

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 31 年 4 月 25 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05403

研究課題名(和文) 第一原理計算による電子・ホール分離過程の有機薄膜太陽電池シミュレーション

研究課題名(英文) First principles simulation study on dissociation process between electron and hole in organic photocell

研究代表者

島崎 智実 (Shimazaki, Tomomi)

神戸大学・科学技術イノベーション研究科・特命講師

研究者番号：40551544

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池は、低い製造コスト、薄くて軽い構造、柔軟性、デザインなどのために、有望な再生可能エネルギーとして注目を集めている。しかしながら、有機薄膜太陽電池の電力変換効率率は、無機デバイスと比較して低い。有機薄膜太陽電池の性能を向上させるためには、メカニズムをより深く知る必要がある。そのために、hot CT状態効果を用いた電荷分離過程扱うための理論的方法を報告した。また、CT状態を扱う手法をダイオードモデルに統合し、短絡電流、開回路電圧などの有機光電池デバイスのいくつかのデバイス特性を計算した。これらの研究から、hot CT状態が有機薄膜太陽電池の性能に強い影響を与えることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究プロジェクトでは、hot state を扱うことができる励起子分離過程の理論的手法を開発した。この手法に基づいたシミュレーションにより、有機薄膜太陽電池中で励起子が効率よく解離するには、アクセプター領域のデバイスの次元性とバンドオフセットが重要な働きをしていることが判明した。また、励起子分離過程に加えて、光吸収過程や励起子拡散過程も合わせて考慮することが出来る方法論を構築し、有機薄膜太陽電池デバイス全体のシミュレータを実施した。このようなシミュレーションにより有機薄膜太陽電池のデバイス動作が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Organic devices based on blends of conjugated polymers and fullerene derivative have been gathering much attention as promising photovoltaic applications, because of their low production costs, thin and light structures, flexibilities, designs, and so on. However, the power conversion efficiency of organic photocells still remains low compared with inorganic devices. In order to improve their performance, we need to more deeply investigate the mechanism to generate electric currents from photons. For that purpose, we studied the theoretical method to calculate the charge separation process with the hot CT state effect. We integrate the CT state mechanism into the diode model, and calculate several device properties of organic photocell device, such as short circuit current, open circuit voltage, and power conversion efficiency. Our study showed that the hot CT state gives strong influences on the device performance.

研究分野：理論化学

キーワード：有機薄膜太陽電池 励起子分離 hot CT state デバイスシミュレーション エネルギー変換効率

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、クリーンで安全なエネルギー供給に関する社会的な関心が高まっている。有機薄膜太陽電池はシリコン型太陽電池と比べると、製造コストも安く、ロール形状の太陽電池を製造する等の技術により大量生産も可能である。また、軽量かつフレキシブルな特性があることから、建築の屋根材や外壁材といった従来の無機系太陽電池とは異なった利用方法や、有機化合物の多様性を生かした新規なデバイス開発が期待されている。ただし、エネルギー変換効率が低い(10%程度)のため、有機薄膜太陽電池の実用化にはエネルギー変換効率の向上が望まれている。エネルギー変換効率向上のためには、有機薄膜太陽電池のメカニズムを解明し、開発・設計に生かせるシミュレーション技術が必要不可欠となっている。

有機薄膜太陽電池の動作原理を簡単にまとめる。最初の過程では、有機半導体はバンドギャップに応じた波長の光を吸収し、励起子が生成する。有機半導体では、低い誘電率のために励起子は電子とホールには直には分離せずに、接合部まで拡散する。電荷(電子)移動ののちに、バンドオフセットによって生じるエネルギー差を利用することにより、励起子は電子とホールに分離する。このようなプロセスを経たのちに、有機薄膜太陽電池の中に起電力が生じる。このように、バンドギャップとバンドオフセットは有機系薄膜太陽電池の動作を理解し、設計を行う上で重要なパラメータとなっている。ただしこれらのパラメータの関係は複雑であり、太陽電池の効率を向上させるにはどのパラメータに着目して開発を行っていけばよいか必ずしも明らかではなかった。本研究プロジェクトでは、太陽電池の動作メカニズムを明らかにし、雪薄膜太陽電池の性能向上に貢献することを目指した。

### 2. 研究の目的

本研究プロジェクトでは有機薄膜太陽電池の開発・設定に生かせるようなシミュレーション・プログラムの開発を行うことを目的とした。また、開発したシミュレーションプログラムを用いて複雑なパラメータ間の関係性を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

有機薄膜太陽電池の動作をシミュレーションするためには、デバイス中で起電力が発生するメカニズムが明らかになっている必要がある。しかし、電荷分離過程の詳細なメカニズムが不明であった。このことが、有機薄膜太陽電池のシミュレーション開発を困難にしていた。これは、電荷分離過程をシミュレーションするための基礎的な理論や手法が整備されていなかったことが要因の1つとなっていた。有機薄膜太陽電池中では、ドナー・アクセプター界面のバンドオフセットから、電子に対して過剰なエネルギーが与えられ、電子は過剰エネルギーを持った状態(hot state)になると考えられる。このhot stateが有機薄膜太陽電池中で電子とホールが分離するために重要な寄与をする。しかし、OnsagerやFrenkelらの従来シミュレーション手法では、外部電場が電荷分離のためのドライビングフォースとして仮定されており、hot stateを適切に取り扱えていなかった。そこで、本研究では、hot stateを扱えるシミュレーション手法を新たに開発することによって、電子とホールの分離過程を扱えるようにした。また、新たに開発した理論・手法を用いて太陽電池の動作をシミュレーションした。

### 4. 研究成果

本研究では、hot stateを扱えるシミュレーション手法を新たに開発することによって、電子とホールの分離過程を詳細に調べた。その結果、ホールと電子が効率的に分離するためには次の事柄が重要であることを見出した。

1. hot state (バンドオフセット)
2. デバイスの次元性

また、上の2つの要因は独立したものではなく、協調的な振る舞いが有機薄膜太陽電池中で電子とホールが分離するために重要であることが判明した。また、デバイスの次元性については、有機材料の場合には必ずしも3次的にはならないことに注意を払う必要がある。デバイスの次元性は、有機材料やその製法に依存し、最終的に形成されるデバイスのメソスコピックな構造からの強い影響を受ける。このように、複数の要因が密接に関係していることが、有機薄膜太陽電池の動作原理の詳細を理解することを困難にしている。有機薄膜太陽電池の性能を向上させるためには、これまでもっとも基本的な設計パラメータとされてきたバンドギャップだけでなく、バンドオフセットおよびデバイスの次元性(メソスコピック構造)も同時に考慮してデバイスの設計・開発を行っていく必要がある。

残りのミクロスコピックな過程についても収率を計算するための計算方法を開発し、マクロスコピックな現象を扱うためのダイオードモデルと組み合わせた。さらに、開発した手法を用いることによって、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率に関するシミュレーションを行った。また、高効率な有機薄膜太陽電池の中で用いられることの多いバルクヘテロジャンクション構造がデバイス性能に特に強い影響を与えることが判明した。その中でも特に、メソスコピックスケールの構造が電荷分離過程に強い影響を与えることが明らかになった。

## 5 . 主な発表論文等

### [ 雑誌論文 ] ( 計 10 件 )

1. T. Shimazaki, M. Tashiro, and T. Nakajime, “Theoretical study on mesoscopic-size impurity effects in the charge separation process of organic photocells”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 14846, 2018.
2. M. Nakata and T. Shimazaki, “PubChemQC Project: A Large-Scale First-Principles Electronic Structure Database for Data-Driven Chemistry”, *J. Chem. Inf. Model.*, **57**, 1300, 2017.
3. T. Shimazaki and T. Nakajima, “Theoretical Study on Hot Charge-Transfer States and Dimensional Effects of Organic Photocells based on the Ideal Diode Model”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 12517, 2017.
4. T. Shimazaki, K. Kitaura, D. G. Fedorov, and T. Nakajima, “Group molecular orbital approach to solve the Huzinaga subsystem self-consistent- field equations”, *J. Chem. Phys.*, **146**, 084109, 2017.
5. T. Shimazaki and T. Nakajima, “Application of the dielectric-dependent screened exchange potential approach to organic photovoltaic materials”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 27554, 2016.
6. T. Shimazaki and T. Nakajima, “Theoretical study on the cooperative exciton dissociation process based on dimensional and hot charge-transfer state effects in an organic photovoltaic cell”, *J. Chem. Phys.*, **144**, 234, 2016.
7. T. Shimazaki and T. Nakajima, “Gaussian-based range-separation approach on Hartree–Fock exchange interaction and second-order perturbation theory”, *Chem. Phys. Lett.*, **647**, 132, 2016.
8. T. Shimazaki, M. Hashimoto and T. Maeda, Proceedings of the 3rd International Workshop on Software Engineering for High Performance Computing in Computational Science and Engineering, 9, 2015.
9. T. Shimazaki and T. Nakajima, “Gaussian-based cutoff scheme on Hartree–Fock exchange term of dielectric-dependent potential”, *Chem. Phys. Letters*, **634**, 83, 2015.
10. T. Shimazaki and T. Nakajima, “Theoretical study of exciton dissociation through hot states at donor-acceptor interface in organic photovoltaic cell”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 12538, 2015.

### [ 学会発表 ] ( 計 4 件 )

1. T. Shimazaki and T. Nakajima, “Theoretical study on charge separation process of organic photovoltaic cell through hot charge transfer states and dimensional effect”, EMN Organic Electronics and Photonics Meeting, Sep. 9-13, 2016.
2. T. Shimazaki and T. Nakajima, “有機薄膜太陽電池界面における励起子解離過程に関する理論シミュレーション研究”, 第3回 CUTE シンポジウム、三重大学、津市、Mar. 28, 2016.
3. T. Shimazaki and T. Nakajima, “Theoretical study of exciton dissociation through hot charge transfer states in organic polymer photovoltaic cell”, EMN meeting on Polymer, Hong-Kong, Jan. 12-15, 2016.
4. T. Shimazaki, “Python-based Quantum Chemistry Program Development in High Performance Computing Environment”, 5th International Workshop on Massively Parallel Programming Now in Quantum Chemistry and Physics - Toward exascale computing, Tokyo, Nov. 26, 2015.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。