

## 【序】

有機光起電力によるデバイスにおいて、ドナーとアクセプター層の界面で生成する電荷キャリア電子とホールは励起子と呼ばれる束縛状態を形成する。効率的な電流生成を必要とする太陽電池には、この励起子の分解と自由電子キャリアの電極への移動を促進するメカニズムが必要である。Bakulinらは、短絡状態での外部量子効果が異なる複数の有機太陽電池について、物質間を形成するヘテロ接合の電子構造の違いが光変換に有効に作用することを報告した[1]。

本研究では、バルクヘテロ接合型の有機系太陽電池の変換効率向上を目的とし、光エネルギー変換に有効に働く起因子を考察する。ドナー/アクセプター界面での光誘起電子遷移により直接生成する電荷移動型励起子の可能性を探索し、短絡電流密度、閉回路電圧といった変換効率を律するファクターとの相関を議論する。アクセプター分子はPC<sub>70</sub>BM、ドナー分子には短絡電流密度が異なる3種類のπ共役高分子PCDTBT、PCPDTBT、MDMO-PPVとのヘテロ接合をモデル系として、基底および励起電子状態の半経験的分子軌道法に基づいて、HOMO-LUMOバンドギャップ、LUMO-LUMOバンドオフセット、電子励起スペクトル等の観点から考察する。

## 【ドナー/アクセプター型有機太陽電池】

π共役高分子とのヘテロ接合のモデル系PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM [2]、PCPDTBT : PC<sub>70</sub>BM [3]、MDMO-PPV : PC<sub>70</sub>BM [4]に着目する。PC<sub>70</sub>BMはPC<sub>60</sub>BMよりも可視光領域の吸収率が高いため、大きいバンドギャップを持つドナー分子と接合することにより集光性が高まることが望め事から、アクセプター分子にPC<sub>70</sub>BMを選択した。計算手法には、MolDS[5]を用いてPM3-Dレベルで基底状態の構造最適化を行う。また励起状態計算においては、CIS計算を行った。

まず、単体のドナー分子(MDMO-PPV、PCPDTBT、PCDTBT)(図1(a)-(c))とアクセプター分子(PC<sub>70</sub>BM)(図1(d))の構造を決定した。ドナー、アクセプター分子のHOMO-LUMOバンドギャップを比較すると、アクセプター分子は5.66 eVに対して、ドナー分子は>6 eVと大きい。また、LUMO-LUMOバンドオフセットは、MDMO-PPV > PCPDTBT > PCDTBTの順に、小さいほど内部量子効率が高くなっていることがわかった。ドナー/アクセプターの接面において、電子はドナー分子のHOMOからLUMOへ励起された後、アクセプター分子のLUMOへ移動

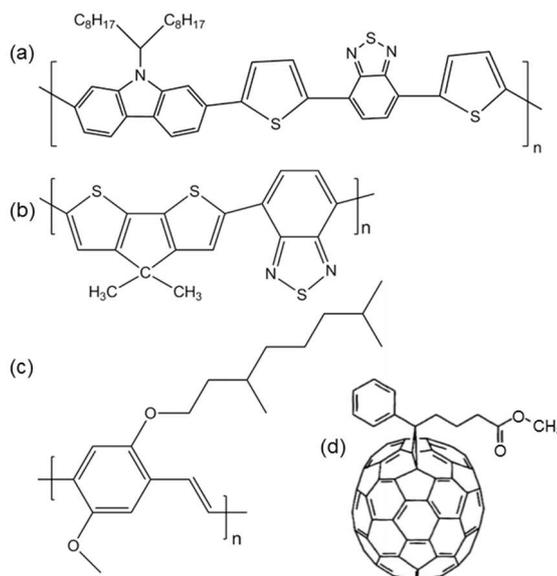


図1 3種類のπ共役高分子ドナー分子 (a) PCDTBT (b) PCPDTBT (c) MDMO-PPV とアクセプター分子 (d) PC<sub>70</sub>BM

すると考えると、LUMO-LUMO バンドオフセットが大きいほど電子移動の確率が大きくなると定性的に議論されてきたが、この計算結果はこれまでの仮説と異なる。さらに詳細な検討を行う。

次にドナー分子の HOMO からアクセプター分子の LUMO へ直接遷移する「電荷移動型」の可能性について考えるため、ドナー/アクセプター対の構造を決定し、CIS 計算により吸収スペクトルを求めた。3 種類のヘテロ接合モデル系のうち、内部量子効率が最も高い PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM を例にとる。単体の PCDTBT 分子は、C<sub>5</sub>SH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SH<sub>2</sub> で二面角 118 °の分子構造を示す。HOMO はカルバゾール基に局在、LUMO はチオフェン 2 分子とベンゾチアジアゾールに非局在化している。図 2 は、PCDTBT と PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM の実験によって得られた吸収スペクトル(上段)[6]と、PC<sub>70</sub>BM、PCDTBT、PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM の CIS 計算で得られた吸収スペクトルを示す。PC<sub>70</sub>BM は 600~500nm 付近に、PCDTBT は 500 nm 以下に吸収スペクトルを示す。PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM は、600 nm 以下に幅広くスペクトルを示す。440 nm に示す最も強い振動子強度は第 8 励起状態によるもので、HOMO-2 → LUMO+6 である。第 8 励起状態の電子配置をみると、ドナー分子内での電子移動であることがわかった。また、第 1 励起状態は 609 nm で、HOMO-1 → LUMO 遷移に対応する。第 1 励起状態の電子配置をみると(図 3)、ドナー分子からアクセプター分子に遷移していることがわかる。このことから、PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM 界面において、直接的に電荷移動を起こす可能性が考えられる。しかし、PCPD TBT : PC<sub>70</sub>BM および MDMO-PPV : PC<sub>70</sub>BM についても PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM 同様に、HOMO → LUMO 遷移に相当する吸収スペクトルが見られない。密度汎関数法を用いて得られた単体のドナー分子の HOMO は主鎖に非局在化しており[7]、半経験的に得られた軌道と異なる。密度汎関数法を用いた基底状態、励起状態の計算については、現在進行中である。

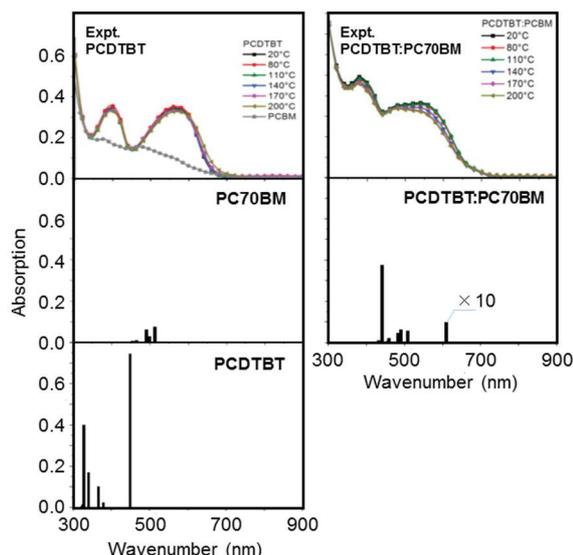


図 2 PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM の振動吸収スペクトル

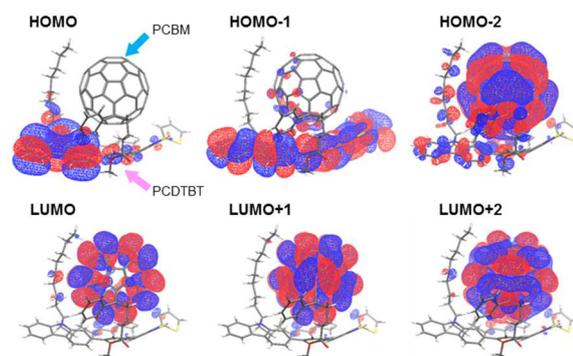


図 3 PCDTBT : PC<sub>70</sub>BM の分子軌道

- [1] A. A. Bakulin, A. Rao, V. G. Pavelyev, P. H. M. van Loosdrecht, M. S. Pshenichnikov, D. Niedzialek, J. Cornil, D. Beljonne, R. H. Friend., *Science*, **335**, 1340 (2012) [2] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3371 (2003) [3] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazan, *Nature Materials*, **6**, 497 (2007) [4] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, A. J. Heeger, *Nature Photonics*, **3**, 297 (2009) [5] <http://en.sourceforge.jp/projects/molds/> [6] O. Synooka, K.-R. Eberhardt, C. R. Singh, F. Hermann, G. Ecker, B. Ecker, E. von Hauff, G. Gobsch, H. Hoppe, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 130098 (2014) [7] M. E. Reish, S. Nam, W. Lee, H. Y. Woo, K. C. Gordon, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21255 (2012)