

1P044

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

(東大物性研) 劉 瑞イン, 田島 裕之, 鈴木 智彦, 木俣 基

Study of P3HT:PCBM blend film by photo-CELIV  
measurement at extremely low temperatures  
(ISSP, University of Tokyo) Ruiyun Liu, Hiroyuki Tajima,  
Tomohiko Suzuki, Motoi Kimata

CELIV 法の実験は、近年その単純さ故に多くの人の興味を惹いている。この実験手法は、暗状態でできている電荷キャリアを抽出する目的で、当初実験が行われた。その後、光パルスを用いて生成されたキャリアのモビリティを求めることが行われた(光 CELIV 法)。

これまでのところ大部分の CELIV 法の実験は、有機フィルムの有効モビリティを求めるための簡便な手法として行われている。実験は 120 K 以上の高温で行われている場合がほとんどである。これに対して、我々は 100 K 以下の CELIV 法の実験を行い、全く新しい解釈を提案した。この解釈によれば、極低温での CELIV シグナルは Poole-Frenkel 効果によるトラップからのキャリアの脱出を主に反映する。極低温における CELIV シグナルからは、トラップエネルギー分布関数を直接求めることができ、その結果ガウシアン型のトラップ分布関数が得られる [1]。

一方で、以前の我々の研究においては mobility は無限大として解析されており、通常の CELIV 法の解析との一貫性に関しては検討されておらず、解釈の妥当性に関する検討も不十分であった。また論文中で、議論しているトラップの起源が何であるかどうかにしても言及されていなかった。

本発表では、これら不十分であった点に関して詳細に検討する [2]。まず、Zigzag 電圧 sweep を用いた CELIV 法の結果を述べる。実験結果と計算結果は広い温度範囲で驚くほどよく一致しており、この結果から、「CELIV シグナルは、Poole-Frenkel 効果によるトラップからの電荷脱出を反映する」というわれわれが以前述べた model が支持される。また、光強度を変えても CELIV シグナルのピーク位置が全く変わらないことから、本研究で得られたトラップの正体は、実は geminate 対と呼ばれるポーラロン対であることが示唆される。さらに以前のモデルでは考慮されなかった、有限の mobility の影響を取り込んだ解析の結果を示す。一連の研究は、有機半導体薄膜の電子輸送特性を議論するのは、mobility だけでは不十分であり、クーロン束縛からのキャリアの脱出を考慮することが、有機薄膜中の電荷輸送を議論する上で非常に重要であることを示している。また本発表で述べる geminate Pair の解離エネルギー決定法は、解析法が簡明で、系統的な研究を行うのに向いている。

本研究で得られた geminate 対の解離エネルギーに対する分布関数は、P3HT:PCBM の系では、 $\rho_g(\varepsilon) = D \exp\left\{-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{\sigma^2}\right\}$ ,  $D = 0.5 \times 10^{24} \text{ states m}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ,  $\varepsilon_0 = 0.087 \text{ eV}$ ,  $\sigma = 0.029 \text{ eV}$  で表され、解離エネルギーの中心値  $\varepsilon_0$  は室温のおよそ 3 倍のエネルギーであった。このことは、電子-正孔対の解離が室温においても、不完全であることを意味する。ちなみに、geminate 対をトラップの一種とみなせば、本研究で得た geminate 対密度関数に相当する結果は、TSC 法によって得られているトラップ密度関数 [3] とよく対応している。ただし、この論文ではトラップの正体として geminate 対は言及されていない。

本研究で得られた結果は、変調光に対する光電流が、大きな周波数依存性を持っていることと矛盾しない。また、geminate 対の解離エネルギーを下げることであれば、有機太陽電池の効率はさらに飛躍的に上昇する可能性があることを示している。

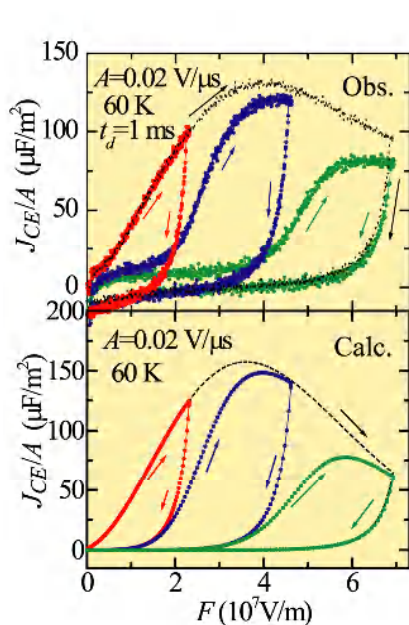


Fig. 1 60 K における実測および計算で得た CELIV シグナル

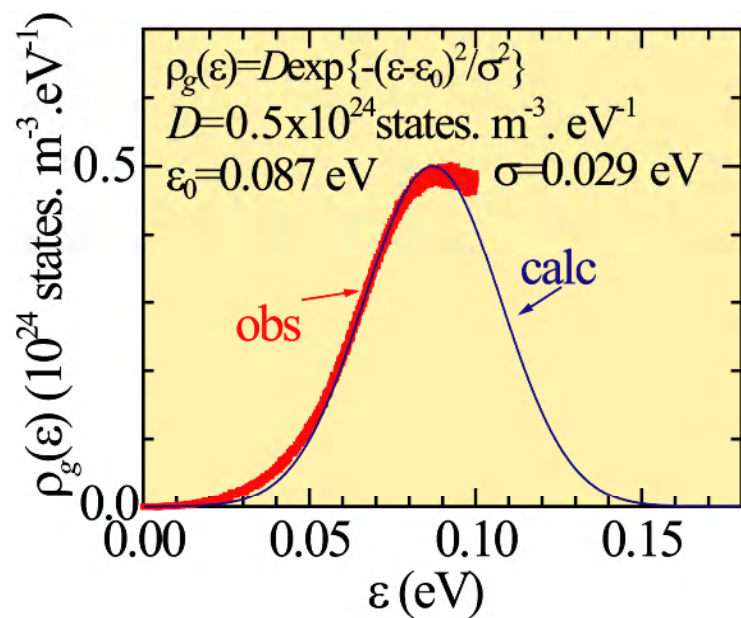


Fig. 2 本研究で決定した geminate pair 密度関数( $\rho_g(\varepsilon)$ ) 中心値 0.087eV は、室温の熱エネルギーのほぼ 3 倍である。このことは、geminate pair の解離は、室温において、不完全であることを意味する。

## References

- [1] H. Tajima and M. Yasui, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **80**, 063705 (2011).
- [2] H. Tajima, T. Suzuki, M. Kimata, *Org. Electron.*, in press.
- [3] J. Schafferhans, A. Baumann, A. Wagenpahl, C. Deibel, and V. Dyakonov, *Org. Electron.* **11**, 1693 (2010).