



Title	探針同期時間分解静電気力顕微鏡を用いた有機ナノ構造体における光励起電荷の画像化
Author(s)	荒木, 健人
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76377
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士論文

探針同期時間分解静電気力顕微鏡を用いた
有機ナノ構造体における光励起電荷の画像化

令和元年度

荒木 健人

大阪大学大学院理学研究科

謝辞

本研究は、2014年から2020年にかけて大阪大学理学研究科化学専攻反応物理化学研究室において行われたものであり、ここに博士論文としてまとめることができました。

松本卓也教授には、研究全体の進め方・心構えに関してご指導いただき、海外留学や共同研究の機会もいただきました。また、社会の流れを常に把握しながら生活していくことの大切さを教わりました。今後の人生においても、私の根幹を支えるものになると思います。

塙原聰教授、谷口正輝教授には、副査として親身になって研究に関するディスカッションをしていただきました。

大山浩准教授には、思いもしない観点から研究に関するご指摘を多数いただきました。特に理論的な考察を行う上で、たいへん有意義なディスカッションを行っていただきました。

蔡徳七講師には、実験装置の基本的な使い方など、主に技術的なことに関して教えていただきました。また、研究のみならず研究室生活に関しても多くのご助言をいただき、本研究を遂行するためのパワーをいただきました。

大塙洋一助教には、主に毎週のミーティングで研究に関する貴重なご意見を頂きました。

産業科学研究所の安蘇芳雄名誉教授、家裕隆教授、陣内青萌助教には有機薄膜太陽電池の作製法を中心にご指導をいただきました。

Peter Grütter教授、宮原陽一博士にはMcgill大学における留学中に、密度の高い時間を過ごせるよう、研究面から海外での生活に関するここまで、親身に話を聞いていただきました。

熊谷崇博士、Melany Müller博士、Natalia Martín Sabanés博士、吉野紘子氏には、フリッツハーバー研究所での留学の際、研究に必要な基礎知識が不足しているわたしに懇切丁寧な指導をしていただきました。

研究室秘書の野木由美子さん、森田知佐子さん、金子あゆ美さんには様々な事務手続きの際にお世話になりました。

松本研究室在籍の研究員・学生の皆様には、研究に限らず多くの場面を通じてたいへんお世話になりました。特に同期の宇佐美雄生君は研究室配属当初から苦楽を共にし、切磋琢磨しあった大切な仲間です。また、後輩の梶本健太郎君は同じテーマに取り組む仲間として、がんばってくれました。

博士論文をまとめるにあたり、これまでお世話になった全ての方々に深く謝意を表します。

最後に、博士課程を過ごすにあたり、すべてを許し、寛大な心で生活をサポートしてくれた妻 美智瑠、子 鳩人と妻の実家の家族に心より感謝いたします

また、これまでやりたいことをやりたいようにやらせてくれ、精神的・経済的に援助してくれた私の両親、祖父母、兄に心より感謝いたします。

目次

序論

- 1-1 有機ナノ構造体中における電荷移動
- 1-2 走査型プローブ顕微鏡
- 1-3 本研究の課題
- 1-4 本論文の構成
- 1-5 参考文献

第 2 章 原子間力顕微鏡を応用した種々の手法

- 2-1 緒言
- 2-2 原子間力顕微鏡 (AFM)
- 2-3 静電気力顕微鏡 (EFM)
- 2-4 ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM)
- 2-5 時間分解静電気力顕微鏡 (時間分解 EFM)
- 2-6 本章のまとめ
- 2-7 引用文献

第 3 章 有機薄膜太陽電池

- 3-1 緒言
- 3-2 有機薄膜太陽電池の基礎
- 3-3 一般的な有機薄膜太陽電池の性能評価
- 3-4 走査型プローブ顕微鏡を用いた有機薄膜太陽電池の研究
- 3-5 本章のまとめ
- 3-6 参考文献

第 4 章 探針同期時間分解静電気力顕微鏡の開発と計測技術的な装置特性評価

- 4-1 緒言
- 4-2 原理
- 4-3 装置構成
- 4-4 数値シミュレーション

4-5 探針同期時間分解静電気力顕微鏡の装置特性評価

4-6 本章のまとめ

第5章 有機薄膜太陽電池試料作製と構造・性能評価

5-1 緒言

5-2 有機薄膜太陽電池材料

5-3 試料作製

5-4 構造評価

5-5 二層構造型有機薄膜太陽電池の性能評価

5-6 本章のまとめ

5-7 参考文献

第6章 KPFM及びEFMによるバルクヘテロジャンクション型有機薄膜太陽電池の評価

6-1 緒言

6-2 KPFM測定

6-3 EFM測定

6-4 本章のまとめ

6-5 参考文献

第7章 時間分解静電気力顕微鏡による有機薄膜太陽電池の光励起電荷画像化

7-1 緒言

7-2 EFMを用いた光励起電荷検出

7-3 探針同期時間分解 EFMを用いた光励起電荷検出

7-4 二層構造太陽電池の時間分解光励起電荷画像化

7-5 本章のまとめ

7-6 参考文献

第8章 総括と今後の展望

付録

研究業績

第1章 序論

1-1 有機ナノ構造体中における電荷移動

電子移動は、化学の幅広い分野で基礎的かつ重要な現象である。物質の酸化還元、光化学反応、光合成の初期過程や生体内での信号伝達など、自然界のあらゆる場面でその機能の根幹を担っている。物質のナノ構造中で電荷がどのように振る舞うかは電子移動反応の本質的な理解のために重要となる。

また、電気伝導性を有する分子が発見されたことを機に^{1,2}、有機分子の電気的機能を積極的に活用し電子デバイスとしての応用を目指す「有機エレクトロニクス」と呼ばれる分野が始まった。従来の電子デバイスでは無機材料を主に用いてきたが、軽量性や柔軟性といった無機材料では得られない特徴を生かして、有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタなどのデバイス作製を目指して日々研究が進められている。

一方、「分子エレクトロニクス」と呼ばれる分野も近年注目を集めている。情報集積化技術の進展により、ムーアの法則³に従ったデバイスの小型化が進んできたが、従来の無機半導体デバイスでは限界を迎えるつある。そこで、1974年に Aviram と Ratner が单分子整流器の概念を理論として提唱したのを機に⁴、分子一つひとつに機能を持たせた分子デバイスの構築を目指した分子エレクトロニクス分野の研究が盛んにおこなわれるようになった⁵。また、生物が脳の中で行っている情報処理に似た動作を得ることを目的として、ニューラルネットワークを模倣した分子ネットワークを用いた情報処理も注目を集めている^{6,7}。

課題

自然界では驚くべき高効率の電荷輸送が実現しているが、マクロ分子系の大きな揺らぎの中で電荷移動の本質的重要性を担う立体配置は完全には明らかではない。また、有機・分子エレクトロニクス分野がいまだ実用化に至っていない原因の一つとして、デバイス内で生成した電子・電荷のダイナミクスとデバイスの局所構造との関連という基礎的な理解が不十分であることが挙げられる。有機エレクトロニクスにおいては有機分子の薄膜を形成してデバイスとするが、薄膜の構造や有機半導体薄膜/金属電極界面、あるいは異種有機半導体界面などの局所的な構造がデバイスの性能を決めるといわれている。また分子ネットワークデバイスにおいては、デバイスがどのようなネットワークを構築し、そのネットワークの中をどのように信号が伝わっていくかが重要となる。

このような基礎理解が不十分な理由として電荷ダイナミクス評価技術の未発達があげら

れる。例えば、有機エレクトロニクスにおいてデバイスを評価する際には、デバイス全体のマクロな電気特性を評価するのが主流である。これはデバイス内部の電子・電荷の微視的描像を実時間で追跡できる測定手法が開発されていないためであり、その結果デバイスの基礎特性に関する十分な知見は得られていない。

すなわち、物質のナノ構造と電子・電荷のダイナミクスをナノスケールで評価できる手法の開発が必要となる。

1-2 走査型プローブ顕微鏡

走査型プローブ顕微鏡の発展

走査型プローブ顕微鏡（SPM）の誕生によって我々はナノメートルからオングストロームの世界に足を踏み入れることができるようになった。SPM は、ナノスケールで鋭利な先端を持った探針を用いて試料表面の構造を見ることのできる顕微鏡である。SPM を用いることで表面の構造を見るのみでなく、原子や分子に対して「性質を測る」⁸⁻¹⁰、「動かす」^{11,12}などといった操作までが行うことができるようになった。

SPM の歴史は 1982 年に Binnig と Rohrer らが走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscopy: STM)を開発したことから始まる¹³。両氏は翌年には、STM を用いて Si(111)(7x7)構造の原子分解能観測にも成功しており¹⁴、1986 年には STM の開発を称えられてノーベル物理学賞を受賞している。このように STM が高い空間分解能を持つ手法であることは折り紙付きである。のちに Binnig らは原子間力顕微鏡（Atomic force microscopy: AFM）の開発にも成功しており¹⁵、近年では原子分解能観測も可能になっている。

特に、AFM は STM と異なり、測定で探針-試料間に電流を流す必要がないため、原理的には試料の制限がなく、ありとあらゆるものに適用が可能である。また、測定に用いる探針の物性（磁性や導電性）を選ぶことで、磁気力や静電気力が測定可能である（磁気力顕微鏡：MFM と静電気力顕微鏡：EFM）。EFM では、ナノスケールでの電荷・分極検出が可能となる。さらに、測定方法を工夫することで試料の表面電位などの特定の物性値を測定することも可能となった¹⁶。これらの強力な手法、特にデバイス内電荷からの静電気力を検出する EFM は有機・分子エレクトロニクス分野でも利用されており、SPM の発明がナノサイエンスの発展を加速させたと言える。

課題

SPM の発明により、ナノスケールの世界が“見える”ようにはなったが、それはあくまで定常状態の話である。SPM では画像化をすることが一つの目的であるが、その目的を探針が試料表面を走査しながら画像を構成していくことで達成する。走査時間が一般的には数分以上、長いと一日かかることもあるため“遅い”手法であると認識されている。また、検出する信号(トンネル電流や原子間力など)が極めて微小であるため、高インピーダンス測定が不可欠である。そのため、力検出にかかる時定数の制限により、電荷などの速い動きをする対象を追跡することはできなかった。前項で述べたような有機ナノ構造体内での電荷ダイナミクスを観測するには SPM の時間分解能を向上させる必要がある。

1-3 本研究の課題

これまでに述べた課題を以下にまとめる。

- ① SPM の時間分解能向上
- ② 有機ナノ構造体内での電荷ダイナミクスの解明

これらを踏まえて、本研究では時間分解静電気力顕微鏡の開発と有機薄膜太陽電池への適用を課題とした。

まず、第一の課題として設定した「電荷の動きを追跡できる時間分解能を有した静電気力顕微鏡の開発」により、あらゆる有機物質中の電荷ダイナミクスを検討することが可能となる。また試料としては、光励起電荷を用いるデバイスとして代表的な有機薄膜太陽電池を選択し、薄膜内部の電荷ダイナミクスを明らかにする。有機薄膜内での電荷ダイナミクスを理解することで、有機ナノ構造体中の電荷のふるまいに共通する基礎的な知見を得られることが期待される。

1-4 本論文の構成

本論文の構成は以下のとおりである。

- ・第 1 章では、本研究の背景及び当該分野で解決すべき課題について述べた。
- ・第 2 章では、AFM および EFM の基礎事項を説明し、これまでに報告してきた EFM の高時間分解能化への取り組みについてもまとめる。

- ・第3章では、有機薄膜太陽電池の原理やデバイス構造などに関して述べ、従来の太陽電池評価法についても説明する。
 - ・第4章では、本研究で開発した探針同期型時間分解EFMの原理を述べる。また、数値シミュレーションと模擬実験による装置特性評価について述べる。
 - ・第5章では、本研究で作製した有機太陽電池薄膜の構造評価について述べる。また、光照射実験を行った試料の太陽電池としての性能評価についても述べる。
 - ・第6章では、非光照射下における有機薄膜太陽電池の定常的な電気的特性を従来のEFMを用いて測定した結果を述べる。
 - ・第7章では探針同期型時間分解EFMを有機薄膜太陽電池に適用し、光照射によって生成した電荷の動きを実時間で画像化した結果について述べる。
 - ・第8章では、本研究の結論を述べ、今後の展望について記す。
- ・付録としてドイツのフリッツハーバー研究所で行った、探針増強ラマン分光測定に向けたラマン顕微鏡構築についての試みについて述べる。

1-5 参考文献

1. Akamatsu, H. & Inokuchi, H. On the Electrical Conductivity of Violanthrone, Iso-Violanthrone, and Pyranthrone. *J. Chem. Phys.* **18**, 810–811 (1950).
2. Chiang, C. K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
3. Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* **38**, (1965).
4. Aviram, A. & Ratner, M. A. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277–283 (1974).
5. Ratner, M. A brief history of molecular electronics. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 378–381 (2013).
6. Hopfield, J. J. & Tank, D. W. Computing with Neural Circuits: A Model. *Science (80-.)* **233**, 625–633 (1986).
7. Escárcega-Bobadilla, M. V *et al.* Nanorings and rods interconnected by self-assembly mimicking an artificial network of neurons. *Nat. Commun.* **4**, (2013).
8. Stipe, B. C., Rezaei, M. A. & Ho, W. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science (80-.)* **280**, 1732–1735 (1998).
9. Sugimoto, Y. *et al.* Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy. *Nature* **446**, 64–67 (2007).
10. Mohn, F., Gross, L., Moll, N. & Meyer, G. Imaging the charge distribution within a single molecule. *Nat. Nanotechnol.* **7**, 227–231 (2012).
11. Sugimoto, Y., Yurtsever, A., Hirayama, N., Abe, M. & Morita, S. Mechanical gate control for atom-by-atom cluster assembly with scanning probe microscopy. *Nat. Commun.* **5**, 1–7 (2014).
12. DM, E. & EK, S. Positioning single atoms with scanning tunnelling microscope. *Nature* **344**, 524 (1990).
13. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57–61 (1982).
14. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. 7 x 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120–123 (1983).
15. Binnig, G. & Quate, C. F. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
16. Nonnenmacher, M., O’Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921–2923 (2019).

第2章 原子間力顕微鏡を応用した種々の手法

2-1 緒言

本章では本研究に用いた原子間力顕微鏡(AFM)と静電気力顕微鏡 (EFM) の原理・特徴を述べる。また、これまでに報告されている時間分解 EFM の概要をまとめる。

2-2 原子間力顕微鏡 (AFM)

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) は走査型プローブ顕微鏡(Scanning probe microscopy : SPM)の一つであり、1986 年に Binnig らによって考案されたのを端緒に様々な発展を遂げてきた。基本的なコンセプトとしては、カンチレバーといわれる微小探針で試料表面をなぞり、表面形状や種々の物理的性質を検出・画像化する手法である。カンチレバー先端の曲率半径は一般的に数 10nm 程度であり、ナノスケールでの試料評価ができるため、分子エレクトロニクスなどのナノ材料を取り扱う分野では強力な手法として広く知られている^{1,2}。また、探針試料間に働く力を検出しているため、試料は導電性の物のみならず、半導体・絶縁体といったあらゆる物性を持った試料に対して適用可能な手法である。

AFM の基本的な構成を図 2-1 に示す。カンチレバーと試料表面を接近させ、カンチレバーの反り具合や振動の様子が一定になるように探針一試料間距離を制御しながら走査することで様々な表面形状が得られる。カンチレバーの変位は、背面で反射したレーザー光の変位を 4 分割位置敏感光検出器で検出する光てこ方式が一般的である。

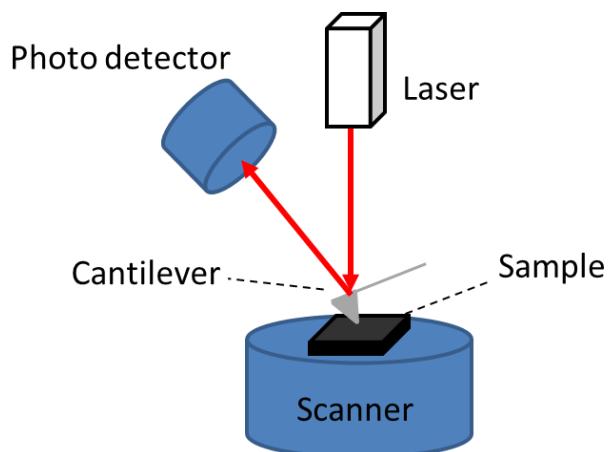


図 2-1 AFM の模式図

表面形状の取得に限れば、カンチレバーを共振周波数で強制振動させ、その振幅が一定になるように探針-試料間距離をフィードバック制御するタッピングモードが広く用いられている。タッピングモードにおける装置のブロックダイアグラムをもとに、AFM の基本的な動作原理を記す。図 2-2 は光てこ方式でカンチレバーの変位を検出した際のタッピングモード AFM のブロックダイアグラムである。探針の励振はカンチレバーの共振周波数に相当する交流電圧を励振用ピエゾに印加することで行う。XY 方向の走査は、XY ピエゾスキャナーによって試料台を動かして行う。位置敏感光検出器の出力は増幅器を通り、RMS-DC コンバーターで振動の正弦波の RMS 信号（振幅の $1/\sqrt{2}$ ）に変換される。RMS 信号を PI フィードバック回路に入力し、リファレンス信号と一致するように Z 軸ピエゾスキャナーをフィードバック制御する。試料ステージを XY 方向に動かしながら Z 方向の距離制御を行うことで、3 次元的な試料の表面形状像が得られる。

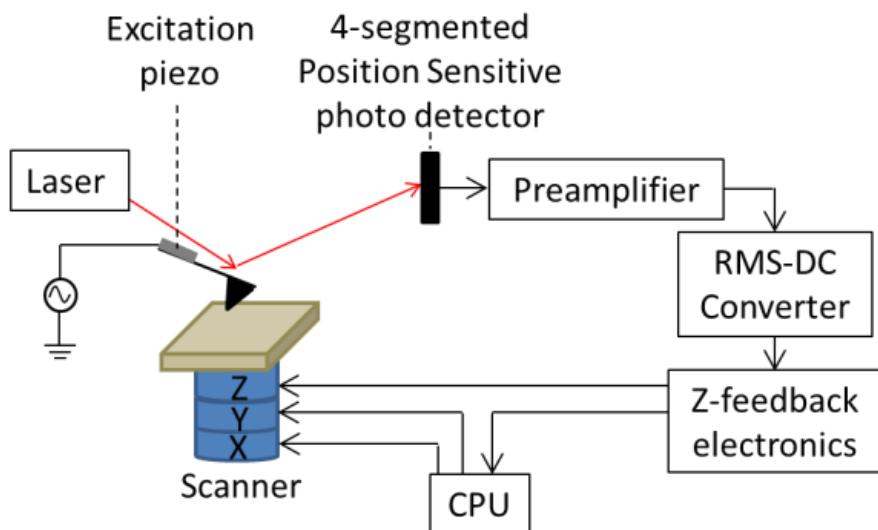


図 2-2 Tapping モード AFM のブロックダイアグラム

近年ではカンチレバーの共振周波数の変化が一定になるようにフィードバックをかける周波数変調モード (Frequency Modulation mode : FM モード) も頻繁に用いられる^{3,4}。 FM モードにおける装置のブロックダイアグラムを図 2-3 に示す。タッピングモードでは固有周波数で強制振動させているのに対し、FM モードでは、カンチレバーを自励振動させることで常に共振周波数で振動している。そのため、カンチレバーの変位信号は、プリアンプ、位相シフターを通して励振ピエゾに入力され、正帰還ループを構成している。周波数シフト

は位相同期回路（Phase-Locked Loop : PLL）で検出される。

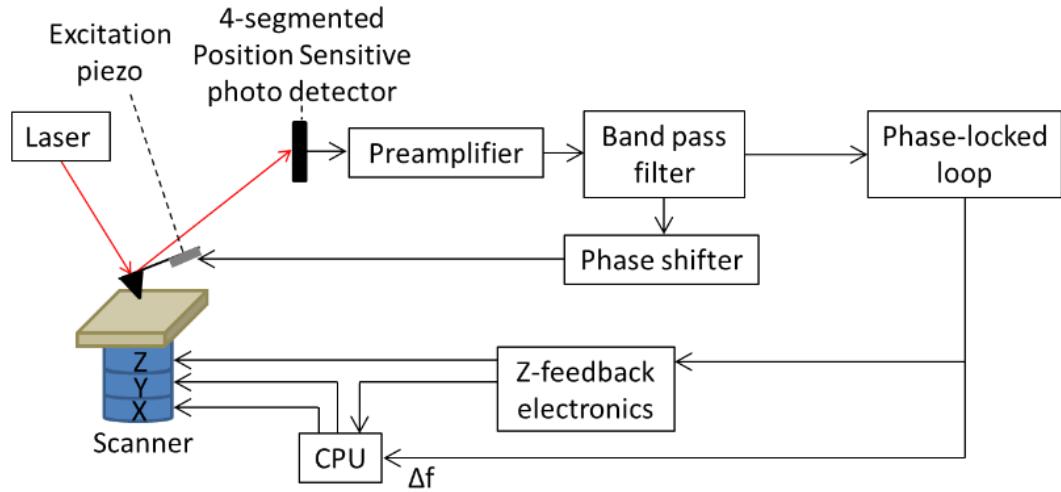


図 2-3 FM モード AFM のブロックダイアグラム

フィードバック信号の変化を決める探針—試料間の相互作用力は Lennard-Jones 型のポテンシャルで表される。このポテンシャルは探針試料間距離を r として、

$$U(r) = Ar^{-12} - Br^{-6}$$

となる。ここで、第 1 項目が斥力項、第 2 項目が引力項である。

図 2-4 に Lennard-Jones 型ポテンシャルと、タッピングモードと FM モードの測定領域を示す。タッピングモードでは振幅の減衰量がフィードバック信号に使われるため、探針と試料が接触し、斥力が働く領域で走査を行う。

一方、FM モードでは探針-試料間に働く微小な引力による周波数シフトをフィードバック信号として使うため、タッピングモードと比較すると接触は弱くなり、条件によっては非接触の表面観測も可能になるため探針や試料へのダメージを軽減できるという利点がある。FM モードにおいては、周波数シフトの検出感度を向上させるために、空気によるダンピングの影響を抑え、カンチレバー振動の Q 値が高くなる真空中で実験を行うことが一般的である。

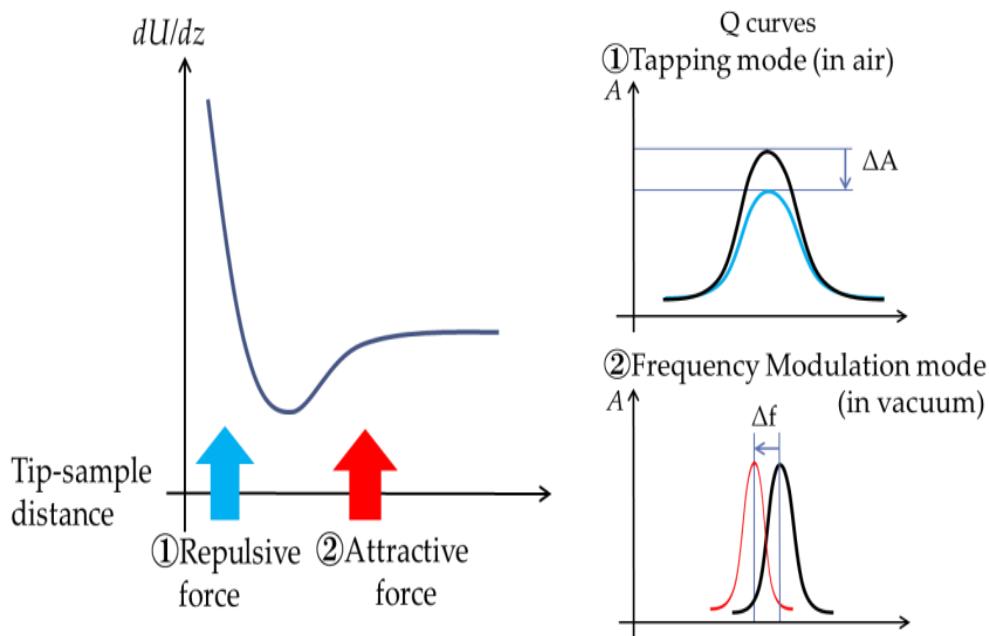


図 2-4 Lennard-Jones 型ポテンシャルと各モードの関係

超高真空中で FM モードの観測を行うことで原子レベルの分解能が得られていることが知られている。さらに探針先端を CO 分子で修飾することで有機分子の化学結合まで可視化されるなど、極限の空間分解能をもった測定技術といえる。

より詳細に探針試料間にはたらく力と周波数シフトの関係を述べる。まず、カンチレバー振動が調和振動子とすると、共振周波数 f_0 は

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

と与えられる。ここで、 k はカンチレバーのバネ定数、 m はカンチレバーの実効質量を表す。ここに試料との相互作用によって、力 F_{int} がはたらいたとすると、共振周波数は次式のようにシフトする。

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k - \partial F_{int}/\partial z}{m}}$$

$k \gg \partial F_{int}/\partial z$ であることが多いので、周波数シフト Δf は、

$$\Delta f = f - f_0 = -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F_{int}}{\partial z}$$

となる。このように周波数シフトは力そのものではなく、力勾配に比例することが知られている。したがって、力勾配が正になる引力領域では周波数が下がり、斥力領域では周波数があがるため、力の種類を見分けることも可能である。

さらに、従来の AFM 測定は 1 枚の画像あたり 10 分程度と測定に長い時間がかかるため、測定の高速化への試みもなされている^{5,6}。

2-3 静電気力顕微鏡 (EFM)

静電気力顕微鏡 (Electrostatic Force Microscope : EFM) は基本的には AFM と同様の構成で、探針-試料間に外部電圧を印加することで静電気力を検出するものである⁷。AFM を用いた静電気力測定は 1988 年に Martin らがシリコン表面で行ったものが始まりである⁸。

基本的な EFM の構成を図 2-5 に示す。探針試料間に電圧を印加し、カンチレバーの振幅や共振周波数のシフトを通して静電気力を選択的に検出する。

探針試料間に電圧 V を印加すると検出される静電気力 F_e は

$$F_e = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V - V_s)^2$$

とあらわされる。ここで C は探針試料間の静電容量、 z は探針試料間距離、 V_s は試料の表面電位を表す。静電気力は容量的な力として検出され、周波数シフト Δf としては

$$\Delta f \propto \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V - V_s)^2$$

として検出される。

表面形状と静電気力の同時検出を行う場合、探針-試料間に、直流電圧に重畠した交流電圧 $V = V_{DC} + V_{AC} \cos \omega t$ を印加することで静電気力を変調し、ロックインアンプを用いて検出する方法が用いられる⁷。先に述べたように、周波数シフトは印加電圧に対して二次関数的に変化するため、周波数 ω の交流電圧を印加し、ロックインアンプで周波数シフトの ω 成分を検出すると、図 2-6 のような入力と出力の関係が得られる。出力は探針試料間ポテンシャル二次曲線の傾きを反映し、試料の分極率や電荷分布を反映する。

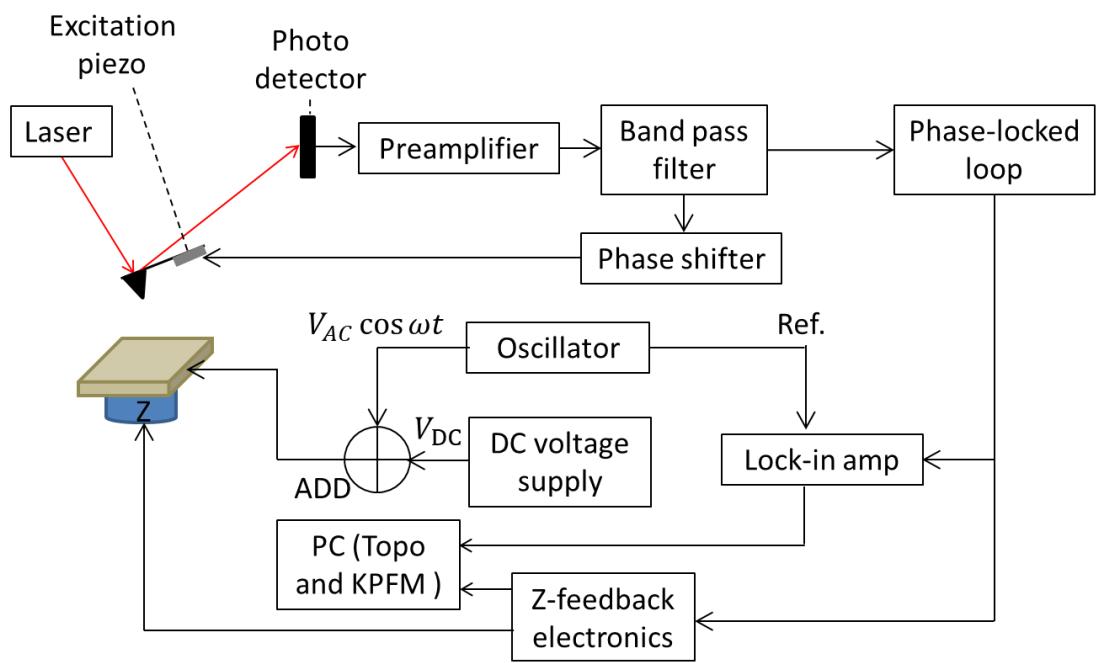


図 2-5 EFM の基本構成

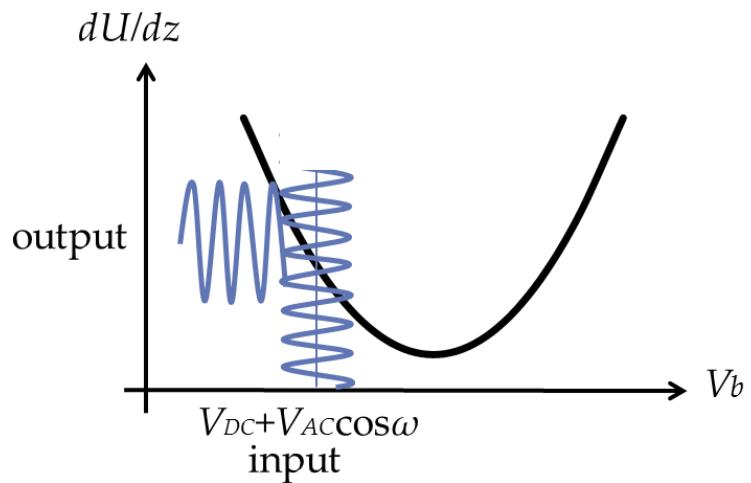


図 2-6 電圧変調 EFM における入力電圧と得られる出力の関係

2-4 ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)

前項で EFM による静電気力測定を行うと、探針-試料間の静電容量に起因した静電気力が検出され、印加電圧に対して二次曲線的にふるまう周波数シフトが得られることを述べた。EFM で観測される静電気力は $\frac{\partial C}{\partial z}(V - V_s)^2$ に比例するため、 V_s に関する定量的な情報を直接求めることは難しい。

V_s に関する定量的な情報を調べるために考案されたのがケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) である⁹。KPFM は EFM の一種である。図 2-7 に KPFM の原理図を示す。ここでは、仕事関数差が eV_s の探針と試料を考える。両者間が絶縁されているときは真空準位がそろっており、図(a)のようになる。探針試料間を電気的に接続すると、仕事関数の小さい側から大きい側、この場合は試料から探針に電子が流れ込み、真空準位がシフトする。このとき、探針は負に、試料は正に帯電した状態であるので、探針試料間には静電気力が働く。この静電気力は、探針試料間の表面電位差に起因する力なので、表面電位差 eV_s を打ち消すように、 $V_{DC} = V_s$ を印加することで静電気力は最小となる。つまり、最小の静電気力が得られるように印加電圧 V_{DC} を調整することで、表面電位差に対応する値が得られ、試料の局所電位を評価することができる。印加電圧 V_{DC} を調整しながら試料表面を走査することで、局所電位分布像を得ることが可能である。

この直流電圧に関する操作は、探針試料間に形成されるポテンシャル二次曲線の、極小値をもつ電位をマッピングすることと同義である。実際の KPFM 測定では、EFM と同様に探針試料間に、直流電圧に重畠した交流電圧 $V = V_{DC} + V_{AC} \cos \omega t$ を印加する。この印加電圧によって引き起こされる周波数シフトが極小になるように直流電圧 V_{DC} をフィードバック制御することでポテンシャルが極小となる V_{DC} を探し出す。

FM モード KPFM のブロックダイアグラムを図 2-8 に示す。基本的には FM-EFM の装置構成と同じであるが、KPFM 用に探針試料間電圧印加用回路と直流電圧のフィードバック回路が組み込まれている。KPFM では、探針試料間に直流電圧 V_{DC} に重畠した交流電圧 $V_{AC} \cos \omega t$ を印加し、この交流電圧の周波数に対応したカンチレバーの共振周波数シフト Δf_{AC} をロックインアンプで検出する。この周波数シフト信号をもとに、KPFM Feedback 部で直流電圧の調整が行われる。フィードバック制御された直流電圧の値を表面形状取得と同時に PC に入力し分布図として再構成することで、KPFM では表面電位の空間分布像を得ることができる。

本研究では、交流電圧 $V_{AC,p-p} = 1V$ 、変調周波数 2kHz を用いた。

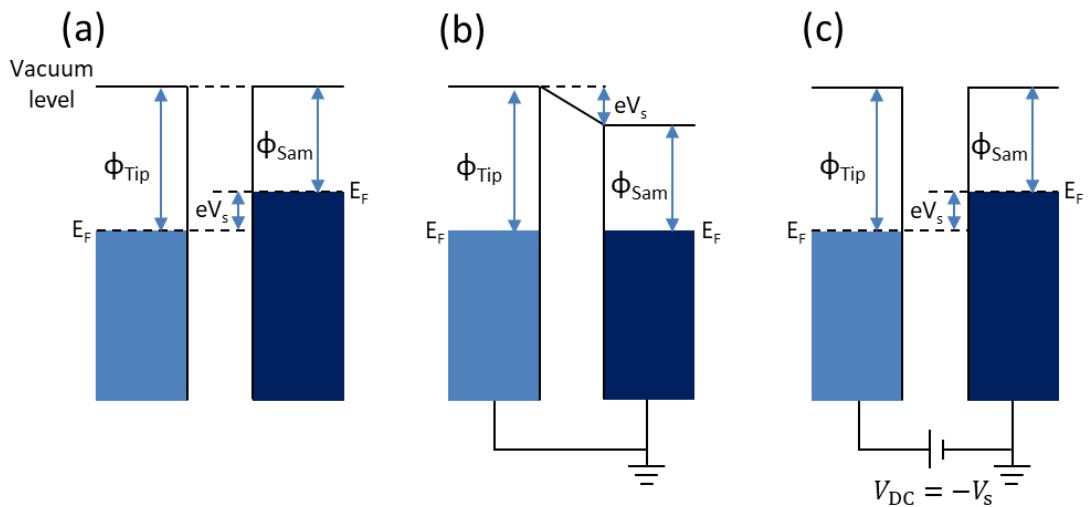


図 2-7 KPFM における探針と試料のエネルギーダイアグラムの概略 (a)絶縁されているとき。この場合探針と試料の真空準位はそろっている。(b)電気的に接続されたとき。フェルミレベルがそろうように電子が移動し、真空準位がシフトする。(c)接触電位差に相当する電圧を印加したとき。

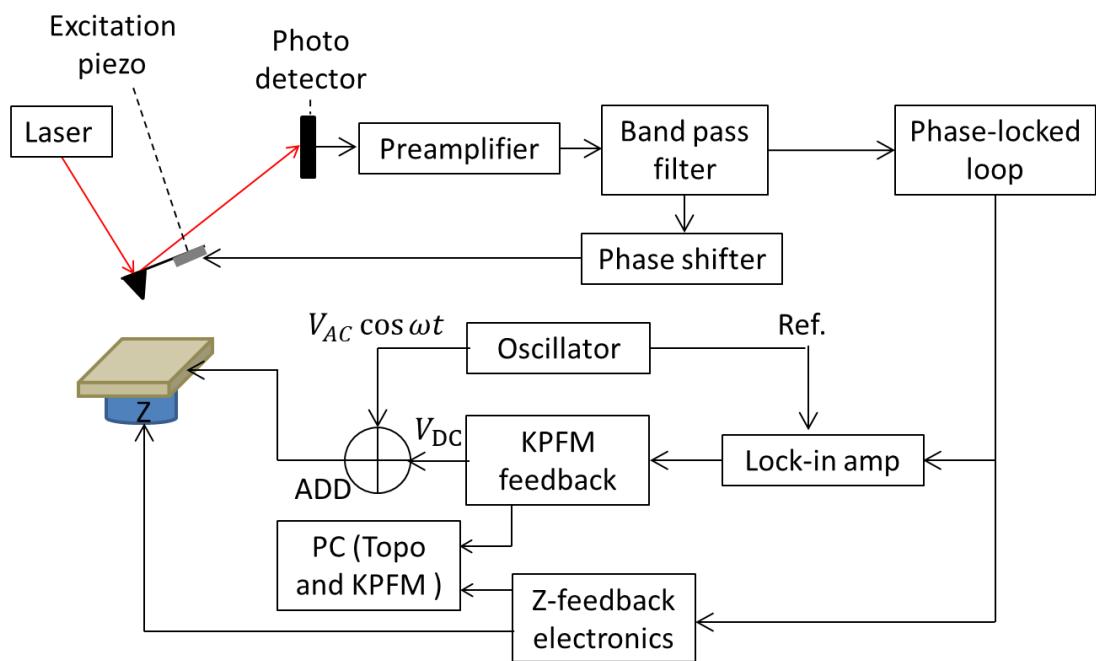


図 2-8 FM-KPFM のブロックダイアグラム

2-5 時間分解静電気力顕微鏡(時間分解 EFM)

ここまで述べたように、EFM はナノスケールにおける静電的な情報を調べることのできる有力な手法である。しかしながら、従来法では定常状態における情報のみをナノスケールの空間分解能で観測するものであり、電荷のダイナミクスを捉えることはできなかった。EFM を含めた SPM 一般では、ピコアンペアやピコニュートンといった微小な物理量を検出する必要があるため、検出系のインピーダンスは高く、十分な S/N 比を実現する現実的な検出時定数は 1 ミリ秒程度である。この遅い時定数のために EFM の時間分解能が制限されてきた。

一方、レーザー光学の分野では検出系の帯域による時間分解能の制限を巧みに回避する手法が多く提案されてきた。代表的なものとしてポンププローブ法があげられる¹⁰。ポンププローブ法はポンプ光とプローブ光と呼ばれるパルス光対を用いて行われる。ポンプ光で試料の光誘起現象（光励起状態や反応中間体）を引き起こし、任意の時間遅延させたプローブ光を照射し、その反射や減衰を観測する。観測したプローブ光の強度は、ポンプ光照射から遅れた時間後の試料の状態を反映するので、任意の時間における情報を取り出すことができる。レーザー光学の発展により超短パルス光が得られるようになったことから、フェムト秒やアト秒の時間領域における測定も盛んにおこなわれている^{11,12}。光ポンププローブ法では高い時間分解能は得られるものの、空間分解能は光の回折限界に制限される。

このような背景の中、近年 SPM の低い時間分解能を克服し、高空間・時間分解能の両立を目指した研究が進められてきた。時間分解 SPM の発展は走査型トンネル顕微鏡(Scanning tunneling microscopy : STM)では古くから行われてきた¹³⁻¹⁸。パイオニア的存在として、Hammers らが 1990 年にパルスレーザー光を用いて Si(111)上で光起電力を測定した例があげられる¹⁵。光パルス照射とトンネル電流の非線形な関係性を利用した時間分解法を報告し、1マイクロ秒オーダーでの光起電力の緩和を観測している。

一方で、STM では探針試料間のトンネル電流を検出する手法であるため、対象となる試料が導体に制限されるという問題が生じる。その点、EFM は力検出であるため、原理的には伝導性が限りなく低い試料に対しても適用が可能である。絶縁体上で過渡的に生成した局所電荷のダイナミクスは有機薄膜太陽電池や光合成、絶縁体基板上に形成された分子ネットワーク中の電子移動など広範な現象を理解するうえで重要な要素となる。これらの系を追跡するには高空間・時間分解能が必要となるが、これに足る観察手法は開発されていない。

時間分解 EFM を用いた測定では、有機薄膜太陽電池や有機トランジスタなどの有機デバ

イス内部に生じた電荷の動きを測定することが主な目的として研究が行われてきた。これらの有機デバイスでは、試料の局所的な不均一性（界面やグレイン境界の構造）が電荷ダイナミクスに大きく影響するため、時間分解 EFM の高空間・時間分解能での電荷検出という特徴が注目視されている。たとえば有機薄膜太陽電池内部の性能に大きく影響するキャリアの再結合やトラップされるプロセスはキャリア寿命に強く関連する。第 3 章で述べるように、生じる光励起電荷の寿命はマイクロ秒オーダーの時間スケールである。

さらに、サブマイクロ秒の時間分解能は一般的な電子のトンネリングプロセスを観測するのにも十分である。たとえば、STM におけるトンネル距離は、探針試料間距離（トンネルバリア長）が 1.5nm、試料電圧 1 V のときに約 10pA である。10pA は 1 秒当たりに流れれる電子数が約 6×10^6 個であるので、電界が印加された状況下での電子の平均的には 0.1~1 マイクロ秒で 1 個の電子が移動することを意味している。

したがって、サブマイクロ秒の時間分解能を実現すれば、時間分解 EFM で電荷追跡を行うことが可能となるため、多くの時間分解 EFM の構築はサブマイクロ秒の分解能を目標として行われてきた。

ここでは、これまでに報告してきた時間分解 EFM の概要を述べる。

直接時間分解法

直接時間分解法はその名の通り、これまでに報告してきた時間分解静電気力顕微鏡の中でもっとも直接的な方法である。EFM では探針試料間の静電気力検出を探針の振幅、あるいは周波数変化を検出することで実現する。試料に電気あるいは光刺激を与えた後に生じる探針振動状態の時間発展をそのまま観測することで、探針直下で生じた静電的な現象の時間変化を捉えることができる。

この手法は、1990 年に Schönenberger らが報告したのが始まりである¹⁹。Schönenberger らは導電性基板上に形成した窒化シリコン膜に対して電圧パルスを印加することで電荷を注入した。その後電圧停止後に数秒程度かけて起こる電荷緩和プロセスを検出した結果を報告している。この研究では、電荷信号は探針の振幅変化から読み取っているが、以降周波数シフト検出が主流になっていく。

太陽電池材料に関しても同様の手法を適用した報告があり、2001 年に Krauss らは CdSe ナノ結晶に対して、光照射後の周波数シフトを直接観測することで、光起電力の時間発展を調べた結果を報告している²⁰。また Ginger らは、2006 年以降に有機薄膜太陽電池に関する研究成果を報告している^{21,22}。

これらいすれも、時間分解 EFM のプロトタイプとして当該分野の発展に多大な貢献をし

たが、その時間分解能は高くてもミリ秒程度であり、光励起電荷の速い動きを追跡するには不十分であった。直接時間分解法では周波数シフトの検出速さ、すなわち PLL の時定数で時間分解能が制限される。実用的には信号增幅やフィルタリングのため、PLL を用いた周波数検出の時定数は 1 ミリ秒程度であり、より高い時間分解能の実現を困難にしている。

瞬時周波数法

PLL などの検出法による限界を克服するために、いくつかの時間分解 EFM 法が提案してきた。その一つが Ginger らによって報告された瞬時周波数法である^{23,24}。この手法では、正弦波状に振動する EFM 探針のすべての動きを高速データ取り込みシステム（サンプリングレート 100MHz）によって記録し、ヒルベルト変換を用いて復調することで、探針振動の「瞬時周波数」の時間変化を記録するものである。「瞬時周波数」はある瞬間における振動位相の時間変化量（時間微分）として定義される。瞬時周波数を検出するための手順として、①すべての探針変位の時間変化を記録、②変位信号のフィルター処理、③ヒルベルト変換、④ヒルベルト変換で得られた探針振動位相の微分処理、といったプロセスで行なわれる。Ginger らは、立ち上がり時間 τ の電圧パルスを試料に印加し、瞬時周波数の時間変化を検討した。探針の瞬時周波数は、電圧パルスによる刺激によって過渡的な変化を示し、続いて定常状態に落ち着くまで緩和していく。Ginger らはこの時間変化の中の過渡応答部分は明らかなピークを示し、そのピークに達するまでの時間 t_{FP} が電圧パルスの立ち上がり時間 τ に依存して変化することを明らかにした。また、この表面起電力の立ち上がり時間と t_{FP} の相関を利用し、有機薄膜太陽電池で生じる光励起電荷の相対的な蓄積速度のマッピングを報告している。

しかし、瞬時周波数法では、 t_{FP} は起電力の立ち上がり時間の影響のみならず、フィルター処理に用いるバンドパスフィルターによる遅れを含み、これは完全には補正できない。この遅れは特に探針の振動周期（典型的には 3 マイクロ秒程度）以内に起こる速い現象に影響するため、サブマイクロ秒からマイクロ秒の現象に対する感度の低下につながる。また、探針運動を記録するための取り込みシステムの帯域幅によって時間分解能が制限される。

Fast Free Force Recovery 法

カンチレバーの運動を高速データ取り込みシステムですべて取り込むことで力測定する方法として、他に Collins らによって報告された Fast Free Force Recovery (F³R) 法が知られている^{25,26}。F³R 法は、G-mode²⁷ と呼ばれるプラットフォームに基づいており、時間分解

能5マイクロ秒を達成したと報告している。この手法は探針変位を $Y(\omega)$ 、カンチレバーの伝達関数を $H(\omega)$ 、探針試料間に働く力を $F(\omega)$ として、

$$Y(\omega) = H(\omega)F(\omega)$$

となる関係性を利用している。伝達関数 $H(\omega)$ は、カンチレバーの熱雑音測定や Q カーブ測定によって実験的に明らかになるため、すべての探針振動 $Y(\omega)$ を記録すれば逆畳み込みによって探針試料間に働く力 $F(\omega)$ を検討することができる。

本手法の手順として、①すべての探針変位の時間変化を記録、②変位信号のフィルター処理、③探針変位信号のフーリエ変換、④探針変位信号のフーリエ成分に対する逆畳み込み、⑤探針変位の逆フーリエ変換、といったプロセスで行われる。

F^3R 法では、すべての探針運動のデータを取り込むため、EFM 測定で典型的な 256×256 ピクセルの領域に対して、該当論文で述べられているような各ピクセル当たり 4ms、サンプリングレートを 4 MHz で測定すると、4 GB の膨大なデータを取り扱う必要がある。また、力信号の平均化処理を行わないため、サブマイクロ秒から数マイクロ秒では十分な S/N での測定を実現できない。

2-6 本章のまとめ

本章では、AFM や EFM の基本的なモードや装置構成に関して述べた。また、これまでに報告されている時間分解 EFM についてまとめた。時間分解 EFM はいまだ発展途上の技術であり、特にサブマイクロ秒の時間領域における感度向上が課題となっている。

2-7 引用文献

1. 森田清三. はじめてのナノプローブ技術. (工業調査会, 2001).
2. 秋永広幸. 走査型プローブ顕微鏡入門. (オーム社, 2013).
3. Giessibl, F. J. Surface by Atomic Force Microscopy. *Science (80-.)*. **267**, 68–71 (1995).
4. Dagdeviren, O. E., Götzen, J., Hölscher, H., Altman, E. I. & Schwarz, U. D. Robust high-resolution imaging and quantitative force measurement with tuned-oscillator atomic force microscopy. *Nanotechnology* **27**, 1–10 (2016).
5. Ando, T. ScienceDirect High-speed AFM imaging. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **28**, 63–68 (2014).
6. Kodera, N., Yamamoto, D., Ishikawa, R. & Ando, T. Video imaging of walking myosin v by high-speed atomic force microscopy. *Nature* **468**, 72–76 (2010).

7. Mikamo-satoh, E., Yamada, F. & Takagi, A. Electrostatic force microscopy : imaging DNA and protein polarizations one by one. *Nanotechnology* **20**, 1–6 (2009).
8. Martin, Y., Abraham, D. W. & Wickramasinghe, H. K. High-resolution capacitance measurement and potentiometry by force microscopy microscopy l. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1103 (1988).
9. Nonnenmacher, M., O’Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921–2923 (1991).
10. Othonos, A. Probing ultrafast carrier and phonon dynamics in semiconductors. *J. Appl. Phys.* **83**, 1789–1830 (1998).
11. Lara-Astiaso, M. *et al.* Attosecond Pump-Probe Spectroscopy of Charge Dynamics in Tryptophan. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 4570–4577 (2018).
12. Gaab, K. M. & Bardeen, C. J. Wavelength and Temperature Dependence of the Femtosecond Pump - Probe Anisotropies in the Conjugated Polymer MEH-PPV: Implications for Energy-Transfer Dynamics. *J. Phys. Chem. B* **108**, 4619–4626 (2004).
13. Jr., G. N. & Freeman, M. R. Picosecond Resolution in Scanning Tunneling Microscopy. *Science (80-.).* **262**, 1029–1032 (1993).
14. Takeuchi, K. & Kasahara, Y. High-speed optical sampling measurement of electrical wave form using a scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3548–3549 (1993).
15. Hamers, R. J. & Cahill, D. G. Ultrafast time resolution in scanned probe microscopies. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2031–2033 (1990).
16. Cho, J., Hwang, T. Y. & Zewail, A. H. Visualization of carrier dynamics in p(n)-type GaAs by scanning ultrafast electron microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111**, 2094–2099 (2014).
17. Mogi, H. *et al.* Development of laser-combined scanning multiprobe spectroscopy and application to analysis of WSe₂/MoSe₂ in-plane heterostructure. *Appl. Phys. Express* **12**, 1–7 (2019).
18. Elsaesser, T., Laboratories, T. B., Lugli, P., Universita, S. & Roma, I.-. Initial Thermalization of Photoexcited Carriers in GaAs. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1757–1760 (1991).
19. C. Schonenberger, S. F. A. Observation of Single Charge Carriers by Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3162–3165 (1990).
20. Krauss, T. D., Brien, S. O. & Brus, L. E. Charge and Photoionization Properties of Single Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1725–1733 (2001).
21. Coffey, D. C. & Ginger, D. S. Time-resolved electrostatic force microscopy of polymer solar cells. *Nat. Mater.* **5**, 735–740 (2006).
22. Cox, P. A. *et al.* Imaging Charge Transfer State Excitations in Polymer/Fullerene Solar Cells with Time-Resolved Electrostatic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2852–

- 2858 (2015).
- 23. Giridharagopal, R. *et al.* Submicrosecond Time Resolution Atomic Force Microscopy for Probing Nanoscale Dynamics. *Nano Lett.* **12**, 893–898 (2012).
 - 24. Karatay, D. U., Harrison, J. S., Glaz, M. S., Giridharagopal, R. & Ginger, D. S. Fast time-resolved electrostatic force microscopy: Achieving sub-cycle time resolution. *Rev. Sci. Instrum.* **87**, (2016).
 - 25. Collins, L. *et al.* Breaking the Time Barrier in Kelvin Probe Force Microscopy: Fast Free Force Reconstruction Using the G-Mode Platform. *ACS Nano* **11**, 8717–8729 (2017).
 - 26. Collins, L. *et al.* Time resolved surface photovoltage measurements using a big data capture approach to KPFM. *Nanotechnology* **29**, (2018).
 - 27. Belianinov, A., Kalinin, S. V. & Jesse, S. Complete information acquisition in dynamic force microscopy. *Nat. Commun.* **6**, 1–7 (2015).

第3章 有機薄膜太陽電池

3-1 緒言

本章では有機薄膜太陽電池に関する概要をまとめるとともに、これまでに行われた走査型プローブ顕微鏡を用いた有機薄膜太陽電池研究について述べる。

3-2 有機薄膜太陽電池の基礎

背景

太陽電池とは、太陽からの光エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイスのことである。太陽光エネルギーは資源量が豊富¹であることから、石油代替エネルギーとしての有効利用が活発に検討されている。従来の太陽電池はシリコン系太陽電池と呼ばれ、n型/p型シリコンを組み合わせて用いたものである。変換効率が20%を超える製品が一般に流通し、その変換効率も改善され続けている。

シリコン系太陽電池の性能が上がり一般家庭にも普及している一方で、製造コストや重量などの問題があげられている。この問題を解決しようと、有機分子を発電部として用いる有機系太陽電池の研究が進んでいる。特に有機薄膜太陽電池²は、以下に述べるようなシリコン系太陽電池では得られない数多くの特徴³があることから様々な方面から研究が進められている。

① 軽量性

結晶シリコン系太陽電池の1/10程度の重量が実現できる。重量が増すと設置場所に耐荷重性の制限が出てくる。

② 柔軟性

ありとあらゆる場所への設置が可能となる。窓材や曲面への設置や、ウェアラブル端末のエネルギー源としての利用が期待できる。

③ 印刷法での膜形成が可能

溶液プロセスでの作製が可能なことから、ロールツーロール法などの印刷法で大面積化が可能である。また、設備及びランニングコストが低減できる。

④ 意匠性

様々な吸収波長をもつ原料を選択できるため、ある程度の色の選択が可能である。

有機薄膜太陽電池の始まりは 1958 年の Calvin らの研究までさかのぼる。Calvin らは、Mg ポルフィリンに光を照射することで光電流が取り出せることを見出した⁴。この発見を端緒に、太陽電池として応用する試みが行われてきたが、実用的な光-電気変換効率は得られることはなかった。一つのブレークスルーとして、1986 年に銅フタロシアニンとペリレン顔料という異種物質を積層することで、変換効率 1 % と当時の他の報告例と比較して非常に高い値を報告し注目を浴び、現在開発されている有機薄膜太陽電池のプロトタイプとなっている⁵。その後、1991 年に平本らによって p-i-n 接合と呼ばれる構造が提案された⁶。p-i-n 接合中の i 層は有機薄膜太陽電池を形成する 2 種類の材料を共蒸着して作製される層であり、後述するバルクヘテロジャンクション接合の先駆けとなる構造であることが明らかになった。

有機薄膜太陽電池の技術課題として、光電変換効率の向上が大きな課題とされており、10%を超える変換効率が実現されているが^{7,8}、今日においてもシリコン系太陽電池には遠く及んでいないのが現状である。理論的には有機薄膜太陽電池を用いて 20%以上の変換効率が実現できるという報告もある^{9,10}。このような中で、先に述べた積層型やバルクヘテロジャンクション型といった薄膜構造によって性能が大きく左右されるため、ナノ構造制御が変換効率向上に不可欠であるという認識は世界共通のものとなった。

現在主流の有機薄膜太陽電池では、材料として主に共役高分子が用いられる。共役系高分子は π 電子系を有しており、電子ドナーとして使われることが多い。一般的な共役系高分子の可視光における吸光係数は 10^5 cm^{-1} 程度とシリコン系太陽電池に比べて高い値を示すため、薄膜でも十分な光吸収が得られる¹¹。

一方で、クーロンの法則 $F = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2}$ により電荷間にはたらく力が表されるが、共役系高分子ではこの比誘電率 ϵ が小さいために、光照射によって生成したプラス-マイナス電荷対(励起子)は、およそ分子内に局在化したフレンケル励起子として生じる。比誘電率が比較的大きいシリコン系太陽電池で生じるワニエ励起子(結晶内にある程度の広がりをもつ)とは異なり、室温の熱エネルギーを利用した電荷分離が容易ではなく、有機系太陽電池の光電変換効率が上がらない要因の一つと言われている。

変換効率向上には分子合成や分子膜のナノ構造制御、デバイス構造の最適化など様々な観点からアプローチされており、そのほとんどが光電荷分離や電荷再結合プロセスを改善するためのナノ構造の制御を目的に研究されている^{2,12-18}。

こうした中で、実際に作製したデバイスの構造とナノスケールの電荷ダイナミクスを直接関連付けて調べることのできる新しい評価法が求められている。

デバイスの基本構造と動作原理

有機薄膜太陽電池の基本構造は図 3-1 に示したように、1 対の電極の間に電子ドナー/アクセプター分子からなる活性層が配置された形態をしている。光を活性層まで透過させる必要があることから、陽極には透明電極である酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide; ITO) が用いられることが多い。ドナー部で生成した正孔を輸送する層として一般的に PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/ polystyrene sulfonate) が用いられる。

動作原理は以下のとおりである。

1. 活性層（主にドナー分子層）で光吸収が起こり、励起子が生成する。
2. 励起子のエネルギーがドナー/アクセプター界面に移動し、そこでドナー分子からアクセプター分子に電子が流れることで電荷分離状態が生成する。
3. 生成したホールと電荷が電極へと移動し、収集されることで外部回路に電流が流れ、太陽電池として機能する。

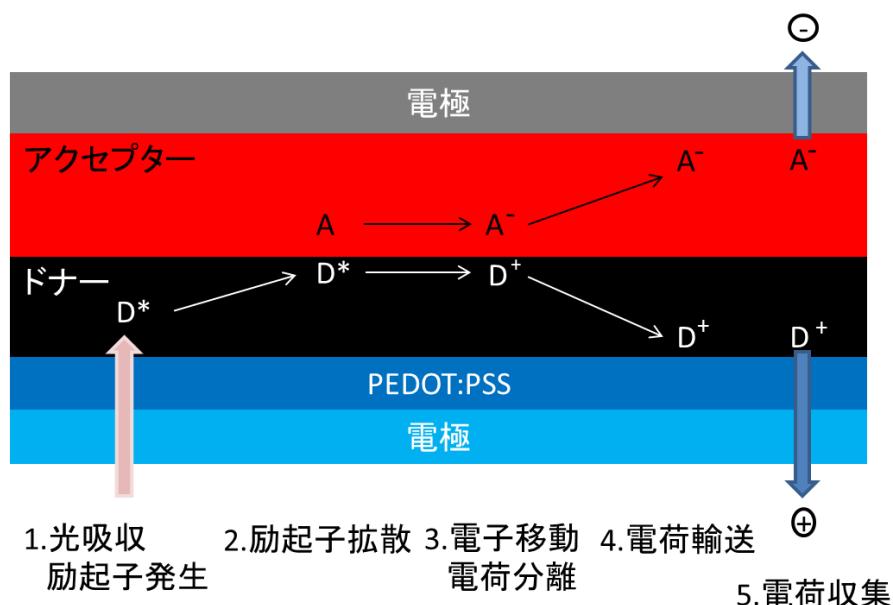


図 3-1 有機薄膜太陽電池の基本構造と動作原理

図 3-2 に有機薄膜太陽電池に使われる物質のエネルギーダイアグラムの概略図を示す。陽極から陰極まで階段状の電子エネルギー配置を構築しており、これらのエネルギー差をドライビングフォースとして電子移動が起きる。先に述べたように陽極には ITO と

PEDOT:PSS が用いられることが多い。ドナー分子には電子が豊富な有機 π 電子共役系が広く用いられており、種々の化合物が合成されている。アクセプター分子にはフラーレン誘導体がよく用いられる。これは、フラーレンは球状に閉じた π 電子共役系を有するために、電子密度が疎な部位を多く持つという特性がアクセプターとしての機能を果たすのに大きく貢献しているのが大きな理由である。陰極には仕事関数が ITO より小さくかつアクセプター分子より大きいアルミニウムがしばしば用いられ、太陽電池全体として電流を流すことが可能な設計がされている。

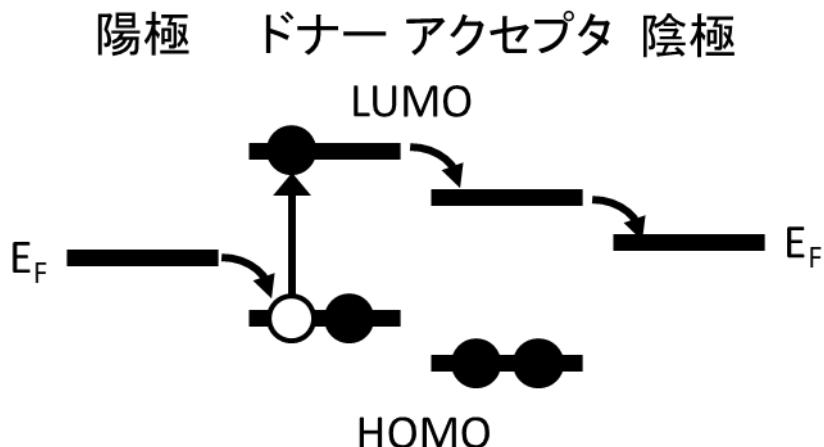


図 3-2 有機薄膜太陽電池におけるエネルギーダイアグラムの概略

種々のデバイス構造

有機薄膜太陽電池の基本構造は前項で述べたとおりだが、電荷分離効率を上げるためにドナーアクセプター界面を増やしたり、電荷輸送経路を確実に確保したりする目的で様々なデバイス構造（主に活性層の構造）が提案されている。

I. 積層型

ドナー/アクセプターを用いた最も単純な構造として、ドナー分子層とアクセプター分子層を積み上げた積層型の有機薄膜太陽電池があげられる^{5,19}（図 3-3 a）。これは有機薄膜太陽電池の歴史から見ると比較的初期に提案された構造である。蒸着法を用いて有機分子薄膜を積層することが多い。積層型構造ではドナー/アクセプター界面で生成したすべての電

荷が電極への輸送経路を有するため、効率的な電荷輸送が行える特徴を持つ。

II. バルクヘテロジヤンクション構造

現在有機薄膜太陽電池構造の主流であるのはバルクヘテロジヤンクション構造である^{20,21}。この構造は、ドナー/アクセプター両分子を同一の溶媒に溶解させたブレンド溶液を電極上にスピンドルコートするという簡単な方法で作製されることが多い。他にもドナー/アクセプター分子を同時に蒸着する共蒸着法でも作製することが可能である。

バルクヘテロジヤンクション構造ではドナー/アクセプターが相分離したランダムブレンド構造を形成するため、積層型構造と比較してドナー/アクセプター界面を大幅に増加させることができる。この効果によって光電荷分離が効率的に行われるという特徴がある。各分子の結晶ドメインのサイズなど相分離の状態は、溶媒やスピンドルコートの回転数を変化させることである程度のコントロールは可能であるが、完全に構造は制御できないという問題点も含んでいる。また、すべての相が電極への電荷輸送経路を持つわけではなく、このような部分はキャリアのトラップサイトとなり電荷収集効率の低下につながるといわれている。

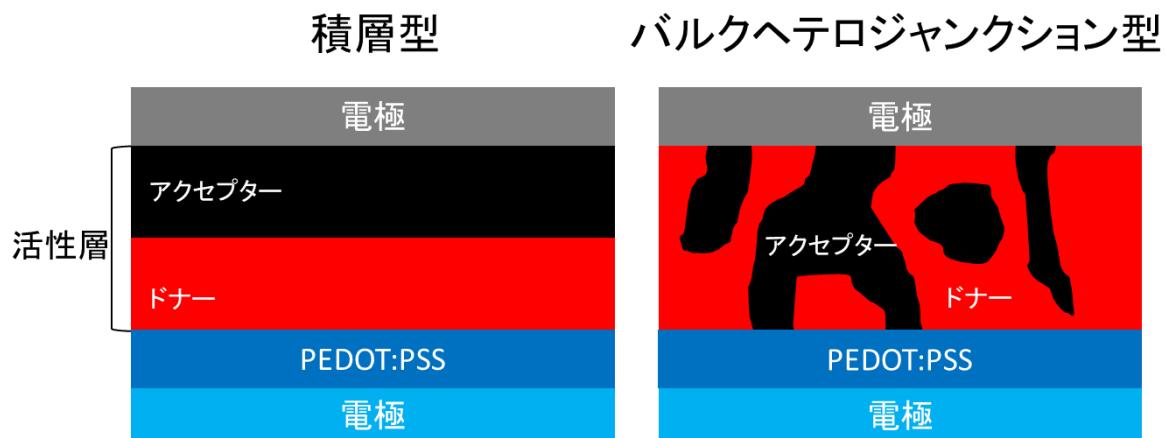


図 3-3 代表的な有機薄膜太陽電池の構造
(a)積層型 (b)バルクヘテロジヤンクション型

3-3 一般的な有機薄膜太陽電池の性能評価

デバイスとしての有機薄膜太陽電池は、疑似太陽光照射下においてバイアス電圧を走査して測定される電流密度-電圧曲線(J-V 曲線)と、単色光照射下において波長を走査して得られる外部量子効率 (EQE) スペクトルを用いて議論される。

前者では、主にドナー/アクセプター層のエネルギー準位に由来するダイオード特性を示すJ-V 曲線が得られ、短絡電流密度、開放電圧、エネルギー変換効率($(V_{max} \times I_{max}/P_{inc}) \times 100$ 、 V_{max} と I_{max} はそれぞれ最大出力となる点での電圧と電流、 P_{inc} は入射光強度)などの特性が明らかになる。J-V 曲線の概形と、読み取れる情報を図 3-4 に示す。

EQE は「外部回路を流れる電子数÷入射した光子数」で定義され、太陽電池の性能を評価する直接的なファクターとなる。

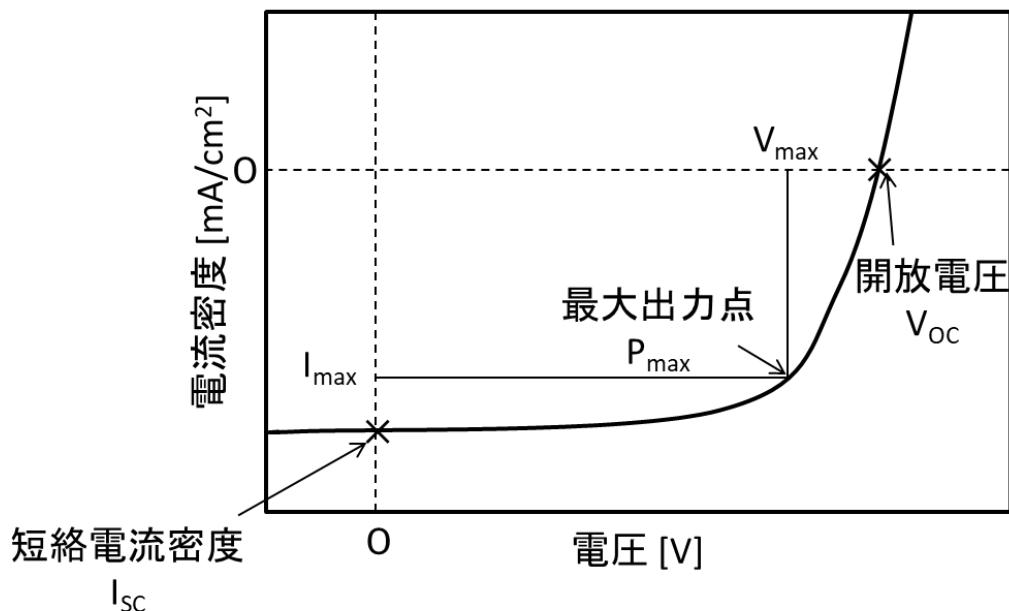


図 3-4 J-V 曲線の概形

3-4 走査型プローブ顕微鏡を用いた有機薄膜太陽電池の研究

有機薄膜太陽電池は、ナノスケールにおける活性層のモルフォロジーが性能に大きく関連するため、走査型プローブ顕微鏡を用いた形態・物性評価が行われてきた。

前項で述べた通り、有機薄膜太陽電池はドナー/アクセプターの相分離の程度によって電

荷分離効率や電荷輸送効率に影響を受けるため、実際に作製したデバイスの膜構造を評価することが必要になる。そこで、AFM を用いて試料の表面形状を観測することで、活性層のグレインサイズを評価することが一般的によく行われる^{22,23}。

AFM では試料の表面形状のみを可視化するため、ドナー/アクセプター各分子の分布を知ることはできない。そこで KPFM を用いて暗条件下の測定をおこない表面電位の可視化を行うことで、活性層の最表面における分子分布を調べた例が報告されている。また、光照射による表面電位変化を画像化することで、試料の表面形状と光起電力の分布を比較しながら検討した例も多く報告されている²⁴⁻²⁷。

一方、コンダクティブ AFM (C-AFM) と呼ばれるナノスケールの電流測定法による有機薄膜太陽電池評価も行われてきた²⁸⁻³⁰。C-AFM は導電性探針を上部電極とした電流測定法で、通常の AFM と同様にナノスケールの先端を持った探針を用いて測定を行うため、試料の表面形状と同時に高空間分解能での電流分布可視化が可能な手法である。この手法を用いて、有機薄膜太陽電池の光电流値を評価した結果も試料の構造と太陽電池性能との関係について幅広い知見を明らかにしてきた。

KPFM や C-AFM では高空間分解能で太陽電池の物性を評価できるが、そのいずれもが光照射時の定常的な物性、すなわち光励起電荷の静的な現象しか捉えることができない。そのような中、実働環境下での光励起電荷の動的なふるまいを直接的に明らかにすることにより深い知見を得たいという要求から、第 2 章で述べた種々の時間分解 EFM を適用する試みもいくつか報告されている。しかしながら、そのすべては測定手法の原理検証のみに留まっており、時間分解 EFM のもつ「リアルタイムでの電荷挙動の可視化」という利点を十分に活かしたと言える研究例の報告はない。

3-5 本章のまとめ

本章では、有機薄膜太陽電池な基礎的な事項（動作原理やデバイス構造）と課題について述べた。また、SPM を用いたこれまでの研究事例をまとめた。ナノスケールにおけるデバイス構造と動作機構との関連を解明するためには、これからも SPM が多くの新たな知見を明らかにすると期待され、必要不可欠な測定手法であるといえる。

3-6 参考文献

1. Serensen, B. Renewable energy A technical overview. *Energy Policy* 386–391 (1991).
2. Brabec, B. C. J., Sariciftci, N. S. & Hummelen, J. C. Plastic Solar Cells **. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 15–26 (2001).
3. 小林俊裕. 有機薄膜太陽電池の実用化に向けた開発. 応用物理 **82**, 505–508 (2013).
4. Kearns, D. & Calvin, M. Photovoltaic Effect and Photoconductivity in Laminated Organic Systems. *J. Chem. Phys.* **950**, 2–4 (1958).
5. C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 183–185 (1986).
6. Hiramoto, M., Fujiwara, H. & Yokoyama, M. Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1062 (1991).
7. You, J. et al. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nat. Commun.* **4**, (2013).
8. Liu, Y. et al. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nat. Commun.* **5**, (2014).
9. Giebink, N. C., Wiederrecht, G. P., Wasielewski, M. R. & Forrest, S. R. Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 1–6 (2011).
10. Koster, L. J. A., Shaheen, S. E. & Hummelen, J. C. Pathways to a new efficiency regime for organic solar cells. *Adv. Energy Mater.* **2**, 1246–1253 (2012).
11. Vezie, M. S. et al. Exploring the origin of high optical absorption in conjugated polymers. *Nat. Mater.* **15**, 746–754 (2016).
12. Blom, B. P. W. M., Mihailescu, V. D., Koster, L. J. A. & Markov, D. E. Device Physics of Polymer : Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells **. *Adv. Mater.* **19**, 1551–1566 (2007).
13. Bredas, J.-L., Norton, J. E., Cornil, J. & Coropceanu, V. Molecular understanding of organic solar cells: the challenges. *Acc. Chem. Res.* **42**, 1691–1699 (2009).
14. Jinnai, S. et al. Three-dimensional π -conjugated compounds as non-fullerene acceptors in organic photovoltaics: the influence of acceptor unit orientation at phase interfaces on photocurrent generation efficiency. *J. Mater. Chem. A* **5**, 3932–3938 (2017).
15. Chen, W., Nikiforov, P. & Darling, S. B. Morphology characterization in organic and hybrid solar cells. *Energy Environ. Sci.* **5**, 8045–8074 (2012).
16. Cheyns, D., Vasseur, K., Rolin, C. & Genoe, J. Nanoimprinted semiconducting polymer films with 50 nm features and their application to organic heterojunction solar cells. *Nanotechnology* **19**, 1–6 (2008).
17. Kim, M. et al. Flexible conjugated polymer photovoltaic cells with controlled

- heterojunctions fabricated using nanoimprint lithography heterojunctions fabricated using nanoimprint lithography. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 1–3 (2007).
- 18. Yang, Y., Mielczarek, K., Aryal, M., Zakhidov, A. & Hu, W. Nanoimprinted Polymer Solar Cell. *ACS Nano* **6**, 2877–2892 (2012).
 - 19. Kanemitsu, Y. & Imamura, S. Photocarrier generation and injection at the interface in double-layered organic photoconductors. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 872–874 (1989).
 - 20. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells : Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science (80-.).* **270**, 1789–1791 (1995).
 - 21. Dennler, B. G., Scharber, M. C. & Brabec, C. J. Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Adv. Mater.* **21**, 1323–1338 (2009).
 - 22. Hoppe, B. H. *et al.* Nanoscale Morphology of Conjugated Polymer / Fullerene-Based Bulk-Heterojunction Solar Cells **. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 1005–1011 (2004).
 - 23. Moulé, B. A. J. & Meerholz, K. Controlling Morphology in Polymer – Fullerene Mixtures **. *Adv. Mater.* **20**, 240–245 (2008).
 - 24. Chiesa, M., Burgi, L., Kim, J., Shikler, R. & Friend, R. H. Correlation between Surface Photovoltage and Blend Morphology in. *Nano Lett.* **5**, 559–563 (2005).
 - 25. Hoppe, H., Glatzel, T., Niggemann, M., Hinsch, A. & Lux-steiner, M. C. Kelvin Probe Force Microscopy Study on Conjugated Polymer / Fullerene Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Nano Lett.* **5**, 269–274 (2005).
 - 26. Maturová, K. *et al.* Scanning Kelvin Probe Microscopy on Bulk Heterojunction Polymer Blends. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1379–1386 (2009).
 - 27. Palermo, V., Palma, M. & Samorì, P. Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy **. *Adv. Mater.* **18**, 145–164 (2006).
 - 28. Douheret, O. *et al.* High resolution electrical characterisation of organic photovoltaic blends. *Microelectron. Eng.* **84**, 431–436 (2007).
 - 29. Leever, B. *et al.* Spatially resolved photocurrent mapping of operating organic photovoltaic devices using atomic force photovoltaic microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 1–3 (2008).
 - 30. Coffey, D. C., Reid, O. G., Rodovsky, D. B., Bartholomew, G. P. & Ginger, D. S. Mapping Local Photocurrents in Polymer / Fullerene Solar Cells with Photoconductive Atomic Force Microscopy. *Nano Lett.* **7**, 738–744 (2007).

第4章 探針同期時間分解静電気力顕微鏡の開発と 計測技術的な装置特性評価

4-1 緒言

本章では、新たに開発した探針同期時間分解静電気力顕微鏡の原理を述べ、数値シミュレーションと実験の両面から原理検証を行った結果についてまとめる。

4-2 原理

マイクロ秒を超える時間分解能の実現

一般的な周波数シフト法 EFM の応答速度（時間分解能）は周波数検出に用いる位相同期ループ（PLL : phase-locked loop）回路のバンド幅で制限される。この制限を乗り越えるために、従来の時間分解測定で用いられるポンププローブ法を拡張した探針同期時間分解 EFM を開発した。探針同期時間分解 EFM は、カンチレバーの振動周波数によって時間分解能が決まり、サブマイクロ秒の時間分解能で光励起電荷を追跡することが可能である。

EFM 測定中はカンチレバーの振動により、探針先端は周期的に試料表面への接近・離脱を繰り返す。その振動周波数は一般的におよそ 300kHz、1 周期の時間が 3μs 程度と非常に高速である。振動振幅が十分に大きい場合、探針-試料間に働く力は探針-試料間に応じて周期的な変動を繰り返す。すなわち、探針-試料間距離が短い場合に有効な静電気力検出が行われる。したがって、この有効な静電気力検出が行われているタイミングを力検出の「時間窓」として用い光励起とのタイミングを合わせることで、測定点における電荷ダイナミクスを、時間情報を含めて検出することができる。

図 4-1 に探針振動と電荷生成のタイミングチャートを示す。灰色で塗られたタイミングは探針が試料表面に接近しているタイミング、すなわち有効な静電気力検出が行われる時間を示している。図中の生成電荷のパラメータとして、電荷の生成（光照射）タイミング θ_d を探針振動位相と関連付けて表した。 $\theta_d = 0^\circ$ は、探針先端が最も試料表面から遠ざかっている瞬間と定義した。探針同期時間分解 EFM では、灰色で塗られた時間に効率よく電荷検出が行われるため、電荷寿命 $\tau = 2\mu s$ の場合、 $\theta_d = 0^\circ$ と $\theta_d = 270^\circ$ では前者のほうがより多くの電荷が検出されることが図 4-1 から見て取れる。また、電荷生成のタイミングが等しくても電荷寿命が異なる場合、寿命が長いほうが多くの電荷が観測されることが定性的に理解できる。

また、光励起電荷からの信号のみを選択的に抽出するために、パルス列を 500Hz で ON/OFF 変調し、ロックインアンプで周波数シフトの 500Hz 成分を検出する。光照射タイミングを固定してロックインアンプ出力の空間分布を 1 枚の画像として再構成し、これを異なる光照射タイミングについても繰り返すことで、電荷分布の時間発展情報を画像として得ることができる（図 4-2）。

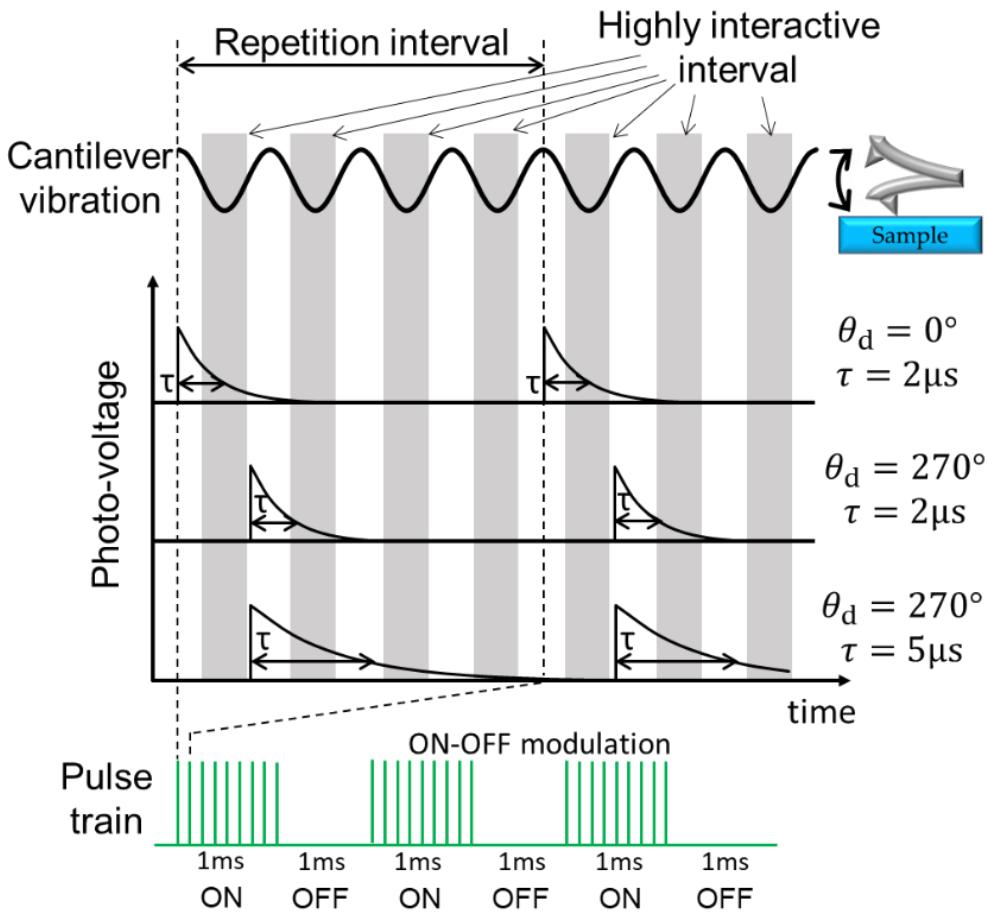


図 4-1 探針同期時間分解静電気力顕微鏡の原理

探針の運動と同期した光照射によって、探針の運動に対して決まったタイミングで光励起電荷を生じさせる。探針振動による距離の変動により、周期的に力感度の高いタイミングが現れるため、この時間を時間窓のように利用する。照射するパルス列は、ロックイン検出のために 1ms ごとに ON/OFF を繰り返した。

パルス列のON/OFFに対応する周波数をロックイン検出

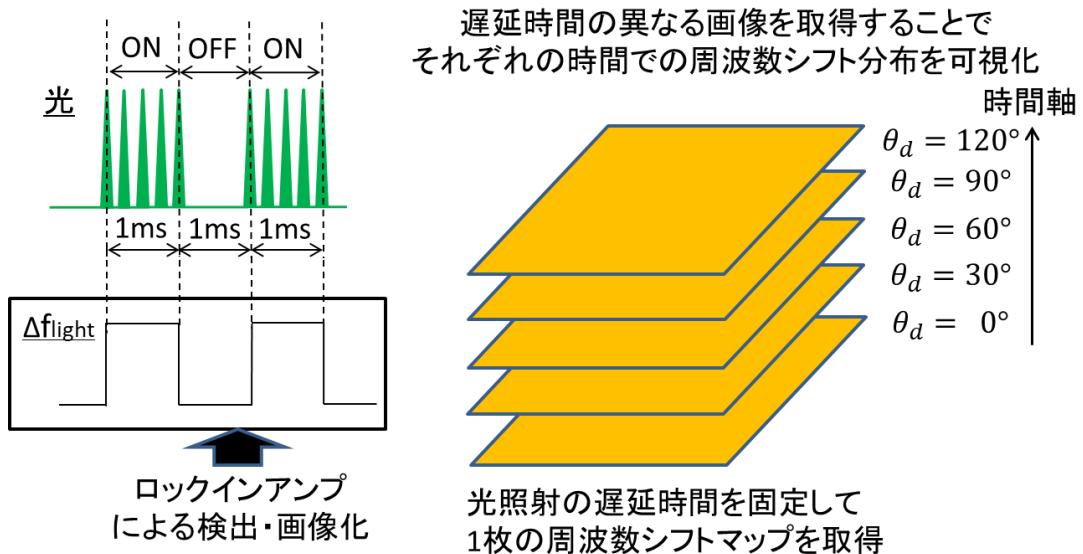


図 4-2 探針同期時間分解 EFM 画像の構成方法

ロックインアンプで検出した周波数シフトの光誘起成分を空間分布像として再構成する。光照射タイミングを固定して 1 枚の画像を取得し、これを異なる光照射タイミングについても繰り返す。

振動振幅フィードバックによる探針試料間の距離制御

非定常状態の探針-試料間の静電相互作用下におけるカンチレバーの周波数シフト Δf と振幅 A は以下の式で表される。

$$\Delta f \approx -\frac{1}{4\pi^2 m A} \int_0^{2\pi/\omega} F_{\text{int}}(t) \cos \omega t \, dt \quad (1)$$

$$F_0 A \pi \approx \frac{(1/2) m \omega_0^2 A^2 \cdot 2\pi}{Q} + \omega A \int_0^{2\pi/\omega} F_{\text{int}}(t) \sin \omega t \, dt \quad (2)$$

ここで、 m 、 $F_{\text{int}}(t)$ 、 ω 、 F_0 、 Q はそれぞれカンチレバーの有効質量、探針-試料間に働く力、カンチレバーの振動周波数、カンチレバー振動の励起力、カンチレバー機械振動の Q 値を表す。

EFM 測定では、探針-試料間に働く力 $F_{\text{int}}(t)$ は以下の式で表されるように種々の力成分から成り立っている。

$$F_{\text{int}}(t) = F_{\text{vdw}}(t) + F_{\text{ele}}(t) + F_{\text{others}}(t) \quad (3)$$

ここで、 $F_{\text{vdw}}(t)$ は斥力・引力を含めたファンデルワールス力、 $F_{\text{ele}}(t)$ は静電気力を表し、

$F_{\text{others}}(t)$ は吸着力や化学結合力など様々な力を含めたもので、走査エリア内では一定のものである。一般的に周波数変調 SPM は引力領域において、カンチレバーの振動周波数を一定に保つように探針-試料間距離をフィードバック制御して行われる。その際、自動利得制御 (Automatic Gain Control: AGC) によってカンチレバー振動の励起力を制御し、振動振幅も一定に保たれる。平均の探針-試料間距離は一定に保たれ、周波数シフト Δf は $F_{\text{int}}(t)\cos\omega t$ の積算を反映する。この時、周波数シフト Δf と振幅 A の干渉は無視されている。しかしながら、探針-試料間に生じるエネルギー散逸はスキャン中に大きく変動するため、 $F_{\text{int}}(t)$ はチップの位置に依存して大きく変動するファンデルワールス力の影響を含んでいる。したがって、ファンデルワールス力の影響が検出する力信号に含まれており、電荷検出のための静電気力を選択的に検出することはできない。

本手法では、自励発振中、AGC を用いずにカンチレバー振動の励起力を固定した条件下で、振動振幅 A を一定に保つように探針-試料間距離をフィードバック制御することでこの問題を解決した。このようにすることで探針-試料間のファンデルワールス力を一定に保ち、従来のタッピングモードと同じように表面形状を取得できる。同時に、周波数シフト Δf から静電引力を正しく検出することが可能である。

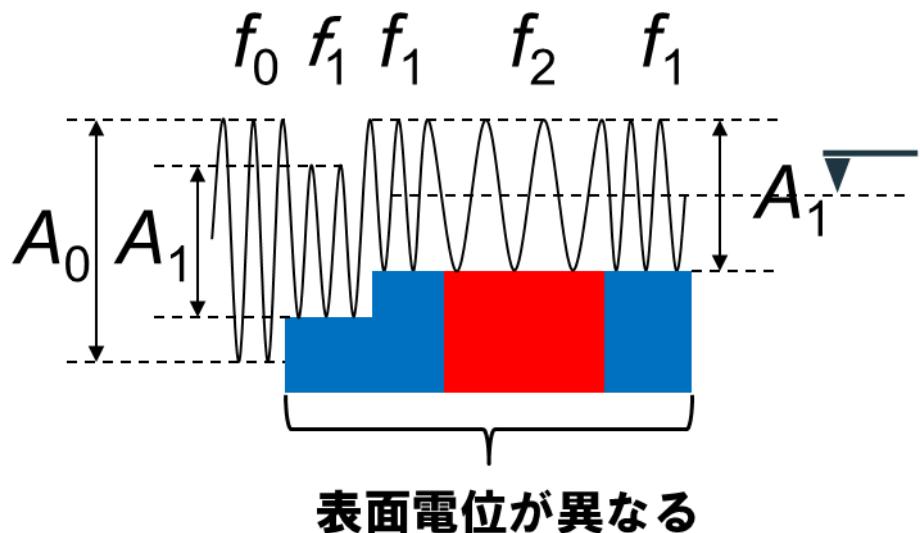


図 4-3 振幅フィードバックモードでの表面電位検出
振幅を一定に保ちながら試料表面を走査して表面形状を取得しながら、静電引力を周波数シフトから検出する。

4-3 装置構成

探針同期時間分解 EFM のブロックダイアグラムを図 4-4 に示す。周波数シフトから静電気力（電荷）検出を行うために、カンチレバーは共振周波数での自励発振により励振する。静電気力を効率的に検出する目的と、生成した電荷を探針下に効率的に収集するために探針-試料電極間に適切な電圧を印加する必要がある。

試料背面から光照射を行うために内部に直角プリズムを組み込んだサンプルホルダーを作製して使用した（図 4-5）。

探針の運動に同期した光照射を行うために、従来の光てこ方式を用いてカンチレバーの変位を検出し、変位信号の立ち上がりゼロクロスをトリガーとして光照射のタイミングを決定した。このトリガー信号に対して、遅延発生器でタイミングを制御することで、振動周波数が揺らぐ EFM 測定中において任意の振動位相タイミングでの光照射を実現した。

図 4-6 に探針振動（A-B）とトリガー信号、遅延時間を設けたレーザー駆動信号と光パルスのタイミングチャートを示す。探針振動のゼロクロスを時間の基準として任意のタイミングでの光照射が可能である。

周波数シフトは PLL を用いてカンチレバーの変位信号を復調することで検出した。ゲート生成器を用いることで照射する光パルスを 500Hz で ON/OFF 変調し、周波数シフト信号の 500Hz 成分をロックインアンプで復調することで光照射によって生じた静電気力のみを観測した。

ロックインアンプの出力を画像として再構成し、同時に振幅フィードバック条件での表面形状像を取得した。探針振動の 1 周期よりも寿命の長い光励起電荷が生成した場合に生成電荷が次の振動サイクルでの生成電荷と干渉することを避けるため、光照射はカンチレバー振動の 4 周期に 1 回行った。

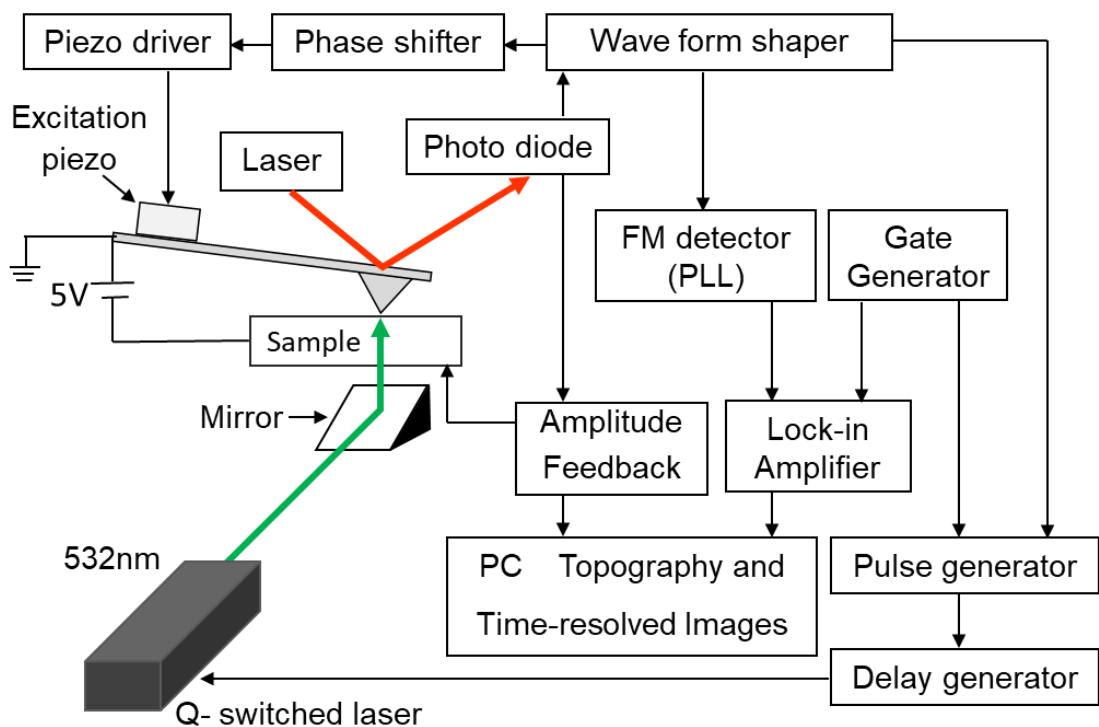


図 4-4 探針同期時間分解 EFM のブロックダイアグラム

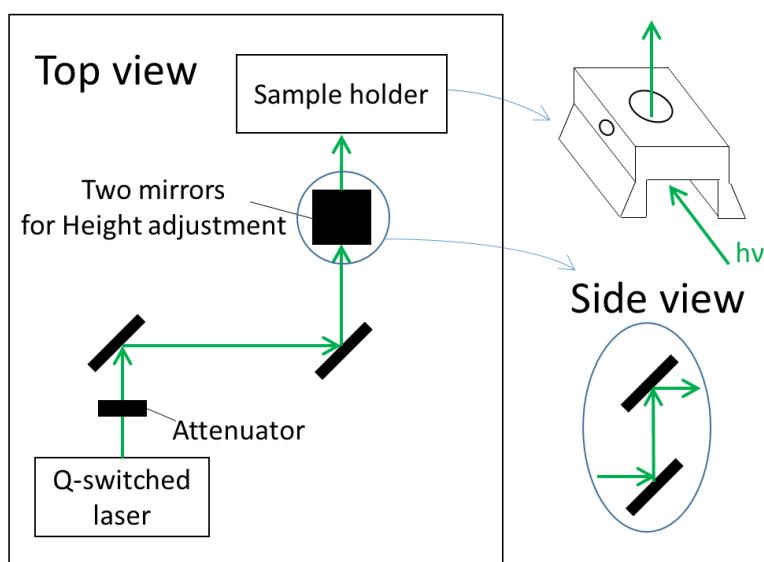


図 4-5 構築した光学系の全体図と光照射実験用サンプルホルダーの概略

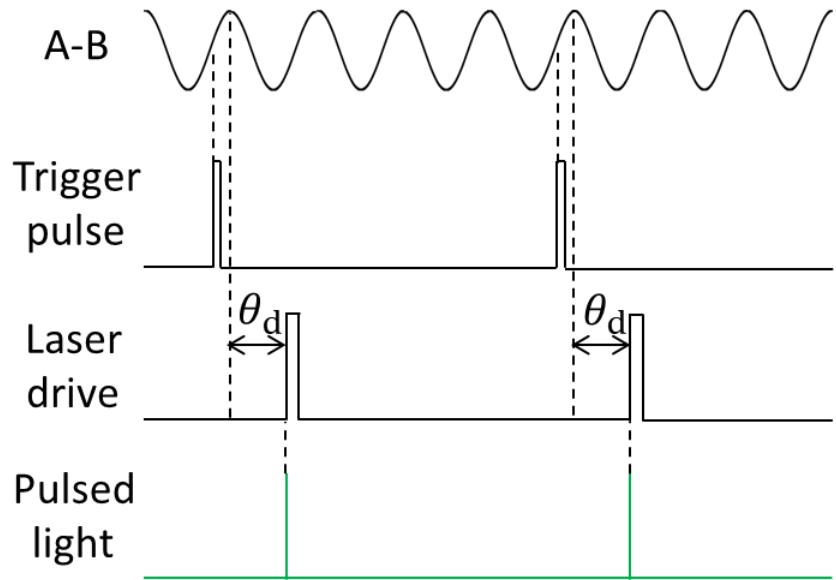


図 4-6 探針振動と、光パルス照射までの信号のタイミングチャート

4-4 数値シミュレーション

探針同期時間分解 EFM における窓関数の導出

静電エネルギー U は探針-試料間の静電容量 C と電位差 V によって決定される。したがって、静電気力 F_{ele} は以下のような式で表される。

$$\begin{aligned}
 F_{ele} &= \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2 = -\frac{1}{2} \frac{\varepsilon S}{z^2} V^2 \\
 &= \frac{1}{2} \frac{\varepsilon S}{z^2} (V_0 + V_c(t))^2 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon S}{z^2} (V_0^2 + 2V_0 V_c(t) + V_c(t)^2)
 \end{aligned} \tag{4}$$

ここで z 、 ε 、 C はそれぞれ探針試料間距離、探針先端-試料表面間の誘電率と静電容量である。また、 V_0 、 $V_c(t)$ は探針試料間の印加電圧と光照射で誘起された起電力である。パルスレーザーを試料に照射し、ある時間 t_d において過渡的な電荷が生成したとき、電荷によって誘起される表面起電力 V_c は静電気力に過渡的な摂動をもたらす。一般的な条件下では、 $V_c(t) \ll V_0$ なので、

$$F_{ele} = -\frac{1}{2} \frac{\varepsilon S}{z^2} (V_0^2 + 2V_0 V_c(t)) \tag{5}$$

と近似することができる。周波数シフトに関する式(1)に式(4)を代入すると、静電気力で誘起される周波数シフト Δf_{ele} は、 t_d を光照射の遅延時間として次の式で表されるように分離することができる。

$$\begin{aligned}
\Delta f_{ele} &\propto \int_0^{2\pi/\omega} F_{ele} \cos \omega t \, dt \\
&= -\frac{1}{2} \varepsilon S V_0^2 \int_0^{2\pi/\omega} \frac{\cos \omega t}{(z_0 + A \cos \omega t)^2} dt - \varepsilon S V_0 \int_0^{t_d} \frac{\cos \omega t}{(z_0 + A \cos \omega t)^2} V_c(t) dt \\
&\quad - \varepsilon S V_0 \int_{t_d}^{2\pi/\omega} \frac{\cos \omega t}{(z_0 + A \cos \omega t)^2} V_c(t) dt
\end{aligned} \tag{6}$$

第一項は定数であり、 $t < t_d$ の条件下では光起電力 $V_c(t) = 0$ なので、遅延時間 t_d で照射された光パルスによって生じる周波数シフト $\Delta f_c(t_d)$ は以下の式で表される。

$$\Delta f_c(t_d) \propto -\varepsilon S V_0 \int_{t_d}^{2\pi/\omega} \frac{\cos \omega t}{(z_0 + A \cos \omega t)^2} V_c(t) dt \tag{7}$$

式(1)との比較から、周波数シフトは

$$\Delta f_c(t_d) \approx -\frac{V_0}{4\pi m A^2} \int_{t_d}^{2\pi/\omega} F_{ele}(t) \cos \omega t \, dt = -\frac{V_0}{4\pi m A^2} \int_{t_d}^{2\pi/\omega} G(t) \cdot V_c(t) \, dt + \text{const} \tag{8}$$

と表すことができる。ここで、 $G(t) = (\varepsilon S \cos \omega t) / (z_0 + A \cos \omega t)^2$ は時間に依存した $V_c(t)$ を検出するための窓関数として与えられる。

探針同期時間分解 EFM における周波数シフトの挙動

EFMにおいて検出する探針-試料間相互作用は静電引力であり、一般的には負の周波数シフトが観測される。

図 4-7 に超短パルス的に生じた静電気力がもたらす周波数シフト Δf_c をシミュレーションした結果を示す。周波数シフト Δf_c は力を受けたタイミングでの、カンチレバーの運動速度と探針試料間距離に依存する。図 4-7a は探針の運動と p,q,r で示したタイミングで生じた静電気力とのタイミングチャートである。

静電気力が生じるタイミングに依存して変化する周波数シフトをプロットしたシミュレーション結果を図 4-7b に示す。横軸の時間基準には、カンチレバーの振動位相 θ と対応する遅延時間 t_d を用いた。振動の 1 周期が 3.6μs であるカンチレバーの共振周波数は 279kHz であり、市販されている一般的なカンチレバーの値である。 $\theta = 0^\circ$ のとき、探針は試料から最も離れたところに位置しており、運動速度はゼロである。この瞬間、静電気力は周波数には影響を及ぼさない。 $\theta = 90^\circ$ で探針が振動の中点を通過するときに運動速度は最大となり、運動の加速度の向きが反対になる。この反転により、探針運動が受ける静電気力の影響が逆向きになり、見かけ上のばね定数が増加から減少に転じる。その結果、周波数シフトは正から負に変化する。その後探針が試料表面に近づくと、静電気力は急速に増大する。

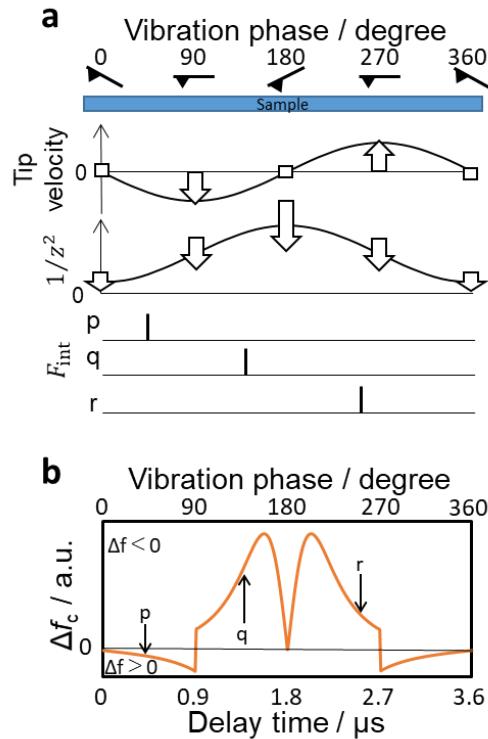


図 4-7 探針同期時間分解 EFM での周波数シフトのふるまい

a, 探針の位置と運動速度、探針試料間に働く相互作用の距離的要素 $1/z^2$ と p、q、r のタイミングで瞬間に生じた力パルスのタイミングチャート b, 瞬間的な力パルスで生じる周波数シフトのタイミング依存性

図 4-8 に寿命 τ の力パルスが周波数シフトに及ぼす影響をシミュレーションした結果を示す。周波数シフトは、遅延位相 θ_d の関数として計算した。 $\theta_d = 0$ のとき、探針が試料表面から最も離れた位置に存在している。周波数シフトのふるまいを考察するために、 $\theta_d = 0$ 時に生じる周波数シフト $\Delta f_c(\theta_d = 0^\circ)$ を基準とし、 $\Delta f_c(\theta_d) - \Delta f_c(\theta_d = 0^\circ)$ をプロットした。振動の 1 周期目で力が生じた後の 4 周期分を計算した。用いた力パルスは 10ns で線形的に立ち上がり、パラメータとして遅延位相($\theta_d = 30^\circ - 330^\circ$)、減衰時間($\tau = 0 - 6\pi/\omega$)を検討した。

$\theta_d = 90 - 240^\circ$ の時、力パルスの寿命が延びるにつれて Δf_c は $\tau = 0 - 1\mu s$ の領域で急速に立ち上がりを示した。遅延位相を $\theta_d = 270 - 330^\circ$ にすると、 Δf_c の変化は小さくなるが、本シミュレーション結果から、探針同期時間分解 EFM で 0.1 から 10μs の寿命範囲で識別が可能である。すなわち、従来のカンチレバー（共振周波数～300kHz）で理論上サブマイクロ秒から十マイクロ秒の範囲で時間分解能を達成できることが分かった。

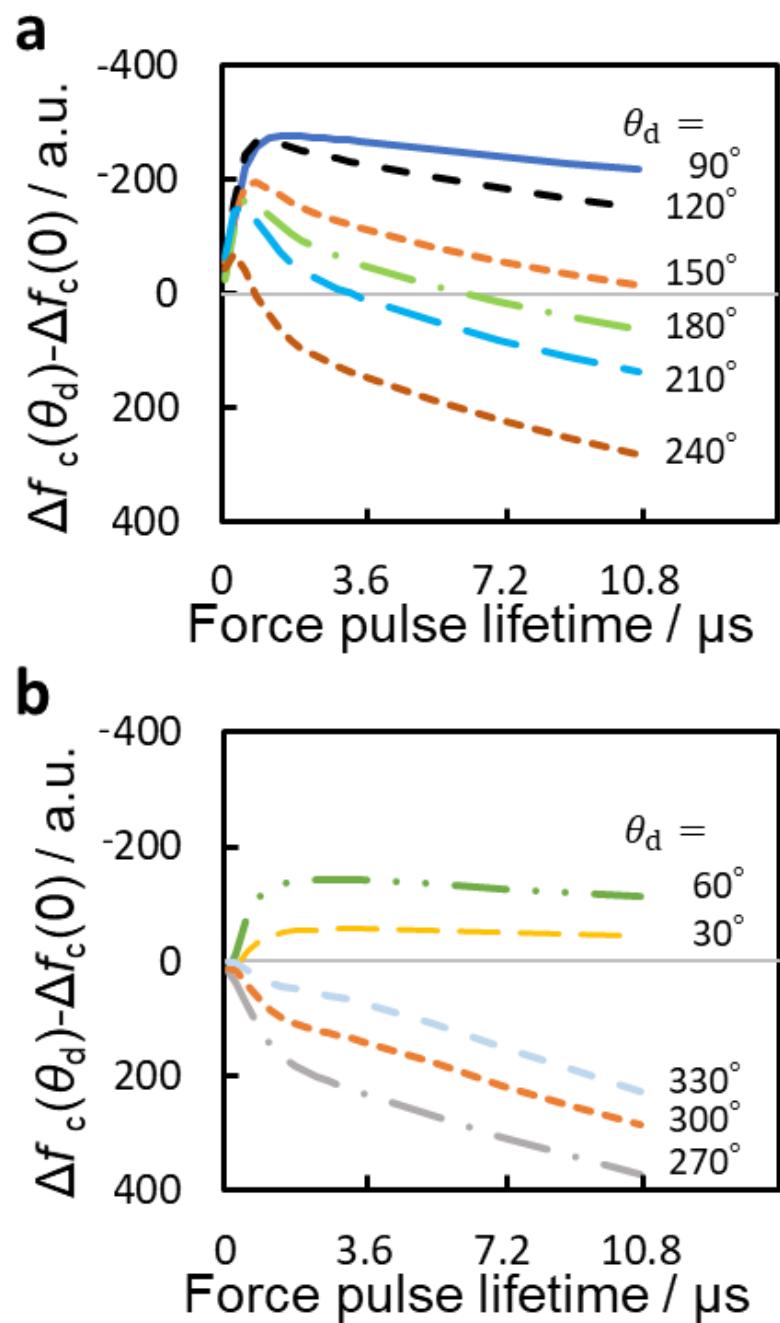


図 4-8 力パルスの寿命を関数とした周波数シフトの違い
a, 力発生タイミング $\theta_d = 90 - 240^\circ$ 、 b, $\theta_d = 30 - 60^\circ$ と $\theta_d = 270 - 330^\circ$ で得られた計算結果

4-5 探針同期時間分解静電気力顕微鏡の装置特性評価

探針同期時間分解 EFM の原理検証のために、金薄膜とフッ化カルシウム膜それぞれに探針振動に同期した電圧パルスを印加し、起電力の生成タイミングによる周波数シフトの変化を検討した。

図 4-9 に実験の装置構成を示す。基本的な装置構成は光照射系のセットアップ（図 4-6）と同等であるが、遅延発生器で遅延時間を設けたトリガー信号を電圧パルス発生器に入力し、矩形波電圧を試料に印加した。印加電圧パルスは、大きさ+3V 幅 1μs に設定し、探針に同期したパルス列として試料に印加した。（図 4-10）また、オシロスコープを用いて周波数シフトの時間変化を記録した。探針試料間に直流電圧は印加しなかった。電圧パルスは振動サイクルの 4 回に 1 回印加した。

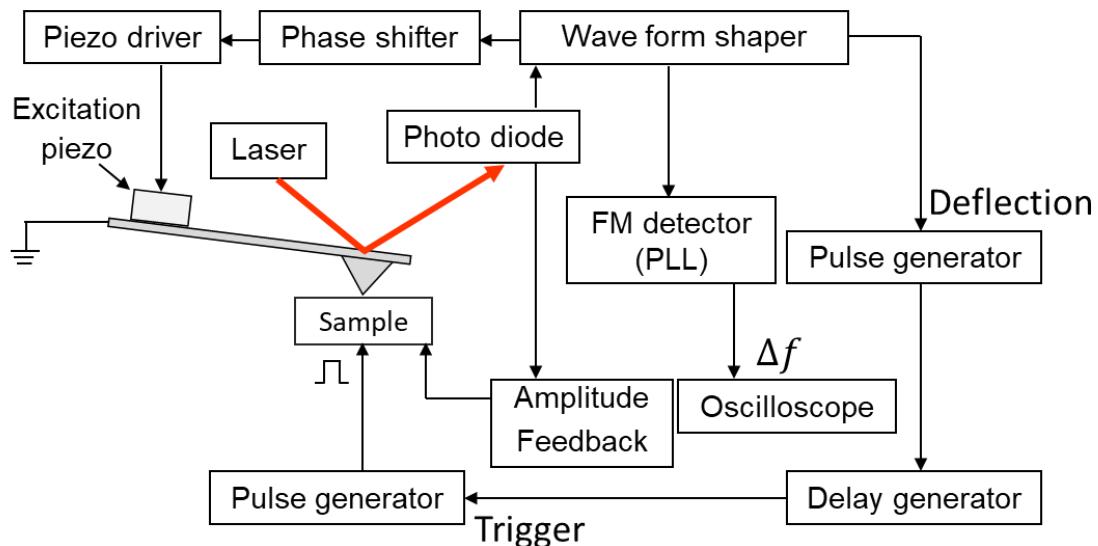


図 4-9 電圧パルス印加による時間分解 EFM 測定の装置図

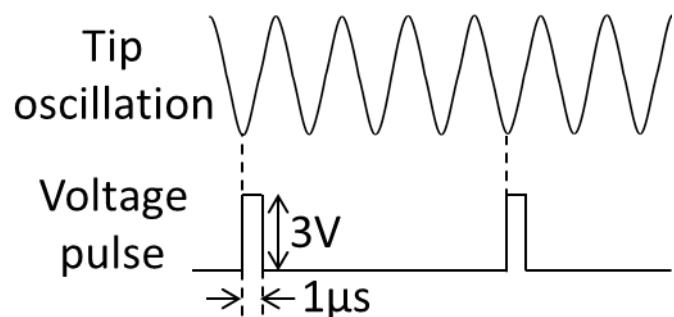


図 4-10 探針振動と電圧パルスのタイミングチャート

金薄膜に対して電圧パルス列を印加したときに得られた周波数シフトの代表的な時間発展を図 4-11 に示す。パルス列を印加すると明確な周波数シフトが生じ、印加を停止するともとの振動周波数に戻る様子が観測された。この周波数シフトは、電圧印加による金表面の電位の変化を反映したものである。

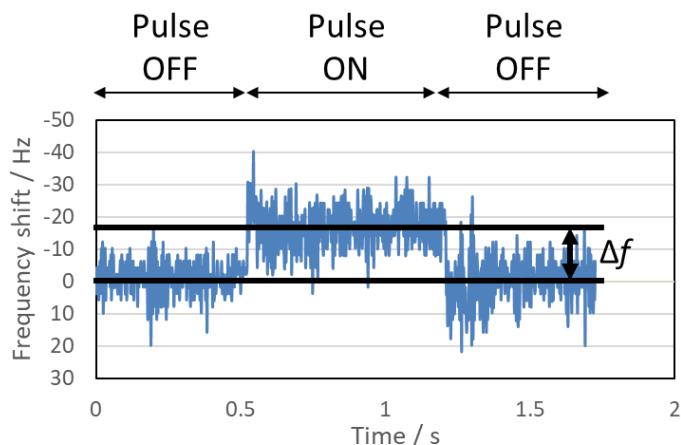


図 4-11 電圧パルス列印加により生じる周波数シフトのオシロスコープトレース

観測された周波数シフトはノイズ成分が大きいが、パルス列の ON/OFF 時のオシロスコープトレースの平均値の差をパルス列印加により生じた周波数シフトと定義し、パルス印加タイミング（遅延時間）の違いによる変化を検討した。図 4-12 に金薄膜とフッ化カルシウム膜それぞれに関して得られた結果を示す。両者において、遅延時間に依存して周波数シフトが変化する様子が観測された。最も大きい負の周波数シフトは金薄膜では遅延時間 $0.9\mu\text{s}$ 、フッ化カルシウムでは $2.7\mu\text{s}$ の時に得られた。

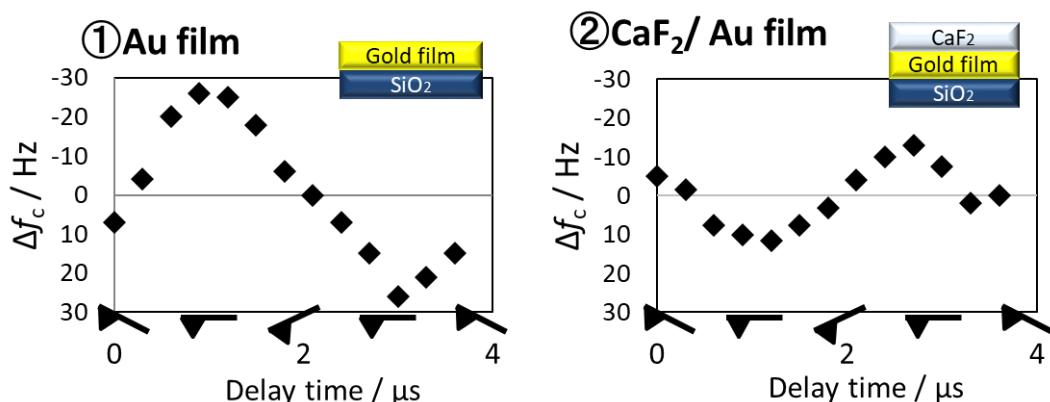


図 4-12 周波数シフトの電圧印加遅延時間依存性

探針同期時間分解 EFM でのパルス印加タイミング依存性は、静電的な現象の時定数を反映する。金薄膜は導体であるため印加された電圧に対して直ちに表面電位が応答する。一方、フッ化カルシウム（厚さ 200nm）は絶縁体であるため、探針/フッ化カルシウム/金電極からなるコンデンサのようにふるまい、フッ化カルシウム表面の電位はゆっくり（時定数約 20μs）と変化する。（図 4-13）このため、フッ化カルシウムでは表面電位のピーク位置が金の場合とはズレるため、周波数シフトのパルス印加タイミング依存性で異なる結果が得られたと考えられる。したがって、本実験より探針同期時間分解 EFM でフッ化カルシウムの充放電過程を捉えており、表面電位の時間変化を反映した結果が得られることが確認できた。

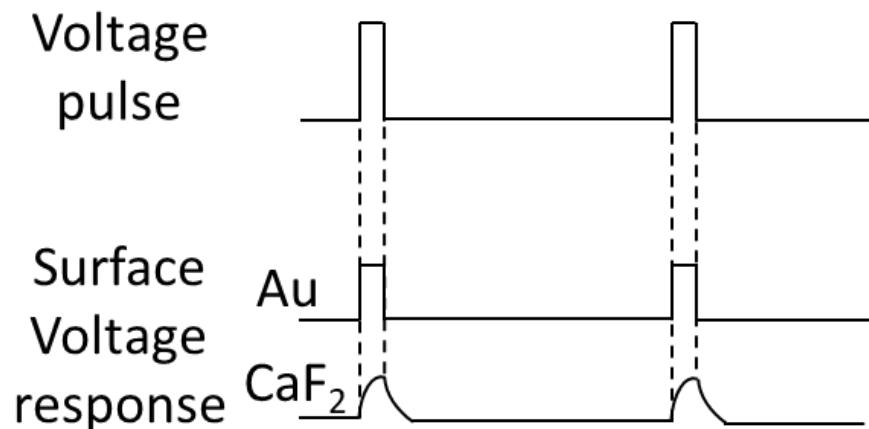


図 4-13 電圧パルス印加により生じる表面電位の時間変化

金薄膜は導体なので印加した矩形波電圧パルスに即座に応答するが、フッ化カルシウムは絶縁体のため電位の変化に遅れが生じる。

4-6 本章のまとめ

本章では、探針同期時間分解 EFM の原理と装置構成について述べた。また数値シミュレーションを用いて本手法の時間分解能を評価し、0.1~10μs の時間範囲で光励起電荷の寿命識別が可能であることが明らかとなった。さらに、金薄膜・フッ化カルシウム薄膜に対してパルス電圧を印加して行った探針同期時間分解 EFM のデモンストレーションから、提案した装置構成で時間分解 EFM の実現が可能であることを示した。

第5章 有機薄膜太陽電池試料作製と構造・性能評価

5-1 緒言

本章では、実験に用いた有機太陽電池薄膜の作製方法を述べる。また、作製した試料の構造評価と性能評価の結果をまとめます。

5-2 有機薄膜太陽電池材料

本研究で太陽電池材料として用いた物質の化学構造を図 5-1 にまとめる。Poly-(3-hexylthiophene-2, 5-yl) (P3HT) はポリチオフェンを基礎骨格とした材料で、有機薄膜太陽電池ではドナー物質として用いられる。poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MDMO-PPV) も同様に代表的なドナー分子として知られており、フェニレンビニレンをベースとした材料である。フラーレン C₆₀ はアクセプター物質として多く用いられる。C₆₀ 自体の溶解度は低いため、溶媒プロセスでデバイス作製を行う場合には C₆₀ に可溶性部位を附加した phenyl-C₆₁-butyric-acid-methyl ester (PCBM) が用いられる。

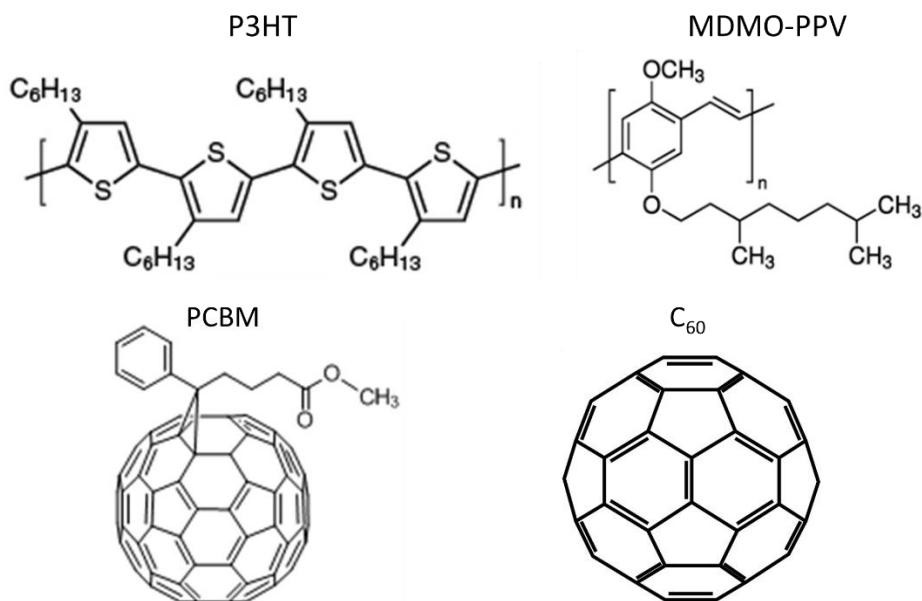


図 5-1 本研究で用いた太陽電池材料の分子構造

5-3 試料作製

本研究で用いた有機薄膜太陽電池の活性層材料は、すべてシグマアルドリッヂ社から購入し、精製等の操作を行わずそのまま使用した。EFM 探針を用いて活性層について調べるのが目的であるため、上部電極は作製せずに、活性層が表面に露出した試料を作製した。以下に作製手順を述べる。

バルクヘテロジャンクション型

P3HT/PCBM 系

ドナー物質として P3HT、アクセプター物質として PCBM を用いたバルクヘテロジャンクション型有機薄膜太陽電池の作製手順を以下に記す。

1. ITO 基板をトルエン、アセトン、超純水、イソプロパノール中で 10 分間超音波洗浄した。
2. 基板表面の有機物除去と親水化のために ITO 基板に UV オゾン処理を 1 時間施した。
3. 洗浄した ITO 基板上に PEDOT:PSS 水懸濁液を滴下し、大気条件下でスピンドルコートすることでホール注入層を形成した。
4. 大気中 135°C で 10 分間 ITO 基板のアニール処理を行った。
5. 1.6 重量パーセント P3HT/PCBM(重量比 1:4) 混合クロロベンゼン溶液を PEDOT:PSS 上に滴下し、窒素雰囲気化でスピンドルコートすることで活性層を形成した。
6. 窒素雰囲気下 130°C で 1 分間作製した試料にアニール処理を行った。

MDMO-PPV/PCBM 系

ドナー物質として MDMO-PPV、アクセプター物質として PCBM を用いたバルクヘテロジャンクション型有機薄膜太陽電池の作製手順を以下に記す。

1. ITO 基板をトルエン、アセトン、超純水、イソプロパノール中で 10 分間超音波洗浄した。
2. 基板表面の有機物除去と親水化のために ITO 基板に UV オゾン処理を 1 時間施した。
3. 洗浄した ITO 基板上に PEDOT:PSS 水懸濁液を滴下し、大気条件下でスピンドルコートすることでホール注入層を形成した。
4. 大気中 135°C で 10 分間 ITO 基板のアニール処理を行った。
5. 1.85 重量パーセント MDMO-PPV/PCBM(重量比 1:4) 混合トルエン溶液を PEDOT:PSS 上に滴下し、窒素雰囲気化でスピンドルコートすることで活性層を形成した。
6. 窒素雰囲気下 145°C で 15 分間作製した試料にアニール処理を行った。

二層構造型

二層構造型有機薄膜太陽電池は、ドナー物質として MDMO-PPV、アクセプター物質としてフラーレン C₆₀ を用いた。ドナー/アクセプター界面を形成する効果を調べるために、ドナー膜上的一部分のみにアクセプター層を形成したサンプルを作製し、二層構造型試料に関しても、上部電極は形成しなかった。以下に作製手順を述べ、図 5-2 に作製手順のイラストを示す。

1. ITO 基板をトルエン、アセトン、超純水、イソプロパノール中で 10 分間超音波洗浄した。
2. 基板表面の有機物除去と親水化のために ITO 基板に UV オゾン処理を 1 時間施した。
3. 洗浄した ITO 基板上に PEDOT:PSS 水懸濁液を滴下し、大気条件下でスピンドルコートすることでホール注入層を形成した。
4. 大気中 135 °C で 10 分間 ITO 基板のアニール処理を行った。
5. 0.12 重量パーセント MDMO-PPV トルエン溶液を PEDOT:PSS 上に滴下し窒素雰囲気化でスピンドルコートすることでドナー層を形成した。
6. マスクとしてシリコン基板を配置したドナー層上に、C₆₀ を真空蒸着することでアクセプター層を形成した。

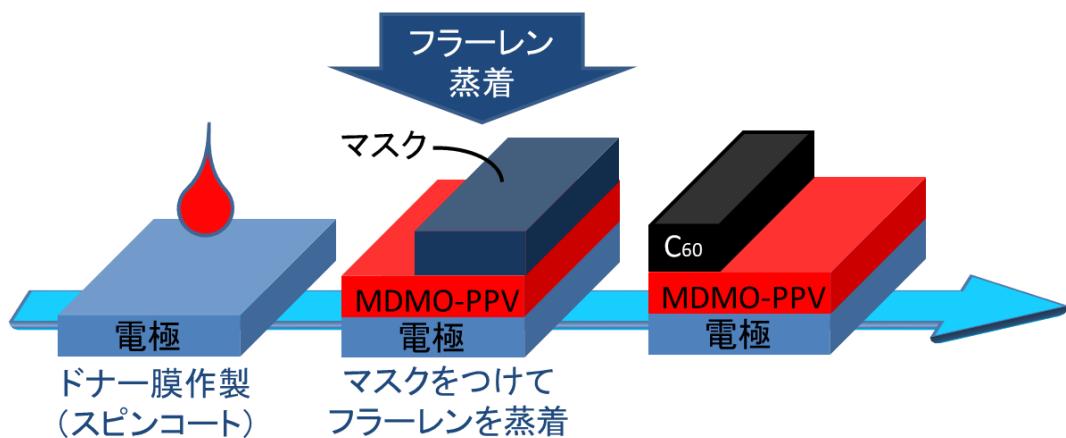


図 5-2 積層型有機薄膜太陽電池の作製手順

5-4 構造評価

バルクヘテロジアンクション型

P3HT/PCBM 系

AFM を用いて観測したバルクヘテロジアンクション型 P3HT/PCBM 薄膜の表面形状像と青線部のセクションプロファイルを図 5-3 に示す。表面に数 nm 程度の凹凸を有し、視野全体の二乗平均粗さ ($=\sqrt{1/N \sum_{n=1}^N (h - \bar{h})^2}$ 、N:ピクセル数、h:高さ、 \bar{h} :高さの平均) が 1.2nm であることが分かった。表面形状像から観測できる粒径が小さいことから、P3HT/PCBM の各グレインは非常に細かく相分離していると考えられる。

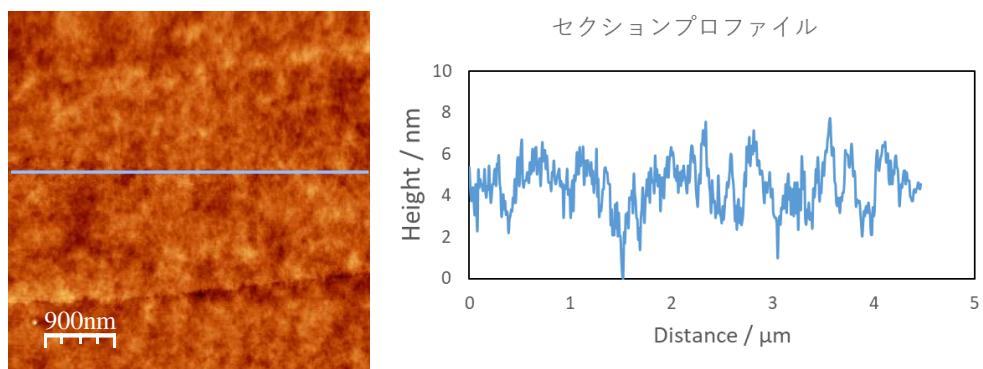


図 5-3 P3HT/PCBM 薄膜の表面形状像

MDMO-PPV/PCBM 系

AFM を用いて観測したバルクヘテロジアンクション型薄膜の表面形状像と青線部のセクションプロファイルを図 5-4 に示す。表面に数十 nm 程度の凹凸を有し、視野全体の二乗平均粗さが 27nm であることが分かった。最表面の明るい領域は数珠状に連なっている。先行研究でもこのように表面高さの高い部分と低い部分に分かれた構造が報告されており、KPFM 測定の結果から、最表面に PCBM が存在することがわかっている^{1,2}。

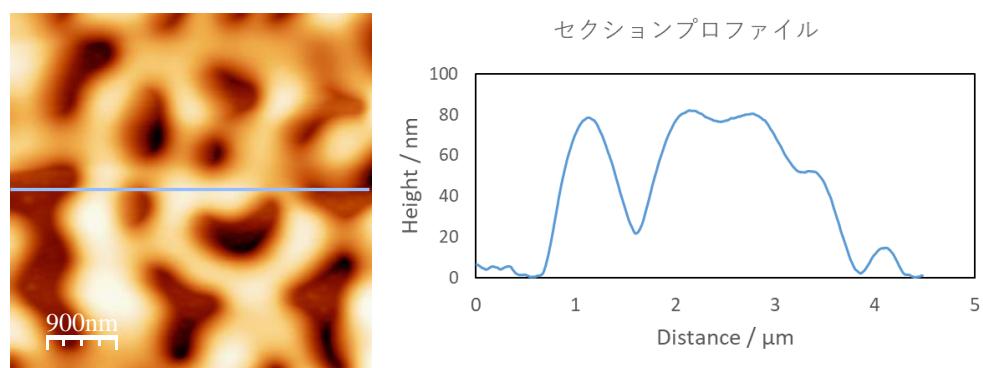


図 5-4 MDMO-PPV/PCBM 薄膜の表面形状像

二層構造型

二層構造型試料の表面形状像とセクションプロファイルを図 5-5 に示す。左側の高い部分はアクセプター層を形成した領域である。アクセプター層の表面には大きな粒子が観測され、二乗平均粗さは 9.2nm であった。アクセプター層の表面構造は、蒸着時の蒸着速度や基板温度によって変化するが、本研究では基板温度の制御を行わず室温条件で行ったために、完全な構造制御は行えなかった。ドナー膜が表面に露出している領域（図 5-5 中の低い領域）では、ところどころ粒子状の物体が観測されたがおおむね平坦と言える薄膜が得られた。フラーレン分子 1 個の直径は約 0.7nm であるため、観測された粒子状の物体は、蒸着時に形成されたフラーレン分子の集合体であると考えられる。ドナー膜領域の二乗平均粗さは 1.0nm であった。

アクセプター膜端に明瞭なステップ端が観測され、ドナー/アクセプター界面を有する領域とドナー膜のみの領域を一視野の中に作り分けることに成功した。

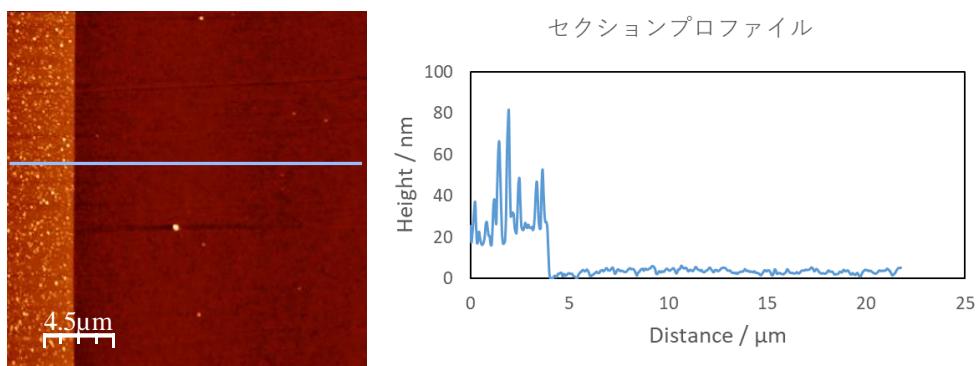


図 5-5 二層構造型 MDMO-PPV/C60 薄膜の表面形状像

5-5 二層構造型有機薄膜太陽電池の性能評価

後に述べるように、第 6 章において光誘起電荷検出の実験では二層構造型有機薄膜太陽電池を試料として用いた。そこで、二層構造型試料のアクセプター膜上にアルミ電極を蒸着し、一般的な有機薄膜太陽電池としての性能評価を行った。

図 5-6 に電流密度-電圧 (J-V) 特性と EQE 測定の結果を示す。J-V 特性は、AM1.5 太陽光スペクトル(100mW/cm^2)の光を照射して測定した。J-V 測定では、典型的な太陽電池にみられるダイオード特性を持った曲線が得られた。表 5-1 に J-V 測定から明らかになった短絡電流密度、開放電圧、エネルギー変換効率(PCE)、フィルファクターの値をまとめた。EQE 測定では、第 6 章の実験で用いた 532nm の光吸収に由来する電流を確認することができた。（図 5-7）

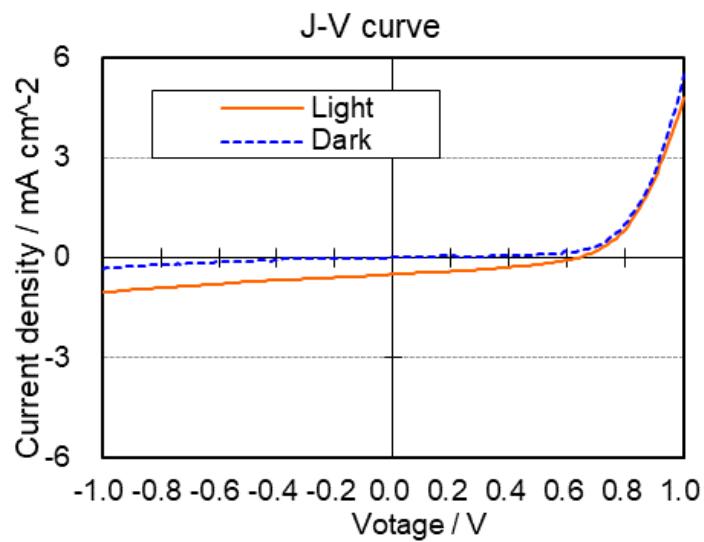


図 5-6 二層構造型 MDMO-PPV/PCBM 太陽電池で得られた J-V 曲線

Short circuit current density	0.50 mA/cm ²
Open circuit voltage	0.64 V
PCE	0.12 %
Fill factor	0.36

表 5-1 J-V 曲線から明らかになった二層構造型太陽電池の特性値

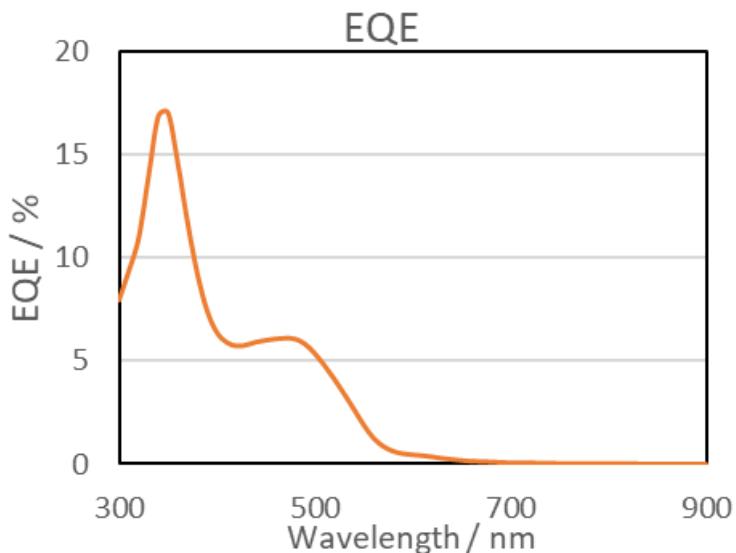


図 5-7 二層構造型 MDMO-PPV/PCBM 太陽電池で得られた EQE スペクトル

5-6 本章のまとめ

本章では、バルクヘテロジアンクション型と二層構造型有機薄膜太陽電池の作製方法を述べた。また構造評価の結果、バルクヘテロジアンクションの P3HT/PCBM 系では微小なグレインを形成している様子が確認され、MDMO-PPV/PCBM 系では比較的大きなグレインを形成していることが分かった。また、二層構造型の特性評価の結果、開放電圧などの各種物性値が明らかになり、後に光照射実験で光源として用いた 532 nm の光に対する吸収があることがわかった。

5-7 参考文献

1. Maturová, K. *et al.* Scanning Kelvin Probe Microscopy on Bulk Heterojunction Polymer Blends. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1379–1386 (2009).
2. Martens, T. *et al.* Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV:PCBM bulk heterojunction organic solar cells by a combination of SPM and TEM. *Synth. Met.* **138**, 243–247 (2003).

第6章 KPFM 及び EFM によるバルクヘテロジヤンクション型 有機薄膜太陽電池の評価

6-1 緒言

バルクヘテロジヤンクション型有機薄膜太陽電池では、相分離を利用してドナー/アクセプターの混合薄膜を形成する。しかし、その相分離構造を完全にコントロールすることはできないため、活性層の構造と性能の関係を知るには薄膜形成後の構造評価が必要不可欠となる。この目的のために、KPFM による表面電位分布測定を行うことで薄膜中のドナー/アクセプターの相分離の様子を評価することができる。また、EFM 測定を行えば、外部電場が印加された状況での静電特性を調べることができますため、実際の動作環境下に近い条件での薄膜評価が可能となる。

本章ではバルクヘテロジヤンクション型の P3HT/PCBM 薄膜の KPFM を行った結果と、MDMO-PPV/PCBM 薄膜について KPFM、EFM 測定を行った結果を述べる。本章で述べる実験はすべて暗条件下で行った。

6-2 KPFM 測定

P3HT/PCBM 薄膜

図 6-1 に P3HT/PCBM からなるバルクヘテロジヤンクション型太陽電池薄膜の表面形状像と同時に測定した KPFM 画像、またそれぞれ青線で示した部分のセクションプロファイルを示す。表面形状像から試料表面は数ナノメートルの凹凸を持ち、数十ナノメートルサイズのグレインを形成していることがわかる。薄膜表面の平均粗さは 0.9nm であった。表面形状像と KPFM 画像を比較すると、単純に構造と電位分布を対応付けることができない。これは P3HT/PCBM の各ドメインが微小なサイズで複雑に入り混じっている様子を反映していると考えられる。その結果、KPFM 画像内での表面電位分布が 0.02V 程度の幅で均一な状態が観測された。

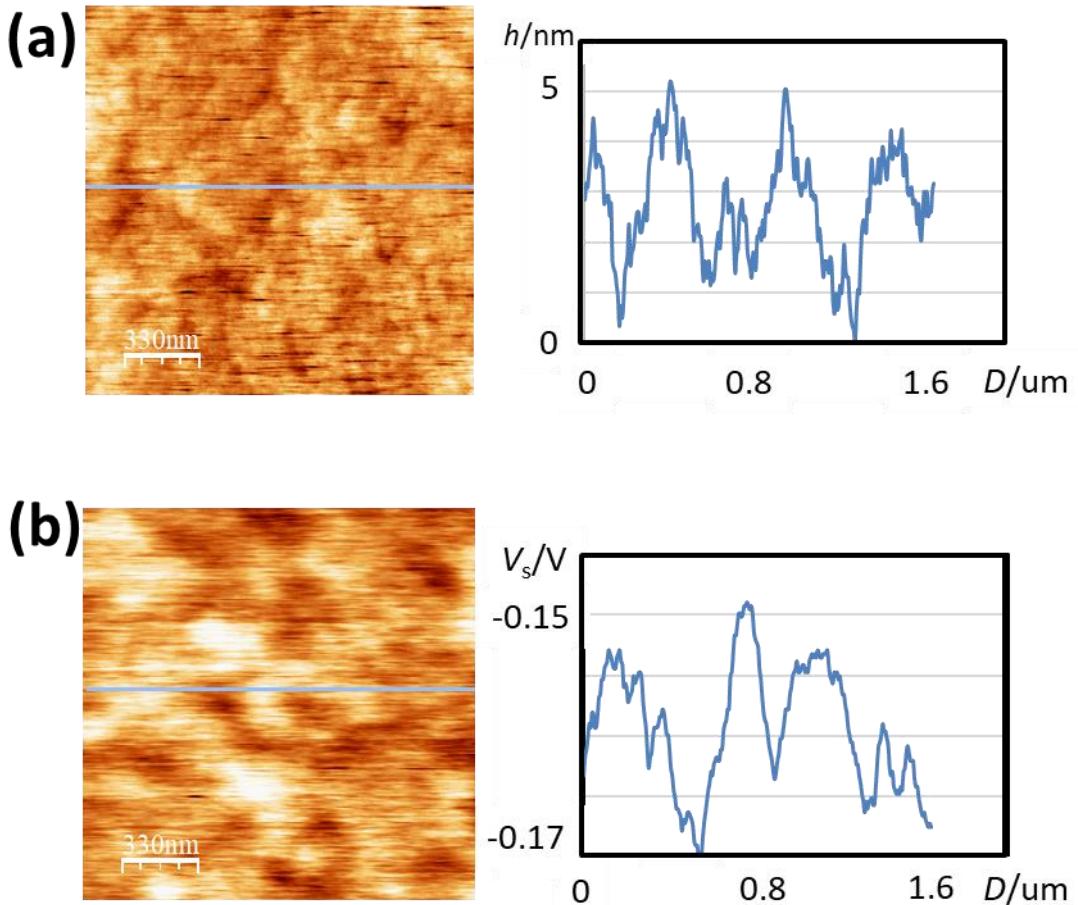


図 6-1 P3HT/PCBM 薄膜の KPFM 測定

(a)表面形状像、(b)KPFM 画像

MDMO-PPV/PCBM 薄膜

図 6-2 にバルクヘテロジャンクション構造の MDMO-PPV/PCBM からなる有機薄膜太陽電池の表面形状と同時に測定した KPFM 画像を示す。表面形状像から試料表面の粗さは数十ナノメートル、グレインサイズは数マイクロメートル程度であることがわかる。表面形状像と KPFM 画像を見比べていると、おおよそ反転したコントラストを示していることがわかる。KPFM 画像における明るい領域と暗い領域の電位差はおよそ 0.2V であった。

本測定における試料はドナー分子の MDMO-PPV とアクセプター分子の PCBM から構成されている。両者の化学ポテンシャルの差はおよそ 1.3V である。¹したがって、光非照射時においても、図 6-3 に示したようにドナー分子からアクセプター分子への電荷移動が起きており、MDMO-PPV の真空準位は下に、PCBM の真空準位は上にそれぞれシフトして

いることが示唆された。

KPFM 測定において、画像のコントラストは真空準位のエネルギー差を反映する。したがって、KPFM 画像中の暗い領域は負に帯電した領域を示しており、本研究の場合、アクセプターである PCBM ドメインが存在していることを意味する。逆に、明るい領域は正に帯電しており、MDMO-PPV が存在していることを示唆している。したがって、MDMO-PPV/PCBM からなるバルクヘテロジアンクション型有機薄膜太陽電池では、最表面に PCBM が露出しているという結果が得られた。この結果は、過去の KPFM 及び透過電子顕微鏡による測定結果と一致している^{1,2}。

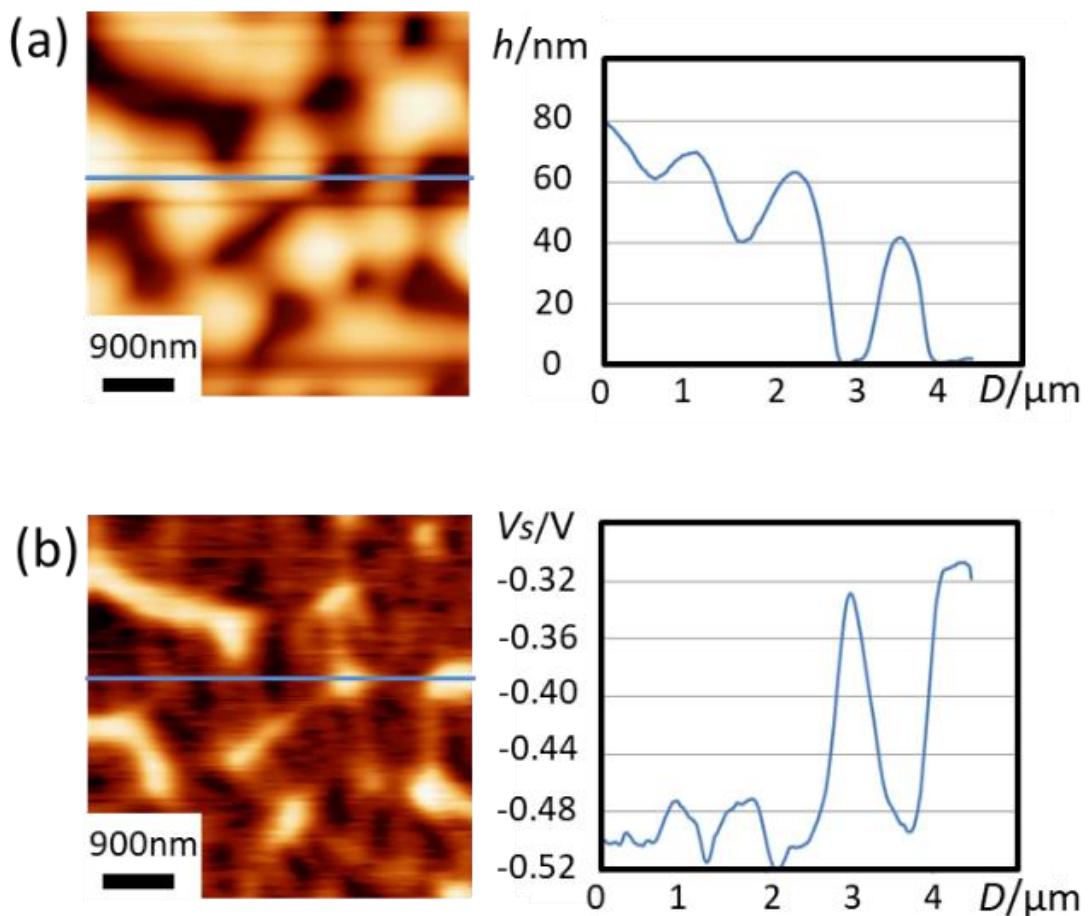


図 6-2 MDMO-PPV/PCBM 薄膜の KPFM 測定

(a)表面形状像、(b)KPFM 画像

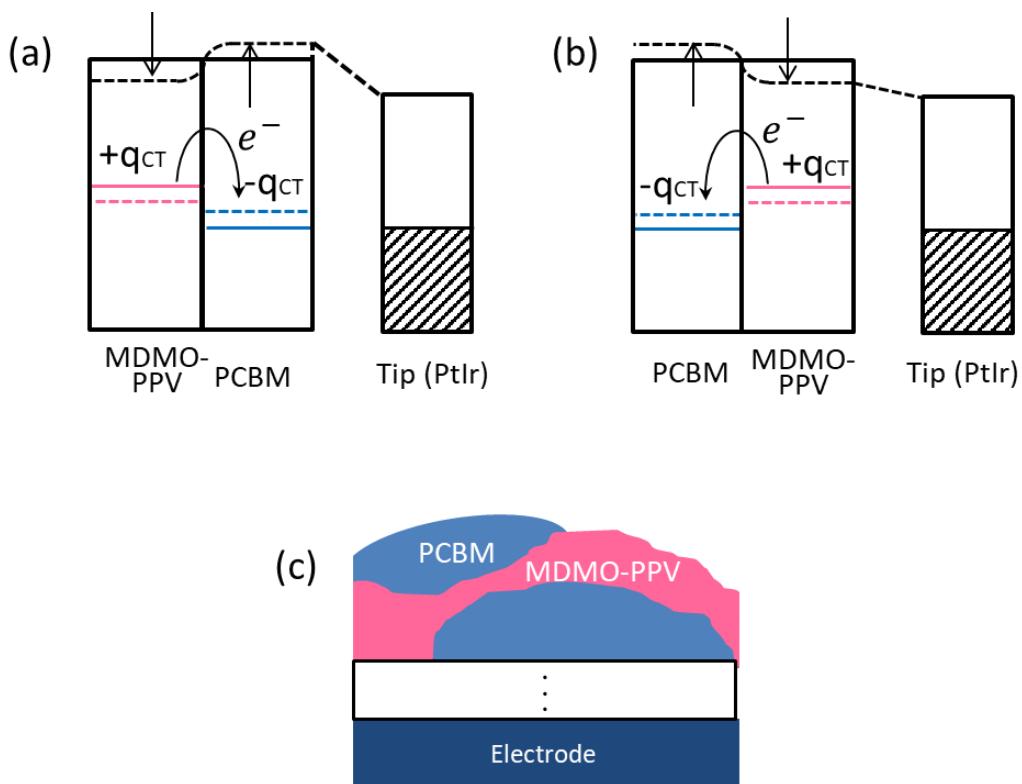


図 6-3 MDMO-PPV/PCBM 薄膜のエネルギーダイアグラム

(a,b)MDMO-PPV と PCBM の化学ポテンシャルの違いに由来した電荷移動 q_{CT} が生じており、PCBM の真空準位は上に、MDMO-PPV の真空準位は下に移動している。(c)MDMO-PPV/PCBM 薄膜の概略図。最表面には PCBM が析出している。

P3HT/PCBM と MDMO-PPV/PCBM の比較

P3HT/PCBM と MDMO-PPV/PCBM の KPFM 画像を比較すると、MDMO-PPV/PCBM 薄膜のほうが表面形状と表面電位分布の対応付けが行いやすい。表面形状のみからではわからない情報を得ることが KPFM や EFM の利点ではあるが、本研究では手法開発が目的の一つであるため、以降 MDMO-PPV/PCBM 系を対象試料として研究を進めた。

6-3 EFM 測定

前項の KPFM 測定で、試料最表面での相分離の様子が明らかになった。しかし、KPFM は探針試料間に働く静電気力を打ち消すように試料電圧を変化させながら表面電位を測定する、すなわち試料に電界がかかっていない状況での測定である。一般的に、太陽電池は光照射によって生成した電荷対による強い電界がかかった条件下で動作する。そのため、外部電場がかかった条件下で太陽電池薄膜内部の電荷・分極状態を明らかにすることはデバイスの基礎原理を理解するうえで非常に重要となる。そこで、EFM を用いて外部電圧を印加した状況での薄膜評価を行った。

実験は暗条件下で行った。直流電圧 $V_{DC} = +2V$ 、交流電圧 $V_{AC,p-p} = 1 V$ 、電圧変調周波数 2kHz で得られた MDMO-PPV/PCBM 薄膜の表面形状像と、同時に同じ領域で得られた EFM 画像を図 6-4 に示す。一見してわかるように表面形状像と EFM 画像は大きく異なるコントラストが得られた。特に、KPFM 測定の結果から PCBM グレインであることがわかった最表面グレインの領域において、樹状の微細構造が観測された。

KPFM ではこのような微細構造は反映されず、EFM で観測された理由として測定原理の違いが考えられる。KPFM は無電界下における探針-試料の接触電位差の測定であるため、主に試料最表面の物性情報を反映する。一方で EFM は静電気力 $F_e = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V^2$ の測定であるため、表面電位に差がなければ探針-下部電極間の静電容量を大きく反映する。すなわち、深さ方向に関する薄膜全体の情報が足し合わさって観測される。したがって、EFM で観測された微細構造は薄膜内部の構造を反映したものであると考えられる。

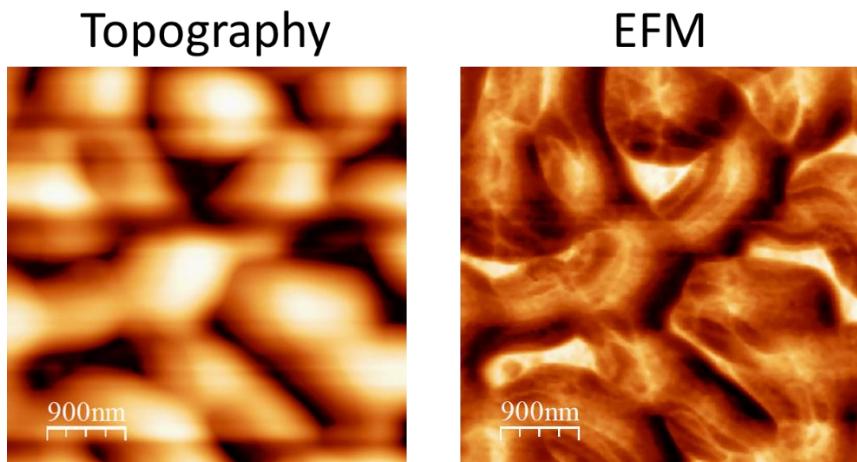


図 6-4 表面形状像と EFM 画像($V_{DC} = + 2 V$)

画像を詳細に検討するために、図 6-5 に表面形状像と同じ領域で取得された EFM 画像 ($V_{DC}=+4, +2, -2$ and $-4V$) をそれぞれ示す。EFM 画像はそれぞれ表面形状像と同時に測定した。すべての EFM 画像を取得する間、表面形状の変化は観測されなかった。

図中の領域 A では、表面形状と同様に EFM 画像においてもほとんど均一のコントラストが得られた。電圧を変えても変化は観測されなかった。一方領域 B では、EFM 画像のコントラストは表面形状と明らかに異なるコントラストを呈した。この複雑な模様は印加電圧に応じて変化した。この複雑なコントラストは、深さ方向におけるドナー/アクセプター界面で生じた内部分極由来であると考えられる。すなわち、アクセプタードメインの中にドナードメインが入り混じった微細構造の存在が明らかになった。

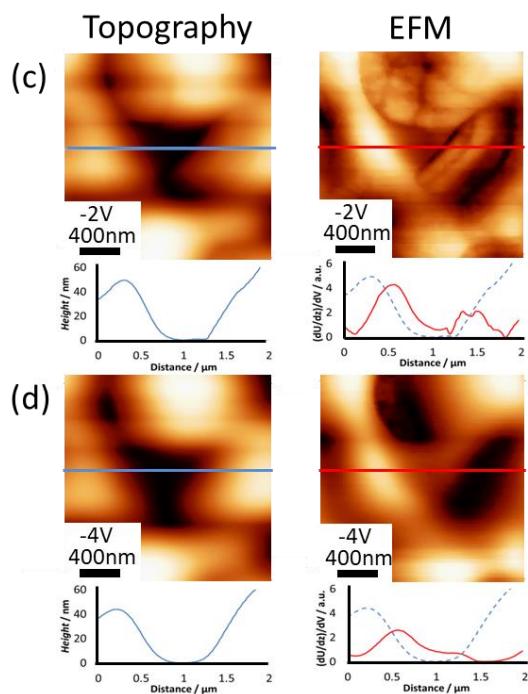
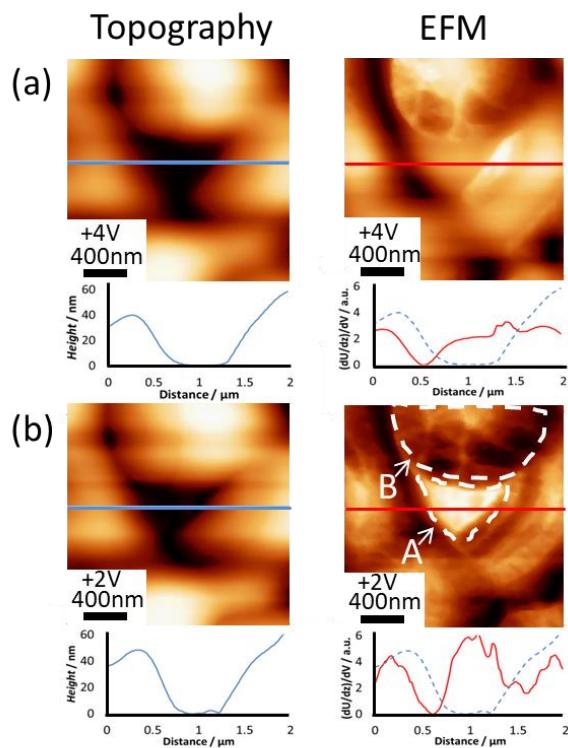


図 6-5 表面形状像と EFM 画像画像の拡大図

$V_{\text{DC}} = (\text{a}) +4, (\text{b}) +2, (\text{c}) -2, (\text{d}) -4\text{V}$

EFM 測定では探針-試料間に存在する電荷を反映したコントラストが得られる。MDMO-PPV/PCBM 薄膜の表面に生じる電荷は、図 6-6 に外部電場が印加された MDMO-PPV/PCBM 混合膜のエネルギーダイアグラムを示したように MDMO-PPV と PCBM それぞれの内部電荷 q と永久双極子と誘電分極 μ によって決まると考えられる。電場勾配は MDMO-PPV/PCBM 系と真空の誘電率それぞれの誘電率から推測した^{3,4}。

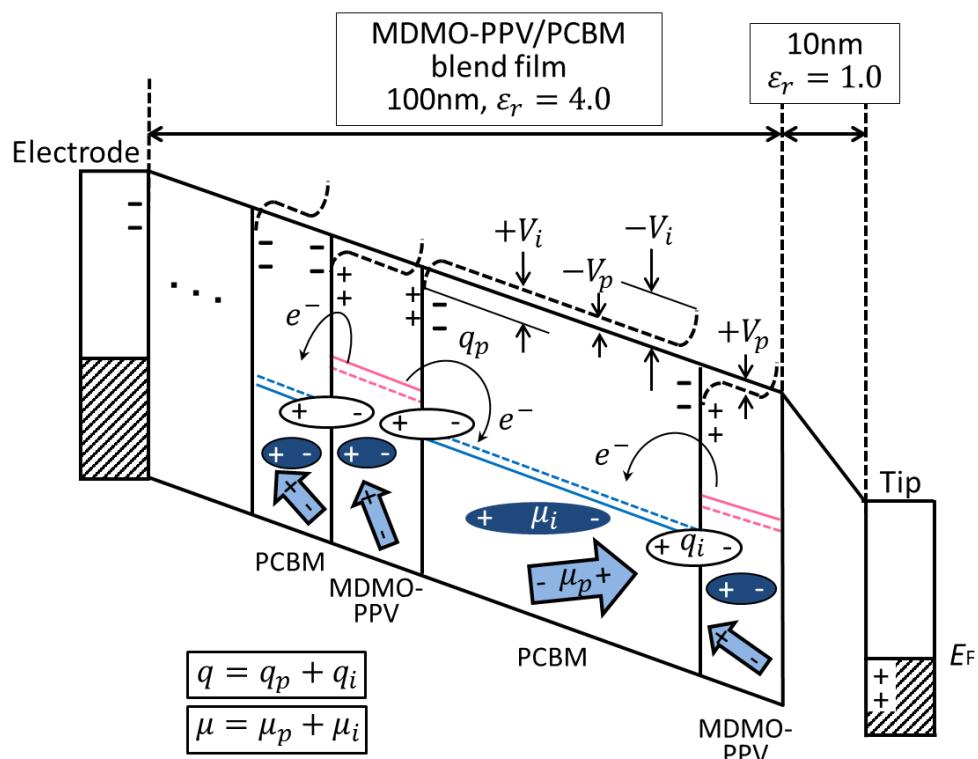


図6-6 外部電界下におけるMDMO-PPV/PCBM薄膜のエネルギーダイアグラム
電荷移動と双極子はそれぞれ永久成分 (q_p と μ_p)、誘起成分 (q_i と μ_i) を持つ。この影響で真空準位は V_p と V_i 分だけそれぞれシフトする。電場勾配はMDMO-PPV/PCBM系と真空の誘電率それぞれの誘電率から推測した。

検出される静電気力の中身を詳細に見てみると、試料の表面電位部分は表面電荷により発生した電位成分と試料の分極により発生した電位成分により、

$$F_e = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left(V - \frac{q}{C} - \frac{e\mu}{\epsilon_0 S} \right)^2$$

で表される。ここで、 q 、 e 、 μ 、 S はそれぞれ試料表面に生じた電荷量、電荷素量、双極子モーメントの垂直成分、探針先端の射影面積である。電荷量と双極子モーメントは、永久成分と誘起成分の足し合わせで表現され、

$$\begin{aligned} q &= q_p + q_i \\ \mu &= \mu_p + \mu_i = \mu_p + \alpha(V - q/C)/d \end{aligned}$$

となる。

EFM のコントラストは静電エネルギー U の電圧 V_{DC} に関する微分形を反映するため、永久電荷と永久双極子は $U-V_{DC}$ 曲線の V_{DC} 軸方向へのシフトとして反映される。(図 6-7a) その結果、これらの永久成分は印加した直流電圧に依存することなく一定の値として検出される。すなわち、

$$\mu_p(V) = \mu_p(-V), q_p(V) = q_p(-V)$$

となる。したがって、MDMO-PPV/PCBM 間の本質的な電位差によって起こる電荷移動が生じさせる永久電荷 q_p とスピノコート時にもたらされる分子配向に起因した永久分極 μ_p は電圧の極性を反転させても EFM のコントラストには影響しない。しかしながら、探針試料間に印加された電界によって誘起された電荷 q_i と誘起双極子 μ_i は $U-V_{DC}$ 曲線の曲率を変化させるように作用する。(図 6-7b) すなわち、

$$\mu_i(V) = -\mu_i(-V), q_i(V) = -q_i(-V)$$

である。したがって、誘起成分は直流バイアスの極性反転によって、反対のコントラスト(明と暗)をもたらすことがわかる。

結果として永久成分と誘起成分は、相反する極性の電圧を用いて得られた 2 枚の EFM 画像を足し算引き算することで切り分けることが可能である。すなわち、

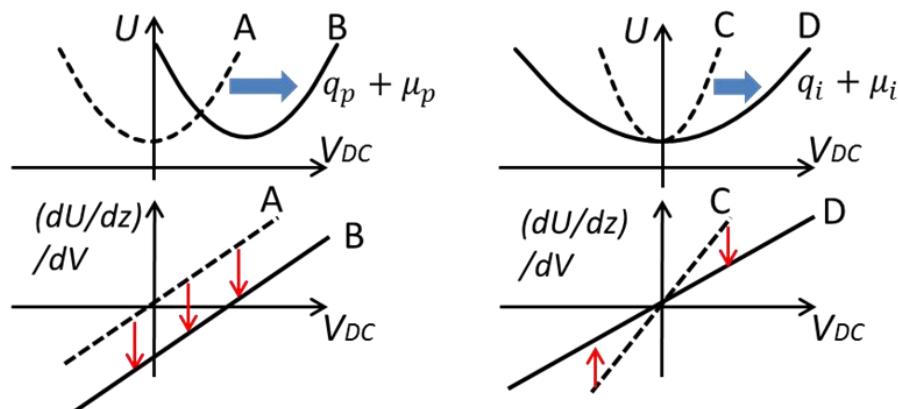
$$\begin{aligned} \{\mu(V) + q(V)\} + \{\mu(-V) + q(-V)\} \\ = \{\mu_p(V) + q_p(V) + \mu_i(V) + q_i(V)\} + \{\mu_p(-V) + q_p(-V) + \mu_i(-V) + q_i(-V)\} \\ = \mu_p(V) + q_p(V) + \mu_p(-V) + q_p(-V) \end{aligned}$$

$$= 2\mu_p(V) + 2q_p(V)$$

$$\begin{aligned} & \{\mu(V) + q(V)\} - \{\mu(-V) + q(-V)\} \\ &= \{\mu_p(V) + q_p(V) + \mu_i(V) + q_i(V)\} - \{\mu_p(-V) + q_p(-V) + \mu_i(-V) + q_i(-V)\} \\ &= \mu_i(V) + q_i(V) - \{\mu_i(-V) + q_i(-V)\} \\ &= 2\mu_i(V) + 2q_i(V) \end{aligned}$$

となり、足し算画像では永久成分が、引き算画像では誘起成分の分布を画像として得ることができる。図 6-7c, d は、 $V_{DC} = +2, -2V$ で得られた EFM 画像を（図 6-5b,c）をお互いに足し算した画像と引き算した画像である。足し算した画像は領域 A のみが強く明るいコントラストを示しているが、その他の領域では微細な模様はあまり見られない。これは、領域 A は永久電荷、あるいは永久双極子が多く存在している領域であることを示唆している。前項の KPFM の結果から、PCBM グレインはより高いところに存在しており、領域 A のような低い場所には MDMO-PPV が表面に露出していることがわかっている。MDMO-PPV はドナー分子であるので、領域 A は周囲に比べて正に帯電している。一方で誘起成分が現れる引き算画像では、微細構造のコントラストが強く現れている。これは、薄膜内部に微小なドメインが存在していることを示している。このような薄膜内部の微小ドメインは、電荷のトップサイトとして働くと考えられる。

(a) Permanent component (b) Field-induced component



(c) Permanent component (d) Field-induced component

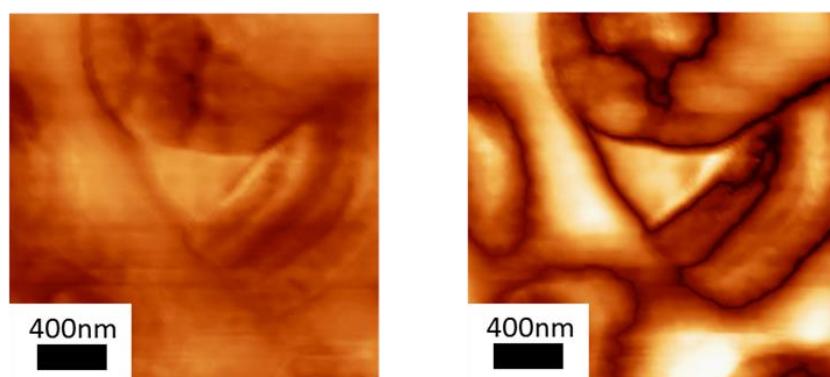


図6-7 (a, b)(a)電荷と双極子の永久成分と(b)誘起成分によって生じる(上)探針試料間に働く力と(下)力の微分系の概略図。微分系に対する永久成分の影響は探針試料間電圧に依存しないが、誘起成分は電圧の変化に応じて異なるふるまいを示す。
(c, d) + 2 Vと-2 Vで得られたEFM画像の(c)足し算画像と(d)引き算画像。足し算は永久成分を、引き算は誘起成分を反映する。

6-4 本章のまとめ

本章では、P3HT/PCBM 薄膜と MDMO-PPV/PCBM 薄膜それぞれに対して KPFM 測定を行った。その結果、P3HT/PCBM 薄膜ではそれぞれの物質が微小なドメインを形成して複雑に入り混じっている様子が観測された。また、MDMO-PPV/PCBM 薄膜では、比較的大きなグレインを形成して相分離しており、薄膜の最表面には PCBM グレインが露出していることが確認された。

MDMO-PPV/PCBM 薄膜に対して EFM 測定を行った結果、グレイン内部の微細構造の存在が明らかとなった。さらに、電圧の極性を反転させて取得した 2 枚の EFM 画像を足し算・引き算することで、電荷・双極子の永久成分と電界誘起成分を切り分ける手法を考案した。

局在電荷や誘電特性は有機薄膜太陽電池の性能を支配する重要な要因となる。本章で得られた結果は、EFM を用いてこれらの重要な特性をナノスケールで明らかにしたものである。

6-5 参考文献

1. Maturová, K. *et al.* Scanning Kelvin Probe Microscopy on Bulk Heterojunction Polymer Blends. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1379–1386 (2009).
2. Martens, T. *et al.* Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV : PCBM bulk heterojunction organic solar cells by a combination of SPM and TEM. **138**, 243–247 (2003).
3. Mihailetti, V. D. *et al.* Electron transport in a methanofullerene. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 43–46 (2003).
4. De Haas, M. P., Warman, J. M., Anthopoulos, T. D. & De Leeuw, D. M. The mobility and decay kinetics of charge carriers in pulse-ionized microcrystalline PCBM powder. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 2274–2280 (2006).

第7章 時間分解静電気力顕微鏡による有機薄膜太陽電池の光励起電荷検出

7-1 緒言

前章では暗条件下において有機薄膜太陽電池の EFM 測定を行いトラップサイトとなる微細構造を明らかにしたが、通常の EFM では太陽電池の実働環境下でのダイナミックな特性を捉えることはできない。そこで本章では、第4章で提案した探針同期時間分解 EFM を有機薄膜太陽電池に適用し、光照射によって生じた電荷追跡を行った。

7-2 EFM を用いた光励起電荷検出

前章では暗条件下におけるバルクヘテロジアンクション型有機薄膜太陽電池の静電特性評価を行ったが、本章では二層構造型有機薄膜太陽電池に対して、光励起電荷電荷の検出を行った。有機薄膜太陽電池への光照射により観測される周波数シフトは、図7-1に示したように光起電力を主に検出している場合はパラボラカーブの電圧方向へのシフトとして、容量成分の変化を観測している場合は曲率の変化として観測される。EFMにおいて光照射によって検出される力の起源が光起電力であるか、容量成分の変化であるかを検討するために光照射時・非照射時に得られる周波数シフトの探針-試料間電圧依存性の違いを測定した。

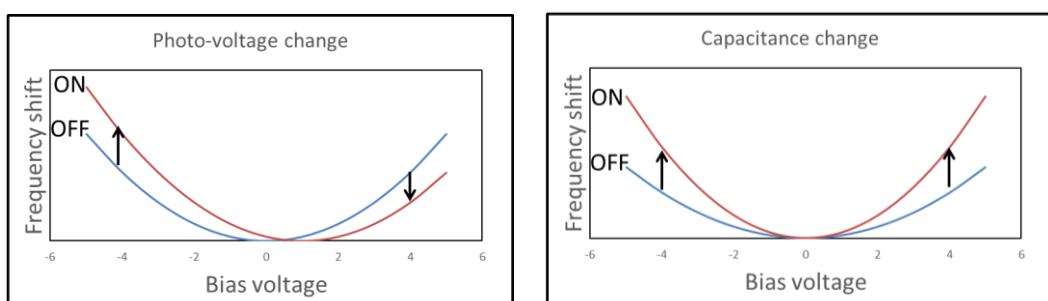


図 7-1 光励起電荷生成による周波数シフト

光起電力が原因となる場合はパラボラがシフトするが、キャパシタンスが変化する場合はパラボラの曲率が変化する。

測定結果を図 7-2 に示す。測定は、ドナー/アクセプター界面上で行い、バイアス電圧は -5V～5V の範囲でスイープした。光照射によって、電圧依存性がシフトする様子が観測された。第 2 章で述べたように、周波数シフトの電圧依存性は

$$\Delta f \propto \frac{1}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} (V - V_s)^2$$

の式で表される。すなわち、探針試料間の静電容量勾配と試料の表面電位の変化との両方が周波数シフトに影響する。この式に基づいて図 7-2 の結果をフィッティングしたところ、

$$\text{光照射時} \quad \Delta f = -0.03(V - 0.4)^2$$

$$\text{光非照射時} \quad \Delta f = -0.03(V - 0.2)^2$$

という結果が得られた。これは、光照射によって生じた周波数シフトは容量勾配の変化ではなく、主に表面電位の変化に起因することを意味している。光照射時と見照射時の V_s 項の差分から、光起電力としては 0.2V の値が得られた。第 4 章で述べた二層構造型有機薄膜太陽電池の構造評価で得られた起電力 0.64V より小さい結果が得られたが、本実験では波長 532nm の単色光を照射したため、より小さい起電力が得られたと考えられる。また、一般的に、有機太陽電池薄膜では大気暴露により性能が劣化することが知られているため、試料作製場所から、AFM チャンバーに移動させる際に大気暴露したことでも小さい起電力が観測された原因と考えられる。

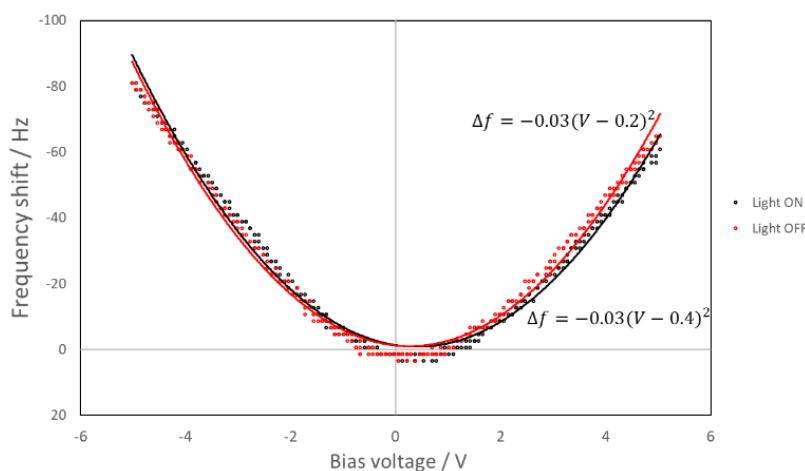


図 7-2 ドナー/アクセプター界面上で周波数シフトの探針-試料間電圧 VDC 依存性 赤色は光非照射時、黒色は光照射時に得られた電圧依存性である。実験値は点で示してあり、実線は実験値を二次関数でフィッティングした結果である。

図 7-3 に探針試料間直流電圧 $V_{DC} = -5V, 0V$ の時に有機薄膜太陽電池への光照射によって生じる周波数シフトをオシロスコープで記録した結果を示す。測定は二層構造型試料のドナー／アクセプター界面上で行った。 $V_{DC} = -5V$ の条件下では光照射によってマイナスの周波数シフトが誘起され、光照射を止めるととの周波数に戻る様子が観測された。一方、 $V_{DC} = 0V$ では有意な周波数シフトは観測されなかった。 $V_{DC} = 0V$ では図 7-2 に示されるように二次曲線の底に近い条件であるため、光起電力が生じても周波数シフトは大きく変化しない。本実験においてはそのわずかな周波数シフトが検出限界を下回ったために光起電力の影響が観測されなかったものと考えられる。すなわち、有効な光励起電荷検出を行うためには、周波数シフト検出に十分な直流電圧を探針-試料間に印加する必要があることがわかる。

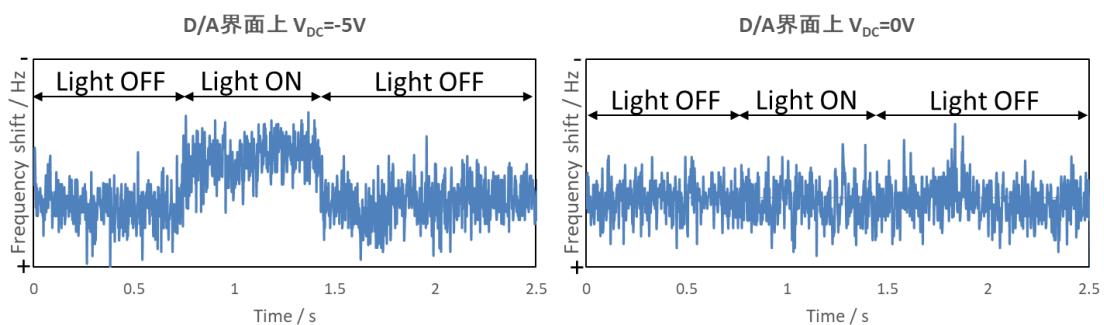


図 7-3 ドナー／アクセプター界面上で得られた光照射で生じる周波数シフト (a) $V_{DC}=-5V$, (b) $V_{DC}=0V$

7-3 探針同期時間分解 EFM を用いた光励起電荷検出

次に探針振動に同期した光を照射し、時間分解 EFM 測定を行った。図 7-4 に $V_{DC} = -5V$ で周波数シフトの光照射遅延時間依存性を示す。本実験の光照射は図 4-4 の探針同期時間分解 EFM のセットアップとは若干異なり、500Hz の ON/OFF 変調とロックインアンプは用いずに、光照射による周波数シフトの変化を PLL の出力から直接記録した。用いたカンチレバーの共振周波数は 279.2kHz のものを用いた。パルス光照射は 0.3 マイクロ秒（振動位相：約 30°）ごとにタイミングを変化させた。光源には強度 200mW、パルス長 10-25 ナノ秒の Nd:YAG Q スイッチレーザーを用いた。実験の結果、遅延時間に応じて周波数シフトが変化する様子が観測された。本実験において、パルス照射タイミングは 0.3 マイクロ秒ごとに変化させているが、十分大きな周波数シフトが起こっている。したがって、光励起電荷検出においても、0.3 マイクロ秒を超える時間分解能で電荷の減衰を反映した変化をとらえていることがわかる。

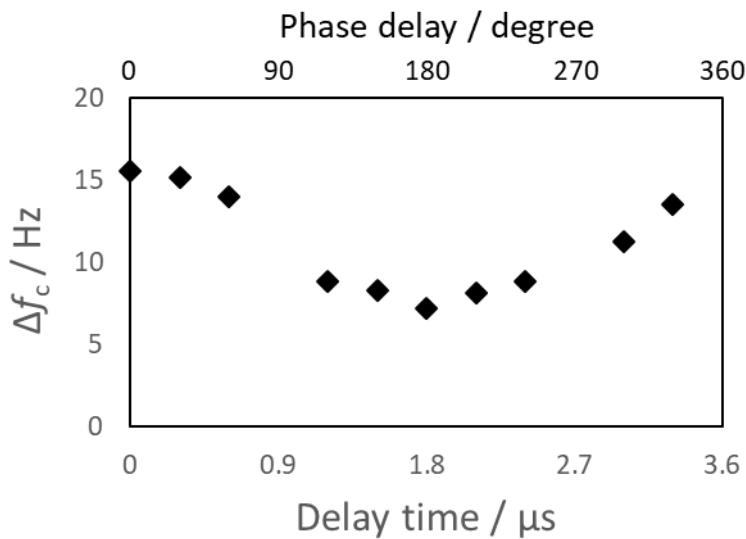


図 7-4 ドナー/アクセプター界面上で得られた周波数シフトの光照射遅延時間依存性

7-4 二層構造太陽電池の時間分解光励起電荷画像化

探針同期時間分解 EFM は光誘起電荷の過渡的な動きの空間分布を捉えることができる。そこで、二層構造有機薄膜太陽電池のアクセプター膜端に注目して時間分解電荷画像化を行った。

図 7-5 に、試料の表面形状像と領域(a)と(b)の領域に関して遅延時間を 0.9 マイクロ秒ごとにずらしてマッピングを行った結果を示す。同じ領域でも、光を照射するタイミングによって変化を示すが、どのように変化しているのかわかりづらい。そこで、各画像ごとに周波数シフトのヒストグラムを作製し、図 7-6 に示した。領域(a)と(b)では周波数シフトの変化の傾向が異なることがわかる。(b)における変化は時間窓としてはたらく振動位相 90° で照射した際に最も大きな周波数シフトが得られているが、(a)では振動位相 0° で照射したときにもっとも大きな周波数シフトが得られている。これは、(b)領域では探針直下で生じる立ち上がりの速い現象が観測されているのに対して、(a)領域では立ち上がりの遅い現象をメインに観測しており、振動位相に対する依存性がシフトしているものと考えられる。この立ち上がりの遅い現象の要因として、(a)領域は(b)領域と比較してフラーレンが多く存在している領域（表面形状像右上部の粒子状の構造がフラーレン凝集体）から近いため、多くのキャリアが探針の周囲から移動ってきて観測されたためであると考えられる。このように、探針同期時間分解 EFM を用いて、アクセプター層の不均一性に起因した電荷ダイナミクスを検出することに成功した。

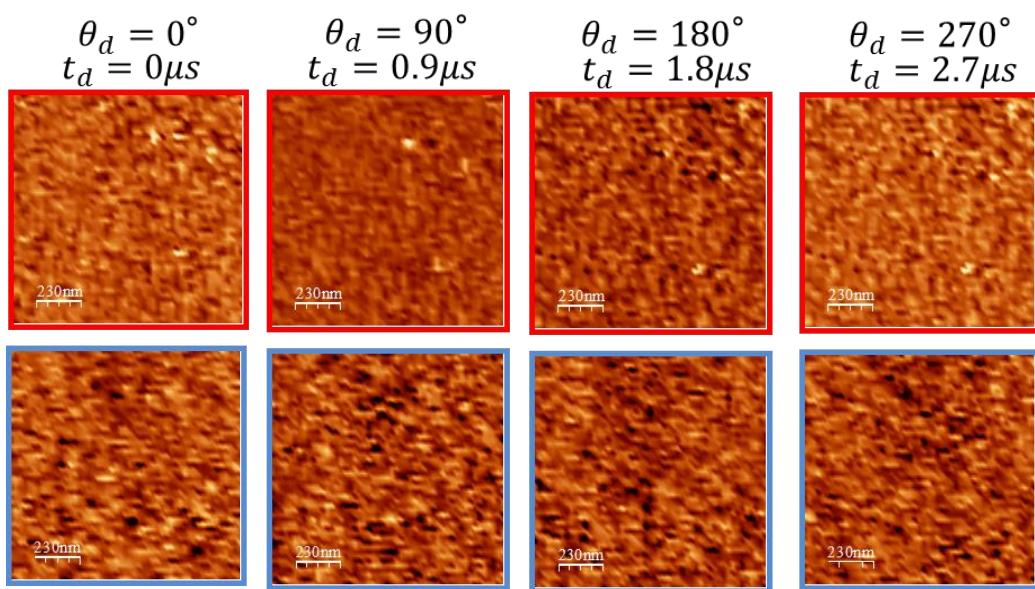
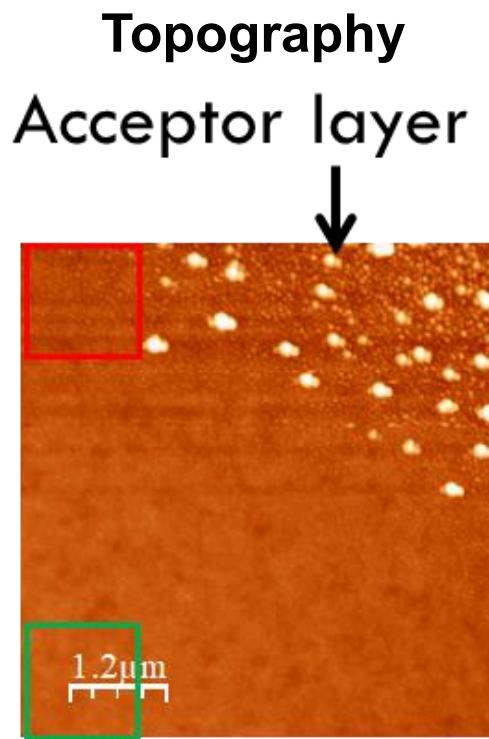


図 7-5 二層膜型有機薄膜太陽電池の表面形状像と、赤枠と青枠部分で得られた探針同期時間分解 EFM 画像。表面形状の右上部分にある粒子状の構造体がフラーレン凝集体（アクセプター）

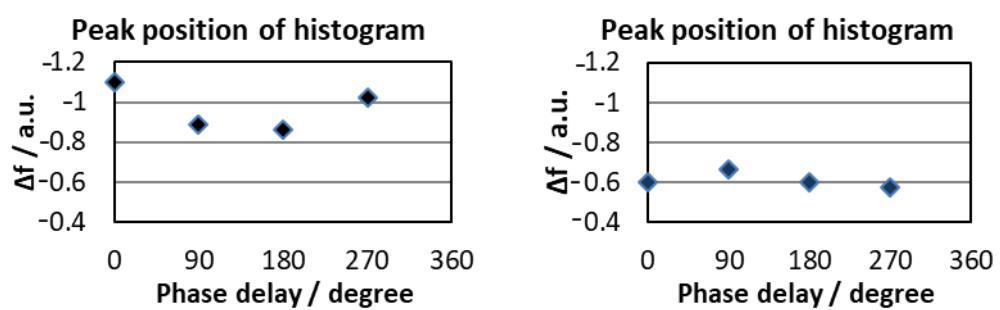
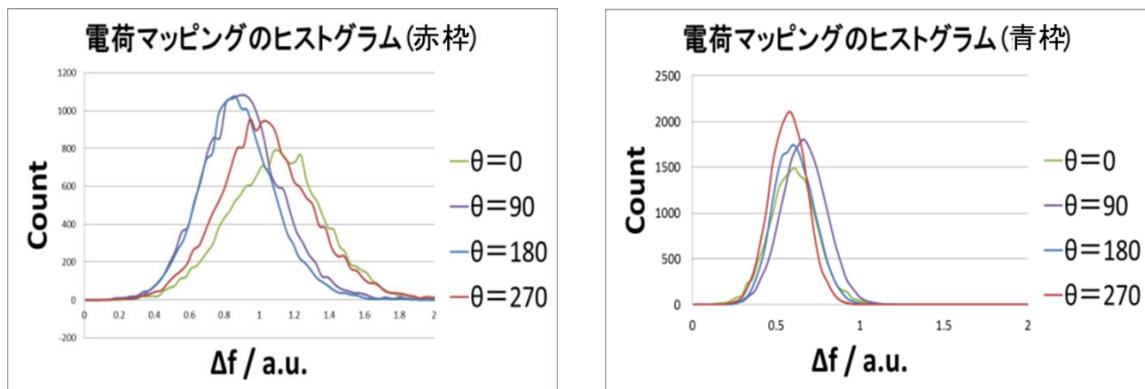


図 7-6 周波数シフトのヒストグラムとそのピーク位置

さらに、画像としての差を見出すために、(a)領域の一部を拡大し、表面形状像と電荷マップを合わせて図 7-7 に示す。表面形状像で同じように高くなっている領域でも、光電荷の各時間の様子は異なって観測されている。この領域の試料構造がはっきりしていないため、検出されている現象の詳細を議論することは難しいが、本手法により各時間の差異が画像として得られていることがわかる。さらにパルスの照射タイミングを細かく変えることで、さらに高い時間分解能での画像を取得し、ドナー/アクセプター界面での光励起電荷ダイナミクスを明らかにするための本手法の有用性を示していく必要がある。

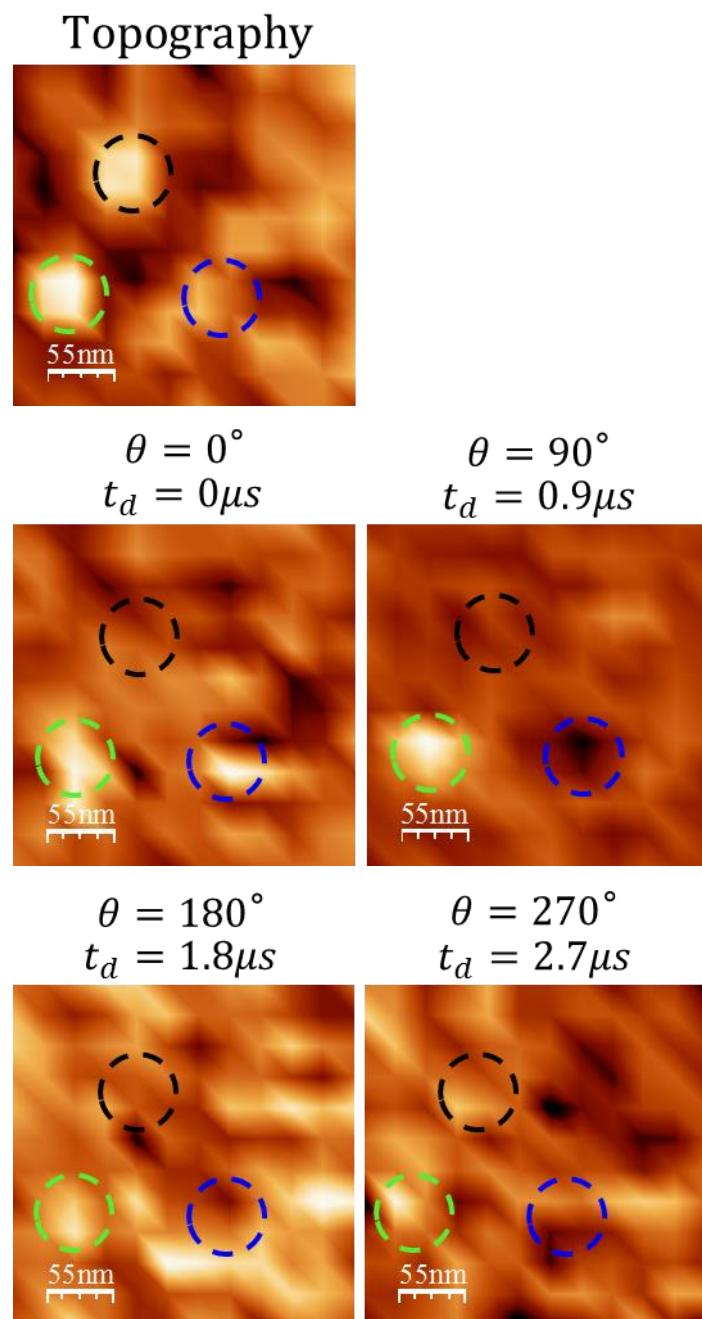


図 7-7 表面形状像と同領域での探針同期時間分解 EFM 画像

より詳細に光励起電荷の挙動を調べるために、 C_{60} 層がきれいに形成された試料に対して、約 $0.3\mu s$ ごとに光照射タイミングを変化させて時間分解 EFM 画像を取得した。用いた探針の共振周波数は 259.7kHz (1 周期が約 $3.9\mu s$)である。図 7-8 に試料の表面形状像、図 7-9 に同領域で得られた時間分解 EFM 画像を示す。これらの画像を順に見ていくと光励起電荷の空間分布が時間的に変化する様子を見ることができる。光励起電荷は、光照射によって直ちに光励起電荷に分離する。その後マイクロ秒の寿命を持って、電荷の移動や再結合プロセスが起こる。そこでこの一連の画像では、光励起電荷が主に生成する C_{60} 上で得られた周波数シフトが最大になるタイミングを時間発展の出発点、 $t_d = 0.0\mu s$ と定義した。それぞれの時間分解 EFM 画像は表面形状像と同時に測定したが、一連の測定中に表面形状の変化は見受けられなかった。表面形状の断面プロファイルから、 C_{60} 層の厚みは 30nm であることがわかる。 C_{60} 層と MDMO-PPV 層表面の二乗平均粗さはそれぞれ 0.6nm と 1.1nm であった。

時間分解 EFM 像を見ると、 $t_d = 0.0$ においてアクセプター層部分で明るいコントラストが観測されているが、ドナー層のみの部分では暗い様子が得られた。これは、ドナーアクセプター界面で生じた光励起電荷を捉えていることを示唆している。また、表面形状像ではドナー膜表面に穴のような構造が観測されるが、時間分解 EFM 画像中ではコントラストが現れていない。ドナー層のみの領域では光吸収により励起子が生成するが、光パルス照射後ただちに失活するためにマイクロ秒の時間領域での現象を捉える本手法では観測されなかつたものと考えられる。

光照射の遅延時間が増加するにつれて、時間分解 EFM 画像中の C_{60} 層は時間経過に伴って暗くなっていく、 $t_d = 1.3\mu s$ 以降において、 C_{60} 膜端と膜上的一部分に特に暗い領域が観測された。

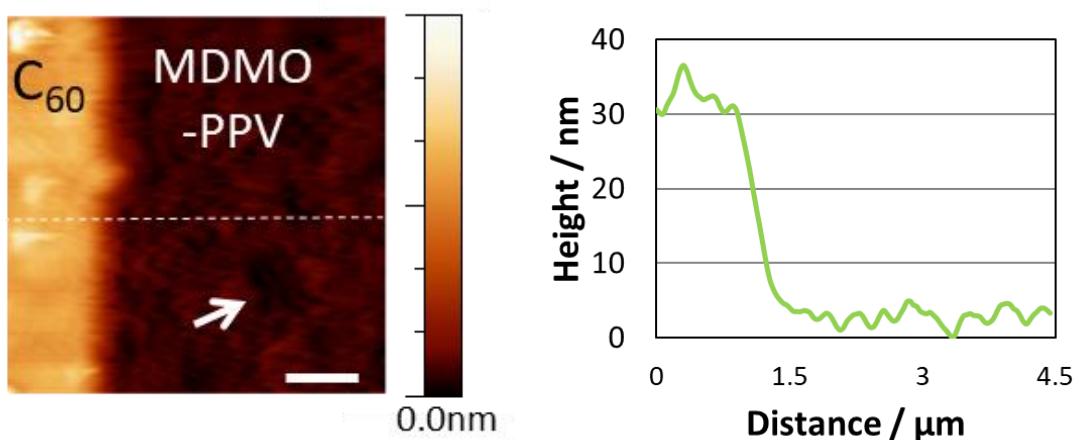


図 7-8 二層構造型太陽電池の表面形状像

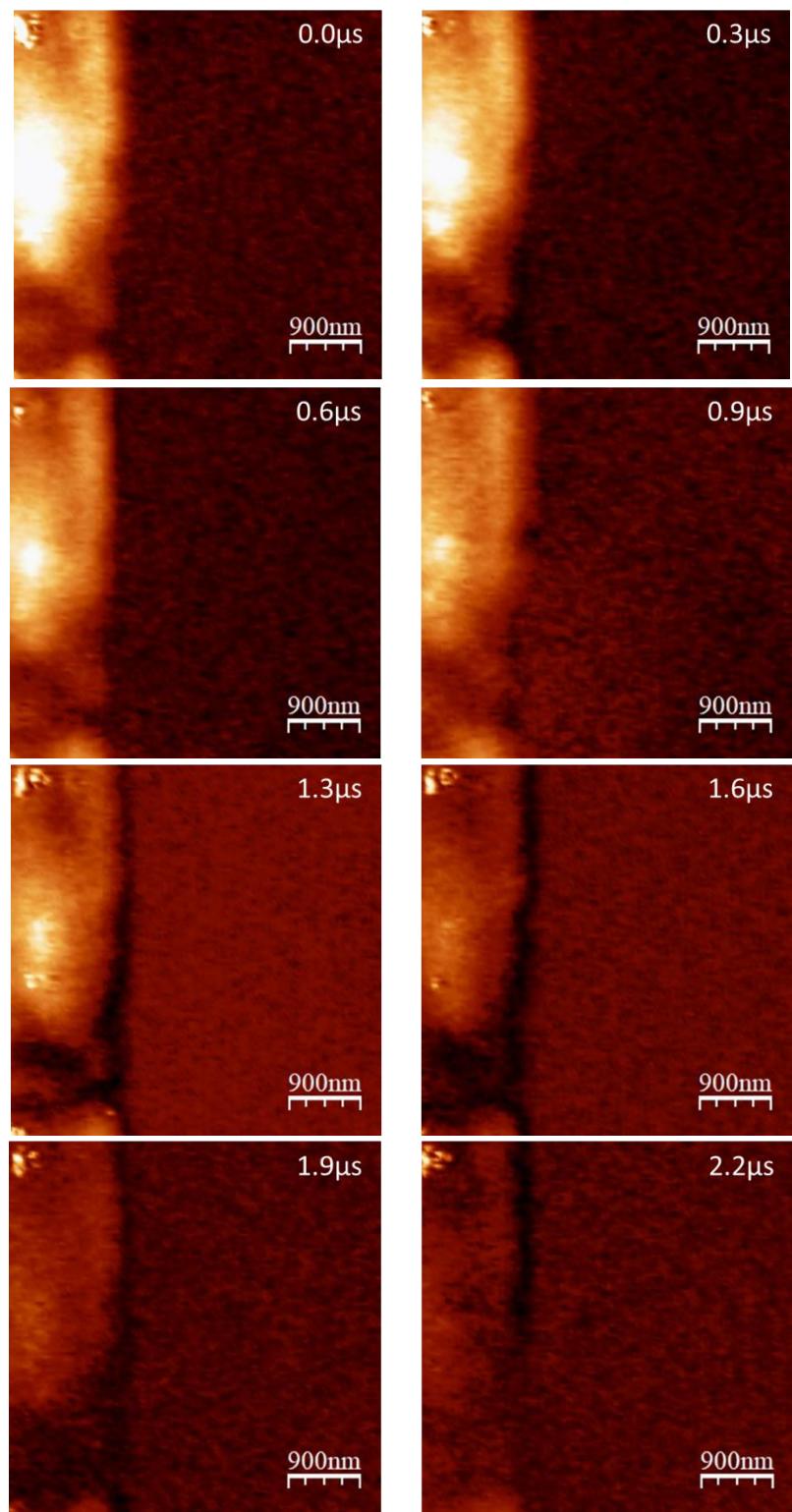


図 7-9 二層構造型太陽電池の探針同期時間分解 EFM 画像

上記で述べたような表面形状像と時間分解 EFM 画像の違いは、探針同期時間分解 EFM で光励起電荷のダイナミクスの空間分布を捉えていることを示唆している。C₆₀膜上で観測されたコントラストは、MDMO-PPV/PCBM 界面の不均一性を反映したものだと考えられる。特に、 $t_d = 1.3\mu\text{s}$ に現れる特に暗い領域は、周波数シフトがゼロの場所であり、電気的に中性な領域であることを意味している。時間分解 EFM の一連の結果から、C₆₀膜端がキャリアの再結合サイトであり、その再結合プロセスが数マイクロ秒で起こることを示している。さらに、MDMO-PPV のみの領域では時間が経つにつれて、わずかに周波数シフトが増加した。これは、MDMO-PPV 領域で生成した光キャリアが徐々に蓄積した様子を捉えたものである。

これらの結果に基づくと、MDMO-PPV/C₆₀界面で生成した電荷と MDMO-PPV 層で生成した光電子は、探針試料間に印加された電界によって表面に収集され、表面に集められた光電子のうち MDMO-PPV/C₆₀界面近傍にいるものがホールと再結合することでこのような時間変化を示したものだと考えられる。(図 7-10)

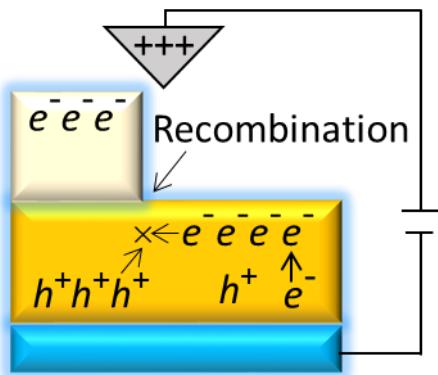


図 7-10 二層膜太陽電池試料内部の電荷ダイナミクスの概略図

探針同期時間分解 EFM では、周波数シフトが光照射の遅延時間に応じて複雑なふるまいを示す。したがって、定量的に光励起電荷の寿命を求めるには、実験結果とシミュレーションとの比較が必要となる。実験結果とシミュレーション結果(図 4-8 と同様のシミュレーション)との対応付けを図 7-11 に示す。図 7-11 の左の図は周波数シフト、力(電荷)寿命、光照射の遅延位相の関係を 3D 表示したものである。探針同期時間分解 EFM では、結果は周波数シフト vs 遅延位相(時間)として得られる。実際に実験で観測された電荷寿命を見積もるためにには、図 7-11 の周波数シフト vs 遅延位相平面と実験結果を比較する必要がある。

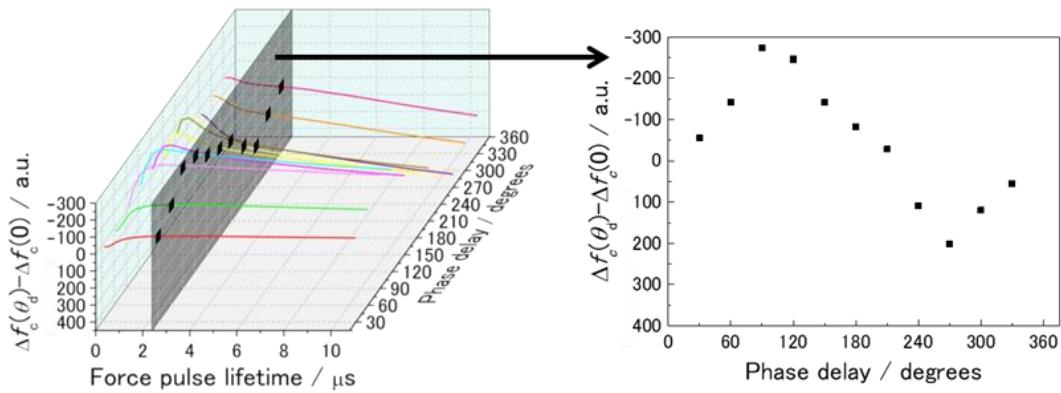


図 7-11 a, Δf -寿命-遅延位相の 3D 表示(図 4-8 の 3D 表示) b, 力(電荷) パルス寿命 $2.3\mu\text{s}$ における Δf -遅延位相平面の投影図 時間分解 EFM 測定では、ある遅延位相(時間)で力が発生した場合に得られる周波数シフト、すなわち Δf vs 遅延位相(時間)曲線が結果として得られる。実験とシミュレーションでそれぞれ得られる Δf vs 遅延位相(時間)曲線を比較することで、力(電荷)寿命を求めることができる。

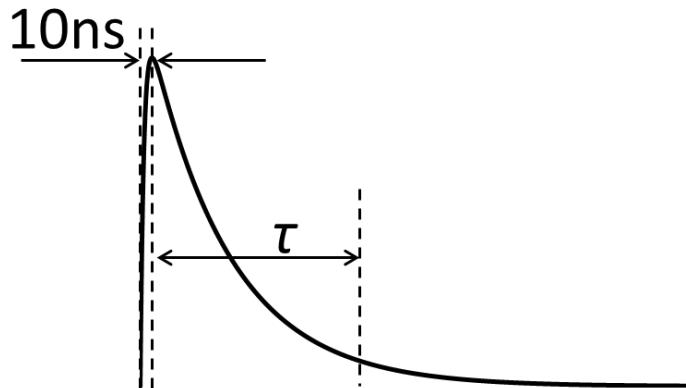


図 7-12 シミュレーションに用いた光励起電荷の減衰曲線

図 7-12 に探針同期時間分解 EFM で観測された周波数シフトの実験結果とシミュレーション結果の比較を示す。実験結果は図 7-9 の一連の画像中で、 C_{60} 領域において得られた周波数シフトを平均した値を遅延時間の関数としてプロットした。ここで用いた時間分解 EFM 像は、基準時間 $t_d=0.0\mu\text{s}$ を遅延位相 90° に設定しているため、プロットは振動位相の 90° から 450° (時間 $0.0\mu\text{s}$ から $3.9\mu\text{s}$ 、探針振動の 1 周期に対応) の範囲で行った。シミュレーションは、式(4)に基づいて行い、光照射後に励起子が直ちに電荷分離するという過程に基づいて光起電力の立ち上がりを 10ns に設定した(図 4-8 と同様)。光起電力は指数関数

的に減衰するとして、寿命を変化させたシミュレーションを行った（図 7-12）。

実験結果と計算結果を比較すると、全体の線形は寿命 $2.3\mu\text{s}$ のシミュレーション結果が実験結果と定性的にはよく整合した（図 7-13）。この 2.3 マイクロ秒という寿命は、これまでに *p*-phenylene vinylene/C₆₀系のバルクヘテロジャンクション型太陽電池で報告されている $2.5\text{--}40$ マイクロ秒の値と近い値を示しているため¹、合理的な結果であると結論付けた。

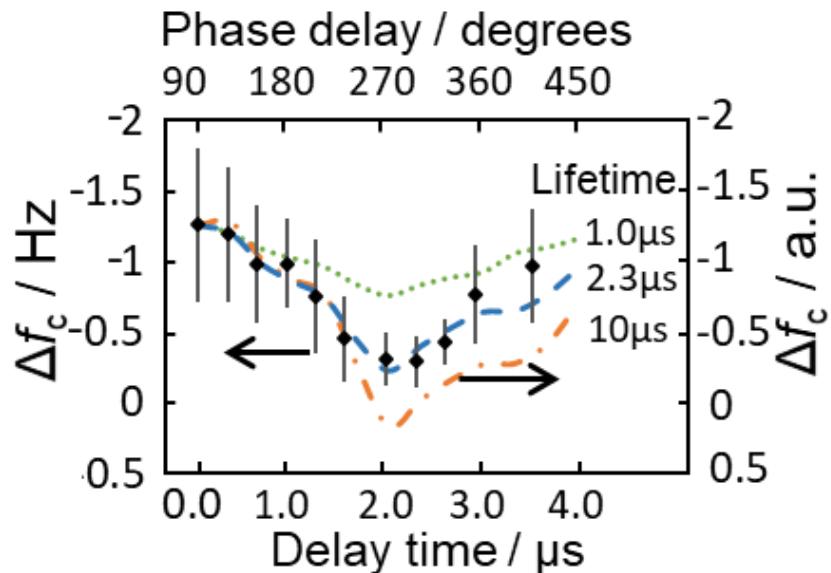


図 7-13 有機薄膜太陽電池のドナー/アクセプター界面上で得られた時間分解 EFM の実験結果と、シミュレーション結果の比較

7-5 本章のまとめ

本章では、二層構造型有機薄膜太陽電池に対して光照射を行い光励起電荷の検出を行った。その結果、今回構築したセットアップでは活性層の光起電力を観測していることが明らかになった。また、探針同期時間分解 EFM を用いて光励起電荷の画像化を行い、EFM の持つ高い空間分解能と 0.3 マイクロ秒の時間分解能を両立して光励起電荷追跡が可能であることを示した。その結果、二層構造型太陽電池のステップ端が再結合サイトとなることが明らかになった。また実験結果とシミュレーションの比較から、ドナー/アクセプター界面で検出された光励起電荷の寿命が $2.3\mu\text{s}$ であることを結論付けた。

本章の実験により、試料構造と対応付けて電荷のダイナミクスを検討できる新しい手法の開発に成功したことが証明された。

7-6 参考文献

1. Mihailetti, B. V. D. *et al.* Compositional Dependence of the Performance of Poly (p - phenylene vinylene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells **. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 795–801 (2005).

第8章 総括と今後の展望

8-1 総括

本論文では従来の静電気力顕微鏡や、探針振動を利用した時間分解静電気力顕微鏡という新規測定手法の構築を通じて、有機薄膜太陽電池内における局所的な電気特性評価を行った。以下に各章の総括を述べる

・第4章 探針同期型時間分解静電気力顕微鏡の開発と計測技術的な装置特性評価

第4章では、ミリ秒程度に制限されてきた EFM 測定の時間分解能を、サブマイクロ秒の時間分解能へと改善するための原理・装置特性評価について述べた。原理としては、EFM 測定において力センサーとして用いる探針が数マイクロ秒の周期で振動していることを積極的に利用して、対象とする現象と探針振動とのタイミングを同期することでサブマイクロ秒の時間分解能を達成できることを提案し、この原理を実現するためのタイミング同期システムを構築した。また、探針試料間に働く静電気力の数値シミュレーションにより探針同期 EFM によってサブマイクロ秒から数十マイクロ秒の範囲で時間分解能を実現できることを明らかにした。

さらに、実験的な原理検証として金薄膜とフッ化カルシウム薄膜を試料として用い、それらにパルス電圧を印加して行った探針同期時間分解 EFM の模擬実験の結果から、構築した装置構成で時間分解測定が可能であることを示した。

・第5章 有機薄膜太陽電池試料作製と構造・性能評価

第5章では、本論文中で用いた有機薄膜太陽電池試料の作製方法を述べ、表面形状を AFM で評価した結果を示した。バルクヘテロジャンクション型の試料では、P3HT/PCBM 系では比較的微小なグレインが観測され、MDMO-PPV/PCBM 系では比較的大きなグレインを形成していることが明らかとなった。また、二層構造型試料では、ドナー膜上に領域を制限したアクセプター層の形成を行い、アクセプター層の明瞭なステップ端を観測した。

また、第7章における光照射の実験で用いた二層構造型 MDMO-PPV/C₆₀ 薄膜に上部電極としてアルミニウム層を形成し、太陽電池としての特性評価を行った。その結果、作製した試料が太陽電池として機能することが確認できた。さらに外部量子効率測定から、光照射実験で光源として用いた 532nm の光を吸収し、電荷を生成できることが確認された。

・第6章 KPFM 及び EFM によるバルクヘテロジャンクション型有機薄膜太陽電池の評価

第6章では、P3HT/PCBM 薄膜と MDMO-PPV/PCBM 薄膜それぞれに対して KPFM 測定を行った。その結果、P3HT/PCBM 薄膜ではそれぞれの物質が微小なドメインを形成して複

雜に入り混じっている様子が観測された。また、MDMO-PPV/PCBM 薄膜では、比較的大きなグレインを形成して相分離しており、薄膜の最表面には PCBM グレインが露出していることが確認された。

MDMO-PPV/PCBM 薄膜に対して EFM 測定を行った結果、グレイン内部の微細構造の存在が明らかとなった。さらに、電圧の極性を反転させて取得した 2 枚の EFM 画像を足し算・引き算することで、電荷・双極子の永久成分と電界誘起成分を切り分ける手法を考案した。

局在電荷や誘電特性は有機薄膜太陽電池の性能を支配する重要な要因となる。本章で得られた結果は、EFM を用いてこれらの重要な特性をナノスケールで明らかにしたものである。

・第 7 章 時間分解静電気力顕微鏡による有機薄膜太陽電池の光励起電荷画像化

本章では、二層構造型有機薄膜太陽電池に対して光照射を行い光励起電荷の検出を行った。その結果、今回構築したセットアップでは活性層の光起電力を観測していることが明らかになった。また、探針同期時間分解 EFM を用いて光励起電荷の画像化を行い、EFM の持つ高い空間分解能と 0.3 マイクロ秒の時間分解能を両立して光励起電荷追跡が可能であることを示した。その結果、二層構造型太陽電池のステップ端が再結合サイトとなることが明らかになった。また実験結果とシミュレーションの比較から、ドナー/アクセプター界面で検出された光励起電荷の寿命が $2.3\mu\text{s}$ であることを結論付けた。

本章の実験により、試料構造と対応付けて電荷のダイナミクスを検討できる新しい手法の開発に成功したことが証明された。

8-2 今後の展望

高空間分解能達成を目指した測定環境の超高真空化

本論文で述べた分極・電荷の測定は、簡易に実験が行える $10^{-2}\sim10^{-3}\text{Pa}$ の真空中で行った。しかしながら、この真空レベルでは探針や試料表面の吸着水の影響を排除することができないため、検出できる力や空間分解能が制限される。そのため、力感度や空間分解能を改善するためには超高真空チャンバー内で探針・試料表面の清浄化を行い、そのまま超高真空中で測定を行うシステムの構築が必要となる。

第 2 章で述べたように、サブマイクロ秒の時間分解能は一般的な電子トンネリングを時間分解観測するのに十分であると考えられる。したがって、本研究で構築した探針同期時間分解 EFM を礎として、測定環境の超高真空化を行うことで、EFM の持つ究極の空間分解能で電子移動を観測できることが期待される。

ナノエレクトロニクス一般への応用

本論文では有機薄膜太陽電池を題材として光励起電荷の時間分解測定を行ったが、光励起電荷移動は有機ELや光触媒などの光デバイス一般で重要な現象である。探針同期時間分解EFMを用いることで、試料の構造と電荷ダイナミクスの相関を調べることができることから、一般的な光励起電荷のダイナミクスを立体的な視点で研究することが可能になり、デバイスの設計指針を学ぶことができる。

また、本論文中では光励起電荷に注目して時間分解測定を行ったが、探針振動と同期させる刺激パルスを電圧パルスにすることで、電界によって有機薄膜に注入された電荷を調べることも可能である。すなわち、有機電界効果トランジスタや分子ネットワーク中での電荷移動に適用することができるため、ナノエレクトロニクス一般で有機ナノ構造体と電荷ダイナミクスの関連を調べることが可能である。

研究業績

学術雑誌に発表した論文

博士後期課程在学中に学術雑誌に発表した論文

1. Pabitra Kumar Paul, Dock-Chil Che, Kishimoto Hiroyuki, Kento Araki and Takuya Matsumoto, “Adsorption characteristics of Cytochrome c/DNA complex Langmuir molecular assemblies at the air– water interface: a surface area-normalized isotherm study”, RSC advances, Royal Society of Chemistry, 7, 37755-37764, 2017.
2. Satoshi Nishijima, Yoichi Otsuka, Hiroshi Ohoyama, Kentaro Kajimoto, Kento Araki and Takuya Matsumoto, “Resonant tunneling via a Ru-dye complex using a nanoparticle bridge junction”, Nanotechnology, IOP publishing, 29, 245205, 2018.
3. Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Ohoyama and Takuya Matsumoto, “Time-resolved electrostatic force microscopy using tip-synchronized charge generation with pulsed laser excitation”, Communications Physics, Nature Publishing Group, 2, 10, 2019.
4. Kentaro Kajimoto, Kento Araki, Tomoki Misaka, Yoichi Otsuka, Hiroshi Ohoyama and Takuya Matsumoto, “Statistical procedure for comparison of potential difference between single-component sample surface”, Applied Physics Express, 12, 075011, 2019.
5. Yoichi Otsuka, Satoshi Nishijima, Leo Sakamoto, Kentaro Kajimoto, Kento Araki, Tomoki Misaka, Hiroshi Ohoyama and Takuya Matsumoto, “Chemical Control of Electronic Coupling between a Ruthenium Complex and Gold Electrode for Resonant Tunneling Conduction”, ACS applied materials & interfaces, 11, 24331–24338, 2019.

博士前期課程在学中に学術雑誌に発表した論文

1. Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso and Takuya Matsumoto, “Fine structures of organic photovoltaic thin films probed by frequency-shift electrostatic force microscopy”, Japanese Journal of Applied Physics, The Japan society of applied physics, 55, 7, 070305, 2016.

国際会議における発表

博士後期課程在学中の発表

口頭発表（査読有）

1. ○Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Oyama, and Takuya Matsumoto, “Micro-second Time-resolved Electrostatic Force Microscopy”, The 19th International Scanning Probe Microscopy Conference, FrF-4 (Kyoto international community house)、2017 年 5

月

2. ○Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Oyama, and Takuya Matsumoto, "Imaging of photo-excited charges using micro-second time-resolved electrostatic force microscopy" International Conference on "Interface Properties in Organic Electronics: Key Challenges", OC4 (Paris, France), 2017 年 7 月
3. ○Kento Araki, "Time-resolved electrostatic force microscopy using tip-synchronized pulsed-laser charge excitation", 3 研究室合同オープンセミナー (大阪大学)、2017 年 12 月
4. ○Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Oyama, and Takuya Matsumoto, "Microsecond time-resolved electrostatic force microscopy for probing photo-excited carrier dynamics", The 2018 International Conference on Nanoscience + Technology, MoE04 (Brno, Czech republic) 2018 年 7 月

博士前期課程在学中の発表

ポスター発表（査読有）

1. ○Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Takuya Matsumoto
"Imaging of electrostatic potential in organic photovoltaic thin film"
環太平洋国際化学会議 2015 1076 (ハワイコンベンションセンター) 2015 年 12 月
2. ○Kento Araki, Yutaka Ie, Yoshio Aso, Hiroshi Oyama, and Takuya Matsumoto
"Time-resolved charge mapping for organic solar cell by Electrostatic Force Microscope"
Symposium on Surface Science and Nanotechnology -25th Anniversary of SSSJ Kansai-PS-97Y, (京都国際交流会館), 2017 年 1 月

国内学会・シンポジウム等における発表

博士後期課程在学中の発表

口頭発表（査読無）

1. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也
"時間分解静電気力顕微鏡による光励起電荷の可視化"
第 78 回応用物理学会学術講演会 6p-A504-2 (福岡国際会議場) 2017 年 9 月
2. 荒木健人、○松本卓也
"パルスレーザ光を用いた時間分解電位測定"
ナノプローブテクノロジー第 167 委員会第 87 回研究会「ケルビンプローブの応用展開」
(東京大学生産技術研究所) 2017 年 11 月

3. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也
“時間分解静電気力顕微鏡による光励起電荷ダイナミクスの可視化”
日本化学会第98春季年会 3E3-09 (日本大学) 2018年3月
4. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也
“探針振動を利用した時間分解静電気力顕微鏡法”
第79回応用物理学会秋季学術講演会 18p-143-6 (名古屋国際会議場) 2018年9月
5. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也
“探針振動同期を利用した光励起電荷の時間分解静電気力画像化”
2018年日本表面真空学会学術講演会 3Ba06 (神戸国際会議場) 2018年11月

ポスター発表（査読なし）

1. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也
“探針振動を利用した静電気力顕微鏡”
第8回CSJ化学フェスタ2018 P7-008 (タワーホール船堀) 2018年10月

学部・博士前期課程在学中の発表

口頭発表

1. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、松本卓也
“周波数変調静電気力画像による有機薄膜上の電荷分布観察”
第75回応用物理学会学術講演会 17p-A2-9 (北海道大学) 2014年9月
2. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、松本卓也
“有機太陽電池薄膜表面の局所ポテンシャル分布”
2014年度関西薄膜表面物理化学セミナー (グリーンビレッジ交野) 2014年11月
3. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、松本卓也
“有機太陽電池薄膜における電荷分布の微細構造”
日本化学会第95春季年会 1H1-38 (日本大学) 2015年3月
4. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、松本卓也
“有機太陽電池薄膜におけるナノスケール静電ポテンシャル計測”
ナノ学会第13回大会 O-40 (東北大学) 2015年5月
5. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也

“静電気力顕微鏡による有機薄膜太陽電池表面の電荷検出”

第 76 回応用物理学会学術講演会 15a-2N-4 (名古屋国際会議場) 2015 年 9 月

6. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也

“静電気力顕微鏡による有機薄膜太陽電池表面の電荷検出”

第 35 回表面科学学術講演会 3Cp09 (つくば国際会議場) 2015 年 12 月

7. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也

“静電気力顕微鏡による有機太陽電池の時間分解電荷マッピング”

第 77 回応用物理学会学術講演会 14a-B5-5 (朱鷺メッセ) 2016 年 9 月

8. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也

“静電気力顕微鏡による有機太陽電池の時間分解電荷マッピング”

第 36 回表面科学学術講演会 1Dp05S (名古屋国際会議場) 2016 年 11 月

9. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也

“時間分解静電気力顕微鏡による有機太陽電池の電荷マッピング”

第 64 回応用物理学会春季学術講演会 14a-414-3 (パシフィコ横浜) 2017 年 3 月

10. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也

“時間分解静電気力顕微鏡による有機太陽電池の電荷マッピング”

日本化学会第 97 春季年会 3B3-17 (慶應義塾大学) 2017 年 3 月

ポスター発表

1. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、松本卓也

“周波数変調静電気力画像による有機薄膜上の局所分極観察”

第 5 回分子アーキテクトにクス研究会 P46(大阪大学) 2014 年 11 月

2. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、松本卓也

“静電気力顕微鏡による有機薄膜太陽電池の電荷検出”

第 6 回分子アーキテクトにクス研究会 P28(京都大学) 2015 年 10 月

3. ○荒木健人、家裕隆、安蘇芳雄、大山浩、松本卓也

“静電気力顕微鏡による有機分子間電荷移動の時間分解検出に向けたアプローチ”

第 7 回分子アーキテクトニクス研究会 P18(九州大学) 2016 年 12 月

受賞歴

1. 荒木健人、公益社団法人日本表面科学会、第 36 回表面科学学術講演会講演奨励賞（スチューデント部門）受賞、2016 年 12 月
2. 荒木健人、一般社団法人生産技術振興協会、平成 30 年度上期海外論文発表奨励賞受賞、2018 年 4 月

Appendix

前書き

本付録では、2019年5月～10月に Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft (Germany), Physical chemistry department の熊谷グループで行ったラマン顕微鏡構築に関する取り組みをまとめます。

探針増強ラマン分光測定を目指したラマン顕微鏡の構築

ラマン分光は試料の振動や回転などを明らかにする技術の一つであり、有機・無機材料の分析手法として広く用いられてきた。ラマン分光は、単色光を試料に入射し、ラマン散乱により発生する入射光と波長の異なる光を検出する手法である。入射光とラマン散乱光の波長（振動数）差は試料の振動状態を反映するため、化学結合情報を調べることができる。しかしながら、ラマン散乱光の信号強度は非常に弱いため、S/Nのよいシグナルを得るために試みが行われてきた。

探針増強ラマン分光(Tip enhanced Raman spectroscopy : TERS)は、ラマン分光の信号増強のための一つの技術である。TERSは、表面プラズモンを利用した信号増強で知られる表面増強ラマン分光(Surface enhanced Raman spectroscopy : SERS)を利用したラマン分光法の一種であるが、SPMで用いられる金属探針表面を利用して信号増強を行うため、单原子・分子に対する測定も可能であるとして近年注目を集めている。本付録では、TERSへの応用を目指してラマン顕微鏡の光照射・光検出部を構築した内容について述べる。また、テラヘルツラマン分光への応用も見据えて、超狭帯域ラマンフィルターをシステムに組み込む試みも行った。

ラマン散乱の基本概念

一般的に、光が物質に入射すると光と物質の相互作用により一部が散乱される。入射した光の大部分は入射光の波長から変化せずに出てくるが（レイリー散乱）、一部の光は波長が変化した状態で出てくる。波長の変化分は、試料の固有振動数と対応しており、ラマン散乱と呼ばれる。

ラマン分光とは、この入射光と散乱光の波長の変化分を調べることで試料の固有振動数を明らかにし、物質の分子構造や結晶構造を知ることのできる手法である。

ラマン散乱光にはストークス散乱とアンチストークス散乱と呼ばれる2種類が存在する。
(図1)

ストークス散乱の場合、振動基底状態にあった試料が入射光照射により中間状態に励起され、続いて振動励起状態に脱励起する。初状態と終状態の差に対応するエネルギーが試料に吸収されるため、散乱光は入射光よりエネルギーの低い長波長側にシフトして出射される。一方、アンチストークス散乱の場合、振動励起状態にあった試料が中間状態を経て振動基底

状態にうつる際にエネルギー移動が起こるため、散乱光はエネルギーの高い短波長側にシフトして出てくる。

アンチストークス散乱の初期状態は熱励起状態であり、初期段階における存在確率が基底状態のものより低くなるため、アンチストークス散乱はストークス散乱に比べて起こりにくい。

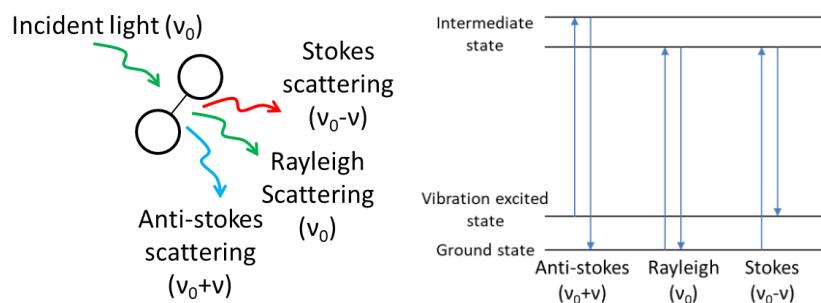


図 1 ラマン散乱の概念図

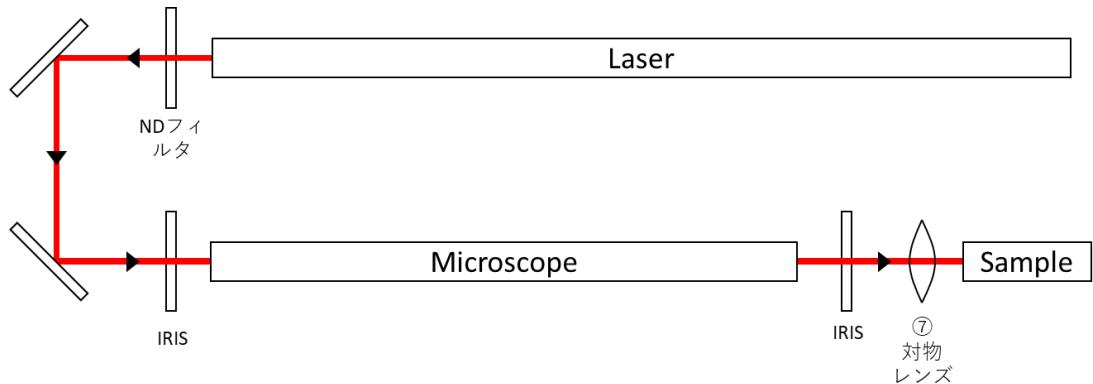
ラマン顕微鏡の構成

ラマン顕微鏡は、ラマン散乱を顕微分光する装置である。顕微鏡部には試料に対する光照射と、ラマン散乱光検出の機能が必要となる。より S/N の良いラマンシグナルを得るためにラマン顕微鏡にはおおまかに以下の条件が求められる。

1. 試料に照射する光強度を十分に確保する。(シグナルを増やすため)
2. 試料に照射されるスポットサイズを小さくする。(空間分解能向上と、光束密度増加によりシグナルを増やすため)
3. 散乱光のうち、レイリー光成分をカットする。(ノイズを減らすため)

以上を実現するために構築したラマン顕微鏡の設計図を図 2 に示し、用いた部品の型番と各部品の役割をまとめると

全体の配置図



顕微鏡の設計図

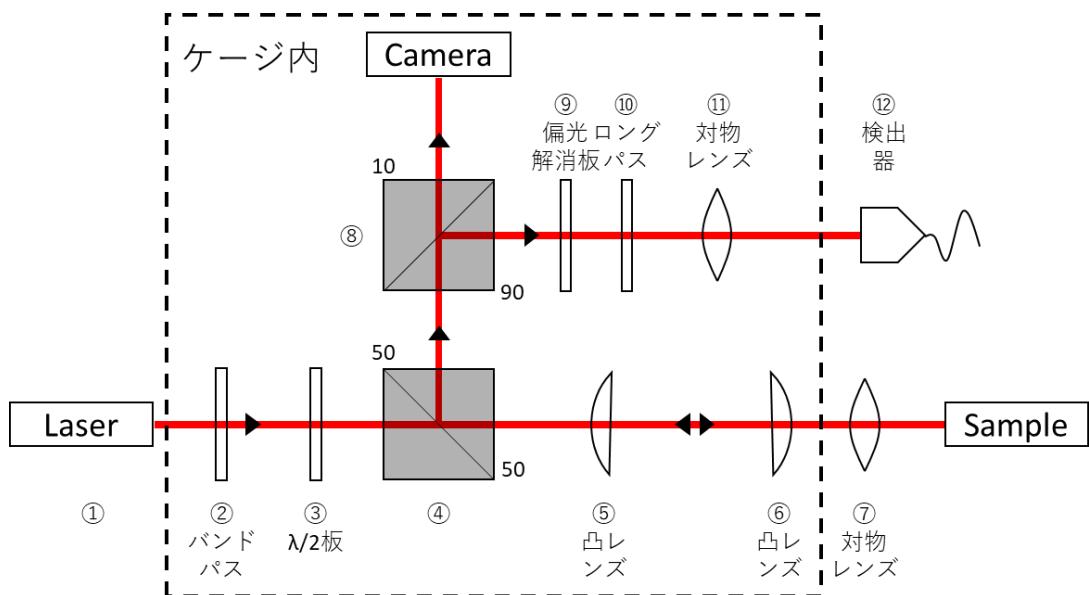


図5 ラマン顕微鏡システム全体の配置図と顕微鏡部の部品図

部品リスト

① レーザー光源	HNL210LB-HeNe Laser, VC3C/M
② レーザーラインフィルター	FL632.8-3 ϕ 1"
③ 半波長板	G362701234, CRM1/M
④ ビームスプリッター	CCM1-BS013
⑤ 凸レンズ	AC254-040-A
⑥ 凸レンズ	AC254-100-A
⑦ 対物レンズ	MY100X-806 - 100X
⑧ ビームスプリッター	BS076, C6W, C6WA, B3CR, B1C/M
⑨ 偏光解消板	DPP25-B, CP360R/M
⑩ ロングパスフィルター	LP02-633RU-25, CP360R/M
⑪ 対物レンズ	RMS4X

① レーザー光源

レーザー光源には、連続光、p偏光、中心波長 632.8nm、21mW の He-Ne レーザーを用いた。

② レーザーラインフィルター

入射光の 632.8nm 以外の成分を減らすために設置した。

③ 半波長板

入射偏光の偏向角を回転させることを目的として半波長板を設置した。異方性のある試料を測定する際には入射偏光角依存性を調べることで、配向に関する情報を得ることができる。

④ ビームスプリッター

試料側から来る光を分光器に到達させるために透過：反射=50:50 のビームスプリッターを設置した。

⑤ 凸レンズ（焦点距離 40mm）

⑥ 凸レンズ（焦点距離 100mm）

集光用対物レンズの開口径に合ったビームスポットサイズを形成するために、ここでサイズ調整を行った。

⑦ 対物レンズ

試料表面への集光用として N.A.=0.70, 作動距離=6mm, 有効焦点距離=2mm の対物レンズを設置した。この対物レンズの入射直径は 2.8mm である。

⑧ ビームスプリッター

スポット位置観察用カメラとラマンスペクトロメーターに分岐するために反射：透過=90:10 のビームスプリッターを用いた。ここでは、高感度の検出を行うためにスペクトロメーターに 90% の光が行くようにした。

⑨ 偏光解消板

光源として偏光レーザーを用いているため、試料から出てくるラマン散乱光も偏光した状態で出てくる。分光器内のフィルターが原因で、偏光角度によって検出感度が異なる可能性が考えられる。この問題を避けるために、偏光解消板を用いることで偏光情報を解消し、偏光角度によらず光量の絶対値を評価できるようにした。

⑩ ロングパスフィルター

回収光からレイリー成分を除去するためにロングパスフィルターを用いた。ロングパスフィルターを用いると入射光より短波長側はカットされるためアンチストークス成分を観測することはできないが、強度の強いストークス成分のみを観測する手法はいわば一般的に用いられる。

アンチストークス散乱も同時に捉えるためにはノッチフィルターが用いられるが、一般的なものは帯域幅の広いものが多く、シフト量の小さいレイリー光付近のラマンピークを観測することができなくなる。

⑪ 対物レンズ

スペクトロメーターにつながるファイバーケーブルへのカップル用として、N.A.=0.10, 作動距離=18.5mm, 有効焦点距離=45mm の対物レンズを用いた。この対物レンズの入射直径は 9mm と大きいため、今回のセットアップではスポットサイズは気にせずに散乱光を入射することとした。

セットアップの手順

以下の手順で顕微鏡（図 5）を組み立てた。基本的には、部品を順番通り並べ、光軸調整とレーザー光のサイズ調整、コリメートを行えば完成する。

- ④のビームスプリッターを中心として、Thorlabs のケージシステムを用いてすべての部品を配置図通りに組み込んだ。
- XYZ 可動ステージに組み立てたものを乗せて、光学定盤に固定した。
- 上面図（図 5a）のように、レーザー本体と 2 枚のミラー、顕微鏡部と光軸調整用に IRIS を配置した。この時点では、試料表面に集光するための対物レンズとサンプルは配置していない。
- 2 つの IRIS の中心が顕微鏡ケージシステムの中心軸と合うように、IRIS の高さと横位置を目視で微調整した。
- レーザーの出射口が顕微鏡ケージシステムの中心軸と合うように目視で粗調整した。
- 2 つの IRIS の中心を目安にして、レーザーの光軸が水平かつ IRIS の中心を通るようにレーザー本体の前後の高さを微調整した。
- 2 つのミラーの角度を調節用ねじで変えながら 2 つの IRIS の中心を光がとおるようにした。

8. 6と7でレーザーの光軸調整は完了（高さ方向と横方向）。
9. 顕微鏡部⑫の検出器につながるファイバーからレーザー光を入射し、出てくる光がコリメートされるように⑪の対物レンズと⑫のファイバーカプラー間の距離を調整した。具体的には、対物レンズを通った後の光が試料側から出てくるので、この光を紙に当て、約2メートル進んでもスポットサイズが変化しないようにレンズ間距離を微調整した。
10. 顕微鏡部の⑤と⑥の凸レンズ間の距離を、①のレーザー光がコリメートするように調整した。具体的には、2枚のレンズを通った後の光を紙に当て、約2メートル光が進んでもスポットサイズが変化しないようにレンズ間距離を微調整した。
コリメートされた光スポットサイズは、2枚の凸レンズの焦点距離の比で決まる。
11. 試料表面に集光するための対物レンズを設置し、レンズの入射口と光軸が合うようにレンズ位置を調整した。
12. 対物レンズの焦点距離に板を置き、集光できていることを確認した。
13. 検出器側の光軸を検討するため、ファイバーを利用して、検出器を配置する場所から光を照射し、試料まで光が到達することを確認した。

以上の過程を経て、顕微鏡をセットアップした。

レーザーのスポットサイズ評価

ABCD行列を用いてレーザー光のスポットサイズを求めた。その結果を図14に示す。初期パラメーターとして、レーザー半径（レーザー強度が $1/e^2$ になる径の半分）を0.35mm、光波長633nmを用いた。二枚の凸レンズ間の距離、対物レンズの有効焦点距離以外の距離はグラフを見やすくするために短縮して計算した。

計算の結果、試料表面でのスポットサイズは500nmであることが分かった。

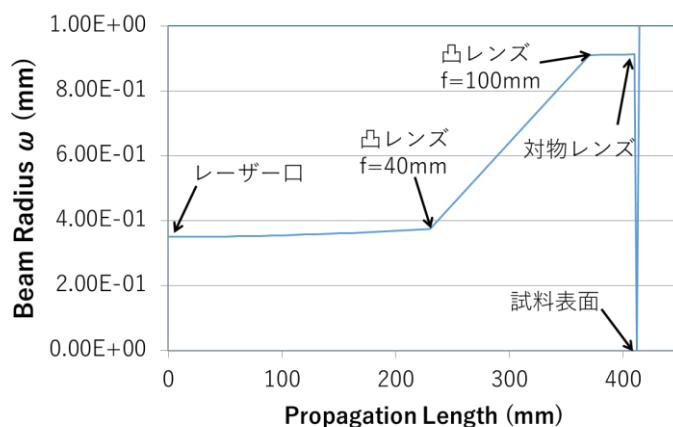


図14 レーザー口から試料表面までのビームスポット半径

図15に戻り光(散乱光)のビームスポットサイズを示す。計算の結果、ファイバーに入るときのビーム径は $2.3\mu\text{m}$ であることがわかった。これは、今回用いたファイバー径($50\mu\text{m}$)に対して十分小さいのでスポットサイズを変更することなくそのまま用いた。

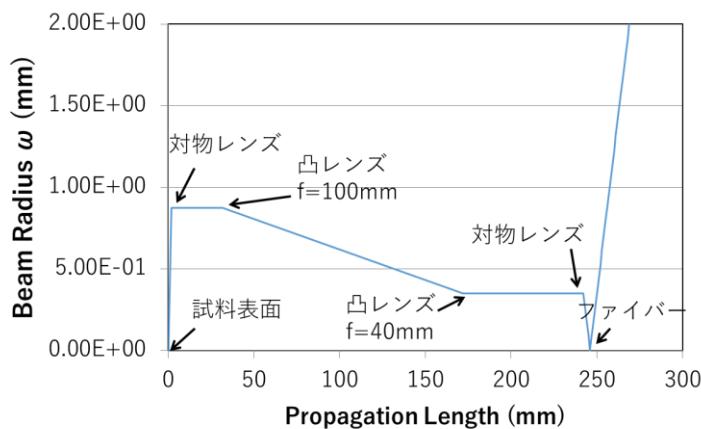


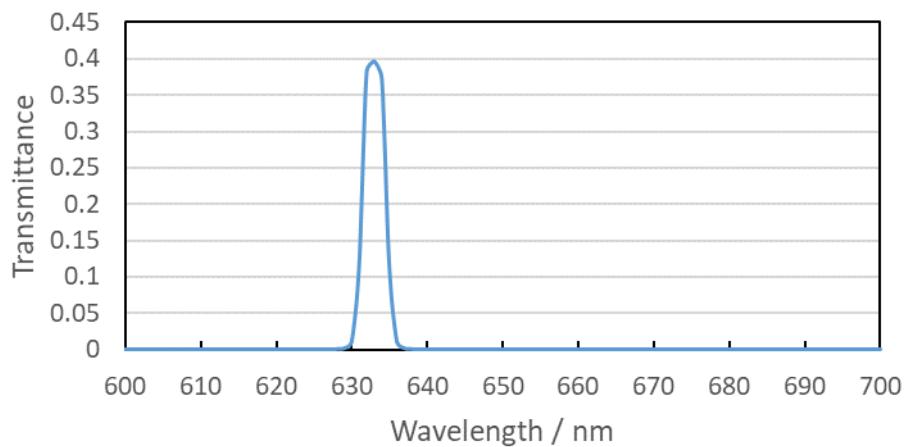
図15 試料表面から光ファイバーまでのビームスポット半径

光学系の透過率

顕微鏡内の光学系を通る際の正味の透過率を検討した。計算はメーカー提供の透過率をそれぞれの部品について掛け算することで行った。⑥⑦のアクロマティックレンズや、レーザー出射後すぐの2つのミラーに関しては今回考慮していないが、これらによる損失はあるものの、スペクトルの形には影響しないものと思われる。

図16にレーザー口から試料までの結果と試料からスペクトロメーターまでの結果を示す。前者はおよそレーザーラインフィルターの透過スペクトル形状を反映した 633nm にピークをもつスペクトルが得られた。後者はおよそロングパスフィルターの透過率を反映している。

レーザー口から試料まで



試料表面から検出器まで

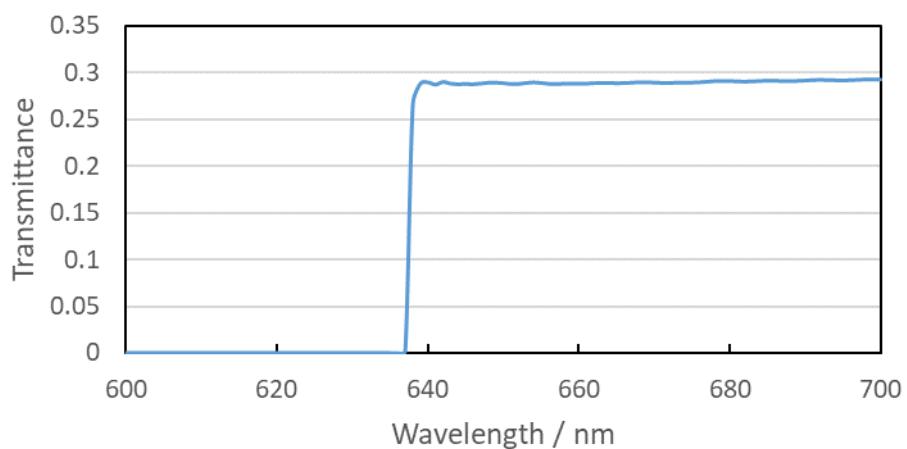


図 1 6 光学系全体の透過率（計算）

ラマン散乱光子数

くみ上げたシステムでラマン測定を行った際に、スペクトロメーターに入るラマン散乱光子数が何個あるのかを計算した。

具体的には以下の手順で計算を行った。

1. 試料表面への集光用対物レンズを出た入射光のレーザー強度を測定した。
2. 入射光強度と前項で求めたスポットサイズを用いて入射光のパワー密度を求めた。
3. 式(13)(14)を用いて散乱光子数を求めた。
4. 等方散乱を仮定して、試料表面-対物レンズ間の距離を半径とした球状に広がる光子数

のうち、対物レンズに入射する光子数を求めた。

5. 検出器に到達するまでに通過する光学部品の透過スペクトルを用いて損失する光子数を検討した。

パラメーターとして、以下の数値を用いた。

パラメーター

レーザースポット半径 : 500nm

レーザーパワー : 1 mW

レーザー波長 : 633nm

S i の格子定数 : 0.54301nm

単位格子内で散乱に関与する Si 原子数 : 4 個 (表面に露出しているところだけを考えた。)

ラマン散乱断面積 : 10^{-30}cm^2

対物レンズの N.A. : 0.7

空気の屈折率 : 1

結果

これらのパラメーターを用いて計算した結果、43200 個のフォトンが散乱され、5400 個のフォトンが試料直近の対物レンズに回収されることが分かった。

また、前項で計算した透過率から、1620 個のフォトンが検出器に到達することが分かった。

この個数がスペクトロメーターで検出するために十分かどうかを知るためには、スペクトロメーターの検出限界を考慮する必要がある。

ラマン散乱光子数のレーザーパワー依存性

次に、レーザーパワーと試料の散乱断面積を変数として、散乱光子数を計算した。その結果を図 17 に示す。レーザーパワーと散乱断面積の両方に比例したプロットが得られる。あまりにも桁数が変化するので対数プロットで示した。

この図を用いることで、レーザーパワーと出てくる光子数からおよその散乱断面積を見積もることができる。これは検出器に到達した光子数ではなく、試料から出てくる全散乱光子数だということに注意したい。

今回作製した光学系で回収される散乱光子数に対してもプロットを示す。形は全光子数のものとほとんど同じであるが、一桁小さい値になっている。

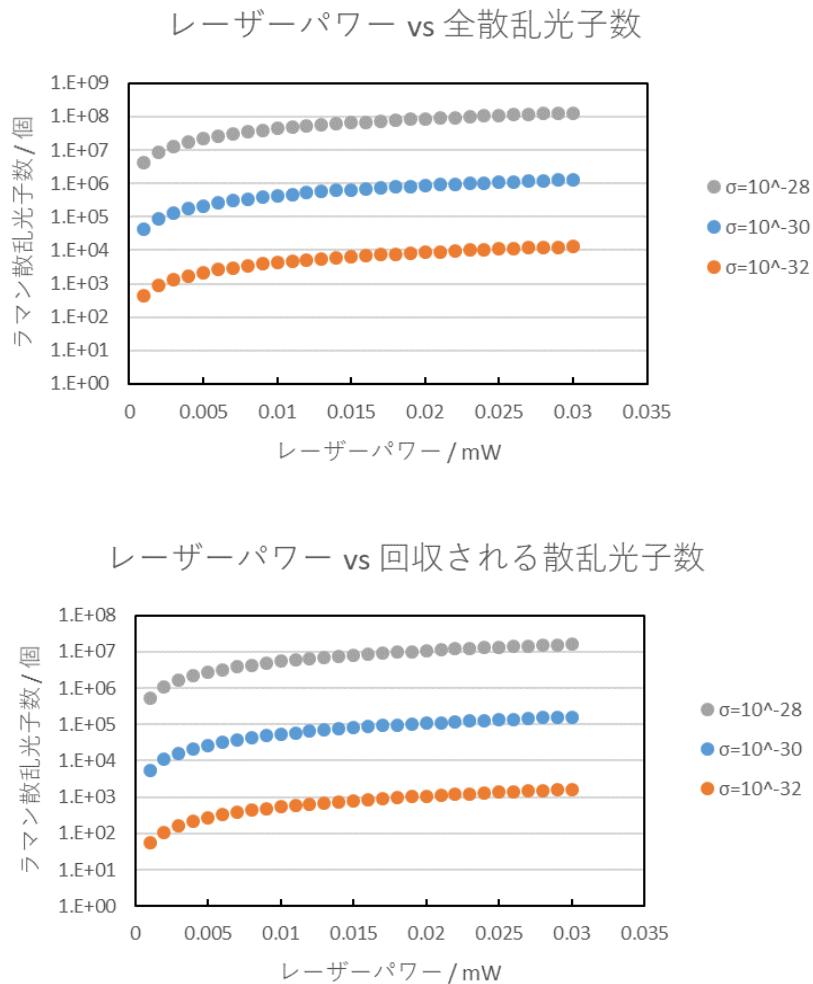


図 1.7 レーザーパワーを関数としたラマン散乱光子数

スペクトロメーターの検出感度

完全な白色光がスペクトロメーターに入射した際にカウント数がどのように表示されるかを検討した。変換は以下の計算式を用いて行った。本来はここにオフセットが乗るらしいが、どの値を用いるか確証が持てなかつたので考慮していない。

$$\text{カウント数} = (\text{入射光子数}) \times (\text{グレーティング効率}) \times (\text{CCD の量子効率}) \times (\text{分光器内ミラー4枚の反射効率}) \times (\text{プリアンプゲイン})$$

条件

- 光源は完全な白色光を想定し、各波長における光子数を 100 とした。
- グレーティング効率は 1800line/mm のデータを用いた。(数値データはこのグレーティングの物しか提供してもらえなかつた)

- ・ミラーの反射率はすべての波長において 90%を仮定した。
- ・プリアンプゲインは Readout rate と Pre-amp の組み合わせで決まり、今回は 5.8 を用了。 (Readout rate 2.5, Pre-amp 4. 分光器のスペックシート参照)

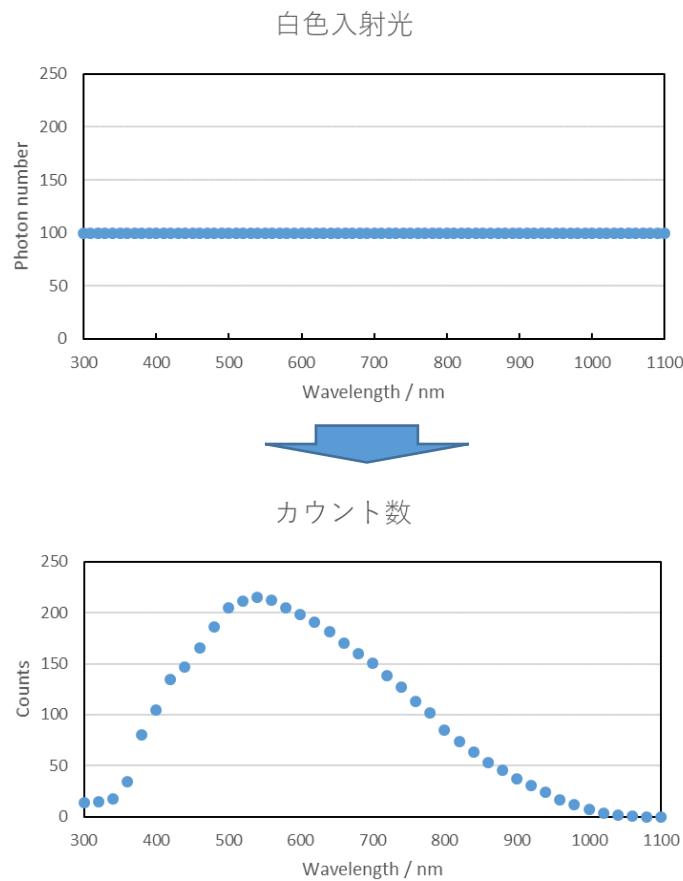


図 1.8 完全な白色光のスペクトルとスペクトロメーターで得られるカウント数

図 1.9 にスペクトロメーター内部の概略図を示す。中に 4 枚のミラーが配置されているため上記の計算では 4 枚分のミラーを考慮した。

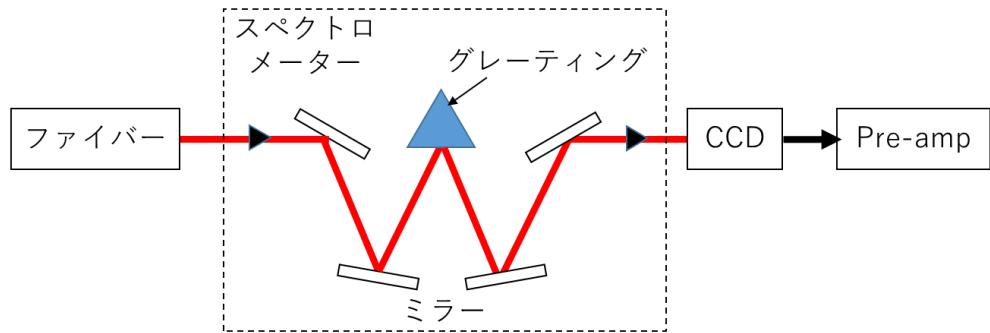


図 19 スペクトロメーター内部の概略

検出限界の N.A. 依存性

試料表面への集光/光回収用の対物レンズの N.A. が検出限界にどのように影響するかを検討した。CCD の読み取りノイズを超えると検出が可能であると判断し、

「読み取りノイズ \leq ラマン散乱光子数」

を実現する最小のラマン散乱断面積を検討し、以下にプロットした。

- ① 散乱光が対物レンズに入射して直後にファイバーに入った場合

対物レンズ直後に光回収したときの検出限界

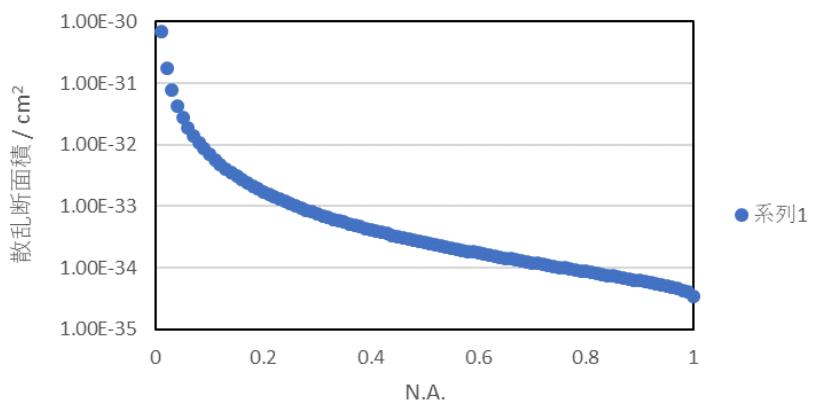


図 21 検出限界の検討(1)

② 今回構築したシステムを通って検出された場合

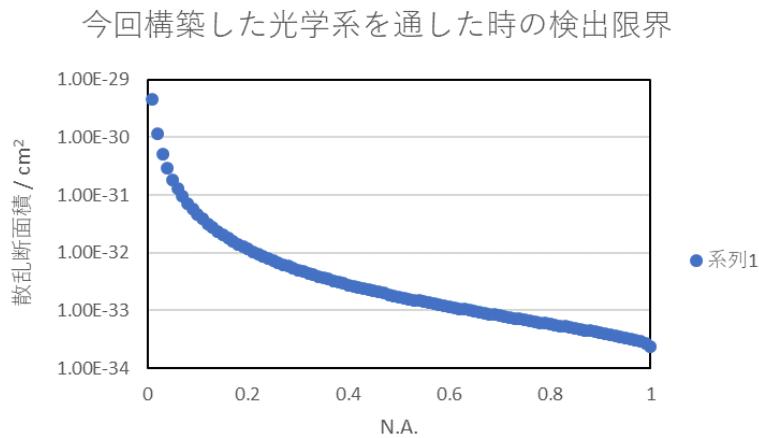


図 2 2 検出限界の検討(2)

実験

二硫化モリブデンのラマン測定

目的

構築したラマン顕微鏡システムで実際の測定が可能かを確かめるために、MoS₂ のラマン測定を行った。

試料

MoS₂ 単結晶、長い間大気中で保管されていたもの

MoS₂ は約 1.9eV 程度のバンドギャップを有するため、633nm 光源を用いれば共鳴ラマン分光を実現することができる。⁵ また、他の波長（緑など）を用いると出てこないピークが 633nm では観測されるので、モデル試料として適切なのではないかと考える。⁶

測定方法

1. 板に固定された MoS₂ 単結晶を洗浄や表面剥離をせずに使用した。
2. 対物レンズ前の試料台に両面テープで固定した。
3. ND フィルターを用いて極力弱くしたレーザー光を照射し、MoS₂ の平坦な面に光が照射されていることを確認した。

4. 室内の照明を消し、ND フィルターを外して最高出力のレーザー光を試料に照射した。
5. スペクトロメーターを用いてラマン測定（露光時間 1 分、3 回積算）を行った。
- 6.

結果

S/N のよいスペクトルを得ることができたが、過去に文献で報告されている MoS_2 のスペクトルとは異なるものが得られた。⁶ 現状、大気中に放置されたことで試料表面に付着した有機物のラマンスペクトルが得られているものと考えている。

MoS_2 のピークは得られなかったものの、ラマンシグナルが強い強度で得られたため、構築したラマン顕微鏡で測定を行うことは可能であると結論付けた。

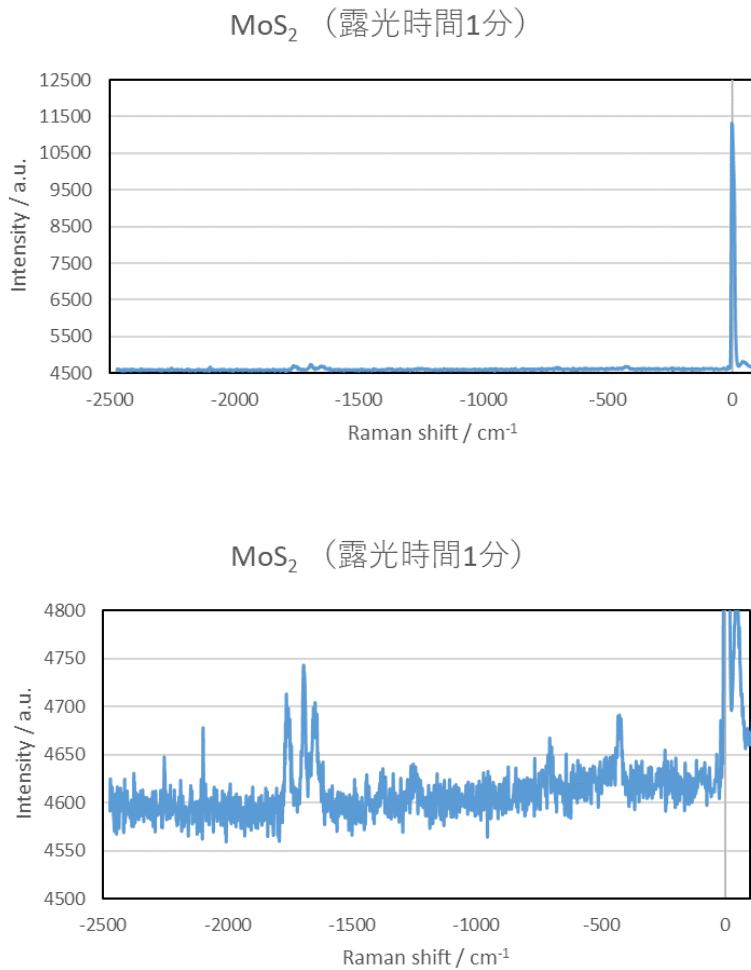


図 2 4 MoS_2 を測定して得られたラマンスペクトル

露光時間の検討

より良い SN のデータを得ようと 10 分の露光時間で 3 回積算の測定を行った。その結果、SN は大幅に改善され、1 分露光では明らかではなかったピークが現れた。

ピークの数は増えたが、依然として文献とは異なるスペクトルが得られたことには変わりない。

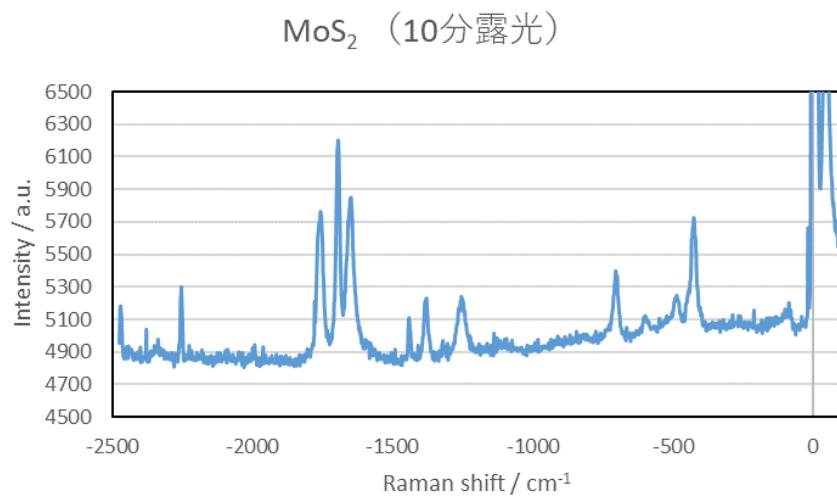


図 2 5 露光時間を長くして取った MoS₂ のラマンスペクトル

シリコンウェハーのラマン測定

目的

MoS₂ では先行研究と異なるスペクトルが得られたため、シリコンをモデル試料としてラマン測定を行った。

試料

n 型ドープシリコン(0.001-0.005 Ohm cm)(ヒ素ドープ)、片面研磨、厚み： $280 \pm 15 \mu\text{m}$

通常のシリコンのラマン分光は 458nm や 488nm といった今回用いたシステムよりも短波長の光源を用いている。^{1,2} また、シリコンのバンドギャップ(3.4eV)に相当する 364nm の光源を用いることで共鳴ラマン測定を行うことができる。²

短波長を用いる理由として、ラマン散乱強度は波長の 4 乗に反比例することがわかっているためであると考えられる。³

したがって、今回のセットアップでは良好な S/N が得られないと考えられるが、ラマン顕微鏡の動作確認のために、シリコンの測定を行った。

測定方法

- シリコンウェハーをおよそ $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ に切断した。試料は洗浄せずにそのまま用いた。
- 対物レンズ前の試料台に両面テープで固定した。
- ND フィルターを用いて極力弱くしたレーザー光を照射し、シリコンウェハーに光が照射されていることを確認した。
- 室内の照明を消し、ND フィルターを外して最高出力のレーザー光を試料に照射した。
- スペクトロメーターを用いてラマン測定（露光時間 1 分、3 回積算）を行った。

結果

アライメントを何度か繰り返しながらラマン測定を行った結果、シリコンの光学振動に由来するラマンシフト 520cm^{-1} (波長 656nm) におけるピークが観測された。(図 2 3) この結果より、組み上げたラマン顕微鏡は正常に作動していることが確認できた。

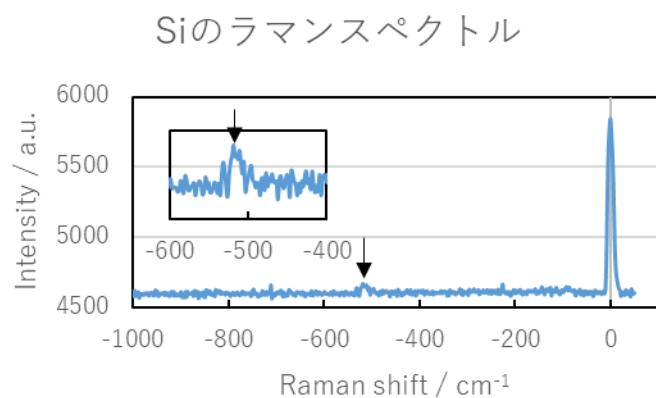


図 2 3 シリコン基板を測定して得られたラマンスペクトル

他のスペクトル

① Si 基板上 h-porphycene のスペクトル

試料作製

h-porphycene をアセトンに溶かし、その溶液を金属スパチュラで Si 基板上に塗った後、自然乾燥させることで試料を作製した。

結果

h-porphycene の Q 帯吸収由來⁷のブロードな蛍光ピークが観測された。 0cm^{-1} におけるレイリーピークは試料による光吸収のためにかなり低い強度で観測された。分子発光はラマン測定にいつも付きまとう問題であり、光吸収を抑制するか脱励起させる工夫が必要である。

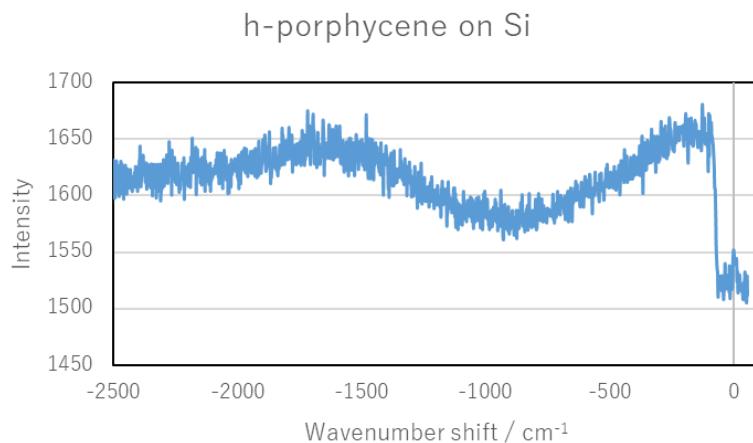


図 27 シリコン基板上に塗布した h-porphycene のラマンスペクトル

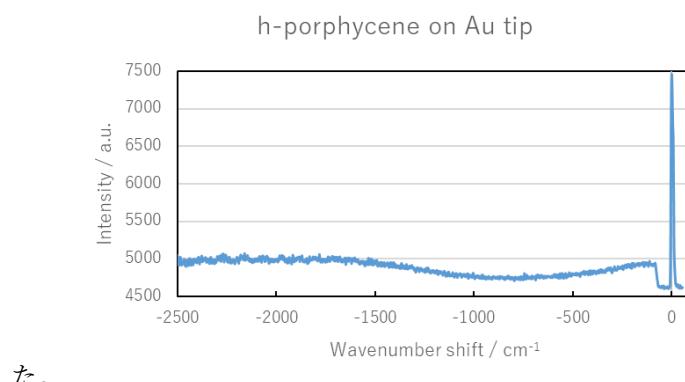
② Au 探針上の h-porphycene

試料作製

光を吸収した h-porphycene を脱励起させるために、Au 探針の先端に分子を塗った。具体的には、Au 探針の先端を h-porphycene アセトン溶液に浸した後、自然乾燥させることで探針上に分子を固定化した。

結果

蛍光由来のピークは相対的に減少したが、依然残っている。Au 探針による脱励起効果によりピーク強度は弱まったが、h-porphycene の膜が厚すぎるために金-分子界面近傍に存在する分子以外は脱励起することができず、蛍光ピークが残存したものと考える。この後、探針にアセトンをかけて洗浄を試みたが、改善されることはなかつ



た。

図 28 金探針の先端に塗布した h-porphycene のラマンスペクトル

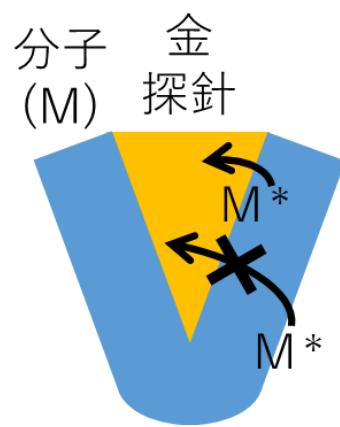


図29 分子膜から金探針へのエネルギー移動のイメージ図
探針から遠いところにいる分子からは移動することができない。

超狭帯域ノッチフィルター導入の検討

目的

低い周波数領域のラマン測定を行うことを目指して、超狭帯域ノッチフィルターの導入を試みた。

超狭帯域ノッチフィルター

超狭帯域ノッチフィルターは OptiGRATE 社の BragGrate Raman Filters を用いた。

(<https://optigrate.com/Raman/Low-frequency-THz-Raman-filters-OptiGrate.pdf>)

フィルターの内容としては、

反射型バンドパスフィルター(BPF) 1 枚

ビームスプリッター/ノッチフィルター(BBS/BNF) 1 枚

ノッチフィルター(BNF) 2 枚

がセットに含まれており、これらをラマン顕微鏡システムに導入した。

超狭帯域ノッチフィルターの配置図

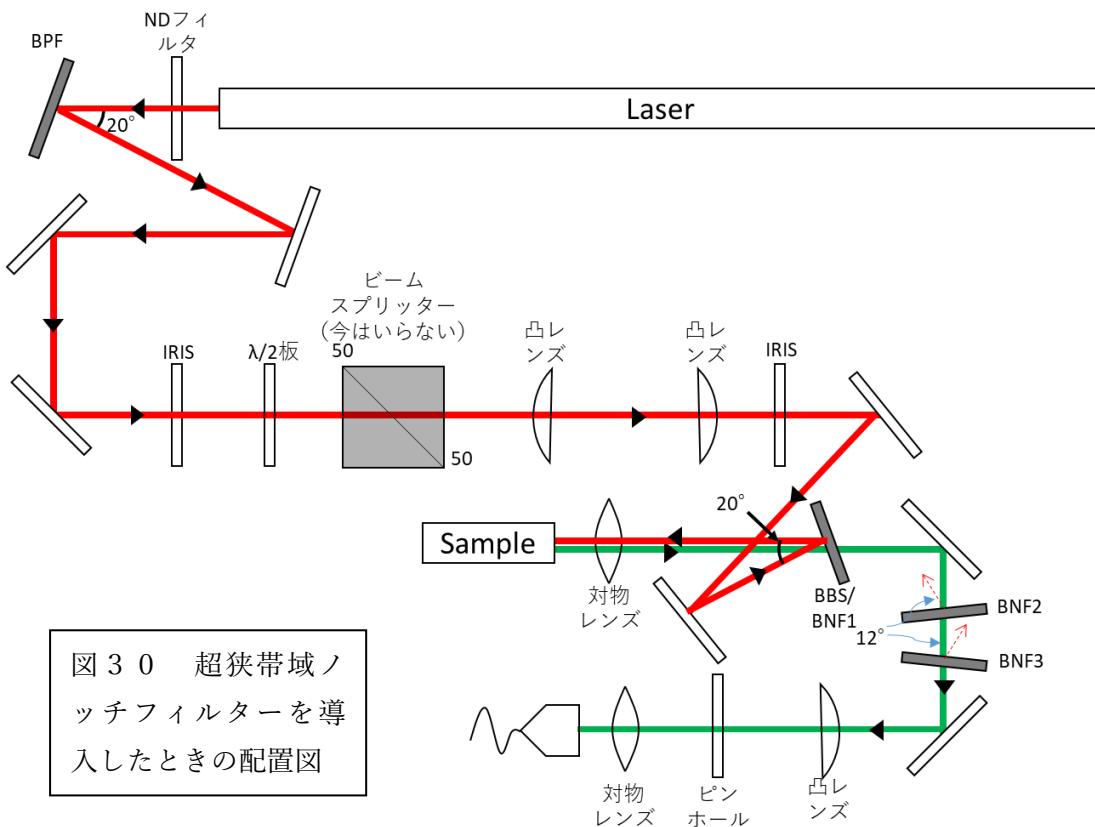


図30に超狭帯域ノッチフィルターを導入したときの配置図を示す。有効に作用させるにはフィルターをある角度に傾けて配置する必要があるため、ケージシステム内で配置することは困難と判断し、ケージ外にスペースを用いてフィルターを配置した。

① バンドパスフィルター

レーザーの出射口すぐにバンドパスフィルター(BPF)を配置した。BPFは光の入射角を 8.5° にすると633nmの光が出射角 11.5° で得られる仕様である。 90° 反射ではないため、ミラーを1枚増設しその後の光軸角が光学定盤に垂直/平行になるようにした。

② ビームスプリッター/ノッチフィルター

サンプルの直前にビームスプリッター(BBS)を配置した。 8.5° の入射角で光を入れると 11.5° の出射角の光が得られる。この微妙な入射角を調整するためにミラーを2枚増設した。このBBSはフィルターの役割も担っており、 8.5° の入射角では633nmのみを反射する。試料からの散乱光はBBSを透過し、スペクトロメーターに行くことができる。

③ ノッチフィルター

BBSのあとにノッチフィルター(BNF)を2枚配置した。 6° の入射角で光を入れると633nmが選択的に反射される仕様である。2枚のBNFは向きを変えて配置した。スペックとしては1枚でOD4相当の減光が実現できる。

セットアップの手順

以下の手順で超狭帯域ノッチフィルターを導入した。

1. 試料台と試料集光用の対物レンズを図30のように移動した。
2. BPFをレーザー出射直後に配置し、反射光強度が最大になるように角度を調整した。 $\pm 1^\circ$ 程度の精度で角度を調節しないと反射光は得られない。
3. 3枚のミラーを用いて顕微鏡の1階部分に光を導入できるように光路を調整した。
4. 前項で作製した顕微鏡の1階部分はレーザーラインフィルターを外した以外はそのまま用いた。
5. IRISのあと2枚のミラーとBBSの位置・角度を何回も調整しながら対物レンズに光を入射できるようにした。BBSへの入射角は 8.5° と決まっているため、対物レンズにまっすぐ光を入れるにはこれら3つを何度も微調整しながら置きなおす必要がある。
6. 試料から跳ね返ってきた光が対物レンズでコリメートされるように試料位置を微調整

した。ここでしっかりとコリメートされていないとこの後の調整に問題が出てくる。

7. コリメートを確認したら、一度ミラーではねて、2枚のBNFに入射した。透過光が最小になるようにBNFの角度を調整した。BNFの透過光を紙に映して、フィルターの説明書9ページに示してある写真的形状に近づくようにした。
8. BNFを透過した光をミラーではねて、凸レンズに入射し、100μmのピンホールを通して、余分な光をカットした。
9. 対物レンズとファイバーカプラーを配置し、一応完成である。

フィルターを導入して得られたスペクトル

① アルミミラーを試料として得られたスペクトル

試料台にアルミミラーを置いて測定したスペクトル（図3-1）において、アンチストークス側 550cm^{-1} 周辺にピークが得られた。また、アンチストークス側にブロードなふくらみ（ピーク）が得られた。この傾向はアルミミラーでの測定以外でも見られるため、アーティファクトであると思われる。原因は不明である。測定は $60\text{s} \times 3$ 回積算で行った。

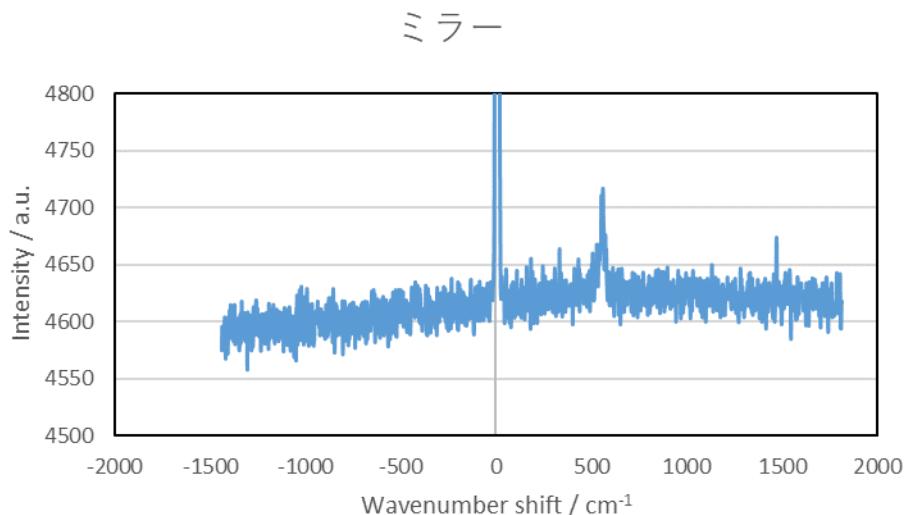


図3-1 アルミミラーを試料として得られたスペクトル

② 二硫化モリブデンを試料として得られたスペクトル（短時間露光）

モデル試料の二硫化モリブデンを $60\text{s} \times 3$ 回積算で測定したところ、図3-2のスペクトルが得られた。ミラーを測定した際に出たアンチストークス 550cm^{-1} 周辺のピークと、ブロードなふくらみ以外有意なピークは観測されなかった。

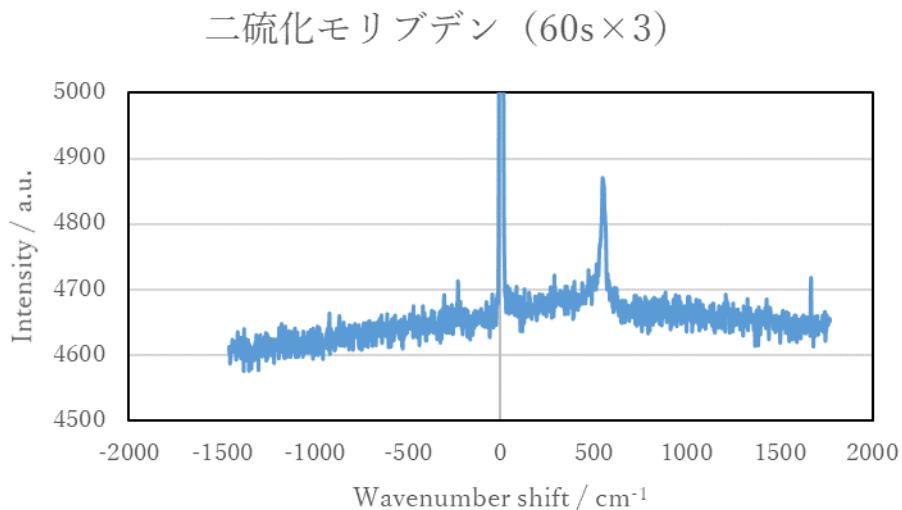


図 3 2 二硫化モリブデンを試料として得られたスペクトル

③ 二硫化モリブデンを試料として得られたスペクトル（長時間露光）

露光時間を 600s に伸ばして 3 回積算を行い二硫化モリブデンを再度測定すると、図 3 3 のスペクトルが得られた。短時間露光で得られたピーク以外にも複数のピークが得られたが、アンチストークス側のほうが強くピークが表れている。室温といえども、ストークス側のほうが強く出るはずなので、セットアップに何らかの問題があると考えられる。

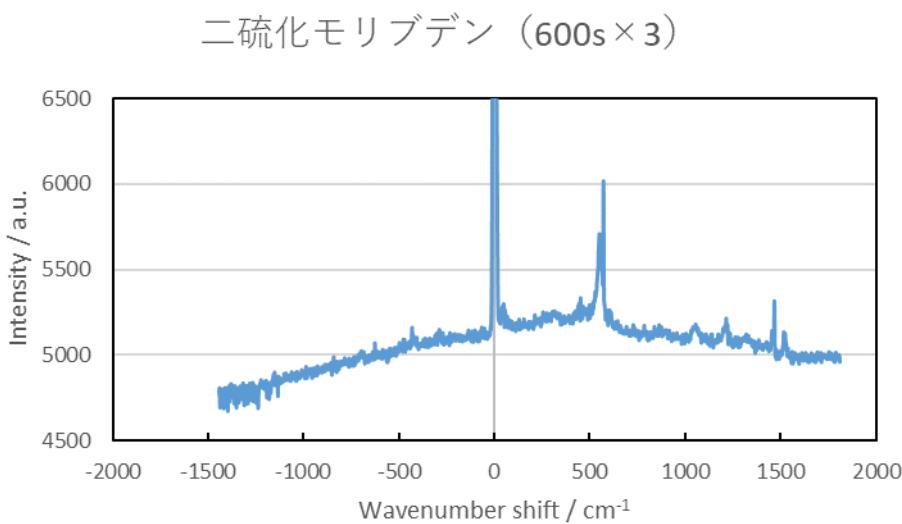


図 3 3 二硫化モリブデンを試料として得られたスペクトル

参考文献

1. Wolf, I. De. Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits. *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 139 (1996).
2. Paillard, V. & Puech, P. Resonant Raman scattering in polycrystalline silicon thin films Resonant Raman scattering in polycrystalline silicon thin films. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1718 (1998).
3. Nagata, K. Raman Scattering. 高圧力の科学と技術 **8**, 25 (1998).
4. Anastassakis, E. *et al.* EFFECT OF STATIC UNIAXIAL STRESS ON THE RAMAN SPECTRUM OF SILICON. *Solid State Commun.* **8**, 133–138 (1970).
5. Windom, B. C. & David, W. G. S. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃ : Applications to Tribological Systems. *Tribology Lett.* **42**, 301–310 (2011).
6. Phys, J. A. Resonance Raman scattering in bulk 2H-MX₂ (M = Mo , W ; X = S , Se) and monolayer MoS₂. *J. Appl. Phys.* **115**, 053527 (2014).
7. Gil, M., Gorski, A., Starukhin, A. & Waluk, J. Fluorescence studies of porphycene in various cryogenic environments Fluorescence studies of porphycene in various cryogenic environments. *Low temperature Phys.* **656**, 45 (2019).