

低エネルギー逆光電子分光法による有機太陽電池材料の空準位測定

Low-energy inverse photoemission study of
the LUMO energy levels of organic photovoltaic cells京大化研¹, °吉田 弘幸¹Kyoto Univ.¹, °Hiroyuki Yoshida¹

E-mail: yoshida@e.kuicr.kyoto-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池ではホールと電子が寄与することから、有機半導体の価電子準位(HOMO 準位)と空準位(LUMO 準位)の両方を正確に調べることで、電荷分離機構、電子収集機構などの詳細な解析に必要である。これまで、価電子準位については光電子分光法により詳しく調べられてきた。しかし、空準位については適切な実験手法がなかった。従来は、電子親和力を溶液中のサイクリックボルタンメトリーで測定した還元電位やイオン化エネルギーに光学ギャップを加えるという方法で見積もってきたが、原理的に正確な値は求まらない。逆光電子分光法 (IPES) は優れた方法であるが、有機試料が損傷する、分解能が低いといった致命的な問題点をかかえていた。

最近、我々は、有機半導体の空準位を調べる方法として、有機分子の損傷閾値 5 eV 以下の低速電子を試料に照射し、近紫外光を検出する新しい測定法、低エネルギー逆光電子分光法(LEIPS)を開発した[1]。有機半導体試料の損傷は無視できる程度に抑えられ、分解能は 0.25 eV と従来の IPES の 2 倍に向上した。これにより初めて固体中で有機半導体の空準位が 0.1 eV 以上の精度での測定が可能になった。

我々は、この新しい実験手法 LEIPS をさまざまな有機半導体に適用してきた。その結果、従来の測定では説明できない現象が説明できたり、従来とは異なる結果が得られる例を多数見つけている。その中から、有機薄膜太陽電池のアクセプター材料の測定結果を中心に紹介する。

まず、代表的なアクセプターであるフラーレンとその誘導体、C₆₀, C₇₀, PC₆₁BM, PC₇₁BM, bis-PCBM, ICBA の電子親和力を決定した。有機薄膜太陽電池の解放端電圧 V_{oc} は、アクセプターの電子親和力 A_A とドナーのイオン化エネルギー I_D と次式のような関係があることが提案されている。

$$e V_{oc} = (I_D - A_A) - \Delta$$

ここで、 e は素電荷、 Δ は約 0.3 eV の経験的な定数である。従来は、 I_D 、 A_A は溶液中の酸化還元電位から見積もられてきた。本研究で求めた A_A と光電子分光法により測定された I_D を用いて、図 1 に式 1 (破線) を検証した。酸化還元電位は、固体の I 、 A とは比例しないことが報告されており、これが式 1 が成立しない一因であろう。

この他に、還元電位からは太陽電池として動作しないはずのドナーとアクセプターの組み合わせが、LEIPS では説明できる例[2]も紹介する。

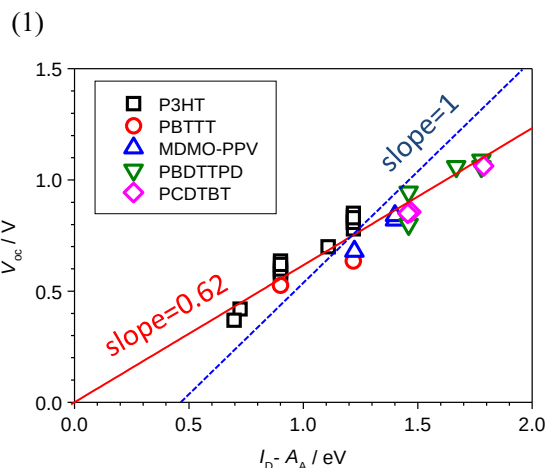


図 1. さまざまなドナーとアクセプターの組合せについて、ドナーのイオン化エネルギー I_D とアクセプターの電子親和力 A_A のエネルギー差と解放端電圧 V_{oc} の関係。

- [1] H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.* **539-540**, 180 (2012);
Anal. Bioanal. Chem. **406**, 2231 (2014).
[2] Y. Ie, M. Karakawa, S. Jinnai, H. Yoshida, A. Saeki, S. Seki, S. Yamamoto, H. Ohkita, Y. Aso, *Chem. Commun.*, **50**, 4123 (2014).