

背景

太陽光をエネルギー源として発電を行う太陽電池は、再生可能エネルギーで地球上のあらゆる場所で発電が行える発電方法として注目を集めている。現在世に流通している太陽電池は Si や GaAs 等無機材料の結晶を用いたものが主流であり変換効率も高いが、価格が高くまた剛性の高さから家屋での設置場所が限られることが問題とされることがある。そのため近年非結晶な材料を用いた太陽電池の開発が進められており、その一種である有機薄膜太陽電池、とりわけ高分子を用いる有機薄膜太陽電池は、基板上に試料を塗布すると分子の自己作用によって太陽電池構造がひとりでに形成されるという特徴から、材料の安さ、製造過程の容易さ、また軽量かつ柔軟な基板上に作成可能であるためデザイン面でも設置場所を選ぶことがないという点に期待が集められ、研究が盛んに行われている。

高分子を用いる有機薄膜太陽電池では、 p - n 接合界面の面積を最大化するために図 1(a)のようなバルクヘテロ接合(BHJ)構造と呼ばれる、 p 、 n 両方の有機半導体分子が 3 次的に入り交じる不均一構造を形成することがある。このような太陽電池では結晶を用いた太陽電池と比べ、内部構造は複雑なものとなり、太陽電池の内部で性能の高い部分と低い部分がナノメートルサイズで入り交じって存在することになる。太陽電池デバイスからの外部測定では、この構造の不均一性による性能の分布が太陽電池の性能にもたらす影響を見積もろうとしても難しい。太陽電池への光照射によって生じたキャリアは p 、 n それぞれの分子のパスを通して陰極である金属電極や陽極である透明電極からなる平面電極から取り出されるが、その際発電性能の高い部位で生み出された電流が、発電性能の低い部位でリーク電流として消費されてしまうような場合もある。このとき太陽電池から取り出される電流は光生成された電流が内部である程度消費された結果として取り出されていることになる。太陽電池のナノスケールの性能分布について理解を深めデバイス性能の改善につなげるためには、構造や性能の空間分布についてナノスケールで測定できる手法が必要となる。

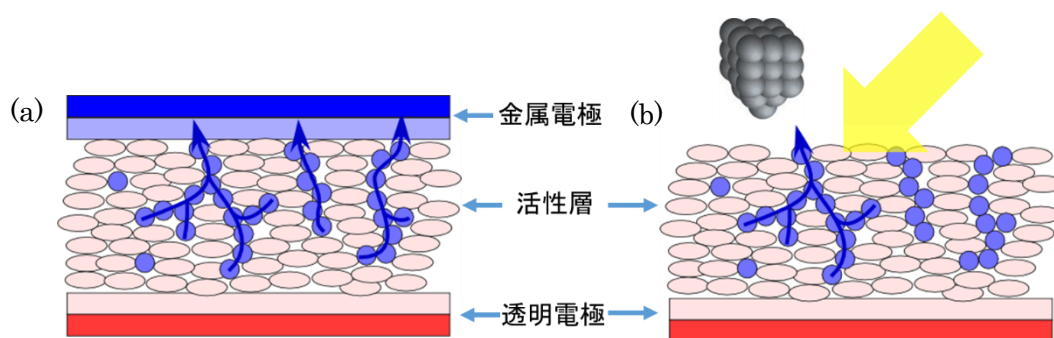


図 1:(a)BHJ 型有機薄膜太陽電池デバイスの概形
(b)STM 測定を行う試料構造の概形

目的

BHJ 構造を持つ有機薄膜太陽電池の局所的な性能分布がデバイスに与える影響について理解することを目的として、金属電極を取り払った有機薄膜太陽電池試料表面(図 1 (b))に原子スケールの空間分解能を持ち探針直下の局所 I-V カーブを測定できる走査トンネル顕微鏡法(STM)を適用する。STM を用いることで試料の表面形状および電子状態を知ることができるが、それだけでは太陽電池の性能評価に繋がらないため、STM 観察下の試料に光を照射してトンネル電流信号の変化を計測したり、あるいは STM 観察時に試料から発する微弱光を観測したりすることを通じて、局所的な吸収率、内部量子効率、外部量子効率、開放電圧など、太陽電池の性能を決める主要な物性を取り出す測定手順や解析方法を確立する。さらに、そのような局所的な性能と、デバイス全体の性能との比較を行い、デバイス性能を局所性能から理解する。

測定手法と結果

本研究では STM に光学的な手法を組み合わせた 2 つの測定方法を組み合わせて BHJ 型有機薄膜太陽電池の局所評価を行った。1 つは強度を変調した励起光下で STM により I-V 特性を評価する LM-STS(Light Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy)と呼ばれる、研究室で独自に開発した手法であり、もう 1 つは STM 測定中に試料へ注入したキャリアが試料内部で再結合する際に発する微弱光を分光する STM 発光分光法と呼ばれる手法である。以下では、それぞれの手法の概要と、得られた有機薄膜太陽電池の局所性能測定結果について述べる。

光変調トンネル分光法(LM-STS)

これまでの光変調トンネル分光法(LM-STS)では図 2(a)のように周期的にオン・オフを繰り返すレーザー光を、図 2(b)のように超高真空 STM 装置の外部に置いたレンズにより STM 探針の直下の測定試料表面に照射する。この状態で STM による局所 I-V カーブ測定をすると、図 2(c)の赤線で示されるようにレーザー強度変調の周期に合わせて大きく振動するスペクトルが得られる。レーザーのオン・オフ信号から光照射状態(明状態)、非照射状態(暗状態)のタイミングを判断し、それぞれの状態に対応する電流値を求め、それらをなめらかに繋ぐカーブを求めると、それぞれ明状態、暗状態における太陽電池試料の I-V カーブを一度に取り出すことができる。STM のトンネル電流信号は探針・試料間距離に強く依存して変化するため、明状態と暗状態とで別々に I-V 計測をしたならば光照射による探針の熱膨張で距離が変化し、比較可能なデータを精度良く求めることができないのに対して、LM-STS では探針試料間距離を一定に保ったまま 2 つの I-V カーブを一度に計測できるところに利点がある。

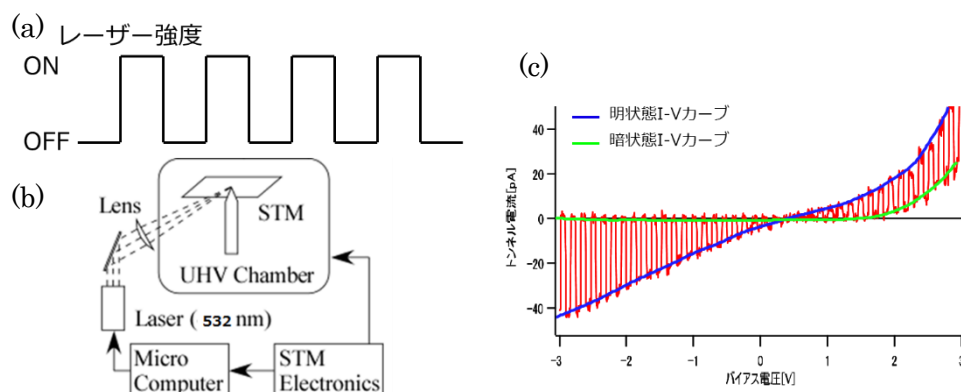


図 2: LM-STS の原理

(a) レーザーの制御信号 (b) LM-STS 装置の概略図 (c) LM-STS の計測結果

LM-STS によって得られる太陽電池の性能

図 3 は典型的な太陽電池の暗状態及び明状態の I-V カーブである。暗状態では一方の電圧では大きな電流が流れるが、もう一方ではほとんど電流が流れない。これは太陽電池の p-n 接合を反映したもので、電流の流れる方が p-n 接合の順方向電圧、流れない方が逆方向電圧に対応する。太陽電池に光を当てると、光の強度に応じて光電流が生成される。光電流は外部から電圧がかかっていない状態(バイアス電圧 0 V)でも測定され、この時の電流値が太陽電池の動作状態における最大電流値であり、短絡電流(Isc)と呼ばれる。短絡電流値から順方向にバイアスをかけていけば、少しずつ光電流は減少し、ある電圧の時完全に外部に取り出されなくなる。この電圧が太陽電池の動作状態での最大電圧であり、それを開放電圧(Voc)と呼ぶ。LM-STS による測定では、主にこれらの性能の値を元に有機薄膜太陽電池の局所性能分布について評価を進める。

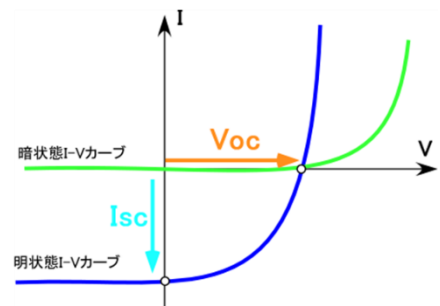


図 3:太陽電池の I-V カーブ

MDMO-PPV:PCBM 系有機薄膜太陽電池の LM-STS 測定

MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]) と PCBM (Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methyl Ester)からなる有機薄膜太陽電池の LM-STS による測定結果を紹介する。この系では MDMO-PPV が p 型半導体として、PCBM が n 型半導体として働く。ガラス上の ITO 薄膜を導電性の透明基板として、まずその上に PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate)膜をバッファ層としてスピコートにより形成する。そして MDMO-PPV:PCBM の混合トルエン溶液をスピコートすると、MDMO-PPV マトリクス内に PCBM の粒状のクラスタが形成された BHJ 構造が出現する。

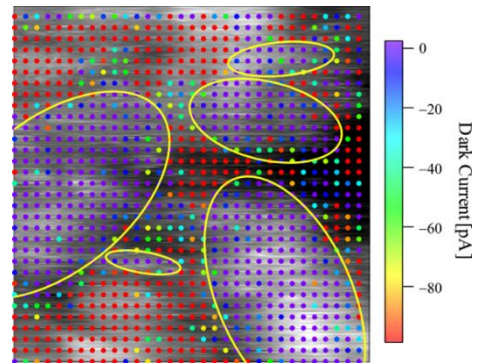


図 4:MDMO-PPV:PCBM 太陽電池の表面形状像(500 nm x 500nm)に逆方向バイアス $V = -3.5$ V に対する暗電流値

図 4 は、500 nm x 500 nm の領域で試料の表面形状像を測定する間に、 $32 \times 32 = 1024$ のグリッド状の点で探針を止め、

それぞれの点において LM-STS 計測をした結果である。個々の LM-STS スペクトルから、逆バイアス条件 ($V = -3.5$ V)における暗状態の電流値を読み取り、形状像の上に色付きの点を重ねて表した。形状像には楕円形の隆起が存在し、それと重なる黄色の楕円で示した領域で暗電流が非常に小さくなっていることが確認できる。これは楕円状の PCBM クラスタと周囲の MDMO-PPV との間に p-n 接合が形成され、整流作用が現れたためであると解釈できる。すなわち、暗電流プロットにより、PCBM クラスタと MDMO-

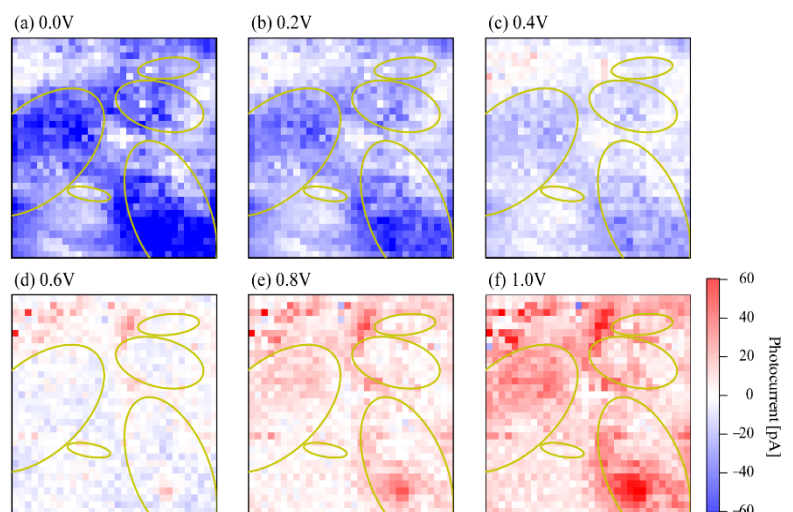


図 5(a)~(f):図 4 と同じ領域における光電流分布の電圧依存性。青色の領域は光電流が流れている領域を、赤色の領域は光電流と逆向きの電流(リーク電流)が流れている領域を示す

PPV との間に良好な p-n 接合が形成された領域を局部的に太陽電池構造が形成されている領域と判別できることが示された。

図 5 は図 4 と同じデータから 6 つの異なるバイアス電圧に対する明状態での電流値、すなわち短絡電流 I_{sc} を読み取って、その分布を示したものである。バイアス電圧が 0 V において、黄色の楕円で示した PCBM クラスタ上で大きな電流が流れている様子が確認できる(図 5(a))。この結果は、同領域で良好な p-n 接合が形成されているという解釈と整合する。ここから順方向にバイアス電圧をかけていくと、0.2 V 程度のバイアス電圧では生成される光電流が抑制されるだけにとどまるが(図 5(b))、電圧を 0.4 V に増加させると(図 5(c))、光電流を打ち消す方向へ流れるリーク電流(図中では赤で示される)が PCBM クラスタから遠い領域に現れ始める。電圧を 0.6 V まで増加させると(図 5(d))、測定領域内で生成された光電流の総和とリークによって消費された電流の総和がほぼ釣り合い、領域全体として外部へ流れる電流がゼロになる。これは、この領域の V_{oc} が局部的にばらついていることによる。バイアス電圧 0.6 V においても発電が行われている領域は V_{oc} が 0.6V 以上ある領域であり、逆にリークによる消費が行われている領域では V_{oc} が 0.6 以下の領域である。この電圧を超えて 0.8V ほど電圧をかけると(図 5(e))、ほぼ全域で電流がリーク方向に流れているが、一部では引き続き光電流を生成している状態となる。1.0 V 電圧をかけると、領域全体でリーク方向へ電流が流れる(図 5(f))。

BHJ 有機太陽電池デバイスは、今回測定したような有機薄膜上に金属電極を蒸着した構造を持ち、薄膜の全領域が透明電極と金属電極との間で並列接続されることになる。従って、上で見たように薄膜のある部位で電流が発電されているが、ある部位では電流が消費されている場合、デバイス外部へ取り出される電流値はそれらの総和で表されると考えられる。図 6 は図 5 の領域全体で光電流(赤線)とリーク電流(青線)の総和を求め、さらにそれらを足し合わせた総和電流(緑線)をプロットしたものである。緑で表された総和電流こそがデバイスを外部から観測した際に期待される電流値となる。V = 0.61 V において電流生成/消費の釣り合いがとれ、デバイスには電流が流れていない状態となる。この電圧が太陽電池デバイスを外部から測定した際に観測される見目の V_{oc} となる。このように、LM-STIS による観測はデバイスを外部から測定したのでは見えてこない局所的な I_{sc} や V_{oc} の値を元にデバイス全体の特性を議論することを可能にし、非常に強力な手段となる。注意が必要な点として、LM-STIS で探針を 1 カ所に固定して電流を計測した際に試料内を流れる電流の範囲が未知である点がある。電流の流れる範囲がグリッド点の間隔と一致していない場合には隣り合う測定点で重複して電流測定をしていたり、あるいは流れる電流を数え落としている可能性が出てくる。そのため、計測された電流の総和がそのままデバイスの電流と絶対値として一致するわけではないが、両者の傾向は一致することが期待されることから、手法の有用性は損なわれない。

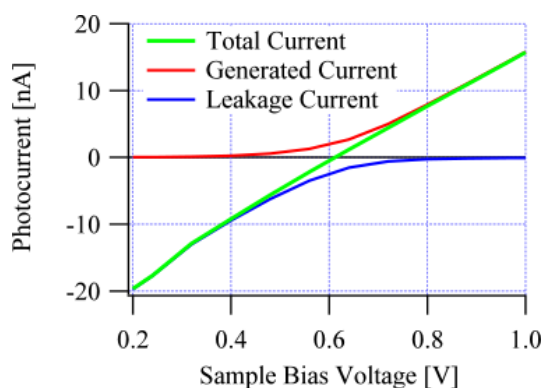


図 6: 生成電流とリーク電流を足し合わせると総和電流が得られる

P3HT:PCBM 系有機薄膜太陽電池の LM-STIS 測定

続いて P3HT (poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)) と PCBM で構成される太陽電池について LM-STIS 測定を行った結果を示す。この系では P3HT が p 型半導体として働き PCBM が n 型半導体として働く。MDMO-PPV:PCBM 系試料と同様、ガラス上の ITO 薄膜を導電性の透明基板として、その上に PEDOT:PSS 膜をバッファー層としてスピコートにより形成する。この試料では、P3HT:PCBM の混合クロロホルム溶液をスピコートした後、熱を加える事によって P3HT が結晶構造を形成し、PCBM

リッチなマトリクスに囲まれる BHJ 構造を取る。P3HT の結晶は $\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度の大きさで、その周辺に PCBM のクラスターや結晶化していない P3HT が存在していると知られている。P3HT 結晶内で正孔の移動度が高いことにより、すぐれた変換効率を示すことが知られている。 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ の領域で得た表面像(図 7)から P3HT が形成する結晶に由来する隆起構造が確認できた。図 4 と同様に逆バイアス条件で暗状態の電流値をプロットしたところ、強い整流特性が表面全体に現れた(図 7 の色付き点)。図 4 と同様に解釈すれば表面全体で良好な p-n 接合が形成されているモデルを期待するが、AFM や断面 TEM の測定では、P3HT も PCBM も表面に露出していることがわかっている。そのように表面に露出した P3HT 上でも整流特性が得られた理由としては、STM の金属探針と P3HT の間にショットキー接合が形成され、その局所的なショットキーダイオードによる整流特性が現れたものと考えられる。

短絡電流の分布を確認すると(図 8)、この系における P3HT 結晶のサイズ(約 $0.5\mu\text{m}$)に近いスケールで 5~6 倍程度電流値の差の電流値を示す領域が現れた。細かい分布のスケールを調べるため、 $750\text{nm} \times 750\text{nm}$ の領域の短絡電流分布を確認(図 9)したところ、その領域内にも直径 100nm 程度の粒状の電流分布は存在しており、こちらは PCBM クラスターの分布に由来する電流の分布ではないかと思われる。

以上のように、P3HT:PCBM 系有機薄膜太陽電池の LM-STIS による測定結果は、値の分布のスケールは試料構造と似たスケールを取るものの表面の凹凸とは異なる由来を持っていることがわかった。この太陽電池の性能分布について詳しく調べるためには、より多くの視点から測定を行い、得られた結果を総合的に解釈しなければならない。そこで、光強度に対する太陽電池の性能分布を調べられるように手法の改良(多段階強度の LM-STIS)を行った。

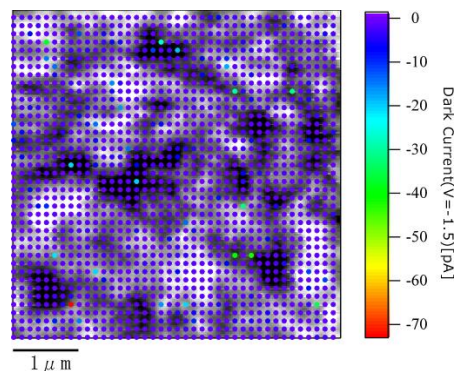


図 7:P3HT:PCBM 系試料の表面形状像($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)にそれぞれの点の $V=-1.5\text{V}$ における暗電流値をプロットしたもの

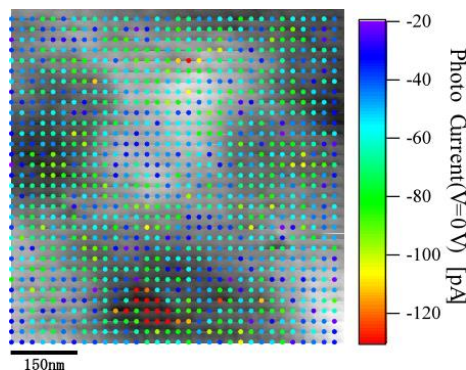
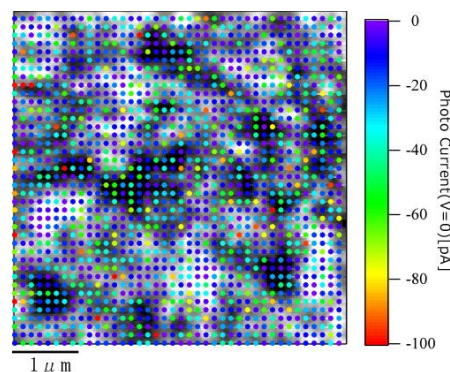


図 9: P3HT:PCBM 系試料の表面形状像($750\text{nm} \times 750\text{nm}$)にそれぞれの点の $V=0\text{V}$ における短絡電流値をプロットしたもの

多段階強度の LM-STS

光強度に対する太陽電池性能の依存性を局所的に評価するため、従来の二値（100%と0%）の間で光強度を変調させる LM-STS を拡張し、光強度に段階を持たせて光照射を行える手法を開発した。本研究においては光強度を図 10(a)のように 100%→0%→75%→25%→50%の順番で 5 つの段階に光強度を変化させた。強度変調のシーケンスは光照射による STM 探針の熱膨張・収縮を最小化するように、できる限り光強度の時間平均が一定になるよう設計した。この多段階強度の変調光を用いた LM-STS で

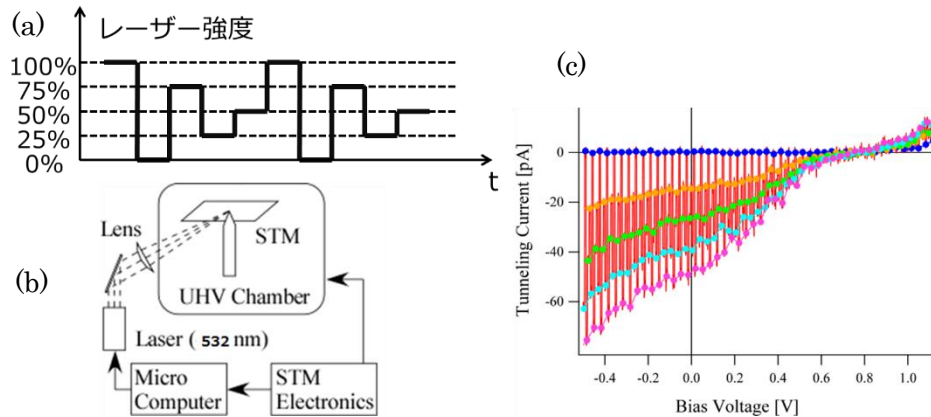


図 10:多段階強度の LM-STS の原理

- (a) レーザーの制御信号。光強度が時間平均で一定になるよう順番を設定している
- (b) LM-STS 装置の概略図
- (c) 多段階 LM-STS によって得られる I-V カーブ

得た I-V カーブを図 10(c)の赤線で示す。設定した段階の通りに I-V カーブが変化している様子が見られる。それぞれの強度に対応する電流値を求めて線で結ぶことにより、一度に複数の光強度に対応する I-V カーブを得ることが得られる。

多段階強度の LM-STS で得られる太陽電池の物性

多段階に強度を振った LM-STS によって測定される I-V カーブから得られる太陽電池物性について、太陽電池の等価回路を元に考察する。太陽電池の暗状態における I-V カーブには、p-n 接合に由来する整流特性が現れる。また、明状態の I-V カーブには光電流が発生する。その値は p-n 接合の逆バイアス方向電圧を上げていくと一定の飽和値 I_{ph} に到達する。光電流の増加は太陽電池の内部抵抗によって制限を受ける。このため、明状態電流の増加する傾きが R_s と等しくなる。順方向に電圧をかけていくと、光電流は抑制され、電流が 0 になる電圧があるが、その電圧が太陽電池の開放電圧 V_{oc} となる。これらの値は図 12 に示す太陽電池の等価回路の値に置き換えが可能な値である。飽和電流値 I_{ph} は太陽電池の等価回路における定電流源の電流値 I_{ph} 、内部抵抗 R_s は太陽電池の直列抵抗成分 R_s 、 V_{oc} はダイオードに電流 I_{ph} を流した際のフォワード電圧 V_f に相当する。LM-STS では R_s にトンネル抵抗が直列接続される。デバイス動作上、太陽電池はこの一つの等価回路で表わされるが、BHJ による性能分布をもつ有機薄膜太陽電池は実際にはナノスケールでそれぞれの値が異なる性能

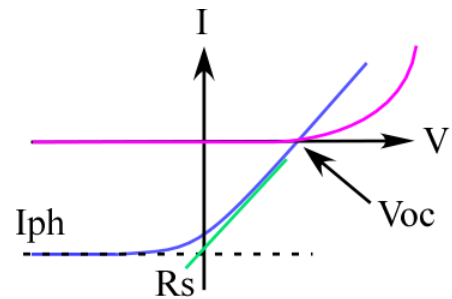


図 11:太陽電池の I-V カーブから得られる物性

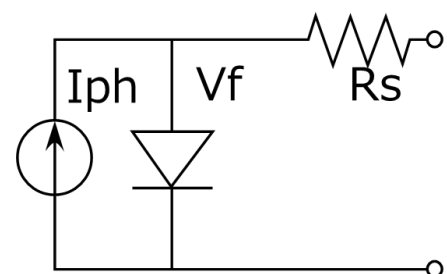


図 12:太陽電池の等価回路

の小さな太陽電池が並列に接続された状態であると置き換えられる。LM-STS 測定によって小さな太陽電池の性能の空間分布の評価をしていく。

P3HT:PCBM 系有機薄膜太陽電池の多段階強度の LM-STS 測定

多段階強度の LM-STS 測定で得られた I_{ph} 、 V_{oc} 、 R_s の分布を示す。ここで I_{ph} は逆バイアス側に電圧を大きくかけた時の光電流値、 V_{oc} は光電流がゼロになる電圧値である。 R_s については、STM 測定において内部抵抗 R_s に直列接続されるトンネル抵抗の影響が低バイアス電圧領域で表れるため、I-V カーブの傾きから直接見積もることは難しいので、各測定点における 50%強度光電流値と 25%強度光電流値の比を取り出し効率として分布を算出した。 R_s が小さいと光強度増加を反映して電流比は 2 に近い値を示すが、 R_s が大きい場所ではキャリアの取り出しに制限がかかり、電流比は 2 より小さくなる。

図 13 は測定した表面形状像(2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$)、 I_{ph} 像、 V_{oc} 像、 R_s 像となる。図 13(a)の表面形状像から $\sim 400 \text{ nm}$ 程度の P3HT 結晶による凹凸が確認された。図 13(b)は $V=-0.9\text{V}$ における 25%強度 I_{ph} 像である。分布のスケールは表面像の凹凸よりも細かく、 I_{ph} が得られている領域と得られていない領域が 100 ~ 200 nm の幅で存在していた。 I_{ph} は表面の凹凸を構成する P3HT の結晶ではなく、その周辺に存在する PCBM によって局所的な分布が決まっていると考えられる。また、 I_{ph} が得られている領域の電流値は得られていない領域の 4 ~ 5 倍得られていた。 I_{ph} は太陽電池の発電能力を表すパラメータで、 I_{ph} の分布は太陽電池の局所的な発電能力の空間分布を表している。続いて図 13(c)の 100%強度 V_{oc} 像について注目する。 V_{oc} は 0.5 ~ 0.8 V 程度の値を取り、分布のスケールは $\sim 30 \text{ nm}$ で存在していた。 V_{oc} は P3HT の HOMO と PCBM の LUMO のギャップに左右される傾向があるとされ、 V_{oc} の分布は P3HT 結晶周辺の PCBM が非晶質な P3HT の影響で準位に変化が生じているためであると考えられる。つまりその変化の大きさはその点の P3HT と PCBM の組成比を表していると考えている。最後に、図 13(d)の R_s 分布に注目する。 R_s の小さい領域や R_s の大きい領域が $\sim 300\text{nm}$ 程度の幅で存在している。分布の幅が表面形状の凹凸に近く、P3HT 結晶に起因する分布であることが期待されるが、表面構造とはあまり一致していなかった。要因として、試料内部に存在する P3HT 結晶の影響や他の要因による分布である可能性、特に STM 探針と表面のインタラクションも無視できない。STM の金属探針には通常 W が使われ、有機薄膜太陽電池の STM 測定においても W 探針による測定を行っていたが、W の仕事関数は 4.5 eV と有機分子の LUMO 準位に比べて高く(P3HT : 3.5 eV、PCBM : 3.7 eV)、この準位差が電子の引き抜きや注入時に障壁となり、STM 探針と試料が接触していないと光電流が取り出せないような場合も存在しうる。

そこで W よりも仕事関数が低い金属である Mg 蒸着による改善を行った探針による測定を進めている。現在図 14 のよう

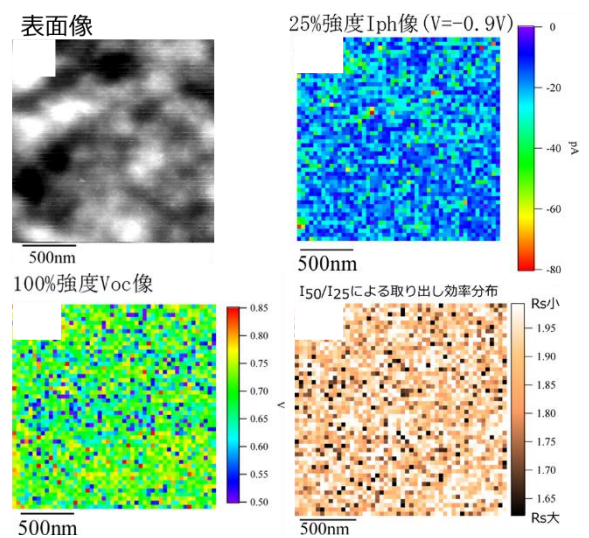


図 13 : 多段階強度 LM-STS による P3HT : PCBM 太陽電池の測定結果

- (a)表面形状像 (b)25%強度 I_{ph} 像
- (c)100%強度 V_{oc} 像
- (d)50%強度光電流/25%強度光電流(= R_s)像

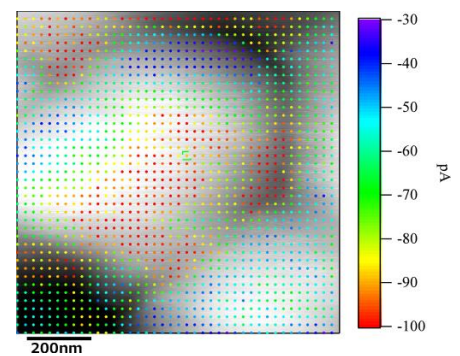


図 14:Mg 蒸着探針を用いて測定した P3HT : PCBM 系試料の表面形状像(1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)にそれぞれの点の $V=-2.7\text{V}$ における光電流値をプロットしたもの

な中心に~800nm ほどの大きい構造が存在し、その中央で高い I_{ph} の領域が存在し、中央から外側にいくにつれ電流値が下がっていく、表面構造と一致する電流分布が得られている。この結果を正確に解釈するためには、より多角的な解析が重要となる。STM 発光分光法は試料の偏光測定も可能であり、試料内部に存在する P3HT 結晶の影響について見積もるためにも強力な手法となりうる。

STM 発光分光法

STM 発光分光法は、STM 探針から試料へ電子を注入し、試料表面を励起することによって試料を局所的な発光を検出することによるナノスケール光物性評価手法である。STM は試料の極僅かな領域のみ電子を注入するため、発光の強度やスペクトル、偏光方向は探針直下の局所物性を反映する。本手法は図 13 のように STM によって生じさせた発光を超高真空 STM に取り付けられた集光レンズによって集光し、分光器や偏光ビームスプリッタを通して CCD で検出、積算をした後、STM によって得られた表面形状像と対比して解析することにより、試料のナノスケール構造とその場の発光特性を関連付けて解析することが可能とする手法である。

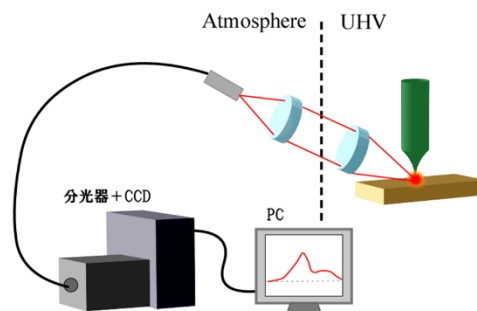


図 15:STM 発光分光測定装置の模式図

STM 発光分光法で得られる太陽電池の物性

太陽電池を STM 発光分光法で測定した時、透明電極である ITO 薄膜から有機薄膜層へホールを、STM 探針から有機薄膜層へ電子を注入し、有機薄膜内で再結合することによる発光が期待される。再結合発光による発光スペクトルは太陽電池の局所的なバンド構造や励起子形成エネルギーなどの反映が期待され、発光効率は不純物サイトにおける非発光再結合レートなどを反映することが期待される。非発光再結合レートは太陽電池の発電過程を阻害する重要な物性である。これらの情報を STM によって得られる表面形状像、局所 I-V 特性などと共に解析することによって有機太陽電池の発電効率の局所分布について有用な情報が得られる。

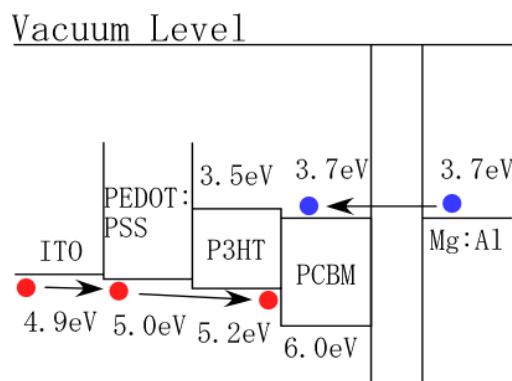


図 16:P3HT:PCBM 系有機薄膜太陽電池の STM 発光メカニズム

P3HT:PCBM 系有機薄膜太陽電池の STM 発光分光法測定

P3HT:PCBM 系有機薄膜太陽電池を STM 発光分光法によって測定した結果を紹介する。図 17 は $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ の領域で表面形状を測定する間に、バイアス電圧 $V_s=6.0\text{V}$ 、トンネル電流 $I_t=0.5\text{nA}$ の条件で、 $16 \times 16 = 256$ のグリッド状の点で探針を止め、それぞれの点において CCD を 5s 間露光し、積算した発光強度を三回分重ねたものである。表面形状像から、 $\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 程度の P3HT 結晶の粒状構造が確認されるが、粒状構造同士の間で発光強度分布が弱くなっている様子が確認された。このことから、粒界付近に非発光再結合中心となる欠陥あるいは不純物が局在していることが示唆された。この非発光再結合中心の存在は、発電過程においてもトラップサイトとして働き、太陽電池の発電効率を阻害する要因となるため、発光強度の低い領域はそのまま発電効率の低い領域となることが予想される。

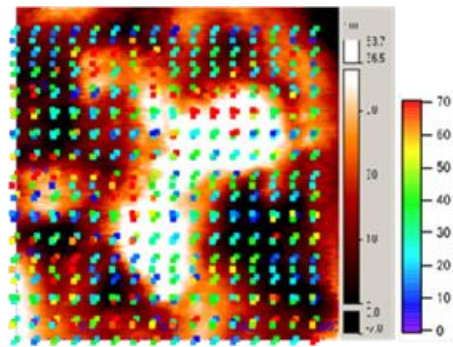


図 17: P3HT:PCBM 太陽電池の表面形状像($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)に発光強度分布を三枚重ねあわせたもの

続いて STM 発光分光法によって P3HT:PCBM 系 BHJ 型太陽電池の発光スペクトルを測定した結果を図 18 に示す。バイアス電圧 $V=10\text{V}$ 、トンネル電流 $I_t=2.0\text{nA}$ の条件で、試料上の 1 点で CCD を 420s 露光し測定した。横軸は波長[nm]、縦軸は発光強度[a.u.]となっている。P3HT 及び PCBM の HOMO - LUMO ギャップはそれぞれ 1.7eV、2.3eV で、発光波長に変換するとそれぞれ 729nm、529nm となる。図 16 のスペクトルには 720nm 付近に広がりを持つピークが存在しており、この太陽電池の発光は P3HT による寄与が大きいと推測された。このことから、P3HT:PCBM 系太陽電池の性能を STM 発光分光法で評価する上では P3HT 内での発光効率分布の詳細やその起源についての理解が極めて重要となる。そこで、STM 発光分光法を P3HT 単体で作成された薄膜に対して適用し、BHJ 型有機薄膜太陽電池の局所性能を制限する要因を明らかにしていく。

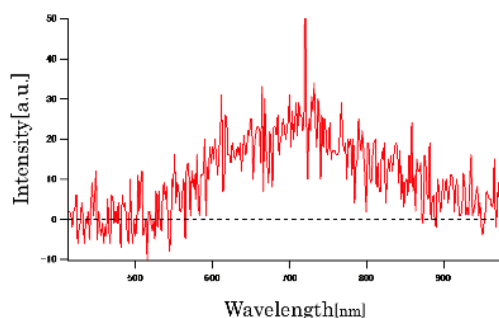


図 18:P3HT:PCBM 太陽電池の発光スペクトル測定結果

P3HT 単相膜の STM 発光分光法測定

P3HT の結晶は導電性ポリマーが一軸方向に揃った針状結晶になることから、そこでの発光が直線偏光に近くなることが予想される。したがって、ナノスケールでの STM 発光の偏光依存性から P3HT 薄膜内部での P3HT 微結晶の大きさや配向に関する情報が得られることが期待できる。

偏光の測定方法は、通常の STM 発光分光法と同様に、真空側集光レンズでコリメート光にしたのち、偏光ビームスプリッタに通すことにより、直線偏光の成分を分離することができる。分離した後は、通常の STM 発光分光法と同様に、大気側レンズを用いてそれぞれ光ファイバー端面に結像し、x 成分と y 成分との強度をそれぞれ別々に CCD をもちいて検出する。偏光極率度 P_L を、

$$P_L = \frac{I_y - I_x}{I_y + I_x}$$

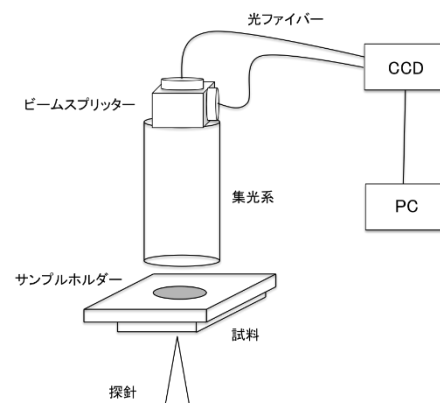


図 19:直線偏光特性計測システム

とすれば（ここで、 I_x と I_y はそれぞれ x 方向の偏光成分強度と y 方向の偏光成分強度である）、 P_L は -1 から $+1$ の範囲の値を取り、 -1 が完全に y 方向に偏光した光を、 $+1$ が完全に x 方向に偏光した光を、 0 が x, y 成分の強度が等しいことを表わす。得られる偏光度を、STM によって得られる表面形状図と同期させることにより、偏光極率度分布（ポーラリゼーションマップ）が得られる。

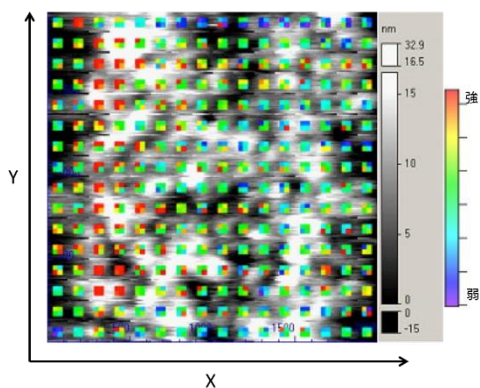


図 21:発光強度分布

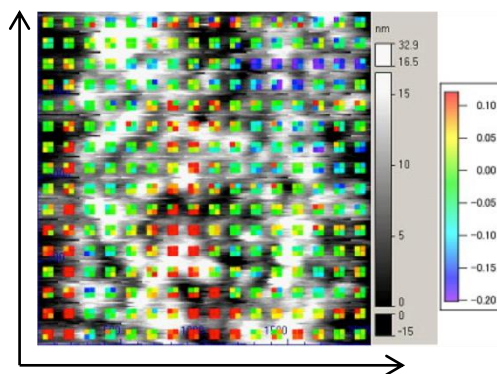


図 20:偏光度分布

今後の展望

以上のように、本研究では有機薄膜太陽電池の局所性能分布について LM-STS や STM 発光の手法によって評価を行ってきた。更なる発展として、LM-STS 測定と発光測定を一度に行いそれぞれの手法で得られる太陽電池の性能分布を比較して評価する手法の確立を進めている。試料表面側からレーザー照射を行い、LM-STS による性能分布の測定を行った後に STM 探針から電子注入を行い、試料の透明電極側に配置した集光レンズによって太陽電池の発光測定を行うものである。これによって、例えば、STM 発光による偏光測定で得られる有機分子の配向方向の分布と LM-STS による太陽電池の等価回路の性能分布を同時に同箇所を取得可能となり、それらを結びつけて太陽電池がデバイスとして動作する上でナノスケールの性能分布が与える影響について評価を行うことが可能になる。