

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14301

研究課題名(和文)有機ドナー・アクセプタ界面のカスケード電子構造と電荷再結合過程の関連の解明

研究課題名(英文) Investigation of charge carrier recombination at hetero-interface of organic semiconductors with energetic cascade structure

研究代表者

中野 恭兵 (Nakano, Kyohei)

国立研究開発法人理化学研究所・創発物性科学研究センター・研究員

研究者番号：00726896

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：1. 有機半導体ヘテロ界面における電荷量と電荷寿命を評価する手法の妥当性を検証した。この測定における鍵は素子の幾何容量とヘテロ界面積の大小であり、幾何容量が無視できない場合には測定結果が正しくない場合があることを実験的に示した。  
2. 多数のヘテロ界面を系統的に検証することで、有機光電変換の電荷生成効率を律速する要因を明らかにした。  
3. 半導体材料の占有準位の状態密度分布を低密度まで評価する手法を開拓した。この手法を用いて高分子半導体のホール移動度に大きな影響を持つ要素を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

1. 幾何容量の影響を適切に取り扱えば、ヘテロ界面の電荷量・電荷寿命を正しく評価できることが示された。今後は正確な評価にもとづいてヘテロ界面と再結合過程の関連を議論できるようになる。  
2. 電荷生成効率は材料の一重項励起状態のエネルギーと電荷移動状態のエネルギーの差に強く依存していた。これは有機太陽電池コミュニティで長らく信じられてきたことに反しており、有機光電変換の新たな理解につながる結果である。  
3. 本手法により、一般的に利用可能な装置で状態密度を簡便に評価できるようになった。状態密度の情報は将来の分子設計指針を大きく変える可能性がある。

研究成果の概要(英文)：1. I investigated the validity of the experimental techniques for evaluating charge carrier density and its lifetime at the hetero-interface of organic semiconductors. The validity depended on the size of the geometric capacitance of the device. When the geometric capacitance was much smaller than D/A interfacial capacitance, we can evaluate the carrier density and lifetime. If not, the evaluated results can be invalid.  
2. By systematically evaluating many hetero-interfaces, I found the limiting factor of the charge carrier generation efficiency in the organic photoelectron conversion processes.  
3. I developed a new technique to evaluate the density of occupied states of semiconductors with high accuracy. Using this technique, I revealed an important factor having a major impact on the hole mobility in semiconducting polymers.

研究分野：有機エレクトロニクス

キーワード：ヘテロ界面 光電子収量測定 状態密度分布 電荷移動度 電荷再結合 バルクヘテロジャンクション  
平面積層構造

### 1. 研究開始当初の背景

本研究で扱うのは有機半導体（主に炭素鎖からなる分子が1つのユニットを形成し、それらがゆるやかに凝集した構造を持つ）のなかで、光エネルギーがどのように電気エネルギーに変換されるか（光電変換）という問題である。有機・無機を問わず、半導体中の光電変換は直接的に太陽電池素子に適用可能であり、基礎科学面だけでなく応用面でも重要な現象である。有機半導体中の光電変換については、電子ドナー材料（以降 D と略す）から電子アクセプタ材料（A と略す）への電子移動が本質的な原理である（図 1a）。電子移動はきわめて接近した（1nm 以下）2つの分子のあいだで生じるので、これら2種類の材料（電子ドナーと電子アクセプタ）が接触する界面が電子移動の場となる。また、発生した自由電荷の再結合による失活過程も同じ界面で生じる。したがってこの界面が変換効率を決める。

光電変換現象を研究する究極の目標は効率の最大化に他ならない。そのためにはもっとも重要な界面の特性に注目するのが自然である。しかしながら2つの材料が接触する界面の特性を論じるのは意外にも容易ではない。これは分子間力で凝集する柔らかい有機半導体どうしが接触すると、分子が混ざり合う、もしくは構造に乱れが生じるためである（図 1b）。そのため、高効率な光電変換を実現する理想の界面構造は何かという根本的な問いは検討が進んでいない。

### 2. 研究の目的

本研究では、分子混合を抑制した界面を図 2a の薄膜転写によって実現し、有機光電変換の原理的な側面を探求する。具体的には D/A 界面に存在するカスケード（階段状）電子構造が理想の界面構造となり得るといふ仮説のもとその再結合過程を評価し、これまでの研究結果と合わせてカスケード電子構造の意義の包括的な理解を目指す。

本研究の目的は、D/A 界面のカスケード電子構造が電荷の再結合過程に与える影響を過渡電気測定で明らかにすることである。図 2b の階段状の電子構造をカスケード電子構造と呼ぶ。電子とホールが界面ですみやかに電荷移動して効率的に自由電荷が発生する可能性がシミュレーションで指摘されており、理想の界面構造の候補である。しかし電荷発生と対をなす電荷の再結合過程とカスケード構造の関係は明らかにできていない。再結合過程に関する知見を得るには定常測定では不足で過渡的な測定が必要である。なぜなら電荷の濃度が時間とともに減少するプロセスが再結合過程だからである。本研究課題では、高分子半導体の転写による制御された界面構造に過渡測定（詳細は次項）を適用し、カスケード電子構造と再結合の関連を解きあかす。

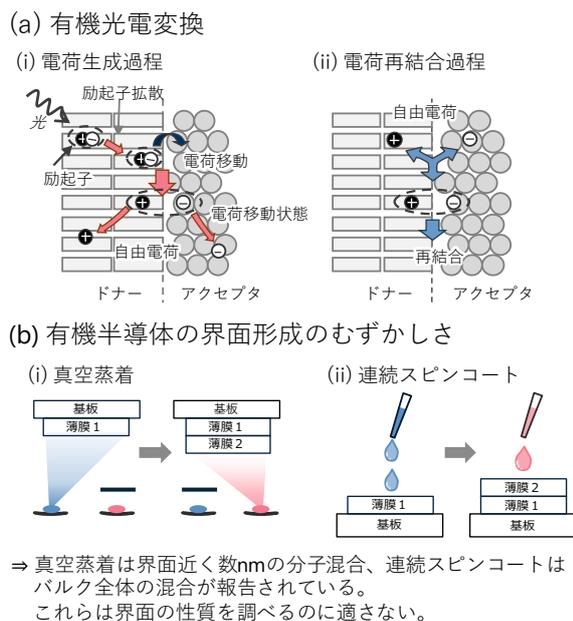


図 1: (a)有機半導体中の光電変換過程。(b)2つの有機半導体の接触界面形成のむずかしさ。

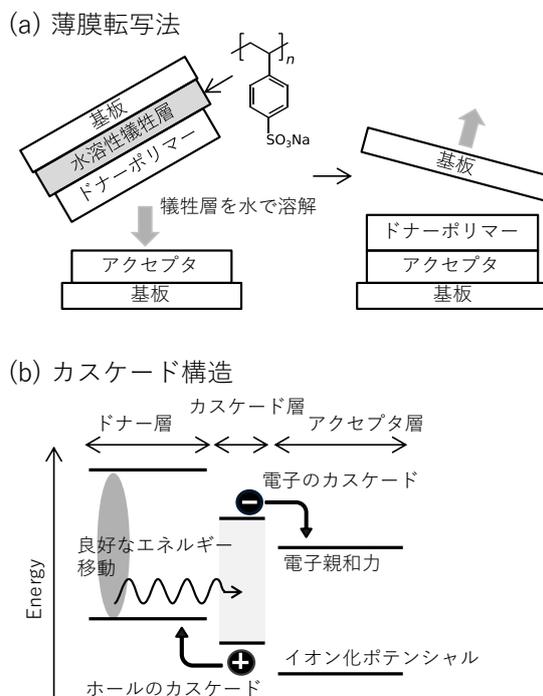


図 2: (a)薄膜転写法。(b)D/A 界面における電子状態のカスケード構造。

### 3. 研究の方法

(1) 素子作製・材料：D/A 界面構造の作製は、これまでと同様に高分子薄膜の転写を用いた。具体的には、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSSNa) 薄膜を形成したガラス基板上に高分子電子ドナー薄膜を成膜し、別途成膜した電子アクセプタ薄膜の上に載せた。PSSNa は水に溶けるが、電子ドナー・アクセプタ材料は溶けないので、基板の端に水を垂らして PSSNa だけを溶解させると高分子ドナー薄膜がガラスから剥離し、下のアクセプタ薄膜の上に転写された。

(2) 過渡測定方法：再結合の評価は過渡光電圧測定法 (Transient photovoltage: TPV) とインピーダンス分光法で行った。図 3a にあるように、TPV では定常光が照射された試料にごく短パルスのレーザー光を照射し、少数の過剰な自由電荷を生成する。この過剰な電荷の時間減衰を過渡電圧として観察し、その時定数から電荷の再結合速度を算出した。インピーダンス分光法では、TPV と同様に素子に定常光を照射し、その状態で交流電圧によるインピーダンス測定を行う。得られた測定結果を図 3b の等価回路を用いて解析することにより、素子内部で起こる再結合の時定数を RC 並列回路の時定数として得た。

(3) 電子状態の評価：材料の電子状態はおもに紫外光電子分光法 (Ultraviolet photoemission spectroscopy: UPS) と光電子収量測定 (photoelectron yield spectroscopy: PYS) で行った。

### 4. 研究成果

(1) 電荷寿命測定法の妥当性の検証：TPV は時間領域の測定であり、インピーダンスはその周波数領域における測定であって、これらは互いにフーリエ変換の関係にある。したがって原理的にはこれらの測定法は同じ結果を与えるはずである。しかし実際には素子の構造によってはそうならないことが明らかになった。

電子ドナーとしてポリチオフェン高分子 P3HT、電子アクセプタとして PCBM を用いた。素子構造はこれらの材料をランダムに混合した薄膜を使ったバルクヘテロジャンクション構造と、PCBM の上に P3HT を転写した平面積層構造の 2 つを作成した。TPV とインピーダンス分光で電荷密度と電荷の寿命を評価したところ、バルクヘテロ素子については両者の結果が一致し、良い精度で測定が行えていることがわかった。一方、平面積層型素子では TPV は妥当な測定結果を与えたが、インピーダンス分光法は理論的に不合理な結果を与え、電荷量・寿命を正しく評価できなかった。その原因は、平面積層構造における D/A 界面の限られた面積にあった。平面積層構造では D/A の界面積と電極の面積が原理的に一致する。したがって素子の幾何容量が D/A 界面の容量成分と近い大きさを持つことから、等価回路解析でこれらを分離することが難しくなる。結果としてインピーダンス分光法が平面積層構造で与える結果は主に素子の幾何容量に由来する成分であった。すなわちこの場合には電荷量と寿命を評価することはできない。

結論は、素子の幾何容量の影響が無視できる素子構造であれば TPV でもインピーダンス分光でも電荷量と寿命を評価できるが、そうでない場合には TPV のほうが測定できる可能性が高い

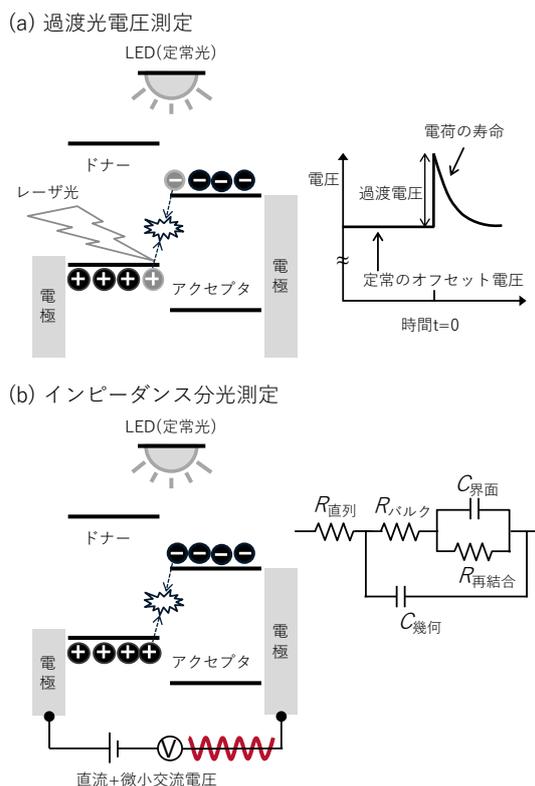


図 3: (a) 過渡光電圧測定法の模式図。(b) インピーダンス分光法の模式図と等価回路解析に用いた回路図。

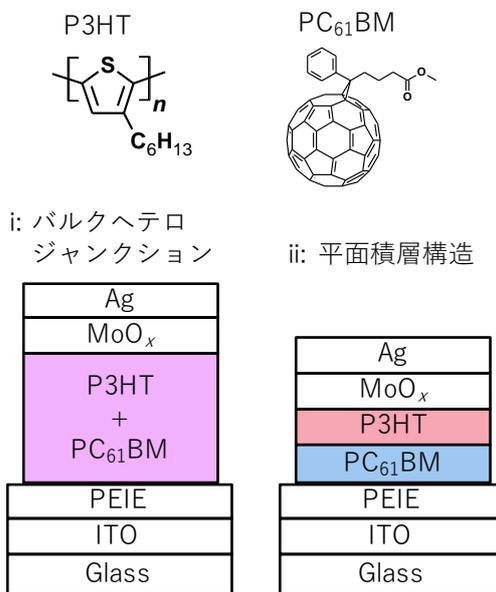


図 4: 電荷寿命測定法の妥当性の検証に用いた材料と素子構造。

ということである。文献ではこの条件を検証しないままインピーダンス測定を行っている例が散見されるが、その場合電荷寿命として報告されているのは D/A 界面におけるものではなく、幾何容量の充放電にともなう電荷の動きである。インピーダンス測定における等価回路解析は一見妥当に見える結果を与えるので、注意が必要である。

### (2) 電荷生成効率とエネルギー準位の関係：

さまざまな D/A 平面積層構造を検討するなかで、電荷生成効率と D/A 界面におけるエネルギー準位に関して副次的に興味深い結果が得られた。D/A 界面のカスケード構造とは少し違った観点からの研究にはなるが、基礎科学的に重要な知見であると考えている。

16 種類の D/A 接合界面を作成し、すべての素子における電荷生成効率を分光感度測定と光学シミュレーションから決定した。同時に各素子における状態エネルギー、すなわち一重項励起状態 ( $S_1$ )、電荷移動状態 (CT)、電荷分離状態 (CS) のエネルギーを実験によって求めた。電荷生成効率は  $S_1$  と CT 状態のエネルギー差とパラボラ型の相関を持つことが明らかとなった (図 5)。これは、有機光電変換過程において、 $S_1$  から CT 状態への遷移確率が電荷生成効率に大きな影響を持つことを意味している。また、パラボラ型の相関はいわゆるマーカスの電荷移動理論で予測される関係であり、半導体固体薄膜の接触界面においてもマーカスの電荷移動理論が有効であることを示す。

有機太陽電池の研究コミュニティでは、一般に CT から CS への解離プロセスが電荷生成効率を決定するということが長年言われてきた。本研究はその理解が正しくないことを実験的に示した意味がある。

### (3) 電子状態密度の評価方法の確立：研究開

始当初は D/A 界面のカスケード構造における

電子状態として、各材料の電子親和力・イオン化エネルギーを評価し、それらを素朴に接合したダイアグラムを用いれば良いと考えていた。しかしさまざまな D/A 界面を評価するなかでこれは界面の表現として単純すぎるということがわかってきた。正確にエネルギーダイアグラムを描くには、各材料の状態密度分布を評価し、その結果を用いてポアソン方程式の自己無撞着解を計算する必要がある。計算については Python によるプログラムを構築した。状態密度分布を実測するために光電子収量測定にもとづいた手法の開発を行った。

光電子収量測定は、理研計器製 AC-2, AC-3 を用いて行った。この装置は一般的には材料のイオン化エネルギーを算出する用途で使われる。特徴として、検出器の感度が非常に高い。この装置に光源からの高次光をカットするフィルタを追加し、測定時間の最適化をすることでスペクトルのノイズレベルの低減を図った。その結果、PYS 信号を微分して得られる状態密度を従来の手法よりも低レベルまで評価することに成功した。図 6a はこの手法で評価した P3HT 薄膜の状態密度である。比較のため一般的な UPS のスペクトルも描いた。UPS スペクトルでは低エネルギー側でバックグラウンドレベルが高く、密度の小さい電子状態が観測できないが、PYS では 5~6 桁に渡る状態密度分布が得られた。

この新規な手法を用いて高分子半導体薄膜のホール移動度と状態密度分布の関係を調べた。高分子薄膜には基板との界面と空気との界面という 2 つの界面がある。それら界面における状態密度を評価したところ、基板との界面で分布幅が広がっていることを実験的に観測することができた。これは基板が存在することで高分子主鎖の配向や秩序性が乱され、状態密度のばらつきが大きくなったためである。2 つの界面近傍のホール移動度を電界効果トランジスタを用いて評価したところ、移動度と状態密度分布の幅には明確な相関が見られた (図 6b)。一般的には高分子半導体薄膜の移動度は材料の結晶性で決まると言われているが、近年結晶性が低いながらも非常に高い移動度を示す材料が見つかった。これは従来の理解では説明がつかないが、状態密度分布を評価したところ、そういった低結晶性の材料でも状態密度分布幅が実際に小さくなっていることがわかった。これはおそらく主鎖のねじれが抑制された結果、結晶性はないものの状態密度分布のばらつきが低減しているためである。図 6b のような相関があることを考えれば、高移動度を示す高分子半導体の分子設計には結晶性という観点だけではなく、電子状態密

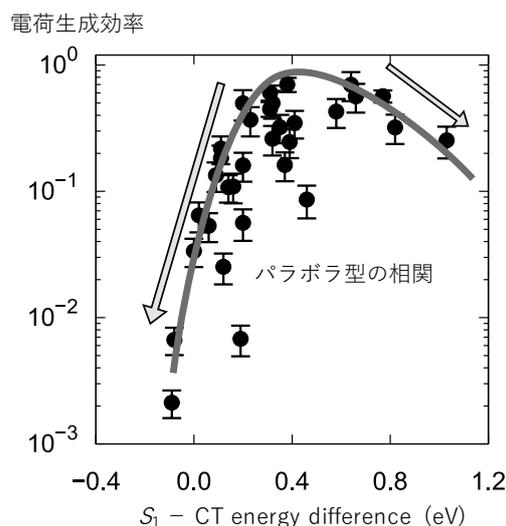
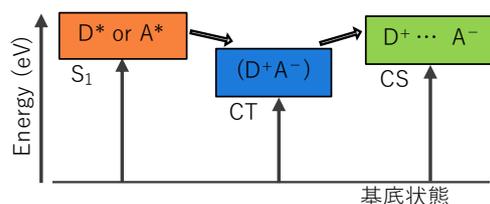


図 5: 有機光電変換過程における 3 つの状態。一重項励起状態 ( $S_1$ )、電荷移動状態 (CT)、電荷分離状態 (CS)。電荷生成効率は、 $S_1$  と CT 状態のエネルギー差に相関していた (下図)。

度の幅をいかに小さくするかということが重要であることは明らかである。本手法を用いて分子の構造と状態密度分布の幅に関して有用な知見を蓄積し、新たな分子設計指針につなげたい。また本手法により材料の占有準位の状態密度を精密に評価できるようになった。今後はこの状態密度分布の情報を用いて数値計算を実行し、D/A 界面におけるカスケード構造の正確なエネルギーダイアグラムを描き、再結合過程への影響を明らかにしていきたい。

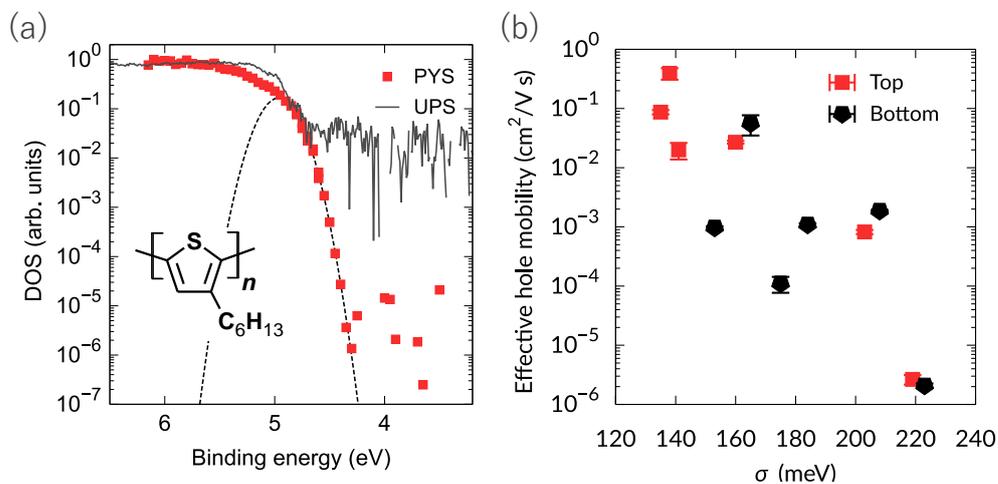


図 6: (a) P3HT 薄膜の状態密度。UPS と PYS による測定結果を比較している。(b) 6 種類の高分子半導体薄膜のホール移動度を、それぞれの状態密度分布の幅  $\sigma$  に対してプロット。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Nakano Kyohei, Chen Yujiao, Tajima Keisuke	4. 巻 9
2. 論文標題 Quantifying charge carrier density in organic solar cells by differential charging techniques	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 125205 ~ 125205
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5122709	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nakano Kyohei, Chen Yujiao, Xiao Bo, Han Weining, Huang Jianming, Yoshida Hiroyuki, Zhou Erjun, Tajima Keisuke	4. 巻 10
2. 論文標題 Anatomy of the energetic driving force for charge generation in organic solar cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-10434-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Nakano Kyohei, Shibamori Takahiro, Tajima Keisuke	4. 巻 3
2. 論文標題 Quantitative Evaluation of Molecular Diffusion in Organic Planar Heterojunctions by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 1522 ~ 1528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.7b01524	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Nakano Kyohei, Kaji Yumiko, Tajima Keisuke	4. 巻 -
2. 論文標題 Highly Sensitive Evaluation of Density of States in Molecular Semiconductors by Photoelectron Yield Spectroscopy in Air	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acсами.1c05686	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 中野 恭兵、Chen Yujiao、Han Weining、Huang Jianming、吉田 弘幸、但馬 敬介、
2. 発表標題 有機薄膜太陽電池の電子状態間のエネルギー差と電荷生成効率の相関
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kyohei Nakano, Weining Han, Jianming Huang, Yujiao Chen, Hiroyuki Yoshida, and Keisuke Tajima
2. 発表標題 Minimum Energetic Driving Force for Charge Generation in Organic Solar Cells
3. 学会等名 2019 MRS Fall meeting & exhibit (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中野 恭兵、Chen Yujiao、但馬 敬介
2. 発表標題 有機薄膜太陽電池における過渡電気特性評価の妥当性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中野 恭兵、加地 由美子、但馬 敬介
2. 発表標題 高分子薄膜表面と底面のFET移動度および状態密度分布
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中野 恭兵、加地 由美子、但馬 敬介
2. 発表標題 半導体高分子薄膜のFET移動度と状態密度分布幅の相関
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------