

## 有機薄膜太陽電池材料の電荷移動状態の安定性と 反応速度定数についての理論的研究

筑波大院・化

○藤田健宏, 松井亨, 守橋健二

### Theoretical study on stability and charge transfer rate of charge transfer state in organic photovoltaic semiconductors

○Takehiro Fujita, Toru Matsui, Kenji Morihashi

Graduate school of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Japan

**【Abstract】** We focused on the difference in charge-transport ability between PNTz4T and PNOz4T. We suggested electron-transfer models coupled with PCBM and carried out simulations with the constrained density functional theory (CDFT). Results show that high efficiency of the solar cell using PNTz4T is caused by large electron-transfer rate, and that low energy loss of the solar cell using PNOz4T is caused by high stability at charge-transfer state. It is also found that depending on the conformational relationship of electron donor and acceptor, the electron transfer rate constant changes significantly. We propose three factors contribute to improve the efficiency of solar cells: (i) large structural change through the charge-transfer (ii) low total energy of singlet-excited state (iii) broad LUMO of ground state.

**【序】** 太陽電池とは、太陽の光エネルギーを吸収して電流を生成する変換素子である。有機薄膜太陽電池(PSC)は無機太陽電池の代替として期待されている有機太陽電池の一種である。無機太陽電池と比較して安価に製造できる点が最大の利点である。しかし、光電変換効率(PCE)は無機太陽電池に比べて低く、吸収した太陽光エネルギーを電力に変換する際に出るエネルギー損失が大きいことが課題となっている。

PSC が電流を生成するまでの多くの段階に効率低下の原因が存在している。特に p-n 接合界面において正孔輸送材料から電子輸送材料へと電荷を受け渡す過程(電荷移動過程)では、電気伝導度の低いバルク中で不安定化された電子-正孔対が結び付く現象(電荷再結合)が報告され、PCE 低下の大きな一因となっている。

本研究では実験で観測することが難しい電荷移動過程に着目し、PSC の新しい正孔輸送材料として尾坂ら[1]が報告した 10.1% の高い PCE を持つ PNTz4T と、PCE は 8.9% と若干低いものの電荷移動過程でのエネルギー損失の少ない PNOz4T について電荷移動状態の安定性を比較し、電子移動反応の速度定数を算出した。また電子移動反応速度定数の配座依存性についても検討した。2 つの半導体ポリマーの性質を量子化学計算から理解し、PCE をさらに向上させる半導体ポリマー設計のために必要となる条件について考察することを目的とした。

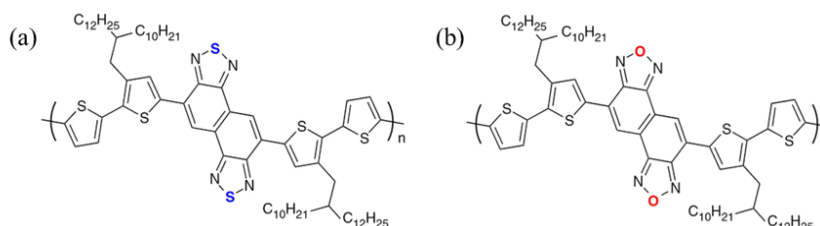
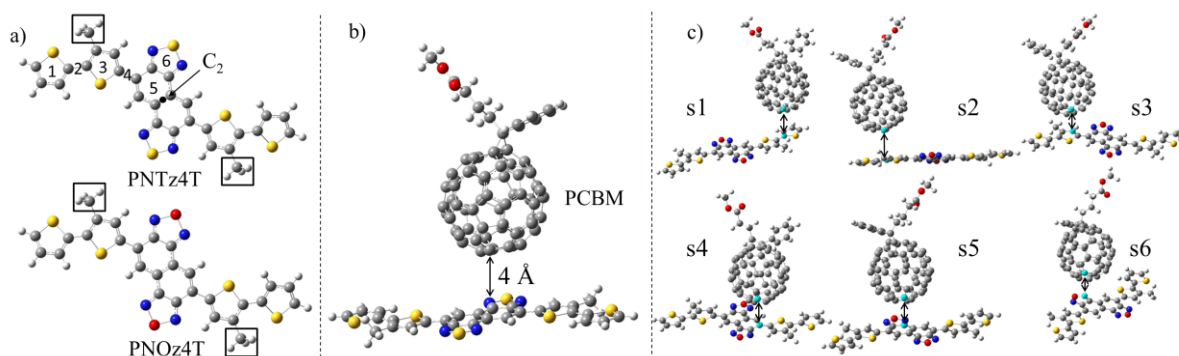


Figure 2. Molecular structure of (a)PNTz4T and (b)PNOz4T.

## 【計算方法】

PNTz4T と PNOz4T のアルキル鎖をメチル基に置換し、これらの単量体を電子輸送材料である PCBM とそれぞれ組み合わせて電荷移動界面をモデル化し、UB3LYP/6-31G(d)で構造最適化を行った。このとき PCBM との最近接原子間距離は約 4 Å である。さらに p-n 接合の位置関係による反応速度の違いを知るため、ポリマー鎖の伸長方向にある芳香環や炭素-炭素結合の上に対称性を考慮して PCBM を配置し、各モデルに対してそれぞれ 6 つの構造を作成した。これらを s1-s6 と呼称する。

続いて各分子において電荷やスピン多重度を変更し、再び構造最適化を行った。この結果を用いて光照射前・励起子生成後・電荷移動後のエネルギーを制約密度汎関数理論によって求め、電荷移動状態の安定化エネルギー  $E_{st}$  と Marcus 理論に基づく反応速度定数  $k_{ET}$  を算出した。



**Figure 2.** a) Structure of PNTz4T and PNOz4T model. b) Model of PNTz4T coupled with PCBM. c) Total structure of s1-s6 of PNOz4T/PCBM model.

## 【結果・考察】

算出した  $E_{st}$ 、 $k_{ET}$  を表 1 に示す。 $E_{st}$  の平均値は PNOz4T-PCBM モデルの方が大きい  
ため相対的に電荷再結合が起きにくく、PNOz4T が電荷移動過程でのエネルギー損失  
が少ない素子である一因と考えられる。

$k_{ET}$  については両者とも電子移動が起こりうる値であると考えられる。特に  
PNTz4T-PCBM モデルの方が大きく算出されており、PNTz4T を用いた PSC が高効率  
である一因と考えられる。また、両モデルとも s4-s6 における  $k_{ET}$  が大きく算出されて  
おり、ポリマー鎖の中でも NTz や NOz の部分で電子移動反応が活発に起こっている  
ことが分かった。

したがって本研究から提案する高効率化の条件は  $E_{st}$ 、 $k_{ET}$  がともに大きい半導体ポ  
リマーの設計である。詳細については当日に説明する。

**Table 1.** Calculated  $E_{st}$  and  $k_{ET}$  of PNTz4T/PCBM models.

	s1	s2	s3	s4	s5	s6
$E_{st} / \text{kJ mol}^{-1}$	-133.23	-135.26	-136.05	-155.85	-154.09	-143.23
$k_{ET} / \text{s}^{-1}$	$6.65 \times 10^0$	$1.08 \times 10^0$	$1.03 \times 10^2$	$1.42 \times 10^{12}$	$4.73 \times 10^6$	$1.73 \times 10^8$

**Table 2.** Calculated  $E_{st}$  and  $k_{ET}$  of PNOz4T/PCBM models.

	s1	s2	s3	s4	s5	s6
$E_{st} / \text{kJ mol}^{-1}$	-142.41	-139.41	-142.39	-149.50	-141.11	-144.87
$k_{ET} / \text{s}^{-1}$	$6.67 \times 10^{-2}$	$1.18 \times 10^0$	$1.56 \times 10^{-2}$	$2.34 \times 10^3$	$5.74 \times 10^5$	$1.95 \times 10^9$

## 【参考文献】

[1] K. Kawashima, Y. Tamai, H. Ohkita, I. Osaka, and K. Takimiya, *Nat. Commun.*, **6**, 10085 (2015).