

ZnPc/C₆₀ バルクヘテロ接合の光 CELIV 測定

兵県大院物質理学研究科

○森雄一、 佐藤井一、 田島裕之

Photo CELIV measurements of ZnPc/C₆₀ bulk-heterojunction
Graduate School of Material Science, University of Hyogo.

○Y.Mori, S.Sato, H.Tajima

【序論】

ドナー (D) とアクセプター (A) からなるバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池では、光照射後に D あるいは A 分子内で Frenkel 励起子が最初に生成する。ついで Frenkel 励起子はドナー・アクセプター界面へと拡散していき、geminate 対 (D⁺A⁻、電荷移動励起子とも呼ばれる) を生成する。geminate 対は Frenkel 励起子と比べるとクーロン束縛エネルギーが小さいため、熱あるいは外部電場により分離し電荷キャリアを生成する。したがって、より多くの電荷キャリアを生成するためには geminate 対密度を高めると同時に、geminate 対の結合エネルギーを小さくすることが必要である。このような観点から、geminate 対密度の結合エネルギー依存性 (以下 geminate 対密度関数) は有機薄膜太陽電池の特性を大きく左右する。以前我々は P3HT/PCBM を活性層に用いた太陽電池光において、光 CELIV (Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage) 法によってこの密度関数を求める方法を提案した [1]。本研究では、ZnPc/C₆₀ を用いた有機薄膜太陽電池について、極低温下で光 CELIV 測定を行うことによって geminate 対密度関数を求めることを試みた。

【実験】

図 1 に本実験で用いた試料の構造図を示す。活性層にはおよそ 70nm の厚さをもつ亜鉛フタロシアニンとフラーレンの共蒸着膜を用いた。

光 CELIV 測定ではパルス光をまず試料に照射し活性層内でキャリアを生成する。数 μ s ~ 数 ms の遅延時間 (td) 後に三角パルス電圧を印加することでこれらを試料の外へ放出し、このときに流れる電流値の波形もしくは積分値を計測する。図 2 に実際の CELIV 測定で観測された波形を示す。図 2 中で、上は印加電圧の波形、下は光照射なし (黒線) と光照射あり (赤線) の場合の電流値の波形をそれぞれ示している。図 2 下図中の斜線で示した箇所は光照射ありとなしの場合の差である。図の斜線箇所が CELIV シグナルに対応する。

+	Ag
	MoO ₃
	ZnPc/C ₆₀
	PEI
□	ITO/Glass

図 1. 試料の構造図

【結果・考察】

光強度依存性の実験を行い、CELIV シグナルの形状が光強度によらないことを確認した。このことから、本測定で得られる CELIV シグナルは、電氣的に中性の励起子（特に geminate 対）に由来していることがわかる。図 3 に、2K~90K での測定結果から光照射なしの場合の波形を引いたものをプロットした図を示す。さらにこれらの波形のうち、2K の温度下での測定結果(黒線)について解析を行った結果を図 4 に示す。この図はそれぞれ縦軸に geminate pair の密度、横軸にその解離(結合)エネルギーをとっている。また図 4 中の左図は P3HT/PCBM を用いた先行実験で得られたグラフ、右図は今回の ZnPc/C60 を用いた実験で得られたグラフである。赤線で示したものは測定データを解析したものであり、青線で示したものは赤線に対してガウス関数を用いてフィッティングしたものである。左右の図を見比べると、どちらについても geminate pair の解離エネルギーの分布はガウス分布になっていることが分かる。このことから、光照射で生成した geminate pair の密度関数はガウス分布になると考えられる。

[1] Tajima H et al, Organic Electronics 13(2012), pp.2272-2280

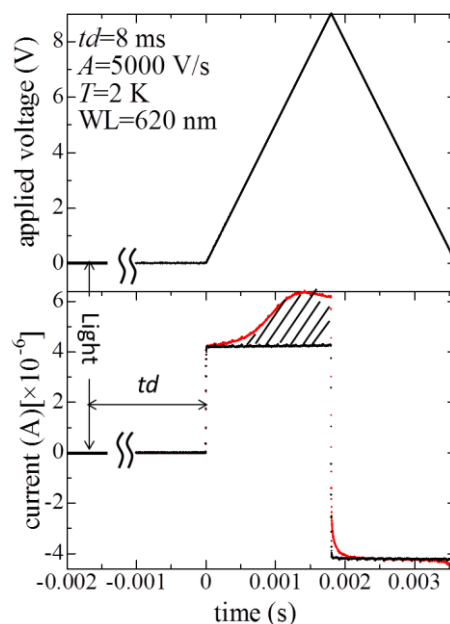


図 2. 光 CELIV 測定で検出された波形。印加電圧の波形(上図)と試料に流れた電流の波形(下図)。

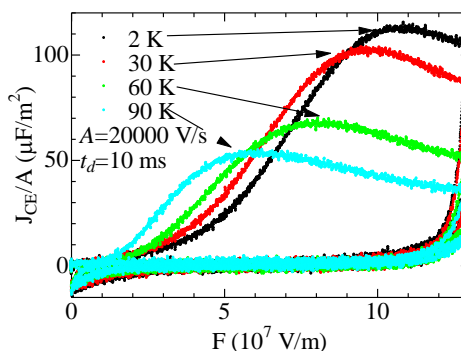


図 3. 図 2 下図中の斜線部のみをプロットしたもの

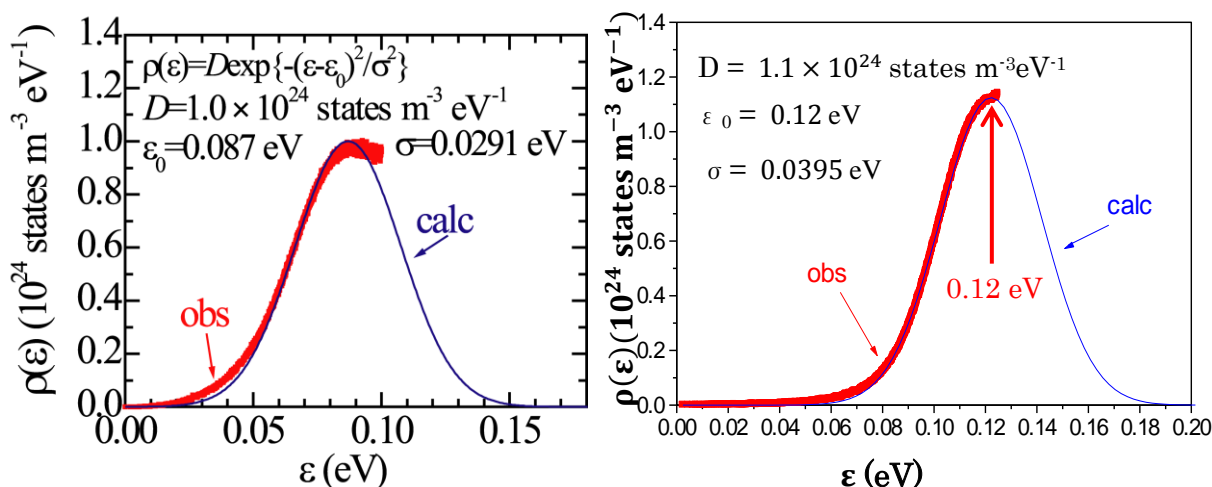


図 4. Geminate pair の密度関数分布。P3HT/PCBM を用いた試料での結果(左図)と ZnPc/C60 を用いた試料での結果(右図)。