

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 23 年度

修士論文

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

2012年1月24日提出

指導教員：田島 裕之 准教授

47-106022：鈴木 智彦

平成二十三年 修士論文 P3HT:PCBM ブレンドフィルムの高低温下における photo-CELIV 測定

# 目次

---

第 1 章 序論 .....	5
1.1 有機半導体 .....	6
1.1.1 有機 EL 素子 .....	6
1.1.2 OFET .....	7
1.2 有機薄膜太陽電池 .....	9
1.2.1 有機薄膜太陽電池の歴史 .....	9
1.2.2 有機薄膜太陽電池の構造と動作プロセス .....	9
1.2.3 無機太陽電池との比較 .....	11
1.3 有機半導体におけるキャリア輸送モデル .....	12
1.3.1 ホッピング伝導とバンド伝導 .....	12
1.3.2 Poole-Frenkel モデル .....	13
1.4 有機半導体におけるキャリアの再結合モデル .....	14
1.4.1 SRH モデル .....	14
1.4.2 Langevin モデル .....	15
1.5 CELIV 測定 .....	16
1.5.1 キャリア移動度の測定法 .....	16
1.5.2 CELIV 測定の原理 .....	16
1.5.3 一般的な CELIV 波形の解釈 .....	17
1.6 極低温での CELIV 測定 .....	19
1.7 研究目的 .....	20
第 2 章 実験 .....	21
2.1 有機薄膜太陽電池の作製 .....	22
2.1.1 有機薄膜太陽電池の構造 .....	22
2.1.2 作製手順 .....	24
2.2 CELIV 測定 .....	28
2.2.1 測定装置の概要 .....	28
2.2.2 測定手順 .....	30
2.2.3 サンプルに印加した波形 .....	31

第3章 結果と考察 .....	32
3.1 サンプルの評価 .....	33
3.1.1 電流電圧測定（常温） .....	33
3.1.2 電流電圧測定（低温） .....	36
3.2 Normal CELIV 測定 .....	38
3.2.1 CELIV 波形の光強度依存性 .....	38
3.2.2 CELIV 波形のディレイタイム依存性 .....	40
3.2.3 CELIV 波形の温度・電圧上昇速度依存性 .....	43
3.2.4 CELIV 波形のシミュレーション .....	47
3.3 Zigzak 波形の測定 .....	55
3.3.1 Zigzak 波形の保持時間・温度依存性 .....	55
 第4章 結論 .....	 59
 参考文献 .....	 61
 謝辞 .....	 62
 追記 .....	 63
LED CELIV .....	63
Sample B (非アニール) .....	72
Sample A (N2 封入瓶アニール) .....	77
Sample X (空气中アニール) .....	78



# 第 1 章 序論

## 1.1 有機半導体

有機半導体とは半導体特性を示す有機材料のことである。1954 年、ペリレンー臭素錯体の研究を初めとして、テトラチアフルバレン (TTF) – テトラシアノキノジメタン (TCNQ) における金属的導電性 (1973)、さらにはテトラメチルテトラセレナフルバレン (TMTSF) ラジカルカチオン塩における超伝導性 (1980) が 30 年足らずの間に相次いで発見され、今や構造有機化学、物理化学、固体物理学といった多岐にわたる分野において研究対象となっている。[1]

応用面でも注目されており、有機エレクトロルミネッセンス素子 (有機 EL 素子)、有機電界効果トランジスタ (OFET)、有機薄膜太陽電池など、有機半導体を利用したデバイスの研究・開発も盛んに行われている。デバイスの特性はシリコンなどの無機材料に比べて劣るものの、軽量・大面積・フレキシブル・印刷が可能などの特徴から電子ペーパーやフレキシブルディスプレイなどのユニークな用途への応用が期待されている。本研究で使用した有機半導体デバイスである有機薄膜太陽電池については次の節で説明するとして、ここでは有機 EL と OFET について簡単に紹介する。

### 1.1.1 有機 EL 素子

有機電界発光 (EL: Electroluminescence) の実験は、1965 年に Helfrich らが低分子であるアントラセンの単結晶を用い、これに電圧を印加し電流を流すことで青色発光が起こることを発見した。約 15 年経ち、Tang らはその発光層を薄膜とし、積層構造を持つ優れた素子を開発した。この実験に使われたトリス (8-キノリノラート) アルミニウム (III) ( $\text{Alq}_3$ ) は発光効率が良く、電子輸送性に優れており、なおかつ蒸着しやすい金属錯体である。そのため、高輝度の有機エレクトロルミネッセンス (以下 EL) 素子を作成するために現在も  $\text{Alq}_3$  が使われ、蒸着で薄膜作りが行われている。一方、分子量の大きい有機化学物である高分子を使った有機 EL では、Burroughes らがフェニレンビニレン型の高分子を用いて素子を作り 1990 年に発表しているのが最初である。低分子とは違い加工性が良いことや大画面が作りやすいこと、大量生産に適しているなどの点で優れてはいるが、輝度・効率・安定性などでは低分子有機 EL 材料に劣る部分も多い。

有機 EL 発光については、光半導体デバイスの p-n 接合理論で説明されている。図 1.1 に示すように、陽極では正電荷が多数存在しており、その正電荷がイオン化ポテンシャルの低い有機物質から電子を奪うことにより有機物質上に電子の欠損した穴 (正孔、ホール) が生成される。生成した正孔は隣接のイオン化ポテンシャルの小さい物質から電子を取ることで隣に移り、まるで+の電荷が移動しているかのような挙動を示すように見える。最終的には正孔が発光中心部に向かって移動する (ホール輸送)。デバイスの中で、このホール輸送を行う部分をホール輸送層と呼ぶ。一方、陰極側ではエレクトロンアフィニティ (電子親和力) の大きい有機物質が、陰極

から電子を受け取り、この電子は隣接のエレクトロニフィニティの大きな有機物質に次々受け取られ移動する（電子輸送）。特に、デバイスの中で、この電子輸送を行う部位を電子輸送層という。中心部に達したホールと電子は電氣的クーロン力で引き合った一対の準安定な励起状態になる。これをエキシトンという。電子輸送層上の LUMO にある電子がホール輸送層のカチオンラジカルと相互作用し、基底状態 HOMO に落ち込みエネルギー  $h\nu$  を放出し結合ペアができる。以上のプロセスによる発光現象を電界発光といっている。高分子材料についても同じ機構で発光すると考えられている。[1]

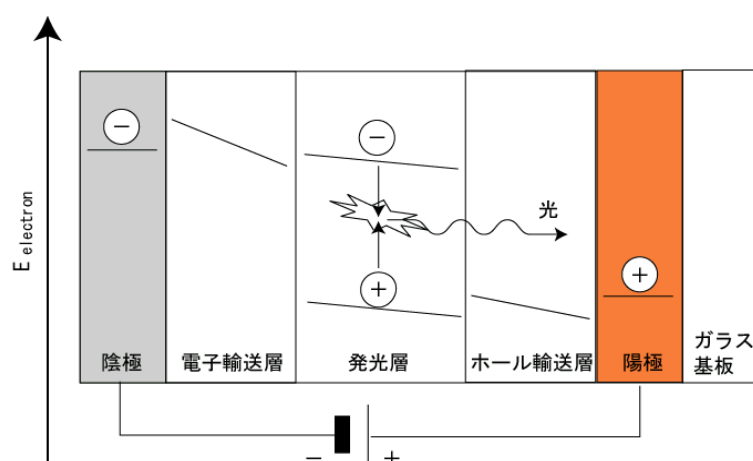


図 1.1 有機 EL の動作機構 [1]

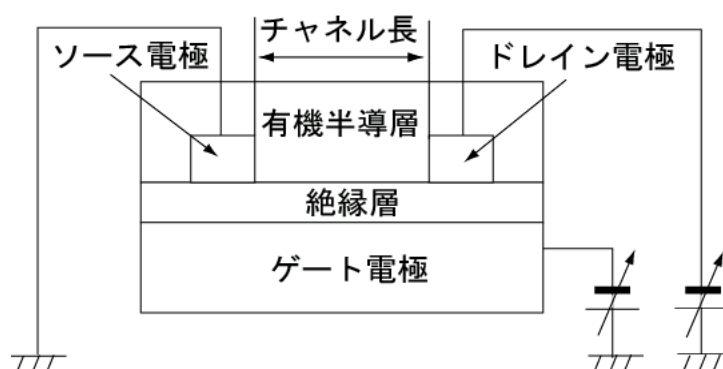
### 1.1.2 OFET

ここ数年の有機電界効果トランジスタ（OFET）に関する研究は、さまざまな分野の研究者の参画により、大きな進展を見せている。なかでも、電極と有機材料およびゲート絶縁膜と有機材料の2つの界面を制御する技術の進歩は、動作機構に関する知見を与えるとともに新しい機能を備えたトランジスタの構築に発展している。

図 1.2(a), (b)は、基本的な OFET の構造である。図 1.2(a)は、ゲート絶縁膜上にソースおよびドレイン電極を形成し、その上に有機材料を真空蒸着などの乾式法またはスピコートなどの湿式法で成膜する構造でありボトムコンタクト型と呼ばれる。図 1.2(b)は、絶縁膜上に先に有機薄膜を成膜した後、金属電極を形成する構造でありトップコンタクト型と呼ばれる。ソース、ドレイン電極の製作には、マスクを用いた蒸着法が一般的である。ボトムコンタクト型に比べ作製プロセスが簡便であり、用いることのできる絶縁層や電極の幅が広がる利点を有するが、有機材料の種類、膜質によっては、金属蒸着時に損傷・改質を受ける恐れがあり注意が必要である。図 1.2 からわかるように、どちらの構造でも OFET は金属（ドレイン、ソース）/有機半導体の界面とゲート絶縁体/有機半導体の界面とを有している。前者は主としてキャリア注入特性に影響を与え、後者はキャリアの輸送特性に影響を与える。

一般的に、イオン化ポテンシャルの小さな分子はカチオン種となりやすく、その分子の凝集体を活性層として用いたトランジスタは、ゲートに負バイアスを印加したときに、有機半導体と絶縁層の界面に正孔が蓄積される  $p$  チャンネルとして動作させやすい。一方、電子親和力の大きな分子はアニオン種となりやすく、ゲートに正バイアスを印加して電子をキャリアとする  $n$  チャンネルのトランジスタとして動作させやすい。[1]

(a) ボトムコンタクト型



(b) トップコンタクト型

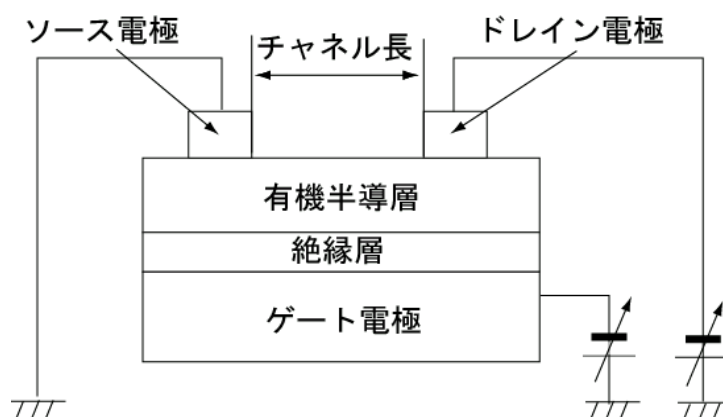


図 1.2 OFET の構造 [1]

## 1.2 有機薄膜太陽電池

### 1.2.1 有機薄膜太陽電池の歴史

有機薄膜太陽電池の研究開発の歴史は非常に長く、1970年代にはショットキー障壁を利用した単純構造デバイス（ショットキー型有機薄膜太陽電池）の研究が盛んに行われた。しかし、当時のデバイスの性能はエネルギー変換効率が $10^{-3}\%$ 程度と大変低く、発電デバイスというよりはむしろ光応答デバイス程度の性能しか達成できなかった。1984年、コダック社の C. W. Tang により異なる有機半導体材料を積層した p - n 接合型有機薄膜太陽電池が開発され、エネルギー変換効率が約 1 % まで上昇した。これにより、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する。その中で、1990 年初頭に大阪大学の平本らにより、p 型有機半導体と n 型有機半導体の共蒸着層を p - n 接合界面に挿入した p - i - n 型有機薄膜太陽電池が初めて報告された。しかし研究者の関心は、先の Tang による有機半導体積層型の電界発光デバイス（有機 EL）に向けられ、有機薄膜太陽電池の研究は一時停滞を迎える。ここ数年の有機薄膜太陽電池の進展をもたらしたのは、高性能 n 型半導体フラーレン（C<sub>60</sub>）の発見と、有機ならではの技法である p 型半導体と n 型半導体をブレンドしたバルクヘテロ接合型デバイス構造の開発によるところが大きい。[1]

### 1.2.2 有機薄膜太陽電池の構造と動作プロセス

図 1.3 に一般的な有機薄膜太陽電池の模式図を示す。有機薄膜太陽電池は p 型の特性を示す有機半導体（電子ドナー分子）や n 型の特性を示す有機半導体（電子アクセプター分子）を金属電極で挟んだ積層構造より構成される。電極の一つには半透明の電極を用いる必要があり、一般的には ITO（Indium-tin-oxide）が用いられる。一方対極電極としてはカルシウム、マグネシウム、金、アルミニウムといった金属が用いられる。

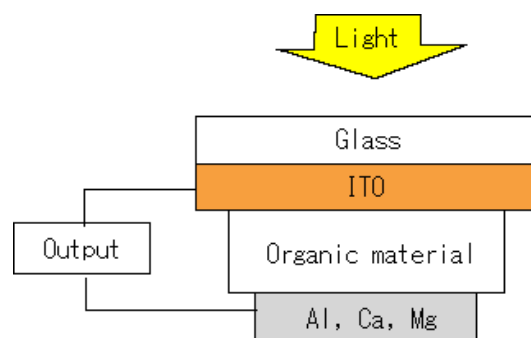


図 1.3 有機薄膜太陽電池の模式図

有機薄膜太陽電池の光電変換の動作原理は大きく分けると以下のステップにより説明ができる。

(図 1.4)

- ①電極を透過した光の一部が有機分子により吸収される。
- ②吸収した光のエネルギーにより **HOMO-LUMO** 遷移が起こり、励起子（エキシトン）が形成される。励起子とは電子と正孔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。
- ③生成された電気的中性な励起子が有機層内部を拡散する。
- ④ドナー/アクセプター界面あるいは電極/有機層界面において、励起子が内部電場によりフリーなキャリア（電子、正孔）に解離する。
- ⑤生成した電子と正孔がそれぞれ反対方向の電極に向かって輸送されることにより起電力が生じる。

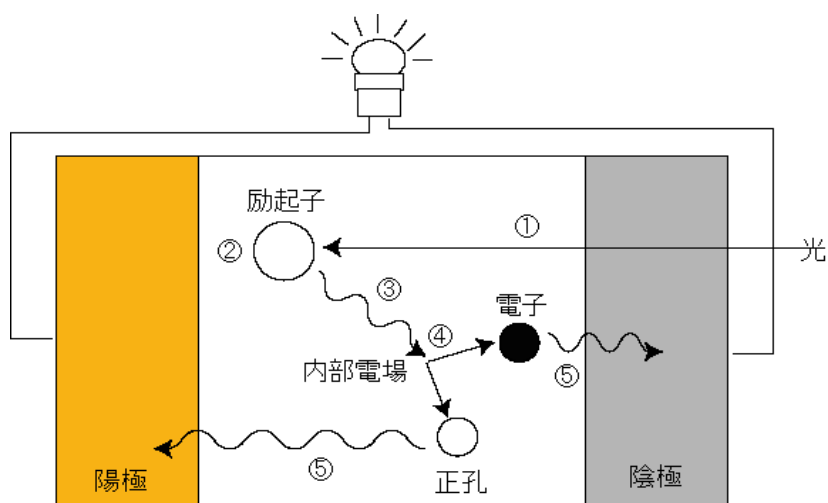


図 1.4 太陽電池の動作機構 [1]

### 1.2.3 無機太陽電池との比較

無機太陽電池は 1954 年に Bell 研究所にて開発された。それは、シリコンをベースにしたもので変換効率は 6 %であった。年を重ねるにつれ変換効率は向上し、近年では化合物系太陽電池によって 36.9%の効率が記録されている。今日使われている太陽電池のほとんどがシリコンベースの太陽電池であり、全体のシェアの 99 %を占めている。

一方で、有機太陽電池は現在市場にほとんど出回っていない。近年、ディスプレイ用途として有機 EL の商品化が活発であるが、太陽電池における有機物半導体の利用は研究用途に限られている。

これらの理由として、その耐久性が一番の課題となっている。有機物半導体は、酸素や水の影響を受けやすく、風雨に曝される太陽電池にとって大きな問題となっている。これらの問題を解決するために様々な検討が行われており、工業化へのアプローチとしては企業を中心に封止技術や封止材料の向上が検討されている。その一方で、化学の分野においては、より安定性が高く、効率よく光電変換が可能な分子構造の検討などがなされている。

さらに基礎的な部分から検討するためには、物理の側面からの検討が必要だといえる。有機デバイスの基礎となるキャリア移動の解析を通して、劣化の根本的な現象の理解を進め、材料開発の指針を明確にすることは非常に重要だといえる。

上記のように、様々な研究分野において有機太陽電池に関する検討が行われているが、それは有機太陽電池に優れたメリットがあるからだ。有機太陽電池は「製造コストがかからない」「軽く、フレキシブルなので設置上の制限が少ない」といった太陽電池の普及に関わる大きな利点がある。近年、エネルギー問題の観点から太陽電池の普及に関心が向けられており、本分野の研究に対する注目は大きいといえる。

## 1.3 有機半導体におけるキャリア輸送モデル

有機半導体中のキャリア輸送メカニズムを知るためには、キャリア輸送モデルの理解が助けとなる。ここでは、はじめに有機半導体中でのキャリア移動方式であるホッピング伝導の説明をした後に、有機半導体において広く知られているキャリア輸送モデルである Poole–Frenkel モデルと Gaussian Disorder モデルについて説明する。

### 1.3.1 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材料は、電極を除けば、ファンデルワールス力によって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。しかしながら、ある程度の分子間相互作用、すなわち、各分子軌道どうし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、非占有分子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、または絶縁体となる。

このときバンドを構成する分子軌道どうしの相互作用が大きくなればなるほどバンド幅は広くなり、逆に小さくなれば狭くなる。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  $2 \sim 3kT$  程度のエネルギー幅 (=運動エネルギー分布) をもって分布する。このとき、バンドが十分広ければ、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バンド伝導が可能になる。しかし、バンド幅が不十分だと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になる。その境となるバンド幅は室温では、およそ  $0.05 \text{ eV}$  ほどに相当する。

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。すなわち、温度の上昇とともに移動度が増加する場合はホッピング伝導、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おおむね間違いない。[2], [3]



図 1.5 ホッピング伝導とバンド伝導



### 1.3.2 Poole - Frenkel モデル

Poole - Frenkel 効果とは、絶縁体内においてキャリアが捕獲されているトラップ準位の電位障壁が電界により低下し、放出電流が電界に対して指数関数的に増加することをいう。[4]

Poole は、 $10^5$  V/cm 以上の電場  $E$  を印加した状態における、絶縁体の電気伝導性を示す式として次式を示した。

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\alpha E)$$

$\sigma$  : 電気伝導定数、 $\alpha$  : 定数、 $E$  : 電場強度

これに対し、Frenkel は光照射時に半導体中の自由電子の数が増加し、移動度が変化せずとも電気伝導性が向上することに注目した。このとき、正電荷をもつ原子の周囲に電子が存在する状態だと考える。そこに、電場が印加されると、イオン化エネルギーは比誘電率  $\epsilon$  に比例して減少する。外部電場  $E$  が印加された状態においてさらに減少する。

図 1.6 は縦軸を電子のポテンシャルエネルギー、横軸を陽イオンからの距離とした。電場が無い状態（黒線）に比べ、電場を印加した際（赤線）は  $\Delta U$  だけポテンシャル障壁が減少する。

$$\Delta U = eEr_0 + e^2/\epsilon r_0$$

ここで、 $r_0$  を中心からの距離としているので、次式の関係が成り立つ。

$$\frac{e^2}{\epsilon r_0^2} = eE \leftrightarrow r_0 = \left(\frac{e}{\epsilon E}\right)^{\frac{1}{2}}$$

これより、 $\Delta U$  は次式で表される。

$$\Delta U = 2eEr_0 = 2\beta E^{\frac{1}{2}}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{\epsilon}}$$

ここでイオン化エネルギーを  $U_0$  とすると、電場が存在しない時は、熱励起により生成する自由電子の数は  $\exp(-U_0/2kT)$  に比例した数となる。そして、電場  $E$  が存在する時の電気伝導性は次式に比例の関係となる。

$$\exp[-(U_0 - \Delta U)/2kT]$$

これゆえに、伝導性  $\sigma$  におけるプールフレンケルモデルが導かれる。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[\beta E^{\frac{1}{2}}/kT\right]$$

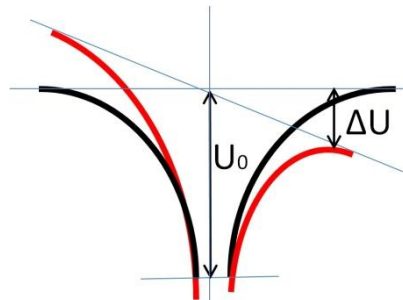


図 1.6 Poole-Frenkel モデル [4]

## 1.4 有機半導体におけるキャリアの再結合モデル

生成された過剰キャリアである電子や正孔の数密度は、過剰キャリアの生成原因がなくなると、熱平衡となっていく。その過程は、過剰な伝導電子と正孔が直接結合して消滅する直接再結合、そして電子または正孔が不純物準位などに捕獲される過程を経て、最終的に電子と正孔が消滅する間接再結合がある。

### 1.4.1 SRH（ショックレー・リード・ホール）モデル

このモデルはキャリアの捕獲・脱出の過程が1つのトラップ準位において支配的に行われていると仮定している（間接再結合）。伝導帯における電子数密度の時間変化を考えると、光照射による過剰キャリアの生成と直接再結合のほかに、伝導帯からエネルギー準位 $\varepsilon_T$ への電子の捕獲と、エネルギー準位 $\varepsilon_T$ から伝導帯への電子の脱出がかかわってくる。これを式で表すと

$$\frac{dn}{dt} = \Delta G_n + e_n n_T - c_n n (N_T - n_T) = \Delta G_n - U_n$$

ここで  $n$  は電子の数密度、 $\Delta G_n$  は光照射などによる電子の生成率、 $e_n$  は脱出率、 $n_T$  はトラップ準位における電子の数密度、 $c_n$  は捕獲率、 $N_T$  はトラップ準位の数密度、 $U_n$  は再結合により消滅する電子の数密度である。正孔についても同様の式が導かれる。[5]

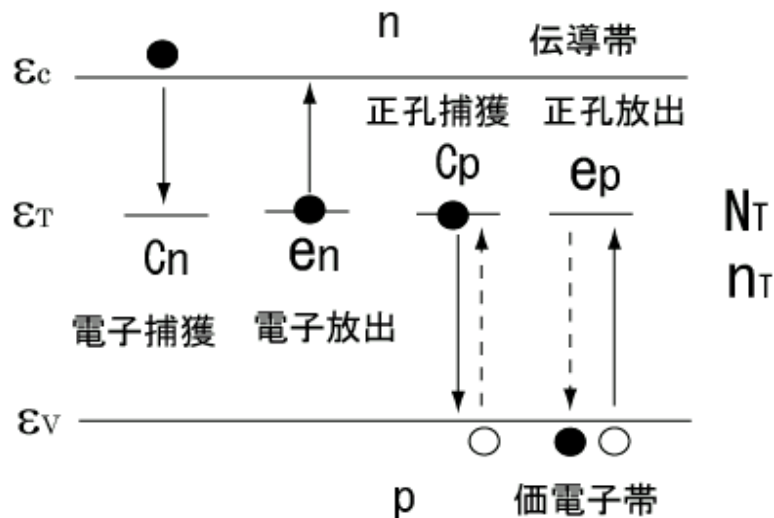


図 1.8 SRH モデル [5]

### 1.4.2 Langevin モデル

このモデルではキャリアの平均自由行程がクーロン半径  $r_c$  に比較し小さい場合、移動しているキャリアが対極のキャリアと出会うことによりクーロン力により引き寄せあい、再結合すると仮定している。キャリア移動度の低い有機半導体 ( $\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) などでは、ホッピング距離がクーロン半径に比べて小さいためこのモデルが適用される。Langevin モデルにおける再結合係数  $\beta_L$  は次の式で表される。

$$\beta_L = \frac{e(\mu_p + \mu_n)}{\varepsilon_0}$$

ここで  $e$  は電荷、 $\mu_p$  ( $\mu_n$ ) は正孔 (電子) の移動度、 $\varepsilon$  は比誘電率、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率である。キャリア移動度が大きいほど再結合しやすくなる。[6]

## 1.5 CELIV 測定

### 1.5.1 キャリア移動度の測定法

ここ数十年、有機半導体中におけるキャリア輸送メカニズムの解明を目的とした様々な研究が行われてきた。キャリア輸送において移動度は有機デバイスの性能を決める重要な因子であり、Time-of-flight (TOF) 法や Space-charge limited current (SCLC) 法、Field-effect-transistor (FET) 法など様々な測定法が開発されている。しかし、各測定法には様々な制限があり、たとえば TOF 法では  $1\mu\text{m}$  以上の膜厚が必要であるため、膜厚が数十～数百 nm である有機薄膜太陽電池を測定するのには向いていない。このようにあらゆる有機デバイスに対応した測定法というものは現時点では存在しておらず、有機デバイスの条件に合った測定法の開発が必要である。

近年、G. Juska らにより Charge-carrier extraction by linearly increasing voltage (CELIV) 法という新しい測定法が開発された。この方法は常温で移動度を測定することを主眼としており、熱励起されたキャリアを排出する際の応答を測定する。[7] また、キャリア励起を光照射によって行う方法として photo-CELIV がある。[8],[9] これらの測定法の利点として「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」といった事が挙げられる。本研究では photo-CELIV 法により物性測定を行い、以下これを CELIV 法と表記する。

### 1.5.2 CELIV 測定の原理

CELIV 法の測定原理を簡単に説明する。図 1.9 は CELIV 測定を行うときのバンドダイアグラムを示している。まず、光を照射して有機層中にキャリアを生成させ、有機層中に存在するトラップをキャリアで埋める (①)。このとき、キャリアがトラップに溜まらず外部に放出してしまう場合は、順方向にバイアスを印加することで外部にキャリアが漏れるのを防ぐことができる。トラップに捕獲されたキャリアは時間が経つにつれ、再結合することにより減少する (②)。次に逆方向にパルス電圧を印加してバンドを傾けることでキャリアを外部に放出させる (③)。外部に流れる電流の波形 (CELIV 波形) を解析することでキャリア移動度とキャリア密度を求めることができる。[7],[8],[9]

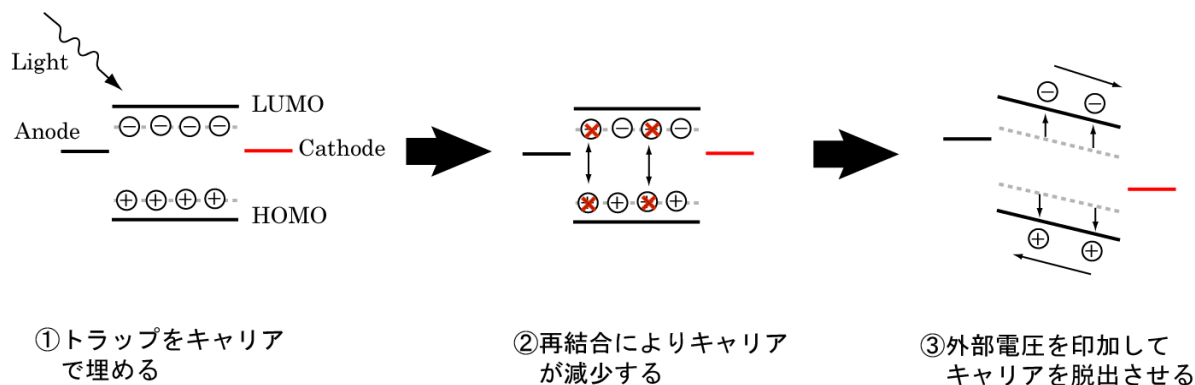


図 1.9 CELIV 測定の原理

### 1.5.3 一般的な CELIV 波形の解釈

図 1.10 に CELIV 測定をシンプルに表現した回路図を示す。サンプルはコンデンサの働きをするため、光を照射していない場合、三角形の電圧を印加すると矩形の電流が流れる（図 1.11 “dark”）。一方、光を照射した場合は点線で示されているようなコブが現れる（図 1.11 “light”）。電圧を印加し始めてからコブのピークが現れるまでの時間  $t_{\max}$  を測定し、下の式によりキャリア移動度  $\mu$  を求める。

$$\mu = \frac{2d^2}{3At_{\max}^2 \left( 1 + 0.36 \frac{\Delta J}{J} \right)}$$

ここで  $d$  はサンプルの活性層の厚み、 $A$  は電圧上昇速度（ $A = V_{\max} / t_P$ 、 $V_{\max}$ ：印加電圧の最大強度、 $t_P$ ：電圧印加時間）、 $J$  はパルス光を照射していないときの電流の大きさ、 $\Delta J$  は光を照射することで現れたコブによって増加した電流の大きさである。このときのサンプル中の内部電場  $F$  は

$$F = At_{\max}$$

より求める。

また、コブの面積をサンプルの活性層の体積で割ることにより、つまり

$$\Delta Q = \frac{1}{Sd} \int \Delta J dt$$

から単位体積あたりのキャリア量  $\Delta Q$  を求める。ここで  $S$  はサンプルの活性層の面積である。  
[7], [8], [9]

ただし、これは常温付近の温度領域のみで成立する。

$A$ … 電圧上昇速度 [ $\text{Vs}^{-1}$ ]	$S$ … 活性層の面積 [ $\text{m}^2$ ]
$d$ … 膜厚 [ $\text{m}$ ]	$t_{\text{del}}$ … 遅延時間 [ $\text{s}$ ]
$F$ … 内部電場 [ $\text{Vcm}^{-1}$ ]	$t_{\max}$ … ピークの位置 [ $\text{s}$ ]
$J$ … 光を照射なしのときの電流 [ $\text{A}$ ]	$t_P$ … 電圧の印加時間 [ $\text{s}$ ]
$\Delta J$ … 光照射により増加した電流 [ $\text{A}$ ]	$V$ … 印加電圧の強度 [ $\text{V}$ ]
$\mu$ … キャリア移動度 [ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	$V_{\max}$ … ピーク時の電圧 [ $\text{V}$ ]
$\Delta Q$ … 注入されたキャリア量 [ $\text{C}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	

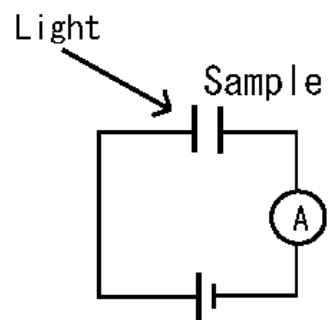


図 1.10 測定の回路図

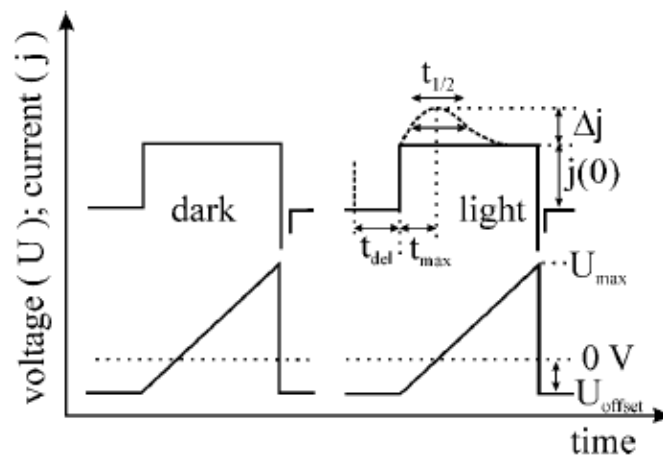


図 1.11 電圧の印加と CELIV 波形の様子 [9]

## 1.6 極低温での CELIV 測定

我が研究室の安井は P3HT : PCBM を有機層としたバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池に対して CELIV 測定を行った。CELIV 測定は幅広い温度領域 (1.4 K ~ 270 K) において行われた。高温領域 (100 ~ 270 K) では従来から知られているキャリア移動度を求める式が成立するものの、極低温領域 (1.4 ~ 100 K) では CELIV 波形が電圧上昇速度に依存せず移動度としての解釈が成立しなかった。特に、1.4 K では電圧上昇速度を変化させても CELIV 波形の変化はほぼ確認できなかった。[10]

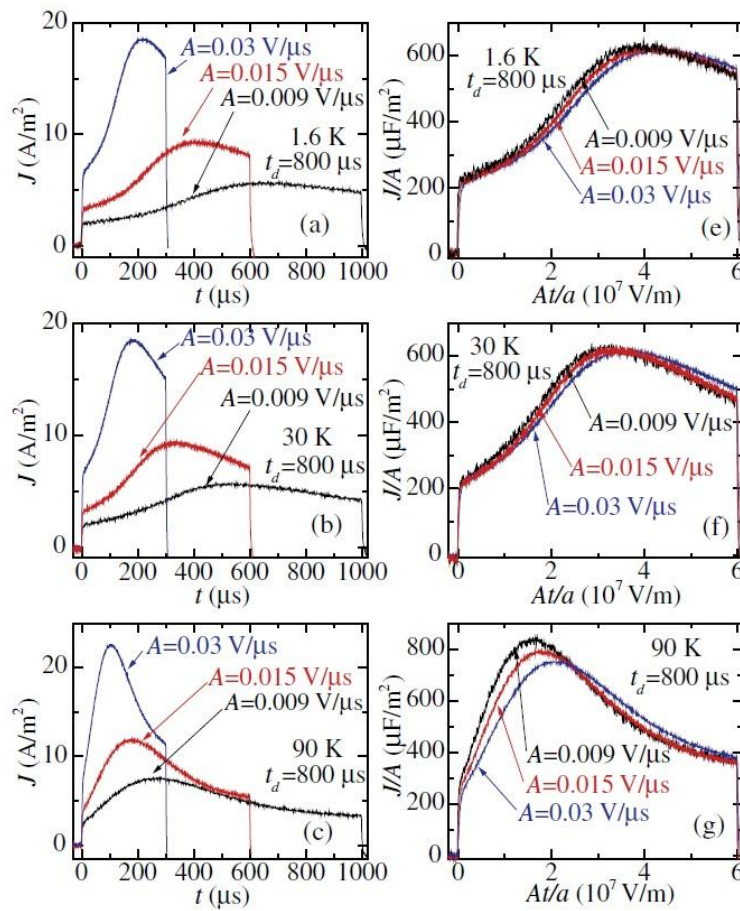


図 1.12 各温度における CELIV 波形の電圧上昇速度依存性 [10]

## 1.7 研究目的

超伝導現象やトンネル磁気抵抗効果など、極低温での物性研究は我々に多くの重要な発見をもたらしてきた。現在も新たな発見を求めて様々な種類の酸化物、金属、合金といった無機材料を対象に極低温での実験が行われている。一方、有機半導体は無機半導体に代わる次世代の材料として注目をあびているが、このような極低温での物性に関する研究はあまり行われていないのが現状である。

本研究では有機薄膜太陽電池を極低温条件下で CELIV 測定することでキャリア輸送メカニズムの解明を試みた。研究に用いる有機半導体デバイスとして有機薄膜太陽電池を選択し、測定手法として CELIV 測定を使用した。有機薄膜太陽電池を用いたのは光を照射することで容易に有機層中にキャリアを注入することができ、電気物性の測定に最適であるからである。また、常温での CELIV 測定はキャリア移動度とキャリア密度を同時に測定できる測定手法として注目されていると共に、極低温下での測定では CELIV 法のキャリア注入とキャリア排出を分離して行えること、そして電場印加速度を変化させることで時間に対する応答性を含めた多様な測定が可能な手法であるといえる。

本実験では、先行研究よりも電圧上昇速度を幅広い範囲で測定し、CELIV 波形の変化を測定した。これは、極低温下でのキャリア挙動をより詳細に測定することを目的としている。また、プールフレンケルモデルに基づくシミュレーションを行うと共に、CELIV 波形からのトラップ分布関数の解析を行った。これらの妥当性を検討するために、通常の CELIV 測定とは異なる電圧印加に対する応答を観察し、出力波形の時間依存性から極低温下でのキャリア挙動の解明を試みた。



## 第 2 章 実験

## 2.1 有機薄膜太陽電池の作製

### 2.1.1 有機薄膜太陽電池の構造

本研究で使用した有機薄膜太陽電池は活性層に電子ドナー分子と電子アクセプター分子を混合したものを使うバルクヘテロ接合型と呼ばれる構造のものである。電子ドナー分子として p 型半導体である Regioregular Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)を使い、また電子アクセプター分子として n 型半導体である [6,6]-phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester (PCBM)を使用した。陰極としてアルミ電極を使用し、陽極として Indium-tin-oxide (ITO)の透明電極を使用した。活性層をアルミ電極と ITO 電極とで挟み込んだ構造をしており、さらに ITO 電極と活性層(P3HT : PCBM)の間に Poly(2,3-ethylene-dioxythiophene) (PEDOT)と poly (styrene-sulfonate) (PSS)の混合物からなる層(PEDOT : PSS)が挿入されている。PEDOT : PSS 層はホール輸送層として整流性を高める他に、凹凸のある ITO の表面を平滑にすることで有機層のショートを防ぐ効果がある。ITO はガラス基板の上に付いている。(図 2.1)

各層の厚さは、アルミ 60 nm、P3HT : PCBM 層 130 nm、PEDOT : PSS 層 30 nm、ITO 50 nm である。アルミの膜厚の測定には真空蒸着時に水晶振動式成膜コントローラ (ULVAC : CRTM-6000) を使用した。また、PEDOT : PSS 層および P3HT : PCBM 層の膜厚の測定は、ピンでサンプル表面を削ることで段差をつくり、この段差を Atomic Force Microscopy (AFM) (SII NanoTechnology Inc. : Nanopics2100) を使い測定することで行った。図 2.2 に本研究で用いたデバイスのエネルギーダイアグラムと図 2.3 に使用した試薬である P3HT、PCBM、PEDOT の分子構造を示す。

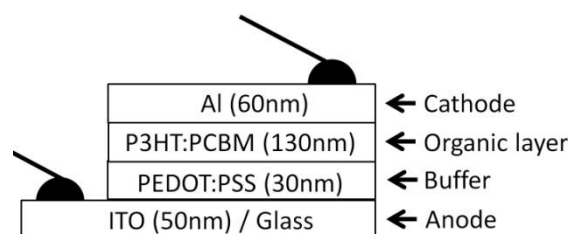


図 2.1 有機薄膜太陽電池の構造

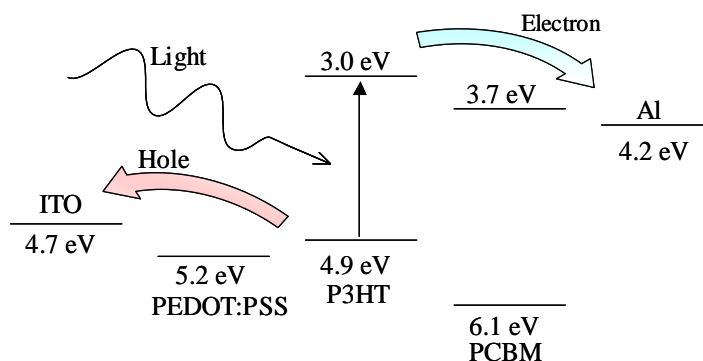
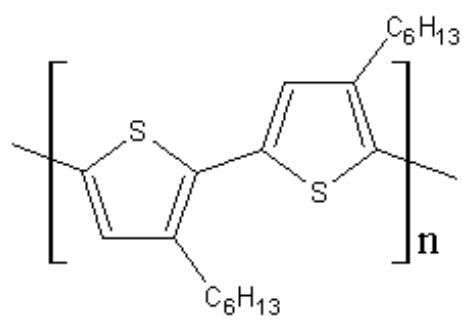
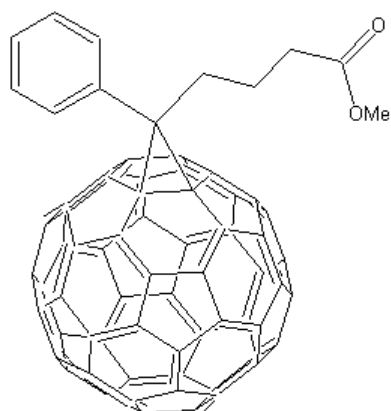


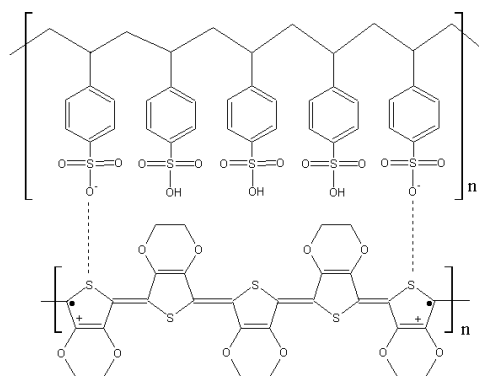
図 2.2 デバイスのダイアグラム



**Poly(3-hexylthiophene) (P3HT)**



**[6,6]-phenyl C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester (PCBM)**



**Poly(2,3-ethylene-dioxythiophene) (PEDOT)**

図 2.3 本研究で使用了試薬

## 2.1.2 作製手順

有機薄膜太陽電池の作製手順は以下の通りである。[11], [12]

### ① ITO/ガラス基板の洗浄

購入した ITO/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)、Ethanol (和光純薬工業株式会社) 溶媒にて 15 min 超音波洗浄 (iuchi) した。基板を乾燥させ、光学顕微鏡で確認できる塵があれば、Ethanol を含ませた綿棒で拭き取った。その後、UV オゾン処理を 15 min 行った。

### ② PEDOT : PSS 層の成膜

洗浄した ITO/ガラス基板上に PEDOT : PSS 溶液 (H. C. Starck : Clevios P AI 4083) を数滴たらし、スピンのコーター (株式会社共和理研 : K-359S-1) を使い、5000 rpm、60 sec の条件で製膜した。その後ホットプレート (iuchi : HI-1000) を使い 110℃で 15 min 加熱することで溶媒を蒸発させた。この際、基板は薬包紙の上に載せ、埃が付着しないようペトリ皿を上から被せて加熱した。また、蒸発した水が逃げられるよう、シャーレの端に 5 mm ~10 mm 程度の隙間を設けている。(図 2.4)

### ③ P3HT : PCBM 混合溶液の調製

P3HT (Aldrich) 3.5 mg と PCBM (Aldrich) 3.2 mg を chlorobenzene (和光純薬工業株式会社) 0.23 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。溶解の際は 55 °C のホットプレートで溶液を 5 min 加熱し、④の操作に移る前に溶液を室温まで自然冷却させた。

### ④ P3HT : PCBM 層の成膜

①で調製した P3HT : PCBM 溶液を数滴たらし、スピンのコーターで始めに 1000 rpm、5 sec スピンコートし、次に 2500 rpm、55 sec スピンコートして製膜した。その後ホットプレートを使いサンプルを加熱することでアニーリングを行った。

このアニーリング過程の違いとして、3 種類のサンプルを用意した。一つ目は、ホットプレート (Thermo) と瓶を使い 55℃で 20 min 加熱することでアニーリングを行ない、これを「Sample A」とする。

ホットプレートはグローブボックス内 (窒素濃度 99.9%以上) で使用する。(図 2.6) グローブボックスは、N<sub>2</sub> Supplier (システムインスツルメンツ株式会社 N<sub>2</sub> Supplier Model02B N<sub>2</sub> ぼ〜い)、不活性ガス循環精製装置 (株式会社 UNICO MF-70 型) による窒素で充填されている。サンプルは、その中で乾燥剤・脱水剤・O<sub>2</sub> インジゲータと共に瓶に封入する。この瓶を適当な温度まで加熱し、温度が安定したホットプレートに乗せることで、サンプルは加熱される。20 min が経過したら、瓶をホットプレートから下ろしアルミ箔の上で 10 min の自然冷却を行う。その後、グローブボックス内で瓶を開けアニーリング済みのサンプルは取り出される。なお、瓶の内面底の温度をサンプルのアニーリング温度とする。(図 2.7)

二つ目の試料「Sample B」は、アニーリング過程を省略した試料をとする。

三つ目の試料「Sample C」、ガスボンベを用いた窒素置換アニールをもテストした。(図 2.8)

N<sub>2</sub> を 200 cc/min の流量で流したガラス管を電気炉を用いて 80 °C に加熱した。そこにサンプルを入れて 30 min アニールングをした。酸素濃度計（株式会社ジコー OXY-1）を用いて酸素濃度をガラス管の下流で常時モニターし、サンプルを入れる前に酸素濃度が 0.0%（誤差±0.5%）になることを確認した。こうして作製した試料を「Sample C」とする。ただし、この方法はモニター精度が低く、O<sub>2</sub> 吸着剤と密閉瓶を併用した時ほど高純度な不活性ガス雰囲気にはならない。また、さらに窒素ガス流量などで試料温度（実際のアニールング温度）が変化してしまうなどの欠点がある。

#### ⑤ アルミ電極の作製

真空蒸着装置（ULVAC：VPC-260）を使い  $1.5 \times 10^{-3}$  Pa 以下にて Al を 60 nm 蒸着し、アルミ電極を作製した。

#### ⑥ 金線の取り付け

最後に完成したサンプルにカーボンペーストを用いて金線を取り付けた。この作業は空気中で行った。

本実験で用いる有機物半導体は、酸素や水の影響を極めて受けやすいという特徴をもつ。そのため、全ての作業は低湿度雰囲気下で手際よく行う必要がある。乾燥機を適宜用いて室内の除湿を行うと共に、ビニール手袋を使用して作業を行っている。

①で用いた PEDOT : PSS 溶液（Clevios）は、溶質の凝集が起こりやすいため、フィルター（sartorius stedim biotech : Minisart RC4, 孔径 20  $\mu$  m）を介して滴下した。PEDOT : PSS 溶液は冷蔵庫で保管しているが、室内に数十分ほど放置して室温に近づけることで、フィルターを通しやすい粘度となった。

②で PEDOT : PSS 層の成膜後に行う加熱は、溶媒の水を飛ばすために行っている。この処理が不十分、もしくは加熱後に PEDOT : PSS 層が空気中の水分を吸収した場合は有機層の性能劣化につながる。[13]

③では瓶（容量 2 ml）に P3HT と PCBM を採取した後、溶媒である chlorobenzene を加えた。この際、溶媒は瓶の壁面に沿わせるように静かに入れた。蓋を静かに閉め、55 °C に設定したホットプレートの上で瓶ごと加熱した。この加熱は P3HT と PCBM を溶けやすくするために行っている。特に P3HT は溶けにくく、大きな溶け残りが発生した場合は溶質の混合比に影響が出るため、確実に溶かす必要がある。

この加熱は低温かつ短時間であるほうが有機材料に対する悪影響が少ないと考えられるが、加熱時間 2 min と 5 min を比較しても大きな特性変化はなかった。なお、超音波を使った分散では振動で溶液が飛散してしまうので、本実験では静置加熱で溶解させた。

④において溶液を基板に滴下したが、このとき①で用いたものと同種のフィルターを介して行った。（図 2.5）で示すように、パスツールピペットを用いて適量を採取し、フィルターの上に滴下、これを注射器で押し出した。一度使用したフィルタは使い捨てとした。

P3HT : PCBM 層成膜後にアニール処理をすることで、PCBM クラスタが数珠繋ぎのネットワーク構造となり、変換効率が向上するとが報告されている。[14], [15] 加熱により有機層の色は、「橙色」→「鮮やかな赤」→「くすんだ赤」へと変化する。サンプルを作製するにあたり、「鮮や

かな赤」の段階でアニーリングが終了するよう、温度や加熱時間を検討した。加熱の状態はサンプル制作者や機械の癖、そして室温とも関係があると考えられ、十分な条件検討を繰り返す必要があった。なお、このアニーリング処理は Al 電極蒸着前に行い、熱により Al 原子が有機層内部に拡散するのを防いだ。[16]

膜厚は溶液の濃度やスピンの回転数を変えることで調節することができ、溶液の濃度を濃くしたり、スピンの回転数を遅くしたりすることで膜厚は厚くなる。ただし、スピンの回転数が遅すぎると膜の表面が粗くなるので注意が必要である。

作製したデバイスは大気中の酸素や湿気の影響により劣化することが報告されているため、デバイスは窒素雰囲気下で保存し、測定は He もしくは窒素雰囲気下で行った。[17]

⑤での電極蒸着は 30 nm 程度であっても、導通は問題が無いことを確認している。しかし、光が透過できない厚さ (60 nm 以上) とすることで、ITO 電極側から入った光が Al 電極で反射し、再度活性層を通過することで変換効率を向上させることができると考えている。

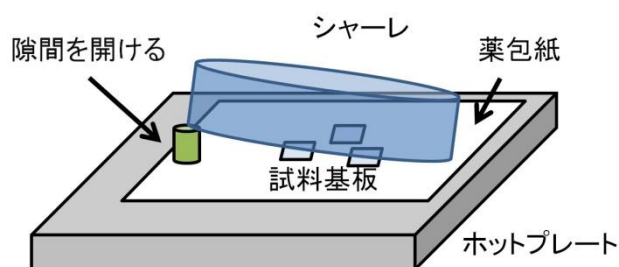


図 2.4 PEDOT : PSS 層の乾燥過程

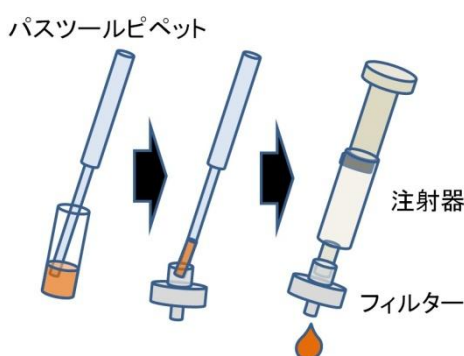


図 2.5 P3HT/PCBM 溶液の滴下

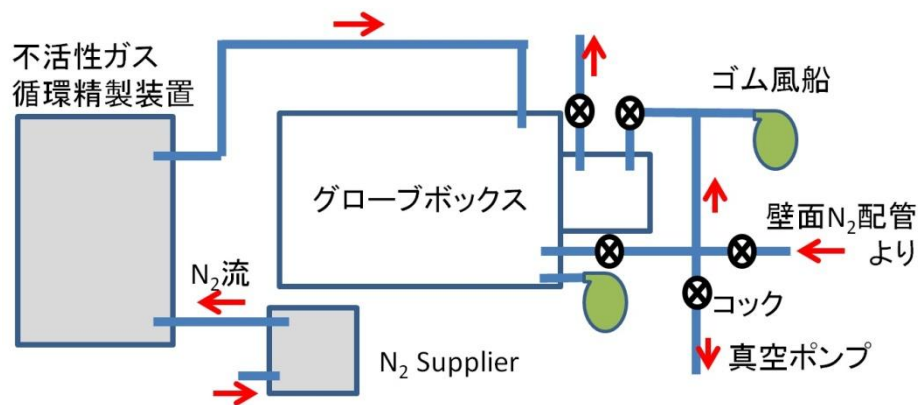


図 2.6 グローブボックスの構成

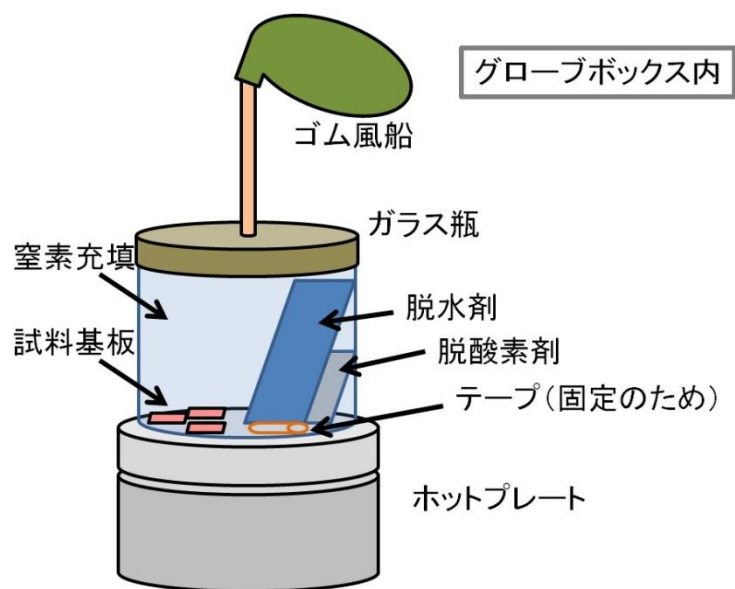


図 2.7 瓶を使った窒素アニーリング

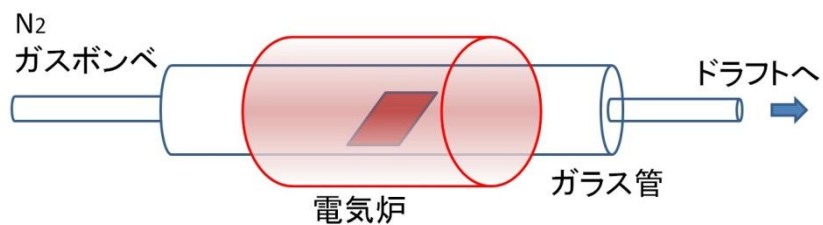


図 2.8 ガスポンベを用いた窒素置換アニーリング

## 2.2 CELIV 測定

### 2.2.1 測定装置の概要

CELIV 測定に使用した装置を図 2.9 に示す。サンプル中にキャリアを生成させるためのパルス光源として Nd:YAG LASER (Continuum : Surelite I) のシグナル光を使用した。光の波長を光パラメトリック発振器 (OPO) (Continuum : Surelite OPO) を使い 530 nm に調節することで、P3HT が光を吸収しやすいようにしている。また、光の強度はポーラライザー (駿河精機株式会社) を使い調節し、レーザーパワーメータ (OPHIR OPTRONICS : PD10) を使って強度を測定した。パルス幅は 3 ns で、パルス繰り返し周波数は 0.5 Hz である。光ファイバー (直径 1 mm) を用いて導光し、ITO 側に照射している。電圧の印加にはファンクションジェネレータ (株式会社エヌエフ回路設計ブロック : WF1945B) を使用し、出力電流は自作アンプ(1) (図 2.10) を介してオシロスコープ (YOKOGAWA DL750) で測定した。自作アンプ(1) は  $2\mu\text{s}$  程度の応答速度を持っており、CELIV 波形に対して十分に速いといえる。シグナル光と同期しているアイドラー光をシリコンダイオードに照射し、このとき発生する光電流からトリガ信号発生アンプ (自作アンプ(2), 図 2.11) を介し、測定計の同期をとった。サンプルはヘリウムベッセル中で測定し、サンプル位置を上下させることで 90 K から 7 K において測定を行った。温度はプローブを 10 sec/mm で常時高さを調整することで安定化を図った。温度変調・測定プログラムは Visual Basic にて作成し、一連の測定およびデータの取得を PC 上で行えるようにした。

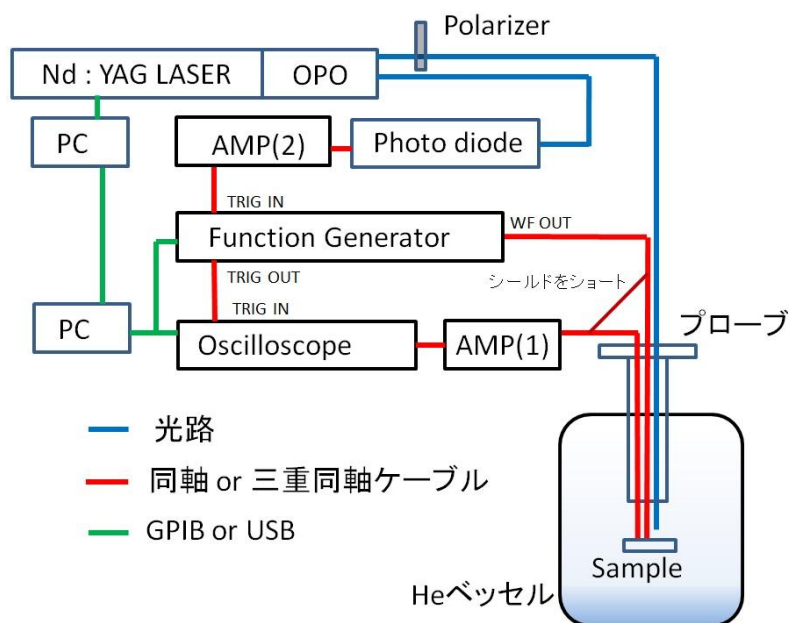


図 2.9 装置の概要



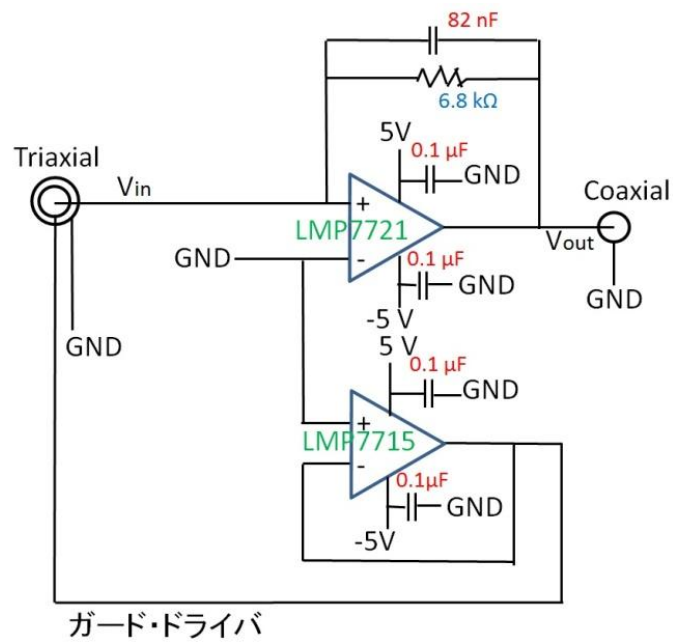


図 2.10 自作アンプ(1) (OP アンプを使用した信号増幅部)

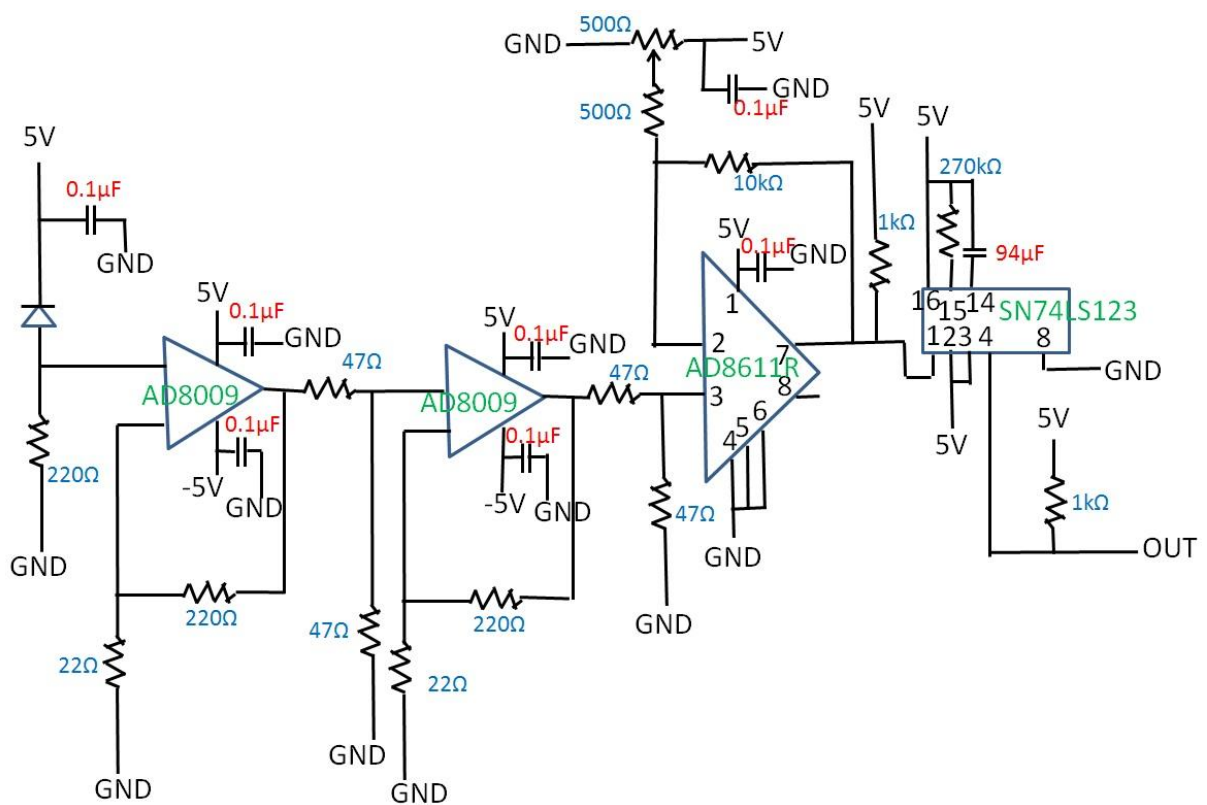


図 2.11 自作アンプ(2) (トリガ信号発生アンプ)

### 2.2.2 測定手順

測定手順は以下の通りである。

- ① パルスレーザーをサンプルに照射し、サンプル中のトラップ準位をキャリアで埋める。
- ② 数 msec ～数百 msec ほど時間を待つ（遅延時間  $t_{\text{del}}$ ）。これはフォトカレントと CELIV 波形を分離して見るために必要であると共に、キャリア生成初期の急激なキャリア減衰が一段落した後測定をする狙いもある。なお、この間にキャリアの再結合によるキャリア密度の減少が進み、特に高温領域で顕著である。
- ③ ファンクションジェネレータを用いて任意の波形をもつ電圧を印加することで、トラップからキャリアを脱出させる。なお、電圧の印加する方向は、逆方向である。本実験では、Normal CELIV と Zigzak とした。波形の詳細については 2.2.3 を参照。
- ④ キャリアの脱出により流れる電流をオシロスコープで記録し、この電流の波形（CELIV 波形、Zigzak 波形）からキャリアの挙動を解析する。

印加電圧が大きいとトンネルによる電流が流れ、サンプルの損傷につながる。そのため印加することのできる電圧強度には制限がある。また、測定時間はキャリアの減衰を無視できる長さに設定する必要があり、具体的には遅延時間  $t_{\text{del}}$  より短い時間領域で行う必要があるといえる。電圧上昇速度  $A$  を変えることで、移動度がもたらす影響を調べた。

### 2.2.3 サンプルに印加した波形

本実験では、大きく分けて「Normal CELIV」と「Zigzak」の2種類の波形を用いて測定を行った。

Normal CELIV の波形を、図 2.12 に示した。通常の CELIV 波形とは異なり、同じパルスを2回印加している。これは、一回目のパルスで排出しきれなかったキャリアを排出するためであり、最大印加電圧によらず安定した測定が可能になる。

Zigzak の波形を、図 2.13 に示した。これは、Normal CELIV の波形をいくつか分割し、かつピーク電圧を  $t_w$  だけ保持するのを特徴としている。

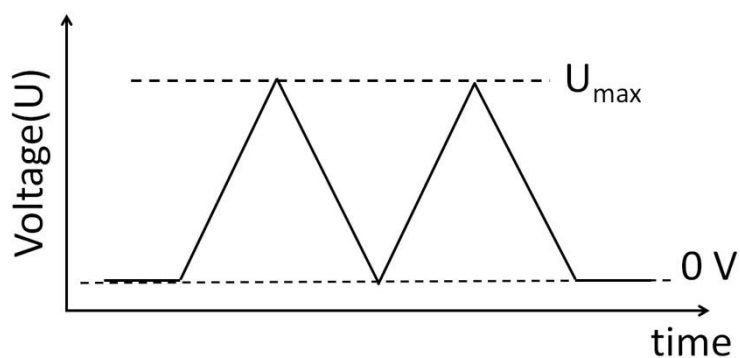


図 2.12 Normal CELIV の印加電圧波形

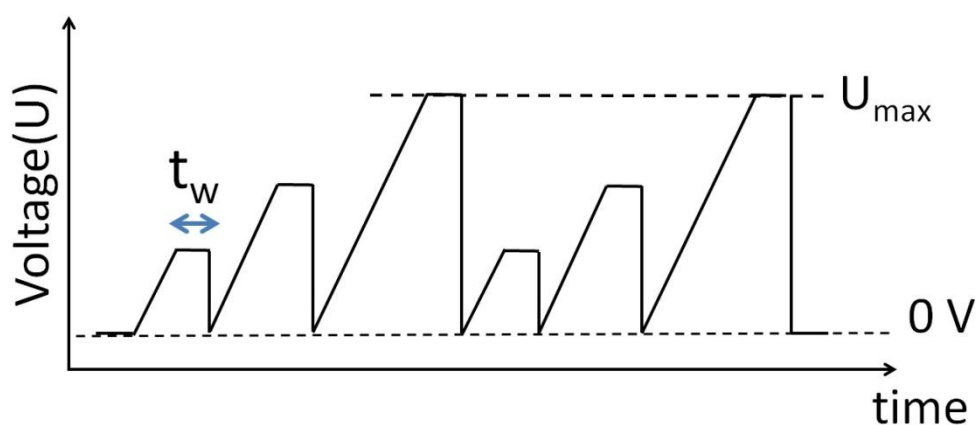


図 2.13 Zigzak の印加電圧波形

## 第3章 結果と考察

## 3.1 サンプルの評価

はじめに、電流電圧測定とアクションスペクトルを測定することで、作製したサンプルの基本的な物性を評価した。

### 3.1.1 電流電圧測定（常温）

作製したサンプルに対して電流電圧測定（I - V 測定）を常温下で行うことで、サンプルの出来を評価した。光源は中心波長 525 nm の LED を使い、光強度 18.5  $\mu\text{W}$  の定常光をサンプルに照射した。I-V 測定は簡易的な測定装置の中、窒素雰囲気下において行った。エレクトロメーター（KETHLEY：6517A）を用いて行った。図 3.1.1、図 3.1.2、図 3.1.3 は、それぞれ sample A、sample B、sample C の室温での測定結果であり、黒線は光を照射していない状態、赤線は光を照射した状態で測定した結果を示している。また、図中に短絡光電流 (Short circuit current)  $I_{sc}$ 、開放端電圧 (Open circuit voltage)  $V_{oc}$ 、曲線因子 (Fill factor)  $FF$ 、変換効率 (Power conversion efficiency)  $PCE$ 、量子効率 (Quantum efficiency)  $QE$  の値を載せる。

各値の意味と求め方は次の通り。図 3.1.4 に典型的な太陽電池における電流電圧特性を示す。短絡光電流  $I_{sc}$  は回路を短絡したときの電流値で、開放端電圧  $V_{oc}$  は電流値がゼロとなるときの電圧のことである。曲線因子  $FF$  は実際に取り出せうる最大出力を  $I_{max} \times V_{max}$  とするとき、理想的な最大出力  $I_{sc} \times V_{oc}$  で割った値である。

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

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される。

$$PCE = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}}$$

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される。

$$QE = \frac{I_{sc}/e}{P_{in}/h\nu}$$

測定で得られた I - V 曲線には整流性がみられ、電圧印加方向に依存して電流が流れやすさが異なった。アニーリングをした Sample A と Sample C では大きな効率が得られたのに対し、アニーリングをしなかった Sample B は効率は低く、アニーリングによる差が大きく現れた結果となった。また、Sample A が特に高い効率となっているが、これはアニーリング時の窒素純度が最も高かったためと考えられる。

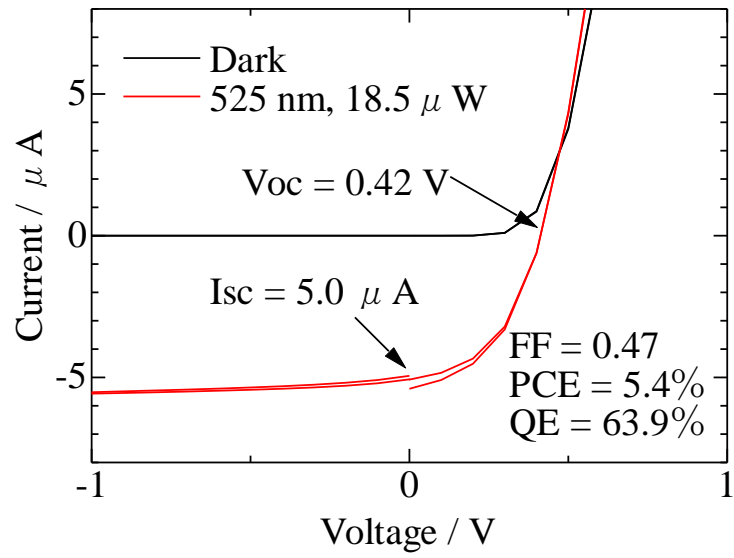


図 3.1.1 Sample A (アニーリング済) の室温での電流電圧測定

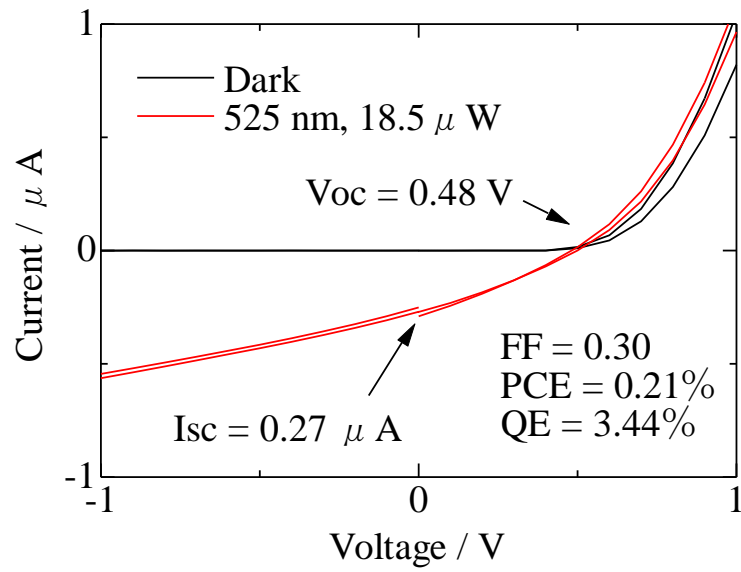


図 3.1.2 Sample B (アニーリングなし) の室温での電流電圧測定

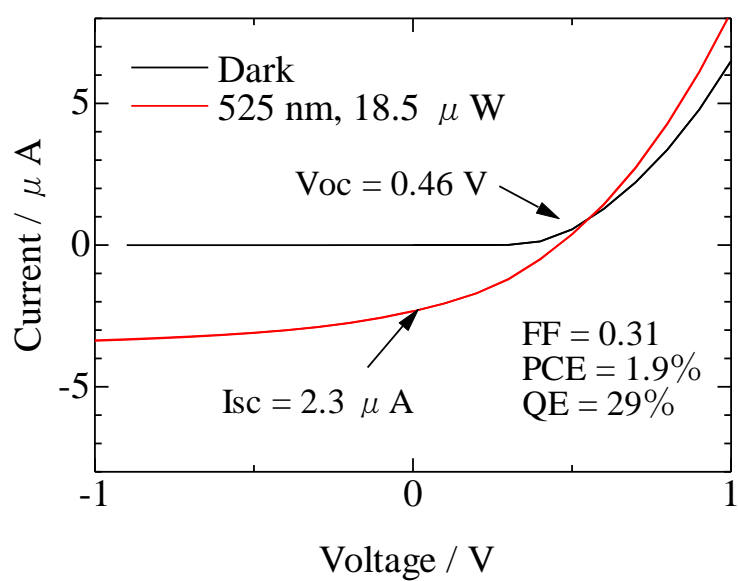


図 3.1.3 Sample C (N<sub>2</sub> 流でアニーリング) の室温での電流電圧測定

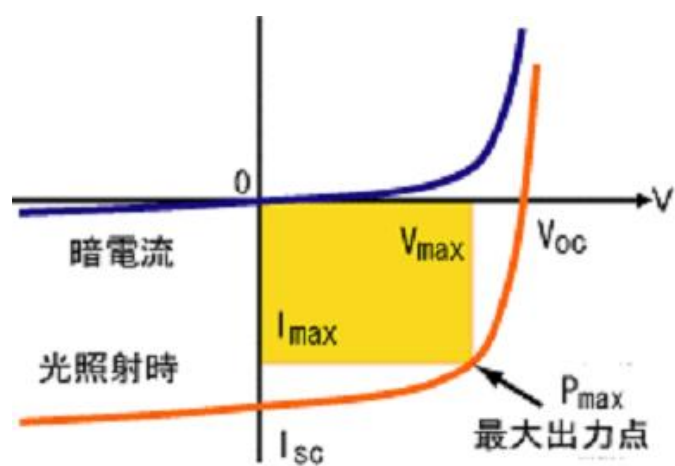


図 3.1.4 理想的な太陽電池における電流電圧特性

### 3.1.2 電流電圧測定（低温）

Sample C の常温より下の温度領域における IV 特性を図 3.1.5～図 3.1.8 に示す。測定はヘリウムベッセルの中、ヘリウム雰囲気下においてエレクトロメーター（ADCMT：8252）を用いて行った。光源は中心波長 525 nm の LED を使い、光強度 16.3  $\mu\text{W}$  の定常光をサンプルに照射した。図 3.1.5～図 3.1.8 は全て、黒線は光を照射していない状態、赤線は光を照射した状態で測定した結果を示している。

特に、低温側において光照射時の電流強度の低下が顕著だといえる。これはトラップの影響だと考えられる。

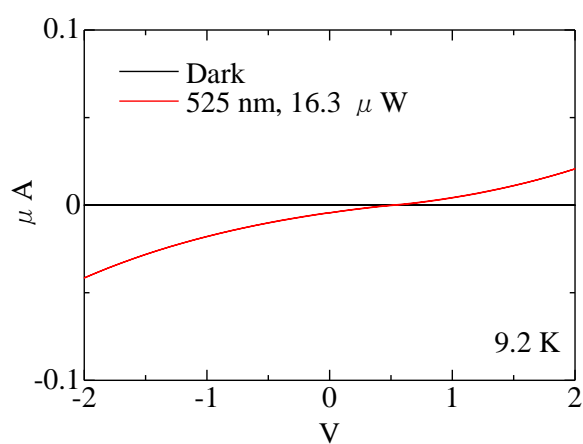


図 3.1.5 IV 特性 (9.2 K)

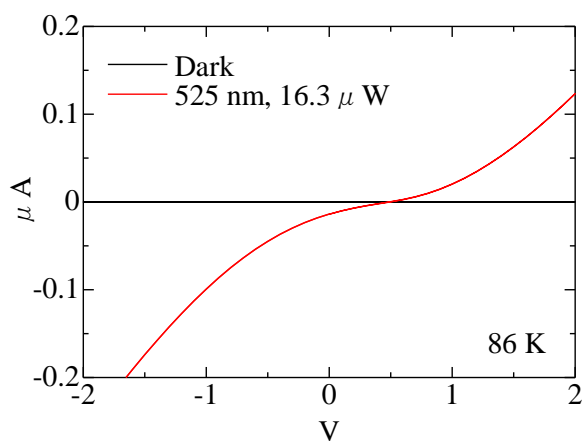


図 3.1.5 IV 特性 (86 K)



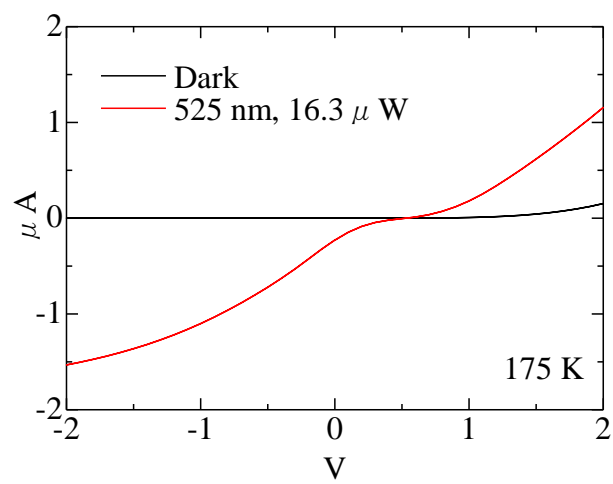


図 3.1.5 IV 特性 (175 K)

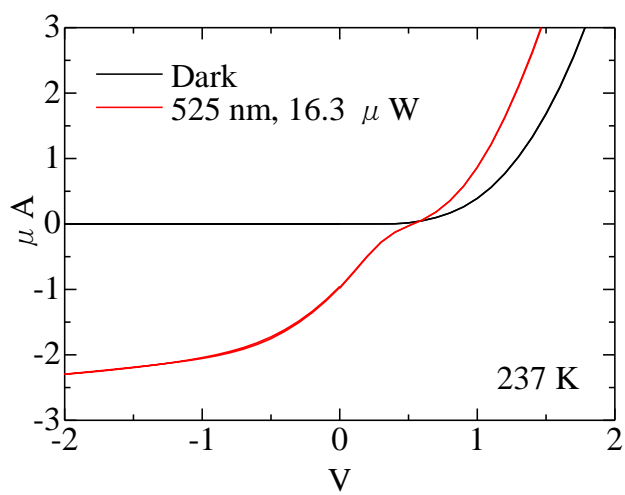


図 3.1.5 IV 特性 (237 K)

## 3.2 Normal CELIV 測定

本項目では、2.2.4 で述べた Normal CELIV 測定について述べる。試料は 3.1 の Sample C を用い、全ての測定においてオフセット電圧  $V_{\text{off}} = 0 \text{ V}$  とした。

### 3.2.1 CELIV 波形の光強度依存性

照射するパルス光の光強度を変えることでキャリア移動度・密度がどのように影響するかを調べた。図 3.2.1 は 6.9 K における CELIV 波形の光強度依存性の結果である。ポーラライザーを用いて光強度を 29, 26, 17, 7, 1  $\mu\text{J}$ （それぞれ 90, 70, 50, 30, 10 deg）に調整し、ヘリウム雰囲気下で測定を行った。電圧上昇速度  $A$  は 6.9 K では  $0.0002 \text{ V } \mu\text{s}^{-1}$  ( $V_{\text{max}} : 9 \text{ V}$ ) で行った。遅延時間  $t_d$  は 800 ms の条件で測定を行った。図 3.2.2 では CELIV 波形 (Light - Dark) のピーク高さを揃えた。

図 3.2.1、図 3.2.2 より、光強度を変化させることで、CELIV 波形のピークの位置が変化していることが分かる。特に、光強度を 1  $\mu\text{J}$  とした際の変化が顕著であり、ピーク位置が高電圧側へシフトしている。

30 K のような極低温領域では、CELIV 波形は電場強度依存となることが同研究室の安井によって確認されていることから、光強度により CELIV 波形が変化することは、生成するキャリアによりサンプル内部の電場が変化していると考えられる。本実験において注入した光キャリアはサンプルの静電容量の約 1.9 倍に相当するものであり、多量のキャリアを注入したことでトラップ位置に存在するキャリアの電荷によりサンプル内部の電場が変化したと考えられる。

他の解釈としては、深いトラップ準位にあるキャリアの影響を受けていると考えられる。電圧スイープにより浅いトラップ準位にあるキャリアは十分に排出されるものの、深いトラップ準位はそのまま残り次の周期の電圧スイープによって一部が排出され、それが CELIV 波形の高電圧側に重なって現れると考えられる。図 3.2.1 に示すように、1 回目のスイープでは光強度により排出キャリア量が大きく異なるものの、2 回目のスイープでは光強度による依存性が余り見られないことは、深いトラップの影響があることを支持していると考えられる。

なお、光を照射していない状態 (Dark, 0  $\mu\text{J}$ ) のときも CELIV 波形にピークが現れるのは、熱励起により生成したキャリアが存在するためである。また、2 回目の電圧印加による CELIV 波形であっても、光照射時と Dark に差が確認される。これは、1 回目のパルス印加において移動度が遅いために電極まで到達しなかったキャリアが、再度トラップに捕獲されたものが 2 度目の電圧印加で排出されたものだと考えられる。逆に言うと、2 度目の電圧印加を行わない場合は、電圧上昇速度が一定であっても CELIV 波形形状が変化するなど不安定な結果となる。

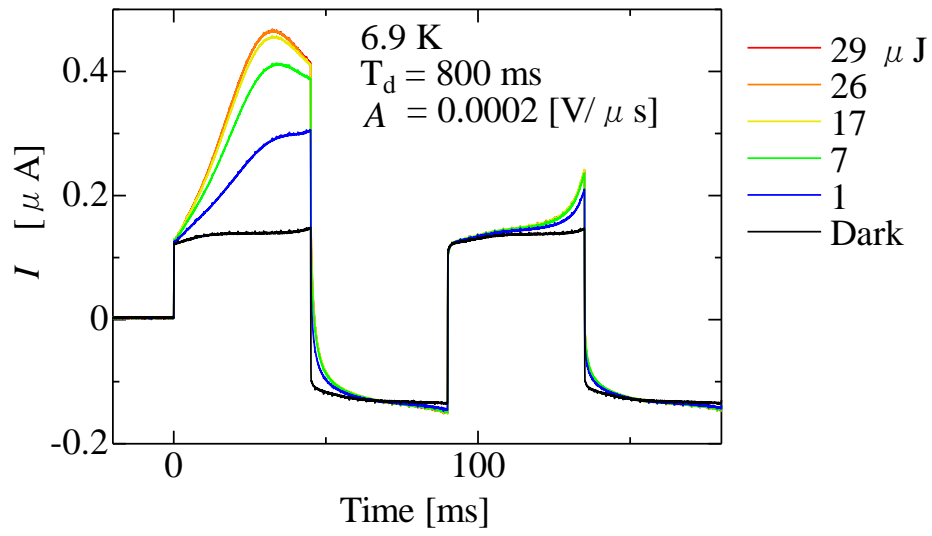


図 3.2.1 CELIV 波形の光強度依存性 (6.9 K)

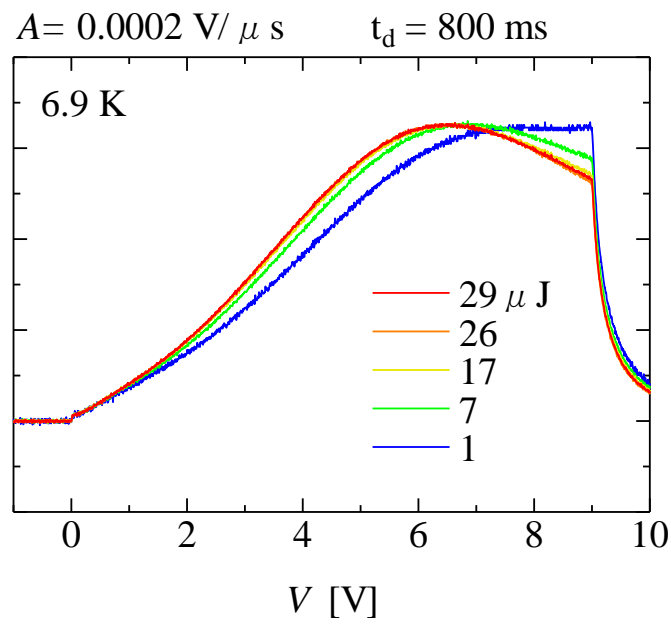


図 3.2.2 CELIV 波形の光強度依存性 (6.9 K)

### 3.2.2 CELIV 波形のディレイタイム依存性

CELIV 測定を行うにあたり、ディレイタイム依存性を確認した。光強度は  $26 \mu\text{J}$  とし、 $t_d$  を  $0.8 \text{ ms}$  ~  $800 \text{ ms}$  まで変化させた場合における  $6.9 \text{ K}$  と  $86 \text{ K}$  それぞれの CELIV 波形を図 3.2.3, 図 3.2.4 に示した。ここで、縦軸は出力電流  $J$  を電圧上昇速度  $A$  で割ったものとした。

図 3.2.3 と図 3.2.4 を比較すると、低温側のほうがキャリア減衰が少なかった。しかし、同じ材料を用いた安井の実験と比較すると、**Sample C** のキャリア減衰は速いといえる。これは試料の製作過程が異なるためであり、今後サンプルの製作方法とキャリア減衰の速さを確認する必要があるといえる。

CELIV (Normal CELIV, Zigzak 含む) 測定を行うにあたり、測定中にキャリアが大きく減衰しないことは、CELIV シグナルのピーク位置や大きさを正しく知るために重要だといえる。測定時間は  $300 \text{ ms}$  以下であることから、ここでは  $t_d$  を  $800 \text{ ms}$  と  $1100 \text{ ms}$  で測定した。図 3.2.5 と図 3.2.6 に示した  $8.7 \text{ K}$  と  $86 \text{ K}$  での CELIV 波形より、 $t_d = 800 \text{ ms}$  であれば測定中のキャリア減衰は十分に小さいといえる。以降の測定では  $t_d = 800 \text{ ms}$  とすることで、測定時間内での減衰は十分に小さくした。

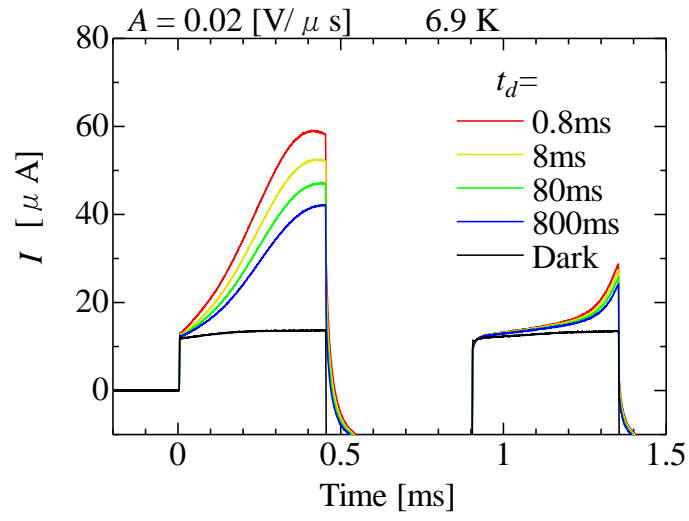


図 3.2.3 6.9 K における  $t_d$  依存性

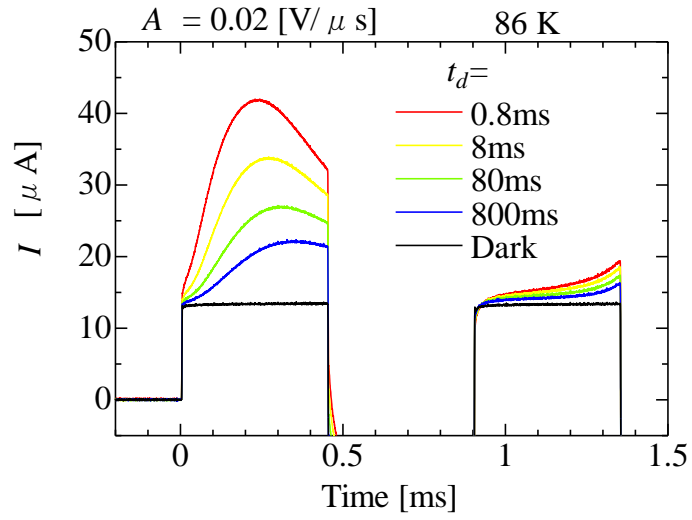


図 3.2.4 86 K における  $t_d$  依存性

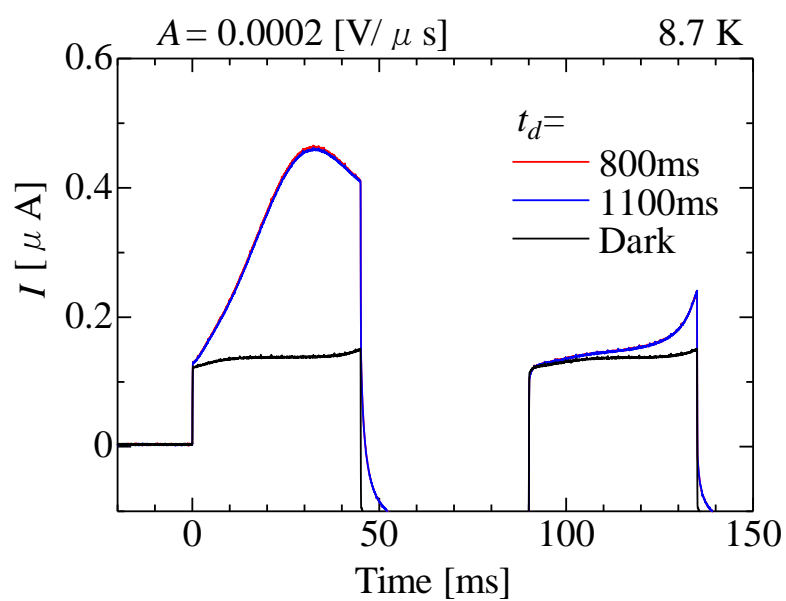


図 3.2.5  $8.7\text{ K}$  における  $t_d$  依存性

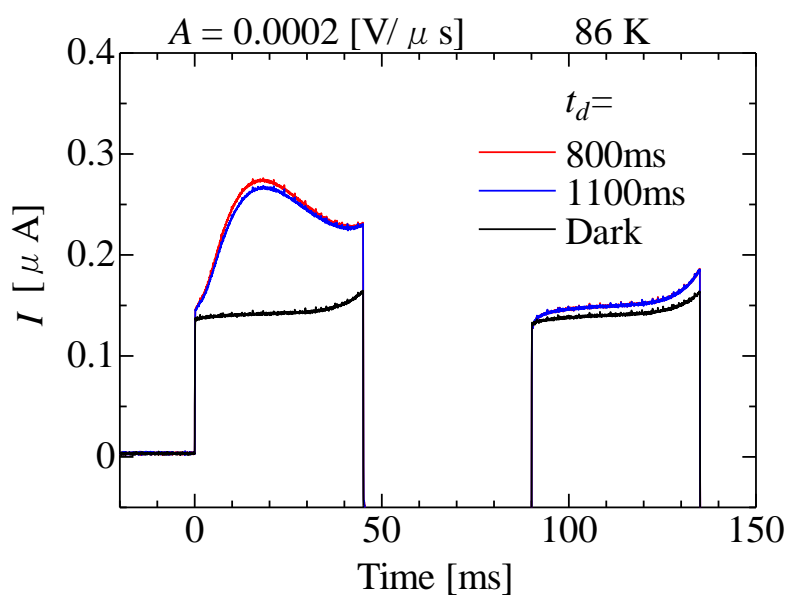


図 3.2.6  $86\text{ K}$  における  $t_d$  依存性

### 3.2.3 CELIV 波形の温度・電圧上昇速度依存性

様々な温度  $T$ 、電圧上昇速度  $A$  において CELIV 測定をすることで、キャリア移動度の温度・電場依存性を調べた。測定は 8.7, 25, 55, 86 K において行い、光強度  $I_L$  は 26  $\mu\text{J}$ 、遅延時間  $t_d$  は 800 ms である。電圧上昇速度  $A$  は  $0.0002 \sim 0.0632 \text{ V } \mu\text{s}^{-1}$  ( $V_{\max} : 9 \text{ V}$ ) の範囲で測定を行った。

図 3.2.7 は 8.7 K における CELIV 波形の電場依存性の結果を、時間に対して出力電流をプロットしたである。ここで、CELIV 波形の横軸を電圧上昇速度  $A$  で掛けることで時間  $t$  から電圧  $V$  に変換した。また、縦軸を  $A$  で割ることで電流  $I$  から  $I/A$  に変換し、それをサンプル面積の  $4.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  で割ることで  $J/A$  を縦軸とした。図 3.2.8, 3.2.9 はそれぞれ 8.7 K, 86 K の結果である。これは、印加電圧  $V$  とサンプルから放出したキャリアの量との関係を示している。

図 3.2.8, 3.2.9 より、8.7 K, 86 K の双方電圧上昇速度が大きくなるにつれて CELIV 波形のピーク  $V_{\max}$  が左にシフトしているのがわかる。図 3.2.10 では、これらの  $V_{\max}$  を縦軸に、 $A^{1/2}$  を横軸として各温度においてプロットした。

安井の報告では、30 K 以下の極低温では、 $V_{\max}$  は印加電圧の強度に支配されるとしている。しかし、図 3.2.10 に示したように 8.7 K のデータにおいても  $V_{\max}$  は完全な印加電圧依存とはなっていない。これは、安井が実験に用いた  $A$  の範囲は 10 倍以下と狭くピークシフトが見難かったが、 $A$  を 100 倍以上に渡って変化させた本実験において小さな差異が明らかになったためだといえる。

ここで、CELIV 測定の基礎的な部分からこの傾きの意味を考える。CELIV 測定では電圧上昇速度  $A$  に対応して電圧  $V$  を印加するので次式が成立する。

$$V = At$$

ここで、膜厚  $d$  の中央から、キャリアが電場  $V/d$  により移動することを考えると、移動度  $\mu$  を含めた次式が成立する。

$$\frac{d}{2} = \int_0^{t_{\max}} \mu \frac{V}{d} dt = \int_0^{t_{\max}} \mu \frac{At}{d} dt = \frac{\mu A t_{\max}^2}{2d}$$

これを変形すると、移動度  $\mu$  は次式で求められる。

$$\mu = \frac{d^2}{A t_{\max}^2} = A \frac{d^2}{(V_{\max})^2}$$

つまり、図 3.2.10 のプロットの傾きは、移動度に相当するといえる。それぞれの温度において、プロットの傾きはほぼ一定であり、そこから移動度を算出すると  $2.7 \times 10^{-7} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$  となる。有機薄膜の移動度は温度降下に伴い減少するとされているが、上記のデータ解釈に基づけばこの考えはより多方面からの検証が必要だといえる。

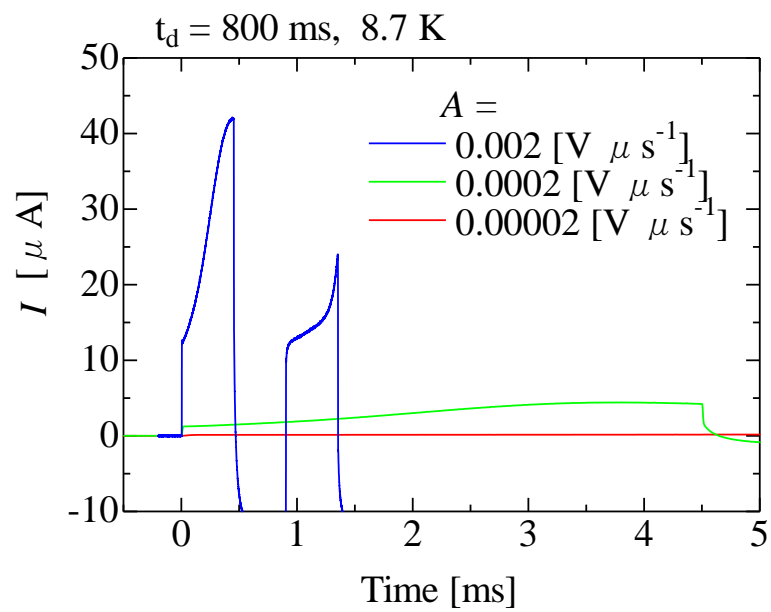
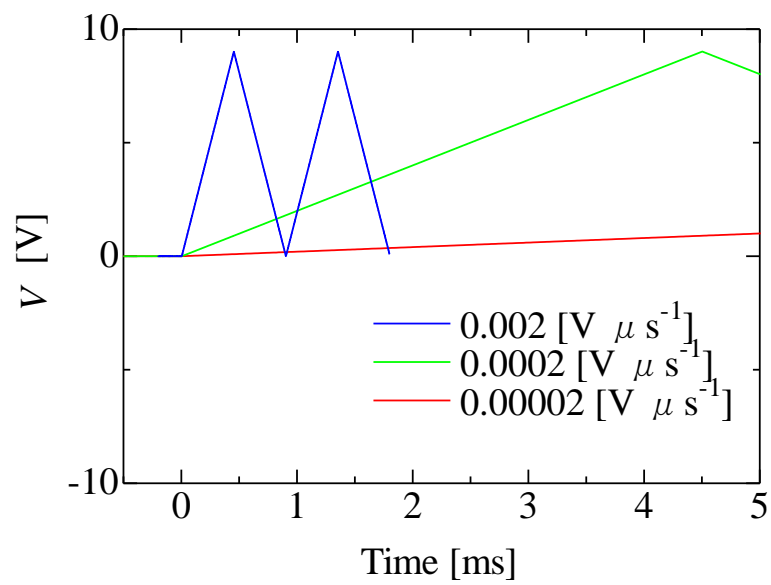


図 3.2.7 CELIV 波形の電圧スイープ速度依存性 (8.7 K)

(上) 印加電圧、(下) 出力電圧



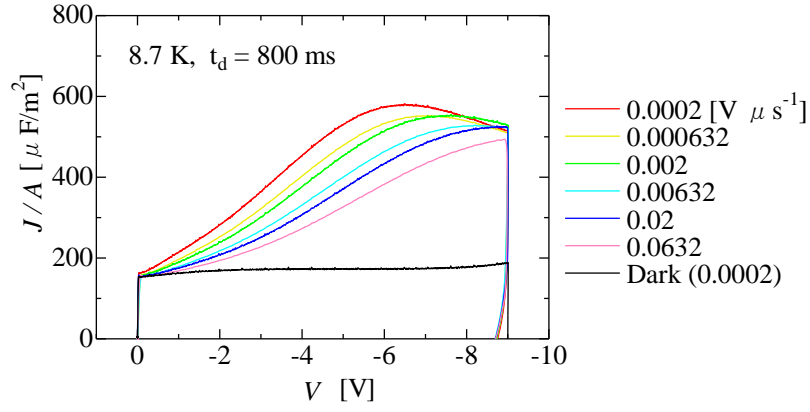


図 3.2.8 CELIV 波形の電圧スイープ速度依存性 (8.7 K)

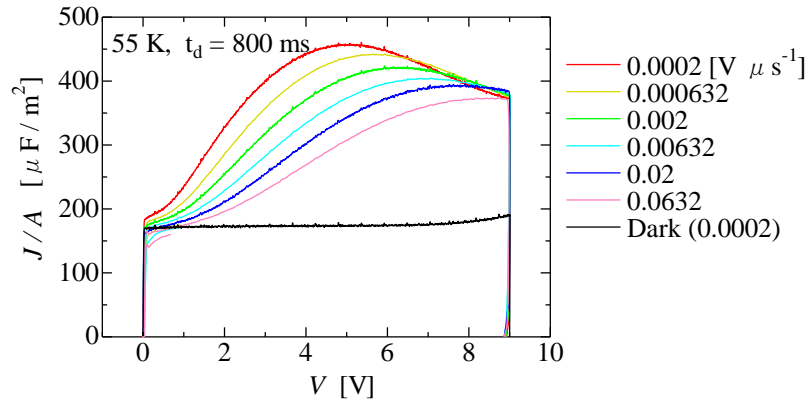


図 3.2.9 CELIV 波形の電圧スイープ速度依存性 (55 K)

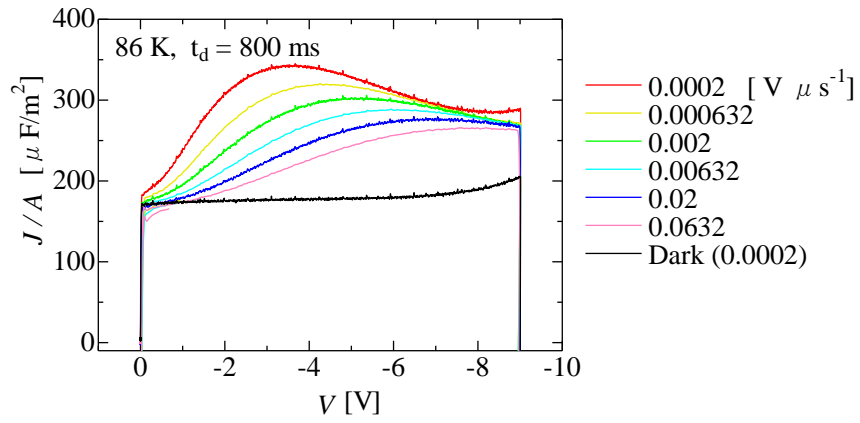


図 3.2.10 CELIV 波形の電圧スイープ速度依存性 (86 K)

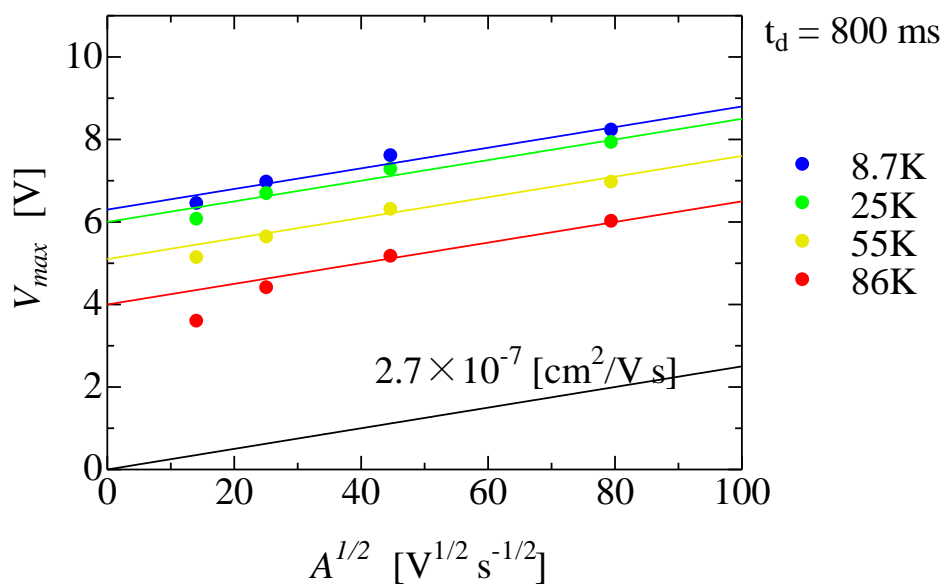


図 3.2.11 各温度における CELIV 波形のピーク時の電圧強度

### 3.2.4 CELIV 波形のシミュレーション

3.2.3 の図 3.2.11 では、温度変化に従いピーク位置が高電圧側にシフトしている。極低温域の CELIV 測定では電場勾配によりトラップ準位からのプールフレンケルモデルに基づくキャリアの脱出を含めた結果だと考えられる。そこで、プールフレンケルモデルを用いて CELIV 波形のシミュレーションを行った。

計算では、①電場により、トラップに捕捉されていたキャリアの脱出が起こる。②真の mobility は非常に速い。すなわち、一度トラップから脱出したキャリアは、電場勾配に従って電極に即座にたどり着くと仮定する。

モデルを定式化するにあたり、以下のように仮定する。

【1】電場により、トラップに蓄積されている電荷  $Q$  が変化する

$$Q = \Omega \int e \rho(\varepsilon) f(\varepsilon, F(t)) d\varepsilon \quad \dots (式1)$$

$Q$ : 蓄積電荷、 $\Omega$ : 有機薄膜の体積、

$\rho(\varepsilon)$ : トラップ密度 (単位体積、単位エネルギーあたり)、 $f(\varepsilon, F)$ : 分布関数

なお、電場  $F$  は電圧上昇速度  $A$ 、時間  $t$ 、チャネル幅 (膜厚)  $a$  によって決まるので、以下のようにならされる。

$$F = \frac{At}{a} \quad \dots (式2)$$

また、CELIV 波形の縦軸にあたる電流密度  $J$  は、単位時間における蓄積電荷量  $Q$  の変化と次の関係がある。

$$J = \frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} \quad \dots (式3)$$

$S$ : 試料の断面積

【2】分布関数  $f$  の時間変化は、トラップエネルギー準位  $\varepsilon$  と電場  $F$  に依存する速度係数  $k(\varepsilon, F)$  を用いて表す。

$$\frac{df}{dt} = -k(\varepsilon, F) f \quad \dots (式4)$$

【3】速度係数  $k$  はプールフレンケルモデルを含んだ次の式で表されるとする。

$$k(\varepsilon, F) = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-\varepsilon + \beta F^2}{k_B T}\right) \quad \dots (式5)$$

$$\beta = \sqrt{e^3 / (\pi \varepsilon_r \varepsilon_0)}$$

【4】 $t=0$  ( $F=0$ ) の時、トラップは光キャリアによって満ちている

$$f(\varepsilon, F=0) = 1 \quad \dots (式6)$$

以上の【1】～【4】を解くと、 $T \neq 0$  Kにおいて分布関数  $f$  は次のようになる。

$$f = \exp(-X) \quad \dots (式7)$$

$$X = \frac{a}{A\tau_0} \left( \frac{2F^{0.5}kT}{\beta} - \frac{2k^2T^2}{\beta^2} \right) \exp\left(\frac{-\varepsilon + \beta F^{1/2}}{kT}\right) + \frac{a}{A\tau_0} \left( \frac{2k^2T^2}{\beta^2} \right) \exp\left(\frac{-\varepsilon}{kT}\right)$$

$$\frac{J}{A} = - \int e\rho(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon, F)}{dF} d\varepsilon \quad \dots (式8)$$

さらに、 $T \rightarrow 0$  K のとき、次のように近似できる。

$$\frac{J}{A} = \frac{e\beta F^{-1/2}}{2} \rho(\beta F^{1/2}) \quad \dots (式9)$$

これより、実験で得られる各温度の CELIV 波形（縦軸  $J/A$  ( $\mu$  F/m<sup>2</sup>), 横軸  $At/a$  (V/m) ) に合うように  $\beta$  を決定することで、トラップの分布関数  $\rho$  が求まるといえる。

また、zigzag 波形のシミュレーションの場合は、時間依存性の計算を含めて行うために、次式より  $f$  を計算した。

$$\frac{d \ln t}{dt} = -k(\varepsilon, F) \quad \dots (式10)$$

$$\ln\left(\frac{f}{f_0}\right) = \int_0^t -k(\varepsilon, F(t)) dt \quad \dots (式11)$$

ここで、 $\rho_0$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $\sigma$ ,  $\tau_0$ ,  $\beta$  の値を任意の値とした際の、温度・電圧上昇速度依存性のシミュレーションを図 3.2.11～図 3.2.17 に示す。図中において、8.7 K は細線、86 K は太線で示す。波形はサンプル内部から放出されるキャリアによる電流のみをみており、光を照射したときの CELIV 波形 ("Light") から光照射が無いときの CELIV 波形 ("Dark") を差し引いた格好 ("Light" – "Dark") になっている。

実測値とシミュレーションが近くなるよう各パラメータを合わせると、 $\rho_0 = 1.85 \times 10^{24}$  states. m<sup>3</sup>·eV<sup>-1</sup>,  $\varepsilon_0 = 0.145$  eV,  $\sigma = 0.048$  eV,  $\tau_0 = 20 \mu$  s,  $\beta = 1.8 \times 10^{-5}$  eV·m<sup>0.5</sup>·V<sup>-0.5</sup> となり、これを図 3.2.18、図 3.2.19 に示す。シミュレーションにおいても測定した CELIV 波形と同様に温度が下がるにつれてピークの位置は右へシフトした。

なお、これらの値を求めるのに用いた実測値は移動度や再結合による減衰などの影響を受けているために、そこから求めた各パラメータは正確とはいえないが、図 3.2.11～図 3.2.17 に示したように各パラメータは大きくない範囲の中にあると分かる。

次に、6.9 K で測定した電圧上昇速度  $0.0002$  V/ $\mu$  s の CELIV 波形を、 $T \rightarrow 0$  K における上述の近似式を用いて横軸にエネルギー準位  $\varepsilon$ 、縦軸にトラップ密度  $\rho(\varepsilon)$  をプロットしたものを、図 3.2.20 に示す。黒線で示したグラフは、先のシミュレーションより決定した  $\rho_0 = 1.85 \times 10^{24}$  states. m<sup>3</sup>·eV<sup>-1</sup>,  $\varepsilon_0 = 0.145$  eV,  $\sigma = 0.048$  eV を用いたガウス関数であり、両者は非常に大きな相関があることが分かる。

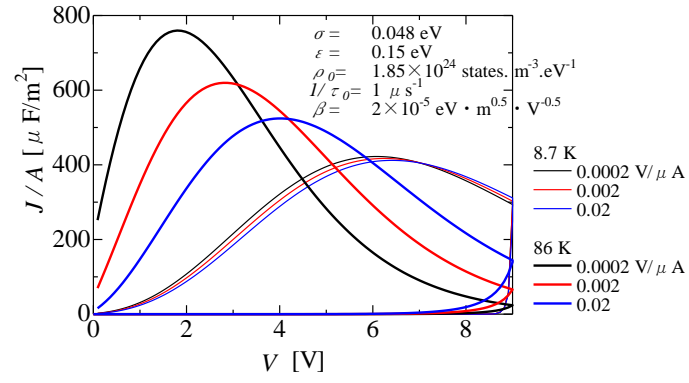


図 3.2.11 シミュレーション (1)

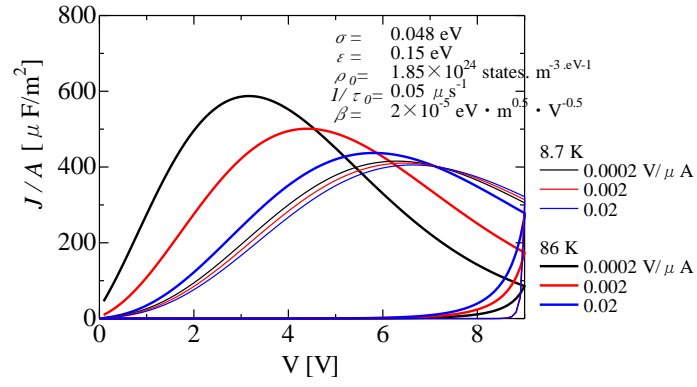


図 3.2.12 シミュレーション (2)

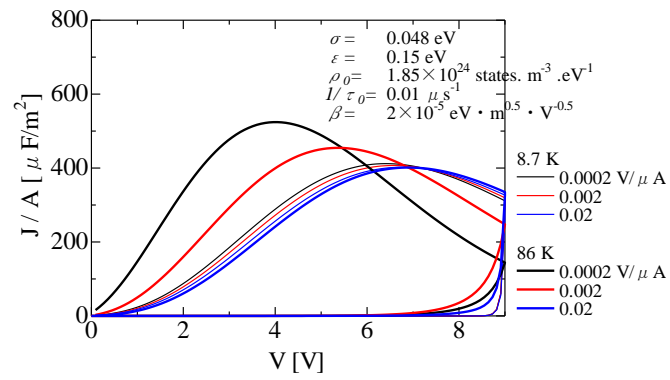


図 3.2.13 シミュレーション (3)

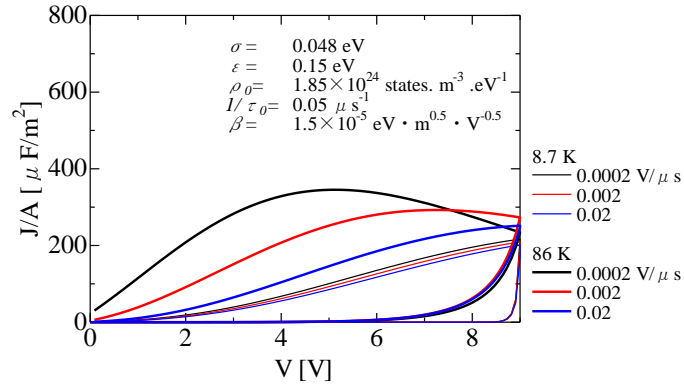


図 3.2.14 シミュレーション (4)

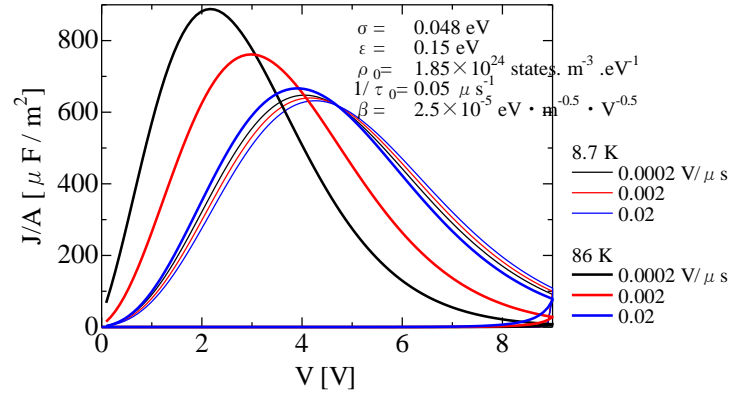


図 3.2.15 シミュレーション (5)

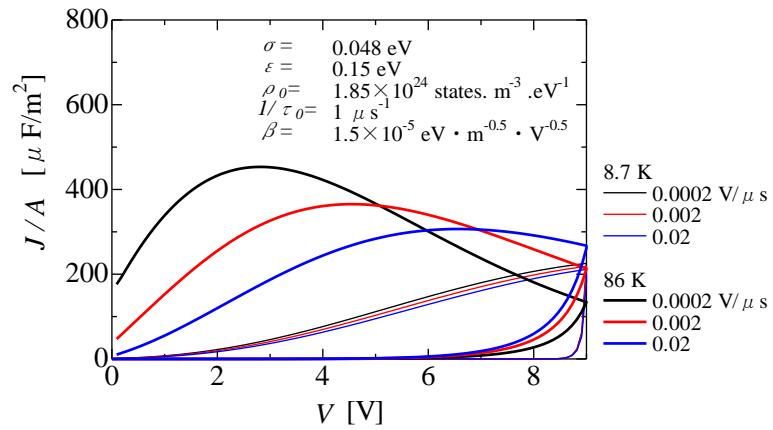


図 3.2.16 シミュレーション (6)

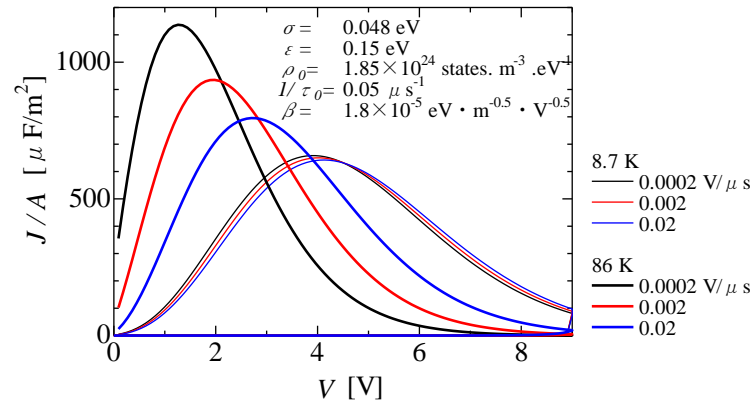


図 3.2.17 シミュレーション (7)

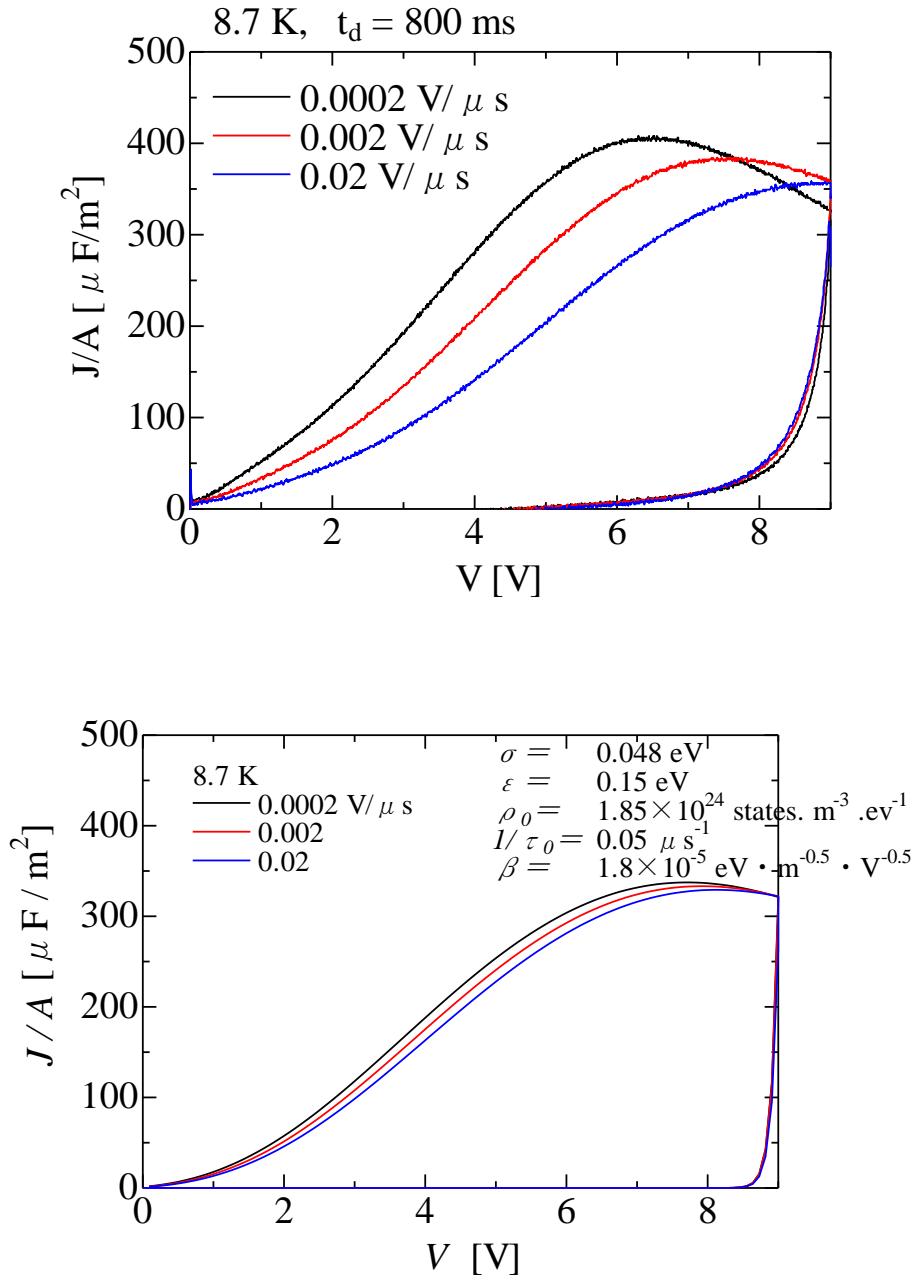


図 3.2.18 8.7 K での実測 CELIV 波形 (上)

実測に最も合うパラメータによるシミュレーション結果 (下)



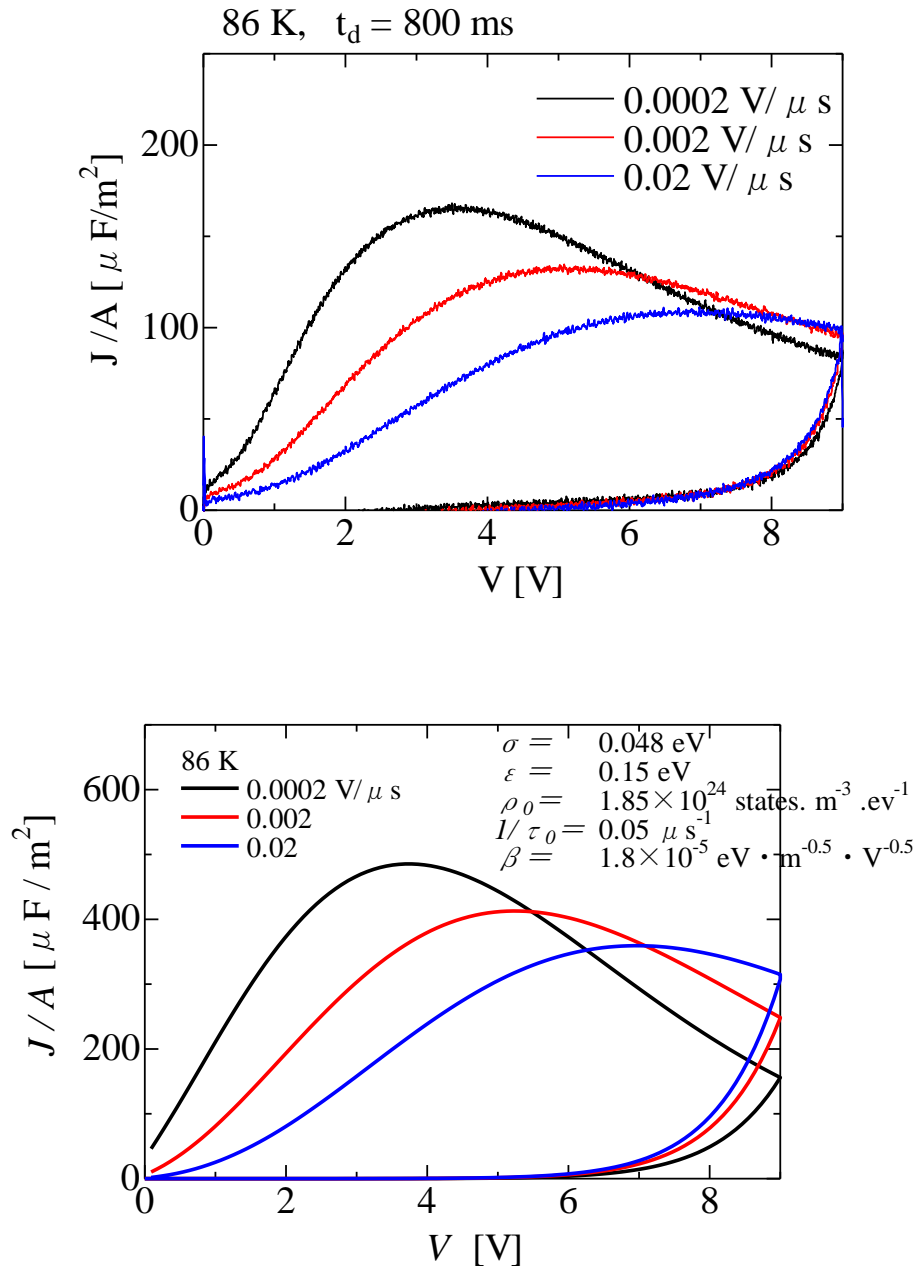


図 3.2.19 86 K での実測 CELIV 波形 (上)

実測に最も合うパラメータによるシミュレーション結果 (下)

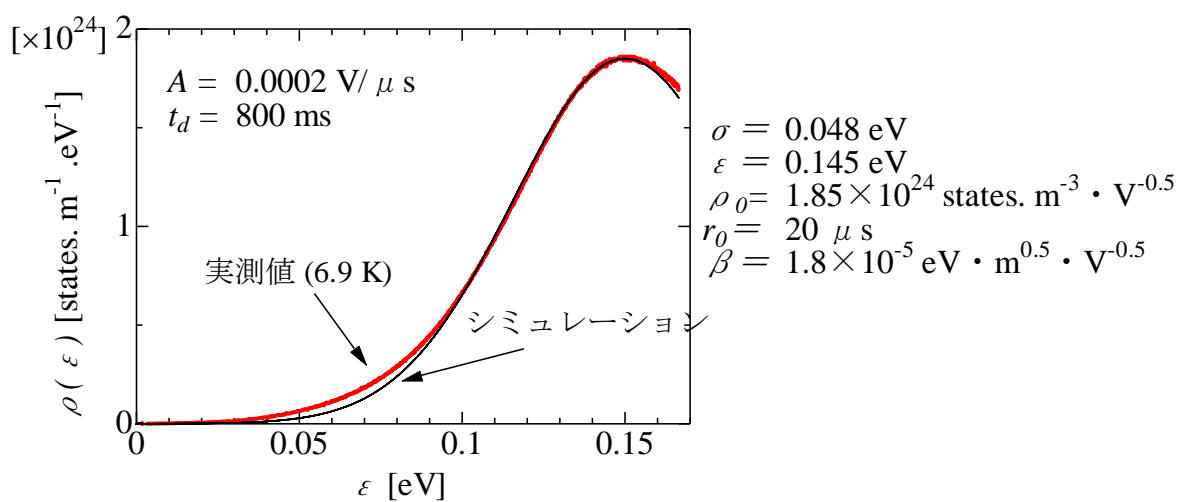


図 3.2.20 実測値にフィットさせたガウス関数型に基づくトラップ分布（黒線）  
 6.9 K での実測値（赤線）

## 3.3 Zigzak 波形の測定

### 3.3.1 Zigzak 波形の保持時間・温度依存性

2.2.3 で述べた、Zigzak 測定の結果を示す。印加電圧波形は、図 3.3.1 に示すように、3 V と 6 V で一度電圧を 0 V まで戻してから再び上昇させている。電圧上昇速度  $A$  は  $0.0002 \text{ V } \mu\text{s}^{-1}$  (戻す際は  $0.002 \text{ V } \mu\text{s}^{-1}$ ) で電圧を印加した。後に電圧保持時間  $t_w$  依存性を測定するため、電圧を戻す際の sweep 速度は速くした。なお、オフセット電圧  $V_{\text{off}}$  は 0 V、パルス光の強度  $I_L$  は  $26 \mu\text{J}$ 、遅延時間  $t_d$  は 800 ms の条件で測定を行った。

図 3.3.2 には、電圧保持時間  $t_w$  を変化させた際の Zigzak 波形を示す。これより、Zigzak 波形では、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小さく抑えられていることが分かる。このことは、CELIV 測定での電圧印加時に、キャリアがプールフレンケルモデルに基づいて挙動を示すことを示唆している。3.2.5 で述べたプールフレンケルモデルから導いた式による Zigzak 波形の  $t_w$  依存性のシミュレーション結果を図 3.3.3 に示す。シミュレーションにおいても、既 sweep 領域でキャリアの放出が抑えられており、プールフレンケルモデルの適用可能性を支持している。なお、シミュレーションの各パラメータは  $\rho_0 = 1.85 \times 10^{24} \text{ states } \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ ,  $\varepsilon_0 = 0.145 \text{ eV}$ ,  $\sigma = 0.048 \text{ eV}$ ,  $\tau_0 = 20 \mu\text{s}$ ,  $\beta = 1.8 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{m}^{0.5} \cdot \text{V}^{-0.5}$  とした。

図 3.3.2 と図 3.3.3 を比較すると、全体の傾向としてはシミュレーションと一致したが、既 sweep 領域の終端部分における立上がりでは、シミュレーションと実測では大きな差異が確認された。具体的には、実際の Zigzak 波形の方が既 sweep 領域において多くのキャリア排出が確認できる。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 sweep によって排出されたためだと考えられる。このことは、 $t_w$  を長くして排出したキャリアを確実に電極へ送り込むことで、このキャリア排出が減少できたことから支持される。

なお、シミュレーション (図 3.3.3) においても若干の  $t_w$  依存性が確認されるが、これはプールフレンケルモデルをキャリア脱出の速度定数に組み込んだモデルを用いているためであり、3 K 程度の温度でのシミュレーションでは  $t_w$  依存性は非常に小さくなる。

また図 3.3.2 において、既 sweep 領域が終わった所 (区切れの電圧より若干高電圧側) では、シミュレーションや Normal CELIV (灰色点線) と比べてキャリア排出量の低下が確認できる。これは、キャリアの再結合が原因と考えられる。電場印加により排出されたキャリア ( $h^+$  と  $e^-$ ) は、電極へ移動する間に再結合による減衰を起こし排出キャリア数の減少を招くと考えられる。また、 $t_w$  を長くした場合は、電圧 sweep 以外の時間 (電圧保持時間) にキャリアが電極に到達し、その分のキャリア量は測定できないことも、この排出量の低下の原因だと考えられる。

図 3.3.4、図 3.3.5 には、Zigzak 波形の温度依存性の実測値とシミュレーションをそれぞれ示した。なお、 $t_w = 0.001 \text{ ms}$  としている。シミュレーションの Zigzak 波形には温度依存性が確認できるものの、実測値では温度依存性が確認できない。また、30 K 以下の温度で測定した Zigzak 波形は、60 K でのシミュレーションと近い形状であった。これは、キャリアの再結合や、排出され

たキャリアとトラップ内部にあるキャリアの相互作用により、サンプルの電子温度が上昇したためだと考えられる。この現象は、さらなる低温でも変化しないことが予想される。

田島研究室の安井は、磁場によりキャリア密度の減衰速度が遅くなることを報告しており、本実験においても、磁場を印加することでキャリア再結合が抑制され、よりシミュレーションに近い結果が得られる可能性がある。

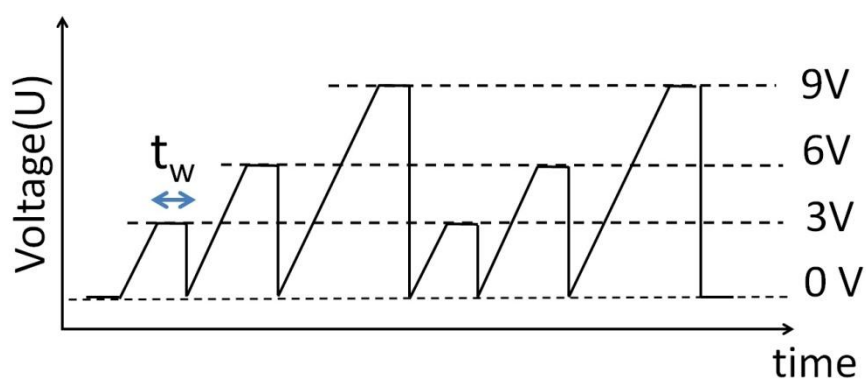


図 3.3.1 印加した Zigzak の波形

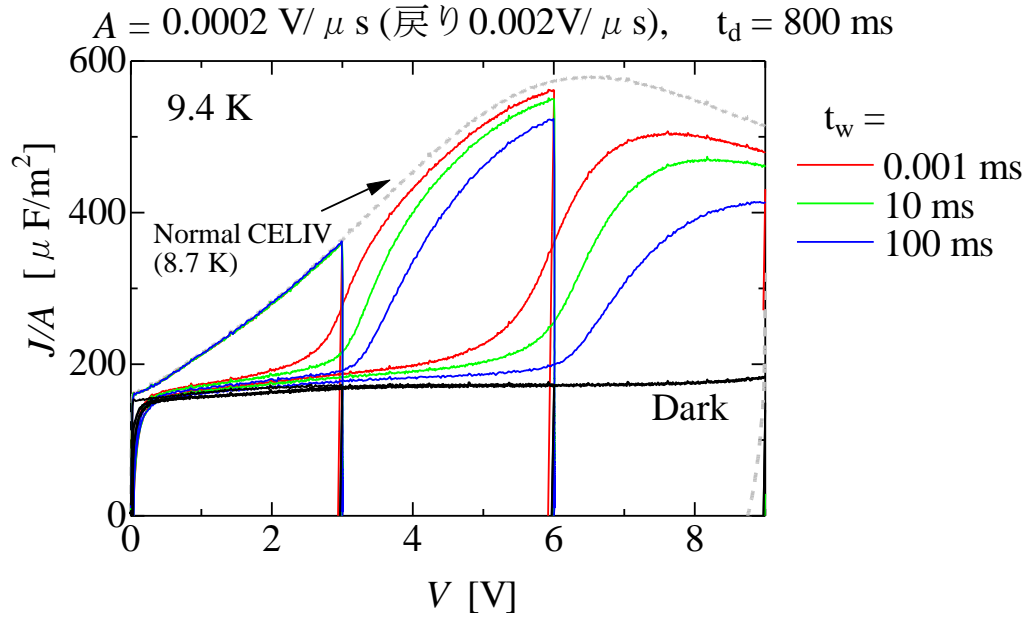


図 3.3.2 Zigzak 波形の  $t_w$  依存性 (9.4K)

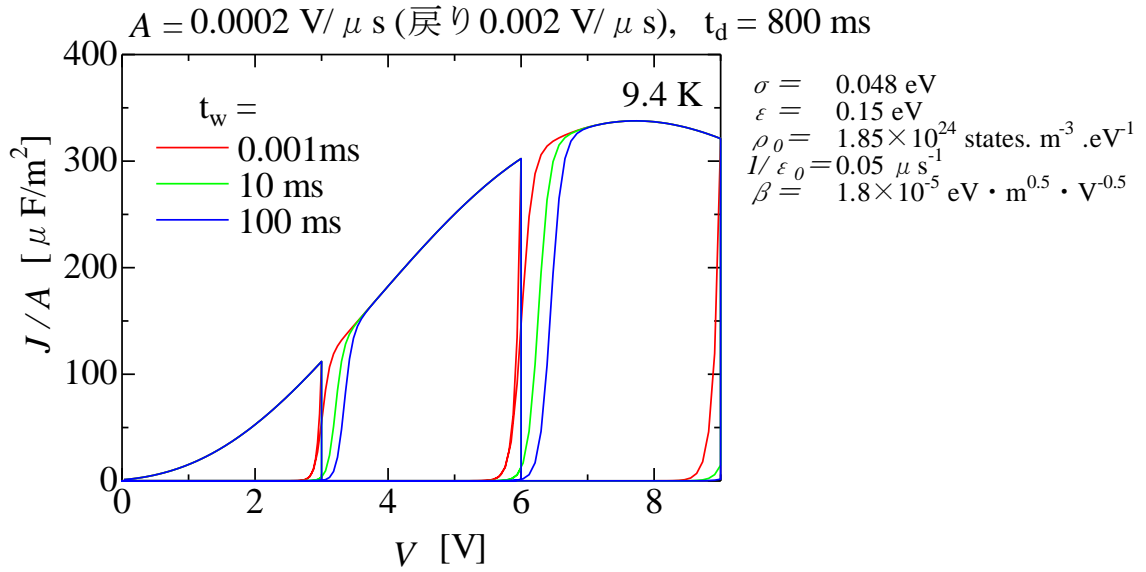


図 3.3.3 シミュレーションによる Zigzak 波形の  $t_w$  依存性 (9.4K)

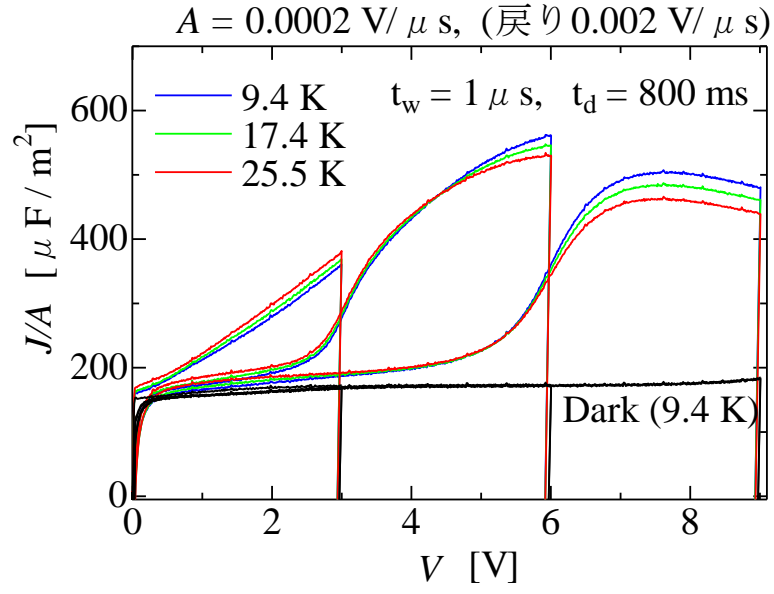


図 3.3.4 Zigzak 波形の温度依存性 ( $t_w=0.001 \text{ ms}$ )

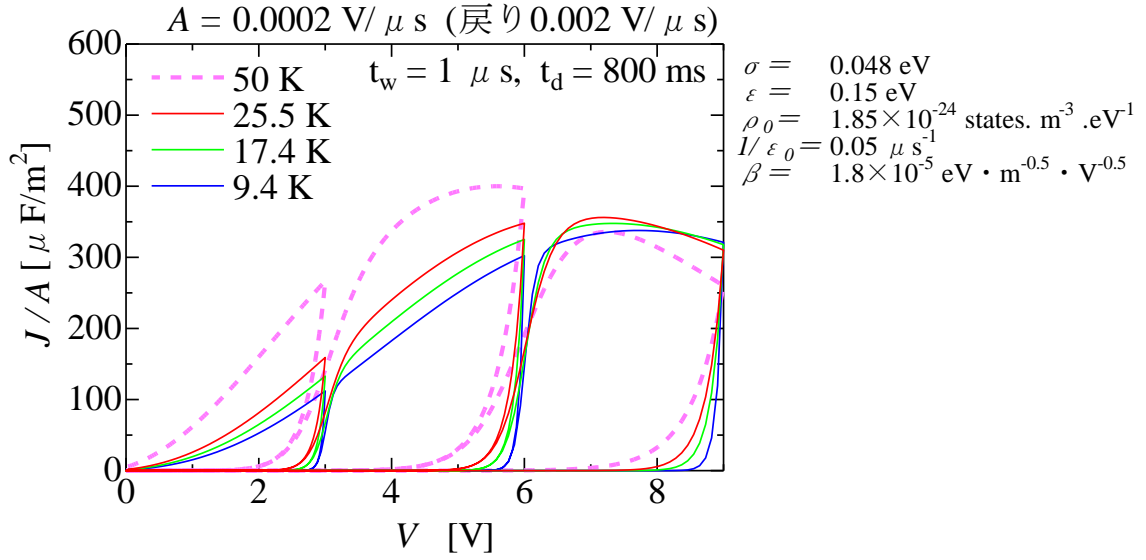


図 3.3.5 シミュレーションによる Zigzak 波形の温度依存性 ( $t_w=0.001 \text{ ms}$ )

## 第 4 章 結論

本研究では有機薄膜太陽電池を低温で CELIV 測定を行い、キャリア挙動の解明を試みた。また、通常の CELIV 波形とは異なる電圧印加も行い、CELIV 波形の解釈の正しさを検証した。

CELIV 測定に用いる有機薄膜太陽電池を作製した。実験に用いた有機薄膜太陽電池は ITO-PEDOT:PSS-P3HT:PCBM-Al の積層構造をもち、P3HT:PCBM 層が光発電の場（活性層）となっている。PEDOT:PSS 層と P3HT:PCBM 層はスピコート法により製膜し、アニーリングは窒素中で行った。Al 層は真空蒸着法により製膜した。活性層の厚みは 130 nm (Sample C) である。はじめに 90 K 以下で CELIV 測定を行い、その解釈の正しさを検証するために Zigzag 波形の測定を行った。

CELIV 波形の電圧上昇速度依存性について調べたところ、8.7 K においても電圧上昇速度による CELIV 波形のピーク位置の変化が確認された。この変化は電圧上昇速度の 0.5 乗に比例し、温度による違いは確認できなかった。CELIV 測定の原理から考えた場合、この傾きは移動度を示しており、低温では移動度は一定と考えられるが、さらなる検証が必要だといえる。

CELIV 波形を、プールフレンケルモデルを用いた計算式でシミュレーションし、各温度での測定結果と合わせることでトラップ深さに関する情報を得ることができた。ガウシアン関数だと仮定してシミュレーションした結果と、6.9 K の結果は非常に大きな相関が得られた。

CELIV 測定の電圧印加を 3 回に分割した Zigzag 波形の測定では、一度スイープした電圧領域（既スイープ領域）においてキャリアの排出が抑制された。これは、プールフレンケルモデルを適用を支持する結果だといえる。一方で、シミュレーションと比較すると、既スイープ領域でも若干のキャリア排出がある、既スイープ領域後の波形の立上がりが遅い、温度依存性が小さいなど差異も確認された。移動度や再結合による影響と考えられる。再結合を抑えるためには磁場下での実験が有効と考えられる。



# 参考文献

## 第 1 章

- [1]筒井 哲夫, 進化する有機半導体, エヌ・ティー・エス
- [2]日本化学会編,  $\pi$  電子系有機固体, 学会出版センター
- [3]上原赫, 吉川暹, 有機薄膜太陽電池の最新技術, シーエムシー出版
- [4] J. Frenkel, *Phys. Rev.*, **54**, 647 (1938)
- [5]太田英二, 坂田亮, 半導体の電子物性工学, 裳華房
- [6]A. Pivrikas, G. Juška, R. Österbacka, M. Westerling, M. Viliūnas, K. Arlauskas, H. Stubb, *Rhys. Rev.*, B **71**, 125205 (2005)
- [7]G. Juska, K. Arlauskas, M. Viliunas, and J. Kocka, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4946 (2000)
- [8]G. Juska, K. Genevicius, R. Osterbacka, K. Arlauskas, T. Kreouzis, D. D. C. Bradley, and H. Stubb: *Phys. Rev. B* **67**, 081201 (2003)
- [9]A. J. Mozer, N. S. Sariciftci, A. Pivrikas, R. Österbacka, G. Juška, L. Brassat, H. Bäessler, *Phys. Rev.*, B **71**, 35214 (2005)
- [10]H. Tajima and M. Yasui, *J.Phys.Soc. Jpn.*, **80**, 063705 (2011)

## 第 2 章

- [11]Wanli Ma, Cuiying Yang, Xiong Gong, Kwanghee Lee, Alan J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1617 (2005)
- [12]Jin Young Kim, Sun Hee Kim, Hyun-Ho Lee, Kwanghee Lee, Wanli Ma, Xiong Gong, Alan J. Heeger, *Adv. Mater.*, **18**, 572 (2006)
- [13] J. Birgerson, M. Fahlman, W. R. Salaneck, *Org. Electr.*, **3**, 111-118 (2002)
- [14]F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 85 (2003)
- [15]X. Yang, J. J. K. van Duren, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, J. Loos, *Macromolecules*, **37**, 2151 (2004)
- [16] H. J. Kim, H. H. Lee, J.-J. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 1269-1273 (2009)
- [17]K. Kawano, R. Pacios, D. Poplavskyy, J. Nelson, D. D. C. Bradley, J. R. Durrant, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 3520 (2006)

# 謝辞

本論分の作成の際、多くの方々に支えられてここに報告するに至りました。

はじめに、このような興味深いテーマを与えてくださり、また、研究全般に関してご指導を賜りました田島裕之准教授に心から感謝いたします。

木俣基助教には、研究活動全般にわたり数多くの助言を与えてくださいました。また、各種機器の使用についての相談に応じて下さり、心から感謝いたしております。

鳥塚潔博士、Yue Yue 博士には研究者の先輩として、研究活動に関する数多くの助言を与えてくださいました。心から感謝いたしております。

田島研究室の学生の皆様にも大変お世話になりました。身近な先輩である磯崎晶氏、清水智子氏、林義之氏には研究面でのアドバイスはもちろんのこと、就職活動などの生活面でもお世話になりました。心から感謝いたしております。また、同期である吉田泰輔氏とは研究における相談はもちろん、私生活を含めて楽しく過ごすことができました。心から感謝いたしております。後輩である石原拓真氏には研究の手伝いなどをして頂きました。心から感謝いたしております。

最後になりますが、研究生生活を温かく見守り、経済的にも精神的にも支えてくれた両親に心から感謝いたしております。本当にありがとうございました。

2012 年 3 月

鈴木 智彦

## LED CELIV

LED CELIV では、LED (520nm, 4.8  $\mu$ W) の光照射時間を変化させることで、キャリア注入量のコントロールを行ったものである。

### [使用したサンプル]

下から、ITO (50 nm), PEDOT:PSS (30 nm), P3HT:PCBM (110 nm), Al (60 nm)となる。

### [使用したサンプルの作成法]

基本的には 2.1.2 に準じた作り方をしている。そこで、差異のみを記す。

また、Sample A~C の作製においても注意すべき点を記しておく。

#### ②PEDOT:PSS 層の成膜

スピンコートは同じだが、その後のアニーリングは N<sub>2</sub> ボンベと電気炉を用いて行った。電気炉は 110 °C に設定し、N<sub>2</sub> ボンベからの N<sub>2</sub> を 500~200 cc/min で流した。窒素濃度と温度が安定するのを確認してから、サンプルを入れて 15 分静置した。

15 分経過後は、サンプルを電気炉付近からガラス管端へ移動させ、窒素流中で冷却を行った。サンプルは、次の P3HT:PCBM のスピンコートの直前まで窒素中で保管され、水蒸気の吸着を極力抑えた。

ここでのアニーリングは、水溶液である PEDOT:PSS の水分を蒸発させるために行う。有機半導体にとって水分は天敵であるので、確実に行いたい。アニーリングに使用するホットプレートを交換したり、季節により室温が変化した場合にも、この温度の再検討を行う必要があるといえる。

#### ③P3HT:PCBM 溶液の作製

これは濃度、溶解方法共に、Sample A~C と同様である。

一般的な話として、溶質 (P3HT, PCBM 粉末) を溶媒 (クロロベンゼン) で溶解させた後は、可能な限り「静かに」扱うのが好ましい。溶解のために振動させたり攪拌することは、酸化などの原因につながるようだ。溶解のための加熱は、45~55 °C 程度を 5 分間程度であれば、溶液へのダメージは無視できるといえる。この加熱を 5 分→2 分に短縮しても、サンプルの性能向上にはつながらなかった。

また、溶媒を加えた後、蓋を素早く閉じずに 15 秒程度蓋を半開きの状態を保持し、その後ふたを完全に閉じると良いように感じている。クロロベンゼンの蒸気で瓶の中が満たされるのを待つことで、溶液が酸化される影響を軽減できる。

P3HT と PCBM では、P3HT のほうが溶けにくい。よって、本実験以上の高濃度の溶液を作製しようとする、P3HT のみが溶け残ることが多い。結果として、バルクヘテロ接合型太陽電池における p-n 半導体のバランスが変化し、太陽電池としての特性が低下する。

なお、PCBM だけの溶液は非常に粘度が低く、成膜が困難だといえる。一方で、P3HT だけの溶液は問題なく成膜できる。

#### ④P3HT:PCBM 溶液の成膜

本文にも明記しているように滴下は、フィルターを介して行う。このフィルターは、(スピncerと共に) 十分に乾燥させておくことが好ましい。

滴下は 1 滴で充分である。ガラス基板上に ITO 電極は 3 つあるが、後の金線作業の容易さなどを考えると中央の ITO 電極が実質的に使用できる唯一の電極だといえる。無理して 2 滴目を滴下しようとする、溶媒の飛沫によりサンプル表面が荒れる (不均一な膜となる) 原因となる、ので 1 滴を滴下したら即座に回転 (スピncerコート) させるのが好ましいと思う。

LED CELIV で使用したサンプルは、その後のアニーリングを SampleC と同様に、ボンベからの窒素を用いて行った。この詳細は本文の SampleC の作成法を参照のこと。

## [IV 特性]

各温度での IV 測定

240K

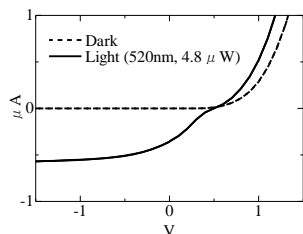
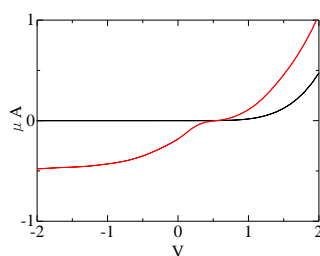
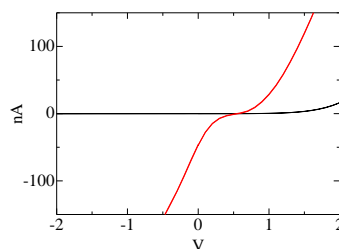


Figure 3. The I-V curves of a p3HT/PCBM photovoltaic device

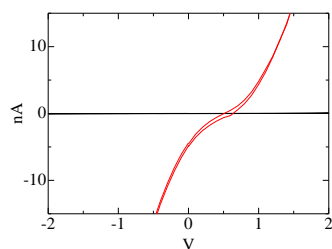
188 K



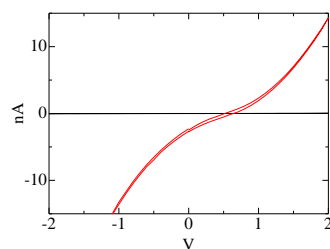
135 K



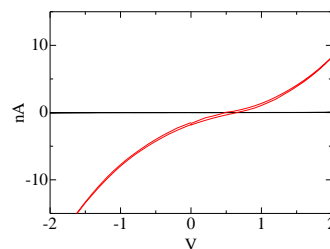
72K



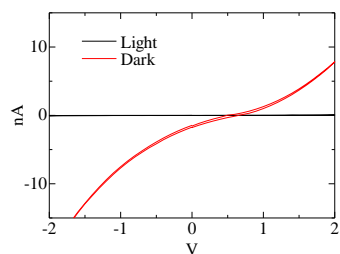
38K



5K



4K



## CELIV 測定

### 光照射時間依存性

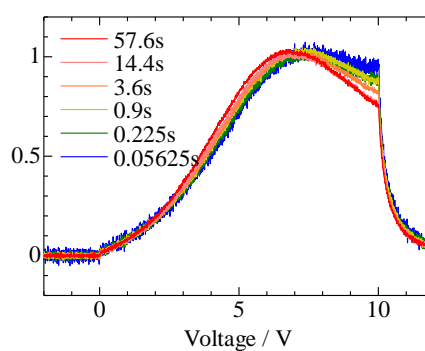
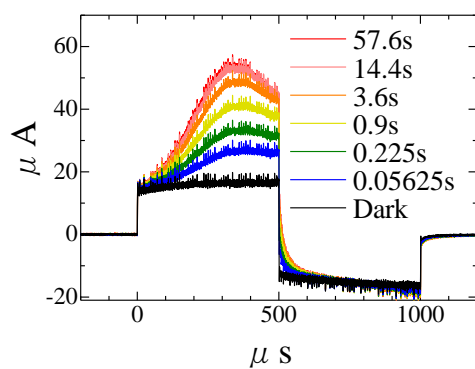
本実験では検出抵抗  $R$  [ $k\Omega$ ] の OP アンプを使用したの、オシロスコープの測定結果が  $\alpha$  [V] のとき、回路に流れる電流  $I$  [ $\mu A$ ] は、以下のように計算した。

$$I = 1000 \times \alpha / R$$

4 K, 520nm 4.8  $\mu W$

del = 50  $\mu s$ , t=500  $\mu s$  (A=0.02 V/ $\mu s$ )

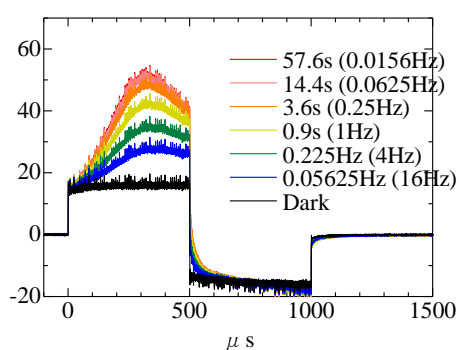
↓ 差分を規格化



### 光照射時間依存性

25 K, 520nm 4.8  $\mu W$

del = 50  $\mu s$ , t=500  $\mu s$  (A=0.02 V/ $\mu s$ )

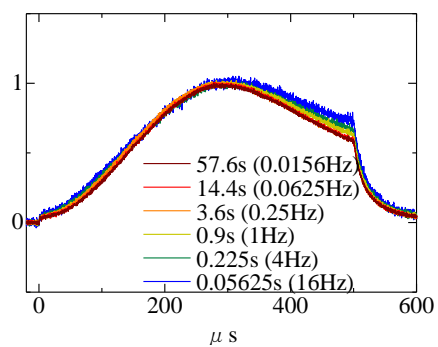
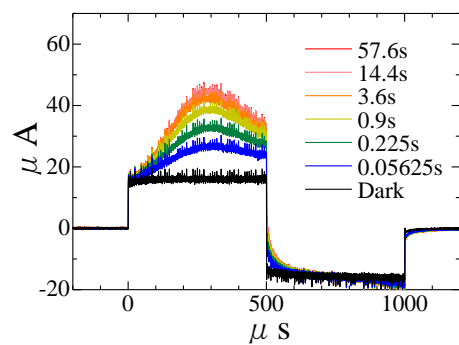


## 光照射時間依存性

45 K, 520nm 4.8  $\mu$  W

del = 50  $\mu$  s, t=500  $\mu$  s (A=0.02 V/ $\mu$  s)

↓ 差分を規格化

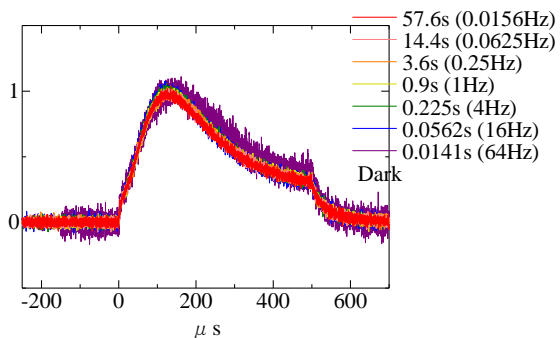
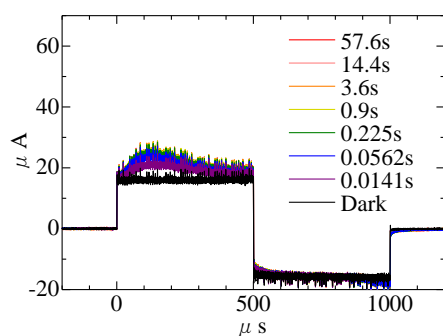


## 光照射時間依存性

110 K, 520nm 4.8  $\mu$  W

del = 50  $\mu$  s, t=500  $\mu$  s (A=0.02 V/ $\mu$  s)

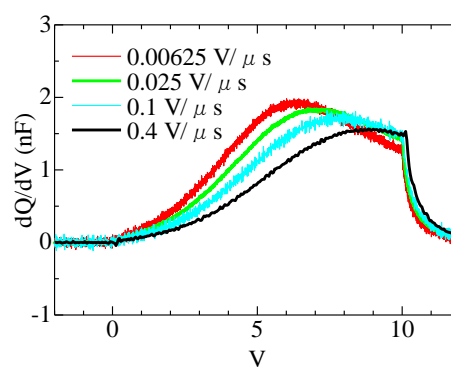
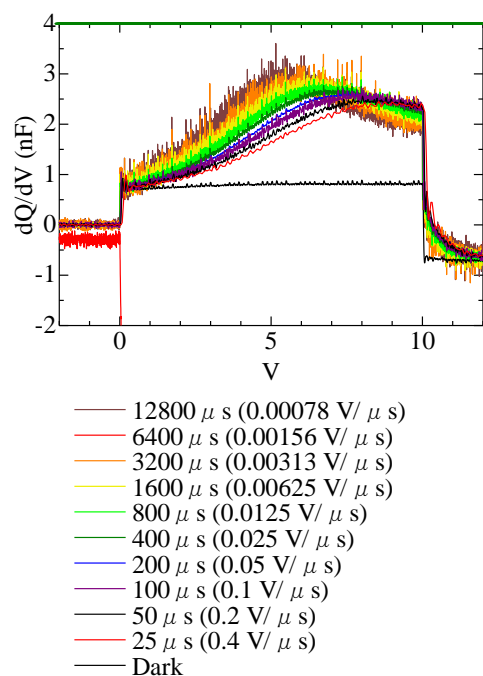
↓ 差分を規格化



## 電圧上昇速度 A 依存性

4 K, 520nm 4.8  $\mu$ W 光照射時間 14.4 s

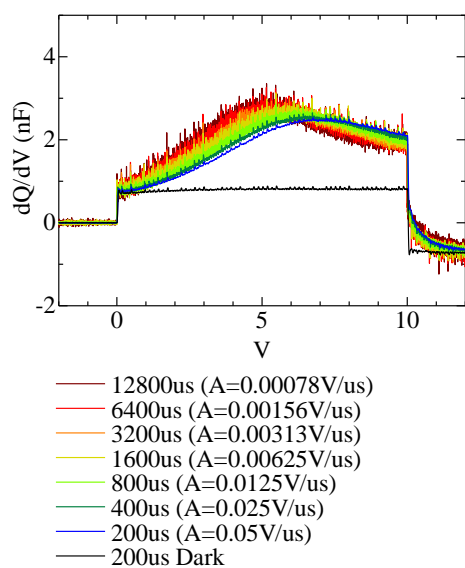
del = 50  $\mu$ s,



(3200  $\mu$ s 以上の遅い領域「A = 0.00313 V/ $\mu$ s 以下」は、キャリア減衰の可能性はある)

25 K, 520nm 4.8  $\mu$ W 光照射時間 14.4 s

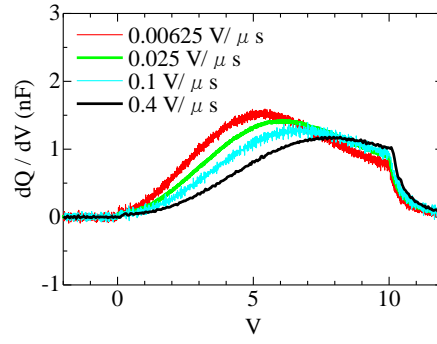
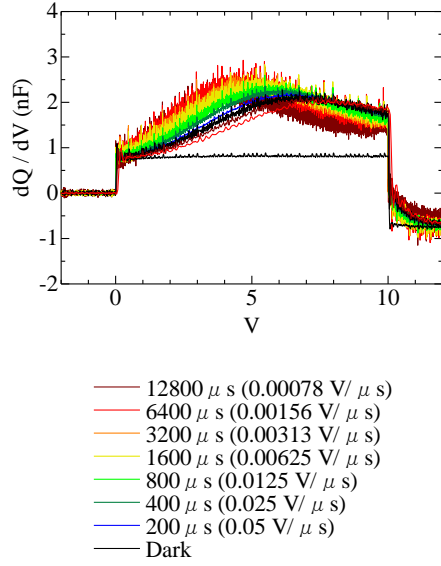
del = 50  $\mu$ s,





25 K, 520nm 4.8  $\mu$  W 光照射時間 14.4 s

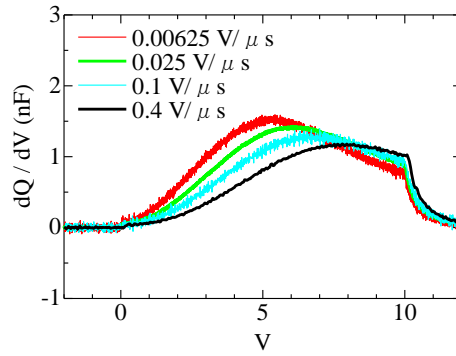
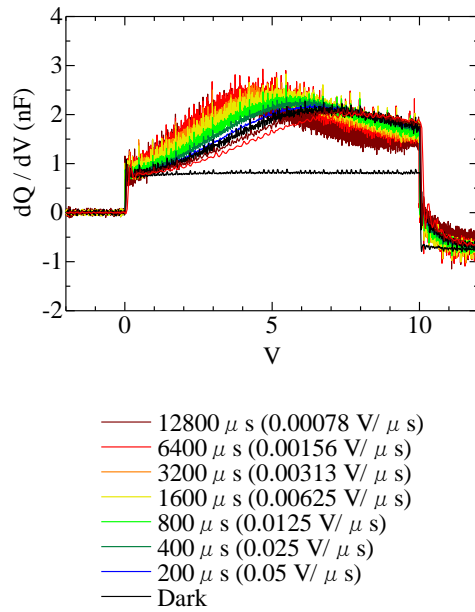
del = 50  $\mu$  s,



↑ 差分 (Light - Dark)

45 K, 520nm 4.8  $\mu$  W 光照射時間 14.4 s

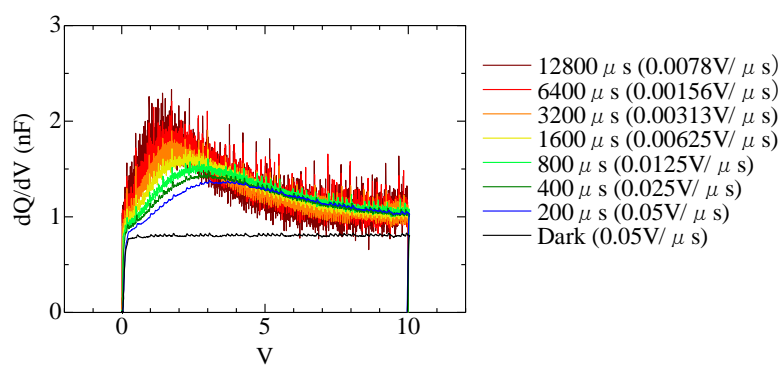
del = 50  $\mu$  s,



↑ 差分 (Light - Dark)

110 K, 520nm 4.8  $\mu$  W 光照射時間 14.4 s

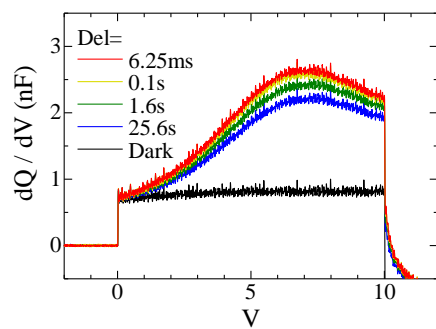
del = 50  $\mu$  s,



## del 依存性

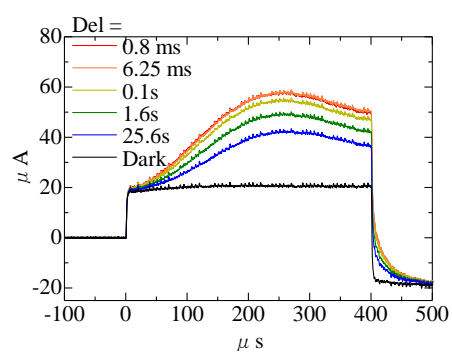
4 K, 520nm 4.8  $\mu$  W 光照射時間 14.4 s

t=400  $\mu$  s (A=0.025 V/ $\mu$  s)



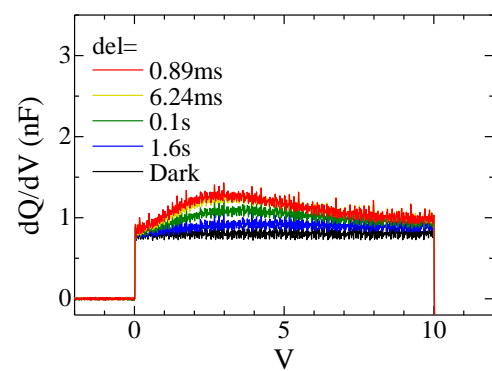
45 K, 520nm 4.8  $\mu$  W 光照射時間 14.4 s

t=400  $\mu$  s (A=0.025 V/ $\mu$  s)



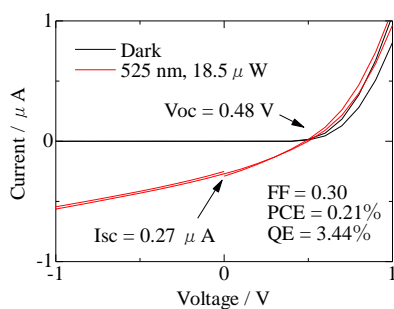
115 K, 520nm 4.8  $\mu$  W 光照射時間 14.4 s

t=400  $\mu$  s (A=0.025 V/ $\mu$  s)



# Sample B(非アニール)の測定

[室温での IV 曲線]

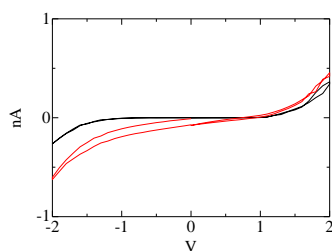


[各温度での IV 曲線]

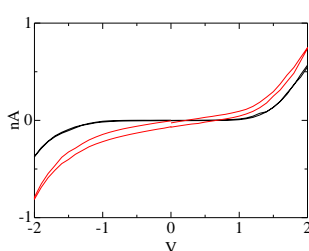
最低温～120K までは、 $\pm 2\text{V}$ 。150 K では $\pm 1\text{V}$ 。ただし、180 K で金線が外れたために、データは 150K 以下のみとなった。

Light では、525nm 16.3  $\mu\text{W}$  の定常光を照射した。

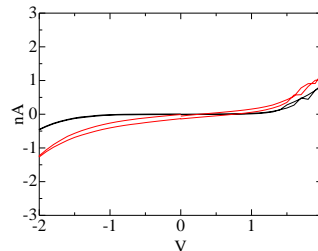
4.6 K



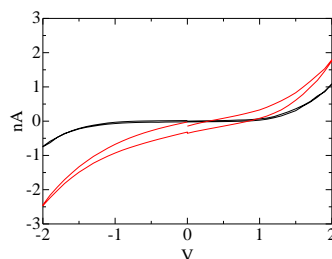
24.8 K



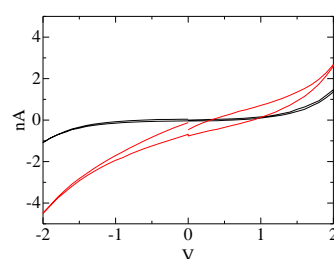
54.9 K



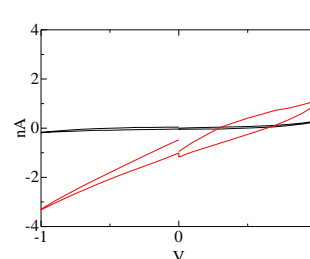
84 K



114 K



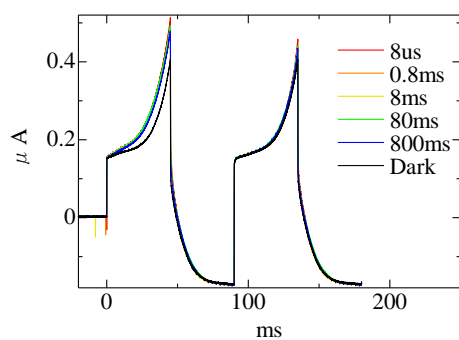
143 K



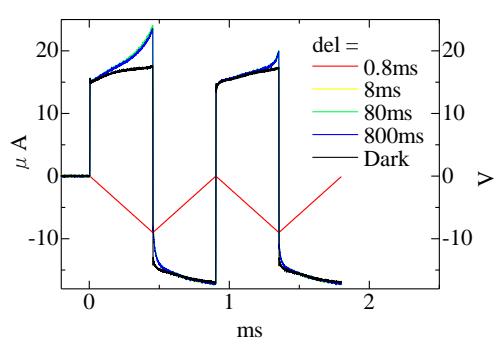
[ディレイタイム依存性]

4.5 K, 520nm 26  $\mu$  J

A=0.0002 V/ms



A=0.02 V/ms

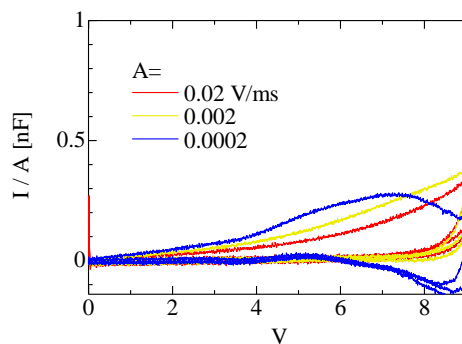
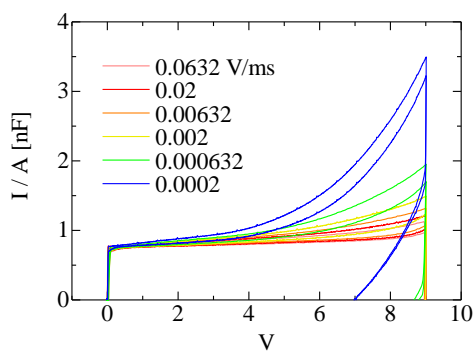


[Normal CELIV の A 依存性]

A 依存性を、4.6K, 7.9K, 17.7K, 25.9K, 56K, 84K で測定した。

4.6 K, 520nm 26  $\mu$  J

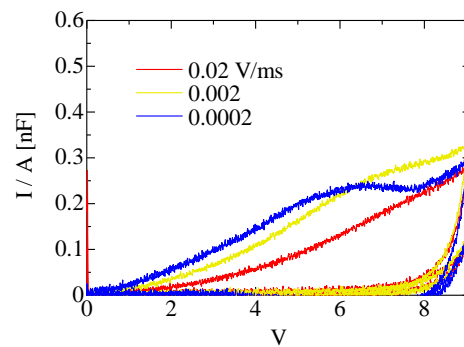
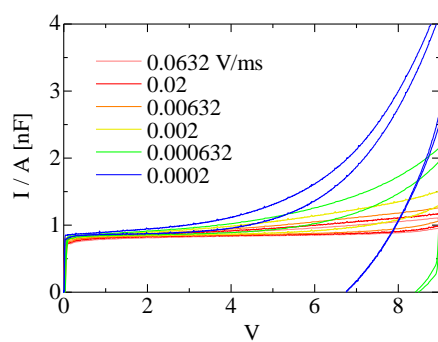
del = 800 ms



↑ 差分 (Light - Dark)

56 K, 520nm  $26 \mu\text{J}$

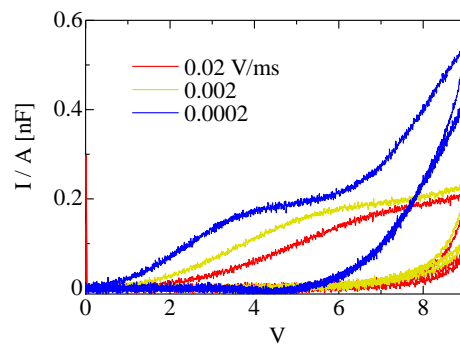
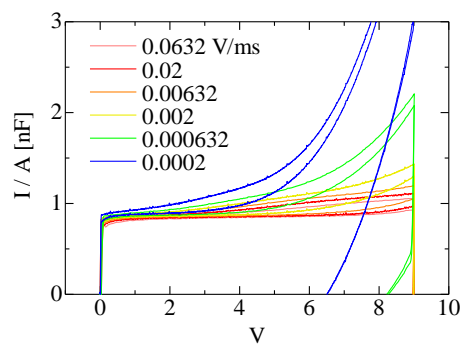
del = 800 ms



↑ 差分 (Light - Dark)

84 K, 520nm  $26 \mu\text{J}$

del = 800 ms



↑ 差分 (Light - Dark)

逆方向での電流が大きく、CELIV 波形の位置を明白に測定することはできなかった。

これは、トラップが非常に深く、電圧スイープ後もキャリアが残り、その結果伝導性が向上していると考えられる。

### [Zigzak 測定]

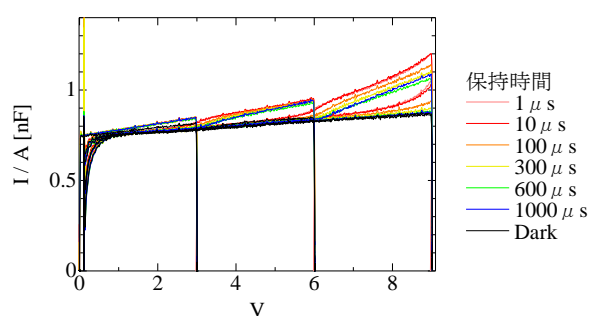
Zigzak 波形の保持時間依存性を、4.6K, 7.9K, 17.7K, 25.9K, 56K, 84K で測定した。

ここでは、4.6 K と 84 K のみ示す。

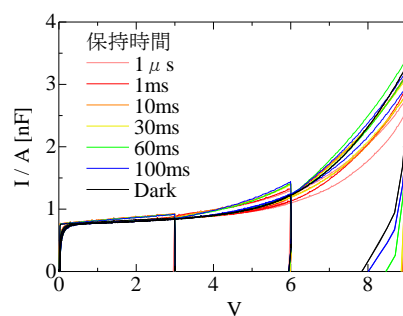
なお、電圧を戻す速さを速く (2.0V/ms など) 設定したために、Light-Dark を計算するとノイズが出てしまう。これは、電圧を横軸にプロットした際、A が大きいと粗いプロットとなるためである。もし Light-Dark のグラフを必要とするのであれば、(後述する Sample X の測定のように) 電圧上昇・下降速度は等しくするべきだといえる。

#### <4.6 K>

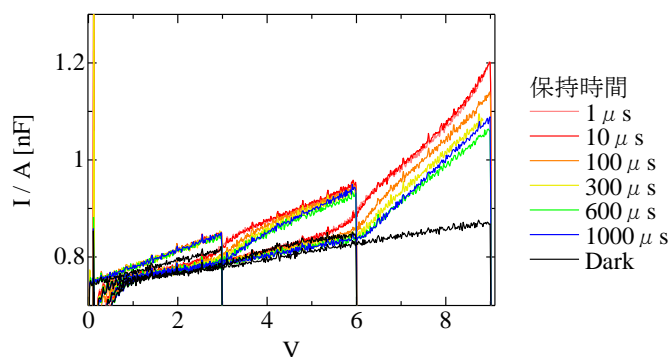
A=0.02 V/ms,



A=0.0002 V/ms

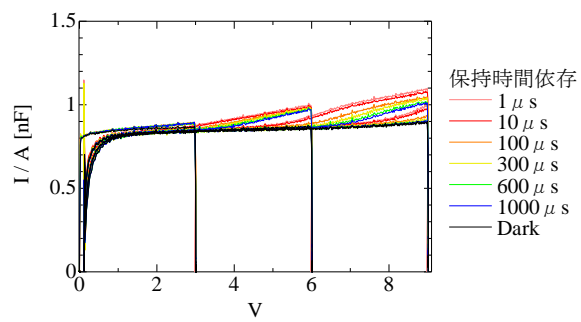


↓ 拡大, 2 回目以降のスweepを除去

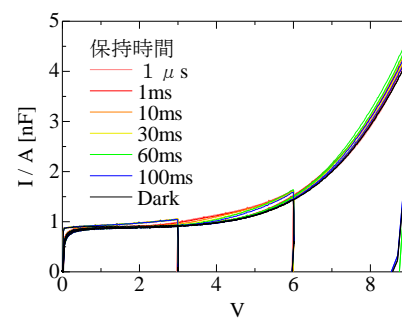


< 84 K >

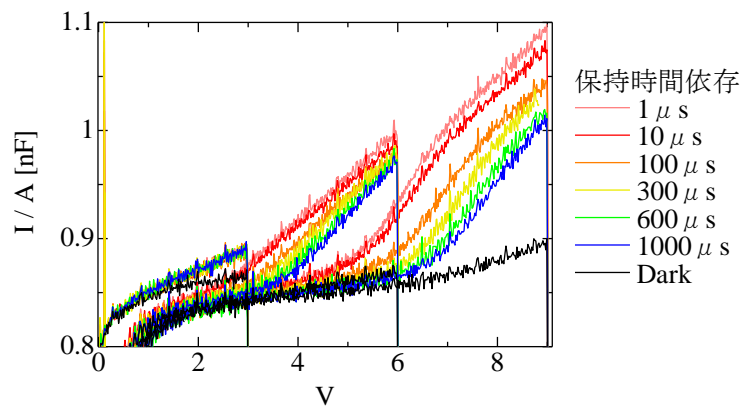
$A=0.02 \text{ V/ms}$ ,



$A=0.0002 \text{ V/ms}$



↓ 拡大, 2回目以降のスweepを除去



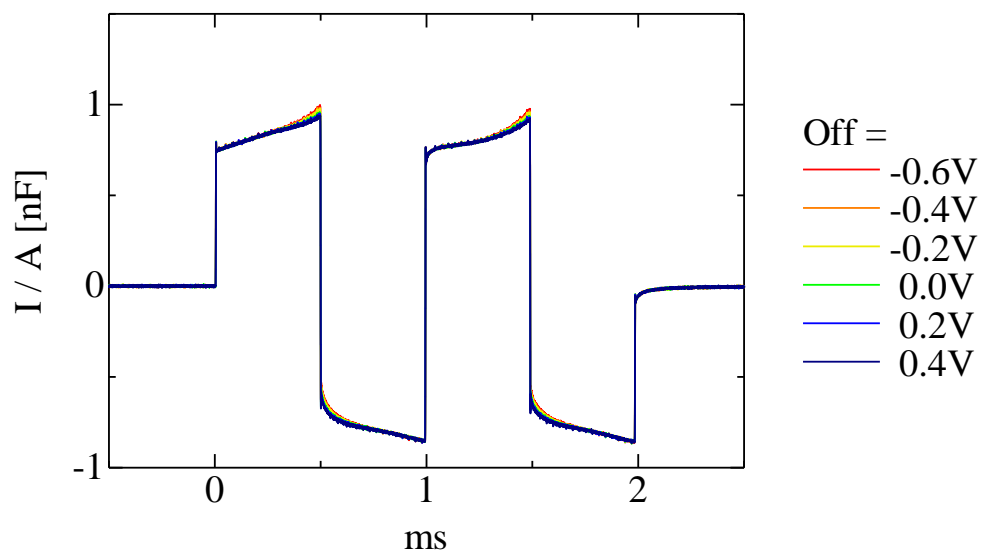


## Sample A (N<sub>2</sub> 封入瓶アニール)の測定

本文中で Sample A とした試料を測定した。常温での IV 特性は、本文参照。

<Off 依存>

4.9 K, A=0.02 [V/ms], del = 0 [ms]



この試料は、フォトカレントの発生方向が異なる、CELIV シグナが非常に小さいといった特徴を持つ。測定には不向きと判断した。

## Sample X (空气中アニール)の測定

CELIV・Zigzak 測定は 18T マグネットにて行った。温度計の不都合により、1.8K としたデータは、実際は 1.5K 程度である可能性が高い。

また、他のサンプルの測定とは異なり、全ての Zigzak 波形において電圧上昇速度と電圧を戻す速度は同じとした。

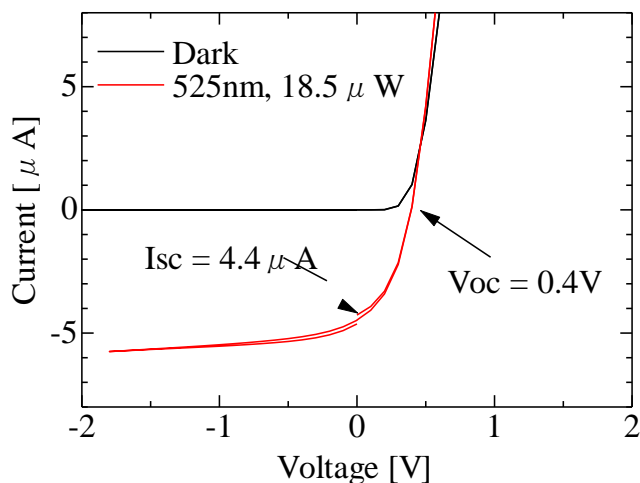
### [使用したサンプルの作成法]

基本的には 2.1.2 に準じた作り方をしている。また、試料作製のコツに関しては補足「LED CELIV 測定試料作製」も参照すること。

2.1.2 との差異は、行程④のアニーリングの方法のみである。Sample X は、空气中でアニーリングをした。P3HT,PCBM をスピスコートにより成膜したサンプルを、55℃にセットしたホットプレート (iuchi:HI-1000) の上で 15 分間静置してアニーリングを行った。この際、サンプルは 2.1.2 の図 2.4 に示したようにシャーレを上から被せて埃が付着することを防いだ。

### [常温での IV 測定]

窒素封入簡易測定装置での測定。

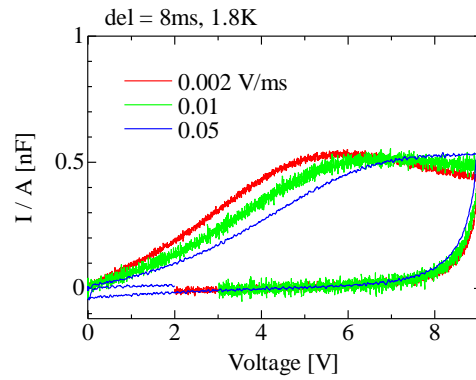
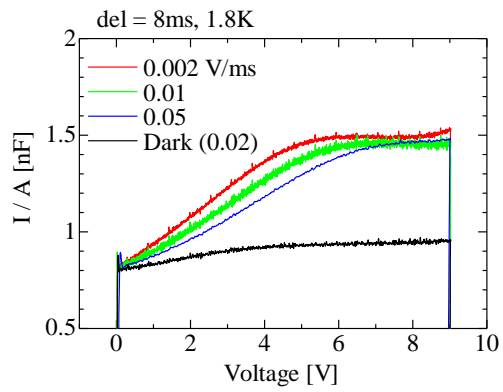


## [Normal CELIV の測定]

<A 依存性 1.8 K>

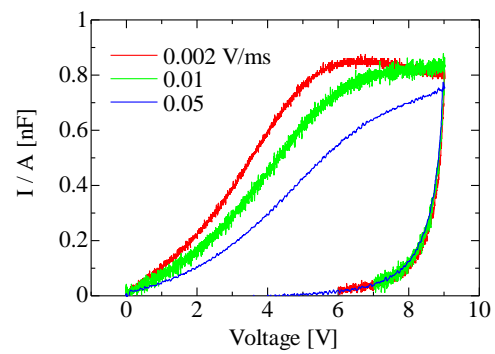
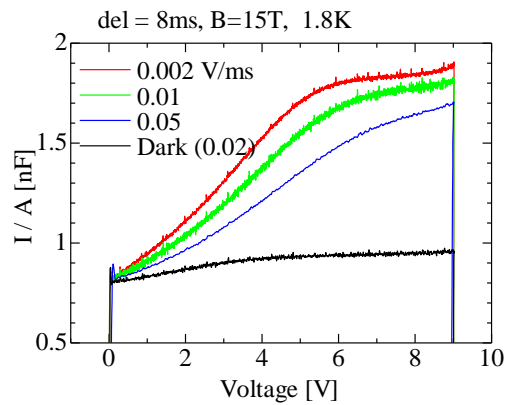
1.8 K,  $B = 0$  T,  $\text{del} = 8$  ms

差分 (Light-Dark)



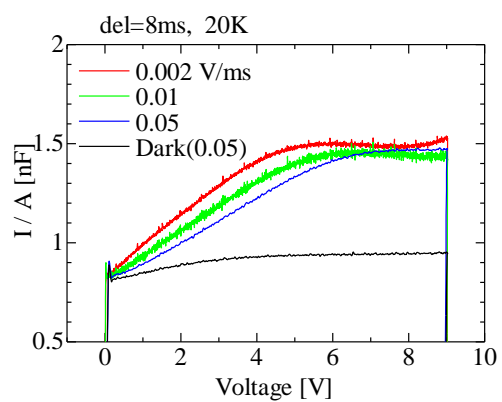
1.8 K,  $B = 15$  T,  $\text{del} = 8$  ms

差分 (Light-Dark)

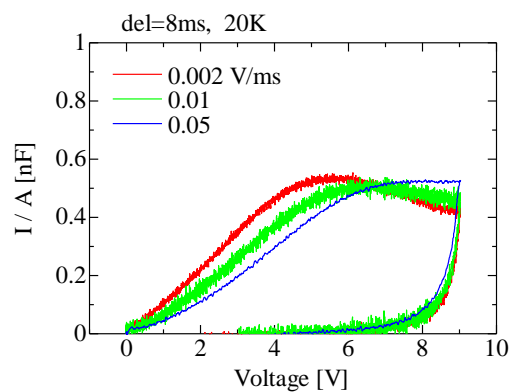


<A 依存性 20 K>

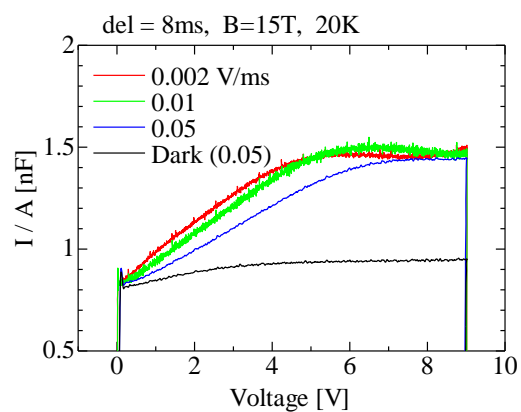
20 K,  $B = 0$  T,  $\text{del} = 8$  ms



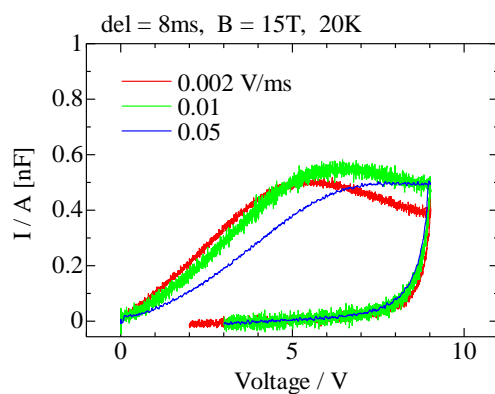
差分 (Light-Dark)



20 K,  $B = 15$  T,  $\text{del} = 8$  ms



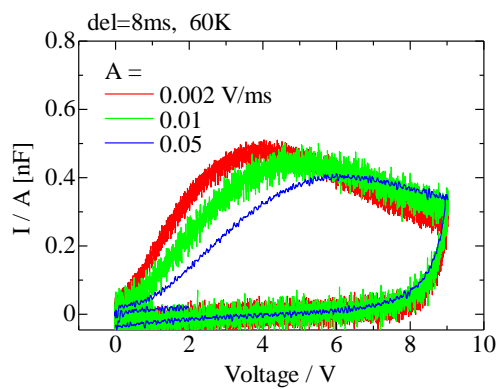
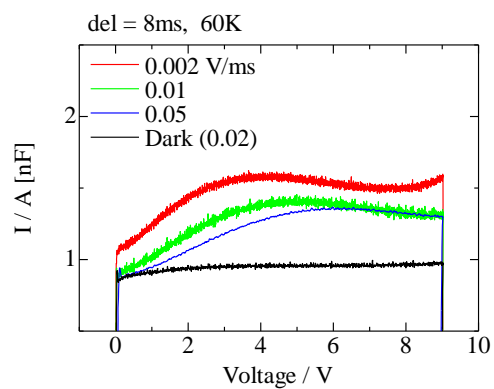
差分 (Light-Dark)



# <A 依存性 60 K>

60 K,  $B = 0$  T,  $\text{del} = 8$  ms

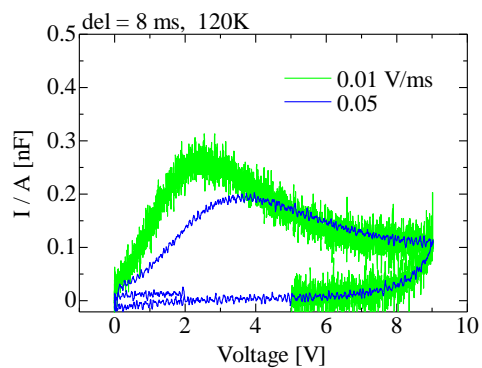
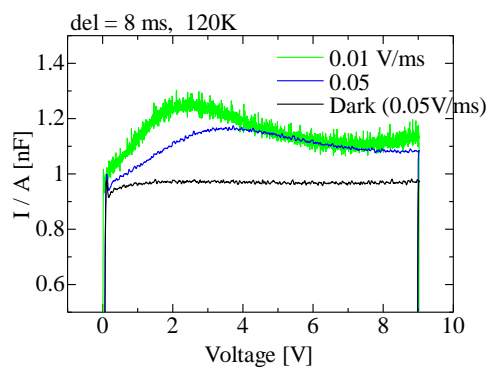
差分 (Light-Dark)



# <A 依存性 120 K>

120 K,  $B = 0$  T,  $\text{del} = 8$  ms

差分 (Light-Dark)

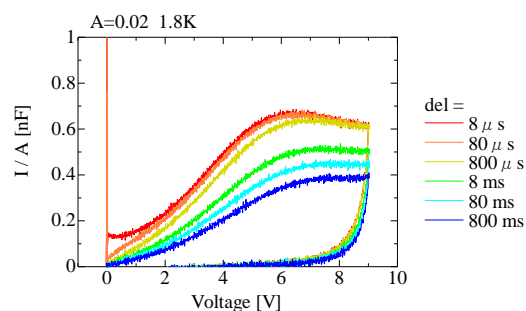
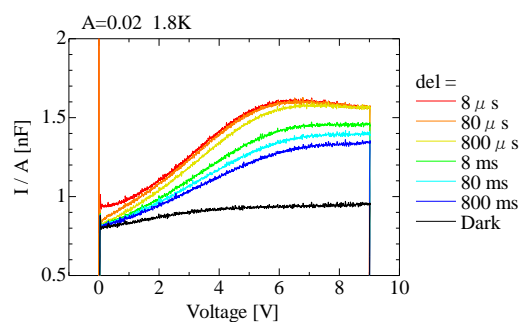


120K はノイズが多かったため、16bit のデータを使用した。

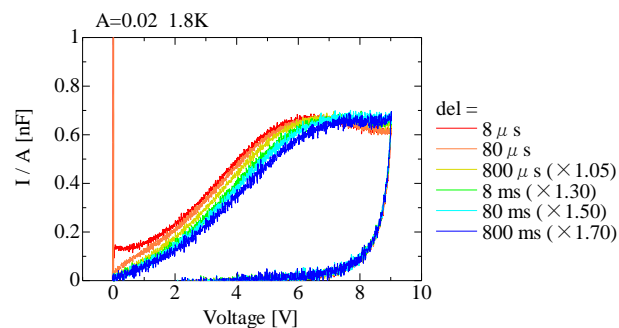
# <del 依存性 1.8 K>

1.8 K, **B = 0 T**, A = 0.02 V/ms

差分 (Light-Dark)

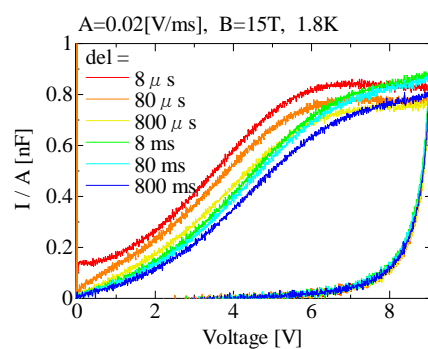
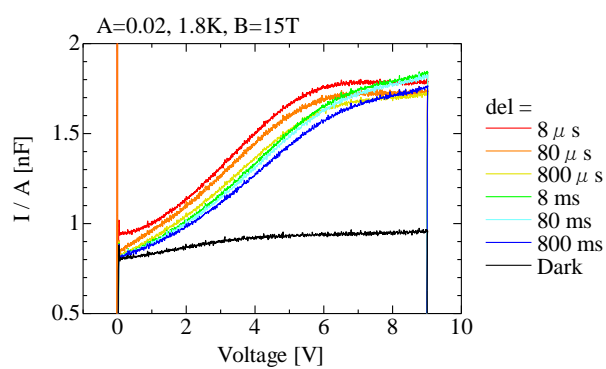


差分を規格化↓



1.8 K, **B = 15 T**, A = 0.02 V/ms

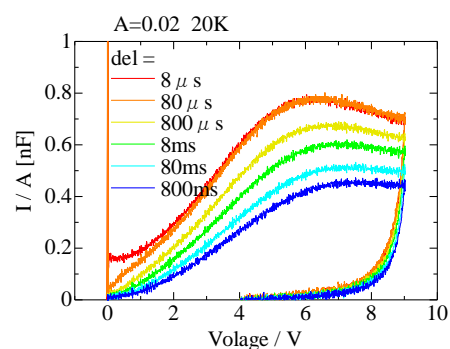
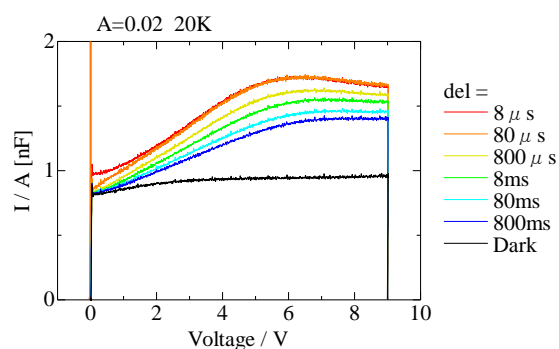
差分 (Light-Dark)



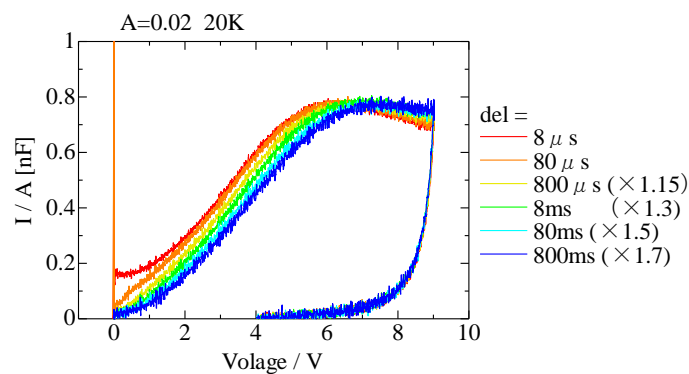
<del 依存性 20 K>

20 K,  $B = 0$  T,  $A = 0.02$  V/ms

差分 (Light-Dark)

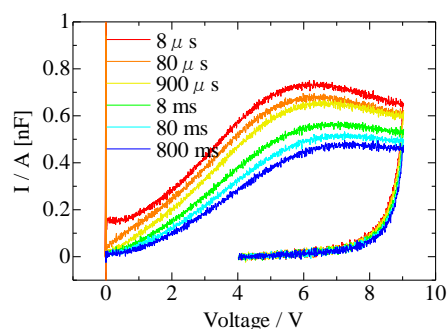
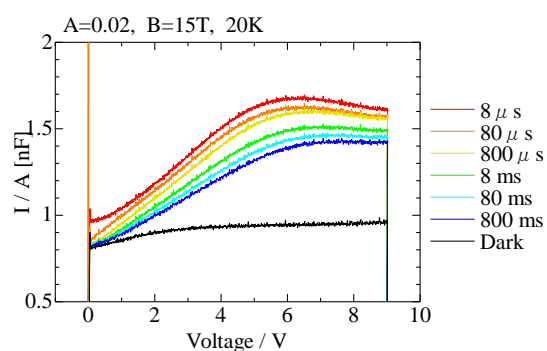


↓ 差分を規格化



20 K,  $B = 15$  T,  $A = 0.02$  V/ms

差分 (Light-Dark)

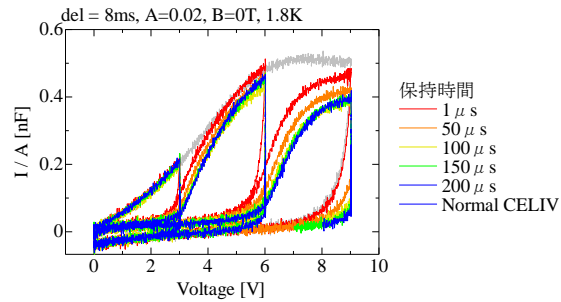
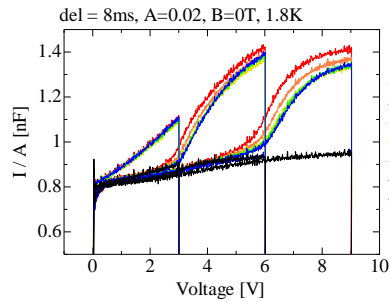


## [Zigzak の測定]

< 保持時間依存性 1.8 K >

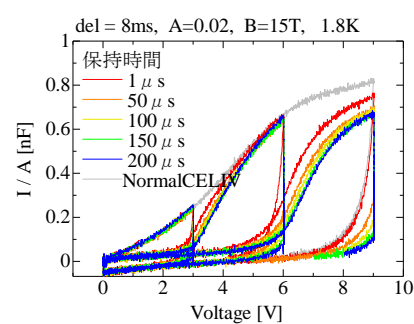
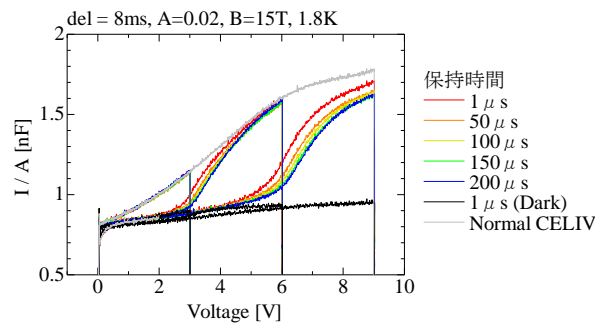
1.8 K,  $B = 0$  T,  $A = 0.02$  V/ms,  $\text{del} = 8$  ms

差分 (Light-Dark)



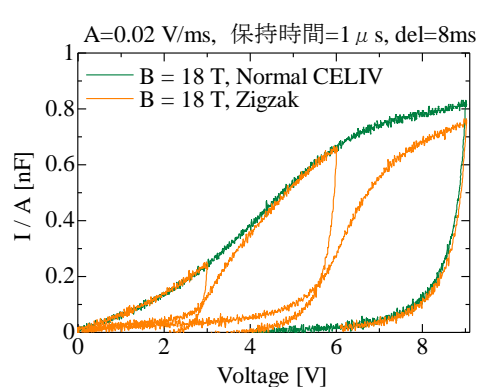
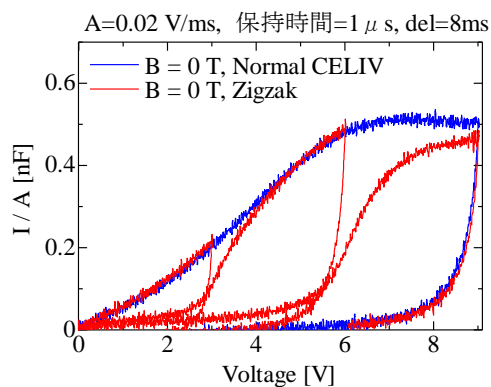
1.8 K,  $B = 15$  T,  $A = 0.02$  V/ms,  $\text{del} = 8$  ms

差分 (Light-Dark)



< 磁場による差 (差分) >

1.8K,  $A=0.02$  V/ms,  $\text{del}=8$  ms, 保持時間  $1 \mu$  s

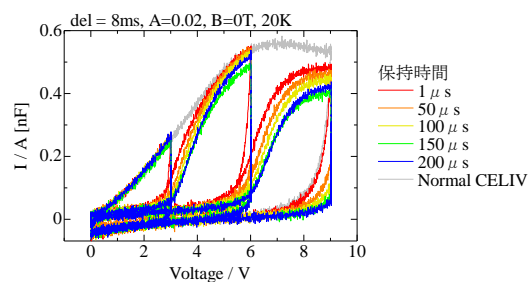
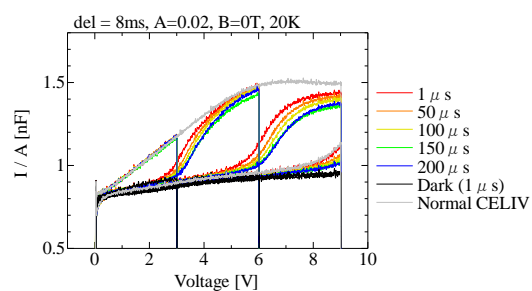




# < 保持時間依存性 20 K >

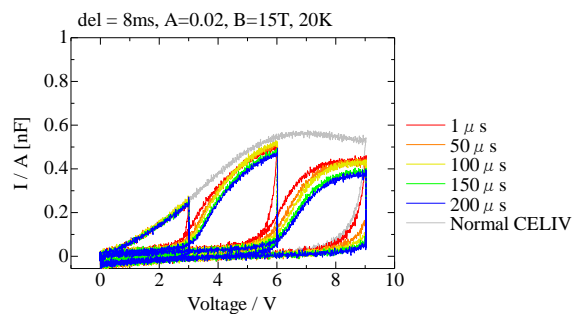
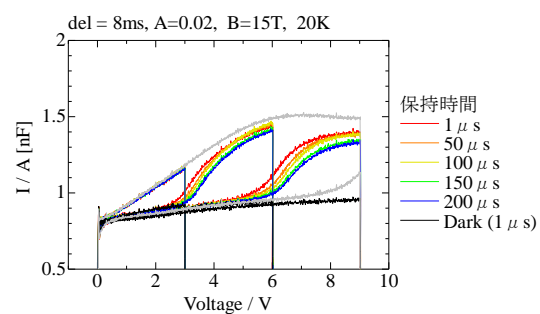
20 K, **B = 0 T**, A = 0.02 V/ms, del = 8 ms

差分 (Light-Dark)



20 K, **B = 15 T**, A = 0.02 V/ms, del = 8 ms

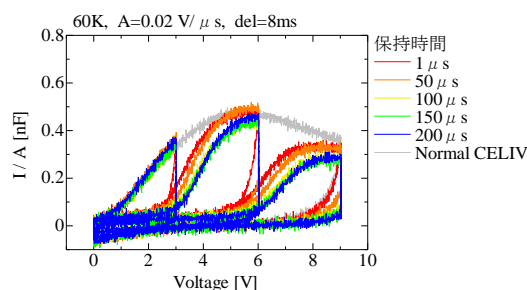
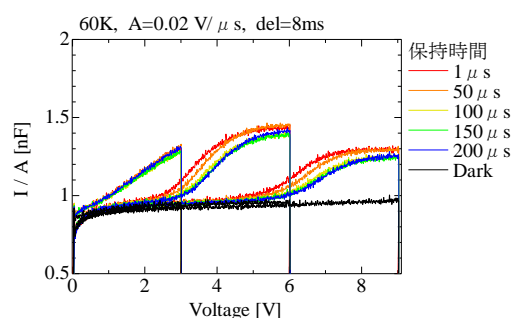
差分 (Light-Dark)



## < 保持時間依存性 60 K >

60 K,  $B = 0$  T,  $A = 0.02$  V/ms,  $\text{del} = 8$  ms

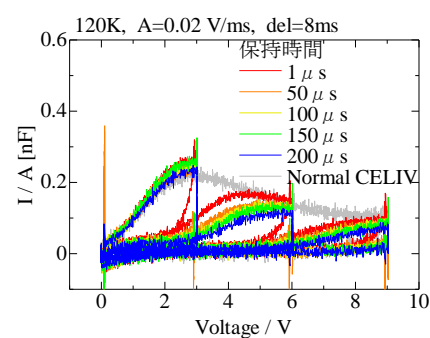
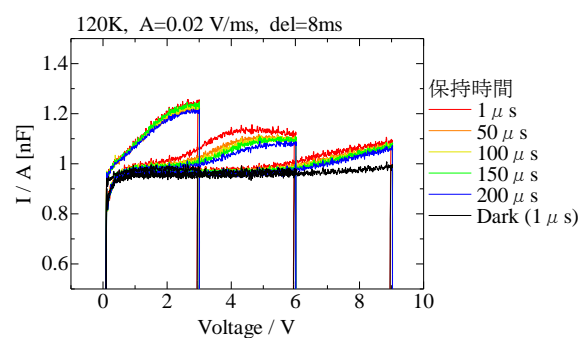
差分 (Light-Dark)



## < 保持時間依存性 120 K >

120 K,  $B = 0$  T,  $A = 0.02$  V/ms,  $\text{del} = 8$  ms

差分 (Light-Dark)



120K はノイズが多かったため、16bit のデータを使用した。

磁場を印加した実験では  $\text{del}$  依存性が小さく、再結合が抑制された。しかし Zigzak の波形はシャープにならなかった。1.8K での Zigzak が 30K 前後のデータと一致するのはサンプルの温度が上がってしまっているためだと言える。しかし、磁場の印加実験から考えると、この発熱は再結合由来のものではなく、ジュールヒーティングによるものだと考えられる。