

有機系太陽電池 PTB/PCBM 界面での電荷移動型励起子
(日女大・理¹, 東大院・工², CREST, JST³) ○村岡 梓^{1,3}, 藤井 幹也^{2,3}, 三嶋 謙二^{2,3},
城野 亮太^{2,3}, 山下 晃一^{2,3}

Charge transfer type excitons at the donor/acceptor interface of organic solar cells
(Japan Women's Univ.¹, The Univ. of Tokyo², CREST JST³, ○Azusa Muraoka^{1,3}, Mikiya Fujii^{2,3}, Kenji Mishima^{2,3}, Ryota Jono^{2,3}, Koichi Yamashita^{2,3})

【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、この励起子の解離と自由電子キャリアが必要である。励起子が自由電子キャリアを生成するために、2つの過程の仮説が立てられている。一つは、励起子は、ドナーアクセプター間で電荷移動に緩和し、束縛状態が解かれることで自由電子キャリアを生成する *Cool process* と呼ばれる過程、一つは、直接自由電子キャリアを生成する *Hot process* と呼ばれるものである (図1)。現在、この自由電子キャリア生成過程について大きく注目されている[1]。例えば、L. Yu グループは、短絡電流と閉回路電圧が大きいほど、基底状態と励起状態間の双極子モーメントつまり遷移双極子モーメントが大きいことを報告した[2]。しかし、短絡電流、閉回路電圧と遷移双極子モーメントとの相関の微視的メカニズムは明らかでない。

本研究は、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て、光エネルギー変換に有効に働く起因子を解明、そして自由電子キャリア生成のメカニズムを考察する。そのために、ドナーアクセプター界面における吸収スペクトル、HOMO-LUMO バンドギャップ、電荷移動状態の電子カップリング、電荷移動から電荷解離へのエネルギーバリアに着目する。

【ドナー/アクセプター型有機太陽電池】

ドナー分子には短絡電流、閉回路電圧が異なる3つの π 共役高分子 PTB7, PTB2, PTBF2 (図2)、アクセプター分子にはフルレネ型の PC70BM によるヘテロ接合モデル系を考える。これらの分子の短絡電流、閉回路電圧は、PTB7 > PTB2 > PTBF2 の順に大きい (表1) [2]。計算手法には、Gaussian09 を用いて ω B97XD/6-31G(d) レベルで基底状態の構造最適化を行った。また、励起状態計算においては、CAM-B3LYP/6-31G(d) レベルを用いた。

まず、ドナー分子とアクセプター分子の構造を決定し、実験による吸収スペクトルと比較する。実験によって得られたドナー分子の吸収スペクトル λ_{\max} はいずれも約 700nm 付近に存在した。計算による λ_{\max} について、 $1/n$ プロットをすると、HOMO-LUMO バンドギャップ、励起エネルギーは線形関係がある。計算コストを踏まえて、3量体のドナー分子とアクセプター1分子のモデルを

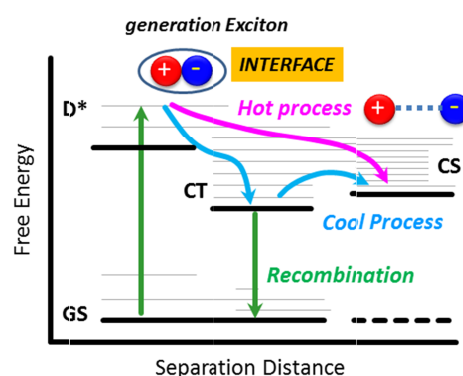


図1 ドナーアクセプター界面

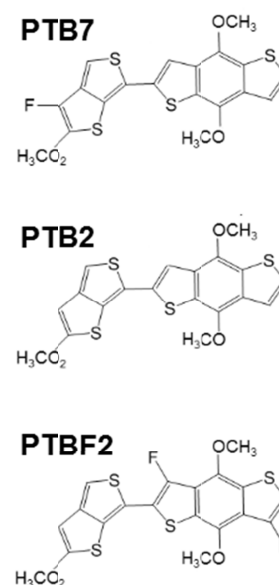


図2 π 共役高分子ドナー分子

考えることにする。ドナー、アクセプター分子間は約 3 Å だった。分子軌道を見てみると、HOMO はドナー分子に局在化し、LUMO はアクセプター分子に局在化していた。

次に、ドナー分子の HOMO からアクセプター分子の LUMO へ遷移する電荷移動型の可能性について考える。図 3 は 3 量体のドナー分子とアクセプター 1 分子の振動吸収スペクトルの計算結果である。全励起状態の振動強度成分を解析すると、いずれも電荷移動型であることが判明した。しかし、短絡電流が一番高い PTB7:PCBM の振動吸収スペクトル (図 3(a)) は、殆どドナーアクセプター間の電荷移動が確認できた。しかし、短絡電流が低くなるにつれて、ドナーアクセプター電荷移動が少なくなっていることがわかる。

更に、本研究の目的である、*Hot Process*、*Cool Process* について考える。最も強い振動子強度を持つ振動吸収に着目し、電荷移動量、電荷移動距離の解析[4]をした (表 1)。いずれも電荷移動量はほぼ同じだった。しかし、電荷移動距離は顕著な異なりを見せ、PTB7:PC70BM の電荷移動距離は PTBF2:PC70BM の 5 倍の大きさを持っている。つまり、この値は、PTB7 はドナーとアクセプターの電荷を遠くに引き離し、距離が短い PTBF2 と比べて、直接的に自由電子キャリアを生成することが予測できる。従って、短絡電流が大きいほど、電荷遷移距離が長いという相関関係が考えられる。*Cool Process* について、Marcus 理論を用いて再結合過程を検討した。Constrained HF 法 (NWChem を用いた) によって、電子カップリングを評価した。再結合エネルギーは約 3eV、電荷移動から自由電荷キャリア生成するエネルギーギャップは約 1.4eV、電子カップリングは約 1.6eV で 3 種類のドナー分子に差がみられなかった。以上のことより、励起子が電子とホールに解離し、自由電子キャリアになるためには、*Cool Process* より *Hot Process* の過程をとる可能性が高いことが示唆できる。

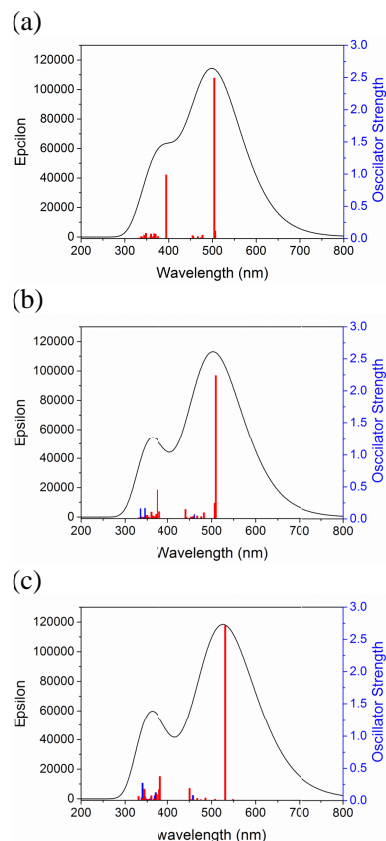


図 3 ドナーアクセプター分子振動吸収スペクトル

(a) PTB7:PC70BM

(b) PTB2:PC70BM

(c) PTBF2:PC70BM

赤: D → A 電荷移動由来,
青: D → A 電荷移動由来以外を示す。

表 1 ドナーアクセプター分子の特性物理量の比較

| Donor:PC70BM | PTB7 | PTB2 | PTBF2 |
|---|-------|-------|-------|
| V _{oc} (V) [1] | 0.74 | 0.58 | 0.68 |
| J _{sc} (mA/cm ²) [1] | 14.5 | 14.1 | 11.1 |
| EQE (%) [1] | ≈ 70 | ≈ 60 | ≈ 40 |
| PCE [1] | 7.4 | 5.1 | 3.2 |
| 電荷移動量 | 0.552 | 0.497 | 0.467 |
| 電荷移動距離 (Ang.) | 1.020 | 0.418 | 0.202 |

[1] A. A. Bakulin, et al., *Science*, **335**, 2012 1340.

[2] K. Vandewal, et al., *Nature Mater.*, **13**, 2009, 904

[3] B. Carsten, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2011, 20468

[4] T. L. Bahers, et al., *J. Chem. Theory. Comput.*, **7**, 2011, 2498.