

有機強誘電体を用いた光電変換セル

¹名大院理

○横倉聖也¹, 松下未知雄¹, 阿波賀邦夫¹

Photoelectric cells utilizing an organic ferroelectric layer

○Seiya Yokokura¹, Michio M. Matsushita¹, Kunio Awaga¹

¹ Graduate School of Chemistry, Nagoya University, Japan

【Abstract】 We developed a photocell incorporating organic insulator and semiconductor (MISM cell). This photocell converts pulse light to AC since the I-layer charge and discharge photogenerated charges with light turning on and off, respectively (Fig.1).[1] Because the device characteristics strongly depend on the polarization of insulator, the responsibility and efficiency of the cells have been improved. by utilizing various insulators such as solid dielectric materials and ionic liquids.[2] In this study, we utilized ferroelectric material as I-layer (MFSM cell). We considered that the polarization of ferroelectric materials is useful for charge separation in the photocell since the polarization remain even without the external field. We measured the polarization dependence of transient photocurrent and investigated the relationship between the remnant polarization and the charge separation of the photocell.

【序】 安価で環境負荷が少ない有機光電変換が注目を集めているが、その機構は無機デバイスのもので変わらず、安定性に劣る有機素子内を直流電流が一方向に流れるなど、有機系の特性を捉えたものではない。当研究室では、[金属 1(M)/絶縁分極層(I)/電荷分離層(S)/金属 2(M)]なる構造の光電セル(MISMセル)を用いた研究が進められてきた[1]。このセルでは、電極界面での電荷分離と薄膜内部の絶縁分極が組み合わせられ、光照射により、界面電荷分離→バルク電荷蓄積→バルク分極→界面電荷分離という正のスパイラルが光電流を巨大化するのが特徴である。この機構によりこのセルではパルス光を交流電流に変換される。このセルの特性はI層に大きく依存するため、これまでに我々はI層に固体誘電体やイオン液体など多様な材料を用いることで、高速応答、高効率のセルを開発した[2]。本研究では、自発分極を持つ強誘電体(F)をI層に用いた MFSM 型のセルを作製した。

一般的な絶縁体は常誘電体であり、その分極は外部電場に比例するが、強誘電体では外部電場を除いた後でも分極が残るのが特徴であり、メモリ等への応用が期待され、その残留分極値が半導体素子内のキャリアに与える効果について定量的な理解が求められる。本研究では強誘電体を用いた MFSM セルを作製し、光過渡電流の残留分極依存性を測定することで、残留分極と光電荷分離の相関を調べた。

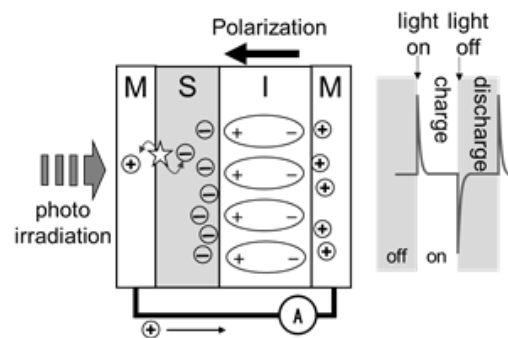


Fig.1 Schematic figures of MISM photocell and its AC photocurrent

【実験】 超音波洗浄および UV オゾン洗浄した ITO ガラス基板上に P(VDF-TrFE) の DMF 溶液をスピコートしたのち、145 °C でアニールし強誘電体薄膜を作製した。強誘電層の上に電荷分離層として 20 nm の CuPc 薄膜、その上に 50 nm の Al 電極をそれぞれ真空蒸着により作製し、MFSM セルを作製した。

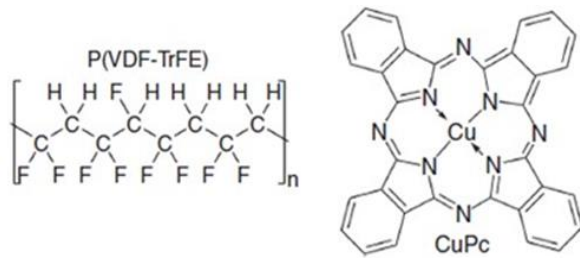


Fig. 2 Molecular structure of P(VDF-TrFE) and CuPc.

光過渡電流測定的光源には 650 nm の LED ライトを用いた。光照射の変調はファンクションジェネレーターで行い、アンプで増幅したシグナルをオシロスコープで計測した。F 層の残留分極値はポーリングの際の印可電圧を変えることで制御した。

【結果・考察】 作製した MFSM セルの J - V 特性を測定したところ、Fig. 3(a)に示すような分極反転に由来する電流が観測され強誘電性薄膜の形成が確認された。電流値を積分した結果、残留分極は $9.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と見積もられた。このセルに対して残留分極を制御し、過渡光電流測定を行った。なお負の電圧でポーリングされたときの分極を負とし、この時流れる光過渡電流の向きを正とした(Fig. 3(b))。

10 Hz のパルス光を照射した際の過渡光電流の残留分極依存を Fig. 3(c)に示した。このセルの過渡光電流の強度は残留分極に依存し、負の分極で大きく、正の分極ではゼロに近い値が観測された。残留分極に対して光過渡電流のピーク値をプロットしたところ、線形な関係であることがわかった (Fig. 3(d))。

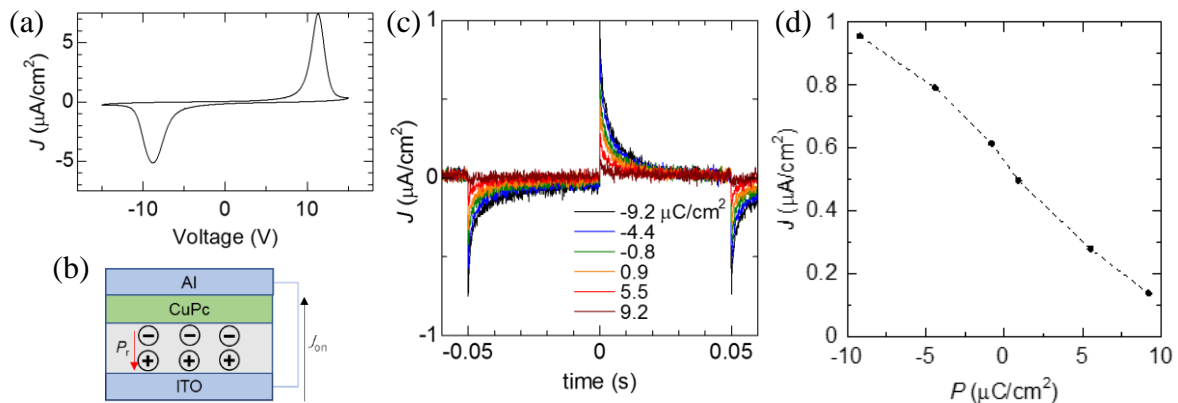


Fig.3 (a) J - V curve of the MFSM cell, (b) schematic view of the MFSM cell, (c) the polarization dependence of (c) the transient photocurrent and (d) their peak current.

このセルは p 型材料である CuPc を用いているため、光電荷分離の際、半導体層にホールが形成されやすい。実際、CuPc を用いた MISM セルでは正の電流が観測される。この MISM セルでは上記機構に基づき、光電荷分離に起因するバルク電荷蓄積により I 層が分極するため、CuPc を用いたセルでは I 層は負に分極し、I-S 層界面へのホール蓄積を促す。一方、MFSM セルでは光照射以前に分極方向が決定しており、負の残留分極は MISM セル同様光電荷分離を促進するのに対し、正の残留分極は電荷分離を抑制すると考えられる。光電荷分離と残留分極の相関の詳細については、講演で発表する予定である。

【参考文献】

[1] L. Hu, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96, 243303
 [2] L. Hu, *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 5122-5135