目	Decoupling the Effect of Rubbing and Annealing on The Enhanced Device Performance in Sequentially Deposited Bilayer Organic Solar Cells (順次堆積された二層型有機太陽電池のデバイス性能向上におけるラビングとアニーリングによる効果の分離)		
論文審査委員	主査	村田 英幸	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		大島 義文	同 教授
		大平 圭介	同 教授
		水谷 五郎	同 教授
		當摩 哲也	金沢大学 教授

#### 論文の内容の要旨

This research mainly focuses on the bilayer configuration of organic solar cells (OSCs) through layer-by-layer sequential deposition of conjugated polymer and fullerene derivative. The common Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) have been utilized as the main materials for the electron donor and electron acceptor, respectively. The bilayer device configuration enables the polymer layer to be favourably adjusted by rubbing. Rubbing on polymer layer was reported to bring about the favourable molecular orientation from edge-on to face-on that is beneficial for the charge transport in out-of-plane direction for enhanced photovoltaic performances. In this regards, the application of rubbing on conjugated polymer layers has been emphasized throughout the research work, aiming to achieve enhanced performances rubbed bilayer OSCs.

Initially, the understanding of the device fabrication procedures of the bilayer P3HT/PCBM OSCs were acquired by fabricating the unrubbed devices in as-deposited and annealed conditions. The photovoltaic performances of the devices were analysed via morphological studies (by atomic force microscope, AFM), optical studies (by UV-Vis spectrophotometer) and structural studies (by Fourier-transform infrared spectroscopy equipped with p-polarized multiple-angle incident resolution spectrometry, pMAIRS). Subsequently, the device fabrication parameters were optimized by considering the substrate cleaning, electron acceptor, P3HT solvent, heat treatment and the evaporation rate of the metal electrode. By taking into account the optimized device fabrication parameters, we managed to fabricate the unrubbed devices having reproducible photovoltaic performances.

In addition to the unrubbed OSCs, the rubbed devices were also fabricated by making use of enhanced rubbing technique. The efforts to improve the conventional rubbing technique were performed in order to acquire the quantitative rubbing parameters (i.e. rubbing pressure). An

automatic rubbing device was developed to get better control of the parameters of rubbing processes. The unfavourable result of the automatic rubbing approach, however, has led to the use of the folded nylon cloth with a clip. The clipped nylon cloth enables the variation of the rubbing number at the consistent rubbing pressure. Including the abovementioned characterizations, thin film thickness measurement and compositional studies (by energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) have been performed to correlate the enhanced PV performances of the devices with the rubbing technique.

We have revealed the individual effect of rubbing and annealing mainly through the compositional studies and structural studies of the photoactive layers before and after annealing. While rubbing brings about the favourable vertical concentration gradient than facilitates the efficient charge transport, annealing further segregates the bilayers to form intimately large intermixed P3HT:PCBM layer for an adequate charge generation. Also, pMAIRS measurements indicates that the small change of P3HT molecular reorientation from edge-on to face-on by rubbing does not contribute to the enhanced photovoltaic performances of the devices. Therefore, the enhanced performances of bilayer OSCs before and after annealing have been confirmed to be mainly attributed by adequate vertical concentration gradient of the photoactive layers. This finding will open up the opportunity to further enhance the performances of bilayer OSCs using other electron donor and electron acceptor systems.

Keywords: Bilayer organic solar cells, rubbing, annealing, molecular orientation, vertical concentration gradient.

### 論文審査の結果の要旨

有機太陽電池 (OSC) は、半透明、柔軟性、軽量、低コストで大面積化が可能といった優れた特徴を有する。OSC の発電性能 (変換効率) は、活性層を構成する電子供与体 (ドナー) 材料と電子受容体 (アクセプター) 材料の凝集状態 (濃度分布, 結晶性) および分子レベルでの配向状態に強く影響される。これらの因子は、光吸収後に生成する励起子が、電荷分離する効率や電荷分離によって生成した電荷が再結合せずに電極まで到達できる効率を決定する。

本研究では、ラビング処理とアニーリング処理を行った OSC の変換効率が向上する理由を明らかにするために、これらの処理が活性層の濃度分布と分子配向性に及ぼす影響を詳細に調査した。OSC の構造としては活性層にドナー材料 (ポリ (3-ヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル, P3HT) とアクセプター材料 (フェニル-C61-酪酸メチルエステル, PCBM) を順次堆積させた二層 (BL) 構造を用いた。活性層内の凝集状態 (濃度分布, 結晶性) と分子の配向状態は、それぞれエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) と偏光赤外多角入射分光法 (pMAIRS) を用いて評価した。

EDS 測定の結果、ラビング処理を行っていない OSC の活性層には陰極近傍に偏析した P3HT 層がみられた。この P3HT 層が電荷分離で生成した電子と正孔の再結合サイトとなっていることが考えられる。ラビング処理を行うことで偏在した P3HT 層が減少することから、陰極近傍での再結合が抑制さ

れ変換効率が向上したと考えられる。また、ラビング回数を増加させると膜厚方向にアクセプター材料とドナー材料の濃度傾斜構造が形成されることが分かった。濃度傾斜構造は電荷移動を促進させるため変換効率が向上したと考えられる。ラビング処理を行っていないOSCに見られた陰極近傍のP3HT層は、アニール処理によって活性層の内部に移動することが分かった。また、ラビング処理とアニール処理の併用により、活性層の中央部にP3HTとPCBMの組成比が1:1の領域が拡大した。この組成を持つ領域では光吸収で生じた励起子が効率的に電荷分離できる。このためOSCの発電効率が向上したと考察した。

pMAIRSを用いて分子配向性を評価したところ、ラビング処理によってP3HTの分子鎖がエッジ・オンからフェイス・オン配向に変化することを確認した。しかし、P3HT上にPCBMを堆積すると再びエッジ・オン配向に戻ることが明らかとなった。エッジ・オン配向した分子鎖はアニール処理によっても変化しなかった。以上の結果からOSCの発電性能の向上は、凝集構造変化によってもたらされており分子配向の影響は小さいと結論づけた。

「以上、本論文は、有機薄膜太陽電池の活性層内の濃度分布構造と分子配向性が変換効率に及ぼす影響を明らかにしたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。