

令和元年6月7日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05406

研究課題名(和文)有機太陽電池の電荷分離・再結合の統計理論による究明

研究課題名(英文) Statistical mechanical approach to study charge separation and recombination in organic photovoltaic materials

研究代表者

関 和彦 (Seki, Kazuhiko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員

研究者番号：60344115

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)：有機固体中では、クーロン相互作用が強く電荷再結合を起こし易い。強い引力的なクーロン相互作用に抗して起こる励起子の熱解離の機構を調べる方法に、電荷対の解離確率の電場依存性がある。有機媒質中では、クーロン相互作用エネルギーが熱エネルギーと同程度の大きさとなる距離を表すオンサガー距離が、分子の大きさに比較してケタ違いに大きい。本研究では、この長さスケールの違いに着目し、電荷対の分離効率に対する電場依存性の解析的な近似解を求めた。さらに、ドナー性の分子とアクセプター性の分子の二層ヘテロ界面での電荷分離効率については、モンテカルロシミュレーションを用いて、電場依存性が一様系よりも弱いことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機太陽電池の光吸収、電荷分離、電荷輸送の一連の過程を理論的に研究することにより、光電変換効率を上げるための指針を得ることができる。学術的には、電荷対の解離確率が電場に強く依存する事は、最初にOnsagerによって示された。Onsagerが求めたのは点電荷の解離確率であるが、分子性を考慮した厳密解が既に知られている。その結果はOnsagerの結果よりも複雑過ぎるという欠点があった。本研究では、厳密解を用いて数値解を得る際の注意点を明らかにし、誘電率が低い極限で成立する電場依存性を表す簡便な近似解を求めた。誘電率に対する制約があるが、実験の解析やシミュレーションに組み込むことが可能である。

研究成果の概要(英文)：In organic photovoltaic cell materials, the dissociation of photogenerated charge pairs occurs against a strong Coulomb binding energy. The strength of Coulomb binding energy can be characterized by the Onsager radius, which is defined as the distance at which the Coulomb binding energy is equal to the thermal energy. We studied sensitivity of the ultimate dissociation yield to the assumed form of angular dependence of the charge separation rate using the Marcus equation. Using the exact numerical results, we have shown that this sensitivity is very limited because of length scale separation between the Onsager radius and the molecular scale. By assuming length scale separation, we have derived an analytical expression that describes the electric field dependence of dissociation yield. We have also shown that the field effect on the electron-hole separation probability in donor-acceptor heterojunction systems is weaker than in homogeneous systems by using lattice simulation results.

研究分野：物理化学

キーワード：エキシトン 拡散 再結合 有機薄膜太陽電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機太陽電池を構成する有機固体中では、比誘電率が4程度と低いために、静電エネルギーが遮蔽され難い。そのために、励起子が解離し生成した正負の電荷のクーロン相互作用が強く再結合を起こし易い。これに対して、測定されている励起子の解離確率は高く、その機構については不明な点が多い。強い引力的なクーロン相互作用に抗して起こる励起子の熱解離について、様々な機構が提案されているが、それらの相違を調べる方法の一つに、電荷対の解離確率の電場依存性がある。

クーロン相互作用をしている電荷対の解離確率が電場に強く依存する事は、最初に **Onsager** によって示された。しかし、**Onsager** が求めたのは点電荷の解離確率であり、有機薄膜太陽電池に対してそのまま適用することはできない。有機薄膜太陽電池では、電荷再結合は点電荷ではなく分子間で起こるために、点電荷のように距離を幾らでも近づけることができないためである。また、電子供与性のドナー分子と電子受容性のアクセプター分子の二層構造が用いられており、どちらかの層で生成した励起子が拡散し、界面において電荷分離する。電荷の再結合には、電子と正孔のそれぞれの層中でのクーロン場中でのブラウン運動を考慮する必要がある。有機固体は多くの場合アモルファスであり、電荷移動は様々な時間スケールで起こる。これら一連の過程を全て一般性を持って考慮する事は難しい。しかし、一様な系での点電荷に対する **Onsager** 理論については再結合における分子性を考慮する試みが **Hong-Noolandi** によって成されている。しかし、この厳密解は、特殊関数の無限和で表されており、その重みを表す係数についても無限次元の行列方程式を解かなければならず、電荷移動のシミュレーションに組み込むには複雑過ぎるという欠点があった。また、これらの式では拡散がない場合の電荷対再結合速度は現象論的な定数とされており、有機固体を構成している分子の構造や電荷再結合が起こる界面の効果は無視されていた。

有機太陽電池の電荷分離・再結合は分離生成したキャリアの移動を伴う。キャリア移動度は電荷分離や再結合のダイナミクスや効率に影響を与える。移動度は物質定数であると考えられるが、有機太陽電池を構成する有機分子層は、空間的にも状態密度の観点からも不均一であり、温度、外部電場の大きさ、電荷密度等の測定条件により異なった値を示すことが知られていた。そのため、移動度が電荷分離・再結合のダイナミクスや効率に影響のみならず、測定手段に即した移動度の理論を構築する必要があった。

2. 研究の目的

測定されている有機太陽電池の電荷分離効率は、電荷再結合が起こる距離で極端に小さな電荷対再結合速度を仮定しない限り、理論で予想される値よりも高いことが知られている。この極端に小さな電荷対再結合速度により電荷分離効率が上がっているとすると、その効果はクーロン相互作用に匹敵する外部電場をかけた測定結果と理論とを比較することにより検証することができる。一様な系での点電荷に対する **Onsager** 理論を再結合における分子性を考慮し拡張した **Hong-Noolandi** による厳密解が知られていたが、特殊関数の無限和で表されており、その重みを表す係数についても無限次元の行列方程式を解かなければならず、電荷移動のシミュレーションに組み込むには複雑過ぎるという欠点があった。そのために、多くの実験の解析には **Braun** による簡便な理論式が用いられてきた。しかし、**Braun** の式は高電場領域での外部電場依存性が、厳密解と比較して強すぎるという問題点があった。そこで、この問題点を改善するために、**Braun** の式よりも高電場で厳密解を再現する近所解を求めることにした。本研究では、誘電率が低い媒質においては、クーロン相互作用に抗して熱的に電荷分離する過程において、初期電荷分離の角度依存性が失われると考えられることに着目した。この誘電率が低い媒質であるという条件の下で、**Braun** の式より改善され、しかも簡便な理論式を導出することにした。さらに、**Hong-Noolandi** による厳密解と近似解の両方を電場強度の2次までで展開し比較することにより解析的に近似の妥当性を調べることにした。

以上の結果では、分子の近接状態からの電荷対再結合速度については、現象論的な定数としている。しかし、格子モデルを用いることによりそのミクロな表現を求めることができる。また、有機太陽電池における電荷分離効率では、電子供与性のドナー分子と電子受容性のアクセプター分子の界面で電荷分離する。分子性や界面の効果を理論的に求めるために、モンテカルロシミュレーションを用いて現象論的な理論式を検証することにした。格子モデルに二層界面を導入し、分子性と界面の両方の効果を調べた。

有機太陽電池の電荷分離したキャリアの再結合は分離生成したキャリアの移動を伴う。有機材料中のキャリア移動については、トラップサイトを介したホッピング遷移を考慮した。その際、ソフトマテリアルである有機分子の分子振動と、誘電緩和によるエネルギー再配向を考慮し、遷移速度としてはマーカス式を用いることにした。有機固体の移動度は、アウレリウス温度依存性とは異なった温度依存性を示すことが知られている。その原因としては、分子配向や結晶の乱れを制御できないことから静電ポテンシャルが分布しているためであろうと考えられている。そこで、本研究では静電ポテンシャルの分布を考慮した。通常の飛行時間測定法(TOF法)による移動度に加え、電子スピン共鳴(ESR)の線幅から移動度を見積もる方法についても理論的に検討することとした。電子スピン共鳴(ESR)は、不対電子である伝導キャリアをプローブし、かつキャリアの置かれた分子レベルの微視的な環境に敏感であることから、移動度のミクロな情報を得られる事が期待されている。ESRの測定では、線幅が有機分子層中の移動度と

関係している。しかし、ESR 線幅については、移動度による線幅の寄与と、トラップサイト上でのスピン緩和による寄与とは同じトラップサイトが関与した現象であり、不均一媒質中での二つの独立な線幅の寄与の和としては原理的に表すことができない。そこで、ESR 線幅について、トラップサイト上でのスピン緩和と、ホッピング遷移により異なるスピン環境に置かれることによるスピン緩和の両方を考慮し、ESR 線幅に対する移動度の効果について理論的な検討を行うこととした。

有機太陽電池では、光生成した励起子が解離することにより、電荷が生成する。光吸収して生成する励起子の効率を上げる機構として、一重項フィッシュンが提案されている。一重項フィッシュンでは、光生成したエネルギーの高い一重項状態の励起子が解離し、エネルギーの低い二つの三重項励起子を生成する。一つの一重項励起子から二つの励起子が生成し、さらに三重項励起子の寿命は一重項励起子に比較して長いために光電変換の効率を上げると期待されている。しかし、実験的に一重項フィッシュンが起こっていることを検証する方法は解離収率の磁場依存性に限られていた。本研究では、一重項フィッシュンの逆過程の三重項フィッシュンによる遅延蛍光に着目した。二つの三重項励起子が融合し一つの一重項励起子となり遅延蛍光を発することについては、これまで励起光強度に依存した遅延蛍光については良く知られており、単独の三重項励起子の寿命の半分の時定数で遅延蛍光は指数減衰する。これに対して、励起光強度が弱い場合には、励起光強度に依存しない遅延蛍光となり、指数減衰ではなくべき的なゆっくりした減衰が観測されている。このべき的な遅い減衰と一重項フィッシュン及び三重項フィッシュンとの関係を明らかにするために理論解析を行うこととした。

3. 研究の方法

電荷分離効率の電場依存性を理論的に求めるために、電荷分離状態の再近接距離で、静電ポテンシャルによるドリフト流と拡散流からなる電荷分離の定常流と反応の流れの釣合を境界条件として課し、無限遠での定常流を数値的に厳密に求め、近似による解析解と比較した。また、格子上での電荷分離効率の電場依存性について、界面がある場合も無い場合についてもモンテカルロシミュレーションを行った。また、トラップサイトの静電ポテンシャルの分布を考慮したマーカス式を用いた移動度の計算についてもモンテカルロシミュレーションを行った。後者については、有効媒質近似を用いた移動度も導出しモンテカルロシミュレーションの結果と比較した。ESR の線幅及び一重項フィッシュンについては、解析的で厳密な計算方法を用いた。

4. 研究成果

有機媒質中では、誘電率が低くクーロン相互作用エネルギーが熱エネルギーと同程度の大きさとなる距離を表すオンサガー距離が、分子の大きさに比較してケタ違いに大きい。この長さスケールの違いに着目し、電荷対の分離効率に対する電場依存性の解析的な近似解を求めた。近接している電荷の対が電荷分離する際に、電荷分離の速度式がマーカス式に従うとすると、電荷分離の速度は外部電場の下では角度依存性を持つ。角度依存性がない等方の電荷対分離速度を仮定した場合とマーカス式に従う角度依存性を考慮した場合では、電荷対が無限に離れる電荷分離効率は原理的には異なる。しかし、誘電率が低くオンサガー距離が分子の大きさに対して桁違いに長い場合には、クーロン相互作用に抗して熱運動でオンサガー距離まで離れる間に分子スケールでの励起状態からの電荷分離の角度依存性に対する記憶は失われていると考えられる。その結果、電荷分離効率は分子スケールではなくオンサガー距離での電荷対の分布に大きく依存する。数値計算の結果によると、電荷分離効率の電場依存性は、励起状態からの電荷分離速度にマーカス式を仮定した場合も等方を仮定した場合も違いは見られなかった。電荷分離効率の電場依存性は、分子スケールで起こる電荷分離速度の角度依存性には大きく依存しないことから、電荷分離状態の再近接距離で、Onsager が求めた電荷分離の流れと反応の流れの釣合を境界条件として課し、無限遠での電荷分離の流れを求め、電荷分離効率の解析的な近似解を求めた。

近似解の有用性は、Hong-Noolandi による厳密解と近似解の両方を、電場強度の2次までで展開し、比較することにより行った。Hong-Noolandi による厳密解を評価する際に、Onsager により得られた積分の特殊関数による無限和による展開を有限項で打ち切って用いると、電場の一次までの強度の近似解すら得られず、別の展開式を用いるべきであることに気が付いた。この事は、Hong-Noolandi による厳密解は無行列を含む形式解であり、無限和や無限行列を有限に打ち切る際に、注意を要することを示している。さらに、電場の高次の効果については、数値的な厳密解と比較することにより確認し、電荷移動錯体からの発光の理論解析を行った。その結果、電荷移動錯体の解離と再結合が、電荷移動錯体からの発光と競合していると考えられることを示した。

さらに、格子モデルを用いて、再近接格子間で再結合が起こる場合について、電荷分離効率は、格子の単純単位胞体積と配位数を用いて表されることを外部電場のない条件ではあるが導いた。電場がある場合やドナー性の分子とアクセプター性の分子からなるヘテロ界面がある系での電荷分離効率については、モンテカルロシミュレーションの結果を経験式で表した。その結果、ドナー性の分子とアクセプター性の分子の二層ヘテロ界面の積層型構造では、電場依存性が一様系よりも弱いことを示した。また、この電場依存性を簡潔な経験式を用いて表した。以上の結果は、この分野の国際的な主要雑誌に掲載されている。[雑誌論文 3, 4]既に引用され

ており、同様な理論的な研究が国際的に始められているのみならず、実験の解析にも使われている。

有機固体中での電荷移動度については、静電ポテンシャルの分布を考慮し移動度の温度依存性を有効媒質近似を用いて求め、その結果をモンテカルロシミュレーションにより確認した。静電ポテンシャルの分布がない場合には、電荷移動度の温度依存性は空間の異方性に依存しない事が知られていたが、静電ポテンシャルの分布がある場合には、移動度の温度依存性は空間の異方性に依存する事を明らかにした。電子スピン共鳴 (ESR) では、移動度は ESR の線幅と関係している。トラップサイトでのスピン緩和とそのサイト間の遷移による緩和は、線幅に対して足し合わせる事ができず、これらの寄与を表す関数を近似的に求めた。有機薄膜のキャリア遷移速度についてはマーカス式を用い、トラップサイトでのスピン緩和時間についてはアウレニウス型温度依存性とすることにより、ESR 線幅の温度依存性について、実験で得られている線幅の極小を再現することができた。以上の結果は、この分野の国際的な主要雑誌に掲載され引用もされている。[雑誌論文 1, 5-7]

有機太陽電池では、光生成した励起子が解離することにより電荷が生成するが、光吸収して生成する励起子の効率を上げる機構として、一重項フィッションが提案されている。本研究では、一重項フィッションの逆過程の三重項フュッションによる遅延蛍光に着目した。励起光強度が弱い場合には、励起光強度に依存しない遅延蛍光となり、一重項フィッションとその逆過程の三重項フュッションによる対再結合のために、指数減衰ではなくべき的な減衰を示す場合があることを理論的に示し、一重項フィッションを起こす有機結晶と非晶質を用いた実験結果により理論の妥当性を検証した。さらに、磁場依存性についても検討し、一重項フィッションが効率良く起こる場合には、磁場がかかっていない場合と磁場をかけた場合の二つの蛍光の減衰曲線は交差するが、三重項フュッションが効率良く起こる場合には二つの減衰曲線は交差しないことを見出した。これらの一重項フィッションと、それに引き続き起こる逆過程の対再結合による遅延蛍光の特徴的な減衰を測定することにより、一重項フィッションが起こっていることの検証が可能となるのではないかと考えられる。以上の結果はこの分野の国際的な主要雑誌に掲載されている。[雑誌論文 2] 国外の研究者に引用され、同様の理論的な研究が国際的に行われ始めている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

① 関 和彦 and K. Marumoto, Motional narrowing under Markovian and non-Markovian hopping transitions in inhomogeneous broadened absorption line shape, *Phys. Rev. E* 査読有 **99**, 052115 (2019) DOI: 10.1103/PhysRevE.99.052115(12) (2019).

② 関 和彦, Sonoda Yoriko, Katoh Ryuzi, Diffusion Mediated Delayed Fluorescence by Singlet Fission and Geminate Fusion of Correlated Triplets, *J. Phys. Chem. C* 査読有 **122**, 11659-11670 (2018). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02234

③ 関 和彦, Mariusz Wojcik, Electric Field-Assisted Dissociation Yield of Bound Charge Pairs in Low Permittivity Materials, *J. Phys. Chem. C* **121** 査読有, 3632-3641(2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12470

④ Mariusz Wojcik, Artur Nowak, 関 和彦, Geminate electron-hole recombination in organic photovoltaic cells. A semiempirical theory, *J. Chem. Phys.* 査読有 **146**, 054101-1(15) (2017). DOI: 10.1063/1.4974812

⑤ 関 和彦, Mariusz Wojcik, Temperature scaling of effective polaron mobility in energetically disordered media, *J. Chem. Phys.* 査読有 **145**, 034106-1(9) (2016). DOI: 10.1063/1.4958835

⑥ 関 和彦, Kaushik Bagchi, and Biman Bagchi, Anomalous dimensionality dependence of diffusion in a rugged energy landscape: How pathological is one dimension?, *J. Chem. Phys.* 査読有 **144**, 194106-1(11) (2016). DOI: 10.1063/1.4948936

⑦ 関 和彦 and B. Bagchi, Relationship between entropy and diffusion: A statistical mechanical derivation of Rosenfeld expression for a rugged energy landscape, *J. Chem. Phys.* 査読有 **143**, 194110-1(6) (2015). DOI: 10.1063/1.4935969

⑧ 関 和彦, 有機電荷輸送層における電荷移動に対する理論的研究, 電子情報通信学会技術研究報告 査読無 115, 1-6 (2015). ISSN 0913-5685

〔学会発表〕（計 12 件）

- ① 関 和彦, Theoretical study on fundamental kinetic processes in photoelectric and photoelectrochemical conversion, Pulse 2018 with RKCM (2018).
- ② 関 和彦, Theoretical study on fundamental kinetic processes in photoelectric conversion, DICB-2019(2018).
- ③ 関 和彦, 加藤隆二, 園田 与理子, Diffusion-Limited Delayed Fluorescence as a Signature of Singlet Fission and Triplet Fusion of Correlated Triplets, 2018 MRS fall meeting (2018).
- ④ 関 和彦, Mariusz Wojcik, 有機媒質中での電荷分離効率に及ぼす外部電場の効果, 日本物理学会第 73 回年次大会 (2018).
- ⑤ 関 和彦, Mariusz Wojcik, エキシトンの電荷移動錯体を経由する電荷分離効率に対する理論, 第 65 回応用物理学会 (2018).
- ⑥ 関 和彦, Mariusz Wojcik, Dissociation yield of charge pairs in organic photovoltaic cells with and without an external electric field 81PMM IUPAC 2017 (2017).
- ⑦ 関 和彦, Mariusz Wojcik, 有機媒質中での電荷分離効率に及ぼす分子性および外部電場の効果 2017 年光化学討論会(2017).
- ⑧ 関 和彦, 異常拡散と反応の干渉効果、「異常拡散現象をめぐる最近の進展」、2016 年 09 月 01 日- 2016 年 09 月 01 日.
- ⑨ 関 和彦, Mariusz Wojcik, Charge carrier transport and recombination in low-permittivity materials, CCDNano16 2016 年 09 月 13 日- 2016 年 09 月 13 日.
- ⑩ 関 和彦, ボイチック マリウス, エネルギー的な乱れのある分子固体中での有効移動度の温度依存性, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 03 月 22 日- 2016 年 03 月 22 日
- ⑪ 関 和彦, Analytical Theory on Carrier Transport in Thin Organic Layers using Drift-Diffusion Equation Coupled with Poisson's Equation, International Conference on Charge Transfer and Transport at the Nanoscale (CTTN15) 2015 年 09 月 15 日 2015 年 09 月 15 日.
- ⑫ 関 和彦, 有機電荷輸送層における電荷移動に対する理論的研究, 電子情報通信学会 2015 年 11 月 06 日- 2015 年 11 月 06 日.

〔図書〕（計 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 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：マリウス ヴォイチック

ローマ字氏名：Mariusz Wojcik

※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。