

令和 4 年 5 月 29 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05251

研究課題名（和文）ポンププローブ型電場変調分光法の開発と有機薄膜太陽電池の光照射下内部電場の研究

研究課題名（英文）Development of electroabsorption spectroscopy with pumping and probing lights and the study of the internal electric field of organic thin-film solar cells under illumination

研究代表者

広光 一郎 (Hiromitsu, Ichiro)

島根大学・学術研究院理工学系・教授

研究者番号：40199138

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,300,000円

研究成果の概要（和文）：ポンプ-プローブ型電場変調分光（EAPP）の装置を開発し、その装置を用いて有機薄膜太陽電池の内部電場の測定を行った。有機薄膜太陽電池は2種類の有機半導体の薄膜を重ね合わせた構造をしている。EAPP法では、一方の有機半導体の薄膜を光で励起した状態で、個々の有機半導体層の内部電場を測ることができ、それにより太陽電池中のキャリア生成機構に関する情報が得られる。一般に有機薄膜太陽電池の光照射によるキャリア生成は2種類の有機半導体の接合界面で起こると考えられているが、本研究によって、キャリア生成が接合界面以外でも起こる、ということが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機薄膜太陽電池は次世代の太陽電池として研究されているが、その動作機構には不明な点があり、それを解明することで、更なる特性向上につなげることができる。動作機構の研究において、太陽電池中の内部電場の振る舞いを知ることは極めて重要である。本研究では、有機薄膜太陽電池の内部電場を研究するための新しい方法を開発し、動作機構に関する新たな知見を得た。

研究成果の概要（英文）：A new electroabsorption spectroscopy with pumping and probing lights (EAPP method) has been developed, and the internal electric field of organic thin-film solar cells (OTFSC) was measured. OTFSC has a junction of two organic-semiconductor layers. By the EAPP method, the internal electric fields of the two semiconductor layers under a pumping excitation of either of the layers, which gives us an information on the carrier generation mechanism in the solar cells. It is a general understanding that the carrier generation in OTFSC occurs at the interface of the two organic layers. By the present study, however, it has been shown that the carrier generation occurs not only at the interface.

研究分野：有機半導体デバイス

キーワード：有機薄膜太陽電池 動作原理 内部電場 電場変調分光法

1. 研究開始当初の背景

(a) 有機薄膜太陽電池における光照射下内部電場の生成機構

有機薄膜太陽電池はドナーとアクセプターの2種類の有機半導体を接合させた構造を持っている。その光起電力発生機構は次のように理解されている。ドナーとアクセプターの両者あるいは一方を光励起すると励起子が生成され、その励起子がドナー/アクセプター界面まで移動するとそこで励起子の解離が起こりキャリア(すなわち電子とホール)が生成される。生成された電子とホールは内部電場によりお互いに逆方向に移動し、外部回路に電力を供給する。

ここで問題になるのは内部電場の果たす役割である。研究代表者のグループは、内部電場はキャリアを移動させるだけでなく、キャリア生成自体にも重要な役割を担っており、内部電場がないとキャリアが生成しないことを明らかにした。それでは太陽電池内部の電場分布はどのようにして作り出されるのか?それには2つの機構が存在する。一つはドナー、アクセプター、陽極、陰極のフェルミレベルの違いによるもので、4者の接合により built-in field と呼ばれる電場が生成される。もう一つは光により生成されたキャリアが膜界面等にトラップされることにより元々存在した電場を変化させるという機構である。しかし、光照射下内部電場の観測例が少ない上に、それが形成される機構の詳細、すなわちドナーとアクセプターのどちらの光励起により生成されたキャリアがどこにトラップされて内部電場に影響を与えるのかは不明である。この点が明らかになれば、有機薄膜太陽電池の光起電力発生機構の更なる詳細を知ることができ、変換効率の更なる向上につなげるための知見を得ることができる。

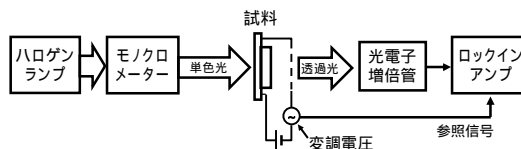
(b) 光照射下内部電場の生成機構を調べるための測定法

研究代表者のグループが太陽電池の内部電場を測定するために用いてきた手法は電場変調吸収分光法 (Electroabsorption spectroscopy、略して EA 法) である。通常の EA 法のブロックダイアグラムを図 1(a) に示す。モノクロメーターからの極めて弱い単色光をデバイスに入射させ、その透過光強度を測定する。デバイスには変調電場が加えられており、それに応じて透過光強度が時間的に変動する。この変動の振幅をロックインアンプによって測定することにより、デバイスの光吸収係数の変化の振幅を求める。このが半導体内の静電場に比例するのである。EA 法で測定できるのは、ドナー層とアクセプター層それぞれの平均電場である。通常の EA 法を単色光照射下電場変調吸収分光法 (ElectroAbsorption under Monochromatic-Light illumination、略して EAML 法) と呼ぶ。EAML 法では入射単色光強度が極めて弱いため、入射光がデバイスの内部電場を変動させることはなく、測定されるのは暗状態での内部電場 (built-in field) である。

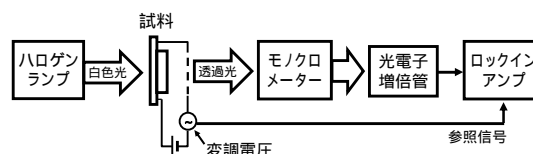
ところが、研究代表者は、測定試料をモノクロメーターの後ろではなく前に設置すれば、白色光照射下での内部電場測定が可能になることに気づいた (図 1(b))。こうして開発したのが白色光照射下電場変調吸収分光法 (ElectroAbsorption under White-Light illumination、略して EAWL 法) である。これにより、白色光照射下で作動中の太陽電池の内部電場を測定することが可能となった (T. Nishimura et al. Applied Physics Letters **103** (2013) 223306.)

2. 研究の目的

上記の EAWL 法は画期的な測定法ではあるが、白色光照射下であるために、太陽電池内のドナーとアクセプターの両方を励起した状態しか観測することができず、例えばドナーのみを励起してドナー層内あるいはアクセプター層内の内部電場を観測し、光照射下内部電場の生成機構を調べる、ということができない。このような研究を行うためには、図 2 に示すポンプ-プローブ型電場変調吸収分光法 (EAPP 法)



(a) 単色光照射下電場変調吸収分光法 (EAML 法)
これは通常の EA 法であり、極めて弱い単色光をプローブ光として用いるので、暗状態での内部電場が測定できる。



(b) 白色光照射下電場変調吸収分光法 (EAWL 法)
太陽電池の作動中の内部電場が測定できる。

図 1. 電場変調吸収分光法 のブロックダイアグラム

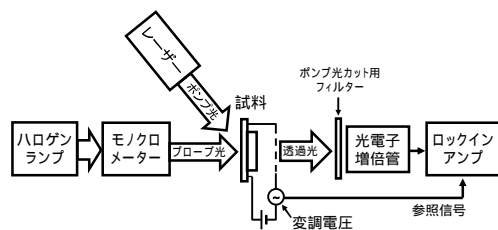


図 2. ポンプ-プローブ型電場変調吸収分光法 (EAPP 法)
レーザーでドナーあるいはアクセプターを選択的に励起した状態で内部電場が測定できる。

収分光法、ElectroAbsorption with Pumping and Probing lights、略して EAPP 法) を開発する必要がある。

本研究ではこの EAPP 法を開発し、有機薄膜太陽電池の光照射下内部電場の形成機構を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

図 3 に示す 3 種類の有機薄膜太陽電池について研究を行った。

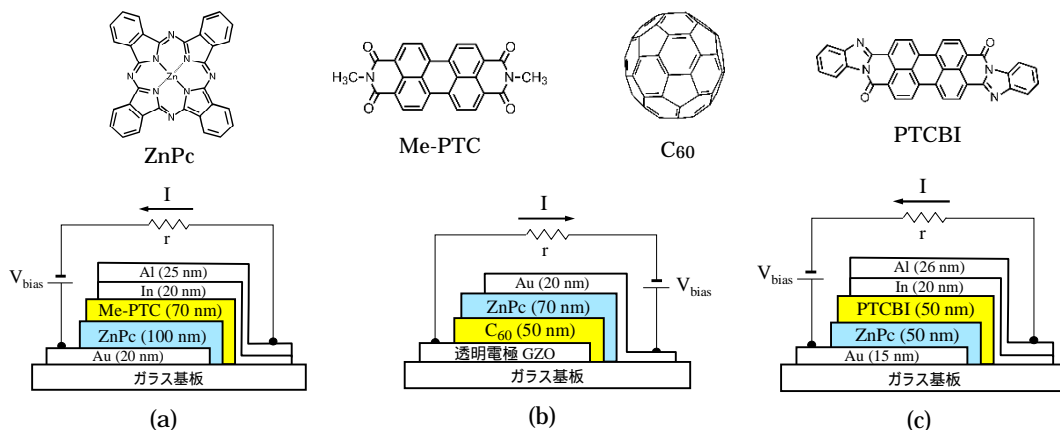


図 3. 本研究で作製した太陽電池と用いた有機半導体の分子構造

バイアス電圧 (V_{bias}) 及び電流の正の向きが図中で定義されている。

亜鉛フタロシアニン(ZnPc)はドナーであり、ペリレン誘導体の Me-PTC と PTCBI、及びフラーレン C_{60} はアクセプターである。Au はドナー側の電極(陽極)として、透明電極 GZO、及び In と Al の 2 層膜はアクセプター側の電極(陰極)として用いている。GZO(Ga-doped ZnO)は GEOMATEC 社のものを購入し、他の薄膜はすべて真空蒸着法により作製した。

EAPP 装置は自作の電場変調吸収分光装置に手を加えて作製した。EAPP 測定のための pump 光源としては、450nm の半導体レーザー、又は 633nm の He-Ne レーザーを用いた。

4. 研究成果

4-1. Au/ZnPc/Me-PTC/In/Al

図 4 に Au/ZnPc/Me-PTC/In/Al セルの単色光照射下 EA (EAML) スペクトルと白色光照射下 EA (EAWL) スペクトル、及び Me-PTC 薄膜と ZnPc 薄膜の光吸収スペクトルを示す。EA スペクトルにはいくつかのピークが観測されるが、Me-PTC と ZnPc の光吸収スペクトルと比較すると、490nm と 515nm のピークは Me-PTC 由来、675nm と 740nm のピークは ZnPc 由来、そして 570nm と 600nm のピークは Me-PTC と ZnPc の信号が重なっていることがわかる。

EA スペクトルの強度(ピークの高さ)は、それぞれの有機層の内部電場の大きさに比例する。図 4(a) のように、EA スペクトルの 490nm と 515nm の peak-to-peak の高さを Me-PTC の EA 信号強度 $V_{EA}(Me-PTC)$ 、675nm と 740nm の peak-to-peak の高さを ZnPc の EA 信号強度 $V_{EA}(ZnPc)$ と定義し、それぞれのバイアス電圧依存性を測定した。その結果を図 5 に示す。図 5 の縦軸はそれぞれの有機層の EA 信号強度であり、これがそれぞれの有機層の内部電場に比例する。測定は、単色光照射下、白色光照射下で行った。単色光照射下では暗状態の、白色光照射下では作動状態の太陽電池の内部電場が測定できる。図 5(a)を見ると、Me-PTC 層の内部電場は、白色光照射により正負のバイアス電圧領域で顕著に減少していることがわかる。一方、ZnPc 層の

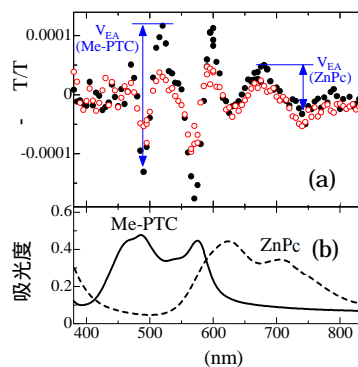


図 4. (a) Au/ZnPc/Me-PTC/In/Al の電場変調吸収スペクトル(●:単色光照射下、○:白色光照射下)、 $V_{bias} = -1V$ 。(b) Me-PTC 薄膜と ZnPc 薄膜の光吸収スペクトル

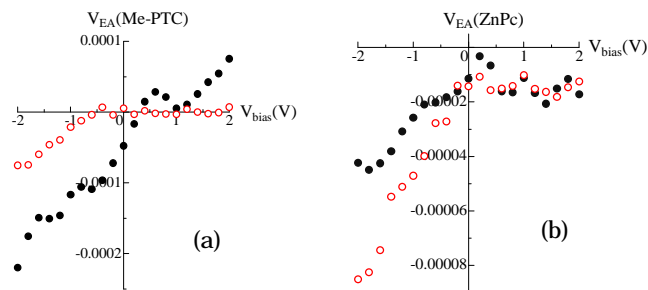


図 5. Au/ZnPc/Me-PTC/In/Al 中の Me-PTC 層 (a) 及び ZnPc 層 (b) の EA 信号強度のバイアス電圧依存性 (●:単色光照射下、○:白色光照射下)。

内部電場は、白色光照射により負のバイアス電圧領域で顕著に増加している（図 5(b)）。

上記は、白色光照射により 2 種類の有機層を同時に励起した場合の結果である。個々の有機層を選択的に励起 (pump) したときの内部電場の変化を EAPP 法により測定した。その結果を図 6 に示す。Me-PTC 層の内部電場（図 6(a)）を見ると、Me-PTC を励起した場合には、励起光なしの場合と比較して正負のバイアス電圧領域で減少しているが、ZnPc を励起した場合には変化がない。ZnPc 層の内部電場（図 6(b)）も ZnPc 励起では有意の変化は見られないが、Me-PTC 励起では正のバイアス電圧領域で減少している。このように、2 つの有機層のどちらを励起するかによって、内部電場の変化の様子が異なることがわかった。

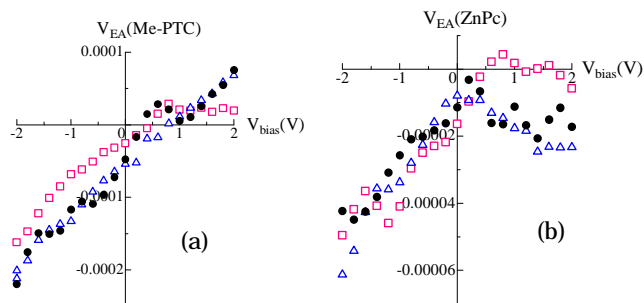


図 6. Au/ZnPc/Me-PTC/In/Al の EAPP 測定の結果。Me-PTC 層 (a) 及び ZnPc 層 (b) の EA 信号強度のバイアス電圧依存性。●：単色光照射下 (Pump 光なし) □：450nm レーザー光照射下 (Me-PTC 励起) △：633nm レーザー光照射下 (ZnPc 励起)。

4-2. GZO/C₆₀/ZnPc/Au

図 7 に GZO/C₆₀/ZnPc/Au セルの単色光照射下 EA (EAML) スペクトルと白色光照射下 EA (EAWL) スペクトル、及び C₆₀ 薄膜と ZnPc 薄膜の光吸収スペクトルを示す。EA スペクトルを C₆₀ と ZnPc の光吸収スペクトルと比較すると、EA スペクトルの 450nm-550nm の波長領域のピークは C₆₀ 由来、650nm-750nm の波長領域のピークは ZnPc 由来ということがわかる。しかし、ZnPc の EA 信号強度は非常に小さく、その強度の定量的な測定は不可能であった。そこで、このデバイスについては、C₆₀ の EA 信号強度の詳細な測定のみを行った。

図 7(a) のように、EA スペクトルの 500nm と 540nm の peak-to-peak の高さを C₆₀ の EA 信号強度 $V_{EA}(C_{60})$ と定義した。そして、そのバイアス電圧依存性を測定した結果を図 8 に示す。図 8 の縦軸が C₆₀ 層の内部電場に比例する。図 8 を見ると、C₆₀ 層の内部電場は、白色光照射により正負のバイアス電圧領域で顕著に減少していることがわかる。

個々の有機層を選択的に励起したときの C₆₀ 層の内部電場のバイアス電圧依存性を図 9 に示す。C₆₀ を励起した場合には正負のバイアス電圧領域で C₆₀ 層の内部電場が減少しているが、ZnPc を励起した場合には、0V ~ 1.5V のバイアス電圧領域でのみ減少している。このように、このデバイスでも、2 つの有機層のどちらを励起するかによって、内部電場の変化の様子が異なることがわかった。

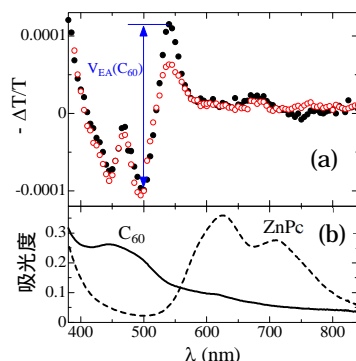


図 7. (a) GZO/C₆₀/ZnPc/Au の電場変調吸収スペクトル (●：単色光照射下、○：白色光照射下) $V_{bias} = -1V$ 。 (b) C₆₀ 薄膜と ZnPc 薄膜の光吸収スペクトル

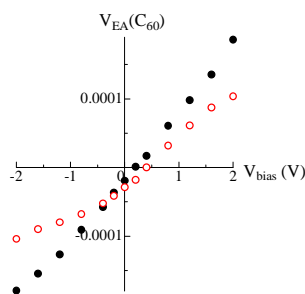


図 8. GZO/C₆₀/ZnPc/Au 中の C₆₀ 層の EA 信号強度のバイアス電圧依存性 (●：単色光照射下、○：白色光照射下)。

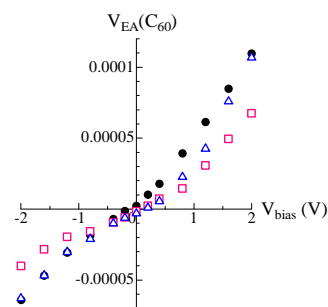


図 9. GZO/C₆₀/ZnPc/Au の EAPP 測定による C₆₀ 層の EA 信号強度のバイアス電圧依存性。●：単色光照射下 (Pump 光なし) □：450nm レーザー光照射下 (C₆₀ 励起) △：633nm レーザー光照射下 (ZnPc 励起)。

4-3. Au/ZnPc/PTCBI/In/Al

図 10 に Au/ZnPc/PTCBI/In/Al セルの単色光照射下 EA (EAML) スペクトルと白色光照射下 EA (EAWL) スペクトル、及び PTCBI 薄膜と ZnPc 薄膜の光吸収スペクトルを示す。光吸収スペクトルを見ると、400nm-550nm の波長領域にはほぼ PTCBI の吸収バンドのみが存在するが、550nm-800nm の波長領域では、ZnPc と PTCBI の吸収バンドが重なっている。それに伴って、EA スペクトルの 400-550nm の領域のピークは PTCBI 由来、550nm-800nm の波長領域のピークは ZnPc と PTCBI の信号が重なったもの、ということになる。しかし、以前の我々の研究 (I. Hiromitsu et al. Journal of Applied Physics **94** (2003) 2434.) により、次の 2 つのことがわかっている。1) 600nm と 630nm の peak-to-peak の高さはほぼ ZnPc の信号のみで決まっている。2) PTCBI の EA スペクトルは薄膜界面由来のもので、PTCBI 薄膜内の内部電場を反映したものではない。

図 10(a) の EA スペクトルを見ると、白色光照射下では単色光照射下と比べてスペクトル強度が弱くなっているが、これは主に ZnPc の内部電場変化に起因していると考えられる。

上述のように、このデバイスの場合 PTCBI 層の内部電場は測定できないので、ZnPc 層の内部電場のみを詳しく調べた。図 10(a) のように 600nm と 630nm の peak-to-peak の高さを ZnPc の EA 信号強度 $V_{EA}(ZnPc)$ と定義した。

そして、そのバイアス

電圧依存性を測定した結果を図 11 に示す。ZnPc 層の内部電場は、白色光照射により負のバイアス電圧領域で顕著に減少していることがわかる。一方、正のバイアス電圧領域では、ZnPc 層の内部電場は、単色光照射下でも白色光照射下でもほぼゼロになっている。

このデバイスの場合、図 10(b) からわかるように、PTCBI のみを選択的に励起することは可能だが、ZnPc のみを選択的に励起することはできない。そこで、EAPP 法による測定は PTCBI を励起した場合についてのみ行った。図 12 がその結果で、ZnPc 層の内部電場は負のバイアス電圧領域で PTCBI 励起によりほぼ消失している。

4-4. まとめ

EAPP 装置を開発し、EAPP 測定を行うことに成功した。有機薄膜太陽電池内のどちらの有機層を光励起するかによって内部電場に与える影響が異なる、という実験結果が得られた。内部電場が光励起により変化するのは光生成したキャリアが界面でトラップされるためである。一般に言われているように、キャリア生成が 2 つの有機層の界面のみで起こるのであれば、どちらの有機層を光励起しても内部電場に与える影響は同じはずなので、上記の実験結果は、キャリア生成が 2 つの有機層界面以外でも起こることを意味している。これは EAPP 法による測定により初めて明らかになったことである。

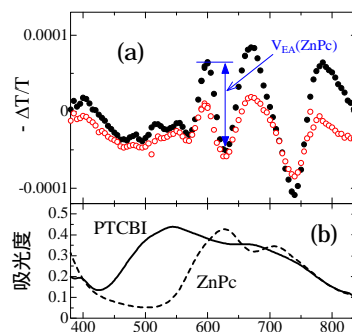


図 10. (a) Au/ZnPc/PTCBI/In/Al の電場変調吸収スペクトル (●: 単色光照射下、○: 白色光照射下)、 $V_{bias} = -1V$ 。(b) PTCBI 薄膜と ZnPc 薄膜の光吸収スペクトル

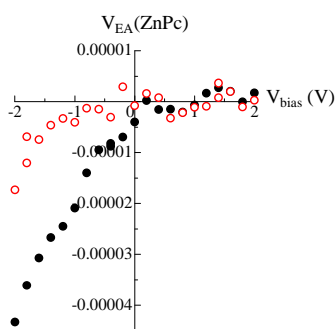


図 11. Au/ZnPc/PTCBI/In/Al 中の ZnPc 層の EA 信号強度のバイアス電圧依存性 (●: 単色光照射下、○: 白色光照射下)

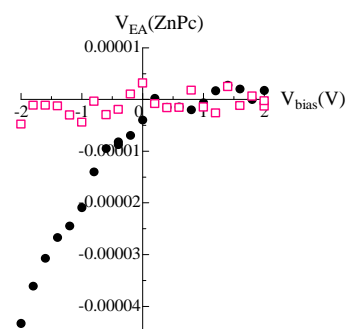


図 12. Au/ZnPc/PTCBI/In/Al の EAPP 測定による ZnPc 層の EA 信号強度のバイアス電圧依存性。●: 単色光照射下 (Pump 光なし)、■: 450nm レーザー光照射下 (PTCBI 励起)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------