

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：34412

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420283

研究課題名(和文)有機半導体/無機半導体ヘテロ接合及び有機半導体ヘテロ接合の研究

研究課題名(英文) Investigation of organic semiconductor/inorganic semiconductor heterojunctions and organic semiconductor heterojunctions

研究代表者

松浦 秀治 (MATSUURA, Hideharu)

大阪電気通信大学・工学部・教授

研究者番号：60278588

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：逆型バルクヘテロ有機薄膜太陽電池の接合特性と太陽電池特性との関係を調べた。できるだけバルクヘテロ接合以外は同じにするため、ソーラーシミュレータの照射によるバルクヘテロ接合の変化を調べた。太陽電池の開放電圧とバルクヘテロ接合のビルトイン電圧の照射時間依存性を調べた。その結果、ビルトイン電圧が高くなるに従って、開放電圧が上昇することが分かった。

簡易型高性能太陽電池の検討と有機半導体と無機半導体との接合の研究のため、有機半導体(P3HT)/無機半導体(n c-Si)ヘテロ接合を作製し、電気特性を調べた。異なる抵抗率のn c-Si基板とP3HT薄膜とのヘテロ接合の高周波での容量-電圧特性を調べた。

研究成果の概要(英文)： We investigated the relationship between junction properties and solar-cell properties in inverse-type bulk-heterojunction (P3HT/PCBM) organic solar cells. It is found that the open-circuit voltage (VOC) increased with light-exposed time. In order to understand this increment of VOC, the built-in potential (VB) in the bulk-heterojunction was estimated from the frequency dependence of its impedance. It is found that VOC is proportional to VB.

Next, we fabricated P3HT/n-type crystalline silicon (n c-Si) heterojunctions, which are expected to be a high-efficiency simple-structure solar cell. We investigated the junction properties. In the current-voltage characteristics, the P3HT/n c-Si heterojunctions exhibited a rectifying property. At high frequency (200 kHz), the capacitance of the heterojunction using high-resistive n c-Si depended on applied voltage, while that using low-resistive n c-Si did not depend. We have been making a model to explain this experimental result.

研究分野：半導体工学と半導体デバイス

キーワード：有機薄膜太陽電池 有機/無機半導体ヘテロ接合 バルクヘテロ接合 接合特性

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 発光素子はスマートフォンの表示画面として使われ始め、国内外の各社で大型パネルの研究が進められている。有機薄膜太陽電池も開発研究が精力的に行われ、変換効率が 8% に達するところまで進んでいるが、実用化はまだ先である。有機薄膜トランジスタにおいては、アモルファスシリコン薄膜トランジスタ、多結晶シリコン薄膜トランジスタおよび最近話題になっている酸化物半導体薄膜トランジスタと比べると基礎研究の領域である。このような状況下で、有機半導体の接合特性と有機半導体の欠陥準位（禁制帯中のエネルギー準位）を研究することは、有機薄膜デバイスの特性改善に大きく貢献すると考えられる。

例えば、1980 年代のアモルファスシリコン (a-Si:H) の研究において、薄膜太陽電池や薄膜トランジスタの開発研究と並行して、アモルファスシリコンの基礎研究が精力的に行われ、その成果がそれらのデバイスの実用化に大きく貢献した。当時は、金属/アモルファスシリコンショットキー障壁ダイオードとアモルファスシリコン pin ダイオードの電気的特性[1,2]、さらにアモルファスシリコン/単結晶シリコンヘテロ接合の電気的特性[3-5]を調べた。このヘテロ接合の研究成果は、後日開発され、シリコン太陽電池で最高変換効率を達成している HIT (Heterostructure with Intrinsic Thin Layer) 太陽電池 (アモルファス/結晶シリコン接合) 関連の研究論文に多数引用されている。

さらに、アモルファス半導体/単結晶半導体ヘテロ接合の容量-電圧特性と過渡容量特性から、アモルファス半導体の禁制帯中のエネルギー準位と密度を評価できる方法 (Heterojunction-Monitored Capacitance Spectroscopy: HMCS) を開発した[4,5]。この評価方法は、当時評価が困難であったアモルファスシリコン太陽電池や薄膜トランジスタで最も重要な役割を果たす高抵抗率真性アモルファスシリコン (i 層) の禁制帯中のエネルギー準位と密度の評価を可能にした。

2. 研究の目的

(1) 多層膜で構成される逆型バルクヘテロ有機薄膜太陽電池のインピーダンスの周波数依存性から等価回路を推定し、バルクヘテロによる接合特性を示す等価回路の部分を探し出す。さらに研究を進め、接合特性を示す界面の電気的特性を詳細に調べ、有機半導体バルクヘテロ接合のモデルを検討する。

(2) 有機半導体と無機結晶半導体とのヘテロ接合の研究から、有機半導体の禁制帯中のエネルギー準位と密度を評価できる可能性が高い。さらに、有機半導体の禁制帯中の欠陥密度の改善がデバイス特性の改善につながる可能性がある。一方、無機半導体の中には n 型または p 型が作製できない場合があり、その場合有機半導体/無機半導体で pn 接合

を形成することが考えられる。例えば、有機半導体/(単結晶、多結晶、非晶質)無機半導体太陽電池を構成できる。さらに、HIT のように、低温工程で形成された pn 接合により高効率太陽電池が作製できる可能性がある。したがって、今回提案している有機/無機ヘテロ接合の研究は、新たなデバイスの開発につながる。

3. 研究の方法

(1) 逆型バルクヘテロ有機薄膜太陽電池は、ガラス/ITO/ZnO/バルクヘテロ (P3HT/PCBM)/PEDOT:PSS/Au で構成される。このような多層膜のインピーダンスの周波数依存性を測定し、Z プロット、M プロットと ε プロットにおいて実験結果と等価回路によるシミュレーション結果が一致する等価回路を見つけ出す。そして、バルクヘテロ接合と考えられる抵抗とコンデンサの並列回路を抽出する。最後に、接合容量と印加電圧との関係から、ビルトイン電圧を見積もる。

(2) 抵抗率の異なる n 型単結晶 Si 基板 (n c-Si) と p 型である P3HT 薄膜とのヘテロ接合を作製し、インピーダンスの周波数依存性を測定する。高周波での接合容量 (C) と電圧との関係を調べ、P3HT/n c-Si ヘテロ接合を検討する。

4. 研究成果

(1) 逆型バルクヘテロ有機薄膜太陽電池

図 1 に、ガラス/ITO/ZnO/バルクヘテロ接合 (P3HT/PCBM)/PEDOT:PSS/Au で構成される逆型バルクヘテロ有機薄膜太陽電池の各層の LUMO、HOMO、価電子帯上端 ( $E_V$ )、伝導帯下端 ( $E_C$ )、そしてフェルミ準位 ( $E_F$ ) を示す。

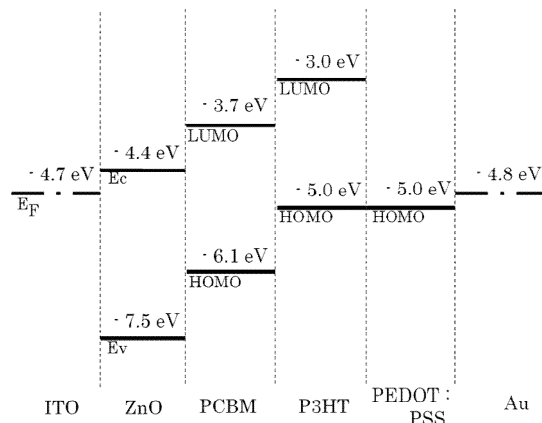


図 1 逆型バルクヘテロ有機薄膜太陽電池の各層のエネルギー準位

ソーラーシミュレータを用いて、太陽電池特性 (特に、開放電圧  $V_{OC}$ ) の照射時間依存性を調べた。図 2 に、開放電圧と照射時間との関係を示す。図から分かるように、照射時間とともに開放電圧が改善されていることが分かった。

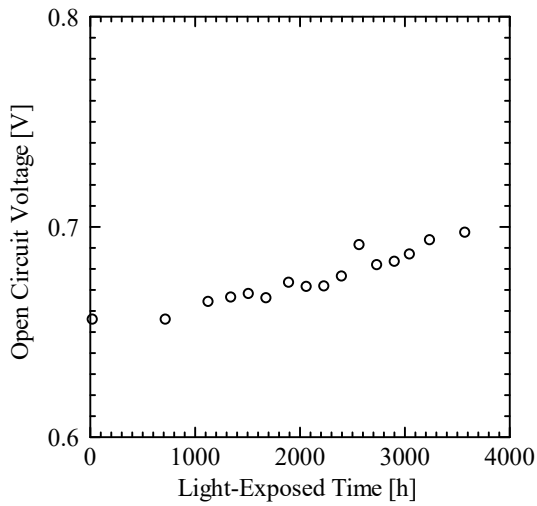


図2 照射時間と開放電圧

開放電圧の上昇とバルクヘテロ接合のビルトイン電圧 ( $V_B$ ) との関係を知るために、インピーダンスの周波数特性を測定した。得られた  $Z$  プロット、 $M$  プロットと  $\epsilon$  プロットを再現できる等価回路を検討した。その結果、直列抵抗と、抵抗とコンデンサで構成される8種類の並列回路とが直列接続している回路を用いると、再現できることが分かった。さらに、最も高い抵抗を含む並列回路がバルクヘテロ接合による並列回路であると判断した。図3には、照射時間が716時間の場合のバルクヘテロ接合を表す並列回路のコンデンサの逆数の2乗と電圧との関係 ( $1/C^2 - V$  特性) を示す。

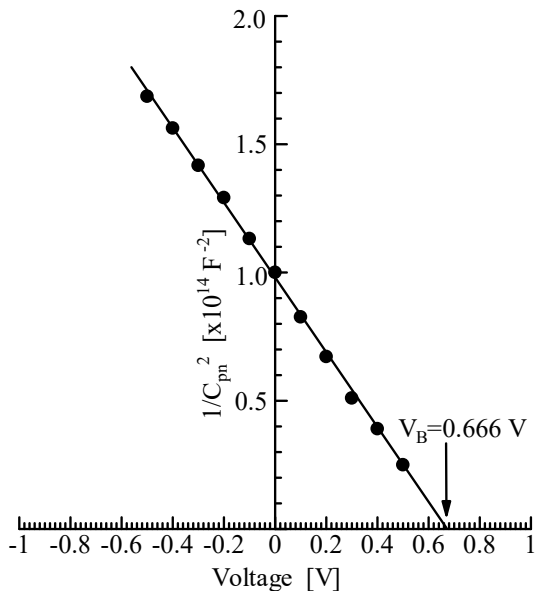


図3 バルクヘテロ接合での容量-電圧特性

図から明らかなように、 $1/C^2 - V$  特性が直線になることから、 $p$ 型 (P3HT) と  $n$ 型 (PCBM) とのヘテロ接合が階段接合であることが分かり、 $V_B$  は  $0.666 \text{ V}$  と求められた。同様に他の照射時間における  $V_B$  を同様

に求めた。

図4に  $V_B$  の照射時間依存性を示す。  $V_B$  も照射時間とともに増加していることが分かった。

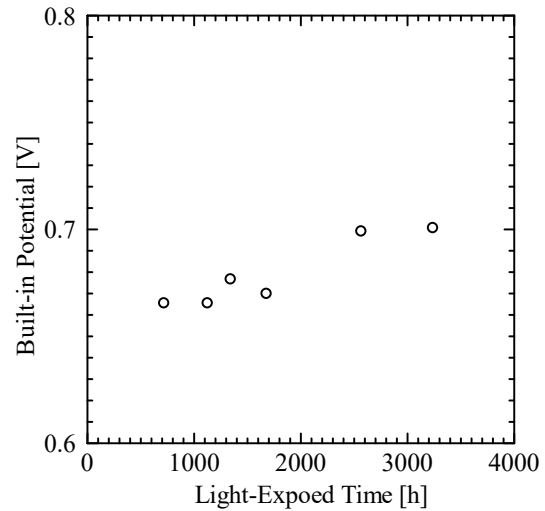


図4 照射時間とビルトイン電圧

図5には、 $V_{OC}$  と  $V_B$  との関係を示す。まず、 $V_{OC}$  が  $V_B$  より低いので、実験結果は妥当である。次に、 $V_B$  が高いほど  $V_{OC}$  が高くなることが分かった。そして、照射時間とともに  $V_{OC}$  が上昇するのは、照射時間とともに  $V_B$  が高くなることと対応していることが明らかになった。

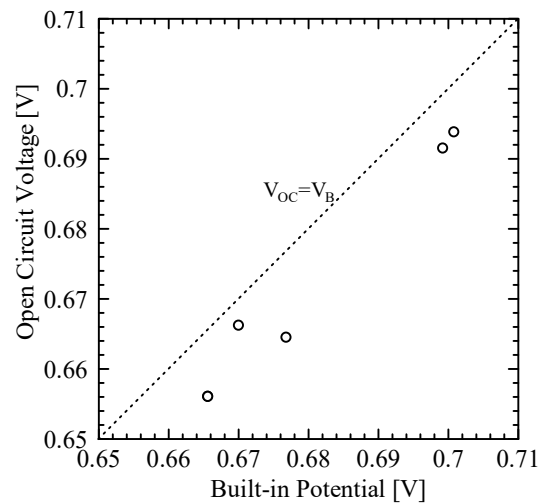


図5 開放電圧とビルトイン電圧

(2) P3HT/n c-Si ヘテロ接合

異なる抵抗率の  $n$  c-Si と P3HT 薄膜とのヘテロ接合を作製した。構造は Au/P3HT/n c-Si/Au である。 $p$  型の P3HT と Au とはオーミック接触であることは確認している。さらに、 $n$  c-Si と Au とがオーミック接触になるために、 $400^\circ\text{C}$  (Si と Au との共晶点温度  $380^\circ\text{C}$  以上) で1分間のアニールを行った。

P3HT/n c-Si ヘテロ接合が整流性を示すことを確認した後、インピーダンスの周波数依

存性を測定した。a-Si:H/p c-Si ヘテロ接合 [2-5]と同様に、高周波での接合容量と電圧との関係 ( $C-V$  特性) を調べ、Si の抵抗率依存性を調べた。図 6 に、200 kHz での P3HT/n c-Si ヘテロ接合の  $C-V$  特性を示す。●印は n c-Si の抵抗率  $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$  であり、○印は抵抗率  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  である。図から分かるように、n c-Si の抵抗率が低い場合は接合容量に印加電圧依存性がなく、抵抗率が高い場合は接合容量に印加電圧依存性がある。

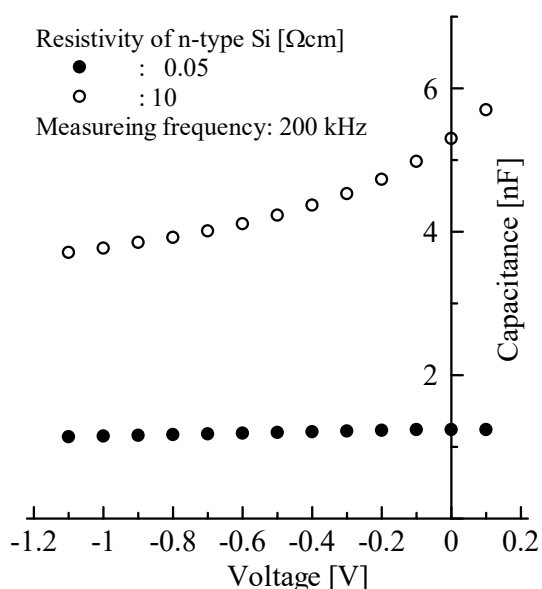


図 6 P3HT/n 型 Si ヘテロ接合の容量-電圧特性

まず、P3HT/n c-Si ヘテロ接合のエネルギーバンド図を検討した。図 1 のエネルギー準位から P3HT の LUMO は  $E_C$  に対応し、 $-3.0 \text{ eV}$  であり、HOMO は  $E_V$  に対応し、 $-5.0 \text{ eV}$  であると考えられる。一方、c-Si の  $E_C$  は  $-4.05 \text{ eV}$  であり、 $E_V$  は  $-5.17 \text{ eV}$  である。したがって、P3HT/n c-Si ヘテロ接合のエネルギーバンドは図 7 になる。

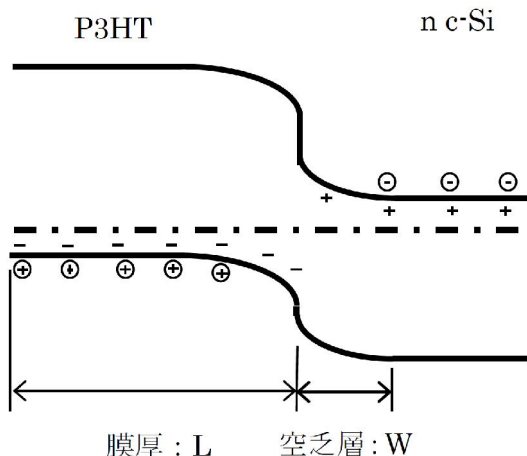


図 7 P3HT/n 型単結晶 Si ヘテロ接合のエネルギーバンド図 (予想図)

a-Si:H/p c-Si ヘテロ接合 [2-5]では、高周波では誘電緩和の関係で a-Si:H 薄膜の膜厚の容量が測定される。そのため、a-Si:H 膜厚による容量と c-Si 側の空乏層幅による容量との直列接続の容量が測定される。

a-Si:H/p c-Si ヘテロ接合から類推して、200 kHz (高周波) での容量測定で、P3HT 膜厚の容量が測定される場合、P3HT/n c-Si ヘテロ接合の容量は

$$\frac{1}{C} = \left( \frac{L}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{P3HT}}} + \frac{W}{\epsilon_0 \epsilon_{\text{Si}}} \right) \times \frac{1}{S} \quad (1)$$

で表される。

低抵抗率 n c-Si の場合ドナー密度が P3HT のアクセプタ密度より非常に高いため、P3HT/n c-Si ヘテロ接合での空乏層が P3HT 側にほとんど広がる。したがって、測定される容量は P3HT 膜厚による容量となり、測定値から計算すると  $250 \text{ nm}$  となり、P3HT 膜厚とほぼ一致する。

一方、高抵抗率 n c-Si の場合ドナー密度が低く、空乏層は n c-Si 側にも広がる。n c-Si 側の空乏層幅 ( $W$ ) は印加電圧で変化するため、測定した容量に印加電圧依存性が現れると考えられる。

しかし、この場合は高抵抗率 n c-Si でのヘテロ接合の容量は P3HT 膜厚による容量より低くなる必要があるが、図 6 に示す実験結果は異なる。このため、現在さらに実験を行い、検討している。

<引用文献>

- (1) Hideharu Matsuura and Hideyo Okushi, "Schottky barrier junctions of hydrogenated amorphous silicon-germanium alloys", J. Appl. Phys. 62(1987)2871.
- (2) Hideharu Matsuura, Akihisa Matsuda, Hideyo Okushi, and Kazunobu Tanaka, "Dark current transport mechanism of p-i-n hydrogenated amorphous silicon diodes", J. Appl. Phys. 38(1985)1578.
- (3) Hideharu Matsuura, Tetsuhiro Okuno, Hideyo Okushi, and Kazunobu Tanaka, "Electrical properties of n-amorphous/p-crystalline silicon heterojunctions", J. Appl. Phys. 55(1984)1012.
- (4) Hideharu Matsuura and Hideyo Okushi, "Electrical properties of amorphous/crystalline-semiconductor heterojunctions", in Amorphous and Micro-crystalline Semiconductor Devices Volume II: Materials and Device Physics, edited by J. Kanicki (Artech House, Boston, 1992), Chapter 11, pp. 517-561 (ISBN 0-89006-379-6).
- (5) Hideharu Matsuura, "A novel method for determining the gap-state profile and its application to amorphous  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$  films", J. Appl. Phys. 64(1988)1964.

## 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)

[学会発表] (計 1 件)

- ① 鏑 優、松浦 秀治、逆型有機薄膜太陽電池の経年劣化に関して、平成27年電気関係学会関西支部連合大会、摂南大学、2015年11月14日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松浦 秀治 (MATSUURA Hideharu)

大阪電気通信大学・工学部・教授

研究者番号：60278588