

## 論文内容の要旨

論文題目 変調光を用いた光伝導測定手法の開発およびその有機物質への適用

(Development of the photocurrent measurement system using chopped light and its application to the organic substances)

氏名 鈴木 孝宗

### 【序】

有機物質における光伝導はフォトセンサーや太陽電池といったデバイスに応用できることから近年盛んに研究されている。基礎科学的見地からいえば、光照射によってキャリア注入が出来る系であり、入射光強度によりキャリア密度を制御できるといった面で興味深い。

しかしながら、一般的に行われている直流光照射による実験では、薄膜における粒界面の影響や、分子性結晶における試料温度上昇に伴う暗電流増加の問題が生じてしまう。これらの諸問題を解決するためには、変調光を利用するのが有用と思われた。

そこで、私は博士課程において変調光を用いた光電流測定手法を開発し、ポリマー太陽電池および分子性導体の光電送測定を行った。

### 【測定手法の開発】

測定はクライオスタットを用い、ヘリウム雰囲気下にて行った。光源には CW レーザー（波長：532 nm）と LED（中心波長：525 nm）を用意した。光源にレーザー光を用いた際は、発振器により制御された AOM (acousto-optic modulator) を用いて変調を行った。一方、LED を光源に用いた際は、発振器により周期的に印加することで変調光を発生させた。

変調光は光ファイバーを介して自作プローブ内の試料に照射した。応答シグナルをアンプにて増幅し、デジタルオシロスコープないしロックインアンプにて測定した。上記一連

の作業を行うプログラムを Visual Basic を用いて作成し、すべての測定を PC 上で行えるようにした。

## 【適応例】

### 1. ポリマー太陽電池ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/AI

ポリマー太陽電池は低価格、低質量かつフレキシブルな太陽電池として近年盛んに研究されている。基礎科学的な見地からすれば、太陽電池は光によって自由にキャリア密度を変えることができる系として興味もたれている。しかしながら、ポリマー太陽電池はその作成方法から、結晶粒界を含まずに作成することは難しく、そのため移動度は温度の低下と共に減少する。そのため、極低温・強磁場下における電気物性にはほとんど興味を持たれていなかった。

これに対して、変調光照射を用いることにより粒界内部の情報だけを抽出できると期待される。そこで、変調光を用いて極低温・強磁場下における光電流応答を調べることにした。光源には中心波長 525 nm の LED を用いた。その結果、ポリマー太陽電池の極低温における光電流応答の磁場効果を見出すことに初めて成功した。

本研究には膜厚が 30 nm と 80 nm の試料の 2 種類を用いた。膜厚が 30 nm の試料は量子効率、変換効率ともに低い試料であるが、膜厚が 80 nm の試料は量子効率、変換効率ともに高い試料である。

図 1 (a)に膜厚が 30 nm の試料における光電流強度の入射光強度依存性の結果を示す。変調周波数が 1 kHz 以下では入射光強度と光電流強度の間に線形な関係は成り立たなかった。光電流強度は入射光強度に対して

$$I_{ph} = (P_{Light})^{\alpha}$$

の関係が成り立つことが知られている。ここで  $\alpha \sim 1$  の場合、光生成キャリアはその寿命の間に再結合を起こさない。一方、 $\alpha \sim 0.5$  の場合は電子正孔対の再結合が生じていることを

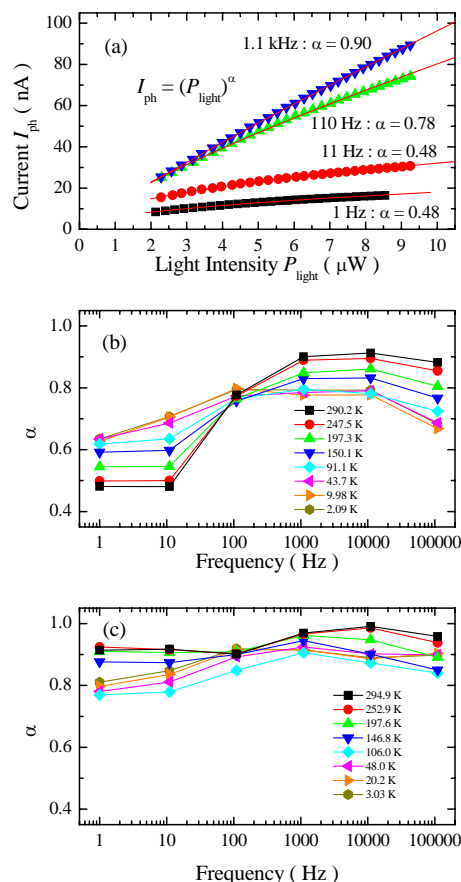


図 1 膜厚 30 nm の試料における光電流強度の入射光強度依存性(a) および膜厚 30 nm (b) および 80 nm (c) の試料における各種温度・変調周波数での  $\alpha$  の値

意味している。図 1 (b), (c)に膜厚が 30 nm と 80 nm の試料における $\alpha$ の値を各種温度・変調周波数において求めた結果を示す。膜厚が 30 nm の試料では低周波数領域では $\alpha$ の値が 0.5 に近くキャリアの再結合が生じているが、変調周波数が 1 kHz 以上になると $\alpha$ の値が 1 に近づき、再結合が抑えられる。この結果は、電子正孔対の再結合はフェムト秒オーダーの速い電荷分離に比べると、ミリ秒オーダーの遅い過程であることを示唆している。膜厚が 80 nm の試料に関してはすべての変調周波数に関して $\alpha$ の値が 1 付近であり、キャリア再結合は無視できた。また、膜厚が 30 nm と 80 nm 双方の試料において、 $\alpha$ の値の温度依存性は小さかったことから、キャリア再結合は温度より素子内の電場分布が支配すると考えられる。

図 2 の (a),(b) はそれぞれ活性層 (P3HT:PCBM) の膜厚が 30nm および 80nm の場合の各変調周波数における光電流強度の温度依存性の結果である。光電流は温度の低下と共に減少するが、液体ヘリウム温度(4.2 K)においても室温の 1/100 ~ 1/5 程度の強さの光電流が観測された。また、光電流の温度依存性は変調周波数により異なった。図 2 の(c)に 150 K 以上において見積もった活性化エネルギーの値 (挿入図参照)を示すが、変調周波数が増加するに従い変調周波数の増加が観測された。また、温度を下げると活性化エネルギーが著しく減少した。

これらの結果は、光で注入されたキャリアはトラップと熱平衡になること、トラップのエネルギーには種々あることを考慮すると定性的には説明できる。変調周波数が低い場合は、光照射時間が長いため、深いトラップを完全に埋めることができ、より浅いトラップと熱平衡になる。一方、変調周波数が高い場合、光照射時間がトラップを埋めるのに要する時間よりも短ければ、キャリアは深いトラップと熱平衡になる。このモデルは変調周波数によって光電流強度の温度依存性が異なることを説明する。また、温度を下げると活性化エネルギーが減少するのは、低温で深いトラップが完全に満たされており、光生成キャ

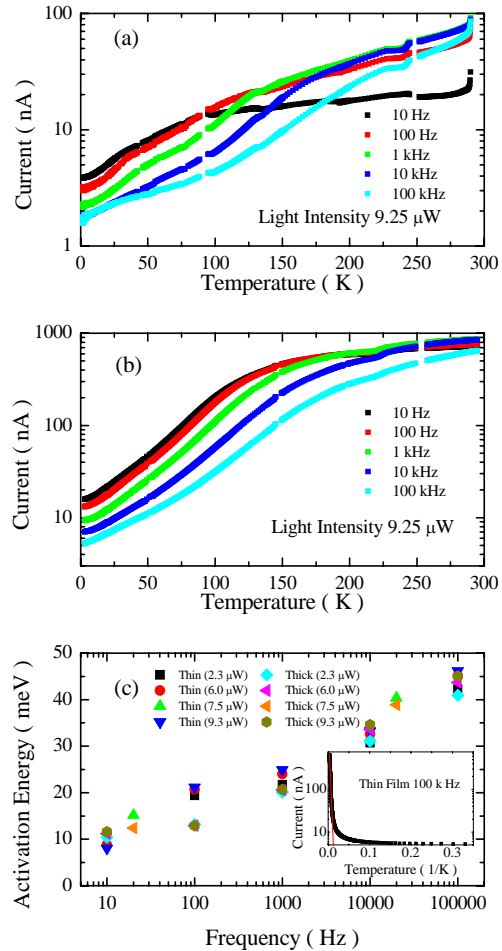


図 2 膜厚 30 nm (a) 及び 80 nm (b) の試料における光電流強度の温度依存性 : (c) 150 K 以上における活性化エネルギーの周波数依存性 (挿入図: 膜厚 80 nm の試料における変調周波数 100 kHz におけるアレニウスプロット)

リアは浅いトラップと熱平衡になるからである。

図3に活性層 (P3HT:PCBM) の膜厚が30nmの場合における2 Kでの光電流の磁場依存性の結果を示す。なお、活性層 (P3HT:PCBM) の膜厚が80nmの場合も同様な結果が得られている。光電流強度は磁場が増加するに従って減少し、変調周波数が増加するに従ってその効果が著しくなる。この磁場による光電流強度の減少は低温になるほど顕著に表れた。

磁場による光電流強度の減少の要因は Lorentz 力による正の磁気抵抗効果であると考えている。

## 2. 分子性導体TPP[FePc(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

分子性導体の光伝導測定は、未開拓の分野であると共に、光検出器としての応用の可能性も有しており、基礎・応用双方の観点から興味深い研究対象である。しかしながら、分子性導体は伝導度が高いため、光照射に伴う温度上昇の効果（暗電流増加）が顕著に表れてしまう。そこで、上述手法により熱の影響と光による応答を見極めることを試みた。

図4にレーザー光照射下における電流強度の周波数特性の結果を示す。光照射による温度変化に由来する暗電流変化の場合、暗電流の周波数依存性は $\omega^{-1}$ に比例することが予測される。TPP[FePc(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>単結晶に光照射を行った際はこれに従うが、金蒸着を行った試料では予測される値よりも大きな電流強度が観測された。このことは、金蒸着を行った試料において、暗電流の他に光で生成したキャリアによる光電流も生じていることを意味している。この結果から、変調光照射を用いた測定は分子性導体の光伝導測定に対して有効であることが示唆された。

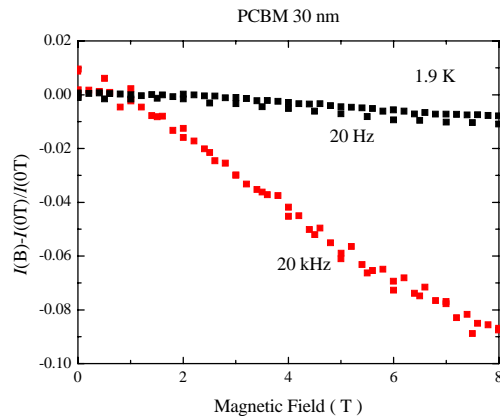


図3 膜厚 30 nm の試料における光電流強度の磁場依存性

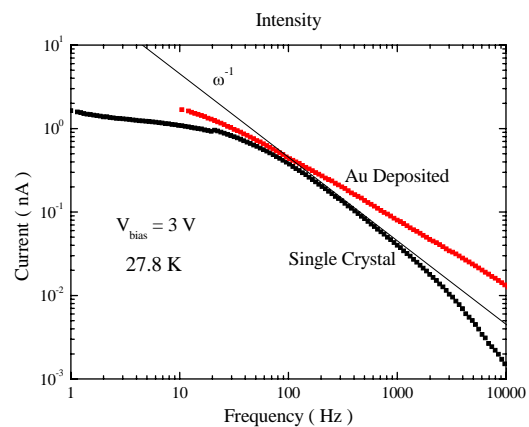


図4 TPP[FePc(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>単結晶および金蒸着試料における応答シグナルの周波数依存性