

3B11

PCBM/diketopyrrolopyrrole 誘導体界面における電荷分離機構に関する理論的研究
(東大院・工¹, 独立行政法人科学技術振興機構, CREST², 九大院・工³, 九州大学・最先端有機光エレクトロニクス研究センター⁴, 独立行政法人科学技術振興機構, PRESTO⁵) ○藤井 幹也^{1,2}, Woong Shin⁴, 安田 琢磨^{3,4,5}, 山下 晃一^{1,2}

Theoretical study of exciton dissociation at interface of diketopyrrolopyrrole derivatives and a PCBM molecule

(Dept. of Chemical System Engineering, The Univ. of Tokyo¹, CREST, JST², Dept. of Applied Chemistry, Kyushu Univ.³, Center for Organic Photonics and Electronics Research, Kyushu Univ.⁴, PREST, JST⁵) ○Mikiya Fujii^{1,2}, Woong Shin⁴, Takuma Yasuda^{3,4,5}, Koichi Yamashita^{1,2}

【序】

有機太陽電池や有機 LED 等是有機分子を材料とする新しい電子デバイスとして注目されている。特に、有機薄膜太陽電池は、近年の化石燃料枯渇問題や原子力エネルギー問題への対処策の一つとして注目されているが、光電エネルギー変換効率が 11%程度[1]と未だ十分ではなく、さらなる効率化が望まれている。そのため、多くの電子供与分子や電子受容分子が提案され、さらには分子構造の置換基を様々に変化させた誘導体も検討されている。また、分子構造といったミクロな要因のみでなく、 μm スケールの界面構造についても検討され、現在はバルクヘテロジャンクションと呼ばれる界面構造が最適であろうと考えられている。

有機薄膜太陽電池の理論的な解析としては、構成分子の量子化学計算による電子状態や電荷移動速度の解析[2,3]から、半導体科学に根ざしたデバイスモデル[4]による解析など様々な時空間スケールでの研究が行われているが、未だ有機薄膜太陽電池を高効率化する具体的かつ体系的な理論指針は確立しておらず研究が続けられている。ここで、有機薄膜太陽電池の発電機構を簡単に説明すると、(1)電子供与体による光吸収と励起子生成、(2)電子供与体および電子受容体界面への励起子の拡散、(3)界面における励起子解離と自由電荷生成、(4)自由電荷の拡散、(5)自由電荷の電極による捕集、という複数の素過程からなっており、ある 1つの素過程を高効率にしても、その他の素過程が低効率になってしまっただけではいけない。そのため、高効率化の指針を得るには複数の素過程を包括的に解析していくことが必要である。そこで、我々は電子受容体[6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester(PCBM)に対して、電子供与体として複数の DiketoPyrroloPyrrole(DPP)誘導体を用いて、電子供与体の分子構造の差異が光電エネルギー変換における上述の複数の素過程に与える要因を考察した。

【対象・方法】

電子受容体として PCBM(図 1(a))、電子供与分子として 5 つの DPP 誘導体(図 1 の(b)-(f))を対象とした。まずは、PCBM と各 DPP 誘導体の組み合わせについて有機薄膜太陽電池を実験的に作成し UV-Vis スペクトルおよび J-V カーブを測定した。その結果、D2(図 1 の(c))が最も光電エネルギー変換効率が優れていることがわかった。そこで、何故 D2 が最も効率が良いのか、計算化学手法により解析した。具体的には、まず PCBM と各 DPP 誘導体から

なる複合分子系において、「(i) 電子供与分子間における正孔遷移」, 「(ii) 励起子解離を妨げる再結合過程」, 「(iii) 励起子解離を促進する界面電荷移動型光励起」について理論的に解析した. 計算手法には, 第一原理計算パッケージである NWChem[5] を用いて密度汎関数法 (B3LYP/6-31G*) による構造最適化, 電荷制励 Hartree Fock 法(6-31G*) による電荷移動解析, さらに半経験的量子化学パッケージである MolDS[6] を用いて励起状態計算 (PM3/CIS) を行った.

【結果と考察】

D1 から D5 まで「(i) 電子供与分子間における正孔遷移」を比較したところ,

D3 および D5 は正孔遷移が他の誘導体に比較し悪いことがわかった. 次に, 「(ii) 励起子解離を妨げる再結合過程」について比較したところ, 正孔遷移は良好であった D1 がもっとも再結合しやすい結果となった. D1 は効率的な有機薄膜太陽電池の候補として知られる P3HT と主鎖の構造が似ているため, チオフェン環部位が正孔輸送を効率的に担うと考えられるが, 主鎖の中心部において正孔が PCBM 上の電子と再結合してしまうと考えられる. (i) と (ii) の解析からは D2 および D4 の優劣については考察が得られなかったが, 励起状態計算を行ったところ, PCBM/D2 は光励起によって部分的に電荷が PCBM に遷移(界面電荷移動型光励起)することがわかった. これは PCBM/D2 のみに顕著に見られる特性であり, D2 と PCBM の LUMO 同士が混成しているのが原因だとわかった. そのため, 光吸収の振動子強度を保ったまま, 直接的な電荷移動が達成可能であり, PCBM/D2 の界面において励起子解離を促進しているものと考えられる. 以上が, 本研究が対象とした DPP 誘導体の中で PCBM/D2 の光電エネルギー変換効率が最も良い理由だと考えられる.

【参考文献】

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 41). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 21, 1 (2013)
- [2] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, Chem. Rev. 104 (2004) 4971
- [3] M. Fujii and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett. 514, 146-150 (2011)
- [4] Koster L. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom, Phys. Rev. B 72, 085205 (2005)
- [5] M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong, Comput. Phys. Commun. 181, 1477 (2010)
- [6] MolDS: "Mol"ecular "D"ynamics simulation package with "S"emiempirical quantum chemistry, <http://sourceforge.jp/projects/molds/>

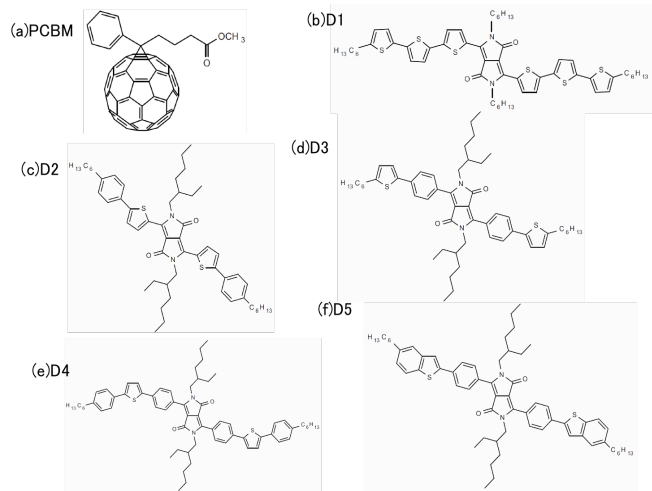


図 1 本研究の対象である (a) 電子受容分子 PCBM, (b)-(f) 電子供与分子 DPP 誘導体, (b)-(f) の各分子については D1 から D5 と仮に呼称する.