

有機薄膜太陽電池D/A界面電荷移動型励起子における 変換効率向上にむけての起因子の探索

¹日女大 理, ²東大院 工, ³奈良先端大 物質創成, ⁴京大院 工, ⁵JST CREST
○村岡梓^{1, 5}, 立花れい菜¹, 藤井幹也^{2, 5}, 三嶋謙二², 辨天宏明^{3, 5},
大北英生^{4, 5}, 山下晃一^{2, 5}

Charge transfer mechanism in excitons at the donor/acceptor interfaces in quest of descriptors of organic solar cell performance

○Azusa Muraoka^{1, 5}, Reina Tachibana¹, Mikiya Fujii^{2, 5}, Kenji Mishima², Hiroaki Benten^{3, 5},
Hideo Ohkita^{4, 5}, Koichi Yamashita^{2, 5}

¹ Department of Mathematical and Physical Sciences, Japan Women's University

² Department of Chemical System Engineering, University of Tokyo, Japan

³ Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology, Japan

⁴ Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Japan

⁵ JST, CREST, Japan

【Abstract】 The conversion of excitons into charge within organic solar cells is complicated by bound electron-hole pairs, or charge transfer (CT) states at donor/acceptor interfaces. It is necessary that CT is further separated into free charge carriers to be transported to electrode. It was experimentally verified that the “hot” process is more dominant than the energy-gradient-driven intermolecular hopping for charge separation (CS) of an electron and a hole after the exciton generation in efficient photoconversion systems. We analyze the conversion efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells in several polymer (donor): fullerene (acceptor) blends, such as PCPDTBT and F-PCPDTBT, PTB2, PTB7 and PTBF2 with PC70BM using DFT and time-dependent DFT, and compare the numerical results with the experimental data. We discuss on the followings: (i) the “charge transfer distance” may be a good “descriptor” to design donor materials of high charge carrier separation, (ii) to examine whether the direct optical generation of CT states takes place in the CS process of the D/A complex, (iii) the CS process takes place by the “hot” or “cool” process by examining an electron coupling of the D/A complex.

【序】 有機光起電力によるデバイスにおいて、ドナー(D)とアクセプター(A)層の界面で生成するキャリア電子とホールは励起子を形成する。有機薄膜太陽電池が効率的に電流生成するためには、励起子の分解と自由電子キャリアの電極への移動を促進するメカニズムの解明が課題となっている。近年、有機薄膜太陽電池 D/A 間の自由電子キャリア生成過程について注目され、励起子が自由電子キャリアを生成するために、D/A 間で電荷移動し束縛状態が解かれることで自由電子キャリアを生成する *Cool process* と、直接自由電子キャリアを生成する *Hot process* の 2 つの過程の仮説が立てられている^[1]。我々は、バルクヘテロ接合型の有機系太陽電池の変換効率向上のため、D/A 界面において、自由電子キャリアのメカニズムについて、そして光エネルギー変換に有効に働く起因子の解明を目指している。現在まで、PTB1、PTB7、PTBF2 と PC₇₀BM による D/A 複合体について議論してきた。これに加えて、本研究では push-pull 型分子である PCPDTBT と F 置換した F-PCPDTBT と PC₇₀BM による D/A 複合体に着目し、D/A 界面における吸収スペクトル、電荷移動状態の電子カップリング、電荷移動から電荷分離へのエネルギー

一バリアの観点から、光電変換効率の向上の起因子について考察した。

【ドナー/アクセプター型有機太陽電池】

ドナー分子には短絡電流、閉回路電圧が異なる π 共役高分子 PCPDTBT (Fig. 1)、F-PCPDTBT、アクセプター分子にはフラレン型 PC₇₀BM によるヘテロ接合モデル系 PCPDTBT/PC₇₀BM および F-PCPDTBT/PC₇₀BM^[2] を考える。計算手法には ω B97XD/6-31G(d) レベルで基底状態の構造最適化を行った。また、励起状態計算においては、時間依存型密度汎関数法を CAM-B3LYP/6-31G(d) レベルで行った。そして、Constrained HF 法によって、電子カップリングのエネルギー緩和をみる。

Fig. 2 は PCPDTBT/PC₇₀BM の分子軌道である。HOMO はドナー分子に局在化し、LUMO はアクセプター分子に局在化していた。次に、*Hot*、*Cool process* の電荷分離過程の可能性について考える。Fig. 3 は PCPDTBT/PC₇₀BM の吸収スペクトルの計算結果である。全励起状態の吸収スペクトル成分を解析すると、殆どが D/A 電荷遷移由来だった。さらに、PC₇₀BM とドナー分子のジチオフェン(DT)部分もしくはベンゾチアゾール(BT)部分間において D/A 電荷遷移の割合が異なり、DT と PC₇₀BM 間の方が多かった。電子カップリングのエネルギー緩和、再結合エネルギー、電荷移動から自由電荷キャリア生成するエネルギーギャップを計算した結果、DT と PC₇₀BM 間の方が理想的な電荷輸送の経路だった (Fig. 4)。また、最も強い吸収スペクトルである第 1 励起状態の着目し電荷移動量と電荷移動距離を計算すると、DT と PC₇₀BM 間が最も大きい。これは、DT と PC₇₀BM は D/A の電荷を遠くに引き離し、電荷移動距離^[3]がより短い BT 間と比べて直接的に自由電子キャリアを生成する、そして DT が電荷移動のキー構造と考えられる。また、F-PCPDTBT でも同様の計算を行った結果、PCPDTBT よりも電荷移動量と電荷移動距離が増加した。短絡電流が大きくなると電荷移動量、電荷移動距離が多くなる傾向にあることから、ポリマー分子の一部を F 置換することで光電変換効率が向上したと考えられる。PTB1、PTB7、PTBF2/PC₇₀BM 複合体も、電荷移動距離が長いほど EQE、J_{SC} 共により高い数値を示す結果^[4]も併せると、電荷移動距離が変換効率向上の起因子の可能性を示唆できる。

【参考文献】

[1] K. Vandewal *et al*, *Nature Materials*, **13**, 64 (2014) [2] S. Albrecht *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14932 (2012) [3] T. L. Bahers *et al.*, *J. Chem. Theory. Comput.*, **7**, 2498 (2011) [4] 村岡他 第 9 回分子科学会 1P116 (2015)

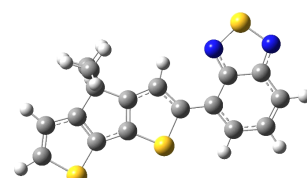


Fig. 1. Structure of PCPDTBT

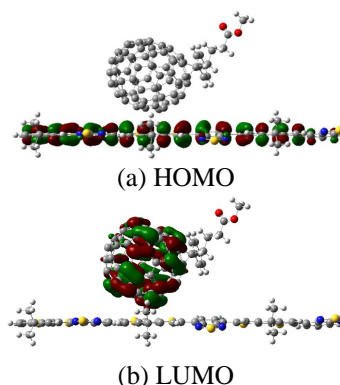


Fig. 2. Molecular orbitals of PCPDTBT/PC₇₀BM

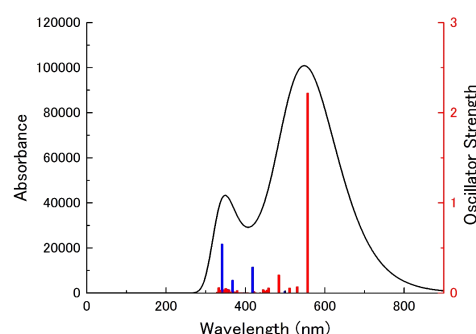


Fig. 3. Numerically calculated absorption spectra of PCPDTBT/PC₇₀BM. The red bars include D-A character. The blue bars include D-D, A-A, and A-D characters.

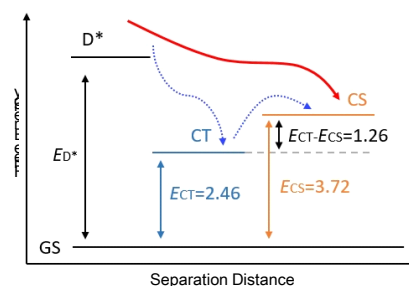


Fig. 4. Schematic illustration of “hot” and “cool” processes and the definition of the activation barrier, ΔE_{CS} (eV), between the CS and CT states.