

有機薄膜太陽電池における高電子励起状態遷移による電荷分離過程

¹東大院工, ²JST
○幸田 奨平^{1 2}, 藤井 幹也^{1 2}, 山下 晃一^{1 2}

**Charge separation by high electronic excited state transition
in organic photovoltaics**

○Shohei Koda^{1 2}, Mikiya Fujii^{1 2}, Koichi Yamashita^{1 2}
¹ *Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, Japan*
² *JST*

【Abstract】

The organic photovoltaics (OPVs) have recently attracted much interest as alternative energy sources. Though the power convergence efficiencies (PCEs) of OPVs have reached more than 11%, the PCEs are lower than those of Si solar cells. To improve the PCEs, we need to reveal a fine mechanism of charge separations between the electrons and holes at the interface of electron donating and accepting materials. The objective of this study is revealing the mechanism of the charge separation in the OPVs by investigation of a typical pair of donor and acceptor. First, we investigated the energy profile from exciton states to charge separated states in two types of atomistic interface, bilayer and intermix interfaces. Then, we calculated electronically excited states in those interfaces by applying semi-empirical quantum calculations and then revealed charge separation pathway reaching 4 nm of electron-hole distance. Finally, we also investigated the energy profile of bilayer interfaces of other donor molecule, and estimated charge recombination rate.

【序】

有機薄膜太陽電池 (OPVs) は新しいエネルギー源として注目されているが、最大の課題としてシリコン系太陽電池と比べると変換効率が低く、最大変換効率は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、電荷分離の機構にどのような因子が関係しているかが不透明な点である。OPVs はアクセプター分子とドナー分子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。そのため、単体での分子の性能だけではなく、互いの分子構造や親和性が変換効率に大きく寄与するため、一概に電荷分離機構を表せないものとなっている。

電荷分離は、励起後に熱緩和後に電荷が分離するクールプロセスと、熱緩和せずに電荷分離するホットプロセスの2種類のパスが実験的に報告されている。そこで、本研究では電荷分離過程の考察を行い、OPVs の電荷分離機構の理解を目的とした。

【方法 (実験・理論)】

モデル中の構造の組み合わせは結晶状態の良いモデルとして、P3HT/PCBM の界面がはっきりと分かれた構造 (Fig 1, ①), 悪いモデルとして P3HT/PCBM の混合構造 (Fig 1, ②), PCPDTBT/PCBM の界面がはっきりと分かれた構造 (Fig 1, ③) を作成した[2]. 共同研究先の北 G の過渡吸収実験の結果とモデルの構造を Fig 1 に示す. P3HT では結晶状態によって違いはあるが、ホットプロセスのみしか発生しないのに対して、PCPDTBT ではクールプロセスが発生することが確認された. この構造から一部を取り出し、半経験的手法の PM3/CIS 法で励起状態計算を行い、計 43350 順位をそれぞれの構造で求めた. ①と②の構造の結果を比較することで、結晶状態の違いによる自由電荷生成の割合の違いについて考察を行った. また、①と③を比較することで、分子の違いによるプロセスの違いについて考察を行った.

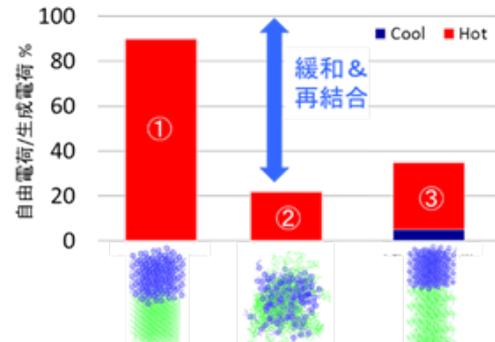


Fig. 1. Experimental Data and model structure

【結果・考察】

①と②の比較では、励起状態計算によって得られた計算で横軸に電子と正孔の重心間距離と縦軸に各状態エネルギーをとって、各励起状態をプロットとしたものを Fig 2 に示す. Fig 2 にいくつか代表して、1つのプロットにおける電荷の状態を示し、青色が電子、赤色が正孔を表している. また、プロットの違いとして、左側の緑の▲は Exciton の状態を表し、赤色の十字は電荷移動している順位を表している. P3HT の結晶ピークである 600 nm (2.07 eV) に沿ったホットプロセスのパスを考えると両方の図において、励起状態が十分な数が存在していることが分かる. しかし、発生したエキシトンから熱によって得られるエネルギー、26 meV (300 K) 以内で各電荷が移動できるかを解析したところ、パスの数に違いが見られた. 横軸に励起エネルギー、縦軸に状態の数を示した結果を Fig 3 に示す. Bilayer においては 35 Å まで十分にパスが通っているのに対して、Intermix では 5 Å の短い距離でさえ、パスが通っていないことが分かった. これは正孔の非局在化が Intermix では複数分子に跨って存在しているのに対して、Bilayer ではほとんど 1 分子のみしか存在していなかったため、正孔の繋がりが悪いことが示唆された. この正孔の再結合のされやすさの根拠は当日のポスターで示す. 最後に①と③の比較において Fig 2 のようなエネルギープロファイルを作成したが、クールプロセスが起こるような結果は得られなかった. しかし、電荷再結合速度を求めてみたところ 10^2 オーダーで違いが見られた[3]. PCPDTBT における再結合速度が極端に遅い結果、クールプロセスが可能ではないかと考察した.

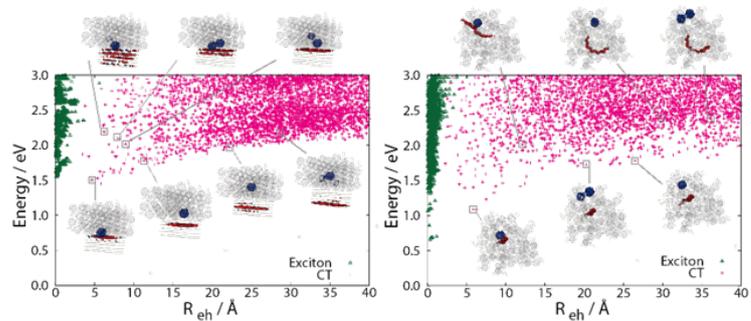


Fig. 2. Energy profile (left) Bilayer (right) Intermix

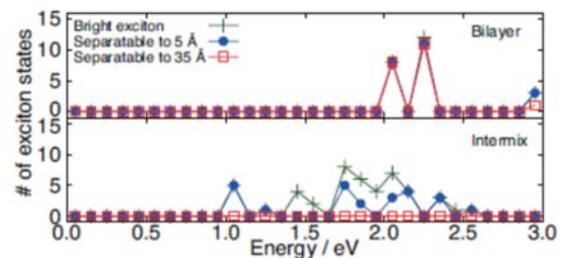


Fig. 3. Number of charge separation path

【参考文献】

[1] Z. Wang, et al, *Adv. Electron. Mater.*, **2**, 1600061 (2016) [2] Florian S. U. F, et al, *Macromolecules*, **48** 3974-3982 (2015) [3] M. Fujii, et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** 9514 (2016)