3D02

ジナフトチエノチオフェン薄膜の励起状態ダイナミクスに関する理論的研究 (京大院・理¹,トッブ大²,ハーバード大³)

○藤田 貴敏 ¹, Athahan-Evrenk Sule², Sawaya Nicolas³, Aspuru-Guzik Alán³

A theoretical study of excited-state dynamics in DNTT thin films

(Kyoto Univ.¹ Tobb ETU², Harvard Univ.³)

○Takatoshi Fujita¹, Athahan-Evrenk Sule², Sawaya Nicolas³, Aspuru-Guzik Alán³

[序] 近年、ジナフトチエノチオフェン(DNTT)[1]やその誘導体[2] が高い正孔易動度、大気中の安定性などの利点から注目を集めて いる。最近の過渡吸収スペクトルの解析によると、DNTT 薄膜の 励起緩和過程において、電荷移動(CT)型励起子が生成され、 Frenkel 型励起子と混合していることが示唆されている[3]。励起 子解離過程において CT 型励起子は電荷分離状態の前駆体あるこ と[4]、singlet fission を促進することから[5]、励起状態の CT 性 を考慮することは効率的な有機太陽電池を設計する上で重要で ある。本研究では DNTT 薄膜の励起ダイナミクスのシミュレー ションを行い、励起緩和過程における CT 型励起子の役割を解明 することを目指す。

[手法] 著者らはフラグメント分子軌道法と量子開放系の手法を 組み合わせて、分子集合体の励起ダイナミクスをボトムアップで 取り扱える方法を開発してきた。分子集合体の電子状態のモデル として、それぞれの分子の HOMO と LUMO の 2 軌道を考慮す る。電子と正孔が同じ分子に局在化したフレンケル型励起子と、異な った分子に局在化した CT 型励起子を基底として、分子集合体の励起 子ハミルトニアンを記述する。ハミルトニアンのパラメータはフラグ メント分子軌道法と Fujimoto により提案された TDFI-TI 法[6]を基 に算出した。

原子核の振動を考慮しつつ電子励起ダイナミクスを取り扱うため、 本研究では Zhong and Zhao により開発された次の確率シュレディン ガー方程式を用いる[7]

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H_e|\psi(t)\rangle + \sum_n L_n u_n(t)|\psi(t)\rangle - i\sum_n \left[\int_0^t d\tau C_n(\tau)e^{-\frac{iH_e\tau}{\hbar}}L_n e^{\frac{iH_e\tau}{\hbar}}\right]|\psi(t)\rangle$$

ここで *H*_eは分子集合体の励起子ハミルトニアンである。分子振動の 効果は熱浴相関関数 *C*_n(t)やランダム力 *u*_n(t)を通じて考慮でき、いず れもスペクトル密度より計算することができる。スペクトル密度の計



図 1 (a) DNTT 分子構造 (b),(c)DNTT 結晶構造[1]





●電子 O正孔
 図 2 分子集合体の電子
 ハミルトニアン

算は分子動力学法と時間依存密度汎関数法を用いて行った。

[結果] 図3に DNTT 薄膜の吸収スペクトルと励起状態の CT 性を示す。励起子ハミルトニアンを対角 化し、エネルギー固有状態の遷移双極子モーメントから吸収スペクトルを計算した。励起子波動関数 を解析した結果、CT 型励起子がフレンケル型励起子に 20%~40%程度混合していることが明らかにな った。続いて励起状態のダイナミクスの結果を図4に示す。励起ダイナミクスは DNTT 分子 18 量体 を用いて計算し、1分子に局在化したフレンケル型励起子を初期状態とした。熱浴との相互作用によ り 1.5ps 程度で最低のエネルギー準位に緩和する。また、励起状態のフレンケル性と CT 性と解析した 結果、100fs 以内のタイムスケールで Frenkel 型励起子と CT 型励起子が強く混じり合い、1.0~1.5ps 程度で熱平衡に緩和していく過程が見られる。より詳細な解析は当日報告する。



[参考文献] [1]T. Yamamoto and T. Takimiya, J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 2224. [2]M.J. Kang et al., Adv. Mater. **23** (2011) 1222.; A. N. Sokolov et al., Nature Commun. **2** (2011) 437. [3]Y. Ishino et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **16** (2014) 7501. [4]T.M. Clarke and J. R. Durrant, Chem. Rev. **110** (2010) 6736. [5] N. Monahan and X.-Y. Zhu, Annu. Rev. Phys. Chem. **66** (2015) 601. [6]K. J. Fujimoto, J. Chem. Phys. 139 (2013) 084511. [7] X. Zhong and Y. Zhao, J. Chem. Phys. **138** (2013) 014111.

3D03

アセン誘導体結晶中の一重項励起子分裂機構の量子動力学的研究

(東北大 WPI-AIMR¹, フランクフルト・ゲーテ大²,ベルギー・モンス大³,) 〇田村宏之¹, Miquel Huix-Rotllant², Irene Burghardt², Yoann Olivier³, David Beljonne³

Quantum Dynamics of Singlet Fission in Acene Derivative Crystals (WPI-AIMR Tohoku univ.¹, Goethe univ.², Univ. Mons³) OHiroyuki Tamura¹, Miquel Huix-Rotllant², Irene Burghardt², Yoann Olivier³, David Beljonne³

【序】有機結晶やπ共役高分子などの分子集合体中で一重項励起子が二つの三 重項励起子へ分裂する現象は'Singlet Fission'と呼ばれ、一つの光子から二つの電 子・正孔対を生成できることから有機太陽電池への応用も期待されている。三重 項励起子の拡散長(~µm)は一重項励起子(~nm)より長いため、有機層を厚く できる利点も期待される。一重項励起子(S1)から三重項ペア(TT)が生成する過程 では全スピンは保存され項間交差を伴わないため、サブピコ秒から数ピコ秒の 高速の一重項分裂が観察されている。一重項分裂機構として、S1からTTが二電 子相互作用により直接生成する Direct 機構と、S1から電荷移動状態(CT)を経てTT が生成する Super-exchange 機構が提案されている。

ペンタセンやその誘導体の TIPS ペンタセン結晶中(図 1A)では~100fs の超高 速の一重項分裂が過渡吸収分光で観察されている[1]。この測定は S₁→TT 遷移の 過程で振動波束のコヒーレンスが保たれることを示唆している[1]。ペンタセン やテトラセンの一重項分裂の速度は温度に依存しないが[2]、テトラセン骨格を 持つルブレン結晶中の一重項分裂は熱活性型で数十ピコ秒の時定数で起こる[3]。 上記の分子の S₁→TT 遷移はどれも発熱過程であるため、ルブレンのみで熱活性 型一重項分裂が観察される理由はエネルギーレベルでは説明できない。

本研究では、コヒーレントな超高速一重項分裂を示す TIPS ペンタセンと熱活 性型のルブレンに着目して、その対照的なメカニズムの起源を第一原理的な非 断熱量子ダイナミックス計算に基づいて解明した[4]。

【方法】一重項分裂に関わる S₁、TT、CT 励起状態、及び電子状態と振動モード との相互作用(振電相互作用)を含んだ透熱表現のハミルトニアンを考慮し、 Multi-Configuration Time-Dependent Hartree 法による非断熱量子ダイナミックス 計算を行った。S₁、TT、CT のエネルギーレベル(対角項)と状態間相互作用(非 対角項)を MRMP2 法による第一原理計算と断熱電子状態の透熱化により求め た。各々の分子内振動モードとの振電相互作用を DFT 計算により求め、また状 態間相互作用を変動させる重要な分子間振動モードを考慮した。

【結果と考察】MRMP2 計算による TIPS ペンタセンの Direct S₁-TT 二電子相互作 用(~0.01eV)と Super-exchange S₁-CT-TT 経路の一電子相互作用(~0.08, ~0.15eV)は十 分に大きく、量子ダイナミックス計算は実験と一致する~100fs 程度の超高速一 重項分裂を示した(図 1B)。TIPS ペンタセンの CT 状態レベルは S₁ より~0.4eV 程 度高いにも関わらず、S₁-CT-TT 経路の寄与が特に大きいことが分かった。ここで S₁励起直後に振動波束が Avoided-crossing を通過することで一重項分裂の過程で コヒーレンスが保たれる。

TIPS ペンタセンは結晶中で短軸方向にシフトしたπスタック構造(slip-stack)を 取るのに対し、ルブレン結晶中の平衡分子スタッキングは C_{2h} 対称性を持つ(図 1A)。C_{2h} 対称配置では S₁、TT、CT 状態間相互作用は消えるので、一重項分裂は 対称性を破る分子間振動モードに誘起されると考えられる。量子ダイナミック 計算により、ルブレンの熱活性型の一重項分裂は分子間非対称モードの振動励 起が状態間相互作用を強めることで起こることが分かった(図 1C)。ルブレン の一重項分裂はインコヒーレントであり、また Direct S₁-TT 機構で起こる。

顕著なメカニズムの相違をもたらすπスタッキングの対称性は、一重項分裂 を起こす分子のデザインルールの一つとして重要だと考えられる。



図1(A) TIPS ペンタセン(上)とルブレン(下)の結晶中のπ骨格のスタック構造。 (B) TIPS ペンタセンの一重項分裂の量子ダイナミックス計算によるS1、TT、CT 状態のポ ピュレーション変化。(C) ルブレンの一重項分裂の温度依存性。初期波束の振動励起を Bose-Einstein 分布に基づいて考慮した。

- [1] A. J. Musser et al., Nature Phys. 11, 352 (2015).
- [2] M. W. B. Wilson et al., J. Am. Chem. Soc 135, 16680 (2013).
- [3] L. Ma et al., Phys. Rev. B 87, 201203 (2013).
- [4] H. Tamura et al. Phys. Rev. Lett. (2015) in press.

Chemical solutions for the working and environmental issues in mixed organic-inorganic perovskites: a theoretical analysis

Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 & CREST-JST, 7 Gobancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0076, Japan.

o Giacomo Giorgi, Koichi Yamashita

[Introduction] Mixed organic-inorganic halide perovskites (OIHP) with formula ABX₃, (A=organic cation; B=Pb, Sn, Ge; X=halide) [1] are a class of revolutionary materials that are nowadays changing the scenario of photovoltaics. They are characterized by very unique features, like the very long diffusion lengths of the carriers [2, 3] along with their ambipolar nature [4] that have lead to unprecedented photoconversion efficiencies (PCEs) when employed as light harvesters in solar cells. Most of the obtained results focus on methylammonium ion usage because MAPbX₃ shows high compatibility with solution-based processing, good efficiencies because of its high absorption coefficient, and a value for the band gap that matches the optimal value for single-junction solar cells (1.1-1.4 eV). Different procedures are followed in order to assemble such perovskite based devices, among the others, the sensitization [5] and the thin-film heterojunction architecture [6]. Anyway, regardless the architecture, the final device is always affected by a noticeable hysteresis in the J-V efficiency measurement curves that depends on several parameters (i.e., scan rate and perovskite deposition process play a primary role [7]). Despite efforts spent to understand the origin of this drawback, no conclusive reasons for this detrimental behaviour have been provided so far. A further not secondary issue associated to the usage of such perovskites in PV is that the most performing ones contain lead, their usage representing a serious environmental risk.

[Results and Discussion] We have performed an *ab-initio* campaign of calculations [8] to predict possible chemical solutions to the two issues based on the replacement of the two cations, the organic (A-site) and the inorganic (B-site). In the former case we considered other cations, i.e. guanidinium (GA) and formamidinium (FA) (See Fig. 1) and their intermediate alloys, that being characterized by a reduced dipole moment result less sensitive to any applied external bias, and thus able to (at least partly) alleviate the devices from the hysteresis.



Figure 1: Methylammonium (MA, top), Formamidinium (FA, bottom left), Guanidinium (GA, bottom right) cations.

Concerning the latter, we have considered the possible reduction of Pb concentration as possible alternative to reduce the environmental risks.

We here discuss the role of several A- and B-site cations in mixed organic-inorganic perovskites, mainly focusing on the structural and electronic properties of the resulting species and on their potential applicability in PV devices.

- [1] A. Kojima et al., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6050.
- [2] G. Xing et al., Science 2013, 342, 344.
- [3]S. D. Stranks et al., Science 2013, 342, 341.
- [4] G. Giorgi & K. Yamashita, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 8981.
- [5] H.-S. Kim et al., Sci. Rep. 2012, 2, 591. J. Burschka et al., Nature 2013, 499, 316
- [6] M. Liu et al. Nature, 2013, 501, 395.
- [7] see among the others: (a) H. J. Snaith, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 1511. (b) R. S. Sanchez *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2357.
 [8] http://www.vasp.at

時間分解赤外分光法によるヨウ化鉛ペロブスカイト太陽電池における 電荷再結合ダイナミクスの観測

(関学大理工¹, 台湾国立交通大応用化学²)〇重藤真介¹, Narra Sudhakar², 鍾志君², 許宏裕², 刁維光²

Charge recombination dynamics in lead halide perovskite solar cells observed with time-resolved infrared spectroscopy

(Kwansei Gakuin Univ.¹, National Chiao Tung Univ.²) ○Shinsuke Shigeto¹, Narra Sudhakar², Chih-Chun Chung², Hung-Yu Hsu², Eric Wei-Guang Diau²

【序】 有機-無機ハイブリッドペロブスカイト結晶を増感剤とする全固体型の太陽電池は,20%を超える高い変換効率から,色素増感太陽電池に代わる新しい光起電力デバイスとして注目されている。図 1 に示

すように、ペロブスカイト構造は一般的に ABX₃の組成を持つ。なかで もヨウ化鉛メチルアンモニウム(CH₃NH₃PbI₃)は有機-無機ハイブリッド ペロブスカイトのプロトタイプとして盛んに研究されている[1]。ペロブス カイト太陽電池の性能、安定性、再現性をさらに向上させるためには、 光化学的な理解に基づいた合理的な物質設計および制御が重要とな るが、電荷キャリアの動力学、とくに比較的遅い時間スケールで起こる 再結合や励起状態の分子構造についてはまだ殆どわかっていない。 そこで本研究では、ナノ秒時間分解赤外分光法をCH₃NH₃PbI₃薄膜お よびそれを二酸化チタン(電子輸送層)、*spiro*-OMeTAD(正孔輸送層) と接合させた素子に応用し、太陽電池の性能に影響を与える電荷再結 合過程の機構解明につながる新知見を得ることを目的とした。



は I. N (L) XX (A H (ADA3) 相 間 構 造。本研究では A = CH₃NH₃, B = Pb, X = I。

【実験】分散型分光器とAC 結合増幅を組み合わせることにより赤外吸光度変化AA の高感度検出を可

能とするナノ秒時間分解赤外分光装置[2]を用いて、ペロブスカイト試 料の過渡中赤外スペクトル(800–1800 cm⁻¹)を測定した。励起光には Nd:YAG レーザーの第二高調波 ($\lambda = 532$ nm、パルス幅 ~7 ns、フル エンス ~25 μ J cm⁻²)、プローブ光にはセラミック光源から発生する赤 外光を用いた。図 2 に示すように、CH₃NH₃PbI₃ は可視域に幅広い吸 収を示し、532 nm の光により電子が価電子帯から伝導帯に励起され る(バンドギャップ~1.6 eV)。

CH₃NH₃PbI₃ 薄膜(~0.3 μm)は, CH₃NH₃IとPbI₂のDMF 溶液から 調製した CH₃NH₃PbI₃ 溶液(40 w/v%)を CaF₂ 基板上にスピンコート することで作製した(図 2 の挿入図参照)。その際, 均一なペロブスカ



図 2.ペロブスカイト CH₃NH₃PbI₃ の吸 収スペクトル。挿入図は測定に用いた 薄膜試料の写真。

イト微結晶を得るため, antisolvent としてクロロベンゼンを用いた。CH₃NH₃PbI₃/TiO₂, CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTADおよび平面へテロ接合素子TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTADも同様にスピ

3D05

ンコートにより積層させて作製した。

【結果と考察】 CH₃NH₃PbI₃結晶薄膜の時間分解赤外スペクトルを図 3(a)に示す。基底状態の退色に対応する負の信号が910,1466 cm⁻¹に、ペロブスカイト(CH₃NH₃⁺)励起状態の過渡吸収を表す正の信号が935,1480 cm⁻¹付近に観測された。これらの ΔA 信号は 10⁻⁵程度と非常に小さく、われわれの高感度な分光装置により初めて検出されたものである。興味深いことに、時間分解赤外スペクトルには振動バンドに加えて、低波数側に向けて増大していくきわめて幅広な信号も観測された。この非常に強い吸収は、その特徴的な形状から、伝導帯にある電子のバンド内遷移によるものであると考えられる。いずれの信号も自由キャリアである電子と正孔[3]がペロブスカイト内で再結合するのに伴って1 μ s 以内で完全に減衰することがわかった。CH₃NH₃PbI₃/TiO₂からもほぼ同様の結果が得られた。

正孔輸送層を積層させた CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD は CH₃NH₃PbI₃ と大きく異なる時間分解赤外ス ペクトルを示す(図 3(b))。まず,1600 cm⁻¹以上の波数領域に,伝導電子の吸収やペロブスカイトの過渡 吸収とともに速い減衰を示す幅広な負の ΔA 信号が観測された。この近赤外領域から続く発光は, CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD 界面のトラップ準位の電子と正孔との再結合によるものと解釈できる[4]。さら に,より長寿命(~数µs)の過渡吸収成分が1500 cm⁻¹付近に現れているが,これは現在のところバルクの spiro-OMeTAD カチオンに帰属されるバンドではないかと考えている。講演では,これらの結果の詳細に 加えて TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD の測定結果についても議論する予定である。



図 3. CH₃NH₃PbI₃ (a) および CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD (b) の FTIR スペクトル(上段)および時間分解赤外スペクトル(下段)。

- M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, **338**, 643 (2012); J. Burschaka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature*, **499**, 316 (2013).
- [2] S. Yabumoto, S. Shigeto, Y.-P. Lee, H. Hamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* 49, 9201 (2010); N. Sudhakar, Y. Nishimura, H. A. Witek, S. Shigeto, *ChemPhysChem*, 15, 2945 (2014).
- [3] J. A. Christians, J. S. Manser, P. V. Kamat, J. Phys. Chem. Lett. 6, 2086 (2015).
- [4] X. Wu et al. J. Am. Chem. Soc. 137, 2089 (2015).

相界面での光誘起キャリア移動ダイナミクス (東大院工) 山下 晃一

Photoinduced Carrier-Transfer Dynamics at Surfaces/Interfaces (The Univ. of Tokyo) Koichi Yamashita

【はじめに】太陽光の有効利用は昨今のエネルギー問題の観点から喫緊の課題である。 太陽電池における太陽光エネルギー変換の高効率化、あるいは水素社会の基盤的技術 として期待される水分解光触媒系の構築に向けて実験的・理論的研究が盛んに行われ ている。講演では、有機系太陽電池、無機・有機ハイブリッド太陽電池、水分解光触 媒材料を具体的に取り上げて、異種有機分子界面における電荷移動と電荷分離過程、 太陽電池材料、光触媒材料における光誘起キャリア移動ダイナミクスに関する理論的 解析について述べる。

【有機系太陽電池】有機系太陽電池では、まず①太陽光によって電子-正孔対が生成 し、②有限の寿命で相界面を拡散し、③ドナー・アクセプター異種界面で電荷分離し、 ④電極へキャリア輸送される。光照射時に両端子を解放した場合の出力電圧を解放電 E V₀c、短絡した場合の電流密度を短絡電流密度 J_{sc}、最大出力と V₀c・J_{sc}の比を FF と すると、変換効率は V₀c・J_{sc}・FF で与えられる。単結晶シリコンでは Schockley-Queisser の熱力学的理論限界値 30%に迫るデータもあるが、現在、最も効率の高い有機系太陽 電池では 12%程度である。このように有機系太陽電池の変換効率が低い原因として、 まず有機物材料の誘電率が小さく、またドナー・アクセプター異種界面で電子--正孔 対が再結合することが上げられる。一方、最近の分光実験研究では、界面での電荷移 動状態のエネルギー緩和に注目し、ホットプロセスあるいはクールプロセスでの電荷 分離過程が議論されている。これらのドナー・アクセプター異種界面での電子移動、 電荷分離といった光エネルギー変換効率を律する重要な要因について量子化学計算 に基づく電子カップリング、界面電荷移動遷移の観点から議論する [1]。

【ペロブスカイト太陽電池】最近 20%を越える変換効率を達成したペロブスカイト太陽電池の電子物性と光誘起電荷移動ダイナミクスに関して理論的解析を行った。まず メチルアンモニウム・ヨウ化鉛ペロブスカイトについて電子、正孔の有効質量がシリ コンのそれらと同程度に小さいことを明らかにし、ambipolar な電子特性を明らかに した。また ambipolar な特性の発現に、メチルアンモニウム・カチオンが重要な役割

3D06

を果たしていることを見出した[2]。一方、キャリア、特にホールのバンド内緩和過程に関連した過渡吸収実験に関連して、電子-フォノン相互作用を考慮した密度汎関数多体摂動論に基づいた自己相互作用エネルギーの解析からホールのバンド内緩和寿命を予測した[3]。CsPbI₃及びPbI₃⁻ 骨格の電子状態及びキャリア寿命の計算結果から、価電子帯上端付近の状態密度が小さいことがホットホールの長寿命化をもたらすことを明らかにし、また寿命の長いホットホールはAPbI₃に一般的にみられ得る特性であることを示した(図1)。



図1. 光誘起正孔のバンド内緩和過程のメカニズム

【水分解光触媒】光触媒の活性向上のためには、可視光応答性や界面反応の高活性化 に加え、光誘起キャリアの挙動を理解することが重要である。d0型・d10型の化合物 半導体が水分解光触媒の有力な材料と期待されているが、欠陥や粒界の影響を除いた 化合物固有のキャリア移動度についての知見はほとんどない。そこで d0型・d10型 光触媒材料として窒化タンタル(Ta₃N₅)およびウルツ鉱構造を持つ窒化ガリウム(GaN) を取り上げ、ペロブスカイト太陽電池に用いた手法と同様の方法でキャリアの緩和時 間を予測した[4]。電子構造および結晶構造がキャリアの緩和時間に及ぼす影響につ いて議論する。

参考論文

- [1] M. Fujii, R. Jono, K. Mishima, A. Muraoka, K. Yamashita, to be published.
- [2] G. Giorgi, J-I. Fujisawa, H. Segawa, K. Yamashita, J. Phys. Chem. Lett., 4, 4213-4216 (2013).
- [3] H. Kawai, G. Giorgi, A. Marini, K. Yamashita, Nano Lett., 15, 3103-3108 (2015).
- [4] E. Watanabe, H. Kawai, H. Ushiyama, K. Yamashita, to be published.

有機薄膜太陽電池の磁場効果

(兵庫県立大院・物質理)○西岡友輔、森雄一、佐藤井一、田島裕之

Magnetic field effects of organic photovoltaic cells

(Graduate School of Material Science, University of Hyogo)

°Yusuke Nishioka, Yuichi Mori, Seiichi Sato, and Hiroyuki Tajima

【序】 磁場効果の起源となる電子のゼーマンエネルギーは標準的なg値を用いて計算する と、1 T あたり 1.3 K ($g_e \mu_B / k_B = 1.34$ K/T)と非常に小さく、強磁性体等特別な物質でなけ れば、室温・低磁場では電気抵抗の磁場効果を観測するのは難しいと考えられてきた。これ に対して、最近有機薄膜デバイスで、大きな磁気抵抗 (Organic Magnetoresistance = OMAR) が近年観測されており、注目されている。類似の磁場効果は、光電流、電界発光などでも観 測されている。一方で、これらの現象の起源は依然としてよくわかっていない。

OMAR のモデルとしては、一重項-三重項の変換速度が磁場によって変化することがその起源として示唆されている。三重項状態と一重項状態では寿命が異なるため、磁場によるこの変換速度の変化は、結果として磁場効果を引き起こすことになる。このようなモデルが正しければ、一重項寿命と三重項寿命の違いが反映される時間依存性測定を行えば、磁場効果の起源に関する何らかの知見が得られるはずである。そこで、本研究では有機薄膜太陽電池を試料とし、光 CELIV 法(Charge Extraction by Linearly Increasing Voltage 法)の実

験を行うことで磁場効果を調べた。図1に光 CELIV 法の概略を示す。光 CELIV 法では、光パルス照射 をしてキャリアを生成し、遅延時間 (delay time) を経たあとに逆バイアススイープをしてキャリア を抽出する。図中の塗りつぶした部分(Dark と Light の差)が光キャリアによるシグナル (光 CELIV シ グナル)である。この方法では、光生成したキャリ



アを抽出するまでの遅延時間を容易に変えること 図1 CELIV 法の概略図 dt(delay time) ができるので、時間依存性を見る実験に適している。は遅延時間を表す

【実験】 試料は Ag/MoO₃/P3HT:PCBM/PEI/ITO の構造を持つ逆型有機薄膜太陽電池を使用した。PEI (Polyethyleneimine) はダイポール物質であり ITO 電極の仕事関数を調整する

性質がある。磁場を(-0.1T~0.2T) お よび(0~3T)にスイープさせ CELIV シグナル強度を測定した。それぞれの 場合で遅延時間を変えて測定を行った。 実験にあたって、レーザーパルス光強 度のゆらぎがあるので、光強度をモニ ターすることでその補正をしている。

【結果・考察】図2は2Kで測定した 高磁場領域における磁場効果の遅延時 間依存性であり、遅延時間を長くするにつ れて磁場効果が大きくなっていることが 確認できた。これは、光照射によって形成 された一重項正孔―電子対が磁場によっ て寿命の長い三重項正孔―電子対に変換 されることによると考えられる。図3は 2K で測定した低磁場領域における磁場効 果の遅延時間依存性である。Pulse Signal は光照射によって生成した直後の正孔--電子対の挙動を反映していると考えられ る。図の結果は、生成直後では磁場効果が 無いが、遅延時間を経ると磁場効果が現れ るようになることを示唆している。さらに 遅延時間を長くしていくと磁場効果は小 さくなっており、8000µsにするとほとん ど見られなくなる。低磁場においての遅延 時間依存性が高磁場の場合と異なること は低磁場効果と高磁場効果の起源が異な るということを示唆している。



図2 光CELIVシグナルの高磁場効果(2K) 遅 延時間を大きくするにつれ、ゼロ磁場付近で見 られたピークは小さくなっている



図 3 光 CELIV シグナルおよび Pulse シグ ナルの低磁場効果(2K) 光 CELIV シグナ ルは遅延時間を 8µから 8000µs まで変え ている

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^{**}) \bigcirc 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-

butylic 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.

- 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)
- 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

3D09



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

- 1. 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).
- 3. Lee, C.-K., Pao, C.-W. & Chu, C.-W. *Energy Environ. Sci.* **4**, 4124–4132 (2011).
- 4. 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).
- 7. Treat, N. D., Brady, M. A., Smith, G., Toney, M. F., *et al. Adv. Energy Mater.* **1**, 82–89 (2011).

3D10

有機薄膜太陽電池の電荷再結合に分子軌道の非局在化が与える影響

(東大院・工¹, 独立行政法人科学技術振興機構, CREST²) 星野 聖良¹, ○藤井 幹 也^{1,2}, 山下 晃一^{1,2}

Effects of delocalization of molecular orbitals on charge recombinations in organic solar cells

(Dept. of Chemical System Engineering, The Univ. of Tokyo¹, CREST, JST²) Seira Hoshino¹, ○Mikiya Fujii^{1,2}, Koichi Yamashita^{1,2}

【序】

有機太陽電池や有機 LED 等は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, 現在はバルクへ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)界面の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いる.特に,過程 (3)や(4)の途中で励起電子と正孔が再結合してしまい電子基底状態に戻ることが光電エネル ギー変換効率を下げる要因の1つと知られている.そこで,我々は電子受容体 PCBM に対し て,電子供与体となる複数の有機高分子を用いて,電子供与体の分子構造の差異と分子軌道 の非局在化が再結合過程に与える影響を考察した.

【対象・方法】

電子受容体(アクセプター)として PCBM(図 1(a)),電子供与分子(ドナー)として P3HT, MEH-PPV, PTB7 の 3 つを対象とした(図 1(b)~(c)).まずは、PCBM と各ドナーの組み合わ せについて密度汎関数法により構造最適化を行った.次に電荷制限 Hartree-Fock 法 (Constrained Hartree-Fock; CHF)法を用いてドナーアクセプター界面における電荷移動状 態を求めた. そして、この CHF 法による電荷移動状態および HF 法による基底状態の分子 軌道を用いて、電荷再結合反応における電子カップリングを求めた.電子カップリングとは マーカス理論:

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{RP}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right)$$

の前因子として現れるV_{RP}であり,本研究においては電荷再結合反応の速度定数の大きさの1つの指標になる.次に,分子構造のゆらぎ(C)がこの電子カップリングに与える影響を考察するために,分子動力学法によってP3HTの構造ゆらぎをサンプリングし,分子軌道の広がりと電子カップリングの大きさを考察した. 特に,P3HTは側鎖の形状のよって電荷分離 (c)効率が大きく異なることがしられておるので,本研究でも側鎖の異なる



図 1, 対象分子. (a)PCBM, (b)P3HT, (c)MEH-PPV, (d)PTB7

Regioregular(RR)-P3HT と Regiorandom(RRa)-P3HT の双方の解析を行った.計算パッケ ージについては,密度汎関数法(B3LYP/6·31G*)による構造最適化,CHF 法(6·31G*)による 電荷移動状態解析には第一原理計算パッケージ NWChem[5]を用いて,構造ゆらぎのサンプ リングには分子動力学パッケージ Gromacs[6]を用いた.

【結果と考察】

各有機分子ポリマーと PCBM の複合体において、ポリマーの重合度を変化させたところ、 重合度が大きくなるほど電子カップリングが小さくなることが示された.これは、ドナーで あるポリマーの HOMO が主鎖上に非局在化するため、電荷移動状態において正孔と電子の 軌道間の重なりが小さくなるのが原因と考えられる.この分子軌道の非局在化と電子カップ リングの相関はポリマー間の相違を理解するのにも有用であり、本研究が対象としたポリマ ーのうちで内部量子収率が最も高い P3HT は、他のものと比べて軌道が非局在化しており、 電子カップリングが小さいことが本計算からわかった.P3HT/PCBM はこの電子カップリン グが小さく再結合が抑制され内部量子効率が高くなっていると考えられる.当日は、 RR-P3HT および RRa-P3HT の構造ゆらぎの違いが与える影響も含めて報告する.

【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, 4971 (2004)
- [3] M. Fujii and K. Yamashita, Chem. Phys. Lett. 514, 146-150 (2011)
- [4] KosterL. J. A. Koster, E. C. P. Smits, V. D. Mihailetchi, 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] Berendsen, et al., Comp. Phys. Comm. 91, 43-56, (1995)