

有機薄膜太陽電池のモルフォロジーと変換効率に関する理論的研究
(東京大学*, CREST, JST**) ○川嶋英佑*, **, 藤井幹也*, **, 山下晃一*, **

Theoretical study of morphology and performance of organic photovoltaics
(Univ. Tokyo*, CREST, JST**) ○Eisuke Kawashima*, **, Mikiya Fujii*, **, Koichi Yamashita*, **

1 研究背景

有機薄膜太陽電池 (organic photovoltaics, OPV) は有機半導体から構成される太陽電池で、低コスト、軽量、柔軟等の特長から、新たなエネルギー変換デバイスとして注目されている。しかしながら OPV の変換効率は最高でも 11 % 程度^[1] で、既存のシリコン系太陽電池 (20 %) よりも低く普及の課題となっている。

1.1 発電機構

OPV に光が入射すると、主に電子供与体において励起子が生成する。生成した励起子は太陽電池内を拡散し、界面に到達すると正孔と電子に解離する。生成した電荷は OPV 内を移動し、電極より捕集されることによって外部回路に電流が流れる。また、励起子の失活や界面における電荷の再結合が起こると取り出す電流値は減少する。励起子の解離効率と電荷の捕集効率の積を内部量子効率 (internal quantum efficiency, IQE) といい、OPV の性能指標の一つである。

1.2 モルフォロジー

OPV の 10 nm 程度の微細構造をモルフォロジー (morphology) という。モルフォロジー、特に界面面積は励起子の解離及び電荷の再結合に影響し変換効率を変化させると考えられているが、その効果については十分に解明されていない。

実験ではアニール^[2]等の製造工程によって OPV の変換効率が異なることが報告されている。これは、結晶性、分子配向、相分離の程度等のモルフォロジーの要素が変化するためである。しかしながら製造工程によるモルフォロジーの制御法は確立されていない。

また、理論面ではモルフォロジーの分子動力学 (molecular dynamics, MD) 計算が行われている^[3]。が、実際の高分子やデバイスのスケール (~ 100 nm) の計算はコストが大きい。

2 研究目的

OPV のモルフォロジーの制御法及び変換効率の汎用的なシミュレーション法を開発する。モルフォロジーの製造工程並びに物性への依存性と、変換効率のモルフォロジー並びに物性への依存性を明らかにする。OPV 材料設計の指針と最適な製造工程を提案する。

3 手法

広く研究が行われている indium tin oxide/poly(3-hexylthiophene):phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester/aluminum, すなわち ITO/P3HT:PC₆₁BM/Al からなる OPV をモデル系として選択した。以下の 2 つを行い、OPV のモルフォロジーと変換効率について、デバイススケールで製造過程から光電変換まで包括的に研究を行う。

1. モルフォロジーのシミュレーション
レプテーション (ソフトマター)
2. 光電変換過程のシミュレーション
Dynamic Monte Carlo (計算科学)

3.1 レプテーションによるモルフォロジーのシミュレーション

管模型 (tube model)^[4]のレプテーション (reptation) を Metropolis Monte Carlo 法^[5]を用い、デバイススケール (150 nm 立方) で高分子を陽に扱いモルフォロジーをシミュレートした。管模型は絡みあった高分子の粗視化モデルで、レプテーションは高分子の分子鎖方向の運動である。ランダムな初期構造でシミュレーションを行い、界面面積やドメインサイズ等を解析した。

アニールにより OPV の変換効率が大きく変化する^[2]ことから、まずモルフォロジーの温度依存性を解析した。

3.2 Dynamic Monte Carlo 法による光電変換過程のシミュレーション

生成した各モルフォロジーに対し Dynamic Monte Carlo (DMC) 法^[6]を用い、光電変換における全過程を確率モデル化し、デバイススケール (150 nm 立方) でシミュレートした。OPV を構成する有機半導体及び電極の物性値から各素過程の待ち時間を計算した。

OPV の明状態及び暗状態の電流密度や、励起子解離効率、輸送特性等を解析し、モルフォロジーが性能に及ぼす影響を理論的に考察した。

4 結果と考察

4.1 レプテーションによるモルフォロジーのシミュレーション

得られたモルフォロジーの一部を Figure 1 A-D に示す。実験で報告されている高分子中

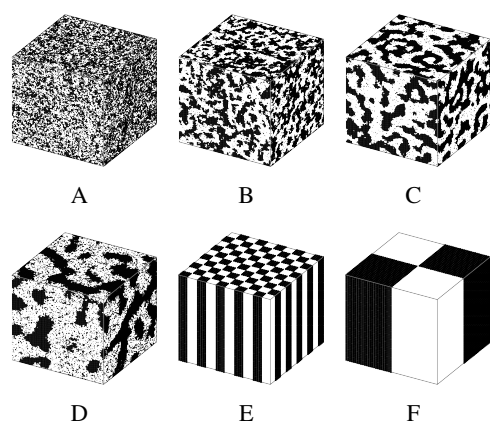


Figure 1: モルフォロジー. A: レプテーションの初期状態. B-D: レプテーションにより生成 (温度 $B < C < D$). E-F: 格子模様 (それぞれ周期 75 nm, 15 nm). 白は電子供与体, 黒は電子受容体を表す.

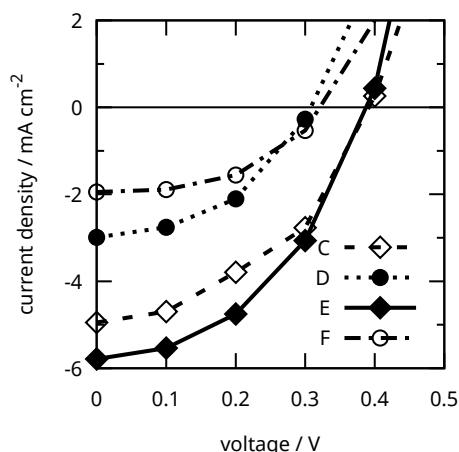


Figure 2: 各モルフォロジーの電流密度-電圧特性.

に存在する低分子の凝集体^[7] が再現された. このようにアニールによるドメインの成長, 及びモルフォロジーの温度依存性を理論的に明らかにした.

4.2 Dynamic Monte Carlo 法による光電変換過程のシミュレーション

Figure 1 のモルフォロジーについて解析した. C-F の明状態の電流密度 - 電圧特性を Figure 2 に示す. 変換効率はモルフォロジー E が最高で, 0.95 % であった. このように, OPV の短絡電流密度, 開放電圧, 並びに変換効率がモルフォロジー依存に依存することが示された.

次に短絡時の励起子解離効率, 電荷捕集効率並びに内部量子効率 (IQE) を Figure 3 に示

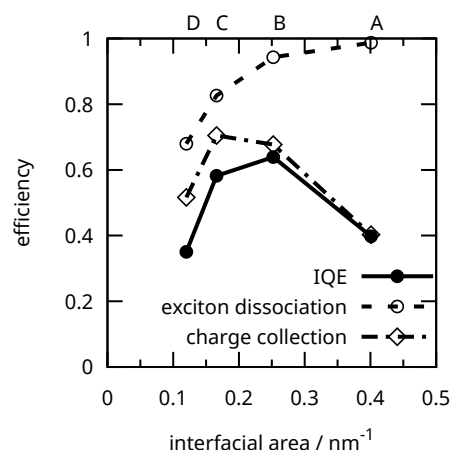


Figure 3: 各モルフォロジーの短絡時の励起子解離効率, 電荷捕集効率並びに内部量子効率 vs 界面面積.

す. 界面面積が増えると励起子解離効率は向上するが, 電荷捕集効率は低下する傾向が確認された. このトレードオフは電流密度 - 電圧特性 (Figure 2) で A, B, D に余り差が見られない原因であり, 変換効率向上の妨げになりうることが示唆された.

5 結論

レプテーションと DMC を組み合わせることにより, デバイススケールでモルフォロジーの温度依存性と OPV の変換効率のモルフォロジー依存性を明らかにした. レプテーションにより, モルフォロジーがアニール温度によって制御可能なることが示唆された. DMC より界面面積が OPV の効率に強く影響し最適値を持つこと, 励起子解離効率と電荷捕集効率のトレードオフが変換効率向上の妨げになることが示された.

References

- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., et al. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **23**, 1-9 (2015).
- Pearson, A. J., Wang, T., Jones, R. A. L., Lidzey, D. G., et al. *Macromolecules* **45**, 1499-1508 (2012).
- Lee, C.-K., Pao, C.-W. & Chu, C.-W. *Energy Environ. Sci.* **4**, 4124-4132 (2011).
- De Gennes, P. G. *J. Chem. Phys.* **55**, 572-579 (1971).
- Frost, J. M., Cheynis, F., Tuladhar, S. M. & Nelson, J. *Nano Lett.* **6**, 1674-1681 (2006).
- Meng, L., Wang, D., Li, Q., Yi, Y., et al. *J. Chem. Phys.* **134**, 124102 (2011).
- Treat, N. D., Brady, M. A., Smith, G., Toney, M. F., et al. *Adv. Energy Mater.* **1**, 82-89 (2011).