

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成21年度

修士論文

有機薄膜太陽電池中における
有機ラジカルの影響

2009年7月14日提出

指導教員:田島裕之 准教授

学籍番号:47-076153

石橋 整

目 次

第 1 章	背景	3
1.1	有機太陽電池	3
1.1.1	有機薄膜太陽電池	3
1.1.2	動作原理	4
1.1.3	性能評価	6
1.1.4	有機半導体のキャリア輸送	7
1.2	有機ラジカル	8
1.2.1	安定ラジカル	8
1.2.2	有機薄膜中での作用	9
1.3	極低温強磁場での新規現象	10
1.4	本研究の目的	11
第 2 章	実験手法	13
2.1	有機太陽電池の作製	13
2.1.1	試料の構造	13
2.1.2	吸収スペクトル	16
2.1.3	試料作製	17
2.2	測定装置及び手法	18
2.2.1	測定装置	18
2.2.2	測定手法	20
第 3 章	結果・考察	21
3.1	I-V 特性	21
3.1.1	高温部	23
3.1.2	低温部	26
3.2	磁場依存性	30
3.2.1	極低温における磁場依存性	32
3.2.2	低温における磁場依存性	34
3.3	温度依存性	36
3.3.1	低温での温度依存性	36
3.3.2	高温までの温度依存性	38
3.4	周波数依存性	39
3.4.1	周波数依存性	40
3.4.2	磁場による不可逆的変化の可能性	43

第 4 章 結論	44
謝辭	46
appendix	47

第1章 背景

1.1 有機太陽電池

1.1.1 有機薄膜太陽電池

太陽エネルギーを利用する太陽電池はクリーンなエネルギー源として近年非常に期待されるようになった。しかし、現在利用されているシリコン太陽電池は他の発電技術に比べ大きなコストがかかることがネックとなっている。このような状況の中、有機太陽電池は無機のものに比べ大幅に低コスト化が期待できることから、近年その研究は加速化している。有機薄膜太陽電池は低分子形有機色素を用いた太陽電池に関する研究が1950年代頃から、また導電性高分子を用いた太陽電池への適用が1980年代からそれぞれ実施されてきた。しかし、エネルギー変換効率は0.1%と非常に低かった。このときの太陽電池は単層型デバイスであった。その後1986年のKodak社Tangらによりヘテロ型有機薄膜太陽電池が開発されエネルギー変換効率は1%に達した[1]。このデバイス構造はBilayer型デバイスと呼ばれている。これが契機となり、新規有機半導体材料の導入や新規デバイス構造が数多く報告され研究開発が活発化した。さらに1991年には大阪大学の平本、横山らによるバルクヘテロ接合の提案により現代の有機太陽電池構造につながる構造変換をした[2]。これらの経緯をFig.1.1~Fig.1.3に示す。

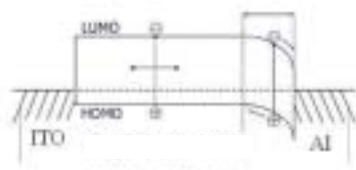


Fig. 1.1: Single Layer Device

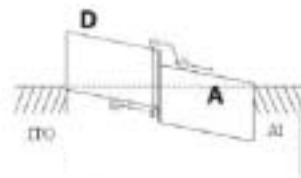


Fig. 1.2: BiLayer Device

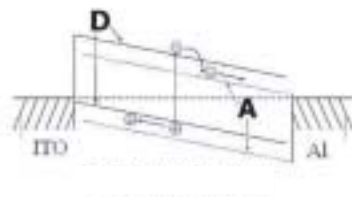


Fig. 1.3: Bulk hetero junction Device

1.1.2 動作原理

有機薄膜太陽電池の光電変換機構は大きく分けて以下の4つの過程を経て行われている[3]。

1. 電極を透過した光の一部がドナーまたはアクセプターにより吸収され、励起子 (エキシトン) が形成される。ここで励起子とは電子とホールがクーロン力により結びついた励起状態の擬粒子である。
2. 電氣的に中性である励起子は拡散し、一部は Donor/Acceptor(D/A) ヘテロ接合界面あるいは電極/有機層界面へ到達する。
3. 接合界面に到達した励起子はフリーキャリア (電子および正孔) へと解離する。
4. 生成したフリーキャリアは電極に向かって輸送され、電極から外部回路へと取り出される。

この過程における太陽電池の量子効率 (η_{EQE}) は次の式で表すことができる。

$$\eta_{\text{EQE}} = \eta_{\text{A}} \cdot \eta_{\text{ED}} \cdot \eta_{\text{CT}} \cdot \eta_{\text{CC}} \quad (1.1)$$

ここで各素効率はそれぞれ η_{A} :活性層での光吸収効率、 η_{ED} :光吸収により生じた励起子接合界面への拡散効率、 η_{CT} :接合界面でのフリーキャリアの生成効率、 η_{CC} :輸送されるフリーキャリアの電極から外部回路への取り出し効率を表している。平面ヘテロ接合型においては η_{CT} 、 η_{CC} とともにほぼ1に近い。よって効率増加のためには η_{A} 、 η_{ED} を増加させる必要がある。まず、 η_{A} を大きくするためには光活性層の厚みを大きくすれば良い。しかし、励起子はその寿命から拡散長 ($L_D = \sqrt{D \cdot \tau}$) 程度しか移動できない。そのためドナーあるいはアクセプターの厚さがこの長さを超えると、 η_{D} が減少し全体の効率が落ちてしまう。この η_{A} と η_{ED} のトレードオフ関係が平面ヘテロ接合型では効率を制限していると言える。

この点を改善すべく開発されたのがバルクヘテロ接合型である。バルクヘテロ接合型ではドナー及びアクセプター分子が相互に入り組んだ構造を持ち、D/Aヘテロ接合界面が光活性層全体に分布している。そのため活性層の厚みに関わらず、高い η_{ED} を得ることができる。一方、ドナーまたはアクセプターが電極まで連続した構造に比べ、電子-ホール再結合が生じ易く η_{CC} が小さくなっていると予想される。バルクヘテロ接合型ではキャリア輸送をスムーズに行い、 η_{CC} を向上させることが高効率化の鍵を握っている。

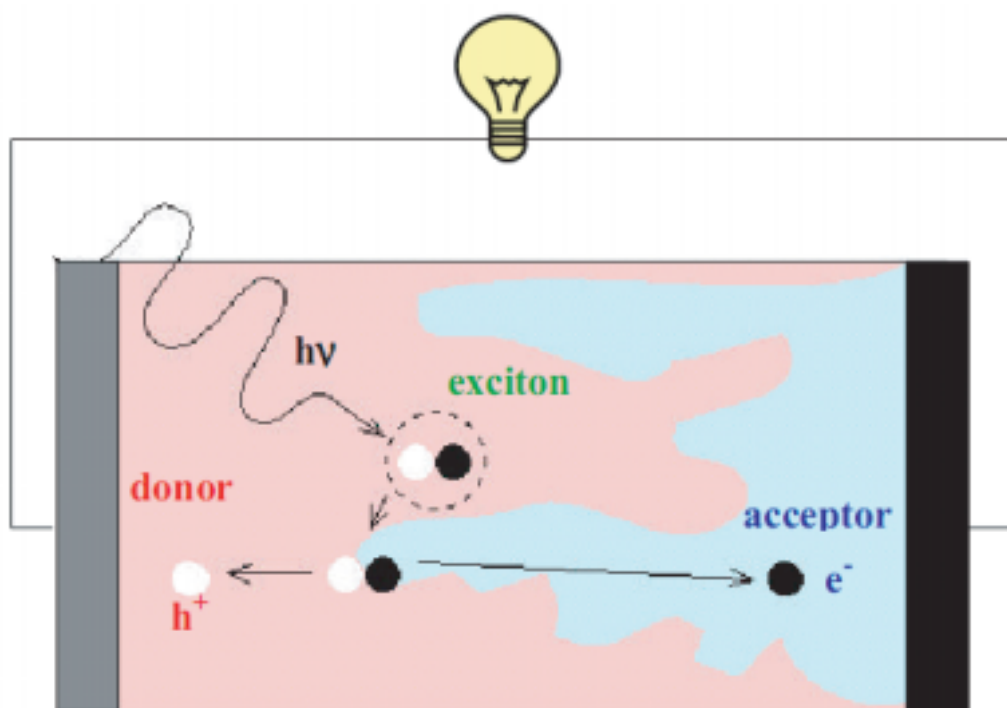


Fig. 1.4: 動作原理

1.1.3 性能評価

一般に太陽電池は光照射下における電流電圧測定を行うことで性能評価される。その指標として短絡光電流 (Short circuit Current) I_{sc} 、開放端電圧 (Open circuit Voltage) V_{oc} 、曲線因子 (Fill Factor) FF、量子効率 (Quantum Efficiency) QE、変換効率 (Power Conversion Efficiency) QCE がある。それぞれの値の定義は以下の通りである。短絡光電流 I_{sc} とは回路を短絡したときの電流値であり、開放端電圧 V_{oc} とは電流値が0となる電圧の値である。実際に取り出し得る最大出力を $I_{max} \times V_{max}$ とし、それを理想的な最大出力 $I_{sc} \times V_{oc}$ で割った値を曲線因子 FF と呼ぶ。

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1.2)$$

さらに変換効率 PCE は光強度の最大出力 P_{in} を用いて以下のように表わされる。

$$PCE = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad (1.3)$$

また、量子効率 QE は吸収した光子数に対して生成した電子数の割合であり、以下のように表わされる。

$$QE = \frac{I_{sc}/e}{P_{in}/h\nu} \quad (1.4)$$

Fig.1.5 に典型的な太陽電池における光照射下の電流電圧特性を示す。

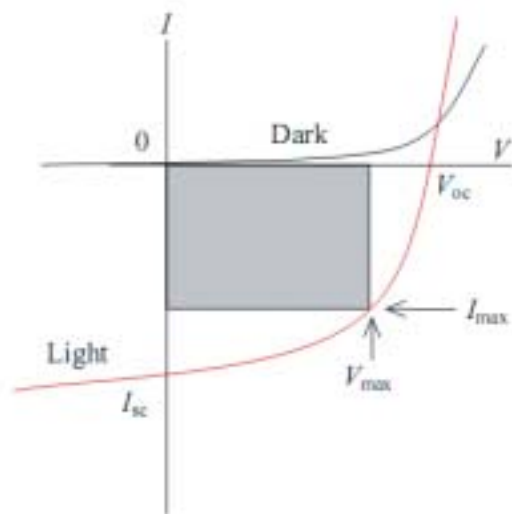


Fig. 1.5: 典型的な電流電圧特性

1.1.4 有機半導体のキャリア輸送

前述のようにバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池においては活性層でのキャリア輸送が効率を大きく左右する。そのためここで有機半導体中のキャリア移動方式、代表的なキャリア輸送モデルを説明する。

ホッピング伝導とバンド伝導

有機薄膜太陽電池に用いられる有機材料は、ファンデルワールス力により凝集した分子性固体で構成される。一般的に分子性固体では、分子内の相互作用に比べて分子間相互作用の方がずっと小さいため、電子波動関数は各分子上にかなり局在している。しかし、各分子軌道同士の重なりによってバンドが形成され、占有分子軌道からは満たされたバンド、非占有軌道からは空のバンドが作られる。また、最高被占分子軌道 (HOMO) から形成される価電子帯と最低空分子軌道 (LUMO) から形成される伝導帯との間にバンドギャップが存在するため、分子性固体はほとんどの場合半導体、あるいは絶縁体となる。

このときバンドを構成する分子軌道同士の相互作用が大きくなるほどバンド幅は大きくなる。半導体の電子の一部は価電子帯から伝導帯に励起され、価電子帯の上端にはホールが、伝導帯の下端には電子がそれぞれエネルギー幅を持って分布する。このときバンド幅が十分広ければ、伝導帯は部分的に満たされたバンドとなり電子は金属のような伝導が可能となる。しかし、バンド幅が不十分な場合、熱的に励起された電子は格子振動 (フォノン) との相互作用によって形成されるホッピング伝導となる。

バンド伝導とホッピング伝導は実験的には移動度の温度依存性から判別可能である。温度が上昇したとき移動度が増加すればホッピング伝導、減少する場合はバンド伝導と考えられる。また、キャリア移動度の値に大きな差があり、移動度が $10[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ 以上ではバンド伝導、 $1[\text{cm}^2/\text{Vs}]$ 以下ではホッピング伝導と判断しても概ね間違いはない [4]。

1.2 有機ラジカル

1.2.1 安定ラジカル

ラジカル分子とは電荷が 0 の状態で不対電子を持つ原子や分子のことである。ベンジルラジカルの例を以下に示す。

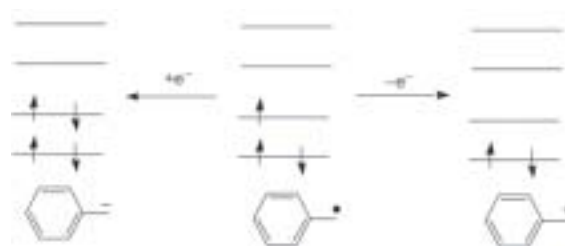


Fig. 1.6: ベンジルラジカル

一般にラジカル分子は反応中間体として現れ、その寿命は非常に短い。しかし、一部の有機ラジカルはその構造的特徴から安定した不対電子を有する。以下に代表的な安定ラジカルを挙げる。

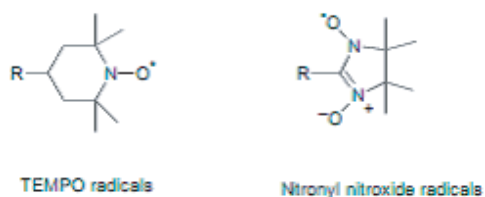


Fig. 1.7: 代表的な安定ラジカル

不対電子が安定に存在する原因は主に 2 つの要素があるとされている。1 つは電子の非局在化の効果であり、不対電子の近くにあるアルキル基などからの影響である。2 つ目は立体障害であり、構造的に不対電子の反応性を弱めている。

1.2.2 有機薄膜中での作用

本研究において有機薄膜中でラジカルが及ぼす影響としては以下のものが考えられる。

1. 吸収帯の増加

ドナー及びアクセプターと異なる部分に吸収帯を持っていれば、効率よく光を吸収できる可能性がある。

2. HOMO-LUMO の変化

異なるバンドを持つ物質が混ざることにより有機層全体の HOMO-LUMO ギャップに影響を与えると考えられる。

3. キャリア移動度の変化

ラジカルは電子、ホールとの反応性が高く、それらを放出しやすい性質を持つ。その効果によりキャリアの移動度が上がると考えられる。

4. トラップとしての効果

3 と同様にキャリアを吸着する性質も高いため、それがトラップとして機能し太陽電池の効率を落とすことも考え得る。

1.3 極低温強磁場での新規現象

我が研究室の鈴木、宮川らはP3HT(Poly(3-hexylthiophene)):PCBM([6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester)を有機層に用いたバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池において、光電流が磁場により減少するという特異な現象を発見した。この現象は極低温にのみあらわれ、20 K 以上になると見られない。

この現象のメカニズムは未だ不明であるが、薄膜中のトラップが何らかの影響を及ぼしているのではないかと推察されている。そのメカニズムの解明から有機半導体内のキャリア輸送メカニズムにおいて新たな知見を得られるのではないかと期待している [6]

。

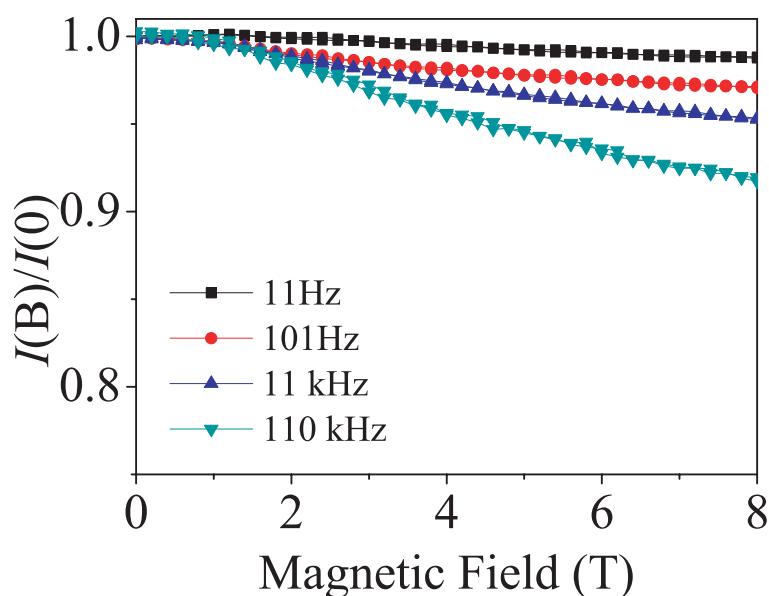


Fig. 1.8: 極低温での磁場依存性

1.4 本研究の目的

有機薄膜太陽電池は新たなエネルギー源として期待されているが、未だ変換効率が低く実用化に至っていないのが現状である。変換効率を上げるためにも未解明な部分の多い有機薄膜中のキャリア輸送機構を解明することが重要と考えられている。

そこで本研究ではラジカルを用いることで有機太陽電池の性能向上を試みるとともに、その性能の変化から有機薄膜の電子物性に関して新しい知見を得ることを目的とした。しかし、ラジカルを用いることで性能の向上を図ることは主な目的ではなく、その際の変化から有機半導体中の物理に関して知見を得ることこそが主目的である。また近年、本研究室では極低温、高磁場において光電流の磁場依存性が観測された。この現象においても有機ラジカルの影響による変化から機構の解明を図りたい。

第2章 実験手法

2.1 有機太陽電池の作製

2.1.1 試料の構造

本研究ではバルクヘテロ型有機太陽電池を試料として用いた。素子の構造は有機層を電極で挟んだ Metal-Insulator-Metal(MIM) 構造をとっている。電極には陰極として Al 電極を用い、陽極として Indium-tin-oxide(ITO) の透明電極を使用した。ITO はソーダガラス上にパターニングされた基板を使用した。この基板上に有機層を成膜した。有機層においては有機太陽電池として機能する活性層と機能を高めるホール輸送層を作製した。活性層では電子ドナー分子として p 型半導体の Regioregular Poly(3-hexylthiophene)(P3HT) を使い、電子アクセプター分子として n 型半導体の [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester(PCBM) を使用した。ホール輸送層は ITO 電極と活性層の間に挿入されている。この層は Poly(2,3-ethylene-dioxythiophene)(PEDOT) と Poly(styrene-sulfonate)(PSS) の混合物からなり、デバイスの整流性を高め、さらに ITO 電極の表面を滑らかにする効果がある。有機層の作製はスピンコーター (株式会社共和理研:K-359S-1) を用いて行い、膜厚を回転数でコントロールした。膜厚の評価はピンでサンプルに段差を作り、この段差を Atomic Force Microscopy(AFM)(SHI NanoTechnology Inc. :Nanopics2100) を用いて測定することで行った。

有機層作製後、真空蒸着法により Al 電極を作製した。真空蒸着には小型真空蒸着装置 (ULBAC:VPC-260) を用いた。膜厚は水晶振動式成膜コントローラ (ULBAC:CRMT-6000) を使用した。各層の厚みは Al 40 nm、P3HT:PCBM:3-QNNN 層 100 ~ 150 nm、PEDOT:PSS 層 ITO 50 nm である。また、試料面積は $2 \times 3 \text{ mm}^2$ となっている。Fig.2.1~Fig.2.6 に本研究で用いた試薬 P3HT、PCBM、3-QNNN の分子構造、デバイスの構造、太陽電池の基本的なエネルギーダイアグラムを示す。

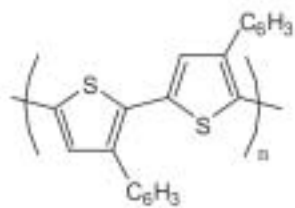


Fig. 2.1: P3HT

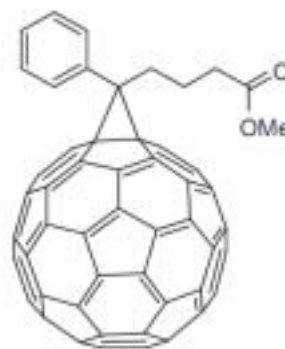


Fig. 2.2: PCBM

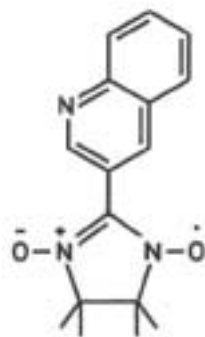


Fig. 2.3: ラジカル分子 3-QNNN

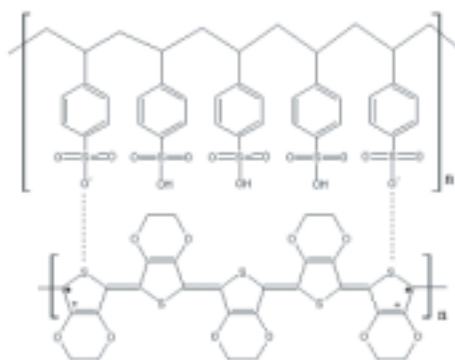


Fig. 2.4: PEDOT PSS

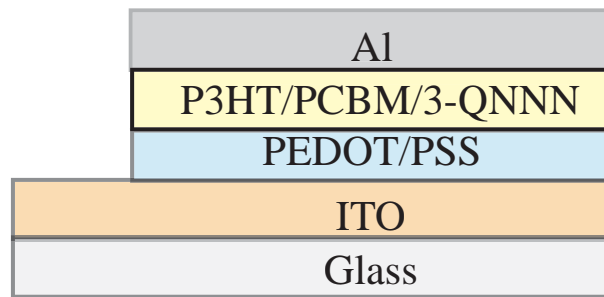


Fig. 2.5: デバイス構造

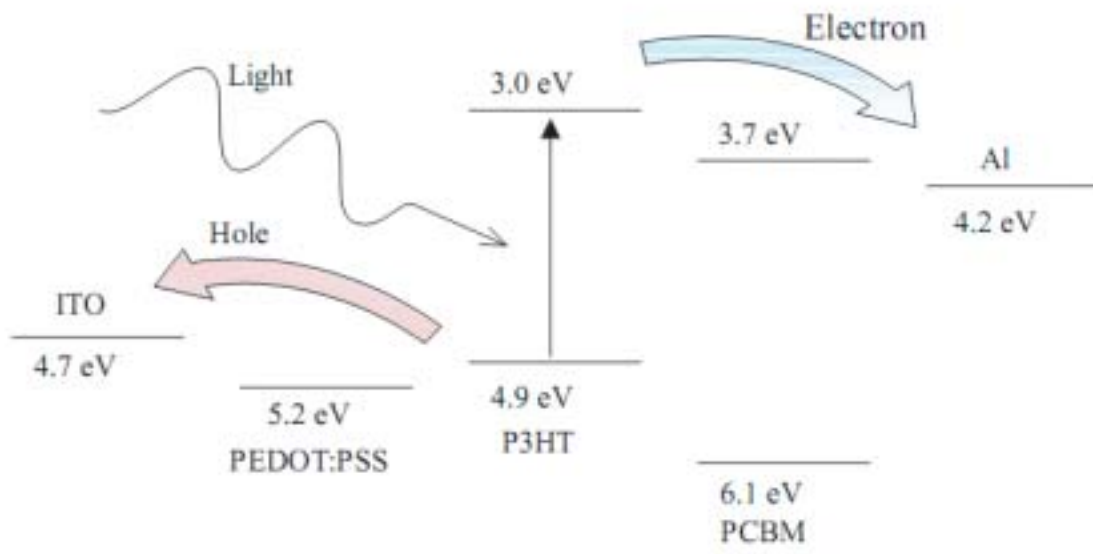


Fig. 2.6: エネルギーバンド

2.1.2 吸収スペクトル

Fig.2.7 に P3HT、PCBM、3-QNNN の吸収スペクトルの測定結果を示す。それぞれの吸収帯は P3HT が 450~650 nm、PCBM は 400 nm 以下、3-QNNN は 410~420 nm 付近である。

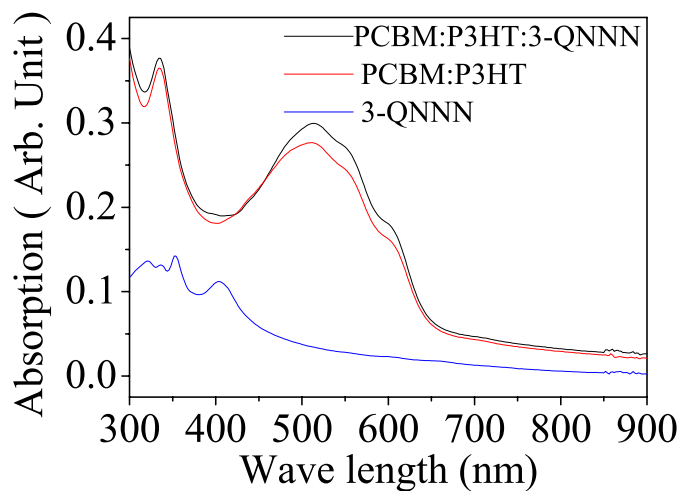


Fig. 2.7: PCBM、P3HT、3-QNNN の吸収スペクトル

PCBM は紫外光しか吸収することができないため、実質 P3HT の光吸収により励起子が生成される。3-QNNN により吸収帯は広くなると考えられるが、全体の構成量の割合から吸収スペクトルに大きな変化は見られない。

2.1.3 試料作製

試料作製に関しては、全て大気中で行っている。試料作製は以下の手順で行った。

1, P3HT:PCBM 混合溶液の作製

P3HT(Aldrich) 1 mg と PCBM(Aldrich) 1 mg を chlorobenzene(和光純薬工業株式会社) 0.1 ml に溶かした。P3HT と PCBM は精製などはせずに購入したものをそのまま使用した。また、ラジカルを用いた試料に関してはこの段階で混合溶液に 3-QNNN(3 quinolyl nitronyl nitroxide) を加えた。

試料は 3 種類作製した。1 つはラジカルを含まない試料、2 つ目はラジカルを重量比で 1% 含む試料、3 つ目はラジカルを重量比で 10% 含む試料である。

2, 基板の洗浄

ITO(500nm)/ ガラス基板を Acetone(和光純薬工業株式会社)、2-Propanol(和光純薬工業株式会社) 溶媒にて超音波洗浄 (iuchi) し、UV オゾン処理した。

3, ホール輸送層の成膜

洗浄した ITO ガラス基板上にホール輸送層 PEDOT:PSS(H.C.Starck:Baytron PAI4083) をスピンコート法にて成膜した。スピンコートの回転数及び時間は 4000 rpm、60 sec で行った。スピンコート後ホットプレート (iuchi:HI-1000) により 110 °C で 15 min 加熱し溶媒を蒸発させた。

4, 活性層の成膜

1 で調製した混合溶液をスピンコート法で成膜した。回転数などのパラメータは始めに 1000 rpm で 5 sec、その後 2500 rpm で 55 sec で行った。同じ回転数において有機ラジカルを含む量による膜厚の変化は見られなかったため、全ての試料はこのパラメータでスピンコートしている。スピンコート後ホットプレートにて 55 °C で 25 min 加熱し溶媒を蒸発させた。さらにホットプレートを用い、140 °C にて 5 min 加熱しアニール処理を施した。

5, Al 電極の作製

真空蒸着装置を用い 10^{-3} Pa 以下にて Al を蒸着し電極を作製した。

6, 配線

カーボンペーストを用いて金線 ($\phi 50 \mu\text{m}$) を取り付けた。

アニール処理を行うことによりデバイスの変換効率が向上することは多くの研究で報告されている。これは加熱することにより PCBM クラスターが数珠繋ぎとなりネットワーク構造を形成し、光吸収率が向上するためと考えられている [7]。

2.2 測定装置及び手法

2.2.1 測定装置

試料の測定は全て超伝導マグネット中ヘリウム雰囲気下で行った。

試料への電圧印加にはエレクトロメーター (Keithley:Model 6517A) を用いた。電流値の測定は定常光での測定では上記のエレクトロメーターを用いた。変調光を用いた光電流測定では試料からの光電流は増幅のために直流電圧アンプ (SIGNAL Recovery:Model 5182) を通し、ロックインアンプ (SIGNAL Recovery:Model 7265) を用いて測定を行った。

磁石には光電流と垂直方向に磁場が印加されるスプリット型超伝導磁石 (Oxford Instruments:0 T ~ 8 T) を用いた。

光源

光源には中心波長が 470 nm の青色 LED (日亜化学) を用いた。光は試料までは直径 1 mm の石英ファイバーを用いて導入し、試料の ITO 側から照射している。

定常光での測定には 470 nmLED に発振器 (NF 回路設計:WF1946A) にて電圧印加した 155 μW の定常光を用いた。変調光での測定では同様の LED に発振器で周波数を変調させ光を出力した。

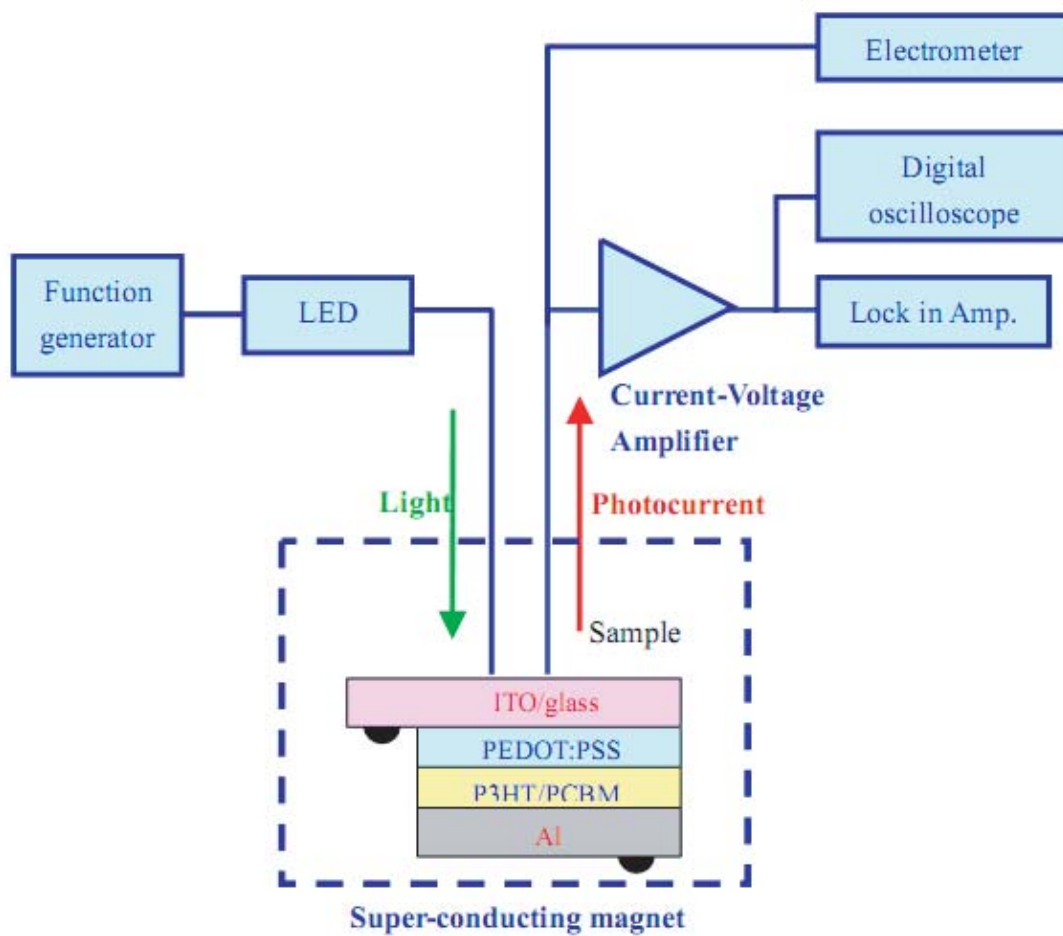


Fig. 2.8: 装置模式図

2.2.2 測定手法

電流電圧測定

定常光照射時と暗時の電流電圧測定を行った。この電流電圧測定から短絡光電流 (I_{sc})、開放端電圧 (V_{oc})、試料の評価を行った。電流電圧特性は3つの試料全てで測定することができた。これらの測定は各温度、磁場中にて測定した。

光電流温度依存性

変調光を用いることで1パルスあたりの光キャリアの数を制御し測定を行うことができる。また、有機物には薄膜化することで微結晶化する物質が存在する。その粒界として存在している微結晶内における伝導を変調光を用いれば測定することができると考えられる。

変調光を用いた光電流測定においては全てバイアス電圧をかけず、短絡電流で測定を行っている。変調光は発振器にて周波数を $10\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$ までの範囲で変調させた。

温度依存性、磁場依存性ではその内の6点の周波数を選んで測定している。温度に関しては常温から 1.8 K の間で変化させ、測定を行っている。

波長 525 nm の光でも同様の測定を行ったが、データに大きな違いはなく青色光の方がノイズが少なかったため測定にはこちらを用いた。

光電流磁場依存性

磁場を印加した状態で 0 T から 8 T まで光電流を測定した。この測定は 1.8 K 、 10 K 、 30 K の低温と 100 K 、 200 K の高温について行った。

この測定における狙いは極低温における磁場依存性を観測し、さらにラジカルの有無によってどのような影響があるか調べることである。また、高温においても何らかの特異なふるまいが存在するか調べる意味もある。

光電流周波数依存性

周波数を変化させその依存性を測定した。これまで低温での周波数特性は測定されていないため、光電流が周波数、ひいては一度に注入されるキャリア数にどのような影響を受けているのかを調べるのがこの測定の目的である。

ラジカルを10%含む試料については高周波側での挙動がおかしかったことと光電流の低さからデータを掲載していない。

第3章 結果・考察

3.1 I-V 特性

エレクトロメーターで電圧を印加し、定常光下と暗状態で測定した。その結果を以下の Fig.3.4~Fig.3.17 に示す。

また、Fig.3.8、Fig.3.9 は磁場依存性のために作製した試料での測定結果であり、Fig.3.4、Fig.3.5 と異なる。ラジカルを用いることで最も大きな変化があったのは高温部であった。200 K においては 1% ラジカルを含む試料では通常の試料と比べて V_{oc} は減少したものの I_{sc} は大きくなり、全体の効率は上昇した。しかし、ラジカルを 10% 含む試料では I_{sc} 、 V_{oc} ともに減少し、効率は著しく下がってしまった。低温になるにつれその効果は目立たなくなったが、 V_{oc} は高温部と同様ラジカルの含有量に依存している。 I_{sc} に関しては試料依存性が強く、試料によってある程度変化してしまうためまだ確証は持てないが、 V_{oc} に関しては試料依存性は少なく確度の高い情報であると言える。低温部においては I-V 特性は非常に似たカーブを描くが、やはり V_{oc} はラジカルの含有量に依存したあたいをとっている。また、どの試料、温度でも磁場による影響は見られなかった。

この V_{oc} との関係性は明らかにラジカルが影響を与えたものである。そのことから 3-QNNN の SOMO のエネルギー準位の位置が推測できる。大気中光電子分光装置での計測によると、3-QNNN の仕事関数は 5.94eV であったが、SOMO が V_{oc} に影響を与えていると考えれば、このエネルギー準位は HOMO を表していることがわかる。そして SOMO は Al と ITO のエネルギー準位の間にあると思われる。これらの様子を次の Fig.3.1 に示す。

本来、 V_{oc} には電極の仕事関数の差が現れている。しかし、この V_{oc} が減少しているということはラジカルを含むことで見た目のエネルギーギャップが小さくなっていると考えられる。私はエネルギーギャップが小さくなる原因として有機層のバンドがラジカルによって変化していると推察した。ラジカルは非常にイオン化しやすい物質であるため電極界面においてイオン化している可能性は十分あると思われる。電極界面でのイオン化により有機層のバンドが以下の Fig.3.2、Fig.3.3 のように曲げられ、その結果 V_{oc} が小さくなる。

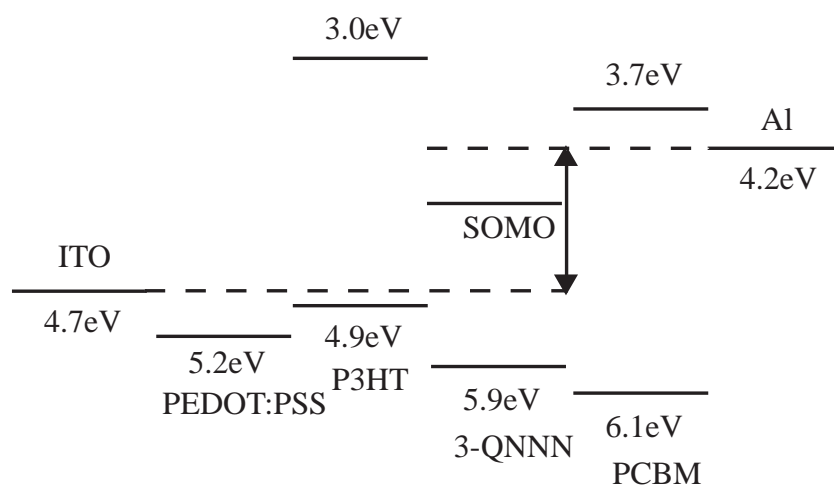
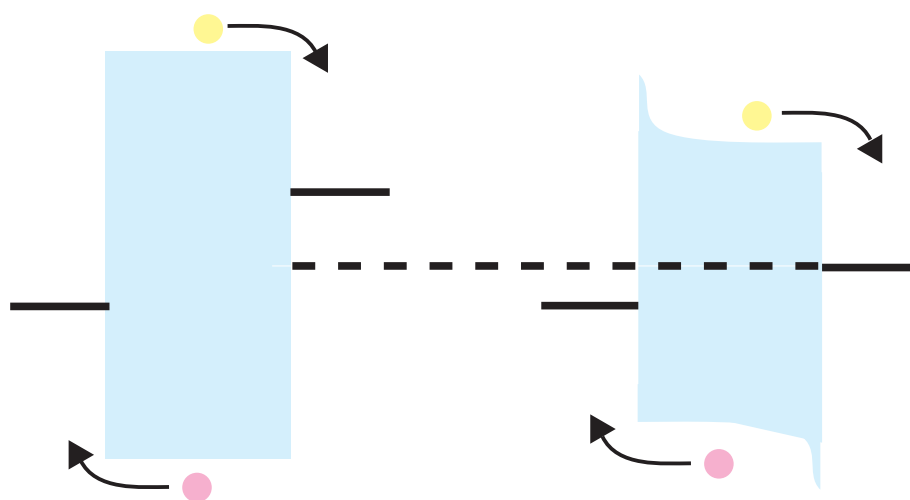
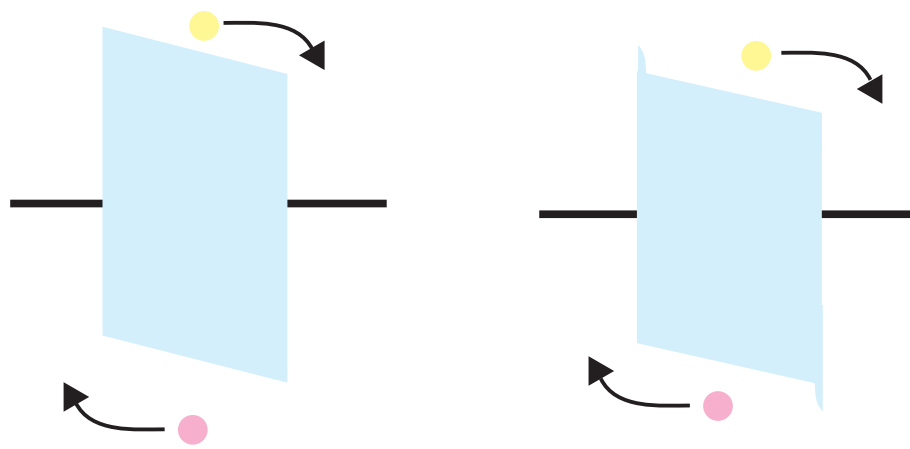


Fig. 3.1: 3-QNNN を含むエネルギーバンド

Fig. 3.2: ラジカルによるイオン化の模式図 V_{oc} Fig. 3.3: ラジカルによるイオン化の模式図 I_{sc}

3.1.1 高温部

0 T における I-V 特性

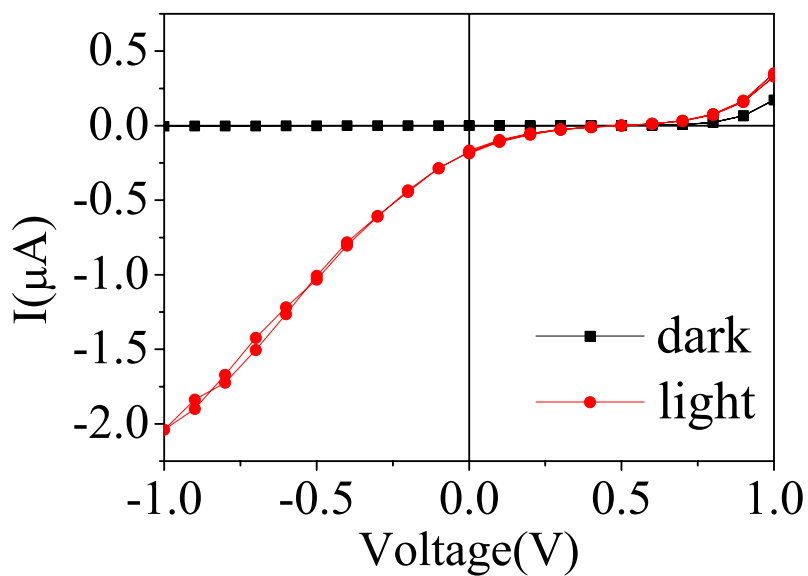


Fig. 3.4: 200K ラジカルを含まない試料の I-V 特性

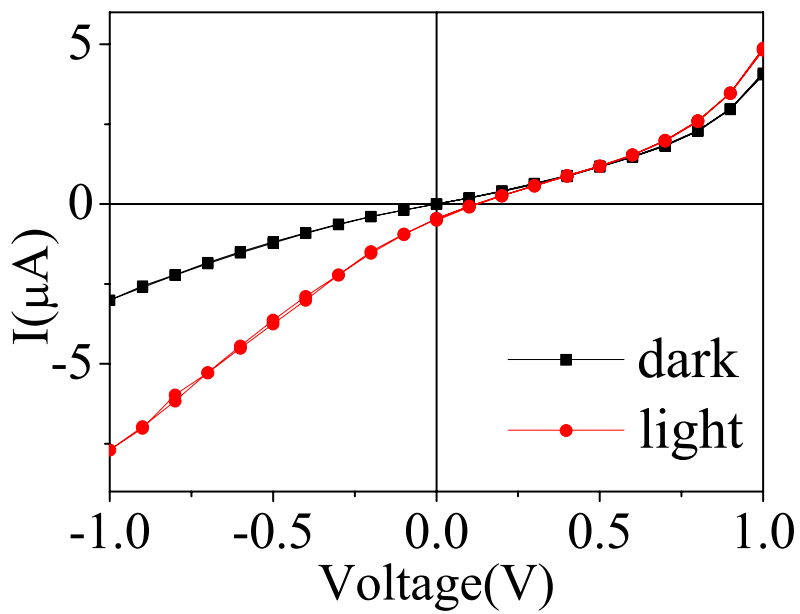


Fig. 3.5: 200K ラジカル 1% を含む試料の I-V 特性

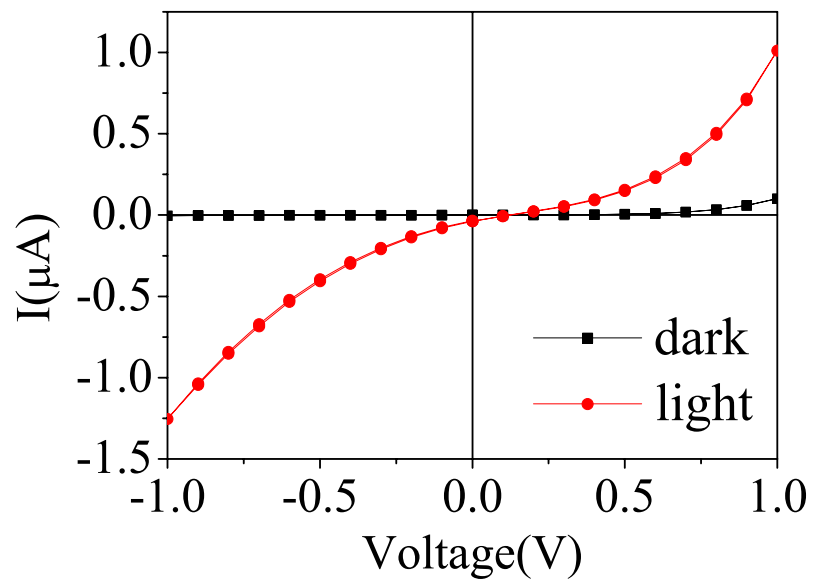


Fig. 3.6: 200K ラジカル 10% を含む試料の I-V 特性

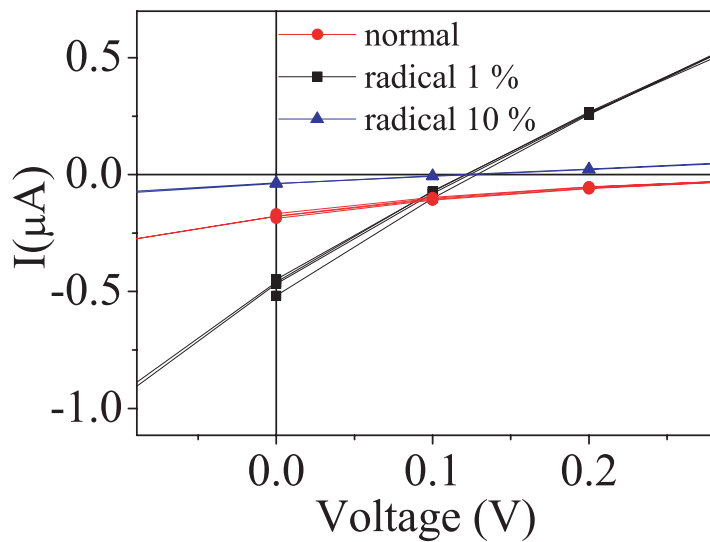


Fig. 3.7: 200K 光照射下での I-V 特性の比較

200 K における I-V 特性の磁場依存性

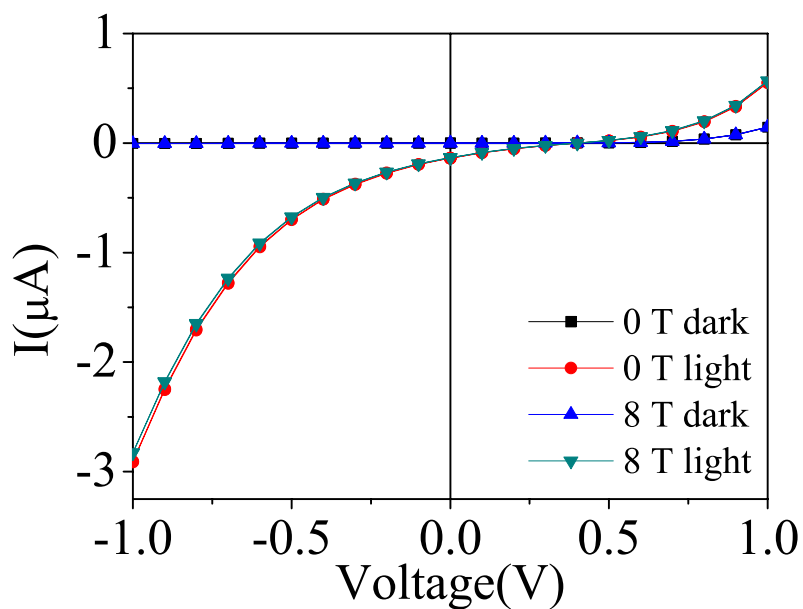


Fig. 3.8: 200K ラジカルを含まない試料の I-V 特性磁場依存性

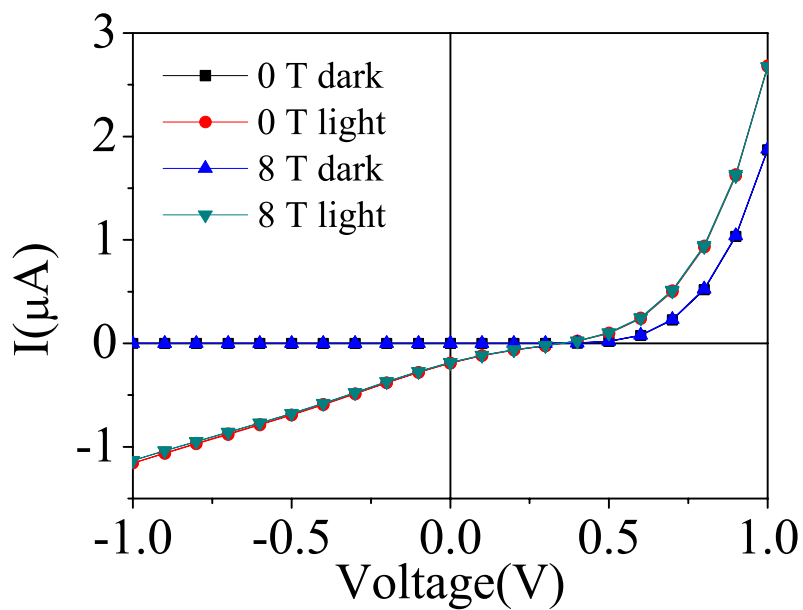


Fig. 3.9: 200K ラジカルを 1% 含む試料の I-V 特性磁場依存性

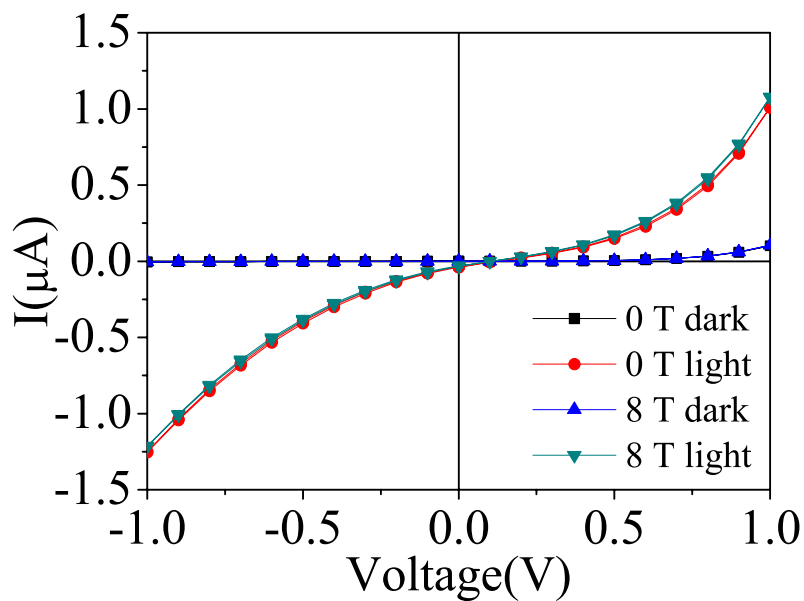


Fig. 3.10: 200K ラジカルを 10% 含む試料の I-V 特性磁場依存性

3.1.2 低温部

0 T における I-V 特性

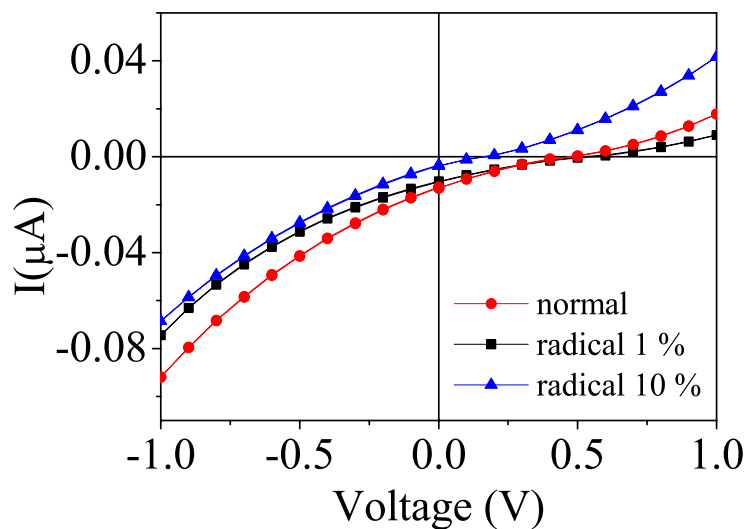


Figure 3 各試料の1.8 Kにおける電流電圧特性

Fig. 3.11: 1.8 K 光照射下での I-V 特性の比較

2 K における I-V 特性の磁場依存性

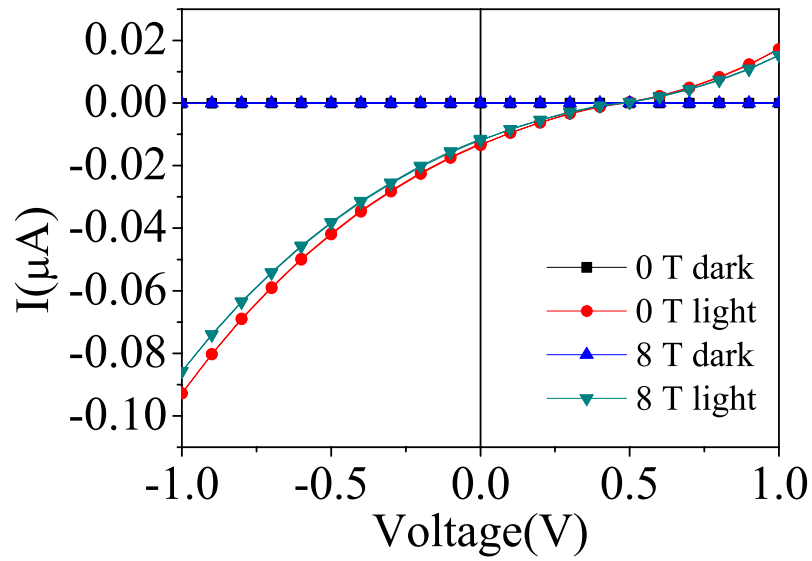


Fig. 3.12: 1.8 K ラジカルを含まない試料 I-V 特性磁場依存性

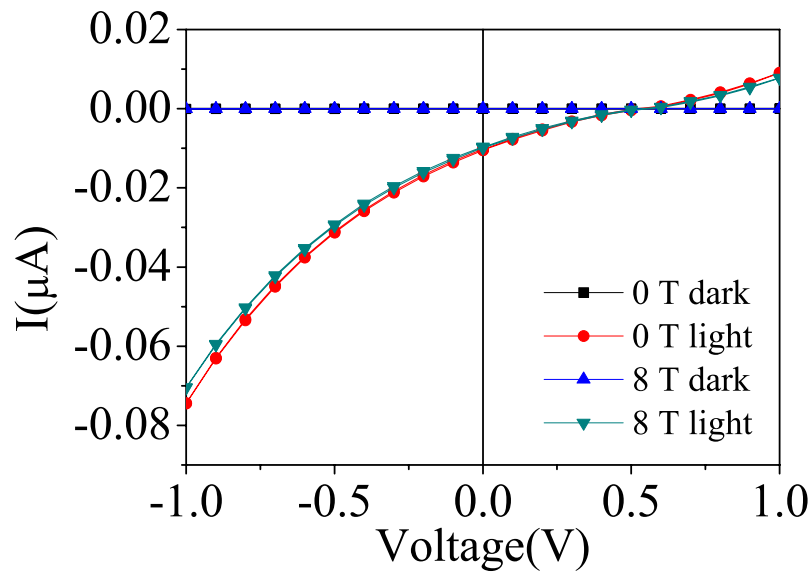


Fig. 3.13: 1.8 K ラジカルを 1% 含む試料 I-V 特性磁場依存性

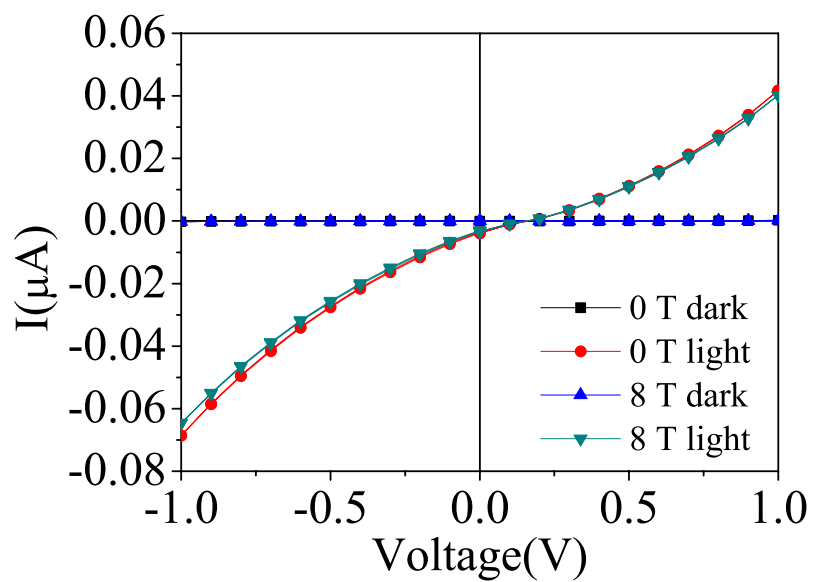


Fig. 3.14: 1.8 K ラジカルを 10% 含む試料 I-V 特性磁場依存性

30 K における I-V 特性の磁場依存性

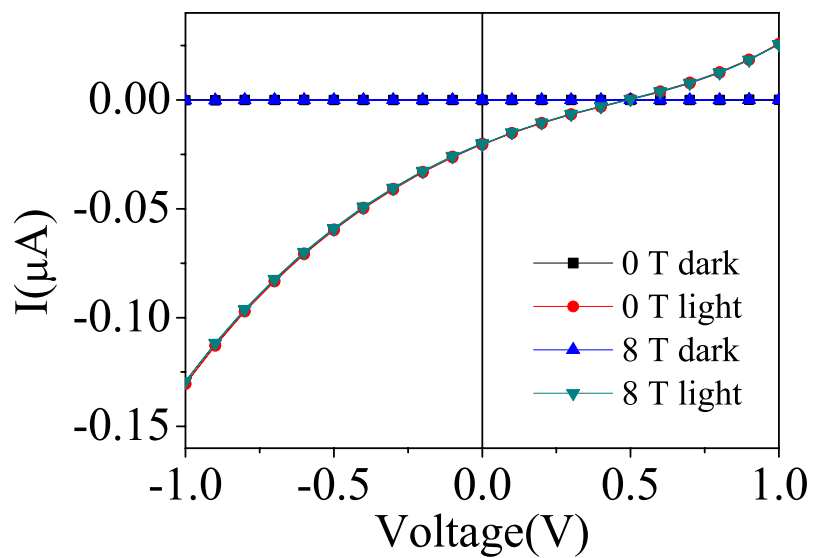


Fig. 3.15: 30 K ラジカルを含まない試料 I-V 特性磁場依存性

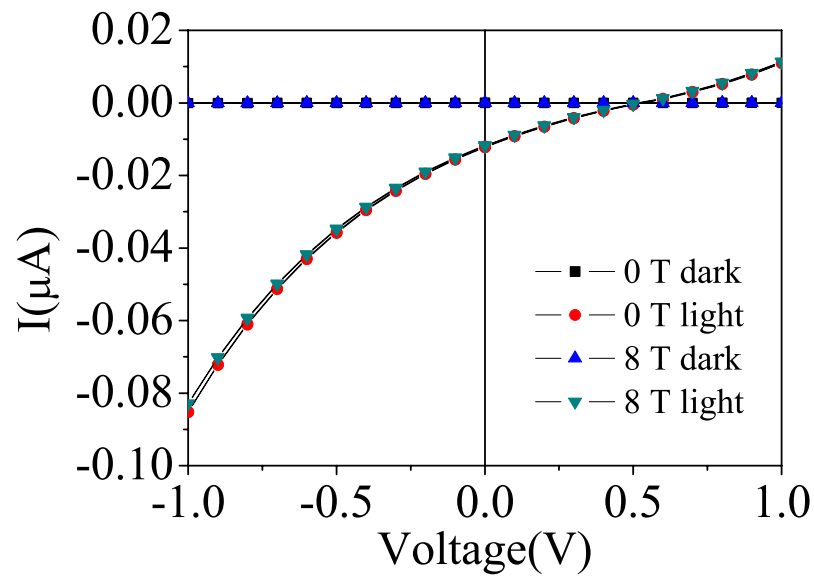


Fig. 3.16: 30 K ラジカルを 1% 含む試料 I-V 特性磁場依存性

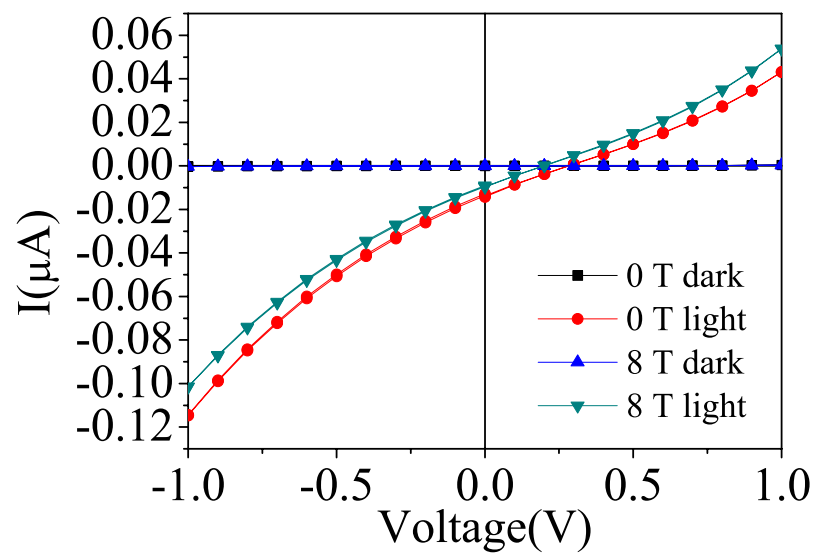


Fig. 3.17: 30 K ラジカルを 10% 含む試料 I-V 特性磁場依存性

3.2 磁場依存性

磁場を印加した際の光電流の変化を測定した。光電流の測定においてラジカルを10%含む試料ではノイズが大きく、光電流が小さいこともあり掲載していない。ノイズの原因としてはラジカルを多く含むことで有機層が複雑な構造となってしまったことが関わっている可能性がある。

通常の試料、ラジカルを含む試料ともに極低温において磁場による光電流の減少が観測された。さらにどちら場合も周波数により減少の割合が大きく異なるという特徴を持っていた。この効果はトラップによるものと考えられる。そのメカニズムの模式図を以下に示す。

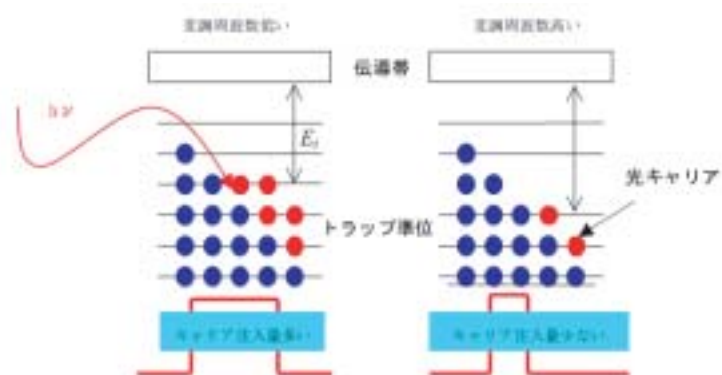


Fig. 3.18: 磁場による光電流低下の模式図

光照射により生成されたキャリアは有機薄膜中に存在するトラップ準位と非常に不安定な平衡状態をとっていると考えられる。本実験においては変調光を用いることで周波数によって注入されるキャリア数が異なる。キャリアの数がことなるので平衡状態となるトラップ準位も変わる。よって、見かけの活性化エネルギーが変化し、異なる光電流の強度を示す。

つまり、低周波においては注入されるキャリアの数が多いので、必然的に埋められるトラップ準位も多くなる。このとき浅いトラップ準位との熱平衡状態となり、活性化エネルギーは小さくなると予想される。高周波においては逆のプロセスで活性化エネルギーが大きくなると予想される。このような結果から光電流の減少が起きたのではないかと考えられる。

一方、ここでもラジカルを含むことによりその磁場依存性に大きな変化が見られた。まず、Fig.3.19 と Fig.3.20 の比較から、その依存性自体が2倍程度大きくなったことが挙げられる。ここでの Fig.3.19 のグラフは前研究のデータである [6]。通常の試料では8 Tあたり1割程度の減少がせいぜいであったが、最も効果が顕著に現れる周波数では2割を超える減少が見られた。

さらに興味深いのはその減少の仕方である。0 T 付近のグラフを見れば明らかであるが、高周波において一次関数的に減少している。本来、通常の試料の磁場依存性に見られるように二次関数的な緩やかなカーブを描き減少した後、一次関数的に減少していく。この違

いはやはりラジカルを含むことによる特性と考えられる。このような一次関数的な磁場依存性は強磁性体においてよく見られる。

今回用いたラジカルは0.5K 以下において強磁性体となることが知られているが、本実験ではその温度には達していないため強磁性体としては振舞っていないはずである。そのため、ラジカルとしての効果により擬似的に強磁性体のような性質を持ったのではないかと考えられる。

3.2.1 極低温における磁場依存性

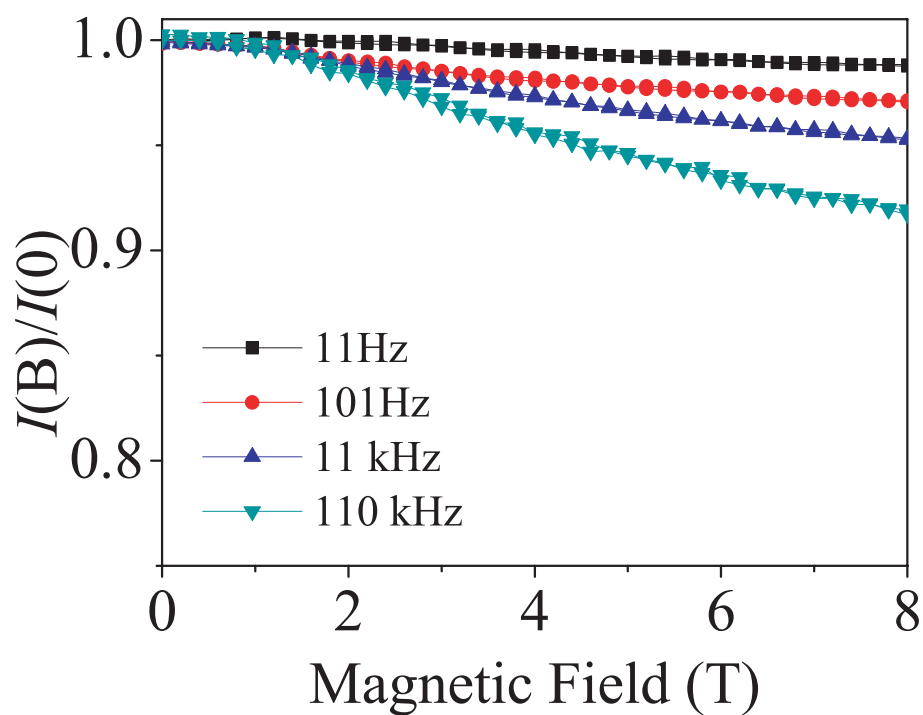


Fig. 3.19: 1.8 K ラジカルを含まない試料の磁場依存性

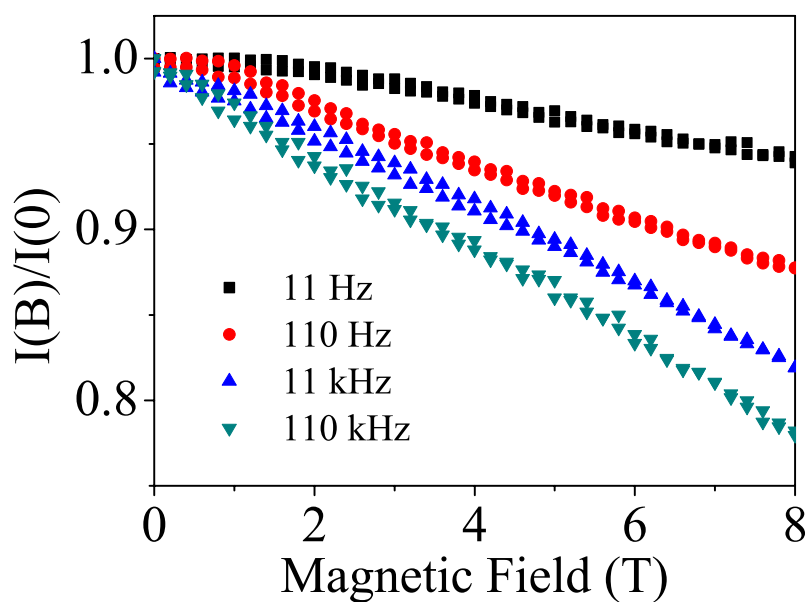


Fig. 3.20: 1.8 K ラジカルを 1% 含む試料の磁場依存性

0 T 付近の磁場依存性

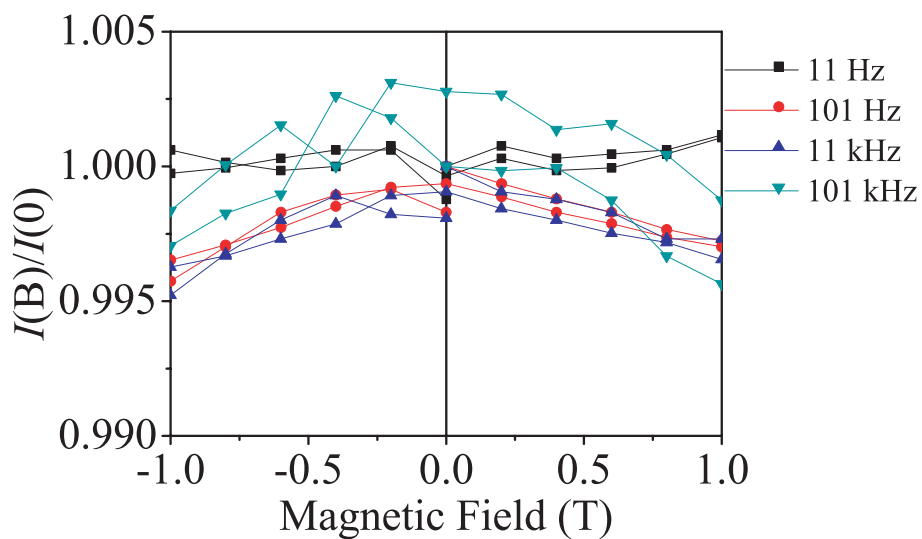


Fig. 3.21: 1.8 K ラジカルを含まない試料の磁場依存性 (0 T 付近)

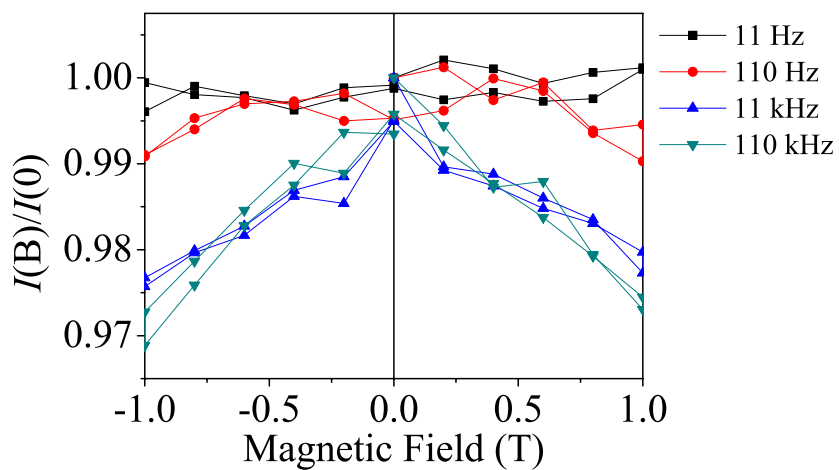


Fig. 3.22: 1.8 K ラジカルを 1% 含む試料の磁場依存性 (0 T 付近)

3.2.2 低温における磁場依存性

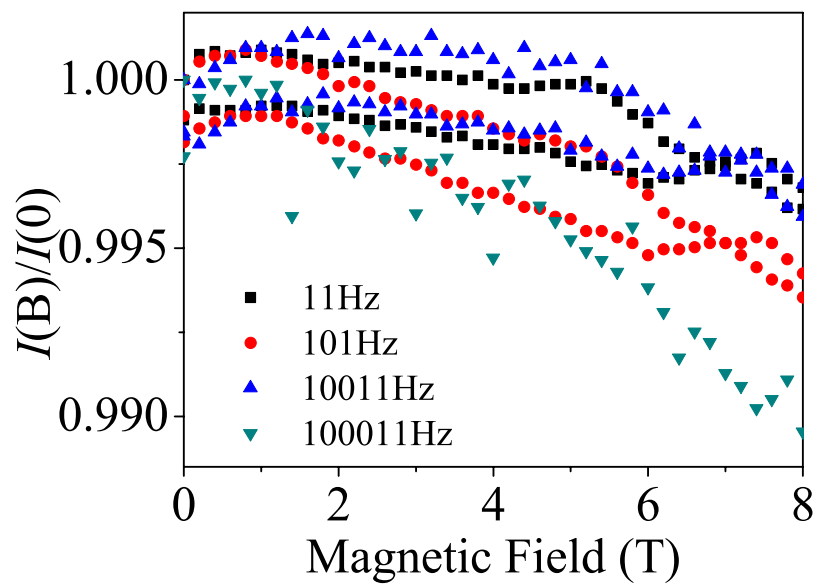


Fig. 3.23: 10 K ラジカルを含まない試料の磁場依存性

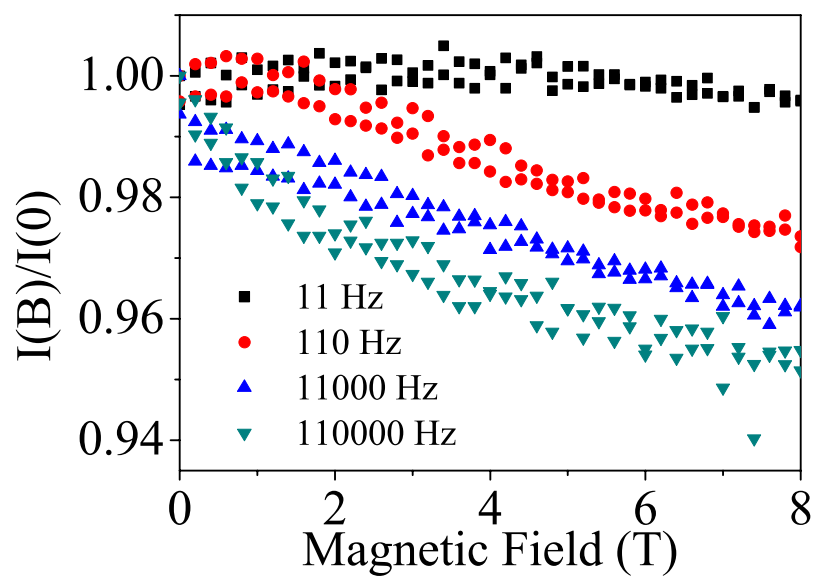


Fig. 3.24: 10 K ラジカルを 1% 含む試料の磁場依存性

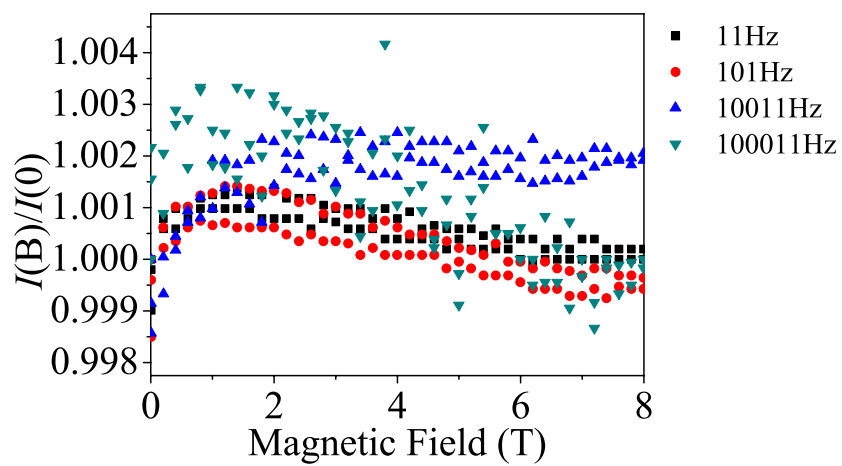


Fig. 3.25: 30 K ラジカルを含まない試料の磁場依存性

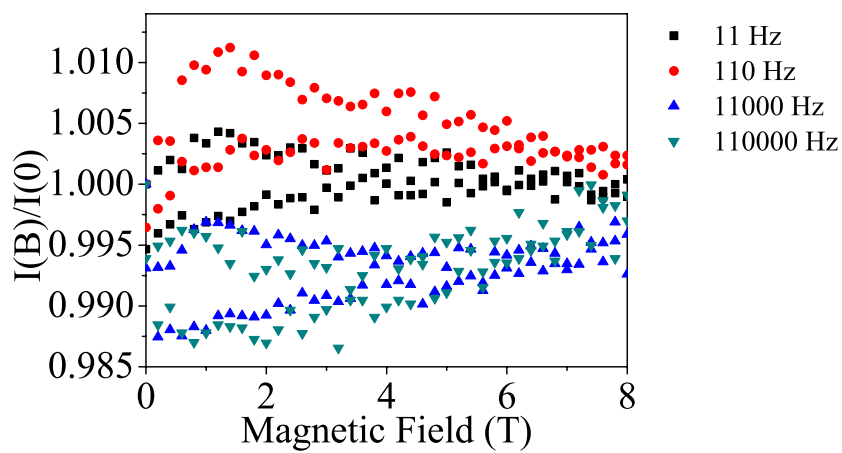


Fig. 3.26: 30 K ラジカルを 1% 含む試料の磁場依存性

3.3 温度依存性

光電流温度依存性を示す。温度依存性はラジカルを含むものと通常の試料とで同様の傾向が見て取れる。10 K 以下において磁場依存性が現れ、光電流が減少しているのがわかる。この測定において通常試料の温度依存性が途切れてしまっているのは、装置の不具合により測定が行えなかった部分である。低温、磁場中の温度依存性を比較した場合、磁場による影響の大きさの差が見て取れる。

3.3.1 低温での温度依存性

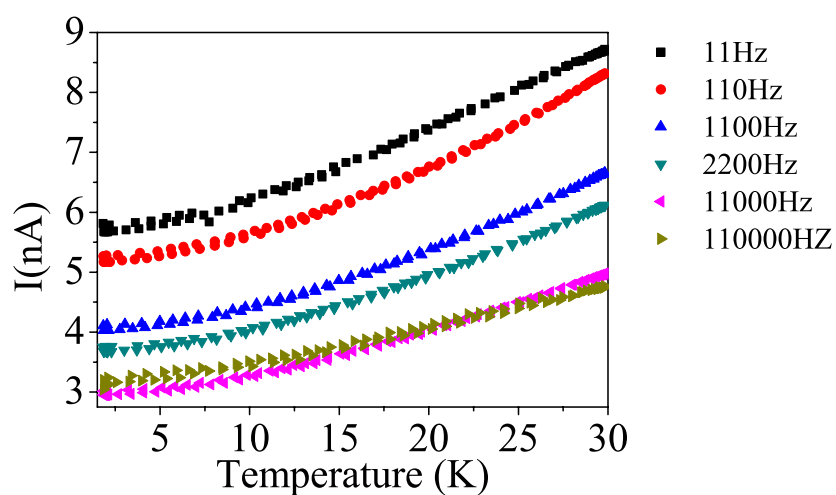


Fig. 3.27: ラジカルを含まない試料の温度依存性

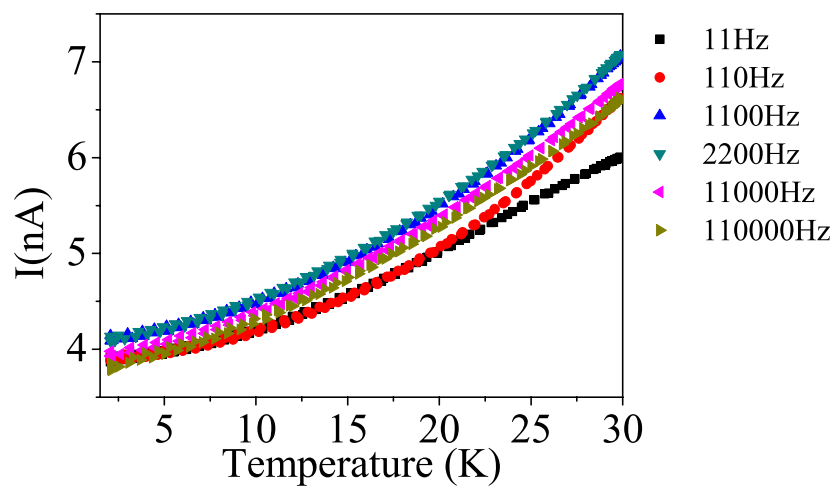


Fig. 3.28: ラジカルを 1% 含む試料の温度依存性

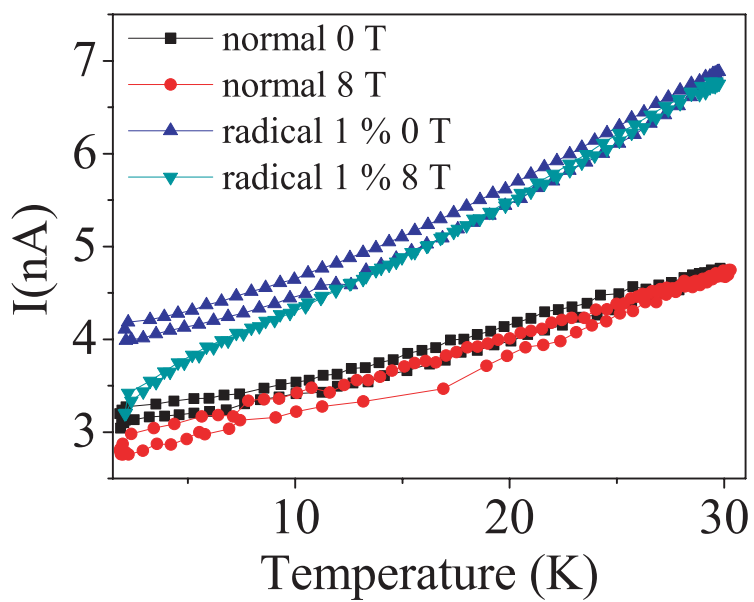


Fig. 3.29: 110000 Hz 光電流温度依存性 磁場中との比較

3.3.2 高温までの温度依存性

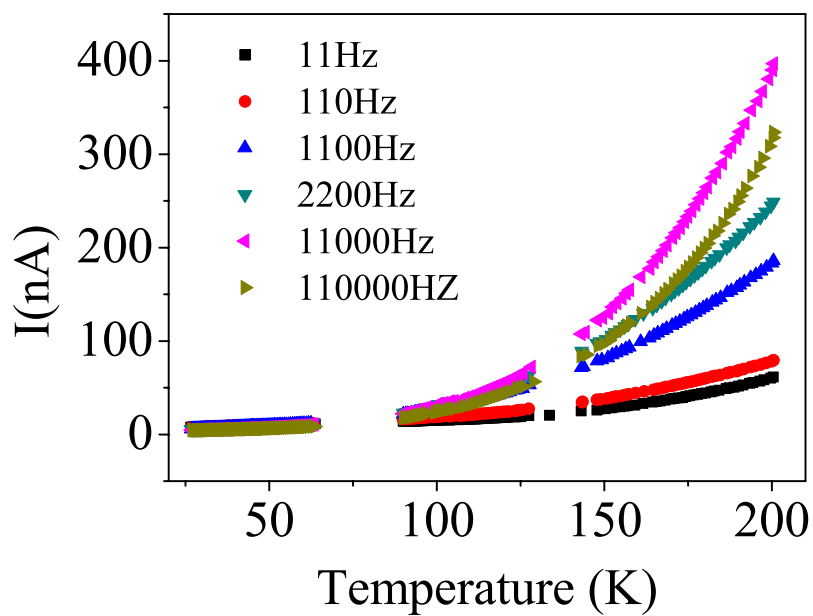


Fig. 3.30: ラジカルを含まない試料の温度依存性

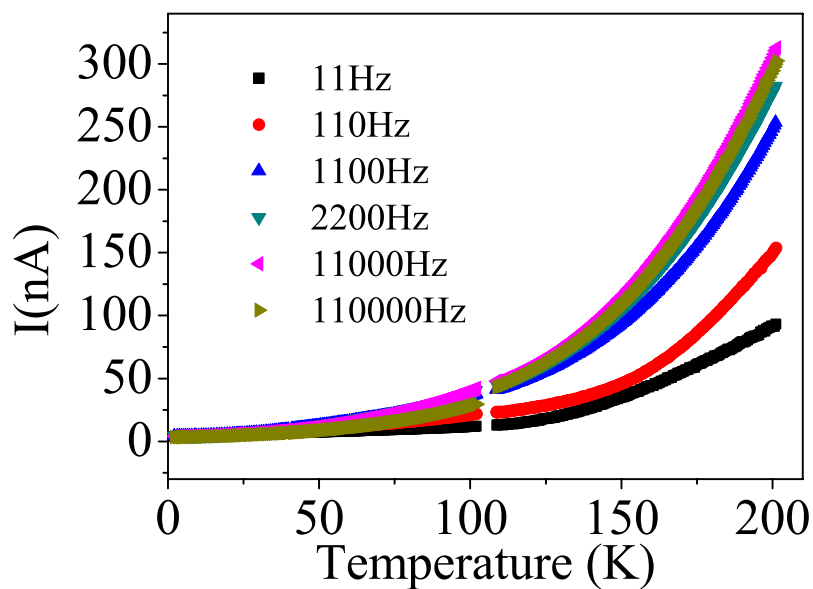


Fig. 3.31: ラジカルを 1% 含む試料の温度依存性

3.4 周波数依存性

周波数依存性を以下の Fig.3.32~Fig.3.37 に示す。低温において通常の試料では低周波ほど光電流は大きく、周波数が高くなるにつれ減少している。それに比してラジカルを含む試料では 1000 Hz 付近にピークが見られ、その後光電流が減少している。

これが 100 K になるとラジカルを含まない試料、ラジカルを含む試料共にピークが見えるようになる。さらに 200 K においてラジカルを含む試料ではピークが高周波側で見えなくなっている。

このように温度が上がるにつれてこのピークは高周波側にずれていき、ラジカルを含む試料のピークは通常のそれよりもやや高周波側にずれていると言える。

極低温においては磁場依存性により磁場を印加した場合に光電流の大きさが異なるが、ピーク位置には変化がない。同様に磁場依存性のない高温部においてもピーク位置などの変化は見られなかった。

3.4.1 周波数依存性

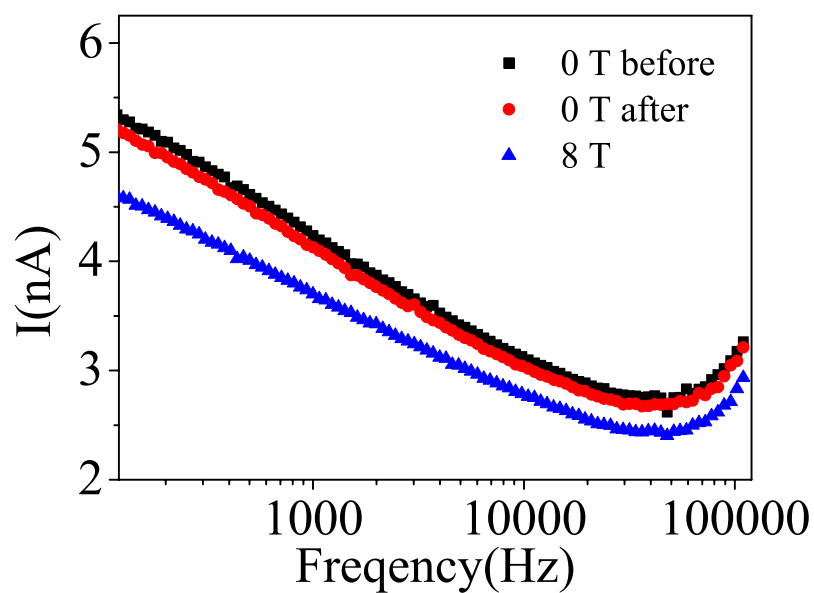


Fig. 3.32: 1.8 K ラジカルを含まない試料の周波数依存性

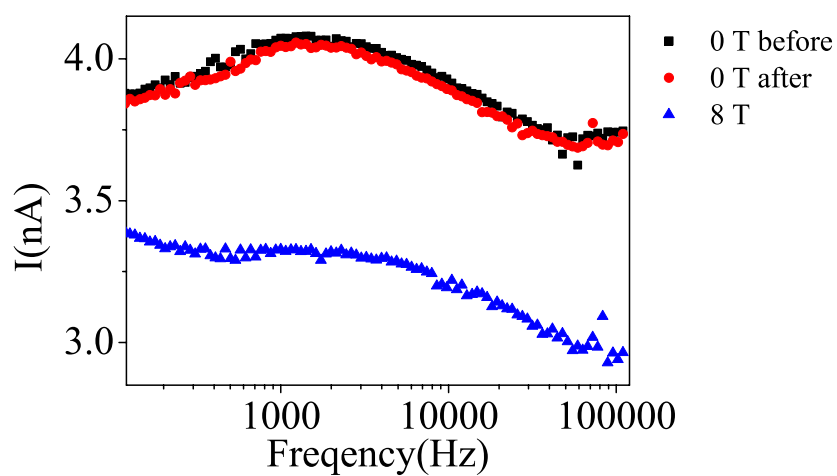


Fig. 3.33: 1.8 K ラジカルを 1% 含む試料の周波数依存性

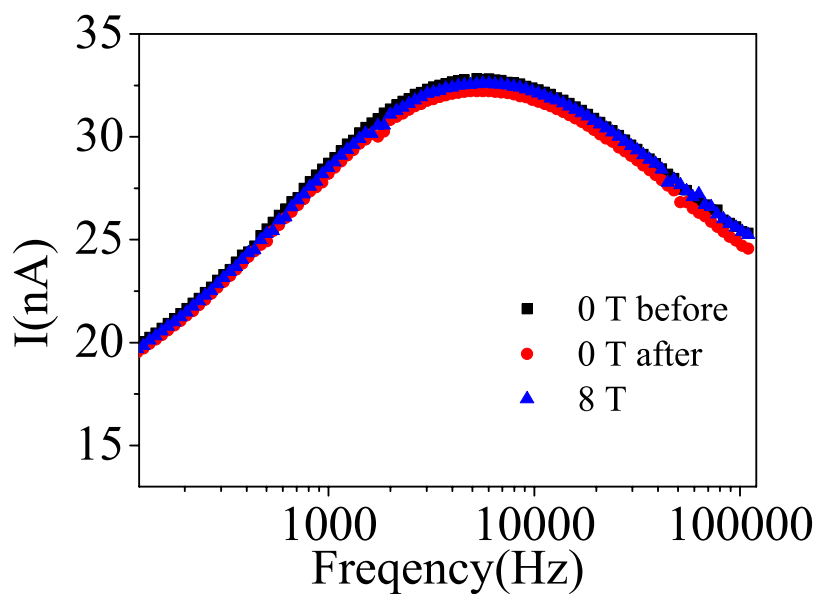


Fig. 3.34: 100 K ラジカルを含まない試料の周波数依存性

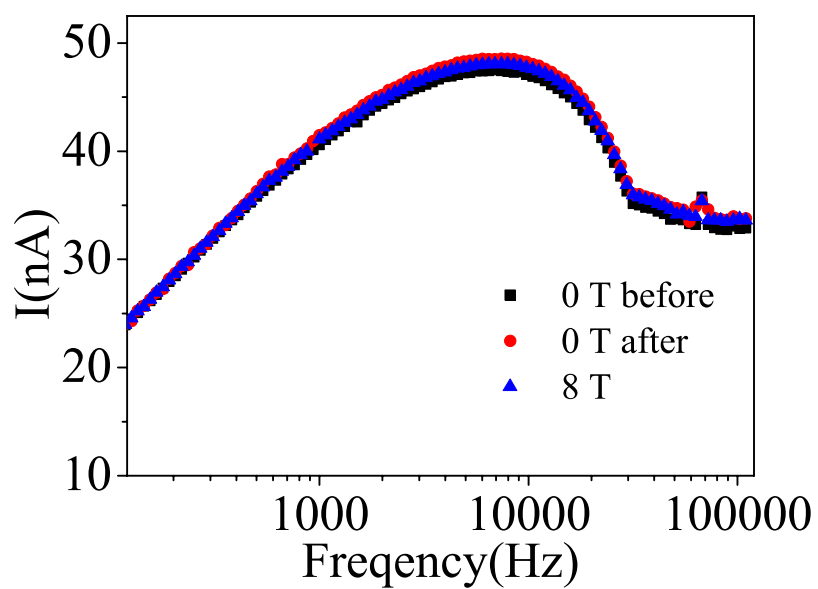


Fig. 3.35: 100 K ラジカルを 1% 含む試料の周波数依存性

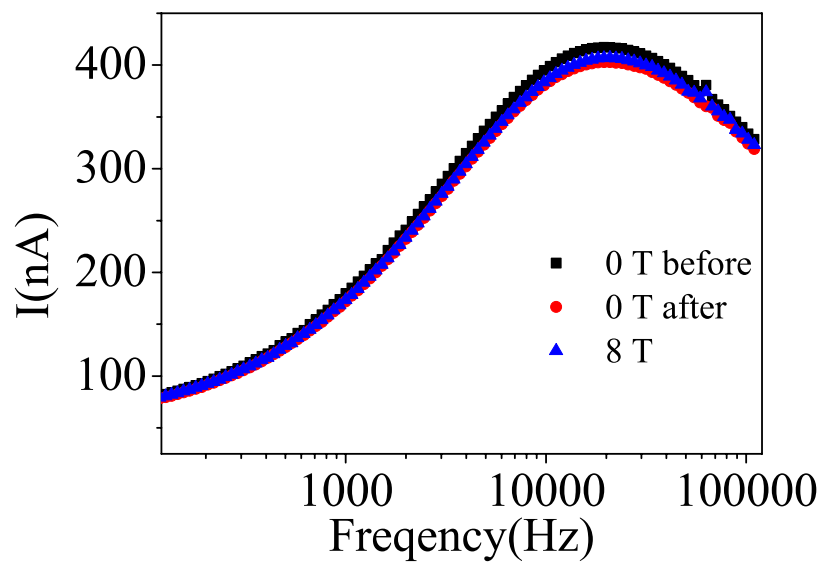


Fig. 3.36: 200 K ラジカルを含まない試料の周波数依存性

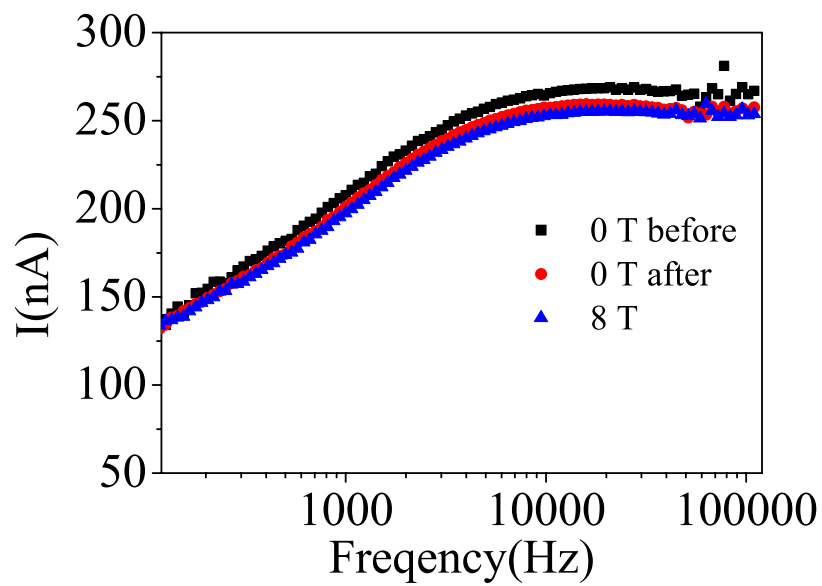


Fig. 3.37: 200 K ラジカルを 1% 含む試料の周波数依存性

3.4.2 磁場による不可逆的变化の可能性

磁場を印加し周波数依存性を測定した結果、磁場印加中の周波数依存性が印加前から変化した場合があった。以下にその様子を示す。これらの変化は磁場の印加を止めた後もそのままであり、試料中有機層に磁場が何らかの不可逆な変化を起こした可能性がある。しかし、この現象の起こる条件、メカニズムなど不明な部分が多く、今後詳しく調べる必要がある。

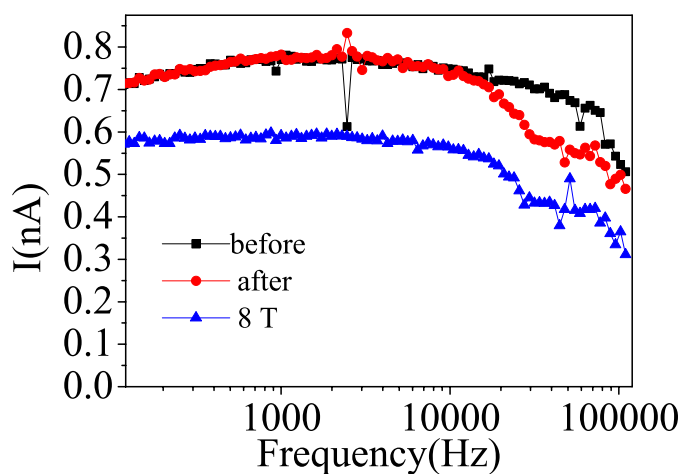


Fig. 3.38: 磁場を印加した場合の不可逆な変化 1

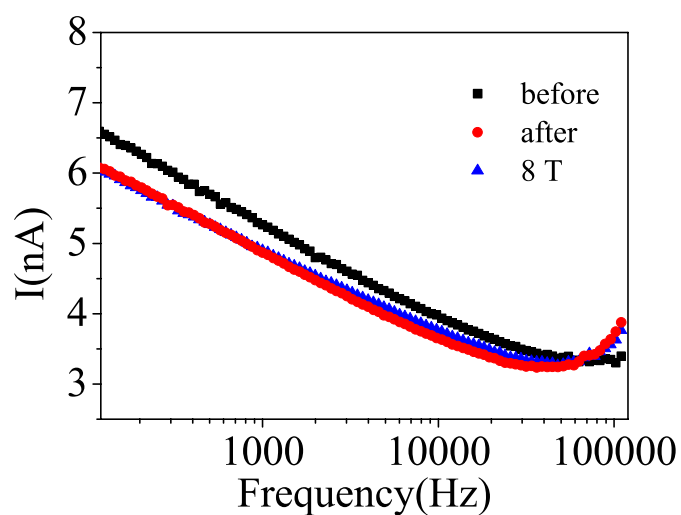


Fig. 3.39: 磁場を印加した場合の不可逆な変化 2

第4章 結論

本研究では有機ラジカルを有機層に含む太陽電池を作製し、光電流を得ることを試みた。ラジカルの濃度を変化させ太陽電池に最適な濃度を調べたところ、重量比 1% の有機ラジカルを含んだ試料において高い変換効率が得られた。ラジカルを含まない試料とラジカルを 1% 含む試料、10% 含む試料の 3 種類を作製し測定を行った。測定は定常光における電流電圧特性測定、変調光下における光電流の磁場依存性、温度依存性、周波数依存性の測定を行った。しかし、ラジカルを 10% 含む試料については定常光での測定は行えたが、変調光を用いた測定ではノイズが大きくなり有効なデータが得られなかった。この点については今後改善していく必要がある。

定常光を用いた電流電圧特性測定では 200 K においてラジカルを 1% 含む試料が最も高い効率を得た。また、ラジカルの濃度が濃くなるほど V_{oc} が小さくなるという関連性があることがわかった。この関連性は電極界面におけるラジカルのイオン化が原因であると考えられる。

極低温においてラジカルを含んだ場合でも変調光を用いた光電流の測定を行い、それが磁場の影響を受けることを確認した。さらに磁場による光電流の減少の仕方が非常に特徴的であった。ラジカルを含まない試料では 0 T 付近では光電流が緩やかなカーブを描いて減少していくが、ラジカルを含む試料では一次関数的な減少が見られた。

参考文献

- [1] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48, 183 (1986).
- [2] M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. 58, 1602 (1991).
- [3] P. Peumans, A. Yakimov, S. E. Forrest, J. Appl. Phys. 93, 3693 (2003).
- [4] 日本化学会編、 π 電子系有機固体、学会出版センター
- [5] 松尾直人、半導体デバイス、コロナ社
- [6] N. Suzuki, M. Miyakawa, M. Matsuda, H. Tajima, J. Phys. Soc. Jpn 76, 023709 (2007).
- [7] H. Spanggaard, F. C. Krebs, Solar Energy Mater. Solar Cells, 83, 125 (2004).
- [8] S. Vaddiraju, M. Mathai, E. Kymakis, F. Papadimitrakopoulos, Chem. Mater. 19, 4049-4055, (2007).
- [9] N. P. Raju, T. Savrin, V. N. Prigodin, K. I. Pokhodnya, J. S. Miller, A. J. Epstein, J. Appl. Phys. 93, 6799 (2003).
- [10] Clayden, Greeves, Warren, Wothers, Organic Chemistry, OXFORD UNIVERSITY PRESS

謝辞

本研究を行うにあたり、田島研究室をはじめとする多くの方々に大変お世話になりました。

指導教官である田島裕之准教授にはこのような興味深いテーマを与えていただいたこと、またそれだけではなく装置の仕組みから測定プログラムに関すること等、多くの機会にご指導いただいたことに心より感謝いたします。

また松田真生氏には研究室での過ごし方から、プレゼンテーションのアドバイスなど幅広い分野で助力をいただきました。誠に感謝しております。

田島研究室研究員鳥塚潔氏には、研究や装置の立ち上げに際し多くの助言をいただきました。深く御礼申し上げます。

田島研究室の学生の皆様にも大変お世話になりました。先輩である井上心愛氏、小蓑剛氏、磯崎晶氏、梶雅志氏、宮川幹司氏、安井基陽氏、関口雄輔氏には研究に関する適切なアドバイスや研究室での生活など数え切れない程多くの助けをいただきました。本当に感謝しております。また、半分同期で半分後輩である吉松氏、後輩である清水智子氏、林義之氏にはヘリウムのトランスファーや掃除等身近なところで協力していただきました。深く感謝しております。田島研究室の方々には私が10月入学という特殊な入学の仕方であるにも関わらず、暖かく迎え入れて下さり、この点に関しても重ねて御礼申し上げます。

理研計器の方々には大気中光電子分光装置を使用させていただきました。深く御礼申し上げます。

最後に充実した学生生活を過ごせる環境を与えてくれた両親を始めとする家族に心から感謝いたします。

2009 年 7 月
石橋 整

appendix

以前の研究において多層積層薄膜を用いた電圧印加電流測定を行った。その実験においても V_{oc} に変化が見られたので報告する。この実験において用いた試料の模式図を Fig.1 に示す。

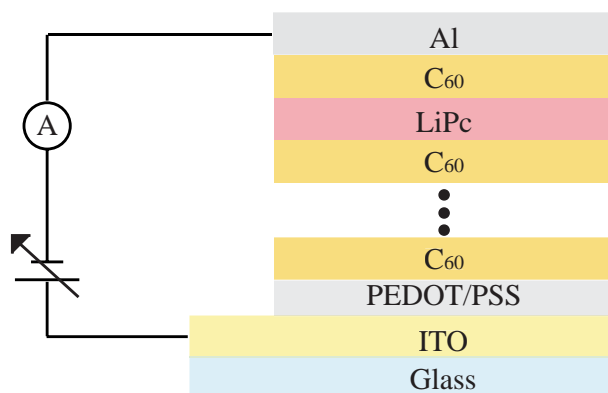


Fig. 1: ラジカルによるイオン化の模式図 V_{oc}

この試料において電流電圧特性を測定した結果が Fig.2、Fig.3 である。

これらの結果から多層積層薄膜においても V_{oc} に変化があることがわかる。この結果も今回の実験結果と合わせるとラジカルによるバンド構造の変化が原因であると考えられる。

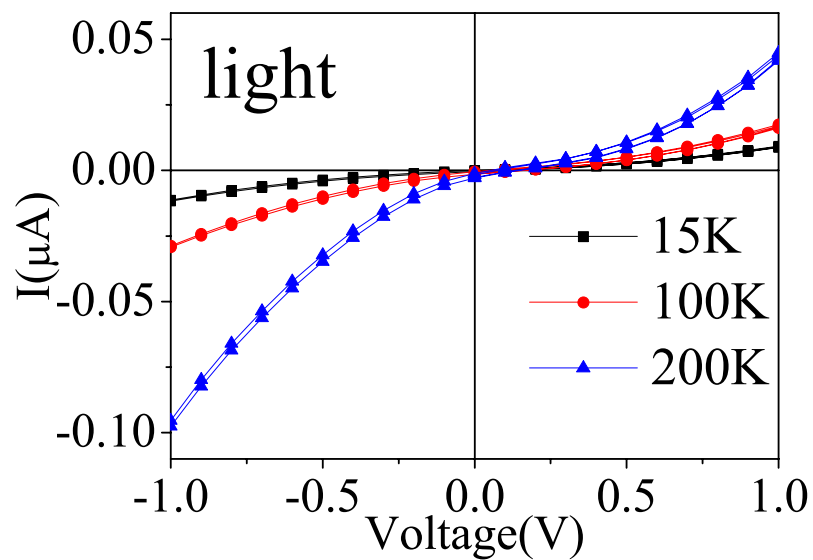


Fig. 2: LiPc を用いた試料の I-V 特性

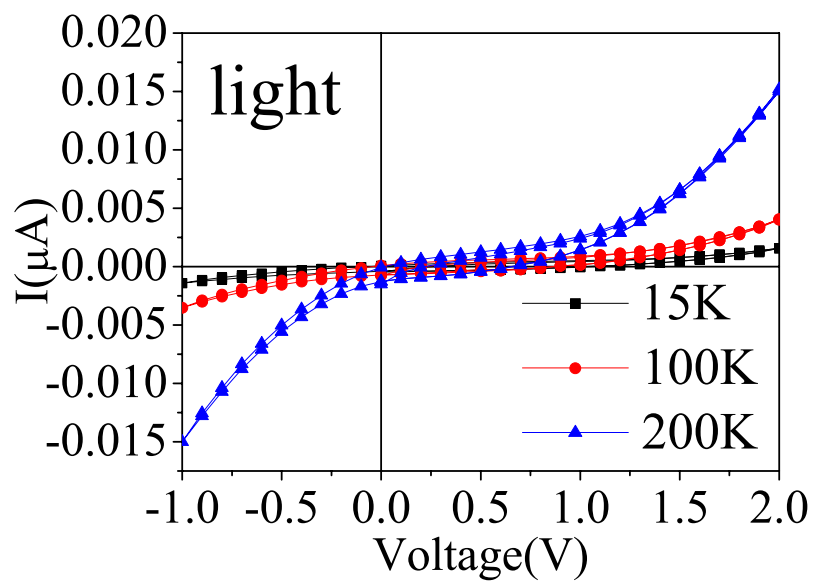


Fig. 3: H2TPP を用いた試料の I-V 特性

