

3P047

P3HT/PCBM 界面の分子構造: 有機半導体界面におけるバンドベンディング

(東大院・工¹, JST CREST²) ○城野 亮太^{1,2}, 渡部 絵里子¹, 山下 晃一^{1,2}

Molecular structure of P3HT/PCBM interface

(The University of Tokyo, JST CREST) Ryota Jono, Eriko Watanabe, Koichi Yamashita

【序】

全固体型有機系太陽電池は、強みである製造コストの低さやデザイン性・設置箇所の自由度等から、その普及が期待されている。現在研究室レベルでの光電変換効率は12%程であるが、有機系太陽電池の普及には電荷分離・電荷再結合といった素過程の理解の上での分子設計が必要である。現在25%を超える変換効率を示すSi系太陽電池など、無機/無機界面を利用した太陽電池では、n型半導体とp型半導体を作る界面に生成するバンドベンディングを利用した効率的な電荷分離が行われている。このバンドベンディングは、異なるFermiエネルギーを持ったn型とp型半導体が接する際にFermiエネルギーを揃えるために電荷移動が起き、生じた電子/正孔の空乏層が界面のポテンシャルを歪める現象である。一方で真性半導体ではこのような電荷移動は起きないため、有機/有機界面特有の効率的に電荷分離を行う仕組みが存在すると考えられる。本研究では電荷分離の量子効率が高いことで知られているPCBM/P3HTを題材に界面電子状態計算を行った結果について報告する。

【方法】

GROMACSを用いてPCBM/regioregular-(rr-)P3HT, regiorandom-(rra-)P3HTおよびフッ素置換を行ったrr-P3HTを界面層として加えた系の構造探索を300 K, 1 bar下で10 ns行った。PCBMの力場はOPLS-AA, P3HTの古典力場はMorenoらによるOPLS-AAの改良版^[1,2]を用いた。電子状態計算は古典分子動力学計算によって得られた最後の0.2 ns分に相当する100構造についてGPAWを用いて、平面波基底のもとPBE汎関数で計算した。その際真空層を10 Å用意し真空準位からのVBM(HOMO)とCBM(LUMO)をdipole補正を用いて計算した。

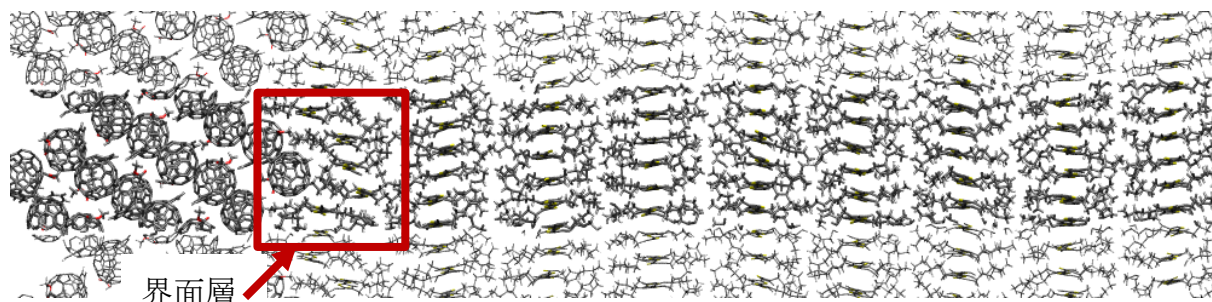


図1：構造探索に用いたPCBM/rra-P3HT界面。15.6×23.25×400 Å³の格子のもと周期境界計算を行った。

【結果】

PCBM/rra-P3HT 界面における古典力場による 1 ns 平衡化後のスナップショットを図 1 に示す。bulk 層である rr-P3HT はどの層においても π stack 方向に π 共役が続いているのに対し、界面 rra-P3HT は側鎖衝突のためチオフェン環が平面構造を保てず、結果として π stack が維持できていない。層毎に切り出して量子化学計算をすることによりイオン化ポテンシャル($IP=-\epsilon_{\text{HOMO}}$)を計算した結果を図 2 に示す。第二層以降の rr-P3HT 層はすでに bulk とほぼ同等の結晶構造を維持しており、イオン化ポテンシャルも界面によらずほぼ bulk の値を示した。界面に rra-P3HT を配置した系においては、 π stack が維持できていないため bulk とくらべ 0.1 eV 程深い IP を示した。このように構造揺らぎによって界面でのバンドベンディングが形成されることを確認したが、その効果は 0.1 eV 程と限定的であることがわかった。一方で、rr-P3HFT を界面に用いた場合は双極子電場の効果により IP は bulk rr-P3HT と比べ 0.7 eV 深くなることがわかった。これらの結果は実験による実測 V_{oc} の値と同じ傾向を示した。^[3,4]以上から有機/有機界面において基底状態における電子移動は起きなくとも構造揺らぎ・双極子電場の効果によりバンドベンディングが起こり、その効果はそれぞれ 0.1, 0.7 eV に及ぶことがわかった。

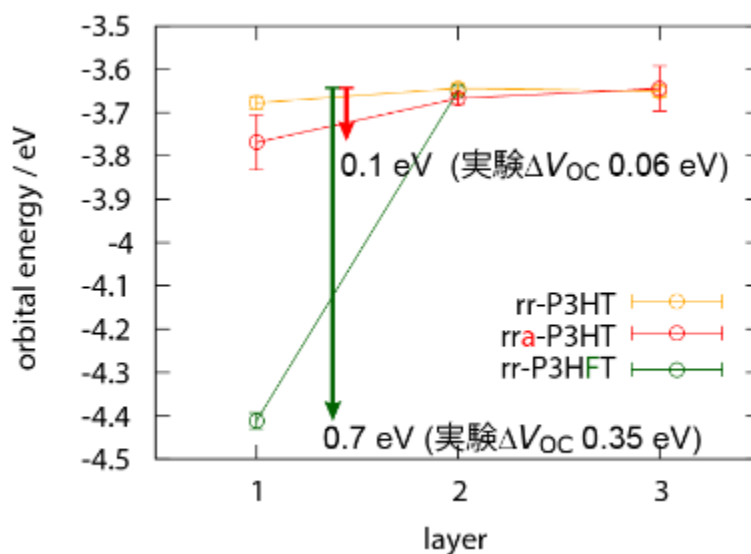


図 2 : rr-P3HT, rra-P3HT, および rr-P3HFT を界面層に配置した場合の構造におけるイオン化ポテンシャル($IP=-\epsilon_{\text{HOMO}}$)

- [1] Moreno, M.; Casalegno, M.; Raos, G.; Meille, S. V.; Po, R. *J.Phys.Chem.B* **114**, 1591-1602 (2010)
- [2] Cheung, D.,L.; Troisi, A. *J.Phys.Chem.C* **114**, 20479-20488 (2010)
- [3] C-Quiles, M.; Kanai, Y.; E-Basaty, A.; Sakai, H.; Murata, H. *Org.Electronics* **10**, 1120-1132 (2009)
- [4] Tada, A.; Geng, Y.; Wei, Q.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Nat.Mater.* **10**, 450-455 (2011)