

P3HT:PCBM ブレンドフィルムの極低温下における photo-CELIV 測定

物質系専攻 47106022 鈴木 智彦

指導教員：田島 裕之（准教授）

キーワード：有機薄膜太陽電池、CELIV 測定、極低温、

【序論】

近年、有機半導体中におけるキャリア輸送メカニズム（キャリア生成、移動度）の解明を目的とした様々な研究が行われている。近年、G. Juska らにより発案された Charge-carrier extraction by linearly increasing voltage (CELIV) 法は、従来の有機半導体中のキャリア移動度測定法と比較して「装置が簡単」、「薄い膜厚のデバイスでも測定が可能」、「キャリア移動度だけでなく密度も同時に測定できる」といった利点がある方法として注目されている。我々は近年、低温で CELIV 測定を行い、キャリア移動度のみで説明することができない結果を得た。本研究では、より詳細な CELIV 測定を行い、またシミュレーションを通してキャリア挙動の解明を試みた。

【実験】

図 1 に研究に用いた有機薄膜太陽電池の構造を示す。MIM 構造と呼ばれる構造をしており、有機薄膜層に Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)と [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester(PCBM)の混合物を使用するバルクヘテロ接合型太陽電池である。この試料は、多数の p-n 界面が有機薄膜層中に存在し、バイアス電圧を加えなくても十分な光キャリア生成が可能という特性をもつ。有機薄膜層は大気中でスピコート法により膜厚 130 nm に製膜し、窒素雰囲気下でアニーリングをした。また、Al 電極は真空蒸着法により製膜した。

CELIV 法では、パルス光により有機層中に生成させたキャリアを、直線上に上昇する印加電圧でサンプルの外へ放出し、このとき流れる電流の波形を測定する。図 2

はサンプルに印加する電圧とそれにより流れる電流の波形を示している。左側が光を照射していないとき、右側が照射したときの様子である。常温で行われる CELIV 波形の解釈では、光を照射したときに現れるピークの位置 (t_{max}) からキャリア移動度が、ピークの面積からキャリア密度がそれぞれ求まることが知られている。本研究では、90 K 以下の極低温下にて CELIV 測定を行った。各温度において電圧上昇速度 (A) を変化させ、CELIV 波形のピーク位置との関係を調べた。今回測定した中での最も低い温度 (7 K) の測定結果を元にプールフレネルモデルに基づく解析を行い、トラップ分布と各温度での CELIV 波形のシミュレーションを行うと共に、その適用可能性の検証を行った。光源は Nd:YAG LASER (波長: 530 nm) を使った。電圧の印加はファンクションジェネレーター、CELIV 波形の記録はオシロスコープを使って行った。

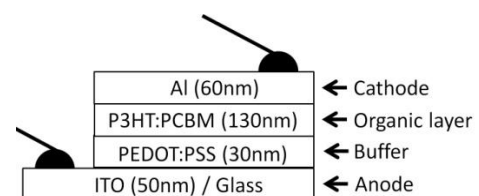


図 1. 有機薄膜太陽電池の構造

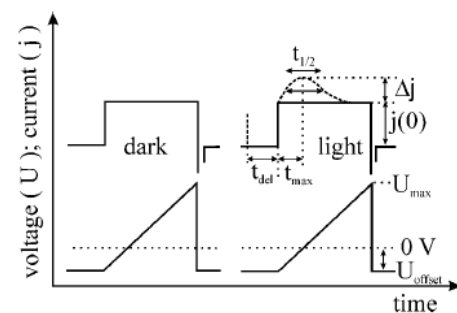


図 2. CELIV 波形の概要

【結果と考察】

本研究で用いたサンプルの常温での IV 特性を図 3 に示す。LED 光 (525 nm, 18.5 μ W) の光照射時に、良好な太陽電池としての特性が得られた。

図 4 は、8.7 K における CELIV 波形の電圧上昇依存性の結果である。図 4 では、横軸に電圧 V 、縦軸は電流 I を A で割ることで I/A に変換したものである。変換した波形の面積はもとの波形と同様にキャリアの量を示している。図 4 ではピークシフトがみられるが、このシフトを $A^{1/2}$ に対してプロットした図を図 6 に示す。図からシフトは $A^{1/2}$ にほぼ比例することがわかる。これは単純に考えれば移動度によると考えられる。傾きが温度依存性を持たないことから、移動度が温度によらないことを意味するが、有機薄膜の移動度は温度降下に伴い減少することが知られており、本解析は多方面からのさらなる検証が必要だと言える。

ここで、トラップから脱出したキャリアが電極に瞬時に到達する (移動度が十分に大きい) と仮定し、プールフレンケルモデルを用いて極低温におけるキャリアのトラップからの脱出を表すモデルを考えた。このモデルでは $T \rightarrow 0$ の時、トラップ密度関数と CELIV 波形を次式で対応させることが出来る。

$$\frac{J}{A} = \frac{e \beta F^{-1/2}}{2} \rho(\beta F^{1/2})$$

J : 電流密度、 A : 電圧上昇速度、 e : 電子素量、 β : プールフレンケルファクター、 F : 電場、 $\rho(\epsilon)$: 分布関数

そこで、7 K での測定結果と、上述した式によるシミュレーションを比較した。トラップ密度関数をガウシアンだと仮定した場合、図 6 に示すように非常に大きな相関が得られた。この式の適用可能性を検討するにあたり、Zigzak 波形の測定を行った。Zigzak 波形は図 7 に示すように、CELIV 波形を 3 つに分割した形状の電圧を印加して測定する。これを上述したモデルでシミュレーションした結果を図 8 に示した。完全にプールフレンケルモデルが適用可能であれば、図 8 のように 2 回目以降の電圧スイープでは、既に電圧 sweep を行った電圧領域 (既 sweep 領域 と略す) でのキャリア放出は起こらない。図 9 には 9.4 K での Zigzak 波形の測定結果を示した。既 sweep

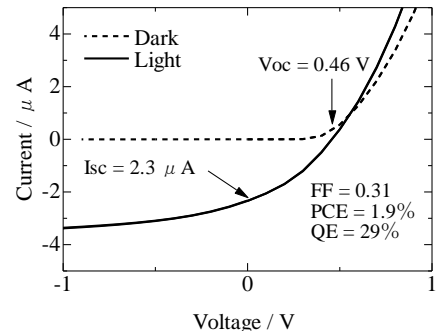


図 3. 常温での IV 特性

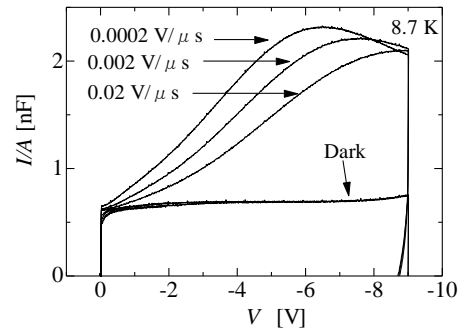


図 4. CELIV 波形の電圧上昇速度依存性 1

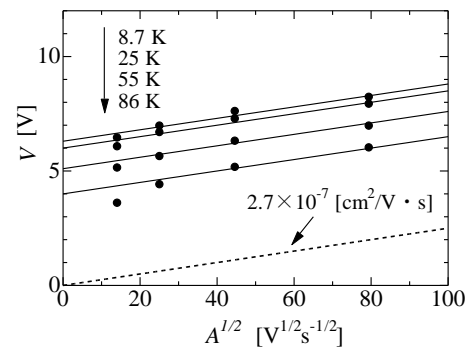


図 5. CELIV 波形の電圧上昇速度依存性 2

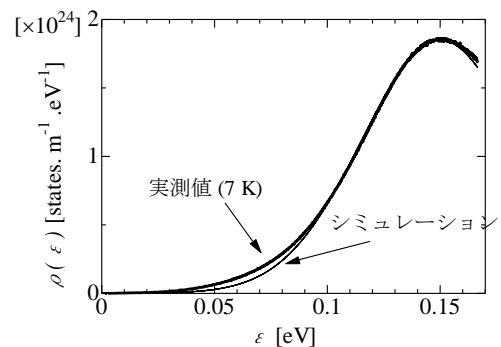


図 6. トラップ分布関数

領域でのキャリア脱出が非常に少ないなど、プールフレンケルモデルに基づく考察が正しいことが示唆された。一方で、シミュレーションと比較すると既 sweep 領域において若干のキャリア排出が確認された。これは、一度脱出したキャリアが有限の速度をもって電極に動き、電極に達する前に他の浅いトラップに捕獲され、次の電圧スイープによって排出されたためと考えられる。このことは、 t_w を長くすることで排出したキャリアを確実に電極へ送り込むことで減少できたことから支持される。一方、 t_w を長くすることは t_w において測定可能なキャリアを失うことにつながり、Zigzak 波形の立上がりを鈍らせてしまうことも分かった。Zigzak sweep でシミュレーションとの一致がよくないのは、モデルでは電圧減少時に起こる再結合プロセスを考慮していないためだと考えられる。

【結論】

CELIV 測定するための装置を構築し、P3HT:PCBM を有機層とする有機薄膜太陽電池に対して極低温で CELIV 測定を行った。CELIV 波形の電圧上昇速度依存性について調べたところ、移動度は温度変化によらずほぼ一定の値となった。低温においてプールフレンケルモデルを適用し CELIV 波形のシミュレーションをしたところ、最低温での測定においてガウシアン分布関数と良好な相関が得られた。Zigzak 波形の測定では、低電圧側のキャリア排出が抑制されるなどプールフレンケルモデルの適用の正しさを支持する結果が得られた。一方で、有限の移動度による影響も少なくないことが分かった。

【参考文献】

- [1] G. Juska *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4946 (2000)
- [2] G. Juska *et al.*, *Phys. Rev.*, B **67**, 081201 (2003)
- [3] H. Tajima and M. Yasui, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 063705 (2011)

【学会発表】

1. 日本物理学会第 67 回秋季年会 「CELIV 法による有機薄膜太陽電池の物性評価」(2011 年 富山、口頭発表)

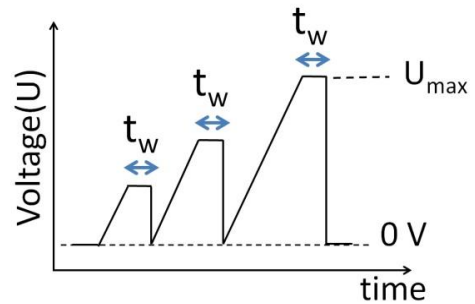


図 7. Zigzak 測定時の電圧印加

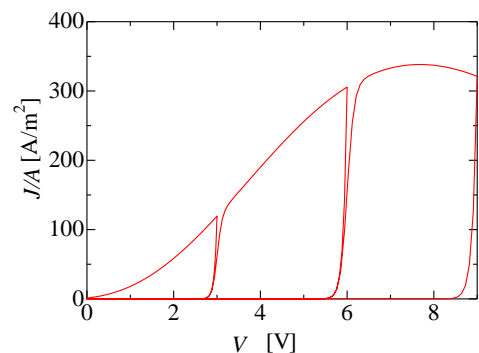


図 8. Zigzak 波形のシミュレーション

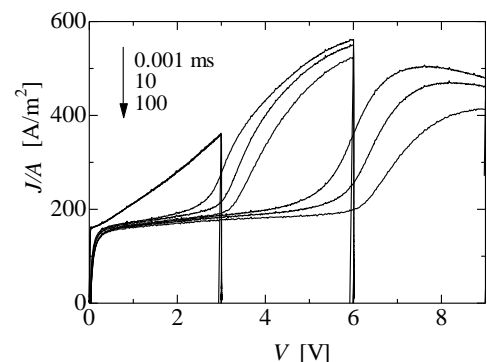


図 9. t_w に対する Zigzak 波形変化 (9.4 K)