

2009年9月

## 有機薄膜太陽電池中における有機ラジカル分子の影響

物質系専攻 47-076153 石橋 整

指導教員：田島 裕之（准教授）

キーワード：有機薄膜太陽電池、有機ラジカル、強磁場、極低温

### 【背景】

有機薄膜太陽電池はフレキシブル、軽量、低価格などの特徴から注目され、新たなエネルギー源として期待されている。しかし、有機薄膜太陽電池は変換効率が低いため、未だ実用化には至っていない。また、電子物性の観点からは有機薄膜中において未解明な部分が多く、その解明が有機薄膜太陽電池の効率上昇の一助となることが期待されている。そのための試みの一つとして有機ラジカルを用いる手法がある。現在、有機ラジカルを薄膜中に含ませることで変換効率が上昇することが報告されている。しかし、この試みは常温付近において観測されたものであり、低温、磁場中での測定は未だ行われていない。この条件下での測定を行うにより有機ラジカルを含む有機薄膜の電子物性について新たな知見を得ることを本研究の目的としたい。

また近年、当研究室では有機薄膜太陽電池が低温において光電流を生成し、さらにそれが磁場依存性を持つという新規な現象が観測された。本研究ではスピンを有する有機ラジカルを含む薄膜において、この現象の観測を試みることになる。磁場中でのラジカルの影響と合わせてこの磁場依存性の機構を考える手がかりを得ることも本研究の目的の一つである。

### 【実験】

本研究ではドナー分子に P3HT (Poly(3-hexylthiophene))、アクセプター分子に PCBM ([6,6]-phenyl C61 butiric acid methyl ester) を用いて有機薄膜太陽電池を作製した。有機層に入れる有機ラジカルには 3-QNNN (3 quinolyl nitronyl nitroxide) を使用した。デバイス構造は ITO (300nm)/PEDOT:PSS (25nm)/Donor:Acceptor:Radical/Al (40nm) である。有機層は ITO 基板上に室温大気中でスピコート法により作製し、Al 電極は真空蒸着法により作製した。本研究ではラジカルを含まない試料、重量比 1% 含む試料、重量比 10% 含む試料の 3 種類を作製し、測定を行った。

測定は定常光での電圧印加電流測定と変調光を用いた光電流測定を行った。磁場依存性、周波数依存性、温度依存性の測定では変調光を用い、バイアス電圧はかけずに短絡光電流を測定した。光源は 470 nm LED を用い、発振器にて電圧印加させることで変調させた。試料からの光電流はアンプにて増幅後、ロックインアンプを用いて測定を行った。電圧印加電流測定においてはエレクトロメーターを用いて測定を行った。測定は低温ヘリウム雰囲気下において行った。試料に磁場をかけるために超伝導マグネットを使用した。磁場の方向は電流方向に対して垂直である。

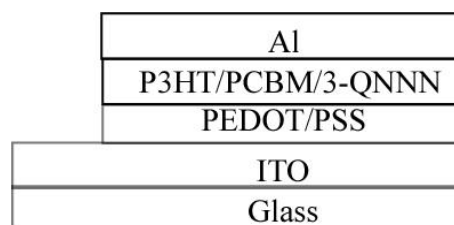


Figure 1 デバイス構造

## 【結果及び考察】

### ・ I-V 特性

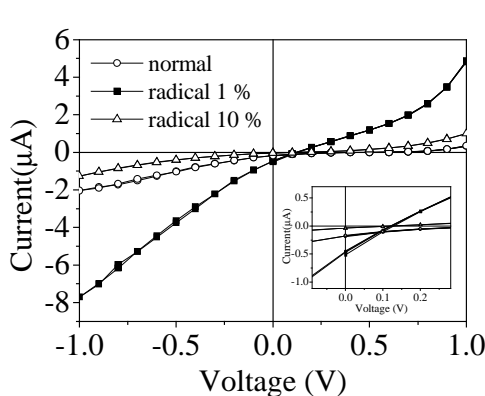


Figure 2 各試料の200 Kにおける電流電圧特性

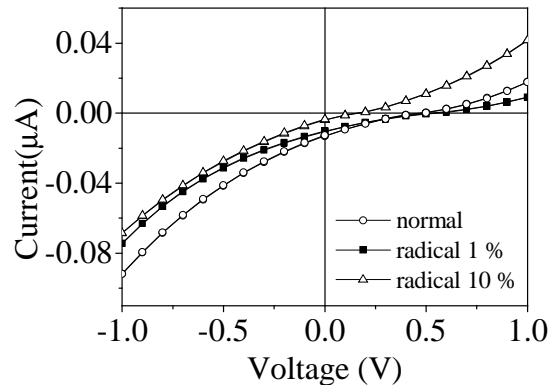


Figure 3 各試料の1.8 Kにおける電流電圧特性

Figure 2 に 200 K、定常光下での電流電圧特性を示す。有機ラジカルを含む量によって特性が変化している。有機ラジカルを重量比 1 %程度含む試料では通常の試料に比べて短絡電流  $I_{sc}$  の増加と回路電圧  $V_{oc}$  の減少が見られる。この効果によって変換効率が若干増加した。しかし、有機ラジカルを重量比 10 %程度含む試料では変換効率が著しく悪くなってしまっている。これはラジカルのトラップとして働きが強く出てしまった結果と考えられる。

次に Figure 3 に低温での電流電圧特性を示す。図に見られるように  $I_{sc}$ 、 $V_{oc}$  にはやや差があるもののカーブの形は酷似したものとなっている。このことから低温部においてはラジカルの影響は小さくなっていると考えられる。また、温度に関わらず磁場の印加による電流電圧特性の変化は見られなかった。

### ・ 磁場依存性

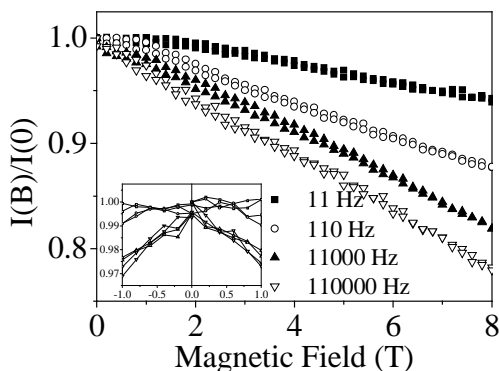


Figure 4 ラジカルを1%含む試料の1.8 Kにおける磁場依存性

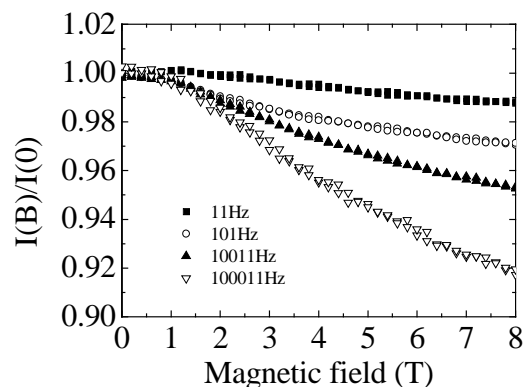


Figure 5 ラジカルを含まない試料の1.5 Kにおける磁場依存性

Figure 4 に 1.8 K、変調光下で測定した周波数毎の磁場依存性を示す。Figure 5 はラジカルを含む量毎のグラフである。10 K 以下の低温部において光電流の減少が観測された。この現象は変調周波数が高いほどより顕著に現れている。これらの特徴は有機ラジカルを含む試料においても同様である。Figure 6 には磁場を印加した場合とそうでない場合の温度依存性を

示す。この現象が低温でのみ観測されるものであることがこのグラフから見て取れる。この現象は周波数に強く依存することから、一度に供給されるキャリアの数の差と試料内のトラップに起因するものと考えられる。有機ラジカルを重量比1%含む場合は磁場効果の大きさが大きくなっている。さらにラジカルを含む場合の方がより直線的なカーブを描いている。この効果の増加は有機ラジカルがトラップとして機能していることに依るものと考えられる。しかし、ラジカルの量が過剰なものではこの効果は非常に小さいものとなってしまっている。さらに10 K以上において通常の試料では磁場の印加に対して光電流が増加しているが、ラジカルを含むものではこの現象は見られなかった。

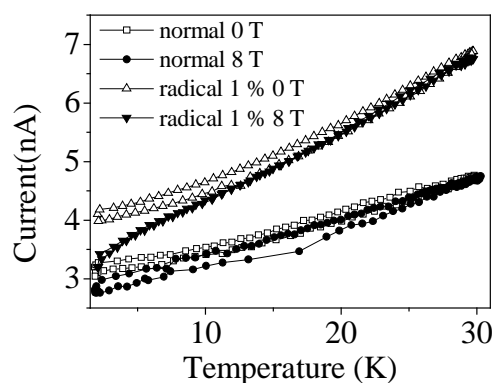


Figure 5 110000 Hzにおける温度依存性

#### ・周波数依存性

Figure 7 に変調周波数依存性を示す。いずれの試料も温度が高くなるほどピークの位置が高周波側にシフトしているように思われる。有機ラジカルを含む場合、含まない試料よりもピークの位置が高周波側にずれていた。また、磁場印加により周波数依存性に不可逆な変化が起こっていることが見て取れる。この変化は高周波においてのみ見られ、ラジカルの有無に関わらず観測された。今後、磁場を細かく区切って周波数依存性を測定し、この現象を調べていく必要があると思われる。

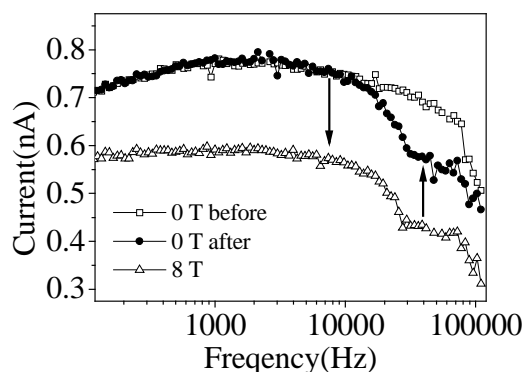


Figure 6 ラジカルを1%含む試料の1.8 Kにおける周波数依存性

#### 【結論】

有機ラジカルを含む有機薄膜太陽電池を作製し、その特性を評価した。低温、強磁場中において光電流とその磁場依存性を観測した。高温での電流電圧特性と低温での磁場依存性において有機ラジカルを含む場合とそうでない場合との間に明確な違いが認められた。この相違から低温での磁場依存性などについての新たな電子物性的知見を得られると考えられる。

#### 【参考文献】

S. Vaddiraju et al, Chem. Mater. Vol.19, No. 16 (2007)

M. Wohlgenannt et al, PRB, 72, 205202 (2005)

#### 【学会発表】

日本化学会 第88春季年会「縦型発光FETの作製及びその物性評価」

日本化学会 第89春季年会「H2TPPとC60の多層積層薄膜における光電流測定」