

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550147

研究課題名(和文) 極低温におけるバルクヘテロ接合の電子輸送特性の研究

研究課題名(英文) Electron transport studies on bulk heterojunction at extremely low temperatures

## 研究代表者

田島 裕之 (TAJIMA, HIROYUKI)

兵庫県立大学・物質理学研究科・教授

研究者番号：60207032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究においてはphoto-CELIV法と呼ばれる実験手法を用いて、トラップ密度関数を求める手法を新たに開発した。photo-CELIV法は、光パルスで注入された、ホッピング伝導を示す電荷キャリアの移動度の時間依存性、電場強度依存性を測定する手法として、従来提案された。多くの研究においては、トラップの存在を無視して有効モビリティを求めている。これに対して、われわれはこのテクニックをP3HT:PCBMからなる有機薄膜太陽電池のトラップ密度関数の決定に用いた。その結果、平均エネルギー0.087eVのガウシアン型トラップ密度関数を得ることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have developed a new method for obtaining the trap density function based on photo-carrier extraction experiments using a linearly increasing voltage (photo-CELIV). The photo-CELIV technique was originally developed in order to determine the time and field dependence of the hopping conduction mobility for charge carriers generated by a light pulse. In most CELIV studies, CELIV data are analyzed based on the assumption of an effective mobility and traps are not explicitly considered. We applied this technique to determine the trap density function of the photovoltaic cell composed of P3HT:PCBM bulk heterojunction. The gaussian-type trap density with an average energy of 0.087eV was obtained.

研究分野：有機電子物性

キーワード：トラップ CELIV 移動度 有機薄膜デバイス 有機太陽電池

1. 研究開始当初の背景

有機半導体薄膜デバイスの電気物性は、i) 電極 - 有機半導体界面の特性と、ii) 有機半導体内部の電子輸送特性の両方を反映する。信頼性の高い ohmic 接触を作ることが困難な有機半導体においては、両者を区別した基礎的物性実験は、きわめて難しい。そこで、多くの研究においては、電気特性が i) 界面の特性に由来するか、ii) 半導体内部の特性に由来するかを、適宜判断して解析を行っているのが実情である。上記に加えて、有機薄膜には非常に多くのキャリアトラップが存在すると考えられ、このことがさらに事態を複雑にしている。このように、有機半導体の基礎物性研究は、応用面の著しい進歩とは対照的に、未開拓な状況にある。もちろん、このような有機半導体特有の問題は広く認識されており、解決すべく多くの研究がなされている。しかしながら、その複雑さゆえに、実験に基づいた理論の構築、というごく当たり前の研究プロセスはいまだに難しい状況にある。

2. 研究の目的

有機薄膜の移動度を測定する手法は、古くから報告されており、多くの報告がある。しかしながら実験手法により得られる移動度の値が異なるなど、多くの問題を抱えている。これは、有機薄膜では多くのトラップが存在するにもかかわらず、実験データの解釈に当たっては、トラップの存在を無視して解析しているためである。本研究では、光 CELIV 法と呼ばれる実験手法を対象に、得られるデータが何を意味するかを明らかにすることを目的として、極低温から 200K に至る広い温度範囲で実験を行い、詳細なデータ解析を行った。

3. 研究の方法

CELIV とは Carrier Extraction by using Linearly Increasing Voltage の略であり、光 CELIV 法は、光照射により生成したキャリアを、時間に比例して増加する逆バイアス電圧パルスにより 変移電流とともに抽出する手法である (図 1: 模式図)。

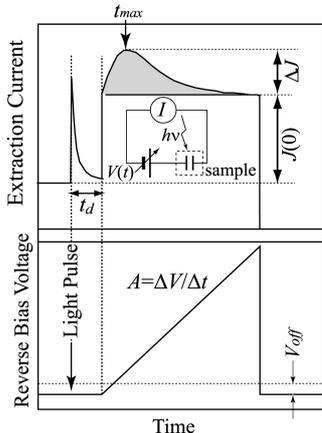


図 1 光 CELIV 法の模式図 (上図: 電流; 下図: 印加電圧) 上図に影で示した部分が、光キャリアによって生じた CELIV シグナルである。

通常の CELIV 法では図 1 に示したようにこのごり型の電圧掃引を行うが、本研究では、電圧上昇時と下降時の電圧印加速度を同じにした三角型、あるいはジグザグ型の電圧印加波形を用いて実験を行った。

4. 研究成果

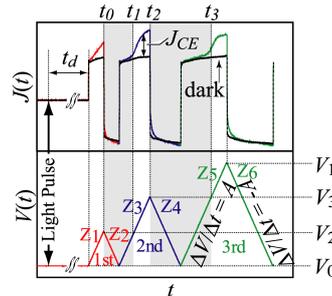


図 2 ジグザグ型電圧印加波形 (下図) およびそれに対する電流応答 (上図: dark との差が CELIV シグナルに相当する)

図 2 にジグザグ型三角電印加波形とそれに対する電流応答を示す。以前に印加した電圧のピークを過ぎると、CELIV シグナルの電流は急速に増加しており、この効果は、光 CELIV の実験データはトラップの存在を無視しては解析できないことを示している。

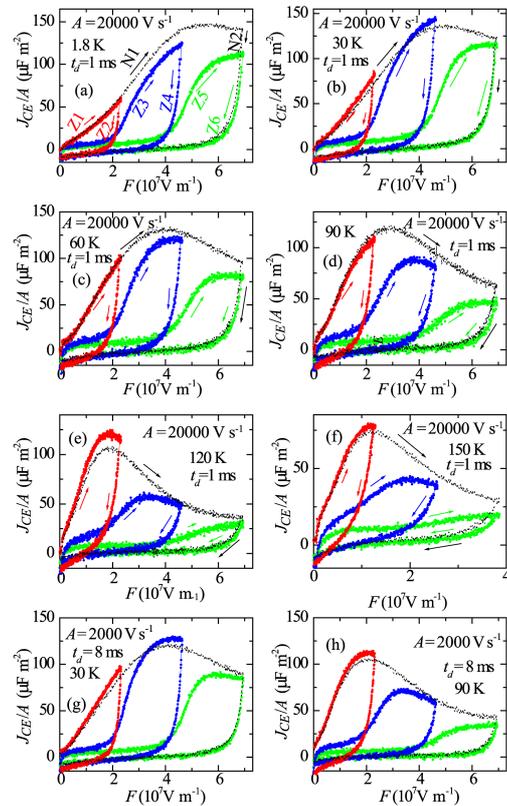


図 3 ジグザグ電圧掃引に対する CELIV 波形の温度依存性 (このデータでは CELIV シグナルを電圧に対してプロットしている)

さらに、詳細な温度依存性の実験 (図 3) および理論解析 (図 4) を行った結果、CELIV 法の実験結果は、トラップを考慮したモデルで極めてよく説明できることが分かった。また一連の解析を通じて、低温での CELIV シグナルはトラップからの脱出に起因し、

ピークは波長はトラップの深さを反映すること、トラップのエネルギー分布がガウス関数で非常によく記述されることが分かった(図5)。

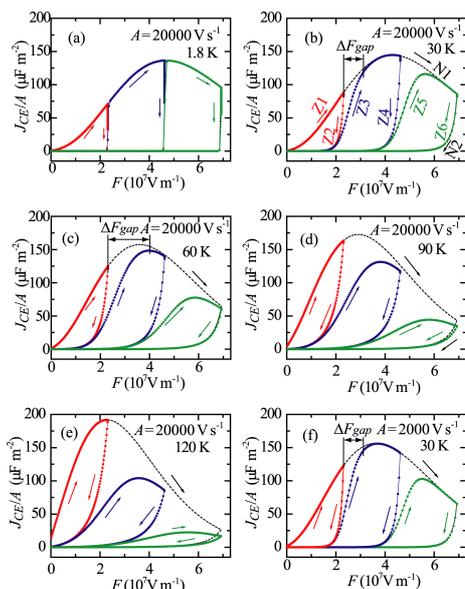


図4 図3に対応するCELIV波形の計算値。1.8Kでの不一致はトンネル効果を考慮していないことによる。

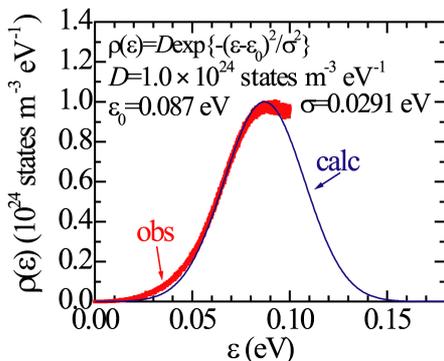


図5 光CELIV法により直接決定されたトラップ密度関数およびガウス関数によるフィッティング

上記の研究に加えて、有機伝導体に関する研究を行った。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計14件)(すべて査読あり)

[有機デバイス]

1) "Electrochemically Fabricated Phthalocyanine-based Molecular Conductor Films and Their Potential Use in Organic Electronic Devices"; M. Matsuda, N. Kinoshita, M. Fujishima, S. Tanaka, H. Tajima, and H. Hasegawa, *Appl. Phys. Express*, **6**, 021602 (2013).

<http://dx.doi.org/10.7567/APEX.6.021602>

2) "Characteristics of organic light-emitting devices consisting of dye-doped spin crossover complex films"; M. Matsuda, K. Kiyoshima, R. Uchida, N. Kinoshita, H. Tajima, *Thin Solid Films*, **531**, 451–453 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.094>

3) "Direct Determination of Trap Density Function Based on the Photoinduced Charge Carrier Extraction Technique"; H. Tajima, T. Suzuki, and M. Kimata, *Organic Electronics*, **13**, 2272–2280 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2012.07.017>

4) "Electrostatic Charge Carrier Injection into the Charge-Ordered Organic Material  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ "; M. Kimata, T. Ishihara, and H. Tajima, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 073704-4 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.073704>

[有機伝導体、有機磁性体]

1) "Gapless quantum spin liquid in an organic spin-1/2 triangular-lattice  $\kappa$ -H $_3$ (Cat-EDT-TTF) $_2$ "; T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, H. Mori, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 177201 (2014). (5 pages). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.177201>

2) "Calibration Technique Using Nonlinear Region in Cantilever Magnetometry Experiments and Presence of Universal Curve"; K. Torizuka, H. Tajima, G. Yoshida, M. Inoue, *J. Appl. Phys.*, **52**, 066601(2013). (8 pages). <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.52.066601>

3) "Magnetic torque experiments on TPP[Fe(Pc)L $_2$ ] $_2$  (L=Br and Cl): Antiferromagnetic short range ordering of  $d$  electrons, Antiferromagnetic ordering of  $\pi$  electrons, and the anisotropy energy"; K. Torizuka, H. Tajima, M. Inoue, N. Hanasaki, M. Matsuda, D. E. C. Yu, T. Naito, T. Inabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 034719 (2013). (14 pages). <http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.034719>

4) "Mechanism of Enhanced Optical Second-Harmonic Generation in the Conducting Pyrochlore-Type Pb $_2$ Ir $_2$ O $_7$ - $x$  Oxide Compound"; Y. Hirata, M. Nakajima, Y. Nomura, H. Tajima, Y. Matsushita, K. Asoh, Y. Kiuchi, A. G. Eguluz, R. Arita, T. Suemoto, and K. Ohgushi, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 187402 (2013). (5 pages). <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.187402>

5) "Fabrication of a field effect transistor structure using charge-ordered organic materials  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  and  $\alpha'$ -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$ "; M. Kimata, T. Ishihara, A. Ueda, H. Mori, H. Tajima, Synthetic Metals, 173, 43-45 (2013).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.02.011>

6) "Giant negative magnetoresistance in an organic nanocrystal: site-selective device fabrication by nanoscale electrocrystallization"; H. Hasegawa, M. Matsuda, H. Tajima, J. Mater. Chem. C, 1, 6416-6421(2013).

**DOI:** 10.1039/C3TC30991F

7) "Metamagnetic Transition and Its Related Magnetocapacitance Effect in Phthalocyanine-Molecular Conductor Exhibiting Giant Magnetoresistance"; N. Hanasaki, T. Tateishi, H. Tajima, M. Kimata, M. Tokunaga, M. Matsuda, A. Kanda, H. Murakawa, T. Naito, and T. Inabe, J. Phys. Soc. Jpn., 82, 094713 (2013). (5 pages).

**DOI:**<http://dx.doi.org/10.7566/JPSJ.82.094713>

8) "Magnetism in crown-ether-substituted nitronyl nitroxide derivatives and their metal complexes"; T. Sugano, S. J. Blundell, W. Hayes, H. Tajima and H. Mori, Phys. Status Solidi C 9(5), 1205-1207 (2012). DOI: 10.1002/pssc.201100647

9) "Cooperative spin transition and thermally quenched high-spin state in new polymorph of [Fe(qsal) $_2$ ]I $_3$ "; K. Takahashi, T. Sato, H. Mori, H. Tajima, Y. Einaga and O. Sato, Hyp. Int. 206, 1-5 (2012)

DOI 10.1007/s10751-011-0497-z

10) "XANES Analysis of Phthalocyanine Molecular Conductor"; K. Takahashi, T. Konishi, and T. Fujikawa, N. Hanasaki, M. Matsuda, H. Tajima, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 10, 92-96 (2012)

<http://doi.org/10.1380/ejssnt.2012.92>

[学会発表](計6件)(招待講演のみ記載)  
[有機デバイス]

1)"Magnetophotocurrent Associated with Excited States in Organic Compounds: An approach using photo-CELIV Measurements", H. Tajima, ブラジル物理学会, 2015.5.25-28, イグアスフォールズ、ブラジル連邦共和国

2)"Photo-CELIV Experiments under Magnetic Field", H. Tajima, PACIFICHEM2015, 2015.12.16、ハワイ、アメリカ合衆国

3) "Magnetoresistance and Magnetophotocurrent Associated with Excited States in Organic Compound: An approach using photo-CELIV Measurements"; H. Tajima, International Workshop on Organic Spintronics and Organic Solar Cells, 武漢(中華人民共和国), 2014.06.26-27

4) "Comprehensive Analysis of the Photo-CELIV Data at Low Temperatures"; H. Tajima, T. Suzuki, M. Kimata, International Workshop on Novel Nanomagnetic and Multifunctional Materials, Seoul (韓国), 2012. 6. 11-14

5) "Low-temperature Photo-CELIV Measurement: A New Technique to Determine Trap Density in Organic Thin Films"; H. Tajima, 4<sup>th</sup> Topical Meeting on Spins in Organic Semiconductors (SPINOS2012), London, 2012. 9. 10-13.

6) "Low-temperature Photo-CELIV Measurement: A New Technique to Determine Trap Density Function in Organic Thin Films and its Application to MFE phenomena"; H. Tajima, The 2nd Taiwan Organic Spintronics Workshop, NCKU, 台南 (台湾), 2012. 12. 6-7.

[図書](計1件)

3) 「固体の分光測定」; 田島裕之、大学院講義物理化学(第2版)「.固体の化学と物性」, 7章4節、東京化学同人、190-198(2012)

[その他]

有機スピントロニクスに関する国際学会 (SPINOS2014) の chair を務めた。

<http://cmp.kuee.kyoto-u.ac.jp/event/2014spinos/>

6. 研究組織

(1)研究代表者 田島裕之(TAJIMA, Hiroyuki)  
兵庫県立大学・物質理学研究科・教授  
研究者番号: 60207032