

氏名	孫 東鉉		
学位の種類	博士 (工学)		
学位記番号	博 甲 第 7657 号		
学位授与年月日	平成 28 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Studies on Charge States in Organic Semiconductor Materials and Devices using Electron Spin Resonance Spectroscopy (有機半導体材料およびデバイス中の電荷状態の電子スピン共鳴分光による研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	黒田 眞司
副査	筑波大学教授	工学博士	松石 清人
副査	筑波大学教授	理学博士	木島 正志
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	丸本 一弘
副査	産業技術総合研究所		
	研究チーム長	理学博士	下位 幸弘

## 論 文 の 要 旨

有機発光ダイオード(OLED)、有機薄膜太陽電池(OSC)などの有機半導体デバイスは低コスト、大面積生産可能等のことから注目を浴び、盛んに研究・開発が行われている。さらに、柔軟性を持ち、軽量である等、既存の無機物半導体では得られない優れた特性を持っている。一部の有機半導体デバイスはすでに商品化されているが、未だに未解明の部分も多く残っている。本研究では電子スピン共鳴(ESR)を用いて有機半導体材料薄膜およびデバイスを評価し、ESR が有機半導体を研究するために有効な手段であることを示した。最初に、tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>)と Mg、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiF を共蒸着し、ドーピング誘起電荷キャリアーを、ESRを用いて直接観測した。その結果、Alq<sub>3</sub>:Mg、Alq<sub>3</sub>:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Alq<sub>3</sub>:LiF 薄膜試料において明瞭な ESR 信号が観測された。Alq<sub>3</sub>:Mg 試料は  $g = 2.0030$ 、ピーク間 ESR 線幅  $\Delta H_{pp} = 2.19$  mT、Alq<sub>3</sub>:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試料は  $g = 2.0039$ 、 $\Delta H_{pp} = 2.49$  mT、Alq<sub>3</sub>:LiF 試料は  $g = 2.0028$ 、 $\Delta H_{pp} = 1.49$  mT であった。密度汎関数法(DFT)による Alq<sub>3</sub> ラジカルアニオンの  $g$  値の計算値は 2.0028 であり、Alq<sub>3</sub>:LiF 試料の  $g$  値は計算値に近いことが分かる。Alq<sub>3</sub>:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 試料の  $g$  値は DFT 計算により得られた  $g$  値から比較的大きくずれており、これは重原子である Cs の大きなスピン軌道相互作用に起因すると考えられる。Alq<sub>3</sub>:Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> に Au キャップをした試料を作製し、ESR 評価を行った結果、Al キャップの試料と同じ信号が見られた。これは Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> のドーピングの際にはキャップ金属の種類に無関係であることを表し、以前の報告と一致する。また、Alq<sub>3</sub>:LiF の試料の ESR 信号が小さく観測され、その理由は、LiF の場合、Al との反応によりドーパントとして働く機構が知られており、Alq<sub>3</sub>:LiF と Al の界面でのみドーピングが行われるためと考えられる。また、ESR 線幅の温度依存性を調べたところ、大きな温度依存性を示さなかった。この結果は Alq<sub>3</sub> 膜中の電荷キャリアーの運動が、トラップサイト等に束縛されていることを示唆する。次に、ヨウ素ドーピングされた NPB 薄膜において明瞭な ESR 信号が観測された。試料の  $g$  値はドーピング濃度に依存し、2.0036 から 2.0040 の間で変化した。 $\Delta H_{pp}$  もドーピング濃度と相関を示した。

$\Delta H_{pp}$  はドーピング濃度増加により狭くなる。また、 $\Delta H_{pp}$  は温度を下げることににより広がった。これらはドーピングされたスピンの活発に運動していることを意味する。線型がローレンツ型であることも、その事実を支持する。つまり、NPB のホールキャリアにおける motional narrowing が観測され、それによって ESR 線幅が影響を受けていることを報告した。最後に、逆型高分子太陽電池 (IOSC) はその電子捕集層の作り方や種類によって、素子の最高性能に達するまでに一定時間の紫外光照射を必要とする等、素子の性能が紫外光照射に強く依存することが知られている。本研究では ESR を用い、 $TiO_x$  電子捕集層を用いた逆型高分子太陽電池の紫外光依存性について調べ、ライトソーキング現象のメカニズムをミクロな観点から解明した。ITO 基板上に化学浴析出法を用いて  $TiO_x$  を析出させ、電子捕集層を成膜した。発電層は regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) を用いた。金を真空蒸着し、正孔捕集層を形成した。作製した素子に光を照射し、ESR 測定を行った。その結果、ESR 線幅が狭い信号と広い信号が観測された。紫外光カットした白色光 (UV-cut) の照射により狭い成分のみが増加し、その後、紫外光を含む疑似太陽光 (White) の照射により、主に広い成分が増加した。狭い信号と広い信号の ESR パラメータはそれぞれ  $g = 2.0021$ ,  $\Delta H_{pp} = 0.24$  mT と  $g = 2.0033$ ,  $\Delta H_{pp} = 1.61$  mT である。狭い成分はそのパラメータから P3HT のラジカルカチオン (正ポーラロン) の ESR 信号であることが同定され、活性層での光吸収により生成され、P3HT 中に定常的に存在するホールであると考えられる。広い成分は紫外光がある場合にのみ増加し、紫外光を照射しない場合は徐々に減少した。この幅広成分とデバイス特性との比較により、電荷蓄積とデバイス効率に測定があることを直接観測した。素子に UV 光を当てる前は低い短絡電流を示し、ESR 信号にも大きな変化はしない。UV 光を当てると、蓄積されたスピンの数が増加し、短絡電流値が著しく増加した。UV 光照射による増加分は P3HT の末端の Br 付近にトラップされたホールであると同定され、 $TiO_x$  層の UV 光照射によるバンド励起に由来するものであると結論付けた。同過程で生成された  $TiO_x$  層の電子トラップを埋めると考えられ、UV 光による trap-filling がライトソーキング現象の本質であることを主張した。このとき  $TiO_x$  層の有力な電子トラップ箇所として OH 基を提案した。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

$TiO_x$  層の OH 基の電子トラップの可逆性について質問を行い、以下の回答を得た。 $TiO_x$  を用いた IOSC 素子を空气中に保存することでライトソーキング効果がなくなる報告がなされている。つまり、OH 基の電子トラッププロセスが可逆的であることを示唆する。しかし、本研究で用いた素子は窒素雰囲気下で保存したため、そのような大きな可逆性は見られなかった。空气中の水分などが OH 基のトラップ電子のデトラップに関係性がある可能性がある。次に、NPB ラジカルカチオンのスピンの活性化エネルギーはスピンの分子間移動と分子内移動のエネルギー障壁のうち、どれを意味するのか、もしくは、ESR でそれが区別できるか、との質問に対して、以下の言及があった。本研究で得られたアレニウスプロットではドーピングされたスピンの分子間と分子内両方の活性化エネルギーを含んでいる可能性がある。しかし、ESR 測定のみではそれらを区別することは難しく、NPB ラジカルカチオンにおけるエネルギー障壁計算などと ESR から得られた活性化エネルギーを比較することで検証することができると考えられる。さらに、ヨウ素ドーピングされた NPB の ESR 信号において、ヨウ素の核スピンの ESR 線幅に寄与する可能性の指摘について、以下の回答を得た。ヨウ素は核スピン 5/2 を持つため、超微細相互作用によりヨウ素原子上のスピンの分布

は ESR 線幅を広くする可能性がある。しかし、この研究ではドーピング濃度増加に伴い ESR 線幅が狭くなったため、ヨウ素ドーピングされた NPB の場合は運動による尖鋭化の効果の方が線幅に顕著に現れ、ESR 線幅を決めている。さらに、ドーピングされた  $\text{Alq}_3$  の ESR 信号において、ドーパントが ESR 線幅に寄与する可能性がないか、との質問に対しては、以下の回答を得た。LiF、Mg、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ドーピングされた  $\text{Alq}_3$  の peak-to-peak ESR linewidth がそれぞれ 1.49 mT, 2.19 mT, 2.49 mT であった。これらの違いはドーパント原子、Li、Mg、Cs がそれぞれ核スピン 3/2, 5/2, 7/2 を持つことから、核スピンが大きいほど超微細相互作用は大きくなるため、この傾向は ESR 線幅の変化を説明できる。最後に、ドーピングされた  $\text{Alq}_3$  のスピンの局在すると述べたが、それではドーピングによる電導度の増加が説明できないのではないかと指摘に対しては、以下の回答を得た。大半のドーピングされた電荷は束縛され、動けない状態である。一方、その一部は自由キャリアーとして働いている可能性もある。ESR 線幅がほぼ温度変化しなかった説明をしたが、実際は温度を下げるにつれ、ESR 線幅が若干広くなった。これはごく一部のスピンの運動している可能性を示唆する。今後の課題として、スペクトル分解等によりローレンツ成分とガウス成分を分離し、動いている電荷と局在している電荷を精度よく分けることがある。

#### 〔最終試験結果〕

平成28年2月15日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。