

SPring-8利用推進協議会

次世代先端デバイス研究会(第1回)

2014年3月14日 連合会館 201会議室

有機薄膜太陽電池のバルクヘテロ 界面電子準位のHAXPES評価



京大化学研究所

○吉田 弘幸



目次

1. 有機薄膜太陽電池

原理、界面電子構造、バルクヘテロ接合

2. 低エネルギー逆光電子分光

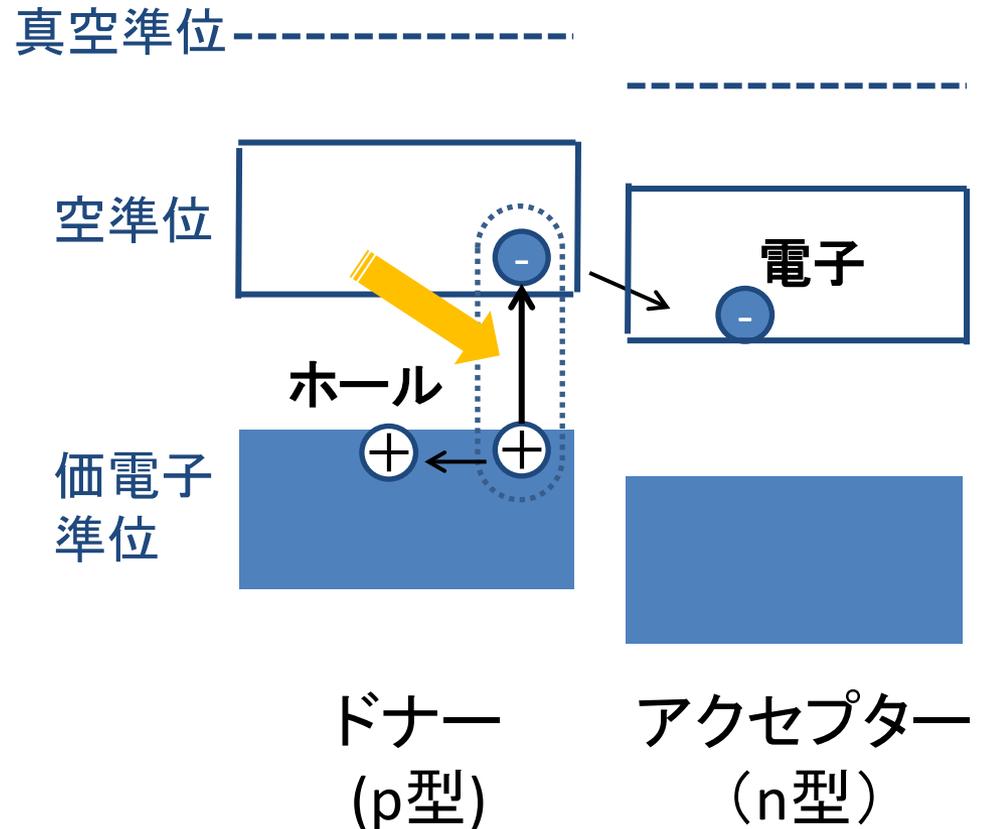
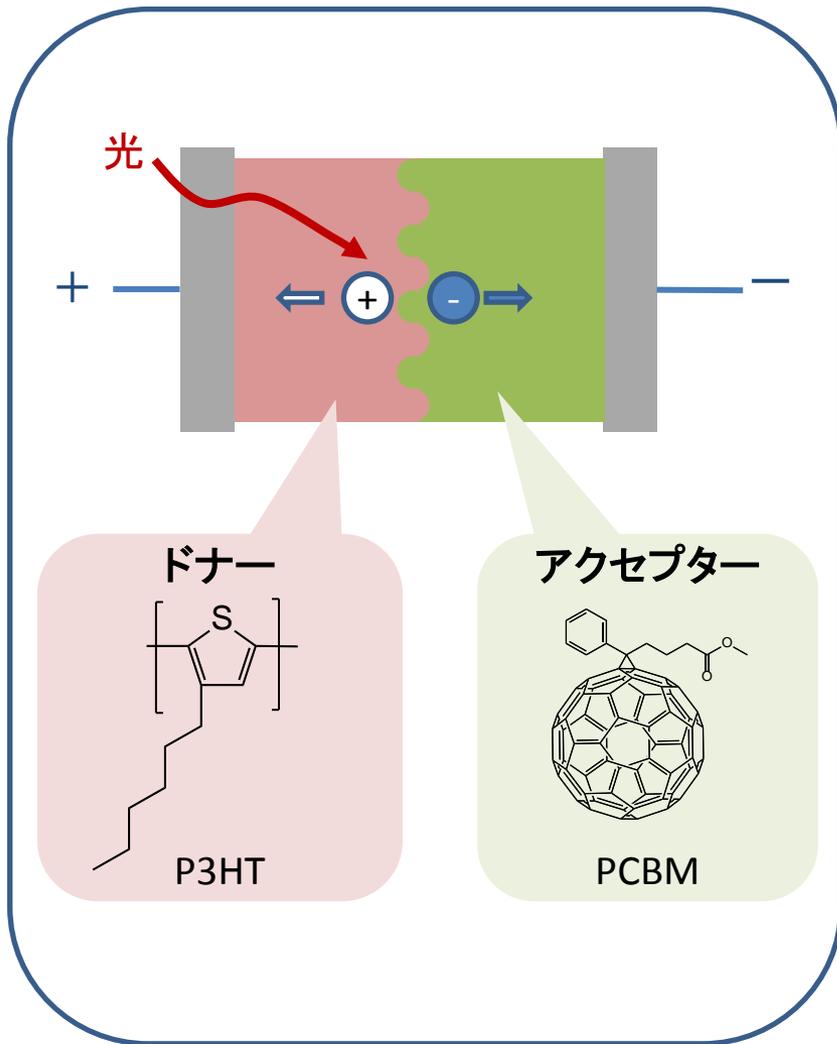
空準位、電子親和力を決定する新しい実験手法

3. 硬X線光電子分光

S1s、C1sスペクトル

多変量解析によるピーク分離

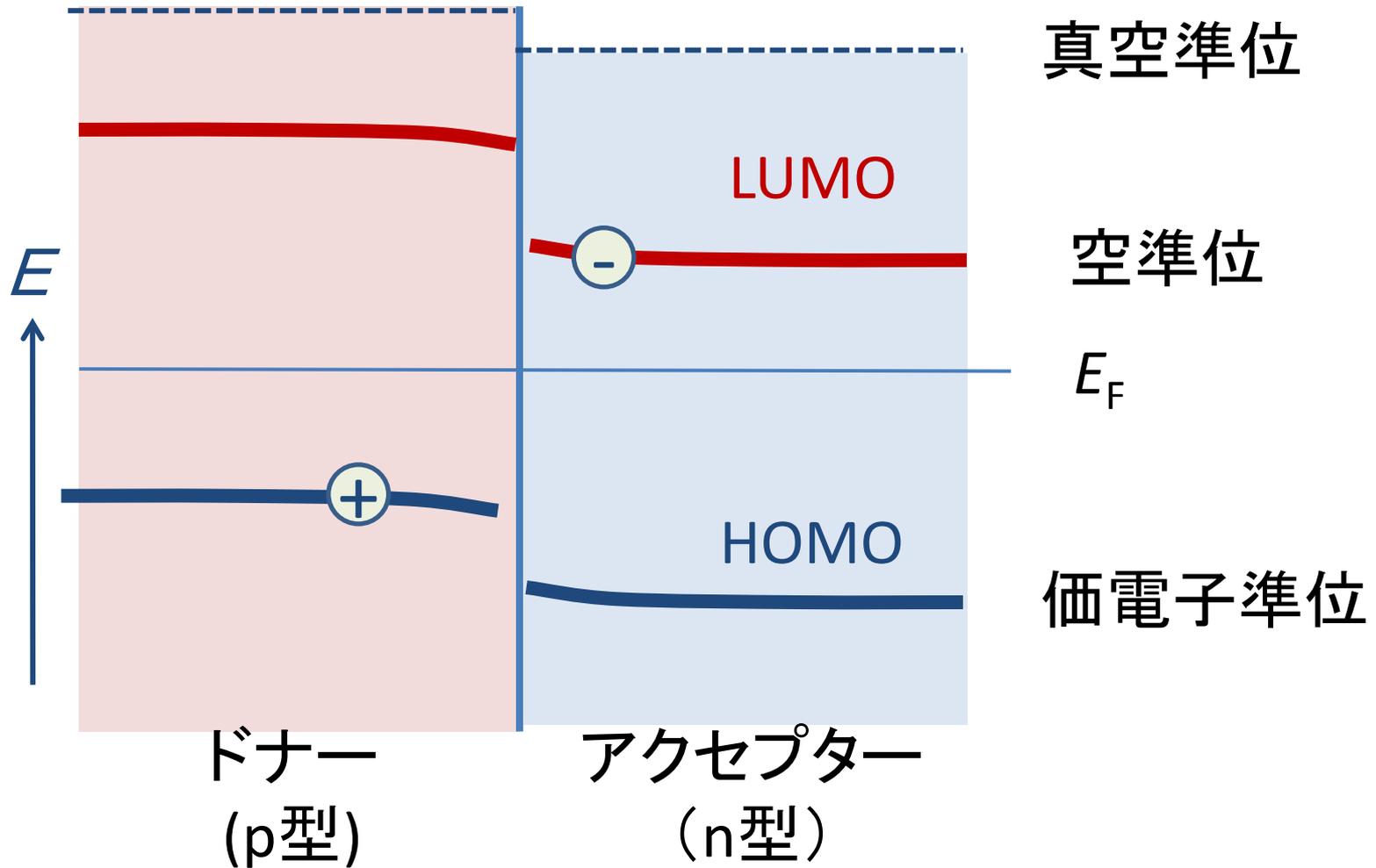
有機薄膜太陽電池の原理



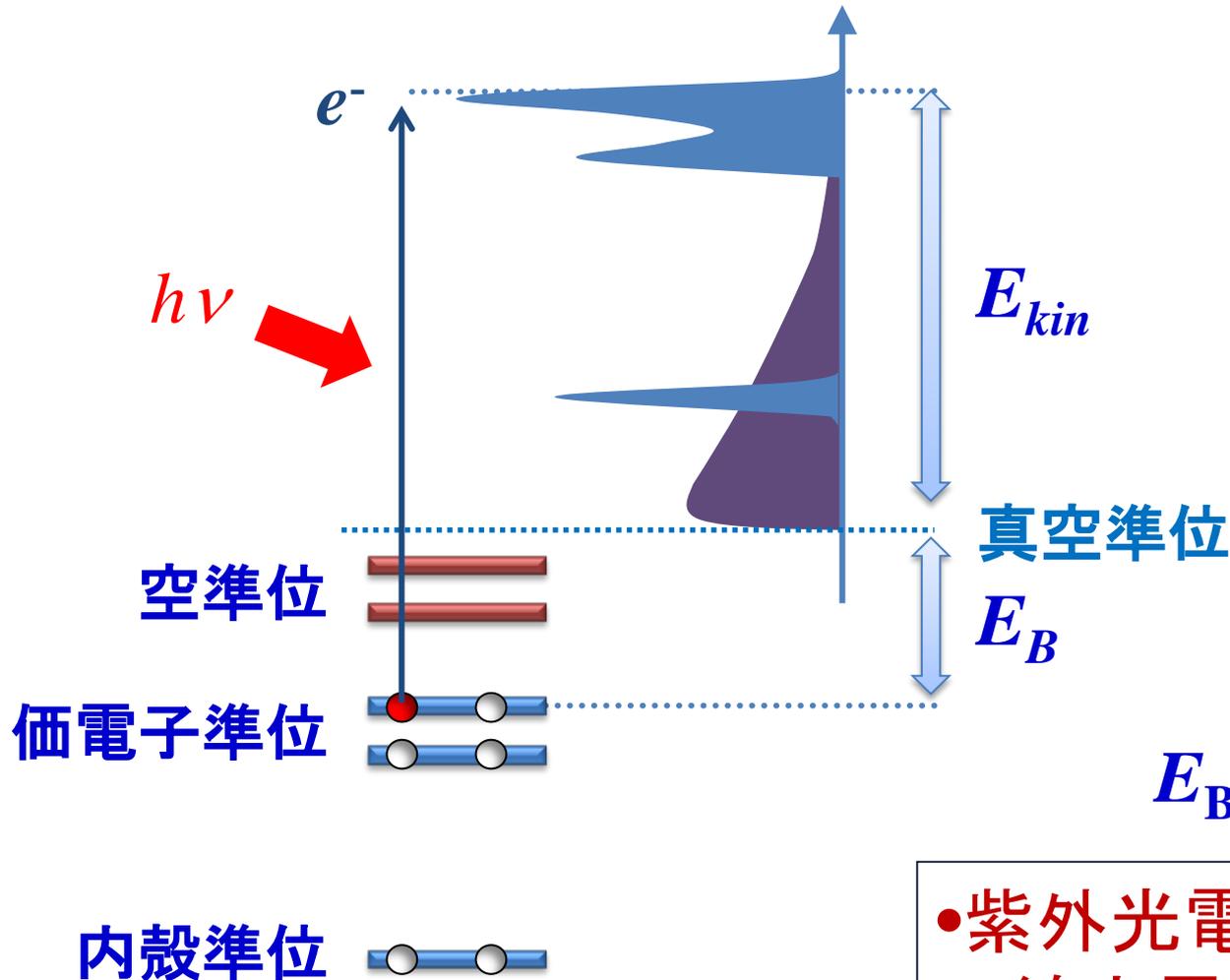
有機薄膜太陽電池の原理

p型・n型半導体の界面で発電する

界面の電子構造

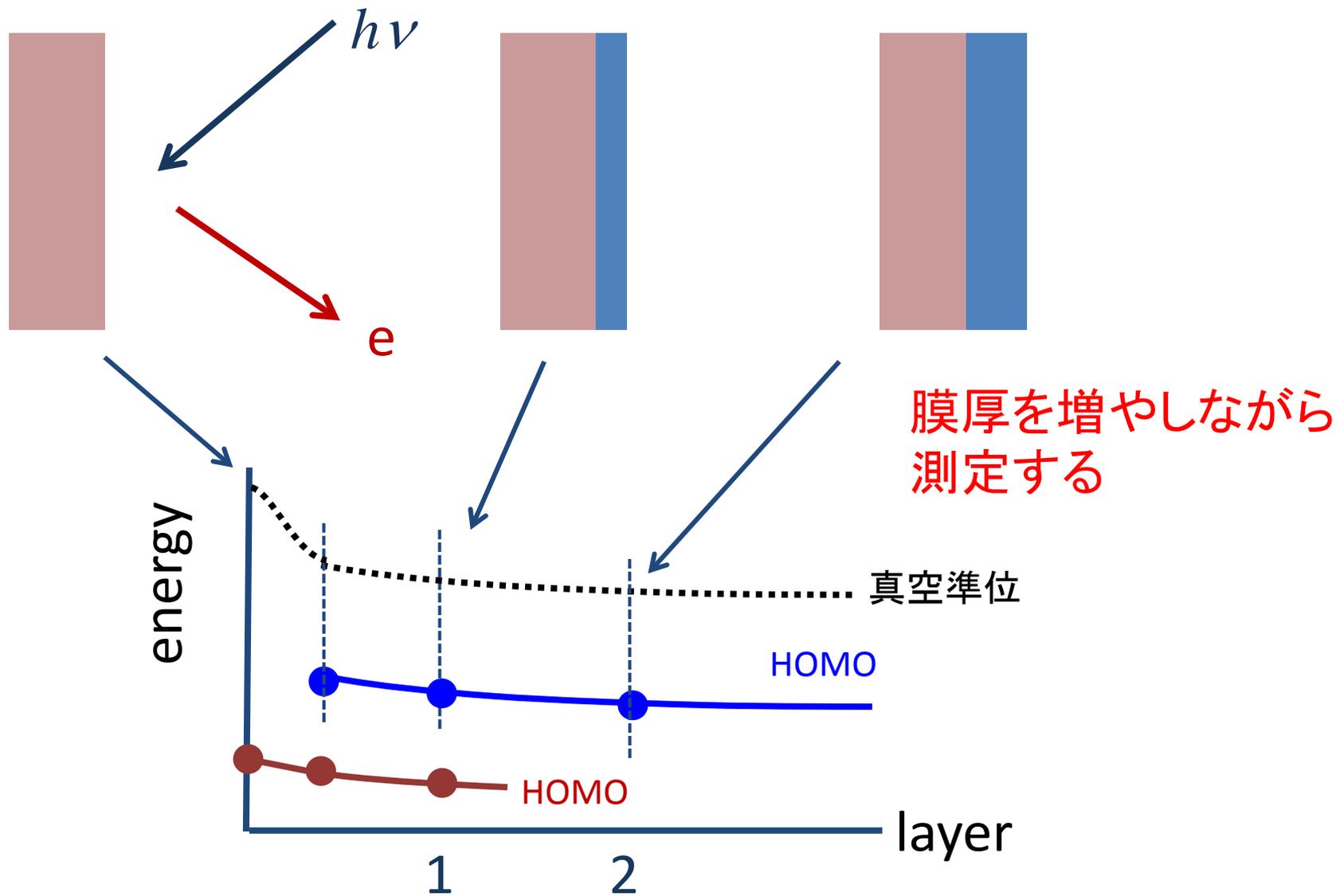


価電子準位を調べる方法 — 光電子分光法



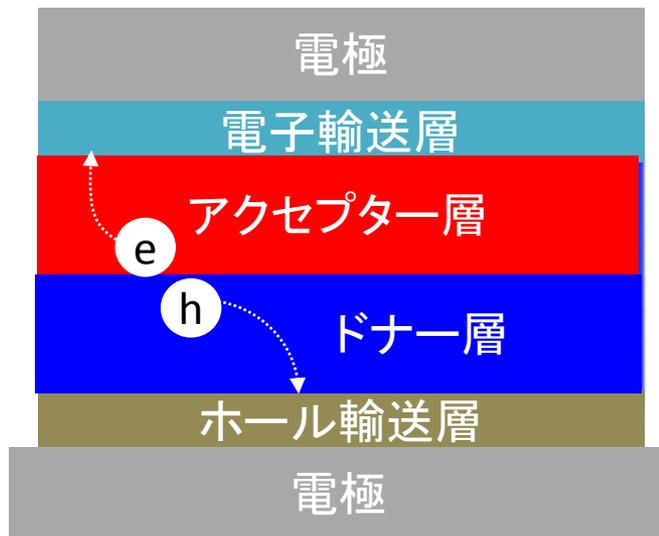
- 紫外光電子分光 UPS
- X線光電子分光 XPS

光電子分光法による界面の測定

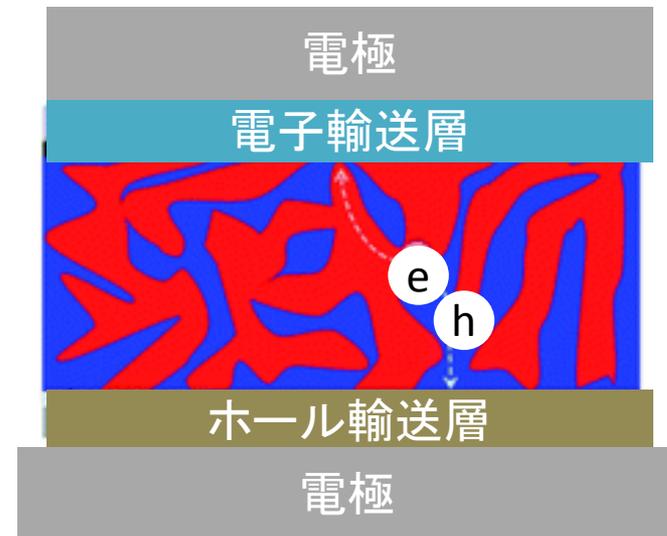


実用的な有機薄膜太陽電池

2層型



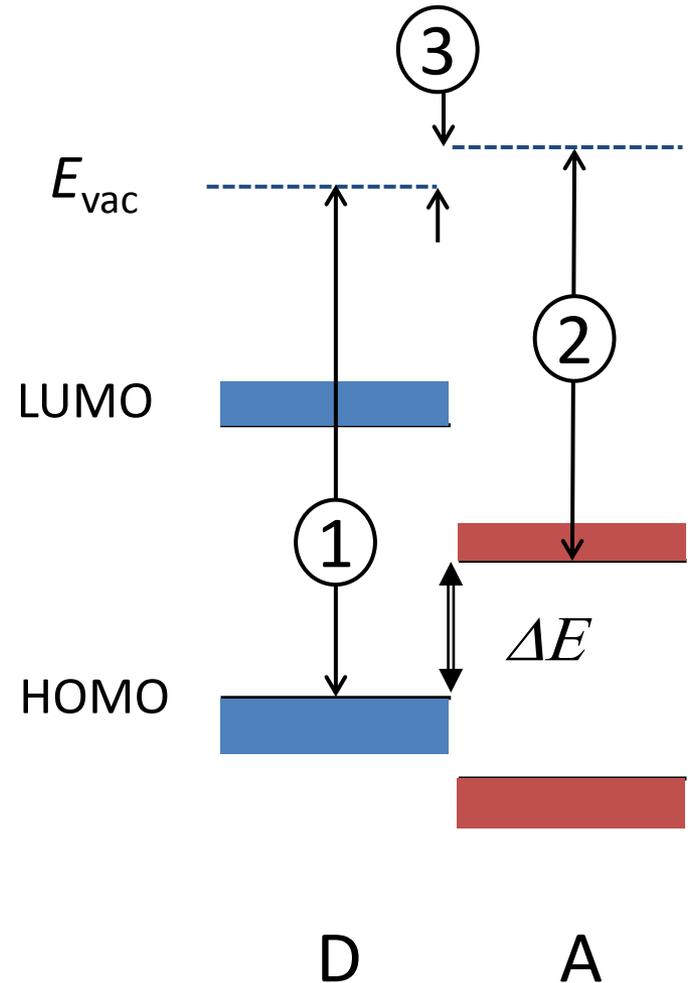
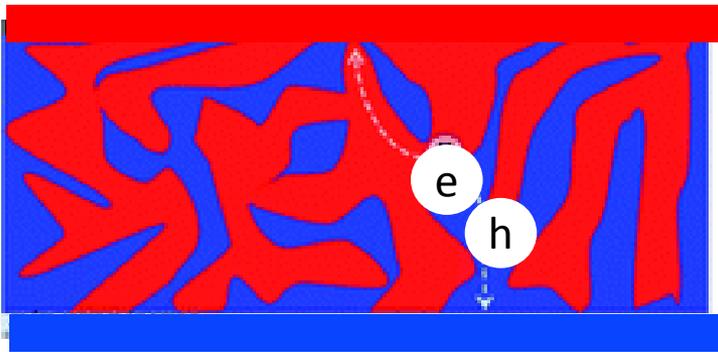
バルクヘテロ接合



バルクヘテロ接合の界面電子構造を調べるのは難しい！

問題点

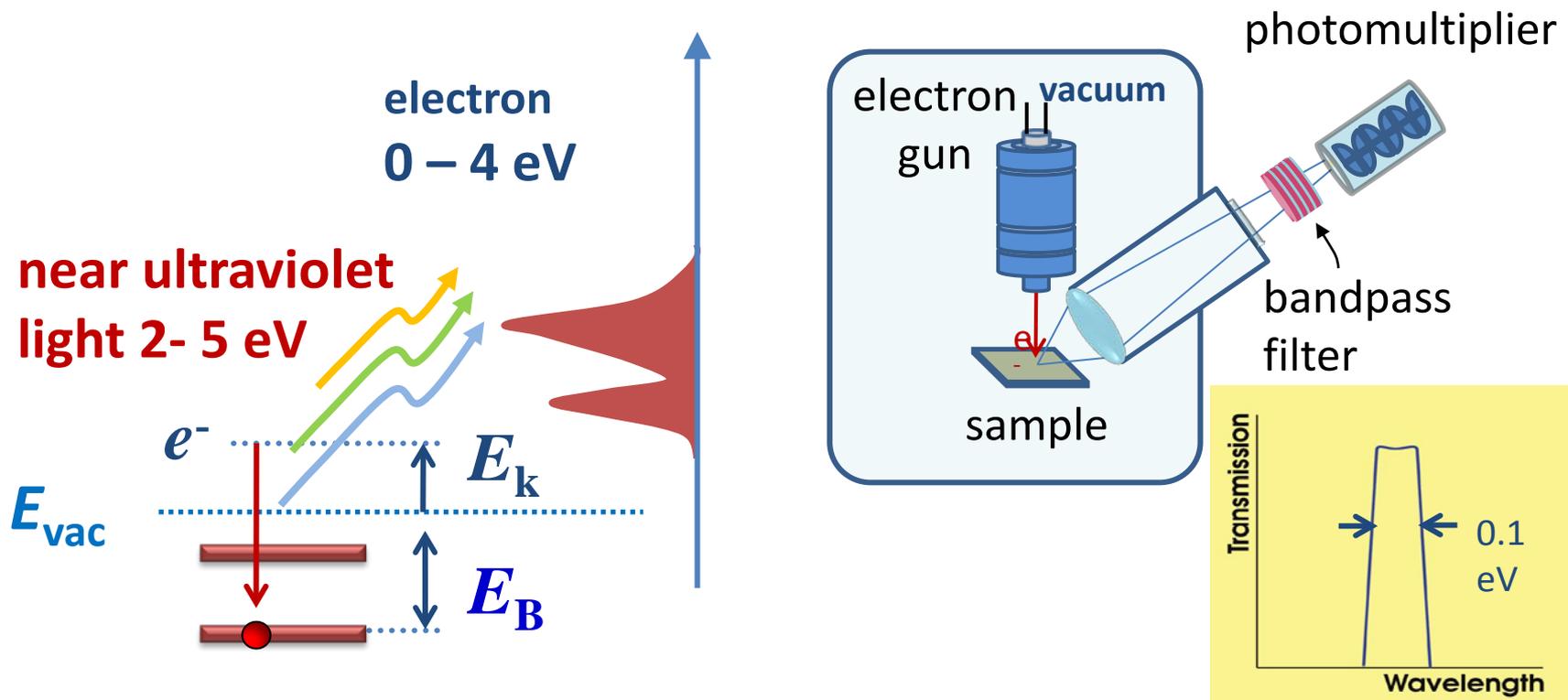
- 空準位の測定
- バルクヘテロ接合界面



空準位を調べる新しい実験手法

低エネルギー逆光電子分光法 LEIPS

Low-energy inverse photoemission spectroscopy

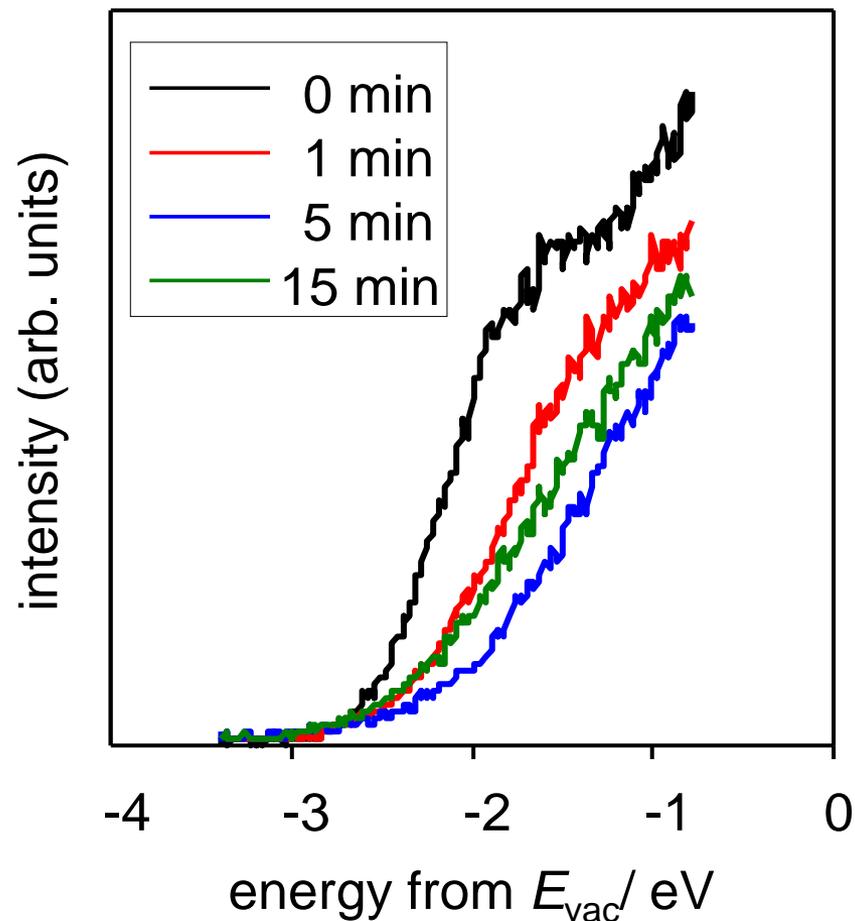
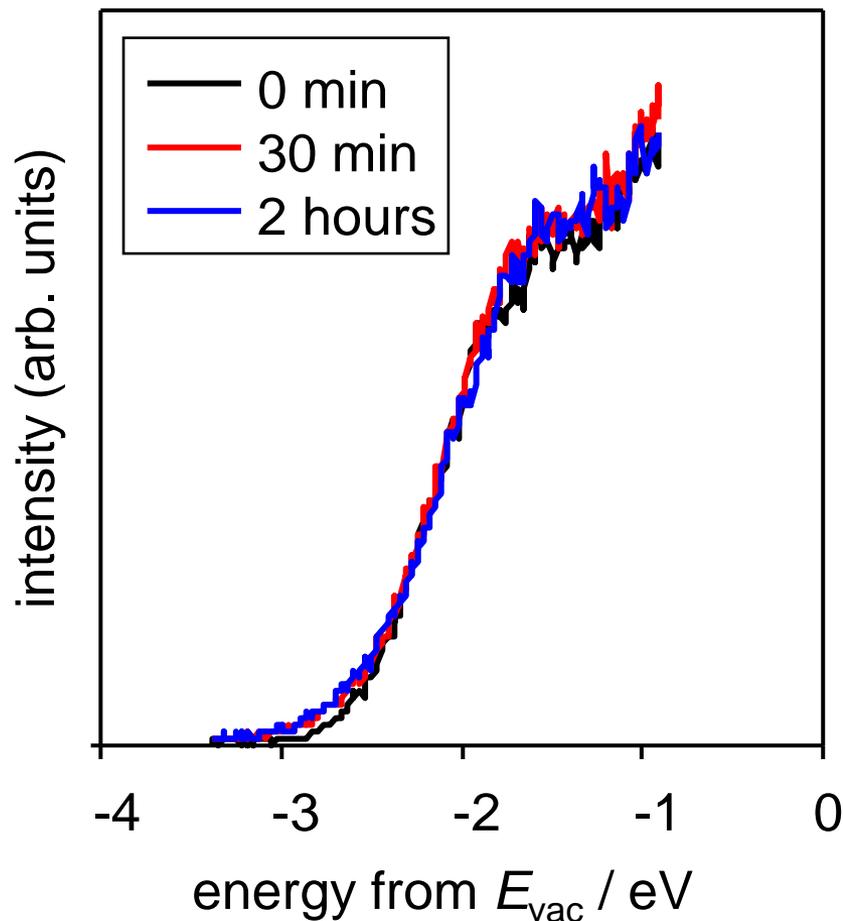


H. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.*, **539–540** (2012)180-185.

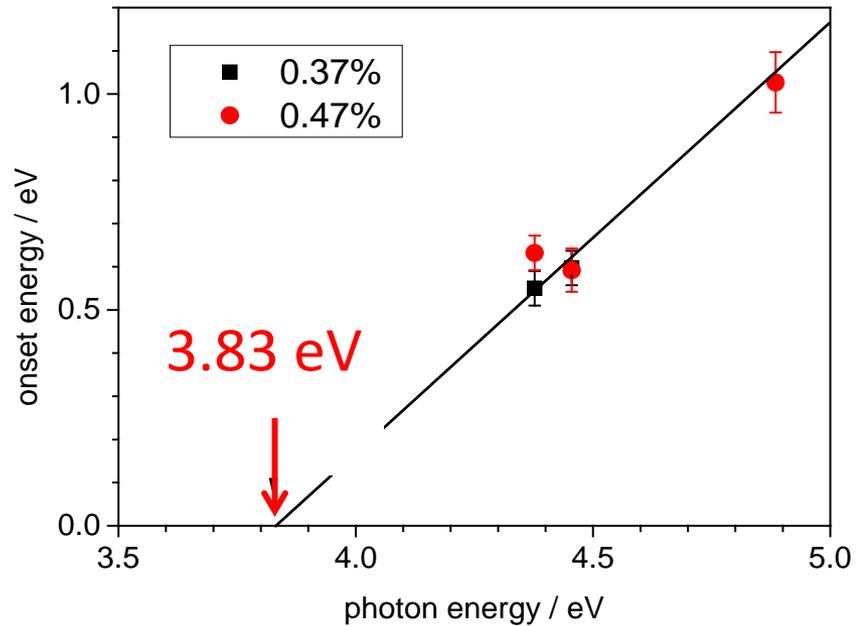
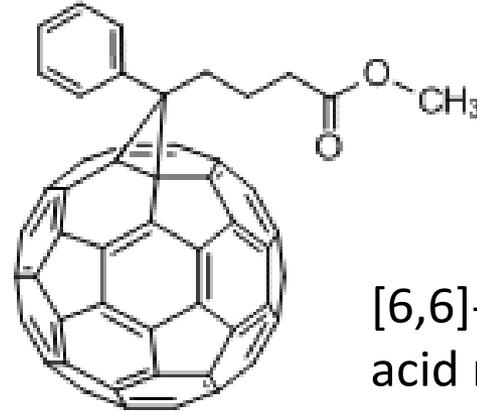
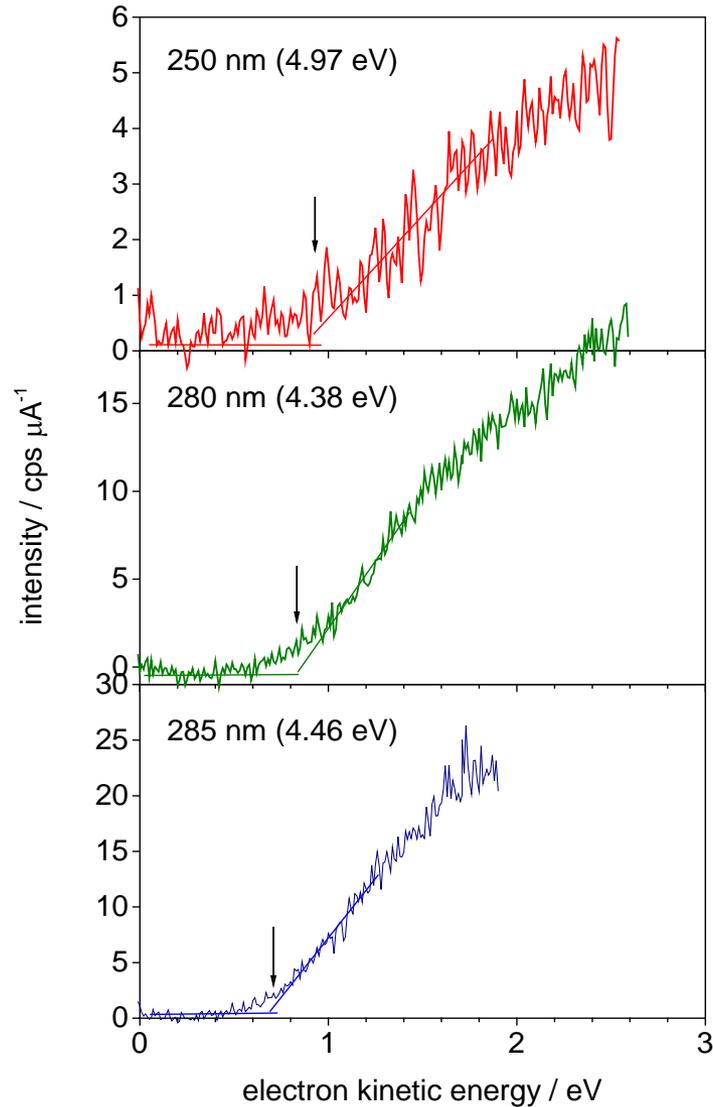
電子照射による有機サンプルの損傷

bis-PCBM

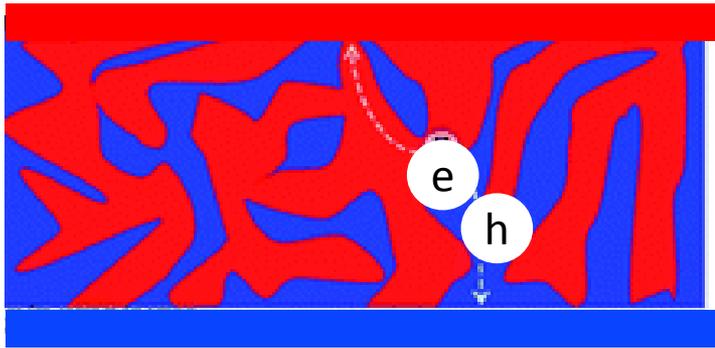
低エネルギーIPES(0 - 4 eV, 0.5 μ A) 従来のIPES (10 eV, 0.5 μ A)



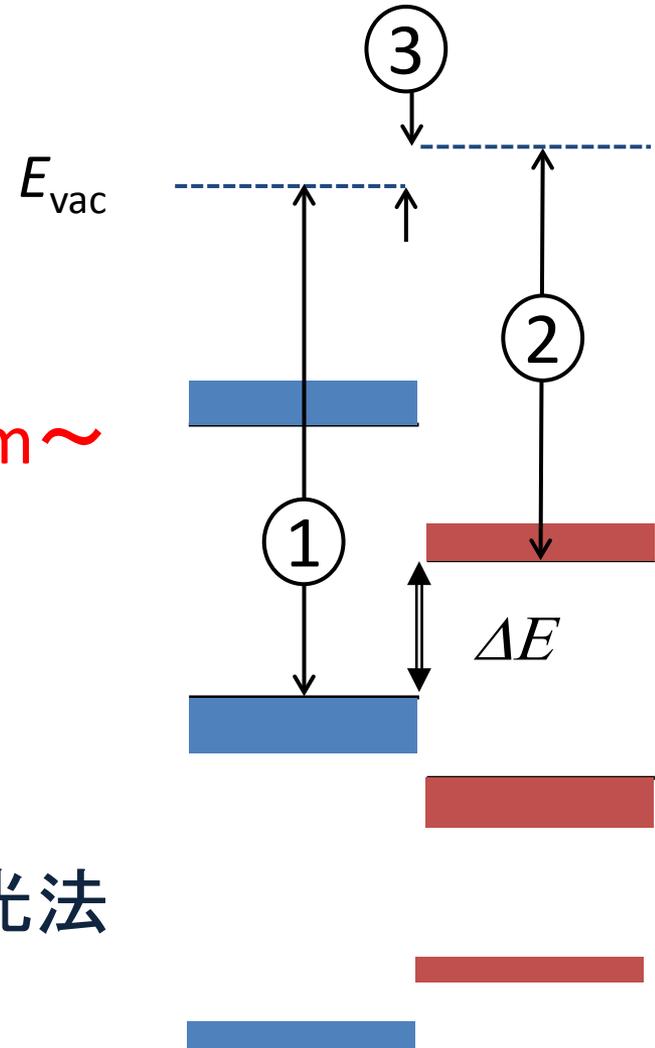
LEIPS of PCBM



バルクヘテロ接合

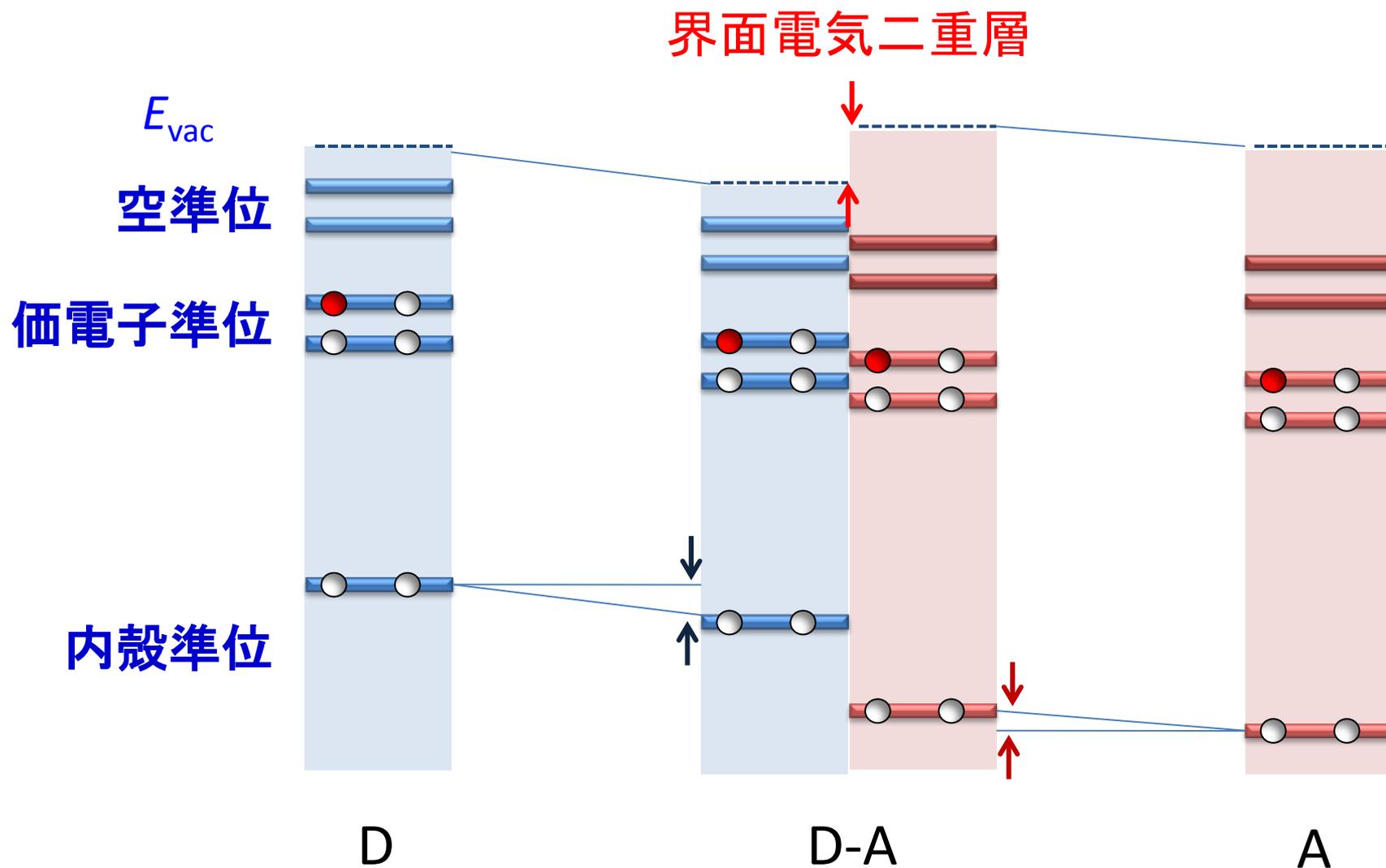


50 nm ~



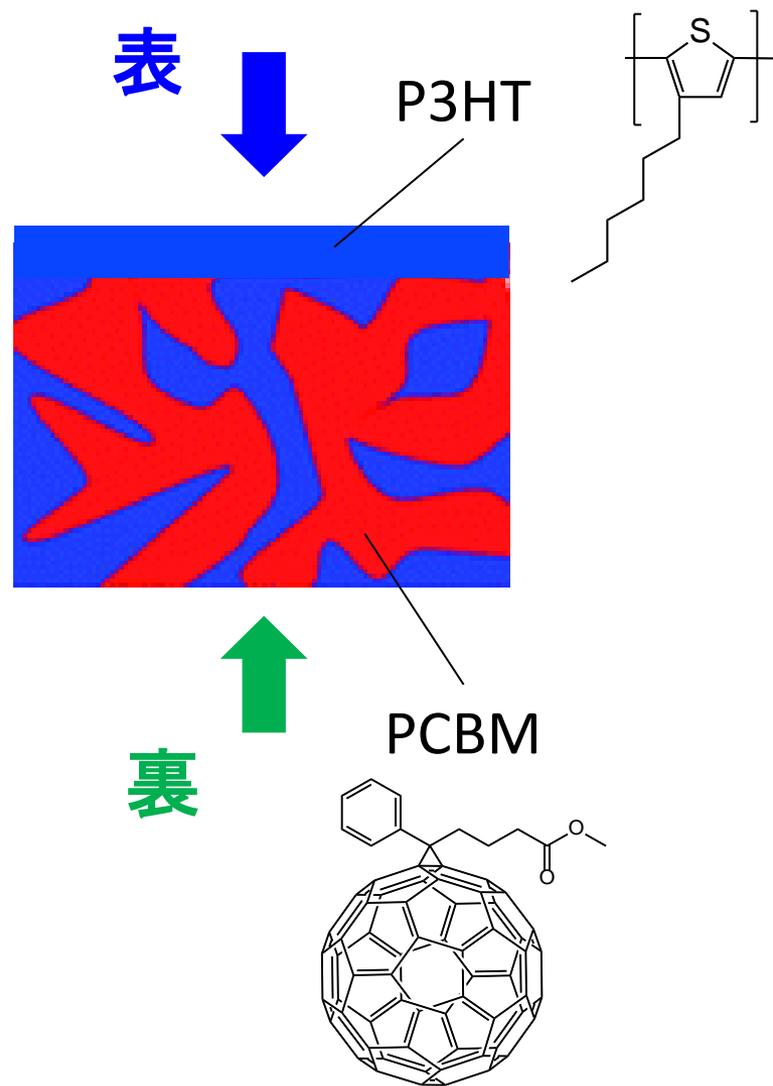
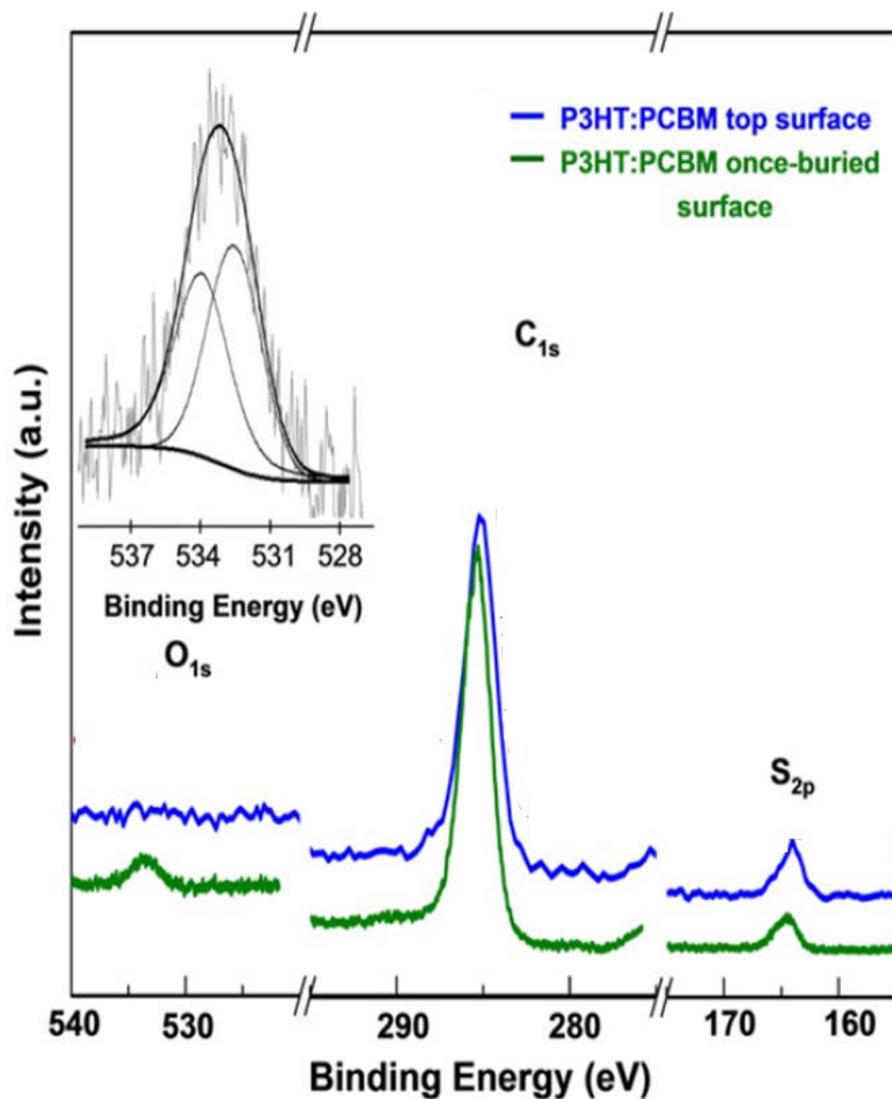
1. (紫外)光電子分光法
2. (低エネルギー)逆光電子分光法
3. X線光電子分光法

内殻準位でプローブする



實驗室XPS

Z. L. Guan, J. B. Kim, H. Wang, C. Jaye, D. A. Fischer, Y. L. Loo and A. Kahn, *Org. Electron.* **11**, 1779 (2010).



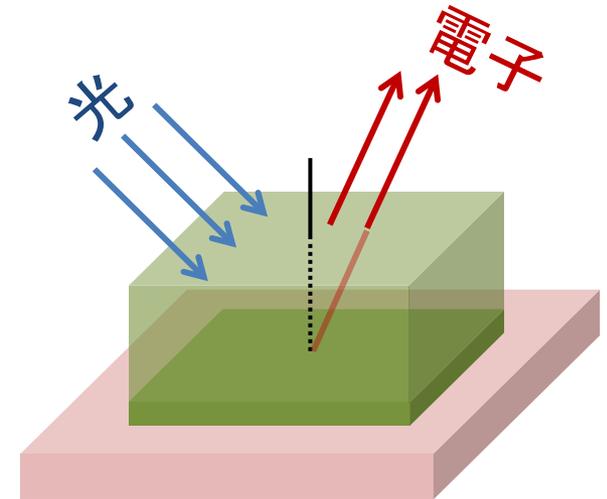
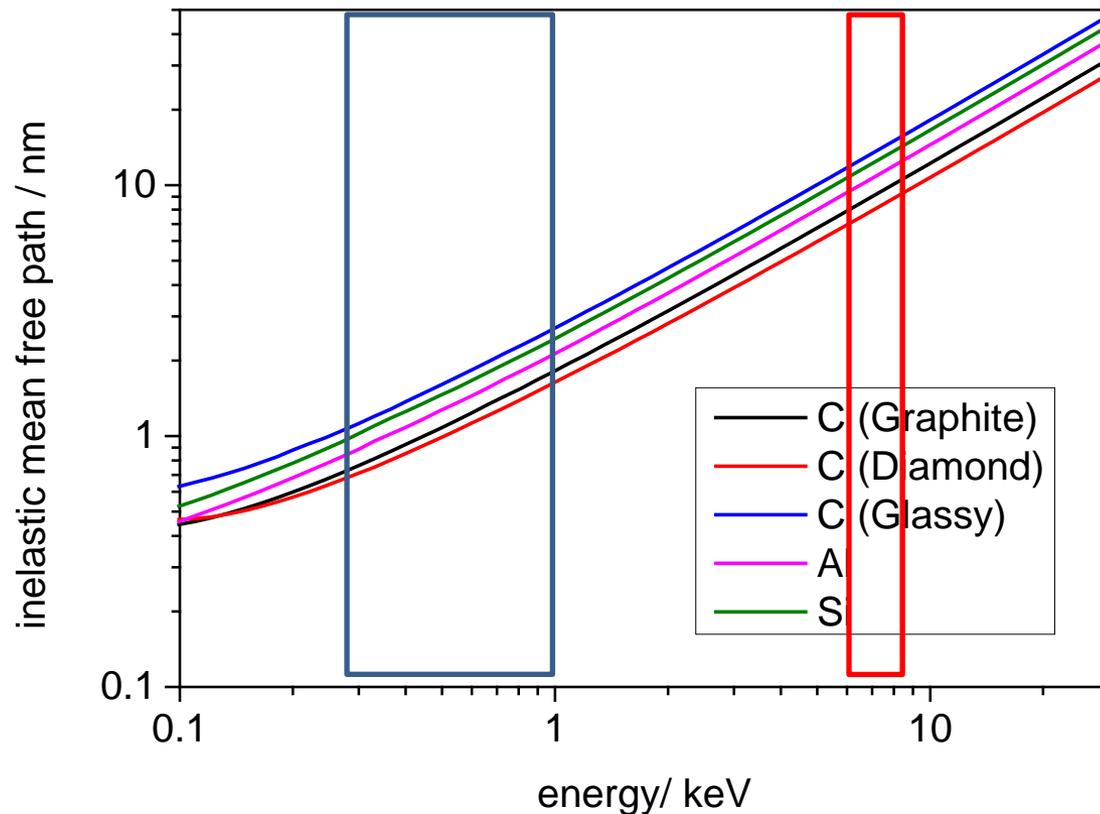
硬X線光電子分光 Hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES)

XPS(Lab)

→ 数 nm

HAXPES

→ 数10 nm



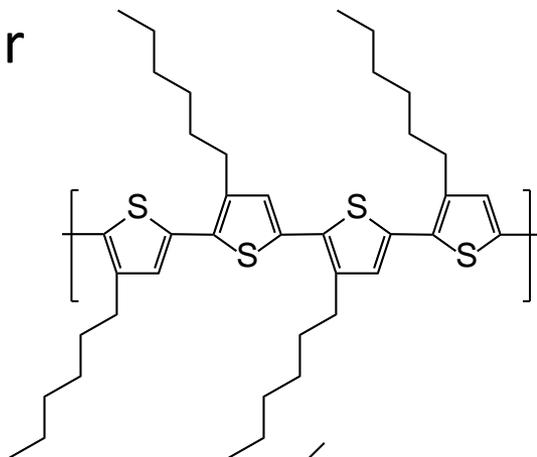
測定試料

ドナー P3HT

poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

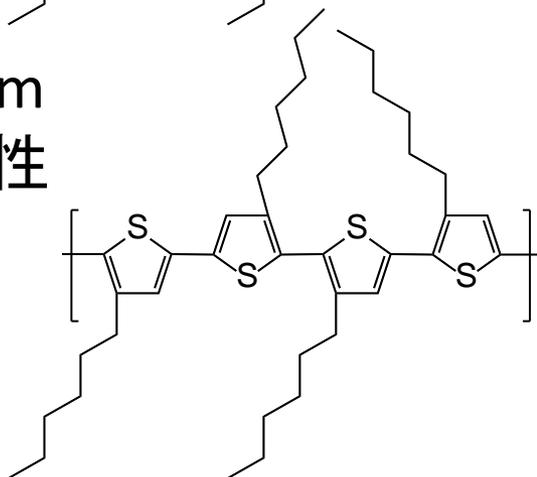
RegioRegular

→ 結晶性



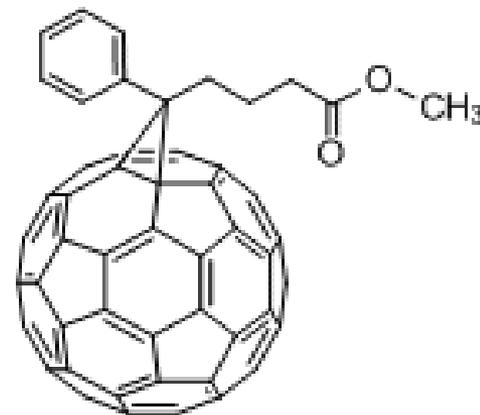
RegioRandom

→ 非結晶性

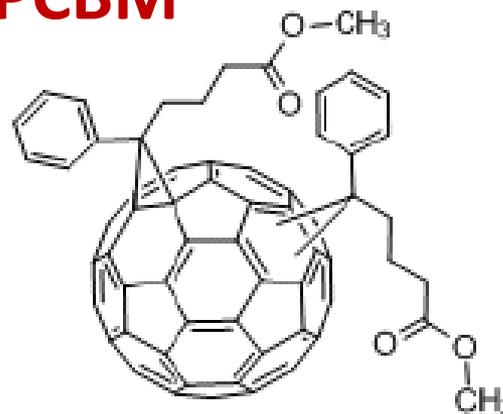


アクセプター PCBM

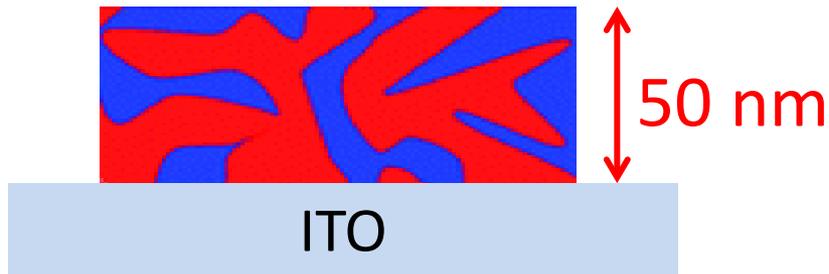
[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester



bis-PCBM



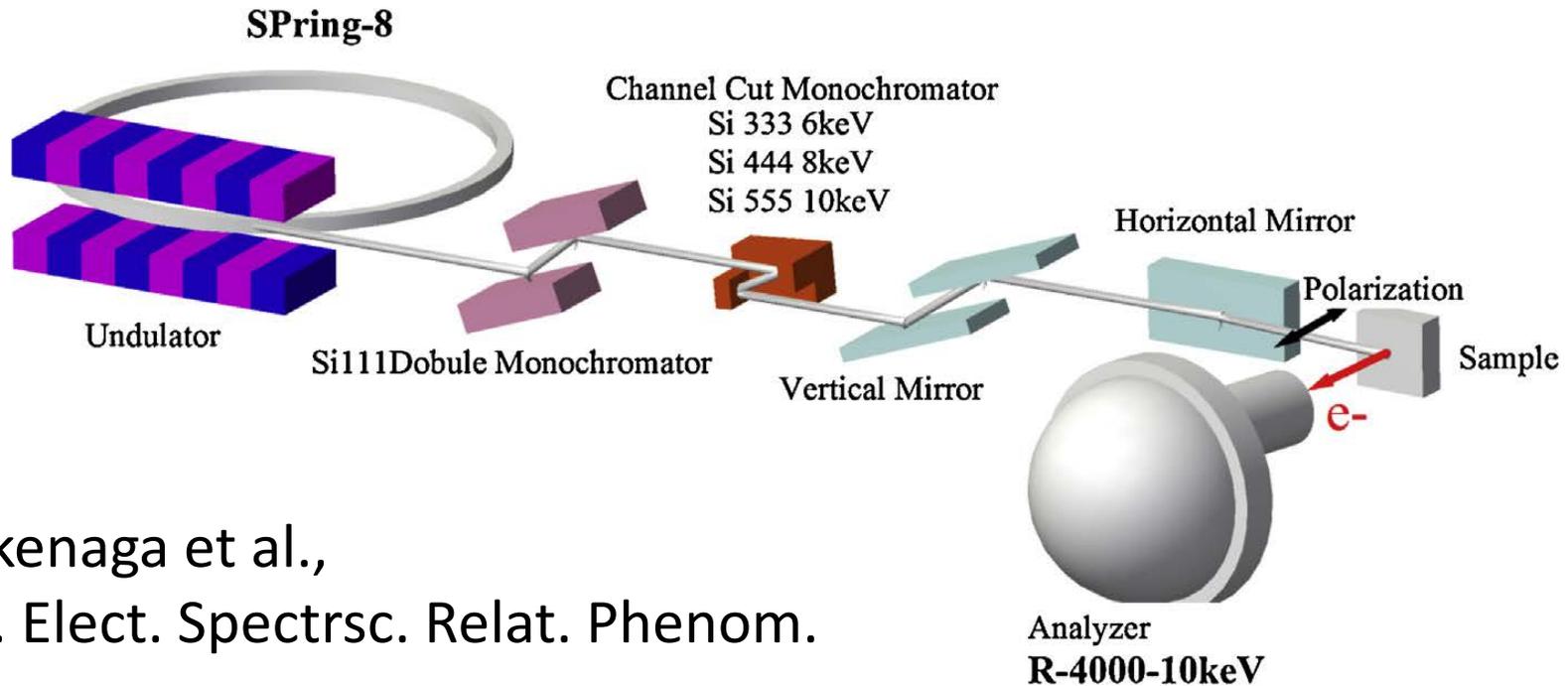
試料製膜



- CB溶液からスピンコート
- 製膜後、加熱あり・なし

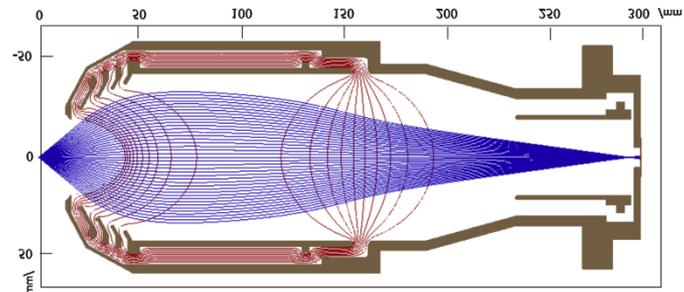
	1	2	3	4
donor	RR-P3HT			Rra-P3HT
acceptor	PCBM	bis-PCBM	PCBM	
treatment	annealed		as cast	

Hard X-ray photoemission spectroscopy (BL47XU/SPring-8)

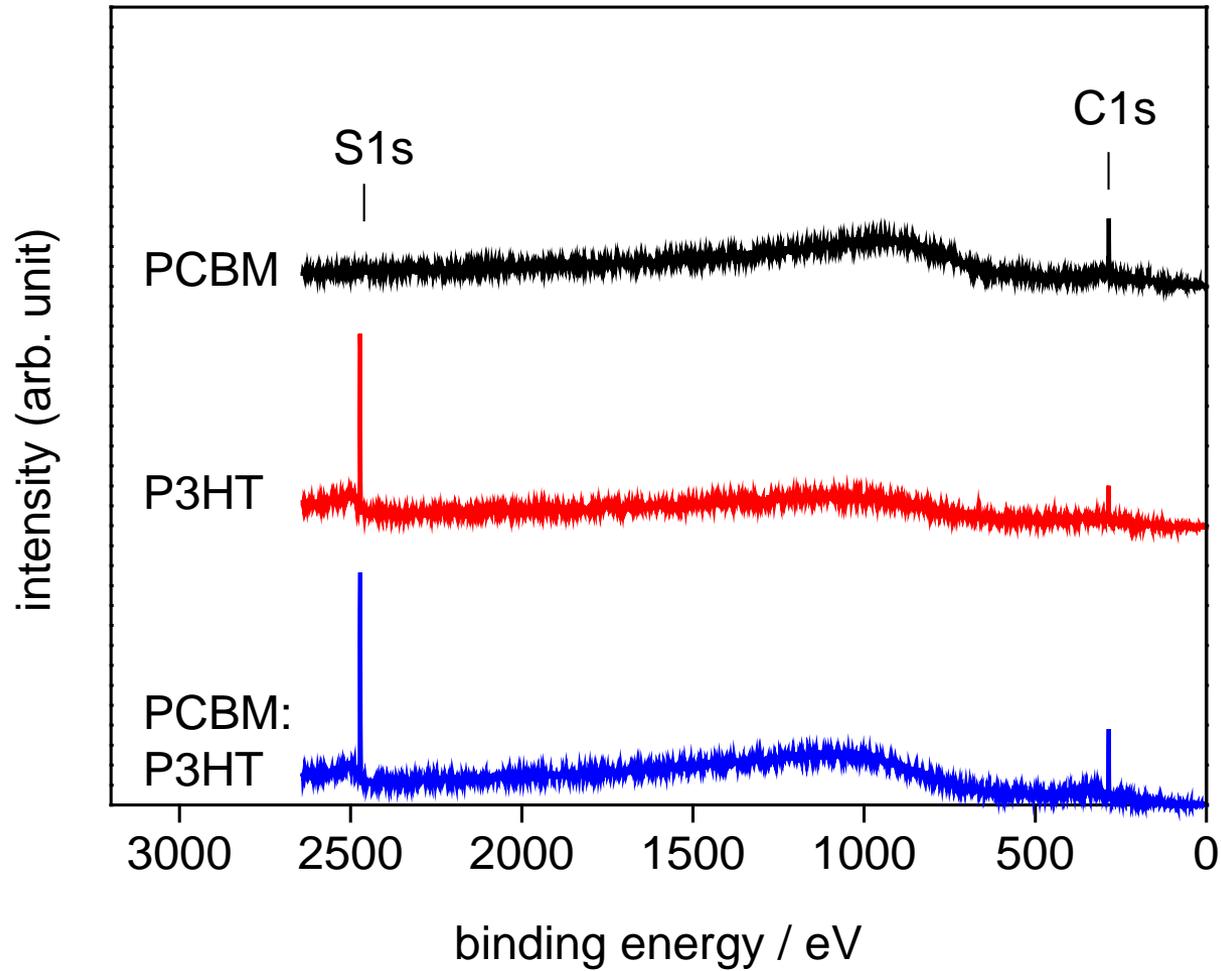


Ikenaga et al.,
J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom.

wide acceptance angle
electrostatic lens
-> $\pm 45^\circ$

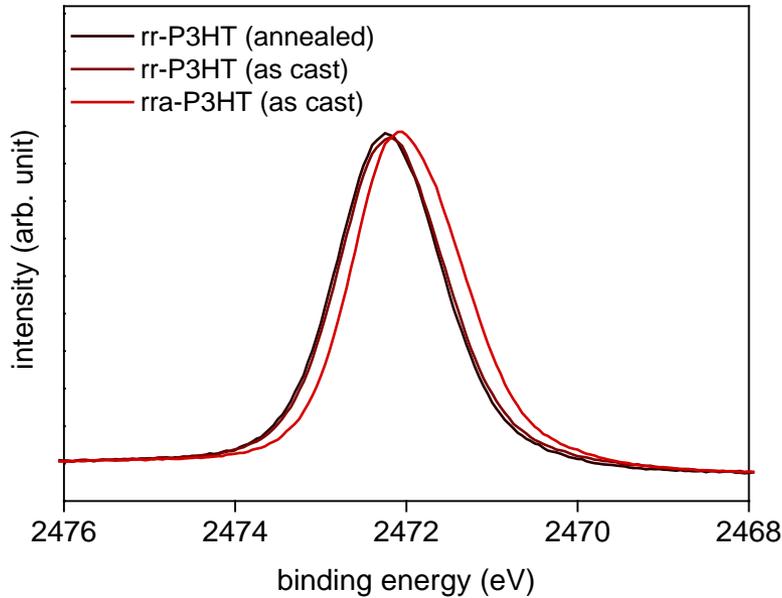


HAXPES wide scan



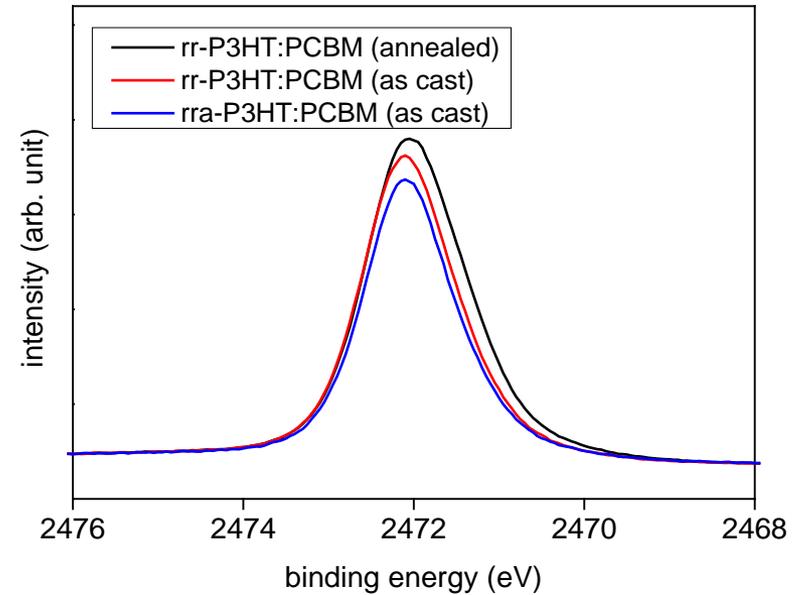
S1sスペクトル

P3HTのみ



- rrとRraで0.2 eVシフト
- アニールによる変化なし

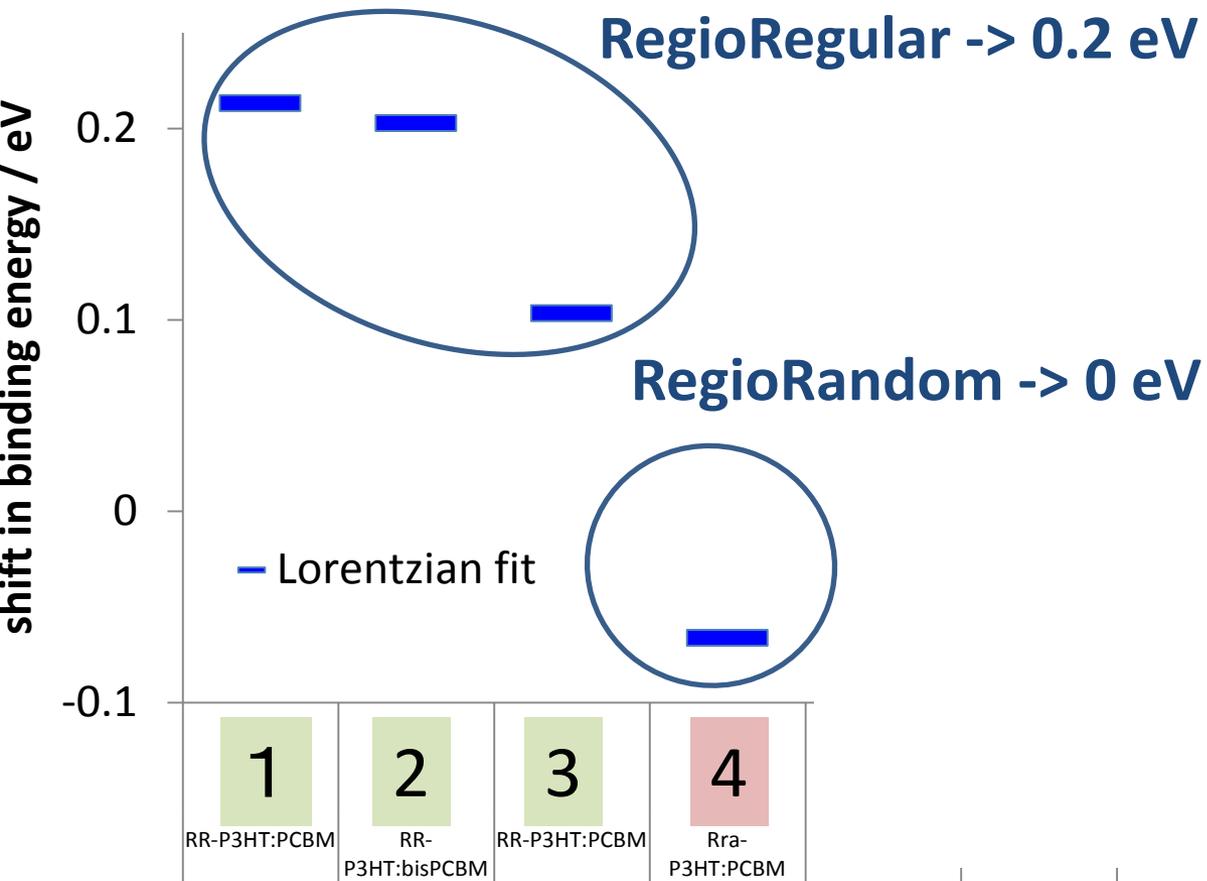
P3HT:PCBMブレンド



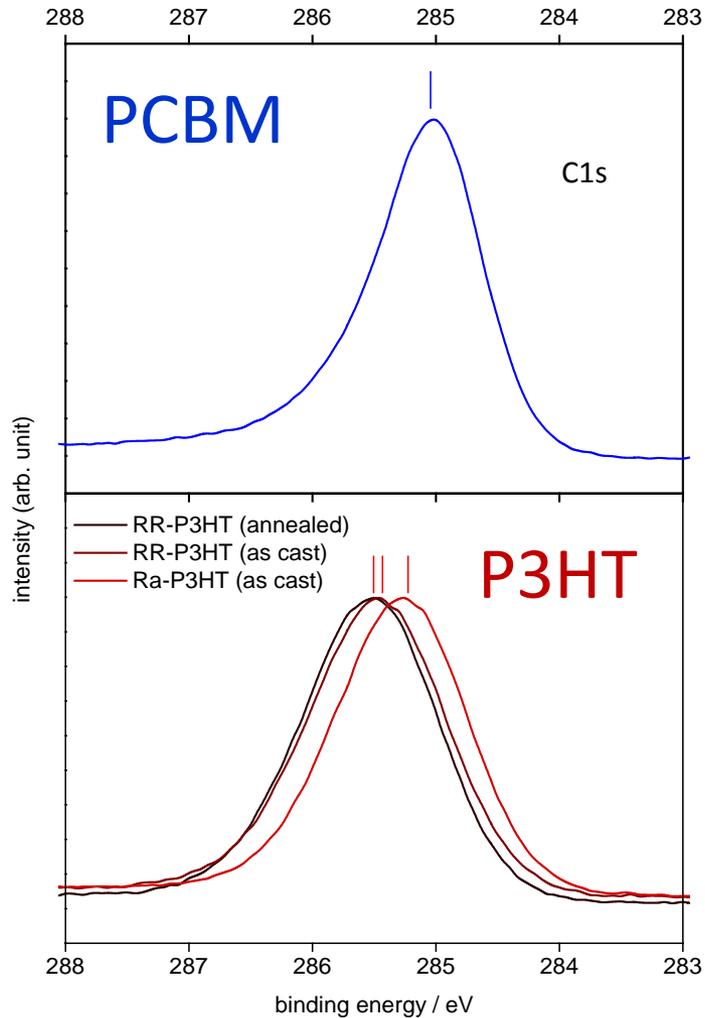
- ほぼ同じ

ピークシフト

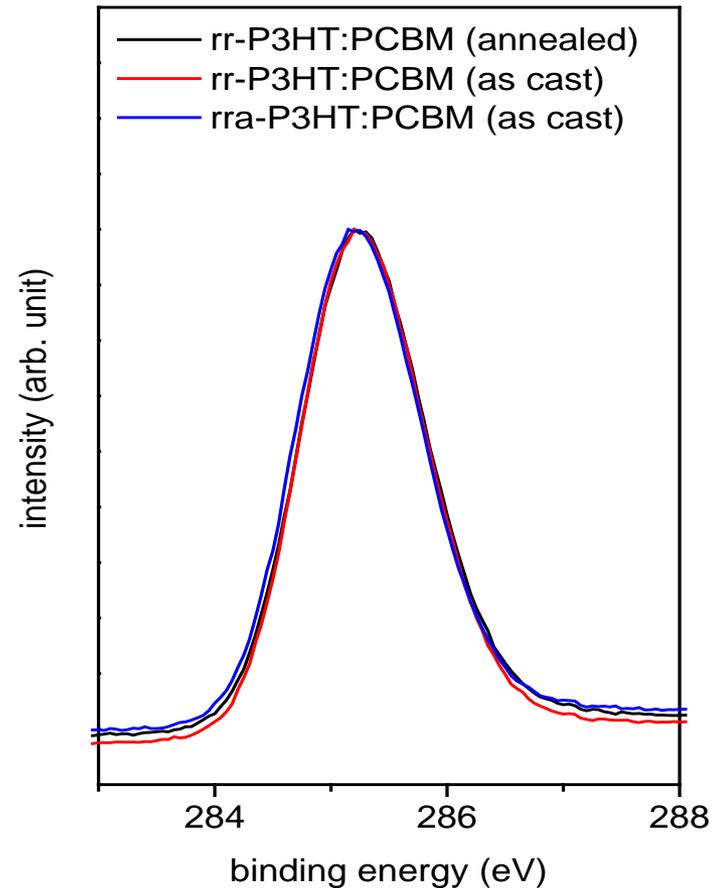
S1s (P3HT)



C1sスペクトル

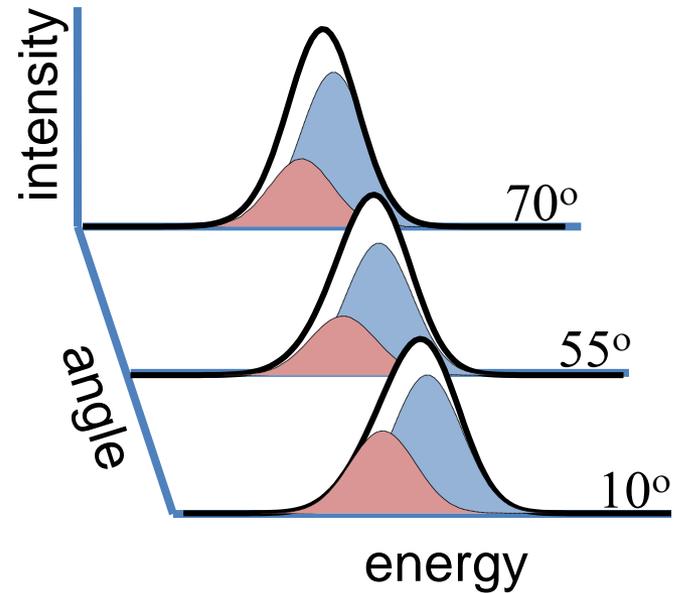
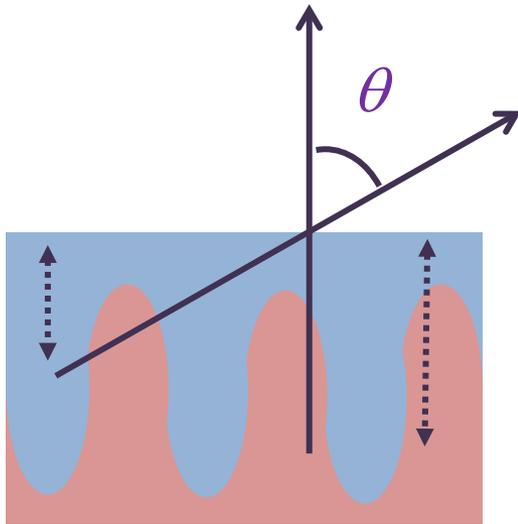


P3HT:PCBMブレンド



P3HTとPCBMの成分に分離するのは困難

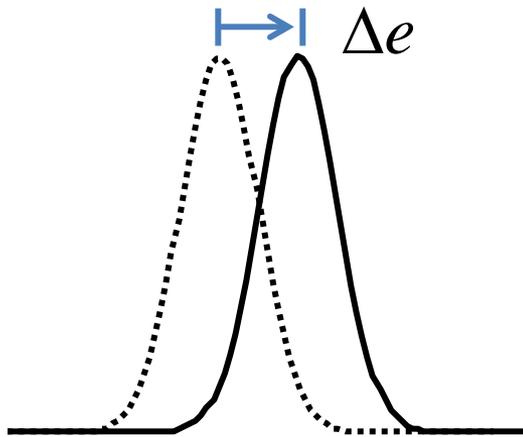
深さ分布 → 角度分布



角度によりP3HTとPCBMの成分の強度が変化することを利用し、
多変量解析によりピーク分離する

H. Yoshida, N. Sato, *Chem. Phys. Lett.*, **511**, 146-150 (2011).

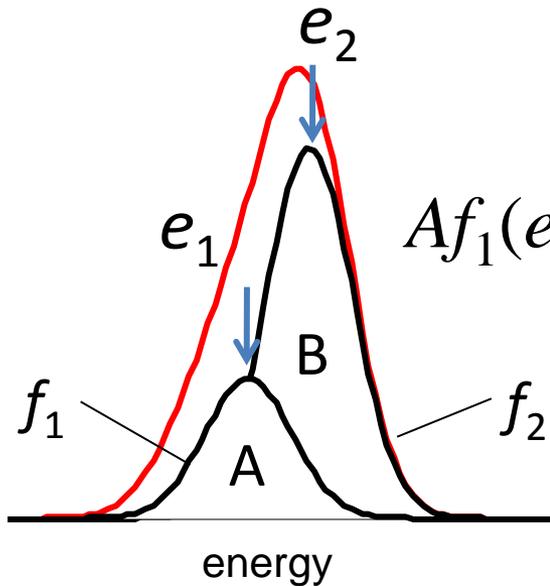
スペクトルをテイラー展開



スペクトルシフト:

$$f(\Delta e) = f + \Delta e f' + \frac{\Delta e^2}{2} f'' + \dots$$

スペクトルの足し合せ:



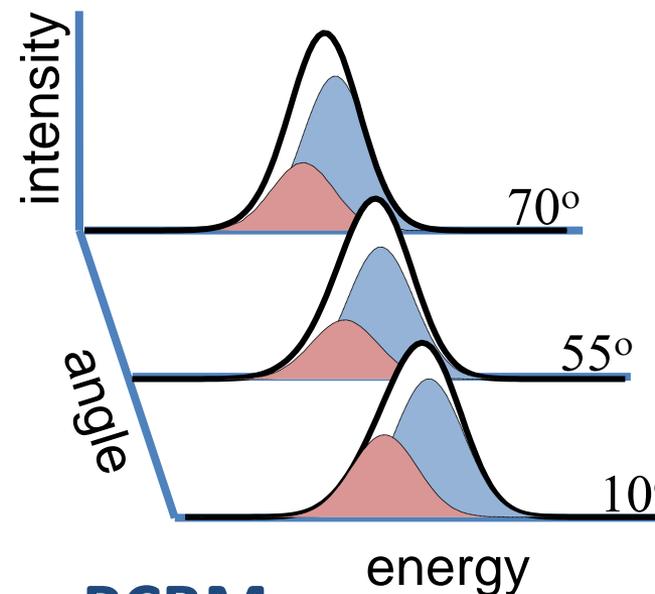
$$Af_1(e_1) + Bf_2(e_2) = (Af_1 + Bf_2) + (A\Delta e_1 f' + B\Delta e_2 f') + \dots$$

複雑なスペクトル変化をテイラー展開の係数であらわすことができる

多変量解析によるピークの分離

係数 C_i は、多変量解析により決定

- Classical Least-Squares (CLS)
- Target Factor Analysis (TFA)



P3HT

PCBM

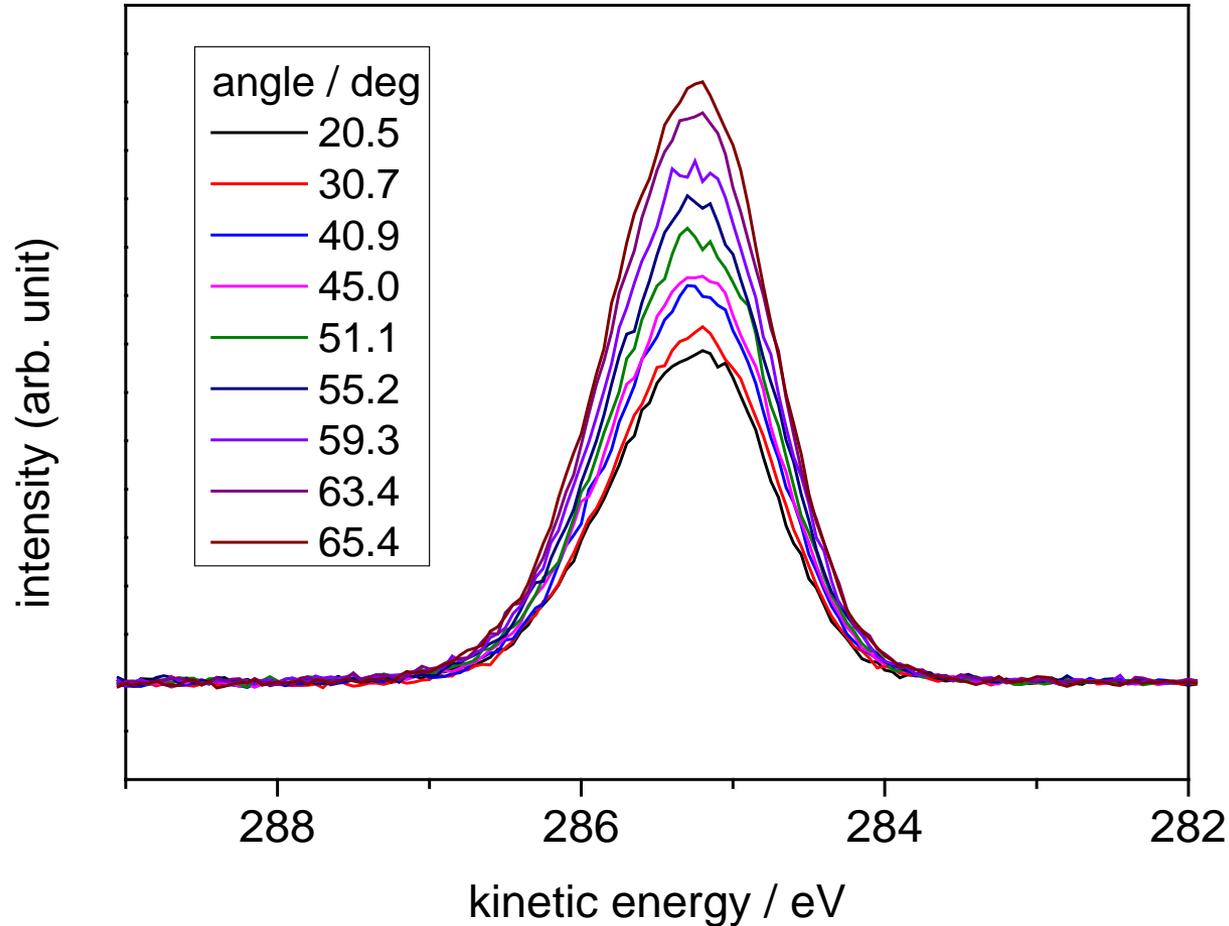
P3HT

PCBM

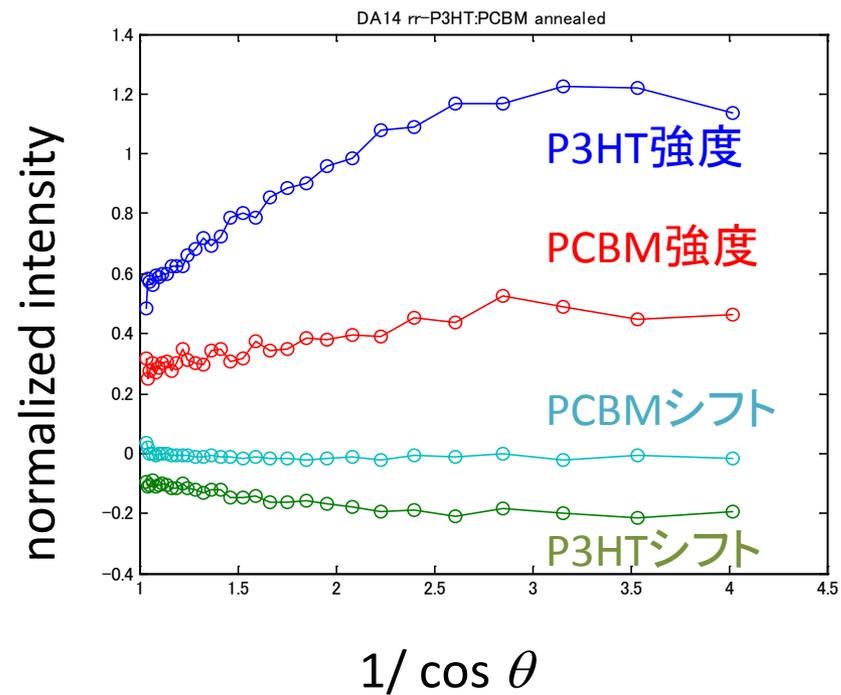
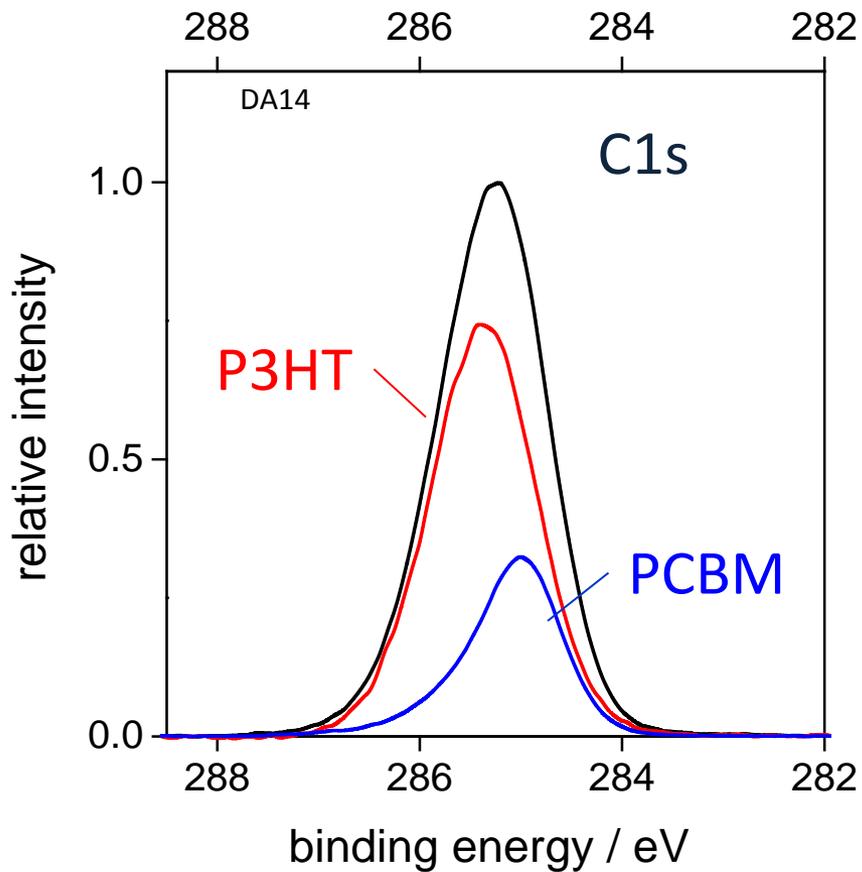
$$\begin{pmatrix} \text{Peak 1} \\ \text{Peak 2} \\ \text{Peak 3} \\ \text{Peak 4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{Red Peak} \\ \text{Red Peak} \\ \text{Red Peak} \\ \text{Red Peak} \end{pmatrix} C_1 + \begin{pmatrix} \text{Red Peak} \\ \text{Red Peak} \\ \text{Red Peak} \\ \text{Red Peak} \end{pmatrix} C_2 + \begin{pmatrix} \text{Blue Peak} \\ \text{Blue Peak} \\ \text{Blue Peak} \\ \text{Blue Peak} \end{pmatrix} C_3 + \begin{pmatrix} \text{Blue Peak} \\ \text{Blue Peak} \\ \text{Blue Peak} \\ \text{Blue Peak} \end{pmatrix} C_4 + R$$

強度 f_1 シフト f_1' 強度 f_2 シフト f_2'

C1s angle resolved-HAXPES for P3HT:PCBM blend film



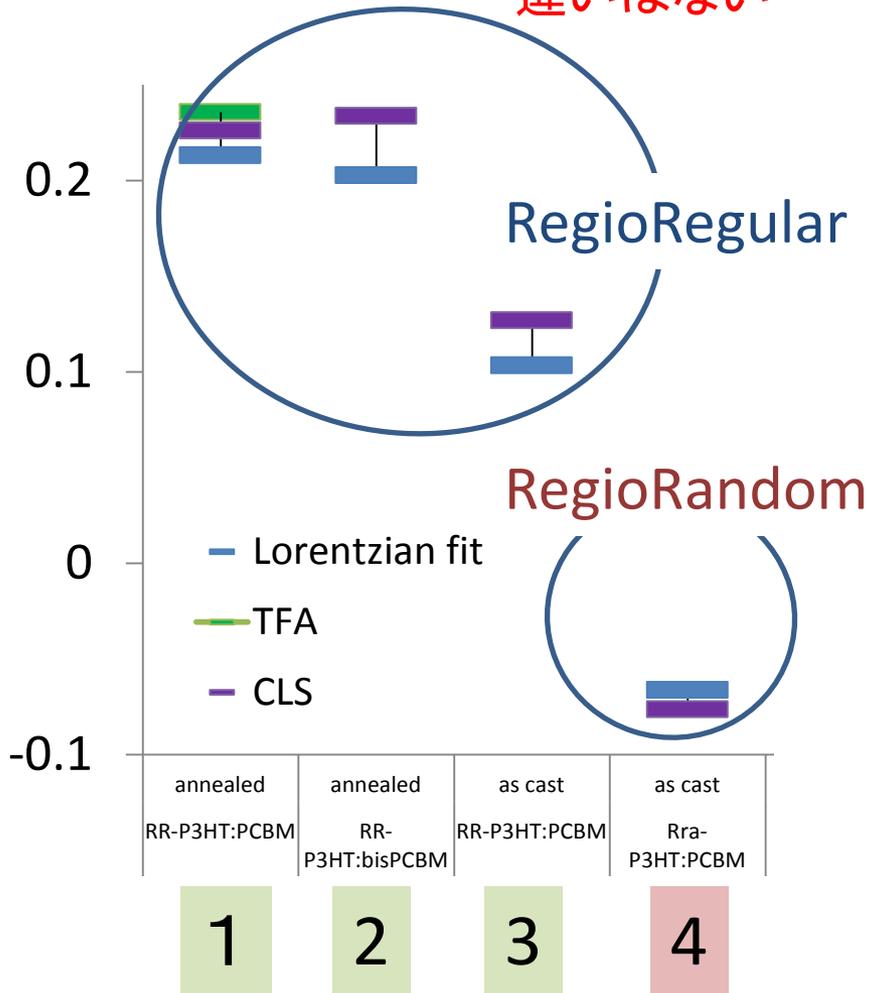
CLS 解析結果



ピークシフト

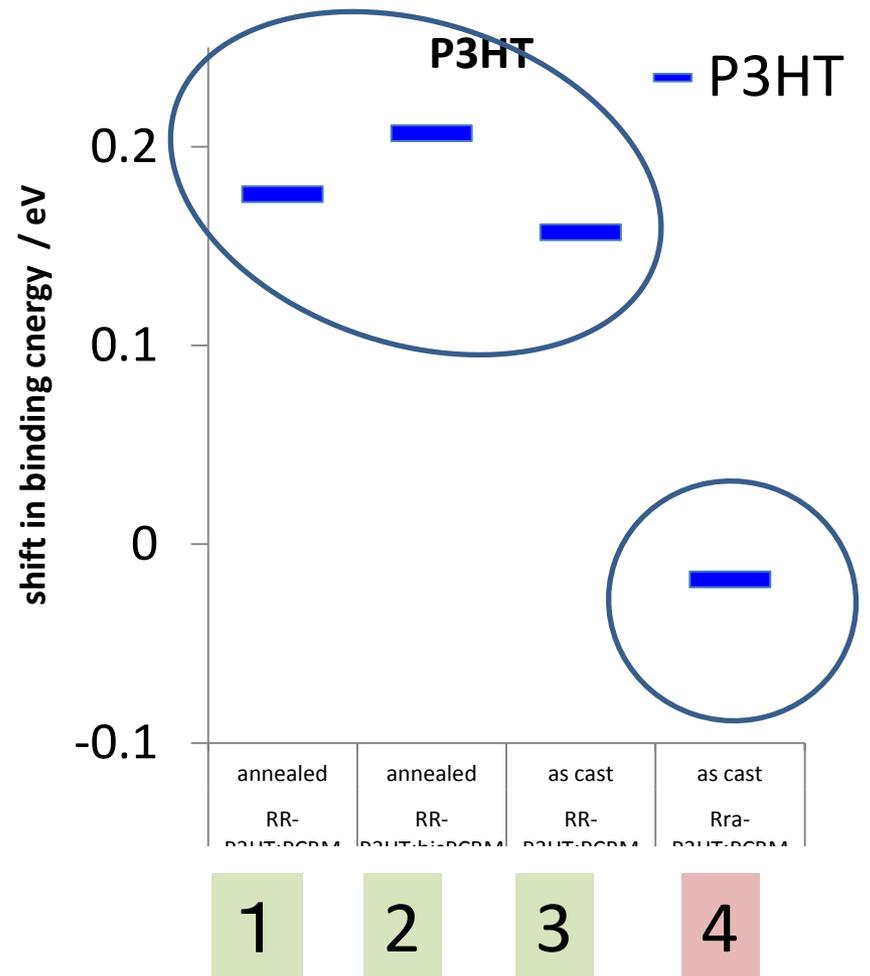
S1s (P3HT)

解析方法による
違いはない



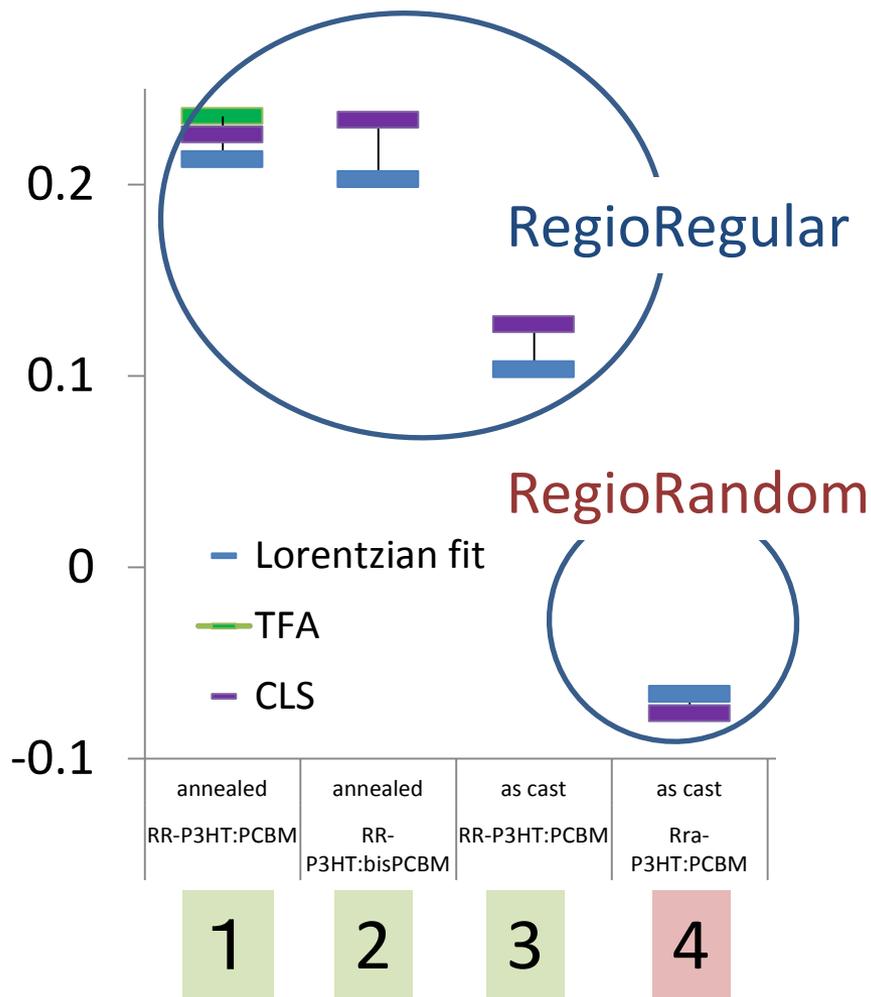
C1s

CLSによりC1sのピーク
が分離できている

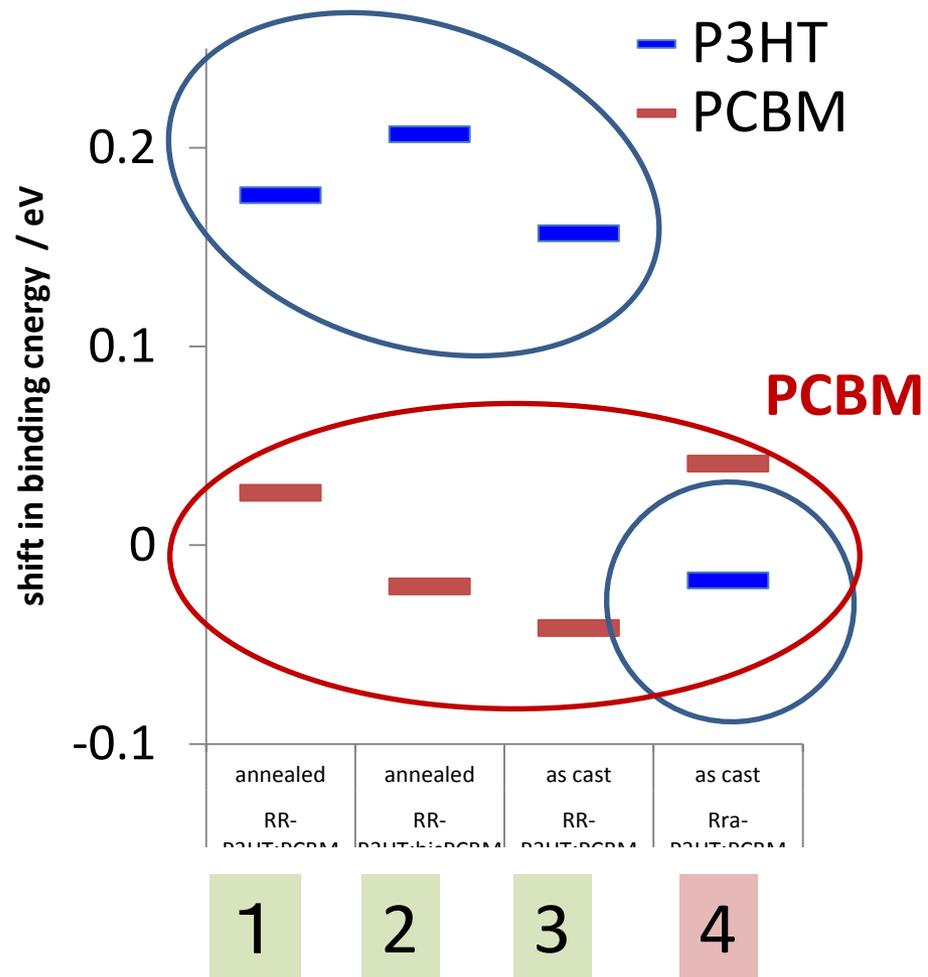


ピークシフト

S1s (P3HT)

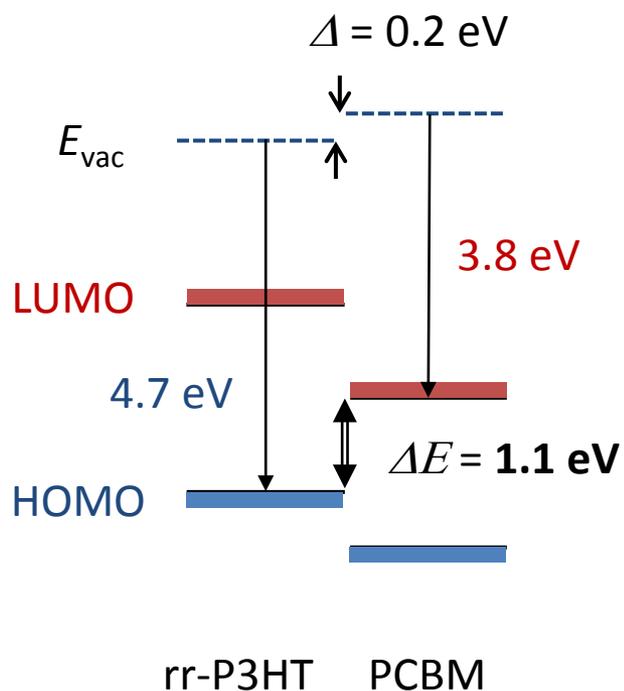


C1s

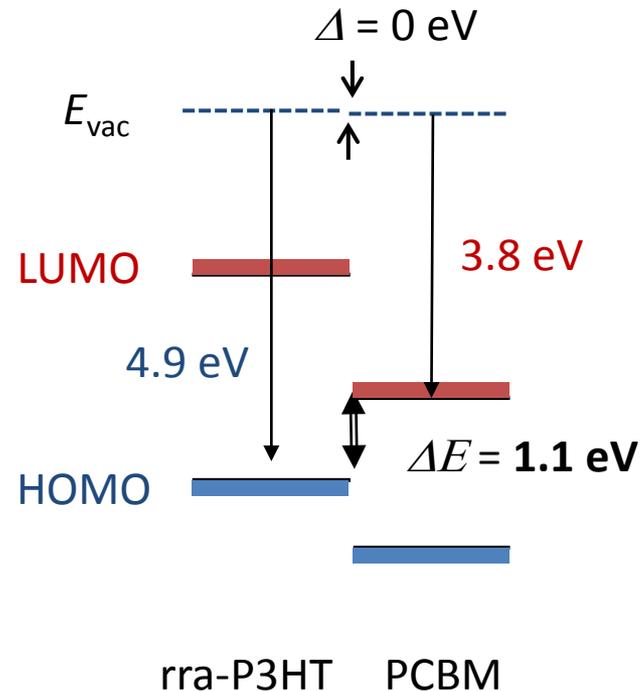


エネルギーダイアグラム

RegioRegular P3HT:PCBM



RegioRandom P3HT:PCBM



結論

有機薄膜太陽電池 P3HT:PCBMバルクヘテロ接合の界面電子構造を決定した

- 硬X線光電子分光法 HAXPES
- 低エネルギー逆光電子分光法 LEIPS

