

## 過渡吸収分光法による 光機能性材料・デバイス評価

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

計量標準総合センター 分析計測標準研究部門 ナノ分光計測研究グループ

まつざき ひろゆき  
松崎 弘幸

過渡吸収分光法は、パルスレーザー光照射によって瞬間的に生じる物質の状態変化を高い時間分解能で追跡可能であり、太陽電池、光触媒半導体、発光デバイス等の光機能性材料やデバイス中で起こる動的過程を実時間で観測し、その反応機構や動作機構を解明する上で威力を発揮する。本稿では、過渡吸収分光法の測定原理の概要について簡単に述べたのち、筆者が最近行ってきた太陽電池材料・デバイスへの過渡吸収分光法の応用について解説する。



### 1 はじめに

シリコン等の無機系太陽電池や次世代太陽電池(色素増感、有機薄膜、量子ドット)、発光デバイス材料、光触媒半導体材料などの光機能性材料・デバイスでは、電子・正孔や励起子、イオンの運動によって光電変換、電荷再結合発光、酸化還元などの重要な機能が発現する。これらの材料・デバイスの性能や信頼性向上を図る上で、その光反応過程が実際どのように起こっているのかを理解することは非常に重要である。本稿で取り上げる過渡吸収分光法は、パルスレーザー光照射によって瞬間的に生じる光励起状態や反応中間状態等の生成・消滅過程を光吸収スペクトルの変化として追跡する測定手法<sup>1)</sup>であり、材料・デバイス中で起こる過渡的な過程を観測し、その反応機構や動作機構を解明する上で有効な計測手法である。

図1に過渡吸収分光法の測定原理の模式図を示した。測定には、励起(ポンプ)光と検出(プローブ)光と呼ばれる2種類の光を用いる。ポンプ光は、興味ある光誘起現象を開始させるために、プローブ光はポンプ光によって生じた試料の状態変化を検出するために用いる。試料は、固体結晶、薄膜、

粉末、液体などプローブ光が十分な光量で透過することができれば、その形態は問わない。試料を励起していない時のプローブ光強度を $I_0$ 、励起した時のプローブ光強度を $I$ として、過渡吸収信号(吸収変化) $\Delta A$ は、 $\Delta A = -\log_{10}(I/I_0)$ で与えられる。また不透明な試料に対しても、透過光の代わりに、拡散反射光や正反射光を検出することで、適切な変換によって同様な情報を得ることができる。ポンプ光には、パルスレーザー光、プローブ光には、パルスレーザー光、フラッシュランプ光、定常ランプ光等を用いることが多い。一般に、過渡吸収分光法を含めた時間分解分光法には、大きく分けて2通りの方法がある。1つは現象の時間全体を直接測定する「直接法」と、もう1つは高繰り返しパルスレーザー光を用いた

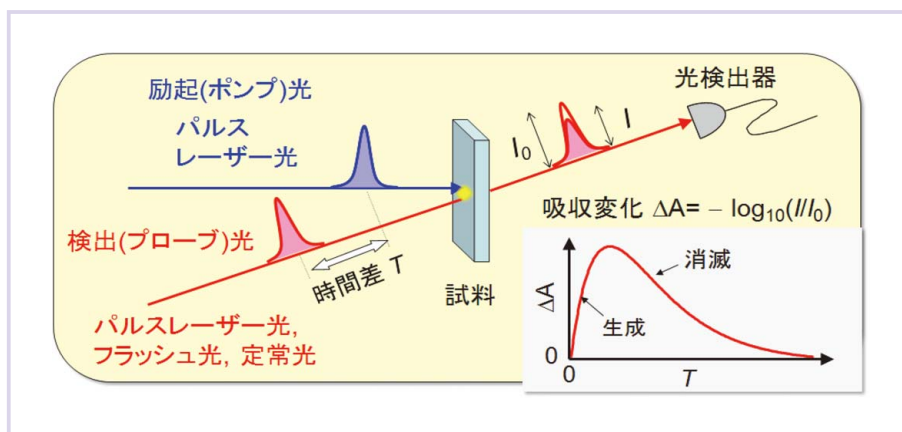


図1 過渡吸収分光法の測定原理の模式図

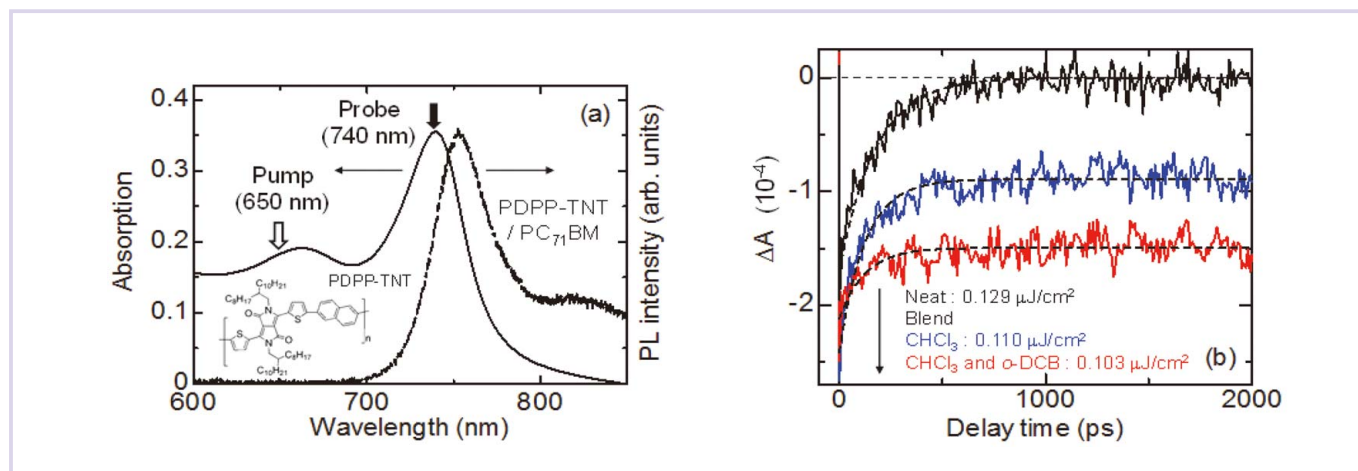


図2 (a) PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BMブレンド膜 (溶媒: クロロホルム) の定常吸収スペクトルとPDPP-TNT薄膜の定常発光スペクトル  
(b) PDPP-TNT薄膜とPDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BMブレンド膜の過渡吸収信号  $\Delta A$  の時間変化

「ゲート法」である。ナノ秒以上の時間領域では、光強度信号の時間変化に計測器が十分追従できるため、直接法が適用される。実際には、定常的な強度を持つプローブ光を用い、ポンプ光による瞬間的なプローブ光強度の時間変化全体をオシロスコープ等で直接的に観測するのが一般的である。一方で、フェムト秒からナノ秒にかけての時間領域では、ゲート法が用いられる。これは、計測器を構成する光電変換素子や電気回路の応答が、ナノ秒を境として、それより高速な時間領域で追従困難になることが大きな理由である。ゲート法では、ポンプ光とプローブ光にパルスレーザー光を用いる。並進ステージを使用して、ポンプ光またはプローブ光の光路長を変化させ、両者の間の時間差 (1 fs は 0.3  $\mu\text{m}$  に相当) を制御し、時間差の関数としてプローブ光強度の変化を測定する。同法では、時間分解能はポンプ光とプローブ光のパルス時間幅で決定され、光検出器の応答速度に左右されない点特徴である。

以下では、過渡吸収分光法の適用例として、バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池とシリコン太陽電池モジュールに関する最近の研究成果を紹介する。

## 2 適用例

### 2-1 バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池における光電変換過程の解析

バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池は、現在、柔軟性、低コスト、印刷が可能といった従来の無機系太陽電池にはない特長から、コビキタス電源などの新しい用途への展開が期待され、次世代太陽電池として研究開発が盛んに行われている。同太陽電池では、発電層が電子供与性 (ドナー: D) 分子と

電子受容性 (アクセプター: A) 分子から構成され、光吸収によって生じた励起子がドナー分子とアクセプター分子の界面に移動し、電子とホールに分離 (電荷分離) することで光起電力が発生する。

ジケトピロロピロール (Diketopyrrolopyrrole: DPP) 骨格を有するドナー・アクセプター結合型コポリマーは、高いホール移動度 ( $\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>2)</sup> と低いバンドギャップ ( $\sim 1.5 \text{ eV}$ ) から、バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池におけるドナー材料として注目されている。実際に、同ポリマーを用いた太陽電池では比較的高い変換効率 (6.5%) が報告されている<sup>3)</sup>。本研究では、DPP とナフタレンからなるコポリマー (PDPP-TNT: 図 2 (a) 挿入図) を用いた太陽電池における光電変換過程を明らかにするために、フェムト秒過渡吸収分光を用いて、励起子及び光キャリアのダイナミクスを調べた<sup>4, 5)</sup>。対象試料である PDPP-TNT 薄膜と PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM ブレンド膜 (重量比 1:2) は、スピンコート法によりガラス基板上に作製した。ドナー分子が PDPP-TNT、アクセプター分子がフルーレン誘導体 PC<sub>71</sub>BM である。PDPP-TNT 薄膜では、作製溶媒にクロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ )、PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM ではクロロホルムまたはクロロホルム / オルソジクロロベンゼン (*o*-DCB) 混合溶媒 (体積比 4:1) を用いている。

図 2 (a) に PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM ブレンド膜 (溶媒: クロロホルム) の吸収スペクトルを示す。740 nm の吸収ピークは、DPP 部位からナフタレン部位への電荷移動遷移によるものである。測定では、ポンプ光を 650 nm、プローブ光を 740 nm とし、基底状態の吸収減少であるブリーチ

# TALK ABOUT 21

信号を観測した。ポンプ光とプローブ光のパルス時間幅は、 $\sim 180$  fs であり、測定の時間分解能は、 $\sim 250$  fs である。図 2 (b) は PDPP-TNT 薄膜と、上記 2 種の溶媒から作製した PDPP-TNT/PC<sub>71</sub>BM ブレンド膜の弱励起下 ( $\sim 0.1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) での過渡吸収信号  $\Delta A$  の時間変化である。PDPP-TNT 薄膜では、 $\Delta A$  は単一の指数減衰関数 (時定数: 175 ps) で良く再現され、時間分解発光測定の結果 ( $\sim 180$  ps) と矛盾しない。つまり PDPP-TNT 薄膜単体では電荷分離は生じず、励起子の生成と消滅過程のみが観測されている。一方、ブレンド膜では、同様な短寿命成分に加えて長寿命の成分 ( $\gg 2$  ns) が観測されており、長寿命成分は励起子の電荷分離によって生じた光キャリアに由来するものである。信号強度全体に占める光キャリアによる成分の割合は、混合溶媒から作製したブレンド膜の方が大きく、PDPP-TNT 由来の発光強度やデバイス性能の結果<sup>6)</sup>とも定量的に一致する。以上の結果は、溶媒の種類によるデバイス性能の違いが、励起子はその寿命内に、ドナーアクセプター界面に到達し電荷分離する割合に依存しており、電荷分離速度や電荷再結合速度の違いによるものでないことを示している。混合溶媒から作製したブレンド膜では、原子間力顕微鏡や透過電子顕微鏡によって、クロロホルム溶媒から作製した膜に比較して、より微細な混合ドメイン構造と PDPP-TNT のナノファイバー構造が観測されており、電荷発生に有利に働いていると考えられる<sup>5, 6)</sup>。

## 2-2 シリコン太陽電池モジュールのキャリアダイナミクス解析

現在普及している太陽電池モジュールの多くは、シリコン太陽電池であるが、近年メガソーラーにおいて、高電圧によ

てシステムの出力が大幅に低下する現象 (PID: Potential-Induced Degradation) が報告され、問題となっている<sup>7)</sup>。

長期間の経年劣化とは異なり、数ヶ月～数年の比較的短期間で起きるため、長期信頼性を維持するために、PID 現象のメカニズム解明とその対策が急がれている。劣化要因には、発電素子本体と周辺モジュール部材に由来するものが考えられるが、メカニズム解明のためには、両者を切り分けて検出し議論することが不可欠である。本研究では、劣化メカニズムの解明を目指して、過渡吸収分光を用いて素子内のキャリアダイナミクスを解析した。図 3 は、対象とした n 型シリコン太陽電池モジュール (両面受光 Front Junction 型, p<sup>+</sup>-n-n<sup>+</sup>構造) に対して行われた PID 加速試験 ( $-100$  V,  $60$  °C, 1 時間 以下 PID 試験) 前後での外部量子効率スペクトル (入射光子数に対する発生電子数の割合を示すスペクトル) である。PID 試験後、シリコンの光吸収係数が大きい短波長領域で、未試験に比べて量子効率が大幅に低下していることが分かる。PID 未試験と PID 試験後のモジュール試料について、ナノ秒過渡吸収分光を用いて過渡分光測定を行った<sup>8)</sup>。励起光には、400, 532, 及び 1064 nm を用いた。測定の時間分解能は、 $\sim 40$  ns である。400 nm と 532 nm は、PID 試験後の量子効率が PID 未試験に比べて大きく減少する波長域に、1064 nm は PID 未試験と PID 試験後で量子効率に変化が無い波長域に対応する。また、モジュール本体はプローブ光を透過しないため、図 4 に示すように、拡散反射型配置で測定を行った。ポンプ光によって生成したキャリアによる誘導吸収を検出するために、シリコンのバンドギャップ以下の波長 1500  $\sim$  1800 nm をプローブ光として選択している。図 5 は、各励起波長における、PID 未試験と PID 試験前後で

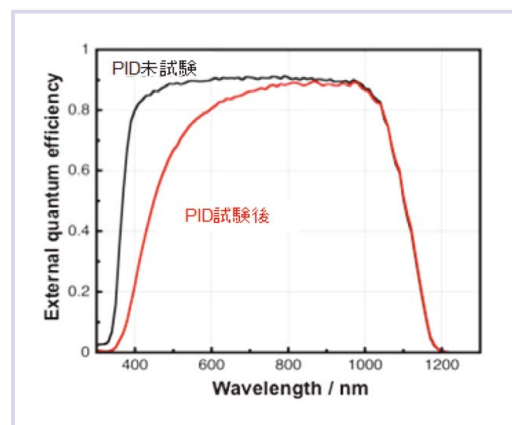


図3 n型シリコン太陽電池モジュール (両面受光Front Junction型, p<sup>+</sup>-n-n<sup>+</sup>構造) の PID未試験及び試験後の外部量子効率スペクトル

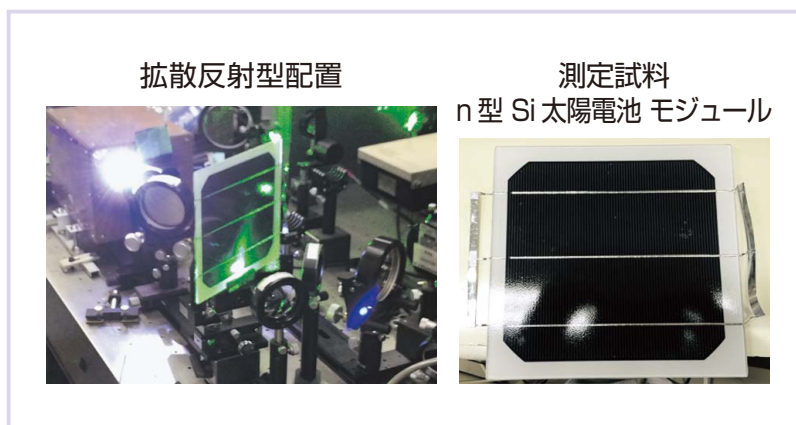


図4 拡散反射型配置でのモジュールの過渡分光測定の概観 (左) と測定試料 (右)

の過渡拡散反射信号 [%Abs. = 100 × (1-R/R<sub>0</sub>), RとR<sub>0</sub>はポンプ光励起時及び非励起時の拡散反射光強度] の時間変化である。信号は、励起直後の強度で規格化して示している。1064 nm 励起では、図から分かるように、PID 未試験とPID 試験後で減衰過程に変化が殆ど見られない。また、減衰過程は単一の減衰指数関数で記述でき、時定数は～30 μs 程度である。この時定数は、シリコン発電層中に存在する微量の不純物サイトによる光キャリアの失活過程の時間スケールに対応する。一方で、短波長 (400 nm, 532 nm) 励起の場合、PID 未試験の試料では、1064 nm 励起と同様に～30 μs 程度の時定数の減衰成分で記述できる

のに対して、PID 試験後の試料では、これに加えてポンプ光励起初期に～400 ns 程度の時定数の速い減衰成分が現れており、キャリアの減衰が高速化していることが分かる。対象とする n 型シリコン太陽電池モジュールでは、高電圧による漏れ電流によってセル表面に、電荷が蓄積していることが示唆されている。上記の過渡分光による結果は、このようなセル表面に存在する蓄積電荷が失活サイトとなって、表面キャリア再結合を促進し、短波長域での変換効率を低下させる主な要因になっていることを示している<sup>9)</sup>。

### 3 まとめ

本稿では、過渡吸収分光法の概要と太陽電池材料・デバイスへの適用例について述べた。過渡吸収分光法は、ここで示した事例以外に、光触媒半導体のキャリアダイナミクス<sup>9)</sup> や有機 EL 材料の励起状態<sup>10)</sup> の解析にも有効な手法である。筆者が開発・整備した過渡吸収分光を始めとする各種レーザー時間分解分光装置は、産業技術総合研究所の共用施設プラットフォーム (イノベーション創出機器共用プラットフォーム (IBEC), <https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/index.html>) を通じて所外に公開している。時間分解分光法は、安定なパルスレーザー光源の普及によって測定が比較的容易に行えるようになってきているが、他の計測分析手法に比べると、未だ一般には敷居が高く馴染みが薄い手法である。本稿が読者にとって時間分解分光法を理解する一助になれば幸いである。

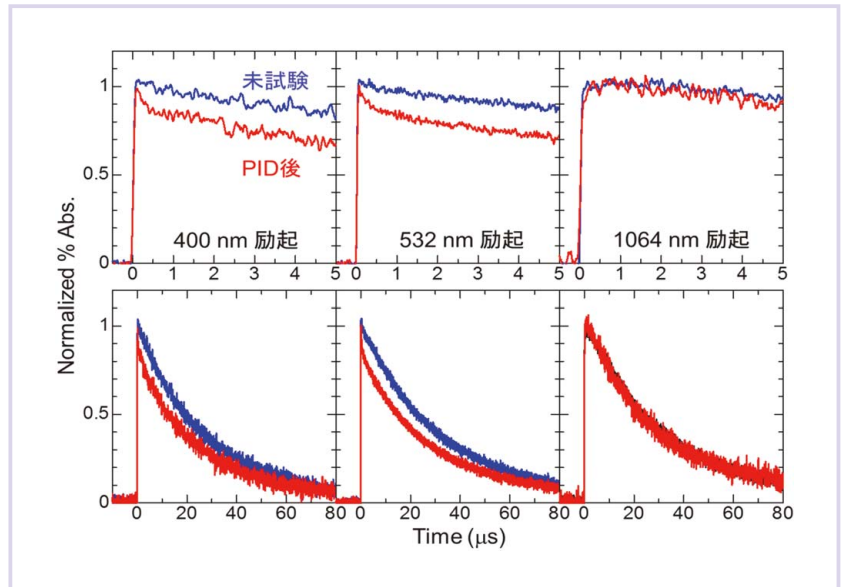


図5 PID未試験とPID試験後におけるn型シリコン太陽電池モジュールの過渡拡散反射信号 (%Abs.) の時間変化

### 文 献

- 1) 実験物理学講座9 レーザー測定 (丸善, 東京, 2000) .
- 2) P. Sonar, S. P. Singh, Y. Li, Z.-E. Ooi, T. Ha, I. Wong, M. S. Soh, A. Dodabalapur : *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2288 (2011) .
- 3) A. T. Yiu, P. M. Beaujuge, O. P. Lee, C. H. Woo, M. F. Toney, J. M. J. Fréchet : *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2180 (2012) .
- 4) H. Matsuzaki, R. Katoh, S. P. Singh, P. Sonar, E. L. Williams, C. Vijila, G. S. Subramanian, S. Gorelik, J. Hobley : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 01AB11 (2014) .
- 5) R. Katoh, H. Matsuzaki, A. Furube, P. Sonar, E. L. Williams, C. Vijila, G. S. Subramanian, S. Gorelik, J. Hobley : *J. Phys. Chem.*, **C 120**, 28398 (2016) .
- 6) E. L. Williams, S. Gorelik, L. Y. Phang, M. Bosman, C. Vijila, G. S. Subramanian, P. Sonar, J. Hobley, S. P. Singh, H. Matsuzaki, A. Furube, R. Katoh : *RSC Adv.*, **3**, 20113 (2013) .
- 7) 原 浩二郎, 増田 淳 : 応用物理 (*Oyo Buturi*) , **84**, 648 (2015) .
- 8) K. Hara, K. Ogawa, Y. Okabayashi, H. Matsuzaki, A. Masuda : *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **166**, 132 (2017) .
- 9) R. B. Singh, H. Matsuzaki, Y. Suzuki, K. Seki, T. Minegishi, T. Hisatomi, K. Domen, A. Furube : *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17324 (2014) .
- 10) T. Hosokai, H. Matsuzaki, H. Nakanotani, K. Tokumaru, T. Tsutsui, A. Furube, K. Nasu, H. Nomura, M. Yahiro, C. Adachi : *Sci. Adv.*, **3**, e1603282 (2017) .

### 著者略歴

2004年 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 博士課程修了 博士 (科学)  
その後, JST-CREST博士研究員, 独立行政法人 産業技術総合研究所 強相関電子技術研究センター 産総研特別研究員  
2005年 東京大学大学院 新領域創成科学研究科 物質系専攻 助教  
2011年 独立行政法人 産業技術総合研究所 研究員  
現在 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門 主任研究員

#### 〈主な研究領域〉

光物性物理学, 超短パルスレーザー光を用いた分光法の開発とこれを用いた光機能性材料の機構解明