

3P067

### P3HT/PCBM における電荷分離機構

(東京大学院・工学部<sup>1</sup>, 独立行政法人科学技術振興機構 CREST, JST<sup>2</sup>) ○幸田 奨平<sup>1,2</sup>, 藤井 幹也<sup>1,2</sup>, 山下 晃一<sup>1,2</sup>

### The charge separation and the charge transfer at P3HT and PCBM

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo<sup>1</sup>, CREST, JST<sup>2</sup>) ○Shohei Koda<sup>1,2</sup>, Mikiya Fujii<sup>1,2</sup>, Koichi Yamashita<sup>1,2</sup>

#### 【序】

太陽電池は化石燃料に代わる代替エネルギーの1つのエネルギー装置として注目されている。特に有機薄膜太陽電池はフィルム上にインク状の太陽電池を塗布して生産することで低コストかつ大量生産可能であり、軽量で柔軟性があるため、ほとんどの場所で発電可能であると考えられている。しかし、最大の課題として変換効率がシリコン系の無機系太陽電池と比べると低く、11%程度に留まっている[1]。変換効率の向上が難しい理由の1つとして、電荷分離の機構が明らかでなく、どのような因子が関係しているかはっきりしていない点がある。有機薄膜太陽電池は電子受容体(アクセプター)と電子供与体(ドナー)で主に構成されており、両者が相互に混ざり合ったBHJ構造が主に採用されている。BHJ構造における互いの分子構造や相性の良さなどが変換効率に大きく寄与しているため、一概に電荷分離機構・電荷移動過程を表せないものとなっている。

ここで有機薄膜太陽電池の簡単な動作原理を説明すると(1)電子供与体の光励起と励起子生成, (2)励起子の電子供与体・電子受容体界面への拡散, (3)界面における電荷分離と電荷生成, (4)電荷の拡散, (5)電極における電荷捕集, という複数の素過程からなっている。さらに(3)の部分については界面における電荷移動で熱緩和を起こした後に電荷が分離するクールプロセスと熱緩和が起こらず, そのまま電荷分離するホットプロセスの2種類のパスが考えられている。そこで, 本研究では界面がはっきりと分かれた構造と実際のBHJ構造に近い混合構造を作成後, 励起状態計算や電荷分離過程の考察を行い, 界面における電荷分離過程に及ぼす影響を明らかにし, 有機薄膜太陽電池の電荷分離機構の理解を目的とした。

#### 【研究方法】

電子受容体と電子供与体は有機薄膜太陽電池で最もよく扱われ, 実験値が多く報告されているPCBM, P3HTを用いた。BHJ構造に近い構造を作るために分子動力学計算を用いて, シミュレーションを試みた。構造に用いたP3HTとPCBMの数は48個と144個で行い, セルの大きさは実験値で見積もられている値と一致するように調整した[2]。力場については両者ともOPLS-AAを用いた[3][4]。P3HT, PCBMがともに順序良く整列して, 界面がみえる構造を作成後, 構造最適化計算を行ったのが図1(bilayer)になる。(a)の上側がPCBM, 下側がP3HTとなっている。図1のP3HT部分をランダムに傾かせた後, 周期境界条件をいれ希薄高温条件下でのNVT計算をし, 再度構造最適化計算を行ったセルが図1(inter mix)となる。

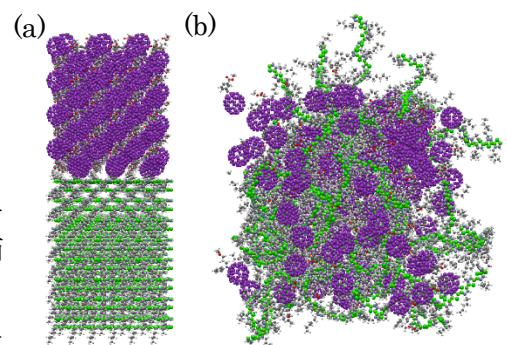


図1(a) bilayer (b) inter mix

各セルで P3HT 5 分子と PCBM 1 2 分子を選択し、側鎖を水素原子に置換後、励起状態計算を行った。さらに長距離的な作用を考えるために、選択した P3HT 5 分子は変更せずに PCBM 1 2 個を変更していき、6 組の組み合わせについてそれぞれ励起状態計算を行った。得られた計算結果について、励起エネルギーと電子-正孔間距離、電子と正孔の存在分布についてまとめた。計算パッケージは MD 計算には GROMACS[5]を用いて、励起状態計算は MOLDS で半経験的手法である PM3/CIS を行い、励起状態を 7225 準位求めた。

### 【結果と考察】

分子動力学計算によって、P3HT と PCBM が良く混合されたセルが得られたことが図 1 より明らかである。P3HT は PCBM に沿って形を変えている構造などが見られた。励起状態計算によって得られた結果のうち、bilayer の P3HT 内で励起が起こっているものを電子供与体の結晶層におけるピークとみなして 600nm にシフトした。電荷密度軌道から、電子・正孔間距離を求め、励起エネルギーとプロットしたものと再配向エネルギー

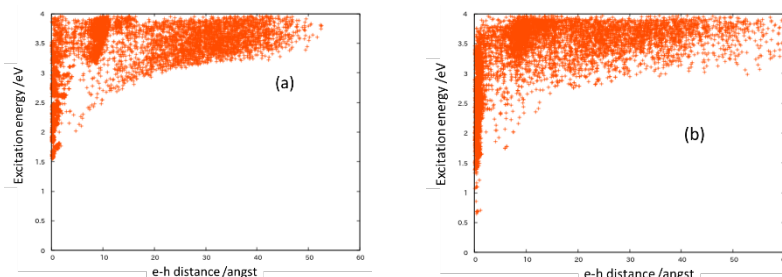


図 2(a)bilayer (b) inter mix

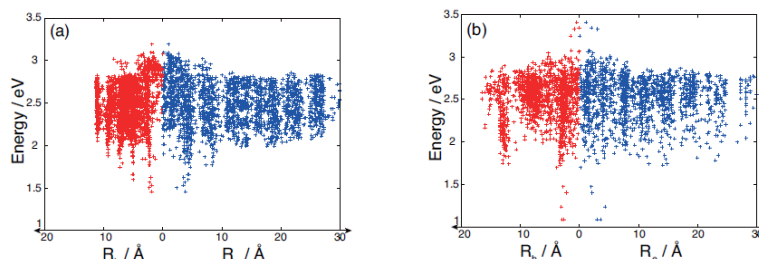


図 3(a)bilayer (b) inter mix

を考慮した励起エネルギーとプロットしたものを図 2 に示す。両者とも低い準位から 1152 準位についてプロットした。Inter mix の方が、bilayer よりも全体的にエネルギーが低くなっているが、プロットがまばらになっていることが分かる。よって、inter mix では低励起エネルギーで電荷分離が起こるが、電荷移動という点では bilayer のほうが優れることが分かる。個別の軌道のいくつかは当日のポスターで示す。さらに界面からの電子と正孔の分布を、図 3 に示した。界面の位置については最低エネルギーでの電子と正孔の midpoint を横切る平面を選択した。正孔の移動度は bilayer ではとても密になっているのに対して、inter mix では電荷分離が阻害されるような空白が存在し、空間的に再結合しやすくなっていることが分かる。電子の移動度は bilayer でも inter mix でも距離が長く、全体的に密なプロットをしていることが分かる。これは PCBM が球状なため、電子の移動時に PCBM の向きに依存しにくいからだと考えられる。

### 【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] Machui F, Rathgeber S, Li N, Ameri T, Brabec C, *J. Mater. Chem*, 2012, 22, 15570-15577
- [3] PCBM, JPC, 2010, 114, 20479
- [4] P3HT, JPCV, 2010, 114, 1591
- [5] Berendsen, et al., *Comp. Phys. Comm.* 91, 43-56, (1995)