

CELIV 法による有機薄膜太陽電池の評価

(東大物性研) ○安井基陽, 松田真生, 田島裕之

キーワード: キャリア移動度、キャリアの寿命、有機薄膜太陽電池、極低温、強磁場

【序論】

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、A. J. Mozer 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。この測定法の利点として ①装置が簡単 ②薄い膜厚のデバイスでも測定が可能 ③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。その一方で、測定しているキャリアの状態 (深いトラップに捕獲されているのかなど) が判明していないなど、いくつか未解明な部分が残っている。本研究では有機薄膜太陽電池を様々な条件下で CELIV 測定することで測定原理の確立を試みた。また、最近我々は極低温 (1.4 K) において、磁場により光電流が減少する現象を発見した。そこでもう一つの目的として CELIV 測定を行い、この現象の解明を試みた。

【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)の混合物を使用した。膜厚は 100～200 nm である。有機薄膜層は大気中でスピコート法により製膜した。また、Al 電極は真空蒸着法により製膜した。

CELIV 法とはパルス光により有機層中にチャージしたキャリアを、パルス電圧を印加することで外部回路に放出し、このとき流れる電流の波形からキャリア移動度と密度を求める方法である。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。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

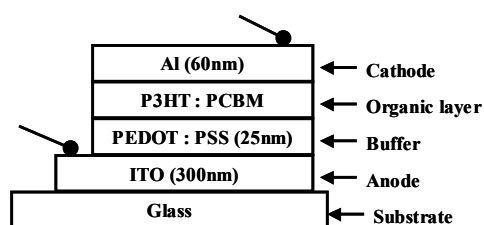


図 1. 研究に用いた有機薄膜太陽電池の構造

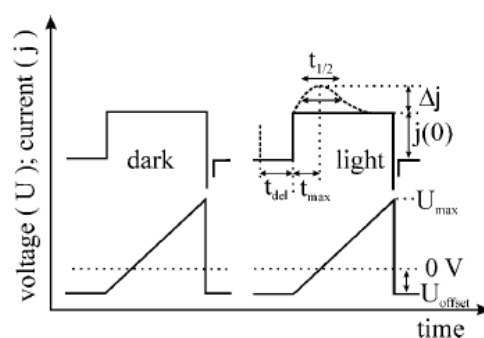


図 2. CELIV 法の概要

度が決まり、ピークの面積からキャリア密度が決まる。光は電圧を印加する前 (t_{del}) に照射しており、 t_{del} を変えて測定することでキャリア密度が再結合により減少していく様子 (キャリアの寿命) を調べることが出来る。パルス光は Nd:YAG LASER (波長: 530 nm) を使い、電圧の印加はファンクションジェネレーター、CELIV 波形 (電流の波形) の記録はオシロスコープを使って行った。

【結果と考察】

図 3 は 100 K における CELIV 波形の光強度依存性を示している。パルス光の強度を大きくするにつれてピークの面積が増大している。これは有機層中に存在するキャリアが増加することを示している。また、472 nJ 以上の強度ではキャリア密度は飽和した。これはトラップ準位がキャリアで満たされたためと考えられ、このことから CELIV 法ではトラップされたキャリアについて測定していると考えられる。

図 4 は様々な温度においてキャリア密度が時間の経過により減少していく様子をグラフにしたものである。温度が下がるにつれてキャリア密度が減少するペースが落ちることがわかった。これは運動エネルギーが減少することにより、キャリアがトラップから抜け難くなり、電子と正孔が出会う頻度が減ったためと考えている。

図 5 は 1.4 K において磁場を印加したとき (15 T) としていないとき (0 T) の CELIV 波形を比較したものである。15 T の方は 80 ms まではキャリアの減少はほとんど起こらないという結果を得た。温度が低下したときと同様の効果が磁場によっても得られたと考えられる。またもう一つ注目すべき点は、磁場を印加することによりピークが右へシフトしていることである。これは CELIV 法の理論をそのまま適用すれば移動度が減少したことを示している。しかし一方で、我々は極低温 (1.4 K) においては CELIV 法で直接移動度を求めることは不可能であることを示す結果を得ており、現段階では磁場により移動度が減少する直接的な証拠は得られていない。

当日は測定装置の詳細や上述の結果の詳細を説明する他に、キャリア移動度の電場依存についても報告する予定である。

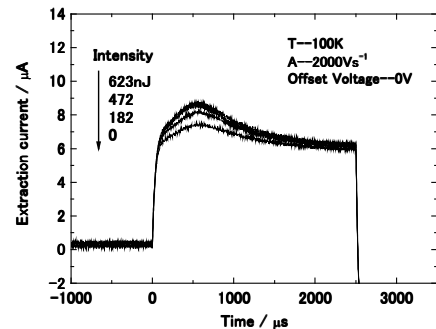


図 3. CELIV 波形の光強度依存 (100 K)

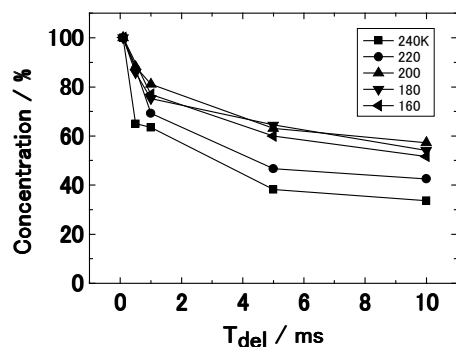


図 4. キャリア密度の時間依存

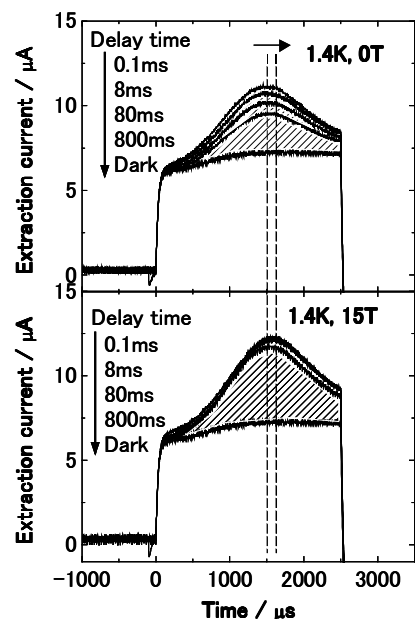


図 5. CELIV 波形の遅延時間依存 (1.4 K, 0, 15 T)