T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	電界誘起光第２次高調波法による有機半導体のキャリヤー挙動の解析技術
Title(English)	
著者(和文)	田口大, 間中孝彰, 岩本光正
Authors(English)	Dai Taguchi, Takaaki Manaka, MITSUMASA IWAMOTO
出典(和文)	光学, 44, 3, 111-118
Citation(English)	, 44, 3, 111-118
発行日 / Pub. date	2015, 1
URL	http://myosj.or.jp/publication/kogaku/backnumber/44-3/
権利情報 / Copyright	本著作物の著作権は日本光学会に帰属します。 Copyright (c) 2015 Society for The Optical Society of Japan.
Note	このファイルは著者（最終）版です。 This file is author (final) version.

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

電界誘起光第二次高調波法による有機半導体のキャリヤ挙動の解析技術

田口　大・間中　孝彰・岩本　光正*

*東京工業大学　大学院理工学研究科　電子物理工学専攻

〒152-8552　東京都目黒区大岡山2－12－1

Analysis of Carrier Behaviors in Organic Semiconductors by Electric Field Induced Optical Second Harmonic Generation

Dai TAGUCHI,　Takaaki MANAKA and Mitsumasa IWAMOTO*

*Department of Physical Electronics, Tokyo Institute of Technology,

2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

E-mail: iwamoto@pe.titech.ac.jp

Synopsis

A novel electric-field induced optical second harmoic generation (EFISHG) technique that can directly probe carrier behaviors in organic semiconductors is intoroduced. Nonlinear polarization generated in semiconductors by laser irradiation, in the presence of static electric field caused from mobile carriers, is probed along with the carrier motion. This technique is very helpful to analyze and model carrier dynamics in a variety of organic devices such as Organic solar cells. The principle of the EFISHG technique is described with some experimental examples on organic solar cells, and the future scope is briefly discussed.

Key words: Optical second-harmonic generation, Nonlinear polarization, Maxwell-Wagner effect, organic solar cell, semiconductor

和文要旨

有機半導体内にはガウスの法則に従ってキャリヤにより電界が形成される。このとき、レーザー光照射をすると新たに非線形分極が生じ、電界誘起光第二次高調波が発生する。そのため、この光第二次高調波を観測することで、有機半導体内のキャリヤ挙動を直接観測・解析できる。この方法を用いれば、有機太陽電池ほか様々なデバイス中のキャリヤ挙動が評価できる。非線形分極の発生は材料に依存し、その大きさは照射するレーザー波長に依存するため、積層構造やバルクヘテロ構造の太陽電池内の特定の有機半導体を選択してキャリヤ挙動を解析できる。本解説記事では、電界誘起光第二次高調波法の測定原理とその解析例を、太陽電池を中心に紹介する。

はじめに

有機半導体デバイスの研究は、高移動度有機材料の開発と発見とともにある。そして、有機材料開発の過程は、絶縁・誘電材料から導電材料への流れでもある。したがって、現在、有機半導体デバイスの中で用いられている有機半導体材料は、「絶縁体・誘電体」をルーツとするものであるという視点に立ち、キャリヤの輸送を観測・解析する手法を開発することは、ごく自然のことであろう[1~3]。絶縁・誘電材料では、材料自身のキャリヤ密度は低い。また、外部から注入された電荷は動きにくく、材料中に留まる。そのため、注入された電荷を源として「空間電荷電界」が形成され、様々な誘電・絶縁現象が引き起こされると考える。ゆえに、「電界」に着目し、「電界」や「電界」によって引き起こされる電気現象を計測することが、誘電・絶縁材料内のキャリヤの挙動を探求する方法の基本となる[4]。一方、有機トランジスタ、有機 EL，有機太陽電池などでは、用いられる有機半導体材料内をキャリヤが移動することがデバイス動作の根本である。したがって、「キャリヤの移動」、すなわち「電流」を計測することが、有機デバイス内のキャリヤ挙動を探求する方法の基本となる。以上のように、誘電・絶縁材料と有機半導体材料では、キャリヤについての着眼の仕方は異なる。しかし、誘電・絶縁材料も有機半導体材料も電気現象の源は、いずれも電荷を持った電子・正孔である。したがって、有機半導体デバイスのキャリヤダイナミクスについても、キャリヤが作る「電界」に着目し、その挙動を探求する方法がありうるということである。とくに、有機材料開発の過程が、絶縁・誘電材料から導電材料へと連続的に流れているものとすれば、いつでも同じ手法によって材料内のキャリヤ挙動が解析できるということは魅力である。

そこで、筆者らは、キャリヤの作る「電界」に着目し、有機デバイス内のキャリヤ挙動を、光学的手法である電界誘起光第二次高調波（EFISHG）法によって評価する手法を開拓してきた[4~7]。この手法は、方法論からすると、誘電・絶縁材料物性の理解の基本となる分極現象という側面を通じて、有機デバイス中の電荷のダイナミックスを解析するというものである。

有機デバイスには、有機 FET や有機 EL、有機太陽電池など様々なものがあるが、これらはいずれも「キャリヤの移動」無くしては動作しない。したがって、開発した手法は、有機デ

バイス全般のキャリヤ挙動の解析に適用できる。もちろん、絶縁体・誘電体のようにキャリヤが注入後にトラップされ、静止しているような状態もあるが、こうした場合でも、トラップ電荷分布などについての情報が得られる。以上のように、EFISHG 法とは、光学的手法を通してデバイス中のダイナミックなキャリヤ挙動などの電気現象を評価する新規な方法である[5～7]。

1. EFISHG 光の発生とキャリヤ

物質に光が入射すると、光の電場と物質中の電子との相互作用により以下のように振動分極が誘起される。

$$P_i = \chi_{ij}E_j + \chi_{ijk}E_jE_k + \chi_{ijkl}E_jE_kE_l + \cdots \qquad (1)$$

ここで、χは感受率、E_n（$n = j,k,l$）は光の電界である。図１に示すように静的な電界$E(0)$があると、正負電荷は互いに逆方向に変位するため電子雲の対称性が崩れ、（１）式の第3項により入射光の2倍の周波数2ωをもつ電界誘起SHG（electric-field-induced optical second-harmonic generation: EFISHG）が発生する。この場合のSHGの強度$I(2\omega)$は、レーザー光の電界$E(\omega)$や静電界$E(0)$、非線形感受率$\chi^{(3)}$を用いて、

$$I(2\omega) \propto \left|\chi^{(3)} \vdots E(0)E(\omega)E(\omega)\right|^2 \qquad (2)$$

と書ける。（２）式より、EFISHGは、静的な電界$E(0)$がある場合にのみレーザー光照射によって発生する。したがって、EFISHG光の強度を測定し解析すれば、静電界の情報が得られる。

ガウスの法則によれば、誘電率εの有機材料内に過剰な電荷密度ρ_sがある場合、

$$\nabla \cdot \vec{E} = \rho_s/\varepsilon \qquad (3)$$

を満たす電界$\vec{E}$が形成される。 そのため、材料内に過剰な電荷が侵入したり、エキシトンの乖離により正負の電荷が引き離されると、こうした電荷から（３）式にしたがって電界が発生し、

電荷の周りにある分子の電子雲を歪め、レーザー光を照射したとき（２）式の電界$E(0)$として非線形分極発生の源となりうる。そして、この非線形分極が起点となって発生するEFISHGは、材料固有の吸収波長に対応して共鳴増強を起こすため、入射光の波長を適宜選択することにより、多層膜中の特定の層を走行するキャリヤの挙動が計測できるという可能性がある。

そこで以下では、まず、代表的なキャリヤ挙動の計測として横型の有機FET内の半導体層を輸送するキャリヤについて述べる。ついで、有機太陽電池の例を取り上げる。いずれのデバイスにおいても、波長選択性という特徴が十分に発揮され、有機デバイス中の特定の有機半導体材料中のキャリヤ挙動が解析できる。

2. マックスウェル・ワグナー効果と界面の働き

有機 FET や有機太陽電池の動作を考える上で、界面の働きを理解する必要があることは言うまでもない。有機 FET ではゲート絶縁層と有機半導体層の間に、また、太陽電池では 2 層の有機層の間や異種有機分子の間に界面がある。こうした界面の働きはそれぞれのデバイス機能を律する重要な役割を担っている。一方、EFISHG 法を用いたキャリヤ挙動の計測という視点からは、こうした界面の存在を、電界を発生する起点となりうるかという視点から見ておく必要がある。有機 FET では、半導体とゲート絶縁層の界面にキャリヤが集められてゲート層へのキャリヤの移動を遮断している。一方、有機太陽電池では、界面はエキシトンが乖離する位置としての役割などを担っているとされる。したがって、界面はキャリヤを起点とする電界が生ずる場所とみなすことができる。

ところで、電磁気学的にみれば、界面とは巨視的物性量である誘電率 ε と導電率$\sigma_s = en\mu$（n：キャリヤ密度、μ：ドリフト移動度）の異なる物質の境界ということである。言い換えると、誘電率εと導電率σ_sの比$\tau = \varepsilon/\sigma_s$の値が異なる物質の境界ということである。$\tau$は緩和時間と呼ばれ、材料中での過剰キャリヤが拡がる時間の目安となる量である[2,3]。導電率の小さな絶縁体のτは長く、導電率の大きな導体のτは短い。有機デバイスは、いわば、こうしたτの異なる材料の組み合わせである。すなわち、有機デバイスでは、金属―有機材料、異種有機

材料界面、異種分子界面など、いたるところにある界面が巧みに利用されている。そこで、緩和時間τは物質に固有な値を持つことから、緩和時間τの異なる材料の界面で起きる一般的な電気現象にまず注目する。実は、緩和時間の異なる材料界面を電流が横切って流れるとき、その界面には必ず電荷が蓄積される（マックスウェル・ワグナー効果）という一般的な法則がある[1~3,6,7]。すなわち、2 つの物質界面を電流密度jの電流が横切って流れるとき、2 つの物質の緩和時間の差$\Delta\tau$に比例した$\sigma = j\Delta\tau$の過剰な電荷が界面に蓄積される。つまり、界面は過剰な電荷が蓄積される場所である。そして、この電荷量を適切に制御すればデバイスとしての機能が発現できる（例えばトランジスタ動作[2,3]）。その一方、この電荷蓄積は空間電荷電界の源ともなるから、デバイス動作に決定的に影響を及ぼす場合もある（有機太陽電池[8~10]、有機 EL など[11~18]）。ところで、第 1 章で述べたように、EFISHG 測定では移動するキャリヤの作る電界や界面に蓄積した電荷が作る電界に目を向けることが必要となる。言い換えると、マックスウェル・ワグナー効果によって発生する界面蓄積電荷を追跡することは、EFISHG 法を用いてデバイス内のキャリヤ挙動を解析する上で重要ということである。そこで、第 3 章では、筆者らの開発した EFISHG 測定装置と太陽電池材料を用いた FET 構造素子の評価例を、界面電荷に着目しながら具体的に示すことにする。

3. EFISHG 法によるキャリヤ挙動の評価

3.1 EFISHG 測定装置

EFISHG測定ではレーザー光を照射して有機材料中のキャリヤのつくる電界$E(0)$を直接測定する。図2にFET型素子のEFISHG測定系とレーザー光の照射タイミングを示す。材料によりEFISHG光を発生する波長が異なるため、光パラメトリック発振器によりレーザー光の波長を変換する。有機FETにおいては垂直入射条件でSHGを測定するため、電界の面内成分が選択的に検出される[6,7]。一方で、有機太陽電池では縦方向（膜法線方向）の電界を検出する必要があるため、斜入射p-p偏光条件で測定を行う[8,9]。

FET 構造素子のソース電極とドレイン電極を平行に配置すると、キャリヤはソース電極か

らシート状に注入し、ドレイン電極へ向かって移動する。EFISHG 法を用いるとこの様子を直接可視化することができる。図 3(a)に示すように、有機太陽電池に用いられるドナー材料（PCDTBT）の中を正孔が輸送される様子や、アクセプター材料中を電子が輸送される様子がわかる[19]。FET 型素子では、ソース電極から注入されたキャリヤは、電極端からの距離をxとして$x=\sqrt{2\mu V_{gs}t}$（μ:ドリフト移動度）の時間依存性で伝搬していく[20,21]（図 3(b)）。この関係から EFISHG 法を用いて求めた移動度は注入の様子には左右されない。そのため、eTOF[22,23]などの電流計測による移動度の測定法と併用すれば、キャリヤの注入機構や輸送機構などを明確化できる。また、材料内にトラップ準位がある場合には、注入したキャリヤがトラップ準位を埋めながらチャネル中を伝搬する様子もわかる[6,7]。図 4 にはドナー分子(pentacene)とアクセプター分子(C60)を 2 層積層した FET 型素子についての測定例を示す。ここでも、積層膜中の特定の分子層の電界を選択的に測定するために、レーザー光波長を適切に選択することが重要となる[24,25]。ソース電極を基準として正のゲート電圧を加えると、ソース電極とドレイン電極から電子が注入する。これに対応して EFISHG 測定にはソース電極(S)およびドレイン電極(D)から注入した電子がチャネルを伝搬していく様子がはっきりと現れる[図 4(c),(h)]。特に、C60 分子からの EFISHG（レーザー波長 1000 nm）が大きく、pentacene 分子からの EFISHG（レーザー波長 1120 nm）は小さい。このことから、注入した電子は、輸送パスとして C60/PMMA 界面を優先的に選んで伝搬していることがわかる。また EFISHG 光強度の分布は、キャリヤが均一に FET チャネル中に広がる場合に特徴的な形をしている。このことから、C60/PMMA 界面では電子はトラップされずにスムーズに輸送されていることもわかる。このように、ゲート電圧を変えて電子および正孔の注入を制御し、それぞれのキャリヤが優先的に選ぶ輸送パスを明確にし、キャリヤに対する輸送パスのトラップの効果などをはっきりと知ることができる。

3.2 有機太陽電池材料の評価の例

太陽電池はドナー分子とアクセプター分子を平行平板電極でサンドイッチした構造（MIM

構造）が基本である。図 5(a)に積層型太陽電池の構造を示した。まず、ドナー分子とアクセプター分子が光を吸収してエキシトンが発生する。これがドナー・アクセプター界面に拡散してエネルギー準位の差により電子と正孔に分離し、それぞれアクセプター層、ドナー層を輸送されて電極に取り出されて光起電力効果が生じる[26)]。このようにして取り出すことができる有機太陽電池の開放電圧V_{oc}は理想的には次式のように発生するとされている。

$$V_{oc} = \frac{h\nu}{q} - \Delta E - \frac{q}{4\pi\varepsilon_s\varepsilon_0 r_0} \qquad (4)$$

第 1 項はドナー分子とアクセプター分子が吸収した光のエネルギーである。第 2 項はキャリヤを分離する過程で使われるエネルギーで、通常、ドナー分子とアクセプター分子の LUMO および HOMO 準位のエネルギー差に相当する。第 3 項はエキシトンを電子・正孔に分離するために必要な静電エネルギーである。

一方、外部量子効率η_{EQE}は次式で与えられる。

$$\eta_{EQE} = \eta_a \cdot \eta_d \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CC} \qquad (5)$$

η_aは光が吸収されてエキシトンが発生する割合、η_dは発生したエキシトンがドナー・アクセプター界面まで拡散する割合、η_{CT}はエキシトンが電子と正孔に分離する割合、η_{CC}は分離したキャリヤが電極に取り出される割合である。EFISHG 法を用いれば、キャリヤが分離し輸送されて光起電力が発生する過程や、発生したキャリヤが再結合などにより消滅する時間（キャリヤライフタイム）を直接評価し、それぞれのキャリヤ過程から光起電力効果を議論できる。

２層積層太陽電池（IZO/pentacene/C60/Al）の EFISHG 測定系の概略を図６に、測定例を図 7 に示す[27)]。また、pentacene 分子と C60 分子の EFISHG スペクトルと吸収スペクトルを図 8 に示す。Pentacene 分子と C60 分子は、異なるエネルギーギャップをもつことを反映して材料固有の吸収スペクトルをもつ。EFISHG 光も、レーザー光の波長がエネルギーギャップに対応する波長の２倍の波長であるとき共鳴現象が生じて強く発生するため、材料ごとに異なる EFISHG スペクトルとなる。

積層膜型太陽電池では、ドナー・アクセプター界面で分離した正孔と電子はドナー分子層

とアクセプター分子層を反対方向に輸送されて外部回路に取り出される。太陽電池を開回路として光励起した場合にキャリヤ挙動を時間分解測定すると[図 7(a), open circuit]、光吸収により発生したエキシトンが pentacene/C60 界面で分離し、輸送時間t_rで電極に到達して開放電圧V_{oc}に相当する光起電力が生じる過程を直接測定できる。一方で、太陽電池を短絡して測定した場合には[図 7(b), short circuit]、キャリヤが輸送時間t_rで電極に到達し、その後で界面に過剰なキャリヤが蓄積するため電界が変化していくことがわかる（図中のE_s)。このような過剰なキャリヤの蓄積は、分離したキャリヤが全て取り出されていないことを示しており、外部量子効率[（５）式]のうちキャリヤの取り出し効率η_{CC}を下げる。さらに、界面に蓄積した電子は pentacene/C60 界面にポテンシャルを形成するため、正孔を電極に取り出すためには（４）式の理想状態の開放電圧に加えて、静電エネルギー$\Delta W = qC_1/(C_1 + C_2)$（$C_1$, C_2, pentacene 層, C60 層のキャパシタンス)に相当するエネルギーが失われることも開放電圧低下の原因となることがわかる。このように、EFISHG 法を用いれば、キャリヤ蓄積による開放電圧の低下についても評価できる。第 1 章で述べたように、シリコンなどの材料は誘電緩和時間が短く、キャリヤは直ちに電極に拡散するため蓄積しない。一方で、有機太陽電池では有機材料が比較的大きな緩和時間をもつため、キャリヤが蓄積しやすい。このため、有機太陽電池では、界面に蓄積したキャリヤを原因とする開放電圧や短絡光電流への影響を検討することが、太陽電池特性の改善や長寿命化のために重要である。EFISHG 法による測定は、こうした原因の探索に有効である[28-33]。図９は太陽電池の効率改善に用いられるＢＣＰ層の効果を EFISHG 法で測定したものであり、内部電界の反転などを明確に議論できる[28]。また、高効率化の研究が活発化しているバルクヘテロ型太陽電池についても、EFISHG 法の波長選択性を利用して評価することができる。すなわち、図１０のようにドナー分子およびアクセプター分子中のキャリヤ挙動を分離して測定することで、バルクヘテロ層構造と太陽電池特性との関係を明らかにできる[34]。ここで述べた手法はペロブスカイト型太陽電池などの新しい太陽電池についても応用可能である。

4. 結び

太陽電池などの有機デバイスでは電極－有機界面や異種有機分子界面がデバイス機能発現の源である。そして、これらの界面はキャリヤが蓄積しやすい場であり、キャリヤを起点として電界が発生する場であることを述べた。EFISHG 法では、このキャリヤのつくる電界を光学的に計測できる特徴を活かして、キャリヤを取り出すための内部電界や、光照射により発生したキャリヤのダイナミクスを直接評価することができる。なお、軸対称レーザー光による顕微 EFISHG 測定系を用いれば、太陽電池の膜厚方向の電界やキャリヤ挙動の面内分布をマッピングすることができる[35]。また、フェムト秒レーザーを用いれば、有機太陽電池のみならず、より高速にキャリヤが移動する無機系太陽電池でもキャリヤ挙動評価が可能である[36]。

謝辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費(基盤研究(S)22226007, 基盤研究(B)24360118, 若手研究(A)25709022)および科学技術振興機構　先端計測分析技術・機器開発プログラム の援助を得て実施された。

文　　献

1) 岩本光正，間中孝彰：“SHGを用いた有機エレクトロニクスデバイスのキャリヤダイナミクス解析”，応用物理，**82**（2013）487-492.

2) 岩本光正，間中孝彰，林銀珠，田村亮祐：“有機半導体／絶縁体界面の電荷蓄積とキャリヤ輸送”，表面科学，**29**（2008）105-113；岩本光正，間中孝彰：“有機電界効果トランジスタのキャリア挙動解析”，表面科学，**33**（2012）75-80.

3) 工藤一浩，大森裕，岩本光正：“有機エレクトロニクスの技術進展と展望”，電子情報通

信学会論文誌C，**J92-C**（2009）488-497.

4) M. Iwamoto, T. Manaka, T. Yamamoto and E. Lim: “Probing motion of electric dipoles and carriers in organic monolayers by Maxwell displacement current and optical second harmonic generation,” Thin Solid Films, **517** (2008) 1312-1316.

5) T. Manaka, E. Lim, R. Tamura and M. Iwamoto: “Direct imaging of carrier motion in organic transistors by optical second-harmonic generation,” Nature Photon., **1** (2007) 581-584.

6) M. Iwamoto, T. Manaka, M. Weis and D. Taguchi: “Probing and modeling of interfacial carrier motion in organic devices by optical second harmonic generation,” J. Vac. Sci. Technol. B, **28** (2010) C5F12-C5F16.

7) M. Iwamoto, T. Manaka and D. Taguchi: “(Invited review paper) Probing and modeling of carrier motion in organic devices by electric-field-induced optical second-harmonic generation,” Jpn. J. Appl. Phys., **53** (2014) 100101/1-11.

8) D. Taguchi, T. Shino, L. Zhang, J. Li, M. Weis, T. Manaka and M. Iwamoto: “Direct probing of photovoltaic effect generated in double-layer organic solar cell by electric-field-induced optical second-harmonic generation,” Appl. Phys. Express, **4** (2011) 021602/1-3.

9) D. Taguchi, T. Shino, X. Chen, L. Zhang, J. Li, M. Weis, T. Manaka and M. Iwamoto: “Analyzing carrier lifetime of double-layer organic solar cells by using optical electric-field-induced second-harmonic generation measurement,” Appl. Phys. Lett., **98** (2011) 133507/1-3.

10) D. Taguchi, T. Shino, X. Chen, L. Zhang, J. Li, M. Weis, T. Manaka and M. Iwamoto: “Analyzing photovoltaic effect of double-layer organic solar cells as a Maxwell-Wagner effect system by optical electric-field-induced second-harmonic generation measurement”, J. Appl. Phys., **110** (2011) 103717/1-6.

11) D. Taguchi, M. Weis, T. Manaka and M. Iwamoto: “Probing of carrier behavior in organic electroluminescent diode using electric field induced optical second-harmonic generation measurement,” Appl. Phys. Lett., **95** (2009) 263310/1-263310/3.

12) D. Taguchi, L. Zhang, J. Li, M. Weis, T. Manaka and M. Iwamoto: “Analysis of carrier transients in double-layer organic light-emitting diodes by electric-field-induced second-harmonic generation measurement,” J. Phys. Chem. C, **114** (2010) 15136-15140.

13) D. Taguchi, S. Inoue, L. Zhang, J. Li, M. Weis, T. Manaka and M. Iwamoto: “Analysis of organic light-emitting diode as a Maxwell-Wagner effect element by time-resolved optical second-harmonic generation measurement,” J. Phys. Chem. Lett., **1** (2010) 803-807.

14) D. Taguchi, L. Zhang, J. Li, M. Weis, T. Manaka and M. Iwamoto: “Direct probing of carrier behavior in electroluminescence indium-zinc-oxide/N,N’-Di-[(1-naphthyl)-N,N’-diphenyl]-(1,1’-biphenyl)-4,4’-diamine/Tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminum(III)/LiF/Al Diode by time-resolved optical second-harmonic generation,” Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 04DK08/1-5.

15) D. Taguchi, R. Nakamoto, T. Manaka and M. Iwamoto: “Detection of pre-electrical breakdown of IZO/α-NPD/Alq3/Al light-emitting diodes by electric-field-induced optical second-harmonic generation measurement,” Jpn. J. Appl. Phys., **53** (2014) 04EK02/1-4.

16) A. Sadakata, K. Osada, D. Taguchi, T. Yamamoto, M. Fukuzawa, T. Manaka and M. Iwamoto: "Probing interfacial charge accumulation in ITO/α-NPD/Alq3/Al diodes under two electroluminescence operational modes by electric-field induced optical second-harmonic generation," J. Appl. Phys., **112** (2012) 083723/1-8.

17) A. Sadakata, K. Osada, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto: "Probing space charge effect on electroluminescence of indium tin oxide (ITO)/N,N'-di-[(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl]-(1,1'-biphenyl)-4, 4'-diamine (α-NPD)/tris(8-hydroxy-quinolinato) aluminum (III) (Alq3)/Al diodes by time-resolved electric-field-induced optical second-harmonic generation measurement," Thin Solid Films, **554** (2014) 110-113.

18) Y. Mashiko, D. Taguchi, M. Weis, T. Manaka and M. Iwamoto: "The Maxwell-Wagner model for

charge transport in ambipolar organic field effect transistors: The role of zero-potential position," Appl. Phys. Lett., **101** (2012) 243302/1-4.

19) Z. Ahmad, S. M. Abdullah, D. Taguchi, K. Sulaiman, T. Manaka and M. Iwamoto: "Investigation of carrier transit motion in PCDTBT by optical SHG technique," Laser Physics, **24** (2014) 105701.

20) T. Manaka, F. Liu, M. Weis and M. Iwamoto: “Diffusionlike electric-field migration in the channel of organic field-effect transistors,” Phys. Rev. B, **78** (2008) 121302/1-4.

21) M. Weis, J. Lin, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto: “The charge transport in organic field-effect transistor as an interface charge propagation: The Maxwell-Wagner effect model and transmission line approximation,” Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) 071603/1-8.

22) J. Lin, M. Weis, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto: "Carrier propagation dependence on applied potentials in pentacene organic field effect transistors investigated by impedance spectroscopy and electrical time-of-flight techniques," Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 04DK01/1-4.

23) M. Weis, J. Lin, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto: “Analysis of transient currents in organic field effect transistor: The time-of-flight method,” J. Phys. Chem. C, **113** (2009) 18459-18461.

24) Y. Shibata, M. Nakao, T. Manaka, E. Lim and M. Iwamoto: "Probing electric field distribution in underlayer of an organic double-layer system by optical second-harmonic generation measurement," Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 021504/1-5.

25) L. Zhang: “*Analysis of carrier behaviours in organic diodes and transistors by using electric field induced optical second harmonic generation and charge modulation spectroscopy*,” 学位論文，東京工業大学，2013. 第5章.松尾豊：有機薄膜太陽電池の科学（化学同人，2011）.

26) X. Chen, D. Taguchi, K. Lee, T. Manaka and M. Iwamoto: "Analyzing interfacial carrier charging in pentacene/C60 double-layer organic solar cells by optical electric field induced second-harmonic generation measurement," Chem. Phys. Lett., **511** (2011) 491-495.X. Chen, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto: "Analyzing photo-induced interfacial charging in IZO/pentacene/C60/bathocuproine/Al organic solar cells by electric-field-induced optical

second-harmonic generation measurement," J. Appl. Phys., **111** (2012) 113711/1-6.

27) X. Chen, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto: "Interfacial charging originated from the conductivity decrease of C60 layer in IZO/pentacene/C60/Al organic double-layer solar cells," Org. Electron., **15** (2013) 162-168.

28) X. Chen, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto: "Study of multiple photovoltaic processes in stacked organic active layers," Org. Electron., **15** (2014) 2014-2020.

29) X. Chen, D. Taguchi, K. Lee, T. Manaka and M. Iwamoto: "Analysis of interfacial charging process in pentacene/C60/bathocuproine triple-layer organic solar cells using a Maxwell-Wagner model", Jpn. J. Appl. Phys., **52** (2013) 04CR05/1-5.

30) X. Chen, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto: "Study of blocking effect of Cu-phthalocyanine layer in zinc oxide/pentacene/CuPc/C60/Al organic solar cells by electric field-induced optical second harmonic generation measurement," Org. Electron., **14** (2012) 320-325.

31) D. Taguchi, R. Sumiyoshi, X. Chen, T. Manaka and M. Iwamoto: "Study of interface layer effect in organic solar cells by electric-field-induced optical second-harmonic generation measurement," Thin Solid Films, **554** (2014) 51-53.

32) X. Chen, D. Taguchi, T. Manaka and M. Iwamoto: "Selective observation of photo-induced electric fields inside different material components in bulk-heterojunction organic solar cells," Appl. Phys. Lett., **104** (2014) 013306/1-5.

33) D. Taguchi, T. Manaka, M. Iwamoto, T. Karasuda and M. Kyomasu: "A novel microscope for visualizing electric fields in organic thin film devices using electric-field-induced second-harmonic generation," Jpn. J. Appl. Phys., **52** (2013) 04CK04/1-3.

34) W. Ou-yang, T. Manaka, S. Naitou, K. Kunitomo and M. Iwamoto: "Optical second-harmonic generation in hydrogenated amorphous silicon single- and double-junction solar cells," Jpn. J. Appl. Phys., **51** (2012) 070209/1-3.

図題

図 1　EFISHG 光の発生とキャリヤのつくる静電界$E(0)$による電子雲のひずみ。

図 2　(a)EFISHG 測定系　(b)時間分解測定における電圧印加とレーザーパルス入射のタイミングチャート。

図 3　(a) FET 構造素子を用いた太陽電池材料(PCDTBT)のキャリヤ輸送の様子を EFISHG 測定により可視化した測定例。正孔がソース電極から注入し、輸送される様子が EFISHG 光の移動として可視化されている。(b)正孔輸送のx-$\sqrt{t}$プロット。傾きからドリフト移動度μを評価できる。文献 [19]より許可を得て転載。© 2014 Astro Ltd.　Reproduced by permission of IOP Publishing.　All rights reserved

図 4　2 層積層 FET トランジスタ(pentacene/C60/PMMA/SiO_2)の評価例。(a)測定系の概略。(b)EFISHG イメージング測定例。(c-g) レーザー波長 1000 nm(EFISHG 波長 500 nm)での時間分解測定結果。C60 層のキャリヤ挙動を選択的に測定している。(h-l)レーザー波長 1120 nm(EFISHG 波長 560 nm)での時間分解測定結果。Pentacene 層のキャリヤ挙動を選択的に測定している。(m-q)キャリア挙動の様子。張楽博士の許可を得て転載 [25]。

図 5　(a)積層構造型および(b)バルクヘテロ型太陽電池。

図 6　太陽電池デバイス用 EFISHG 測定系。

図 7　積層型有機太陽電池(IZO/pentacene/C60/Al)の EFISHG 測定の例。文献 [27]より許可を得て転載。© 2011 Elsevier B. V.

図 8　pentacene および C60 の吸収スペクトル(a)と EFISHG スペクトル(b)。

図 9　BCP 層のない場合(double-layer)とある場合(triple-layer)の太陽電池(IZO/pentacene/C60/BCP/Al)の光照射による時間分解 EFISHG の測定結果。文献 [28]より許可を得て転載。© 2012 AIP Publishing LLC.

図10　バルクヘテロ型太陽電池(IZO/pentacene:C60/Al)のEFISHG測定の例。文献[34]より許可を

得て転載。© 2014 AIP Publishing LLC.

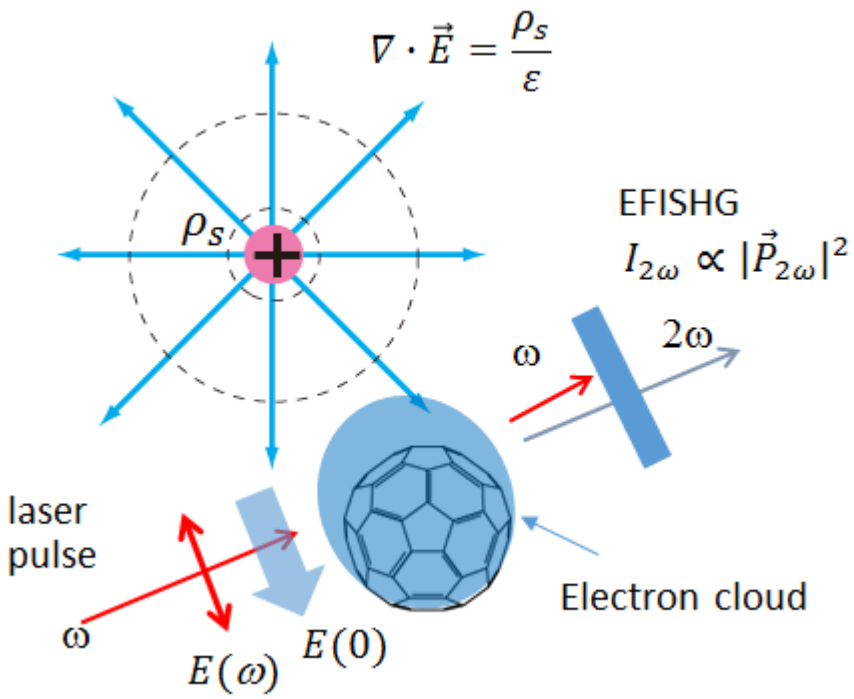
$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_s}{\varepsilon}$
ρ_s
EFISHG
$I_{2\omega} \propto |\vec{P}_{2\omega}|^2$
ω
2ω
laser
pulse
ω
$E(\omega)$
$E(0)$
Electron cloud

図１　田口・間中・岩本

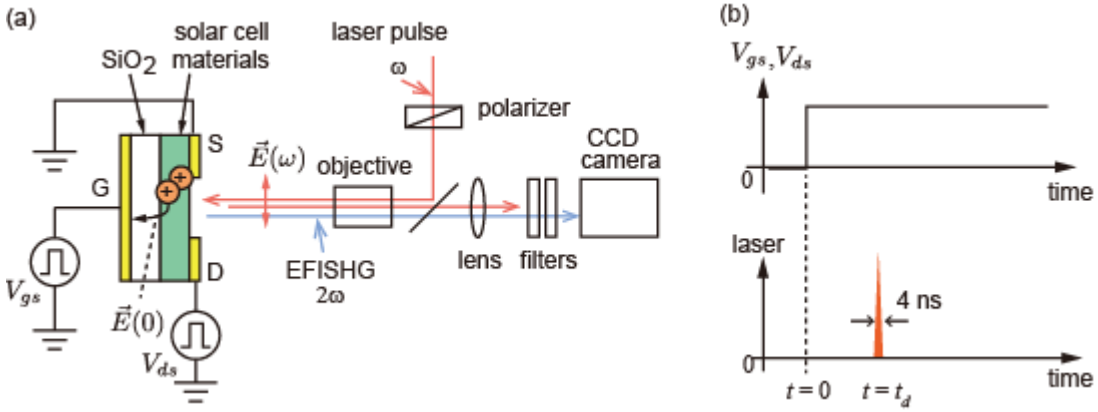
(a)
solar cell
materials
SiO2
laser pulse
ω
polarizer
CCD
camera
S
G
D
$\vec{E}(\omega)$
objective
EFISHG
2ω
lens
filters
V_{gs}
$\vec{E}(0)$
V_{ds}
(b)
V_{gs}, V_{ds}
0
time
laser
4 ns
0
$t = 0$
$t = t_d$
time

図 2　田口・間中・岩本

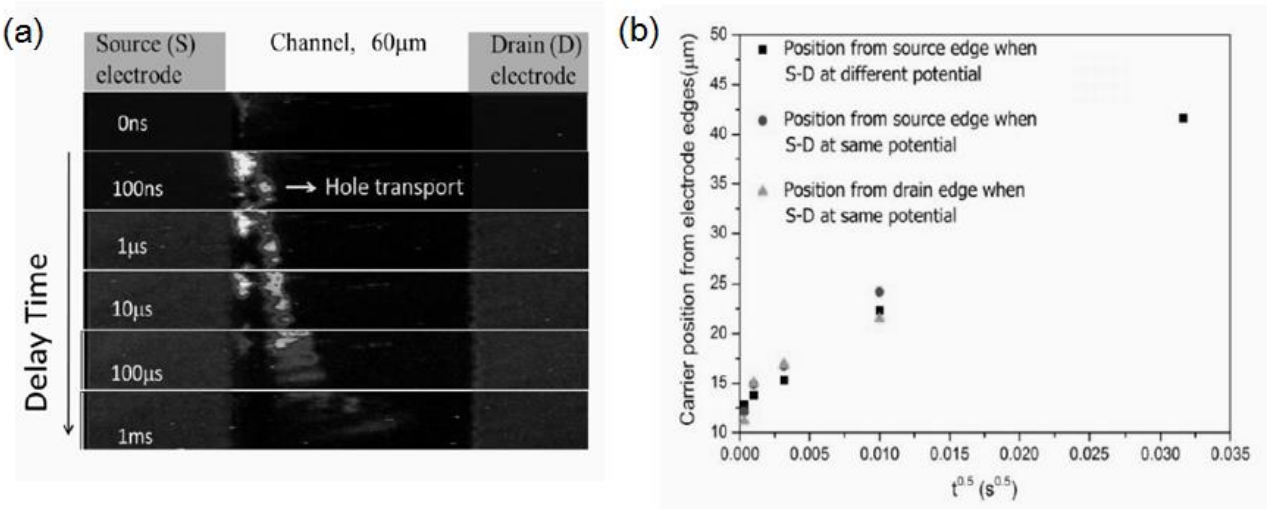
(a)
Source (S) electrode
Channel, 60μm
Drain (D) electrode
0ns
100ns
→ Hole transport
1μs
10μs
100μs
1ms
Delay Time
(b)
Position from source edge when S-D at different potential
Position from source edge when S-D at same potential
Position from drain edge when S-D at same potential
Carrier position from electrode edges(μm)
t^0.5 (s^0.5)

図 3　田口・間中・岩本

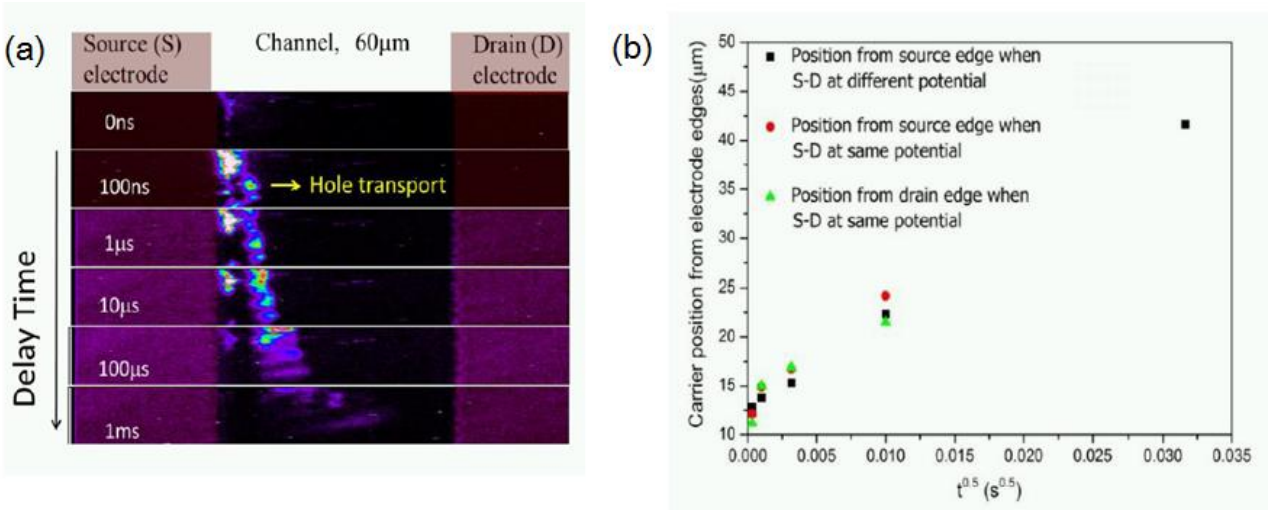

図３　（学会ＨＰ用カラー原稿）田口・間中・岩本

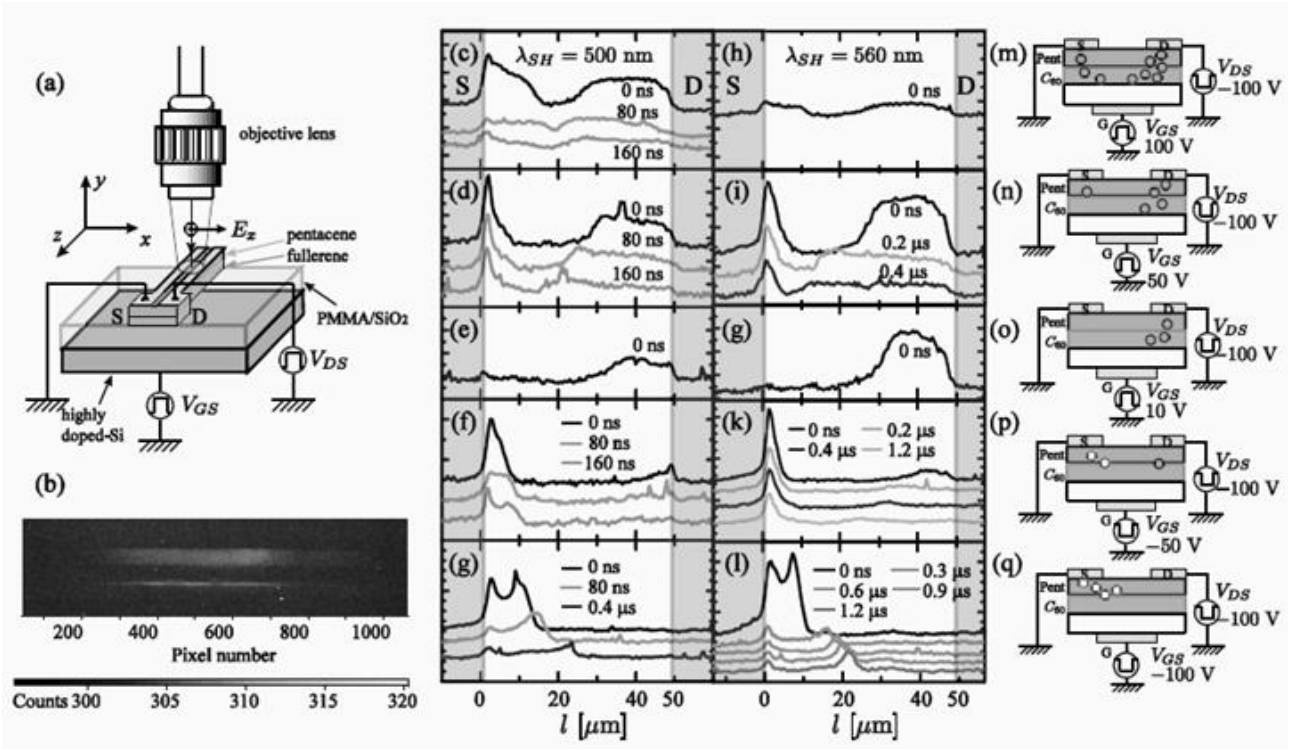
(a)
objective lens
pentacene
fullerene
PMMA/SiO2
highly doped-Si
(b)
Pixel number
Counts
(c)
(d)
(e)
(f)
(g)
(h)
(i)
(k)
(l)
(m)
(n)
(o)
(p)
(q)
λ_{SH} = 500 nm
λ_{SH} = 560 nm
l [μm]
V_{DS}
V_{GS}

図４　田口・間中・岩本

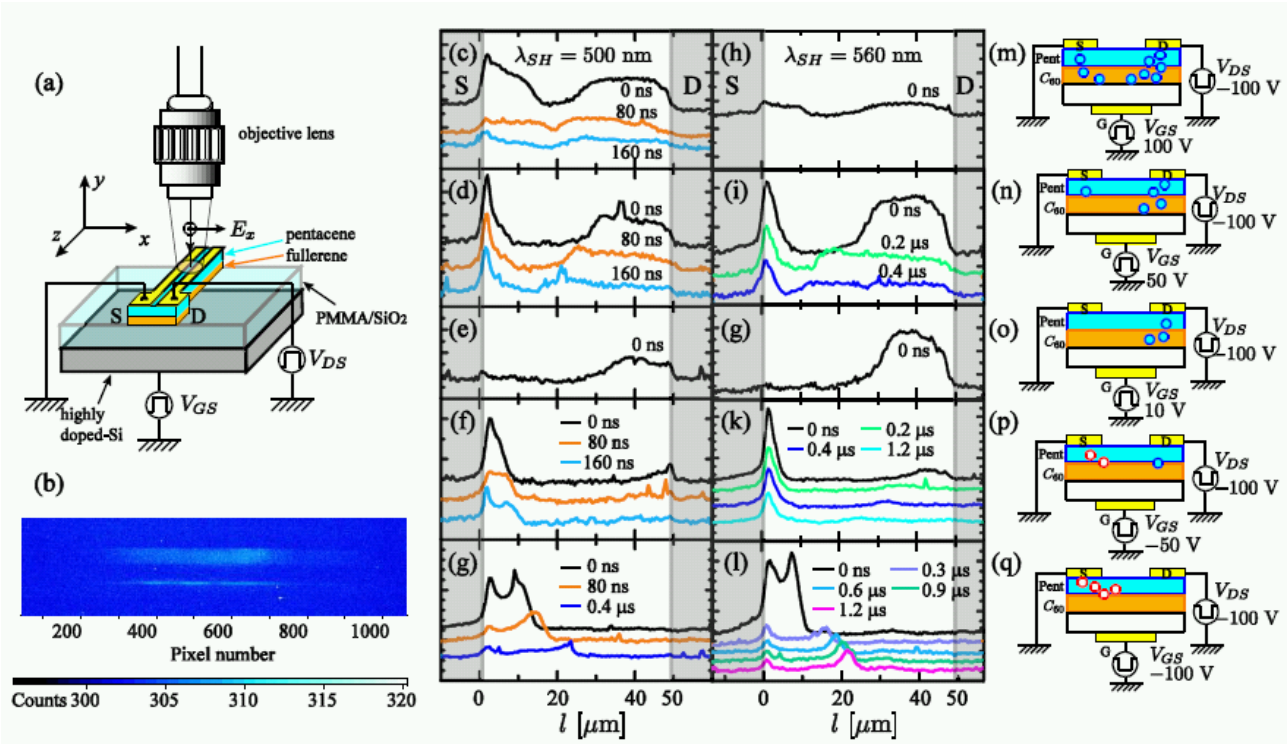

図４（学会ＨＰ用カラー原稿）　田口・間中・岩本

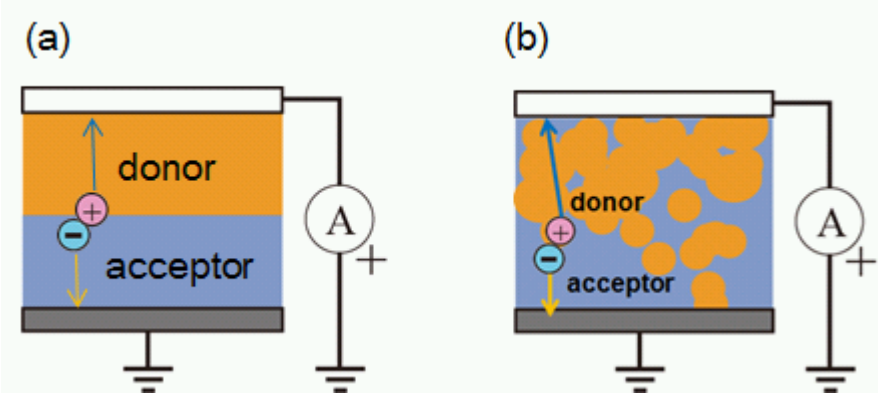

図 5　田口・間中・岩本

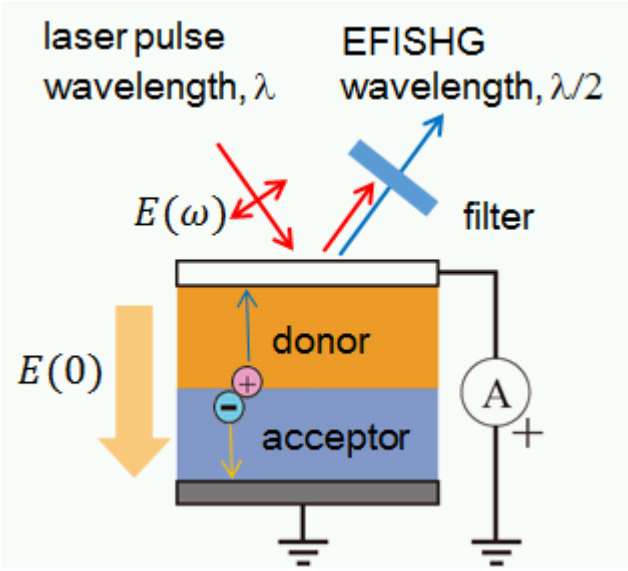
laser pulse
wavelength, λ
EFISHG
wavelength, λ/2
E(ω)
filter
E(0)
donor
acceptor
A
+

図 6　田口・間中・岩本

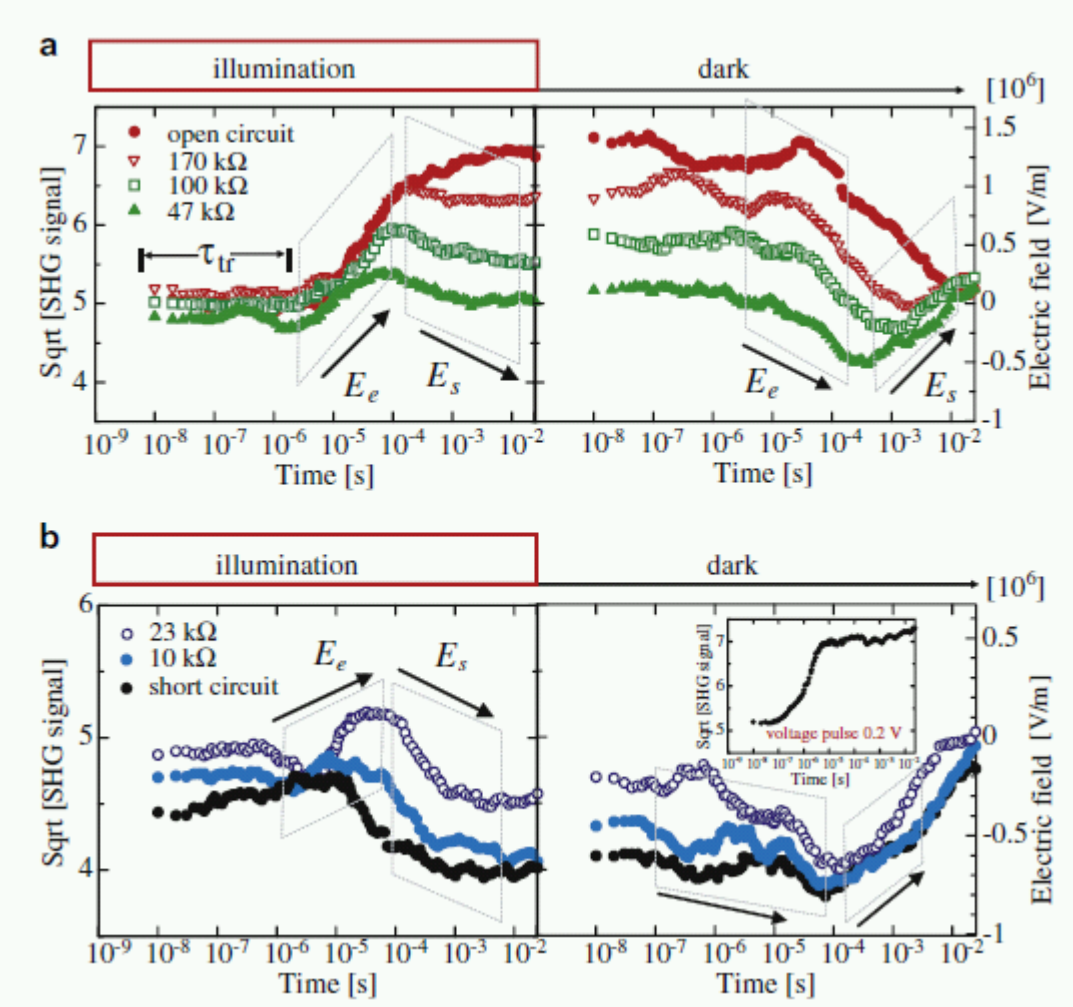
a
illumination
dark
[10^6]
open circuit
170 kΩ
100 kΩ
47 kΩ
τtr
Ee
Es
Sqrt [SHG signal]
Electric field [V/m]
Time [s]
b
illumination
dark
[10^6]
23 kΩ
10 kΩ
short circuit
Ee
Es
voltage pulse 0.2 V
Sqrt [SHG signal]
Electric field [V/m]
Time [s]

図７　田口・間中・岩本

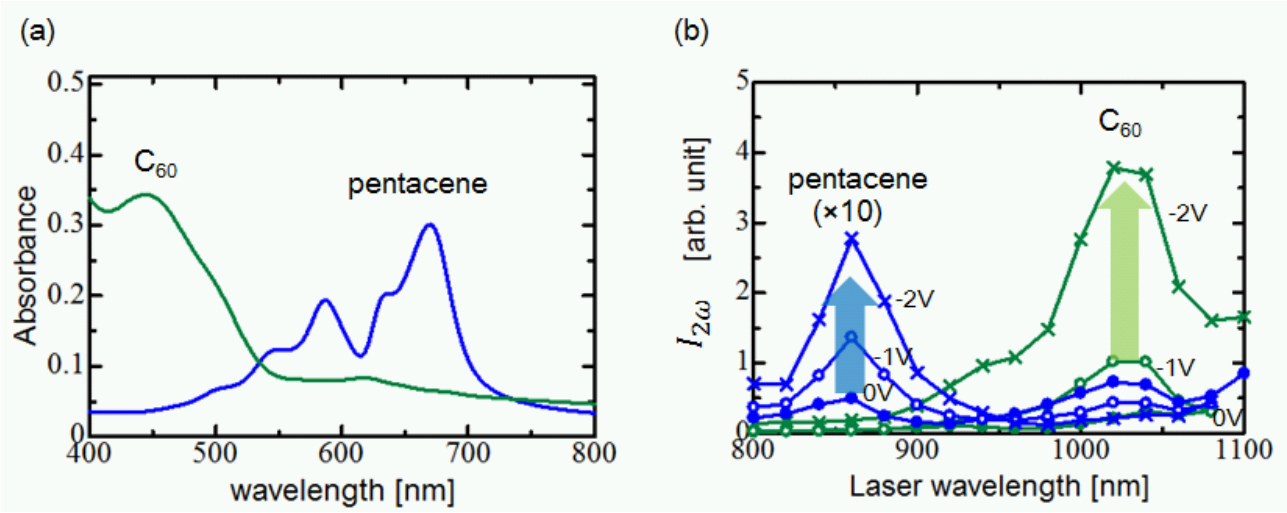
(a)
Absorbance
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
400
500
600
700
800
wavelength [nm]
C60
pentacene
(b)
I2ω [arb. unit]
5
4
3
2
1
0
800
900
1000
1100
Laser wavelength [nm]
pentacene
(×10)
C60
-2V
-1V
0V
-2V
-1V
0V

図８　田口・間中・岩本

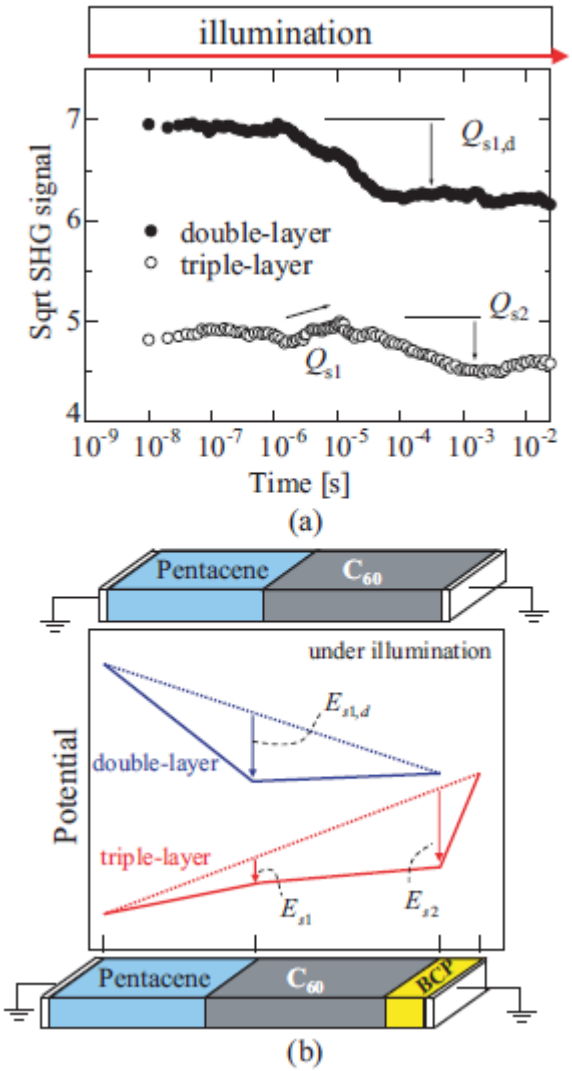
illumination
Sqrt SHG signal
7
6
5
4
double-layer
triple-layer
$Q_{s1,d}$
Q_{s2}
Q_{s1}
10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2}
Time [s]
(a)
Pentacene
C_{60}
under illumination
Potential
$E_{s1,d}$
double-layer
triple-layer
E_{s1}
E_{s2}
Pentacene
C_{60}
BCP
(b)

図 9　田口・間中・岩本

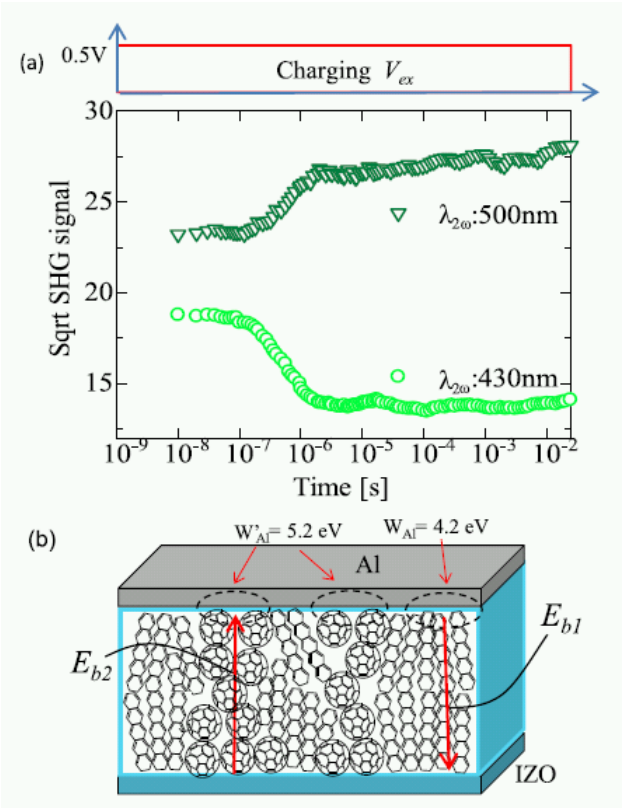
(a)
0.5V
Charging V_{ex}
Sqrt SHG signal
30
25
20
15
$\lambda_{2\omega}$:500nm
$\lambda_{2\omega}$:430nm
10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2}
Time [s]
(b)
W'_{Al}= 5.2 eV
W_{Al}= 4.2 eV
Al
E_{b1}
E_{b2}
IZO

図 10　田口・間中・岩本