

STM を用いた有機光電変換デバイスの微視的評価

筑波大学 数理物質系 物理工学域 武内 修

多くの研究者の勢力的な貢献の結果、Si や GaAs を始めとする無機半導体により作られる光電変換デバイスは、光を電力に変える太陽電池、電力を光に変える発光ダイオード(LED)とも、現在では研究レベルにおいて理論的限界に近い性能を発揮するに至っている。しかし、大量生産、大量消費される実デバイスにおいては、低い生産・廃棄コスト、長期的に見た素材の安定供給可能性などと共に、新たな需要を掘り起こす質感、デザイン、軽量性など、光電変換効率以外の高付加価値を持つ製品への期待も大きい。そのような期待に応える有力な選択肢として、有機半導体を用いた光電変換デバイスが注目されている。

有機半導体は分子性物質であるため、基板へのエピタキシャル成長を基本とする無機半導体に比べてより広範囲の材料を基板として用いることが可能である。例えば透明なプラスチックフィルムを基板として用いた場合、軽量かつ屈曲可能なディスプレイや太陽電池を実現できる。典型的には、有機光電変換デバイスは図1左のように透明基板上に透明電極を形成し、その上に堆積した有機分子膜中にpn接合を形成する形で製造される。そして最後にもう一方の電極として金属電極を形成してデバイスとして用いる。このとき分子膜は微結晶の集まる多結晶あるいはアモルファスの構造を持つ。そして一般に最先端の無機半導体に比べて素材の純度が低い。そのため、分子膜中のバンドは微視的に揺らぎ、場合によってはpn接合界面や結晶界面には不純物由来のギャップ内準位が形成される。そのようなバンドの揺らぎやギャップ内準位の空間密度の揺らぎにより、分子膜は部位により少しずつ異なる特性を持ち、それらが平板電極によりすべて並列接合されて実デバイスの性能が決まる。したがって、より高いデバイス効率を求めるにはナノスケールのデバイス構造をうまく制御して、特性の揺らぎが性能劣化をまねかないよう工夫する必要がある。

これまでデバイス特性の揺らぎは光学的分光法や DLTS などの手法により間接的にしか

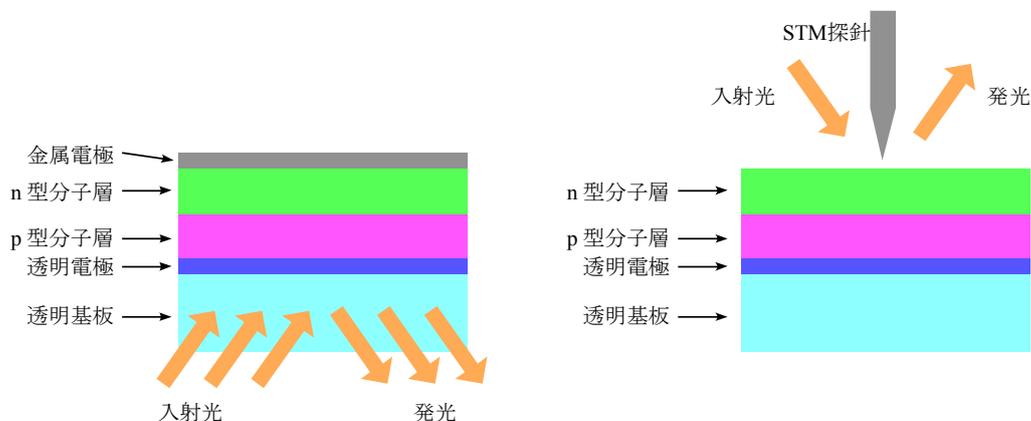


図1 一般的な有機光電変換デバイスの積層構造とSTMによる微視的評価

知ることができなかつたが、我々は STM を用いることで顕微鏡的手法により直接測定することを試みている。具体的には通常デバイス表面覆うように形成される金属電極を作成せず、図1右のようにむき出しの分子膜表面に金属製の STM 探針を下ろし測定する。STM は通常、物質の表面形状や局所状態密度を測定するのに用いられるが、この配置においては光電デバイスの微小金属電極として働くことになる。すなわち、明状態に置かれた太陽電池を試料とすれば探針直下の微小領域で生じた光電流をトンネル電流として取り出すことができ、有機 LED であれば探針直下の微小領域にのみ電流を流し、そこから得られる発光を分光・計量することができる。局所領域の電流電圧特性から得られる局所的なバンド構造に関する情報と、発電・発光特性、そして表面形状情報を組み合わせ、デバイス性能を微視的に理解することが目的である。

図2に、PCBM/MDMO-PPV系のバルクヘテロジャンクション(BHJ)型有機太陽電池を試料とし、断続的な光照射下において STM 観察を行い、その局所発電効率を計測した例を示す。断続的な光照射下で STM により試料の電流・電圧特性(I-V 特性)を測定すると、試料電流は光照射の ON/OFF を反映し、大きな振幅を持って振動する(図中赤線)。同図に示した青線、緑線は、この振動の上下の包絡線を結ぶことにより得られたものである。これらはそれぞれ明状態、暗状態の電流・電圧特性を表わす。光変調走査トンネル分光法(LM-STS)と名付けられたこの手法は我々が提案し発展させてきた手法であり、測定点における明暗2つの I-V 特性を同時に得られる優れた手法である。太陽電池を試料とした場合、暗状態の I-V 特性は試料内部の pn 接合を反映して明確な整流特性を示す。ここでは正バイアスで電流が流れるが、負バイアスでは電流が流れない。明状態では光起電力により外部バイアスゼロにおいても電流が流れ、これは短絡電流(J_{sc})と呼ばれる。試料上の多数の点で LM-STS を行い、例えばこの短絡電流をマッピングすることで太陽電池の微視的な効率分布を知ることができ、明暗の I-V 特性や表面形状の情報と共に性能を左右する試料の微視的構造を議論することができる。講演では STM 発光分光による発光デバイスの微視的効率計測の話題なども含めて、STM を用いた有機光電変換デバイスの微視的評価手法について議論する。

Reference: Osamu Takeuchi et al., Appl. Phys. Express 7, 021602 (2014)

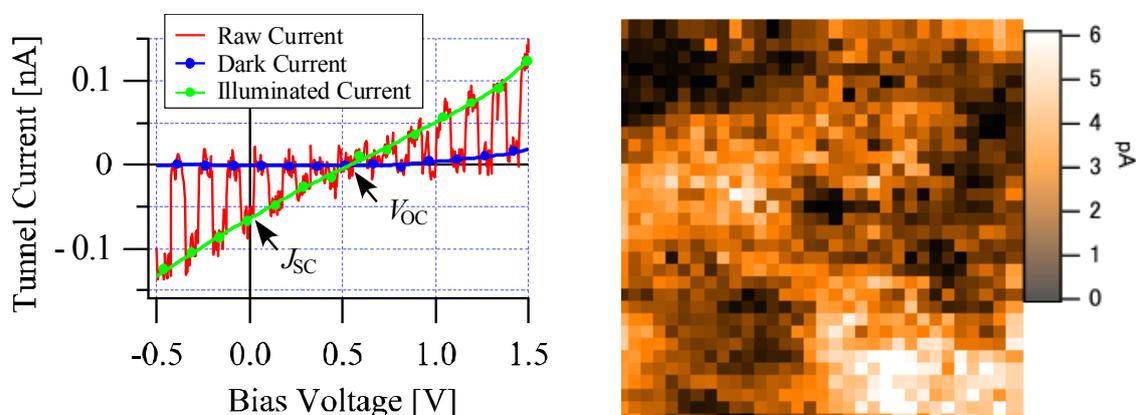


図2 左：光変調トンネル分光、右：短絡電流(J_{sc})の空間分布 (一辺 500 nm)