

走査トンネル顕微鏡 (STM) による有機薄膜太陽電池の局所性能評価

武内 修*1・落合 貴大*2・吉田 昭二*1・重川 秀実*1

Local Performance Evaluation of Organic Solar Cell Using Scanning Tunneling Microscopy (STM)

Osamu TAKEUCHI*1, Takahiro OCHIAI*2, Shoji YOSHIDA*1 and Hidemi SHIGEKAWA*1

*1Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 1-1-1 Ten-nodai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8573, Japan

*2TAKANO Co., Ltd., 137 Miyada-mura, Nagano 399-4301, Japan

(Received May 14, 2017, Accepted August 20, 2017)

Light-modulated scanning tunneling spectroscopy (LM-STs) was applied to evaluating spatial variation of the local generation efficiency in an organic solar cell (OSC) with a bulk heterojunction (BHJ) structure. The acquired surface morphology and microscopic current-voltage (J-V) characteristics under dark and illuminated conditions allowed us to map not only the potential, i.e. the open-circuit voltage (V_{OC}) but also the short-circuit current (J_{SC}), fill-factor (FF) and internal resistance of the OSC on a scanning tunnel microscopy (STM) surface morphology. Understanding the device level macroscopic J-V characteristics of OSC's from the individual nanoscale J-V characteristics will be the key issue to develop new OSC devices with superior performances.

1. はじめに

多くの研究者の精力的な貢献の結果、Siを始めとする無機半導体を用いて作られる太陽電池は現在までに、理論的限界に近い性能を發揮するものが得られるようになってきた¹⁾。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、有機半導体薄膜を用いたデバイスが注目されている²⁻⁴⁾。

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高効率な結晶性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 **Fig. 1(a)** 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 p-n 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。このとき分子膜は結晶性の無機半導体に比べて素材の純度が低く、また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ち、厚さも一定しない。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 p-n 接合界面や結晶界面には不純物や欠陥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続されて実デバイスの性能が決まる。したがって、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上手に制御して、特性の揺らぎが性能劣

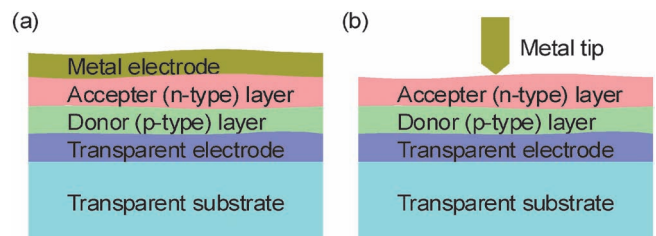


Fig. 1 (Color online) (a) Structure of a typical organic solar cell. (b) An organic solar cell without the top metal electrode under STM investigation.

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過渡容量分光法 (DLTS) などの手法により間接的に測定されることが多かったが、近年では導電性カンチレバーを用いた導電性原子間力顕微鏡 (c-AFM)⁵⁻⁷⁾ や走査トンネル顕微鏡 (STM)⁸⁾ のような顕微鏡の手法によりナノスケールのデバイス性能分布を直接測定することも試みられている。特に近年我々の研究グループでは STM を用いた研究に力を入れている。具体的には、通常デバイス表面を覆うように形成される金属電極を作製せず、**Fig. 1(b)** 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 STM 探針は太陽電池の微小金属電極として働く。すなわち、明状態に置かれた太陽電池を試料とした STM 計測により、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、また、そこから光起電力をも測定できる。暗状態の電流電圧特性 (J-V 特性) から得られる局所的なバンド構造に関する情報と、光電変換特性、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、その理解を元により高性能なデバイスを作製すること、を目的としている。

*1 筑波大学数理物質系 (〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

*2 タカノ株式会社 (〒399-4301 長野県上伊那郡宮田村137)

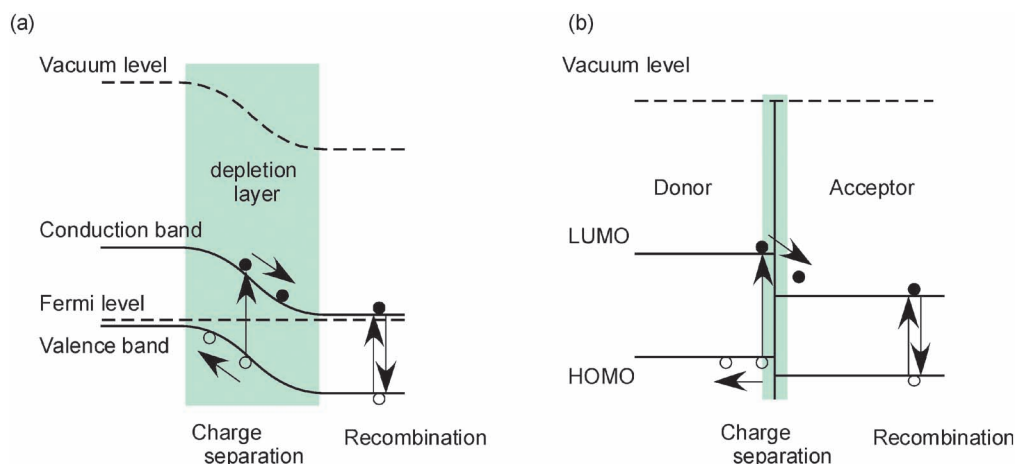


Fig. 2 (Color online) (a) Band diagram of a typical homogeneous p-n junction which shows that the electric field in the depletion layer causes charge separation of the photo-generated excitons. (b) Band diagram of a typical heterogeneous p-n junction which shows that only the excitons that diffuses to the junction before recombination are charge-separated.

2. バルクヘテロ有機薄膜太陽電池

本稿で紹介する研究において試料としたMDMO-PPV:PCBM系バルクヘテロ有機薄膜太陽電池^{10,11)}を例に、有機薄膜太陽電池の動作原理を説明する。よく知られるように、太陽電池は半導体のp-n接合界面に光を当てることで生成した励起子を電子とホールとに分離し(電荷分離)、電子をn型半導体側から、ホールをp型半導体側から取り出す。

Fig. 2(a)は結晶シリコン(Si)太陽電池などホモ接合型の太陽電池のバンド構造の模式図である。内蔵電位に起因する電界がp-n界面に存在し、この電界により光照射で生まれた励起子の電荷分離が起きる。一方、p-n界面から遠いところで発生した励起子は電荷分離を起こすことなく再結合してしまう。すなわちp-n界面の空乏領域が太陽電池の活性層となる。p層とn層との間に不純物ドーパ量の低い絶縁体層(i層)を挟んだp-i-n接合とすることで空乏層すなわち活性層の厚さを広げ、発電効率を高めることができるのも、よく知られるとおりである。一方、有機薄膜太陽電池は多くの場合、ドナーとアクセプタは別種の分子から構成されており、**Fig. 2(b)**のようなヘテロ型のp-n界面を持つ。この場合、ホモ型p-i-n接合と異なり、広い範囲にわたる内蔵電界は発生しない。界面近傍で生成した励起子が、拡散によりたまたま界面に到達した場合に限り電荷分離が生じる。すなわち、界面近傍から励起子拡散長(典型的には数nmから数十nm)の範囲内のみが太陽電池の活性層として働く。

有機ヘテロ接合の活性層体積の小ささを補うため、バルクヘテロ接合を持つ太陽電池が考え出された⁹⁾。ドナーとして働くポリ[2-メトキシ-5-(3',7'-ジメチルオクテリルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン](MDMO-PPV)(**Fig. 3(a)**)とアクセプタとして働くフェニルC₆₁酪酸メチルエステル(PCBM)(**Fig. 3(b)**)との混合溶液を平面基板上へスピンコートすると、その乾燥過程で相分離がおき、**Fig. 3(c)**に示すようにMDMO-PPVリッチなマトリクス中にPCBMリッチなドメインが点在する複雑な構造が自己組織化により形成される。このときMDMO-PPVとPCBMとの間のp-n界面は立体的に入り組んだ構造(バルクヘテロ界面)を形成

するため、平面的なp-n接合に比べて太陽電池として働く活性層の体積が大きくなる。

実際のデバイスでは、例えばガラス基板上に透明電極として酸化インジウムスズ(ITO)薄膜を形成し、太陽電池の陽極として用いる。さらにITO薄膜上にポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリスチレンスルホナート(PEDOT-PSS)をスピンコートすることでホール輸送層を形成する。MDMO-PPV:PCBM層はこのPEDOT-PSS層の上に形成され、さらにその上にアルミニウム(Al)などの低仕事関数の金属電極が形成され、陰極として用いられる。バンド構造は**Fig. 3(d)**のようになる。PEDOT-PSS層はMDMO-PPVやPCBM上の電子がITO側へ流れることを阻止しながら、MDMO-PPVからITOへホールを輸送するのを助ける。この構造により変換効率0.5%が¹⁰⁾、さらにMDMO-PPV:PCBM層とAl電極の間に薄いフッ化リチウム(LiF)層を挟むことで変換効率3.3%が得られている¹¹⁾。

今回の実験では最上層にLiF層や金属電極を形成しないむき出しのMDMO-PPV:PCBM層を試料とした。**Fig. 3(e)**に試料表面のタッピングモード原子間力顕微鏡(AFM)像を示す。直径50-100nmのクラスター状の構造が見られ、文献との比較からこれらはMDMO-PPVリッチなマトリクスに囲まれたPCBMリッチなドメインと考えられる。STM観察にはタングステン(W)製の探針を用いた。このとき通常のデバイスで金属電極として用いられるAlと比べ、0.4eV程度高い仕事関数(4.5eV)を持つWが、1nm程度の真空を隔ててMDMO-PPV:PCBM層と相対することになる。

3. 太陽電池の電流-電圧特性

太陽電池はp-n接合を有するため、暗状態においてはダイオードと同様の整流特性を示す。ここではSTMでの慣習に則り探針を基準に試料へ印可するバイアス電圧を横軸に取って話を進める。すなわち**Fig. 1(b)**の構造であれば正バイアスがダイオードの順方向バイアスに、負バイアスが逆方向バイアスに対応する。したがって理想的にはダイオードのフォワード電圧以上の領域で電流値に指数関数的な増加が見られることになる。現実の太陽電池は理想ダイオードDに加

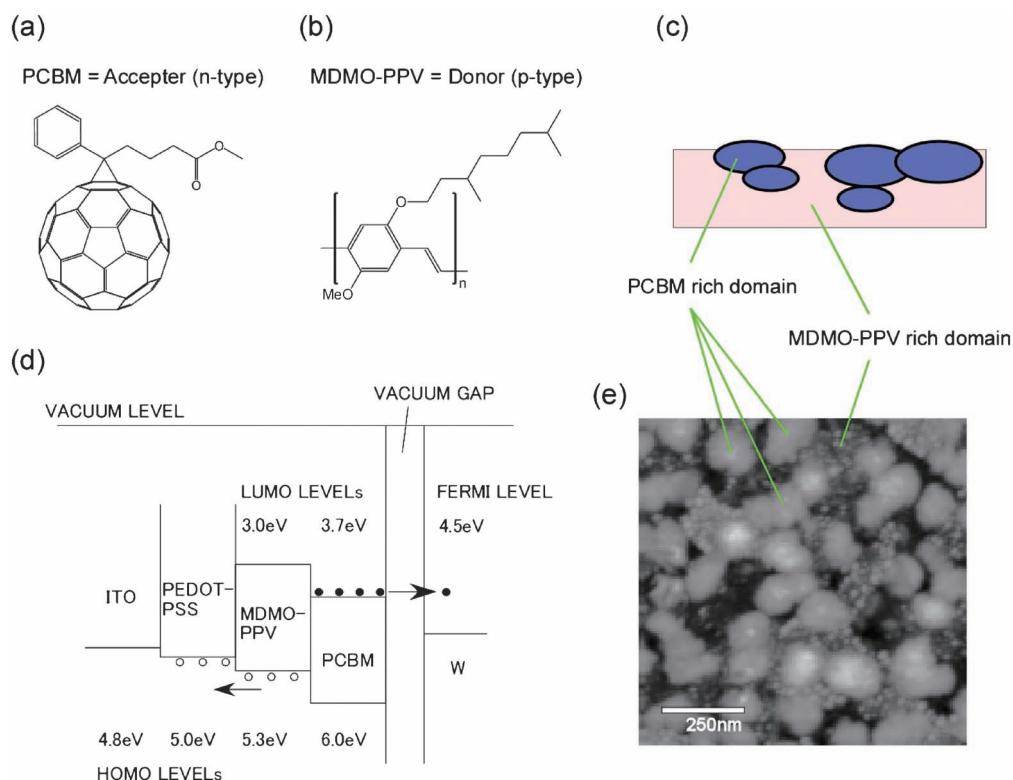


Fig. 3 (Color online) Molecular structures of (a) PCBM and (b) MDMO-PPV. (c) Schematic illustration of the self-organized bulk-heterojunction structure of MDMO-PPV:PCBM film, (d) its band structure and (e) surface morphology measured by tapping AFM.

えて、電流取り出し時の電圧降下を引き起こす内部抵抗（直列抵抗 R_s ）および、ダイオードが完全に形成されておらずリーク電流を流す部位を表す並列抵抗 R_p 成分を内包し、**Fig. 4(a)**に示す等価回路（ただし $I=0$ ）で表される。このため R_s により順方向の電流は制限され、 R_p により逆方向にわずかな電流が流れ、暗状態での J-V 特性は **Fig. 4(b)**の破線のようなになる。

太陽電池に光を照射するとデバイスには光電流が流れる。等価回路上では D に並列に存在する電流源 I がこれに対応する。J-V カーブはこの電流によりほぼ垂直に下にずれ、その結果バイアス電圧ゼロにおいて負の電流が流れる。この電流値は短絡電流 J_{sc} (short-circuit current) と呼ばれる。バイアス電圧が増加するとともにこの電流は小さくなり、D のフォワード電圧を超えたあたりでゼロとなる。このときの電圧は開放電圧 V_{oc} (open-circuit voltage) と呼ばれる。 J_{sc} を与えるバイアスゼロから、 V_{oc} までの電圧範囲において、太陽電池は印可バイアスと逆向き電流を流す。すなわち図で影を付けた範囲が太陽電池の動作領域となる。太陽電池の発電性能は、上記の短絡電流 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、そして動作領域内における最大電力 P_{max} で表される。 P_{max} はしばしば、短絡電流と開放電圧の積との比として、フィルクタ $FF = P_{max} / (J_{sc} \times V_{oc})$ の形で参照される。

バルクヘテロ有機薄膜太陽電池では、その構造の不均一性のために薄膜内の領域毎に太陽電池としての物性が異なり、その特性を表す J-V カーブも異なったものとなる。デバイス全体の J-V カーブは局所カーブを合算したものとなるため、その物理的起源を議論するためには、領域毎の局所性能 (J-V カーブ) を評価可能な手法が非常に強力な助けとなる。

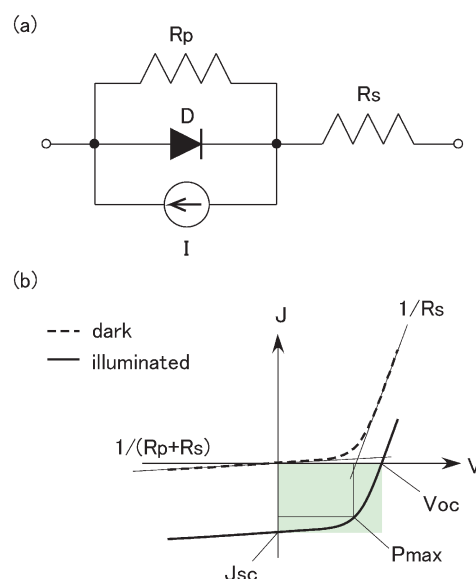


Fig. 4 (Color online) (a) Equivalent circuit diagram of a solar cell device and (b) its current-voltage (J-V) property under dark and illuminated conditions.

4. 光変調走査トンネル分光法

太陽電池の局所 J-V 特性を計測するために光変調走査トンネル分光法 (Light Modulated Scanning Tunneling Spectroscopy = LM-STS) を用いた¹²⁻¹⁴⁾。この方法では、試料に断続的に光を照射しつつ STS 測定を行う。具体的には **Fig. 5(a)**のように、波長 400 nm の半導体レーザーの制御電圧をマイコン (Atmel AVR) を通じて STM 制御系と同期して

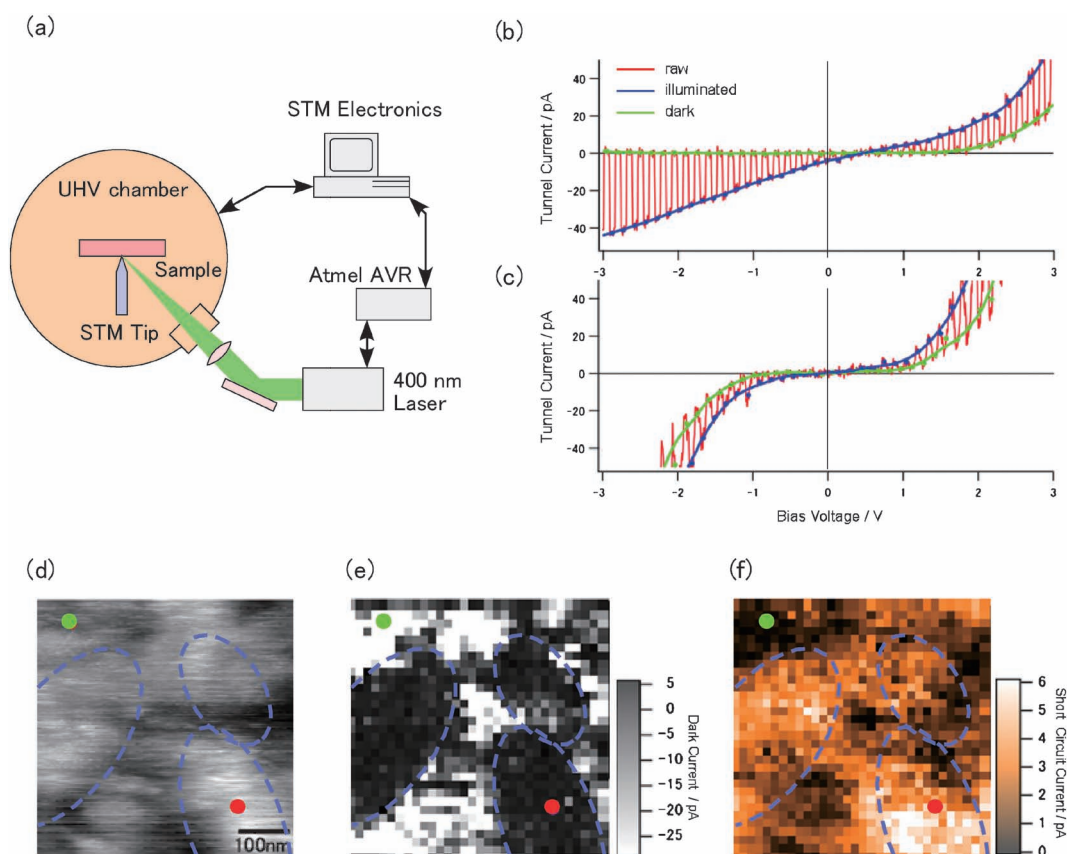


Fig. 5 (a) Schematic illustration of LM-STS apparatus and (b), (c) measured data. (d) STM topography, (e) dark current at 3.7 V and (f) illuminated current at 0 V (J_{sc}). The green and red points indicate the positions where the spectra shown in (b) and (c) are obtained. Blue ellipses are the eye guide indicating the region with small dark current in (e).

変調し、超高真空チャンバーのビューポートの外に置いたレンズを通して、超高真空チャンバー内の試料に集光する。試料はMDMO-PPV:PCBM系太陽電池であり、ガラス基板の上にITO薄膜を形成し、その上にPEDOT-PSSおよび、MDMO-PPV:PCBM混合溶液を順にスピコートし、さらに真空内でアニールして準備した。

計測されたLM-STS計測結果の例をFig. 5(b)に示す。断続的な光照射を反映して、J-Vカーブは大きく上下に振動する。その振動の上下端を図の青線、緑線のように繋ぐと、探針・試料間距離を一定に保ったまま、明状態と暗状態の両方のJ-Vカーブを一度に得られる。このような測定結果は暗状態のJ-Vカーブから探針直下のp-n接合の状態を、明状態のJ-Vカーブから探針直下の太陽電池の特性を、すなわち J_{sc} , V_{oc} , FF等を求められる。LM-STSにより試料構造と太陽電池特性との相関を調べるには、STM形状像計測中にグリッド状の測定点において針を止めてLM-STSを行い、測定結果を二次的にプロットする。

このような測定中、励起光は試料に近接して置かれるSTM探針にも当たるため、励起光により探針が加熱される。探針は加熱されれば熱膨張し、加熱をやめれば収縮するため、何の工夫もなく測定を行うとSTM形状像やSTSスペクトルは光変調により熱膨張・収縮の影響を受けてしまう。STM形状像測定とLM-STS測定とを両立するため我々は、STM形状像測定中にも高周波数で励起光のON/OFFを繰り返し、STM形状像測定中とLM-STS測定中とで平均的

な光強度が等しくなるよう工夫した。具体的には、デューティ比を50%に固定したまま、STM形状像測定中は100 kHzで、LM-STS中は100 Hzで、光強度変調を行った。100 kHzの光変調は周波数が高いため熱膨張・収縮の振幅は無視できるほど小さい。一方で、光照射により生じる光電流はトンネル電流に大きな変調を与えるが、その変調はSTM形状測定時の探針位置フィードバック制御のクローズドループ帯域を大きく超える周波数であるため、測定結果の形状像は明状態と暗状態との間の平均的な値を取り、表面形状を把握する目的にはその影響を無視できる。一方、LM-STS中の100 Hzの変調は多少なりとも探針の熱膨張・収縮を引き起こすが、励起光を十分に小さなスポットに絞り込めばその影響は光電流に比べて無視できる程度まで小さくできる。STM形状測定とLM-STS測定とで平均的な光量が等しいため、これより低い周波数での熱の影響は生じない。

5. 相分離構造と局所J-V特性

LM-STS計測では太陽電池試料の局所J-V特性が得られる。一般のSTS計測では有機膜・探針間に存在するトンネルギャップに大きな電圧がかかるため、得られるJ-V特性は有機膜に直接金属電極を着けた場合とは大きく異なるものとなる。しかし試料・探針間距離を十分短くした条件では、電流値がトンネルギャップ長にほとんど依存しなくなる、つまり薄膜内抵抗に比べてトンネル抵抗を無視しうることが知られている⁸⁾。そうして得られるJ-V特性は1次元近似の成

立する範囲でデバイスの局所特性を強く反映したものとなる
ことが期待できる。

Fig. 5(d)は今回試料としたMDMO-PPB:PCBM太陽電池のSTMによる表面形状像である。明るく撮像されている部分が**Fig. 3(e)**のAFM像で観測されたPCBMリッチなドメインに対応すると考えられるが、STM像のみからドメイン境界などを明確に読み取ることは難しい。この形状像の測定中に 32×32 のグリッド点すべてでLM-STSを行い、そこから図中の赤点、青点に相当するデータを取り出してプロットしたのがそれぞれ**Fig. 5(b)**、**Fig. 5(c)**である。試料の不均一性を反映して、同一試料上にもかかわらず大きく異なるスペクトルが得られていることが分かる。両者の最も顕著な違いは**Fig. 5(b)**が暗状態において良好な整流特性を示しているのに対して、**Fig. 5(c)**では正負両極性に電流が流れていることである。すなわち図の赤点部分では試料内部に太陽電池のp-n接合が形成されているが、青点では良好なp-n接合が形成されていないことを表す。この事実を反映して、**Fig. 5(b)**では明状態においてゼロバイアスでも有意な電流が流れているが($J_{sc} \neq 0$)、**Fig. 5(c)**では無視できる程度しか流れていない($J_{sc} \sim 0$)。

この関係を試料表面形状と合わせて理解するため、グリッド点で測定したすべてのLM-STS結果から、暗状態における -3.7 Vのトンネル電流値を抜き出してプロットしたのが**Fig. 5(e)**である。赤点を含む青色破線で示された楕円形の領域で非常に小さな値を示していることが分かる。逆方向電流値の小ささは良好な整流特性が得られている、すなわち良好なp-n接合が形成されていることを示し、**Fig. 3(c)**の模式図で表されるようにMDMO-PPVリッチなマトリクス中に、楕円形のPCBMリッチなドメインが浮いており、その界面にp-n接合が形成されているというモデルによりこの結果を理解できる。この楕円領域と**Fig. 3(a)**の形状像において小高く突き出している部分とは、例えば右下の部分では一致するようにも見受けられるが、形状像のみからは楕円形ドメインの境界をはっきりと判別することは難しい。LM-STSはナノメートルの分解能で電気的特性をマッピングすることで、このような相分離構造の可視化を可能にする。同

じデータセットからバイアス電圧0 Vに対する明電流をマッピングしたのが**Fig. 5(f)**である。これは J_{sc} の空間分布に相当する。予想される通り、**Fig. 5(e)**で見られたPCBMリッチドメインに対応する部分で大きな値を取り、およそ(e)の明暗を反転したコントラストが得られているが、相境界の部分などでは必ずしもぴたり一致しているようには見えない。

これらの相関をよりよく見るために**Fig. 5(f)**と同じデータを**Fig. 6(a)**にSTM形状像と重ねて示し、さらに -30 pAの等電流線を書き入れた。 J_{sc} はほぼゼロから -100 pA程度まで分布し、非常に大きな空間依存性を持っている。良好な整流特性が見られた黄色破線の楕円と、水色で示した -30 pAの等電流線とを比較すると、楕円形のドメイン内でも電流の少ない部分があるのに加えて、楕円外でも電流の多い部分があることが分かる。例えば右上の楕円の下部や左の楕円の右下、右下の楕円の右上ではほとんど電流が流れていないのに対して、右下の楕円で最も大きな電流が流れている箇所はドメイン中心よりも左下に偏っており、大きな電流を持つ範囲はドメインの左下部分へとみ出している。

同じ範囲に対して、「J-Vカーブ上で明電流がゼロになる電圧」をプロットしたのが**Fig. 6(b)**である。これはすなわち、照射下での試料表面の電位をマッピングしたものに相当し、太陽電池の開放電圧 V_{oc} の空間分布を表している。水色で囲った領域の外側、すなわち J_{sc} が -30 pAより少ない部分では V_{oc} 周辺の電流値が小さすぎて測定結果に大きなノイズが含まれてしまっている一方、 J_{sc} が -30 pAより多く流れている領域では有意な結果が得られている。 V_{oc} は $0.4 \sim 0.7$ V程度の範囲で空間的に揺らいでいる。Alを金属電極としたMDMO-PPV:PCBM系太陽電池では約 0.8 Vが報告されているが¹⁰⁾、本実験では金属電極にAlより 0.4 eVほど仕事関数の高いWを用いたため、平均的な V_{oc} は 0.6 V程度となった。**Fig. 6(a)**、**(b)**を比較すると、右下の楕円内で J_{sc} の絶対値が最大になっている領域ではむしろ V_{oc} は周囲より低い値を示していることが分かる。また、左の楕円の下部では周囲よりも極端に大きな、 0.7 V近い V_{oc} が得られている。PCBMリッチなドメインは純粋なPCBMで構成

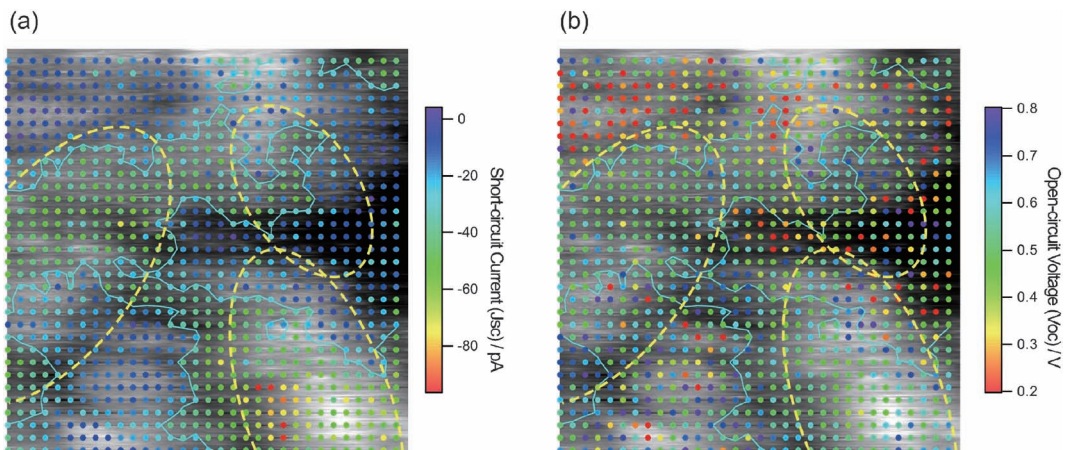


Fig. 6 (a) Short-circuit current and (b) open-circuit voltage plotted on the corresponding STM topography that is identical to **Fig. 5(d)**. Sky blue lines are the equipotential line at 30 pA.

されているわけではなく、ドメイン内で V_{oc} が異なるのは組成の揺らぎとそれに応じたバンド構造の揺らぎを反映しているものと考えられる。ドメイン内で V_{oc} の小さな部分は電子にとってポテンシャルの低い部分となるため、周囲から電子を集め、電流の絶対値が大きくなる傾向にある。

6. 内部抵抗 R_S の空間分布

良好な p-n 接合が得られているにもかかわらず電流が少ない領域がある理由を調べるため、測定領域中央部に対してバイアス電圧 0~1.2 V に対する明電流のラインプロファイルを取って Fig. 7(a) に示した。これらのラインプロファイルは Fig. 7(b) 左側に示した青矢印が指し示す 4 ラインの電流値を平均したものである。グラフは電流ゼロを中心に上下にはほぼ対称になっており、この電圧範囲で J-V カーブが直線的である、すなわちオーミックな特性を持っていることを示している。このことは一般的な太陽電池デバイスの J-V カーブを示した Fig. 4(b) と、LM-STIS で測定した明状態の J-V カーブを示した Fig. 5(b) とを比較しても明らかである。Fig. 5(b) では V_{oc} 付近において電流が電圧に対して一次関数的に振る舞っており、これは等価回路における直列抵抗 R_S が電流を制限していることを示している。通常の太陽電池で生じた光電流は平面的な電極により広い範囲から分散して収集されるのに対して、LM-STIS では探針直下のサブ nm の極小範囲のみから収集されるため、試料内部抵抗の影響が大きく観測される。本実験のように探針・試料間距離を

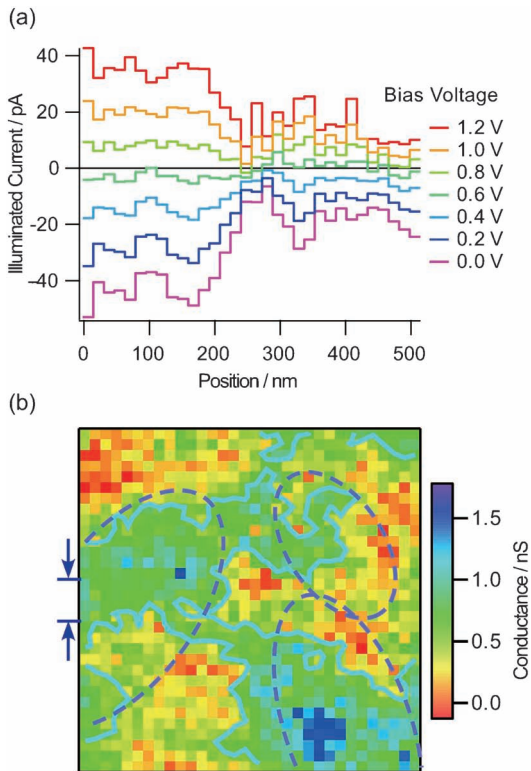


Fig. 7 (a) Illuminated current line profile at various bias voltages, which are obtained by averaging illuminated current line profiles along four horizontal lines indicated in (b). (b) Internal conductance, i.e. inverse of internal resistance mapping for the same area as Fig. 5(d).

十分に近づけた条件ではこの抵抗がトンネル抵抗よりも十分大きくなるため、光電流が探針・試料間距離によらない、すなわちトンネル抵抗を無視できることが確かめられている⁸⁾。

Fig. 7(b) は J-V カーブの傾きから内部抵抗の逆数 $1/R_S$ を求め、その空間分布をプロットしたものである。結果は Fig. 6(a) の電流分布に非常によく似ており、この条件では J_{sc} が内部抵抗 R_S により大きく制限されていることを示唆している。前述の通り、ここで流れる電流は試料の比較的広い範囲から集められ、探針直下のほぼ一点から取り出されるため、内部抵抗 R_S は試料表面ごく近傍の物理特性を強く反映したものであることが予想されるが、現時点では大きな空間依存性を示すその起源は特定されていない。

7. 局所電流とデバイス電流

STM を用いて得られた局所 J-V 特性と、デバイスの J-V 特性との関係を理解するため、Fig. 8(a) に明電流分布のバイアス電圧依存性を示した。バイアス電圧 0.2 V における電流分布は Fig. 5(f) の短絡電流分布とほぼ変わらないが、電圧をかけた分だけ電流の絶対値は減少している。特に図の左上隅の部分ではほとんど電流が流れなくなっている。0.4 V では左上隅などに電流の極性が反転した部分が見れる。Fig. 6(b) に見るとおりこの部分では V_{oc} が 0.2 V 程度しかないため、バイアス電圧がすでに V_{oc} を超えてしまったことと対応している。0.6 V では負方向に電流を流す領域と、正方向

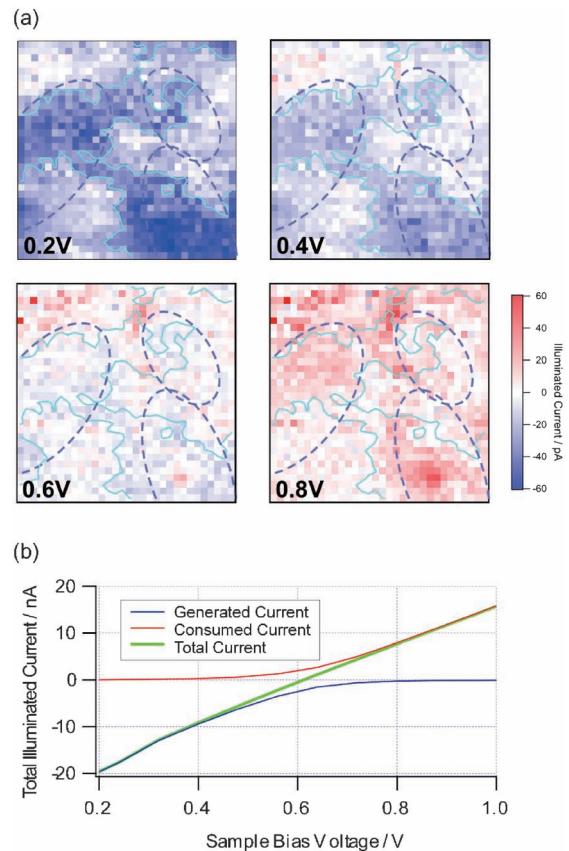


Fig. 8 (a) Illuminated current mapping at various bias voltages for the same area as Fig. 5(d). (b) Integrated total current decomposed into generated current and consumed current as described in the main text.

に電流を流す領域とがほぼ半分ずつとなり、全体の総和がほぼゼロとなる。0.8 V では測定領域のほぼ全域で逆方向の電流が流れている。

実デバイスでは、このように場所毎に電流の大きさおよび極性まで異なる不均一な試料の全域が上下の電極に挟まれて並列接続されることになる。並列接続されることにより、あるバイアス電圧において試料上に互いに逆向きに電流を流す領域があれば、一部で電流が生じたにもかかわらずデバイス内部の別の部分でその電流が消費されてしまうようなことが起きる。このことをモデル化するため、Fig. 8(a)のようなデータから、バイアス電圧毎に負の値を持つ部分の電流値の総和（生成電流 Generated Current）、正の値を持つ部分の電流値の総和（消費電流 Consumed Current）、さらに測定領域全体の電流の総和（全電流 Total Current）を求め、バイアス電圧の関数としてプロットしたのが Fig. 8(b)である。0 V から0.2 V 付近までは電圧の増加とともに生成電流が直線的に減少するのみであるが、0.4 V 付近から V_{oc} がバイアス電圧を下回る領域が増えてくるため、消費電流が増え始める。 V_{oc} の空間的なばらつきを反映し、0.4–0.8 V では生成電流も消費電流も非線形に変化する一方、それらの和である全電流は比較的直線的な応答を見せる。0.8 V 以上では全電流の増加はほぼすべて消費電流（発電とは逆向きに流れる電流）の増加による。細かい相違を気にせず単純に考えれば、この全電流がデバイスを外部から見た際の J-V 特性となる。太陽電池に対して STM の局所測定を行うことにより、デバイスの J-V 特性を並列接続された無数の微小太陽電池の総和として理解できるようになるのである。

ただしこのような単純な解釈にはいくつかの注意点もある。特に重要と考えられるのは、(1) STM により電流が収集される範囲の問題、(2) その電流の流れる経路の問題、(3) 有機膜と金属電極との界面の影響である。(1) について、本実験ではグリッド間隔は16 nm 程度であったが、有機膜厚がこれよりもずっと厚いことから考えれば、測定ではこの間隔よりも広い範囲から電流が集められる。したがって、Fig. 8(b) で表示した「全電流」の絶対値をデバイス上の同じ面積で発電される電流と直接比較することはできない。このことは測定点の密度を上げれば「全電流」が密度に比例して増加してしまうことから理解できる。(2) について、そのように広い範囲から STM 探針に集められる電流は、前述の通り STM 探針直下の非常に狭い領域から取り出される。このため試料の内部抵抗、特に表面近傍の抵抗値が測定結果に大きな影響を及ぼす。結果として、デバイスを作製した場合に比べて J_{sc} および FF が小さく観測されてしまう。(3) について、本手法では有機膜に金属電極を蒸着することなく、トンネルギャップを通じて電流が取り出されるため、有機膜・金属電極界面の化学的、電気的性質による発電性能への影響を見ることができない。一方で、トンネルギャップ長を短くすればトンネル抵抗が試料抵抗を下回り、トンネル抵抗の影響を減らせることは知られており⁸⁾、そのような条件で測定された今回のデータは探針との接触による有機膜へのダメージを最小化しつつも、ほぼ接触したときと同様の J-V カーブが得られていると考えられる。前述の通り今回は W を探針と

して用いたため、本来よりも V_{oc} が小さく測定されたが、我々のプレリミナルな実験からは Mg をコートした探針を用いることで Al を用いる実デバイスよりも大きな V_{oc} が得られており、局所 J-V カーブに対する金属電極材質（仕事関数）の影響について現在も研究を続けている。

このように LM-STs で得られる局所性能とデバイスとはそのままの形で比較できるものではないものの、このような局所測定はデバイス中での発電性能のばらつきを可視化し、それらがデバイス全体の性能に及ぼす影響を考えるために非常に重要な知見を与える貴重なものとなる。

8. ま と め

光変調トンネル分光法（LM-STs）を用いた MDMO-PPV:PCBM 系バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の局所発電特性分布測定結果を紹介した。LM-STs は試料の表面形状と、暗状態および明状態における電流電圧特性（J-V 特性）分布とを（サブ）ナノメートルの空間分解能で同時に取得できるため、光照射下での試料表面電位分布、すなわち太陽電池の開放電圧（ V_{oc} ）分布を測定できるばかりでなく、短絡電流（ J_{sc} ）、フィルファクタ（FF）、試料内部抵抗（ R_s ）などの空間分布を可視化できる。このような太陽電池の局所特性を元に、それらを並列接続して得られるデバイス全体の V_{oc} , J_{sc} , FF, R_s について議論することにより、デバイスを外部から見ていただけでは得られなかったデバイス動作の詳細な理解ができ、将来的により高性能な太陽電池を開発する一助となることを期待している。

〔文 献〕

- 1) M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi and A. W. Y. Ho-Baillie: *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **25** (2017) 3, M. A. Green: *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **25** (2017) 333.
- 2) C. W. Tang: *Appl. Phys. Lett.*, **48** (1986) 183.
- 3) S. Günes, H. Neugebauer and N. S. Sariciftci: *Chem. Rev.*, **107** (2007) 1324.
- 4) L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao and L. Yu: *Chem. Rev.*, **115** (2015) 12666.
- 5) L. S. C. Pingree, O. G. Reid and D. S. Ginger: *Nano Lett.*, **9** (2009) 2946.
- 6) X.-D. Dang, A. B. Tamayo, J.-H. Seo, C. Hoven, B. Walker and T.-Q. Nguyen: *Adv. Funct. Mater.*, **20** (2010) 3314.
- 7) D. Wang, F. Liu, N. Yagihashi, M. Nakaya, S. Ferdous, X. Liang, Muramatsu, K. Nakajima and T. P. Russell: *Nano Lett.*, **14** (2014) 5727.
- 8) O. Takeuchi, N. Takeuchi, T. Ochiai, H. Kato, S. Yoshida and H. Shigekawa: *Appl. Phys. Express*, **7** (2014) 021602.
- 9) G. Dennler, M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf and C. J. Brabec: *Adv. Mater.*, **20** (2008) 579.
- 10) L. C. Chen, D. Godovsky, O. Inganas, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssens, M. Svensson and M. R. Andersson: *Adv. Mater.*, **12** (2000) 1367.
- 11) C. J. Brabec, S. E. Shaheen, C. Winder, N. S. Sariciftci and P. Denk: *Appl. Phys. Lett.*, **80** (2002) 1288.
- 12) O. Takeuchi, S. Yoshida and H. Shigekawa: *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 3645.
- 13) S. Yoshida, Y. Kanitani, R. Oshima, Y. Okada, O. Takeuchi and H. Shigekawa: *Phys. Rev. Lett.*, **98** (2007) 026802.
- 14) S. Yoshida, Y. Kanitani, O. Takeuchi and H. Shigekawa: *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 102105.