

## 有機薄膜太陽電池の電荷分離機構におけるエントロピーの影響

(1東大院・工, 2CREST, JST) ○川嶋英佑,<sup>1,2</sup> 藤井幹也,<sup>1,2</sup> 山下晃一,<sup>1,2</sup>

## Entropic Effect on Charge Separation of Organic Photovoltaics

(1Univ. Tokyo, 2CREST, JST) ○Eisuke Kawashima,<sup>1,2</sup> Mikiya Fujii,<sup>1,2</sup> Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

## 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, 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<sup>[1]</sup> と既存のシリコン系太陽電池 (20 %) より低く, 課題となっている.

## 1.1 モルフォロジー

OPV の微細構造—相分離, ドメインの大きさ, 結晶性—をモルフォロジー (morphology) という. 中でも bulk heterojunction (BHJ)<sup>[2]</sup> は 10 nm 程度で相分離しており, 理想的なモルフォロジーとされている. モルフォロジー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, その効果についての知見は十分でない.

## 1.2 電荷分離過程

電荷分離は光電変換において重要な過程の一つである. OPV の変換効率が低い原因の一つとして, 無機系材料に比べ低い誘電率により, Coulomb 力が強く電荷が十分に分離できないことが考えられている.

電荷分離は古典的には Onsager–Braun 機構<sup>[3]</sup> で記述されてきたが, 熱緩和するか否か (cool vs hot) について議論が続いている.<sup>[4]</sup> 自由エネルギーにより電荷分離が促進されることを示唆する報告がある<sup>[5,6]</sup> もの, それらはモルフォロジーを陽に考慮しておらず, より詳細な解析が必要である.

## 2 研究目的

Helmholtz エネルギーが OPV の電荷分離過程に及ぼす影響を明らかにし, その物理的描像について知見を深める. 最適なモルフォロジーを提案する.

## 3 手法

## 3.0 モルフォロジー

ドナー高分子とアクセプター低分子からなる BHJ モルフォロジーを生成した. Reptation<sup>[7,8]</sup> を用いて生成した熱アニール下におけるモルフォロジーの一部を Fig. 1 に示す.  $\beta$  は逆温度,  $\Delta\epsilon$  は構成分子の相対的な相互作用で, 負であれば高分子は凝集する. したがって,  $\beta\Delta\epsilon$  が大きいほどアニール温度が高い. 格子定数は 1 nm, シミュレーション体積は 150 nm 立方で, 体積

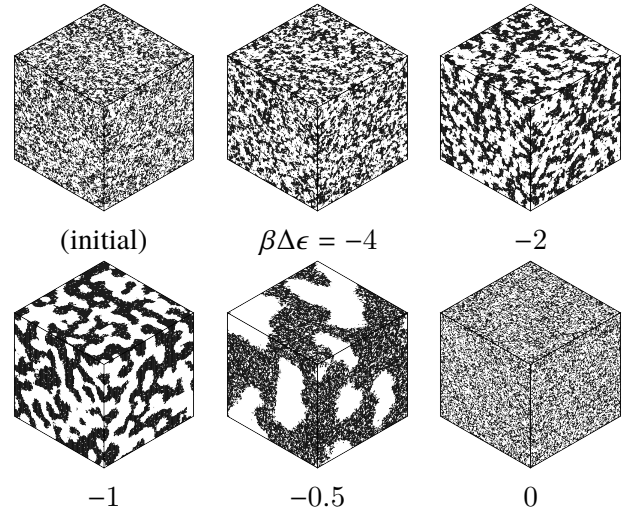


Fig. 1: 初期構造とアニールした BHJ モルフォロジー. 白は電子供与体, 黒は電子受容体を表す.

分率は 1:1 である. 低温だと十分に構造緩和出来ず, 高温だと自由拡散で高分子が遊離するため, 界面面積は  $\beta\Delta\epsilon = -1$  で最小である.

## 3.1 Helmholtz エネルギーとエントロピー

3.0 で生成したモルフォロジーにグラフ理論<sup>[9]</sup> を適用し, エントロピー  $S$  および Helmholtz エネルギー  $F$  を以下の式より計算した:

$$\text{Coulomb 力 } E(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\mathbf{r}_h - \mathbf{r}_e|},$$

$$\text{状態密度 } \Omega(\epsilon, R) = \iint d\mathbf{r}_h d\mathbf{r}_e \delta(\epsilon - E)\delta(R - |\mathbf{r}_h - \mathbf{r}_e|),$$

$$\text{分配関数 } Z(R) = \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \Omega(\epsilon, R),$$

$$\text{内部エネルギー } U(R) = \frac{1}{Z} \int d\epsilon \epsilon e^{-\beta\epsilon} \Omega(\epsilon, R),$$

$$\text{Helmholtz エネルギー } F(R) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(R),$$

$$\text{エントロピー } S(R) = \frac{U(R) - F(R)}{T}.$$

モルフォロジーの各サイトをノードで表現し, 幅優先探索によりある界面から到達可能なドナー–アクセプターサイトの組を全て見つけ, 各組について Euclid 距離から  $E$  を計算し,  $F$  および  $S$  を求めた.

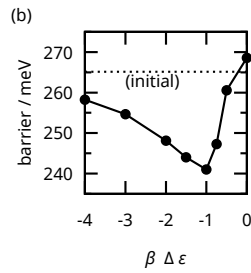
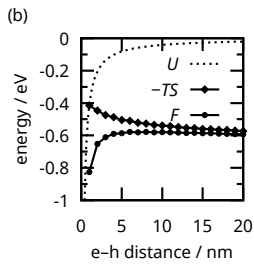


Fig. 2: (a) 電荷分離における内部エネルギー  $U(R)$ , Helmholtz エネルギー  $F(R)$ , エントロピー項  $-TS(R)$ . モルフォロジーは  $\beta\Delta\epsilon = -2$  のもの. (b) Helmholtz エネルギー障壁.

### 3.2 電荷分離ダイナミクス

Helmholtz エネルギーが電荷分離に及ぼす影響を Dynamic Monte Carlo 法<sup>[8,10]</sup> で検証した. 素過程として電荷の (i) 移動, (ii) 捕集, (iii) 再結合を確率モデル化し, 速度は (i) および (ii) では Marcus 式より求め, (iii) では定数として与えた. 温度を 300 K に設定し, 励起子解離直後の状態として界面を挟むドナー・アクセプターに正孔・電子を 1 組生成し, それらが分離する (空間的・時間的に十分離れるか電極に捕集されるか) か再結合するかをシミュレートした. これを全界面について行うことで, 電荷分離状態における Helmholtz エネルギー曲線上の正孔・電子の運動を推算した.

## 4 結果と考察

### 4.1 Helmholtz エネルギーとエントロピー

計算した Helmholtz エネルギー  $F$  を Fig. 2 (a) に示す. エントロピーの寄与により, Helmholtz エネルギーが大幅に低下し,  $R = 6$  nm 程度を境に減少することが明らかになった. 励起子が解離した直後の状態 ( $R = 1$  nm) から電荷分離に必要なエネルギー障壁を  $\max F(R) - F(1 \text{ nm})$  と定義し, Fig. 2 (b) に示す. エネルギー障壁はモルフォロジーに依存し, 室温の 10 倍程度であることが明らかとなった.

### 4.2 電荷分離ダイナミクス

各モルフォロジーについて, 再結合率と界面面積を Fig. 3 に示す. 再結合率はモルフォロジーに依存し, 界面面積と相関があることが明らかになった. これは, 界面面積が小さいほどドメインが大きく, 電荷が分離していく輸送経路が多いためである. また, この結果は Helmholtz エネルギー障壁 (Fig. 2 (b)) と整合する.

再結合した正孔・電子間の最大距離を解析すると, 最頻値 (> 99 %) は 1 nm で, 最大値は 3 nm であった.  $\max F(R) - F(3 \text{ nm})$  は室温 26 meV の 1.1–1.6 倍であった. すなわち, 正孔・電子は

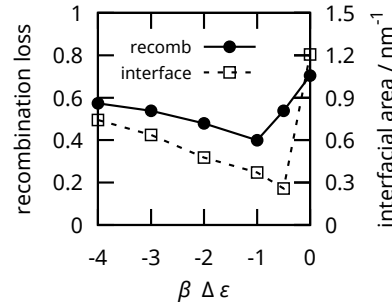


Fig. 3: 各モルフォロジーの再結合率ならびに界面面積.

3 nm 以上離れると熱揺動で Coulomb 引力に打ち勝ち, エネルギー障壁を越えて分離できるということが明らかになった.

界面構造についての考察は当日報告する.

## 5 結論

モルフォロジーを陽に扱うことで, 電荷分離過程において, (i) エントロピー  $S$  の寄与により Helmholtz エネルギー  $F$  が大幅に減少し, (ii)  $F$  が正孔-電子距離 6 nm 程度で極大をとる, という新たな描像を示した.

Dynamic Monte Carlo のシミュレーションにより, 電荷分離と Helmholtz エネルギー障壁との相関が得られ, 上記描像が支持された. 特に, 正孔と電子が 3 nm 以上離れられれば室温でエネルギー障壁を越え, 再結合せずに分離することが明らかになった.

## References

- Green, M. A. *et al. Prog. Photovolt: Res. Appl.* **24**, 905–913 (2016).
- Yu, G. *et al. Science* **270**, 1789–1791 (1995).
- Braun, C. L. *J. Chem. Phys.* **80**, 4157–4161 (1984).
- Bassler, H. & Kohler, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 28451–28462 (2015).
- Ohkita, H. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3030–3042 (2008).
- Giazitzidis, P. *et al. Org. Electron.* **15**, 1043–1049 (2014).
- Frost, J. M. *et al. Nano Lett.* **6**, 1674–1681 (2006).
- Kawashima, E., Fujii, M. & Yamashita, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (submitted).
- Wodo, O. *et al. Org. Electron.* **13**, 1105–1113 (2012).
- Meng, L. *et al. J. Chem. Phys.* **134**, 124102 (2011).