

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^{1,2}, 藤井幹也^{1,2}, 山下晃一^{1,2}

Entropic effect on charge separation of organic photovoltaics

○Eisuke Kawashima,^{1,2} Mikiya Fujii,^{1,2} Koichi Yamashita^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Japan

²CREST, JST, Japan

【Abstract】 Organic photovoltaics, OPVs, have lower performance than the inorganic counterparts. Morphology—phase separation and crystallinity of organic semiconductors—is a key factor for performance enhancement since it strongly affects exciton dissociation and charge collection. It is suggested that entropy promotes charge separation in OPVs, but further discussion is required, especially in terms of morphology and performance. In this work Helmholtz energy and entropy of charge separation process were evaluated by graph algorithm, revealing that Helmholtz energy was drastically decreased by entropy and attained the maximum around electron–hole separation of *ca.* 6 nm, and that barrier to overcome the maximum depended on morphologies. Furthermore, Dynamic Monte Carlo simulations of charge separation elucidated that morphologies with lower barrier of Helmholtz energy tended to have higher separation efficiencies and that the small acceptor domains in donor domains were recombination centers.

【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、課題は無機系太陽電池より変換効率が低いことである。励起子の解離で生成した正孔・電子対の分離効率を決定する要因の一つは輸送経路、すなわちモルフォロジーである。電荷分離をエントロピーが促進することは実験的・理論的に提唱されている[1, 2]が、その検証は十分ではなく、特にモルフォロジーや変換効率といった観点からの評価が必要である。

【研究目的】 モルフォロジーについて、電荷分離における Helmholtz エネルギーおよびエントロピーを計算し、さらにそれらが電荷分離効率に及ぼす影響を明らかにする。最適なモルフォロジーを提案する。

【手法】 Reptation によって生成した、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[3]を対象に解析を行った。その一部を Fig. 1 に示す。 $\beta\Delta\varepsilon$

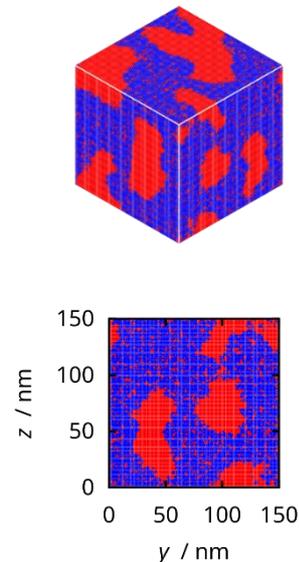


Fig. 1: A generated morphology and its cross-section ($\beta\Delta\varepsilon = -0.5$). The blue and red regions represent donor and acceptor sites, respectively.

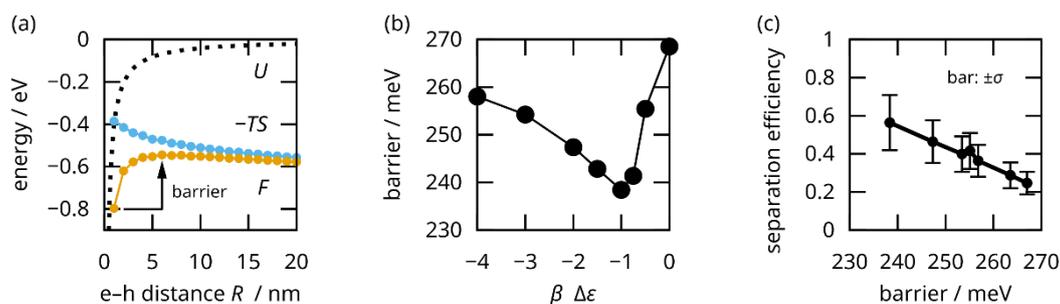


Fig. 2: (a) Internal energy U , Helmholtz energy F , and entropic term $-TS$ of the morphology (Fig. 1). (b) The barriers vs $\beta \Delta \epsilon$ of the morphologies. (c) The charge separation efficiencies vs barriers of the morphologies.

はアニーリング温度に対応する無次元数である。格子定数は 1 nm, シミュレーション体積は 150 nm 立方で, 体積分率は 1:1 である。

電荷分離の Helmholtz エネルギーとエントロピー モルフォロジーにグラフ理論[4]を適用し, 各サイトをノードで表現した。ある界面から到達可能なドナー・アクセプターサイトの全てのペアについて, 正孔および電子が取り得る配置の数 (状態密度) から, 電荷分離における Helmholtz エネルギー F およびエントロピー S を求めた。

電荷分離効率 Dynamic Monte Carlo (DMC) 法[3]により, Helmholtz エネルギーが電化分離に及ぼす影響を評価した。励起子解離直後の状態を想定して界面のドナー・アクセプターに正孔・電子を 1 組生成し, それらの分離・再結合をシミュレートした。

【結果・考察】 計算した Helmholtz エネルギー F を Fig. 2 (a) に示す。エントロピー S の寄与によって Helmholtz エネルギーは大幅に減少し, 正孔・電子距離 $R = 6$ nm 程度を境に減少することが明らかとなった。また, 励起子解離直後の状態 ($R = 1$ nm) から電荷分離に必要なエネルギー障壁 $\max F(R) - F(1 \text{ nm})$ はモルフォロジーに依存する (Fig. 2 (b))。

DMC より, 障壁が低いほど電荷分離効率が高いことが明らかとなった (Fig. 2. (c))。界面構造について見ると, ドナードメイン内の小さなアクセプタードメインは障壁が高く, 電荷分離効率が低い傾向にあり, 再結合中心となっていることが分かった (Fig. 3)。これはドメインが分離しにくい有機半導体が効率向上に望ましいことを示唆する。

【参考文献】

- [1] H. Ohkita, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 3030–3042.
- [2] B. A. Gregg, *J. Phys. Chem. Letters*, **2** (2011) 3013–3015.
- [3] E. Kawashima, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016), 26456–26465.
- [4] O. Wodo, *et al.*, *Org. Electron.*, **13** (2012), 1105–1113.

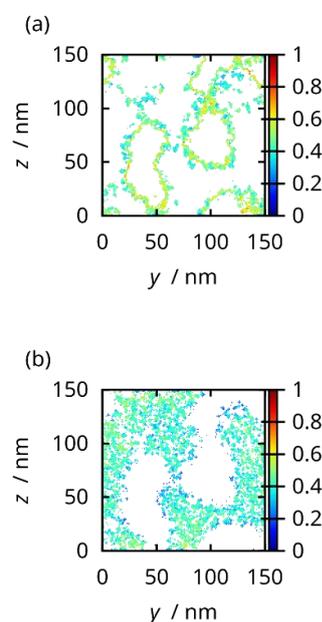


Fig. 3: The separation efficiencies at the interfaces of the plane of the morphology shown in Fig. 1: (a) those of the interfaces of the largest donor and the largest acceptor, (b) those of the other pairs.