

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550006

研究課題名(和文)有機光電変換系の光誘起電荷分離機構の理論的解明

研究課題名(英文)Theoretical clarification of photo-induced charge separation mechanisms of organic photovoltaics

研究代表者

田村 宏之(Tamura, Hiroyuki)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：60390655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,400,000円

研究成果の概要(和文)：有機薄膜太陽電池の潜在力を最大限引き出すためには、光吸収、励起子拡散、ドナー-アクセプター界面でのキャリア生成、電子・正孔の電極への輸送の各素過程の効率やエネルギー損失が生じるメカニズムを解明し、材料設計の指針を得ることが重要である。有機半導体は誘電率が低いため電子-正孔間の静電引力が電荷分離状態(CT)を界面に局在させる傾向がある。このため、どのように静電障壁に打ち勝って励起子からフリーな電子-正孔が解離するのかが活発な議論の的になっていた。本研究では第一原理的電子状態計算と量子ダイナミクス計算でフリーキャリア生成機構を解析し、電荷の非局在性や「ホットCT機構」の役割を解明した。

研究成果の概要(英文)：In organic photovoltaics, the mechanism by which free electrons and holes are generated overcoming the Coulomb attraction is a currently much debated topic. To elucidate this mechanism at a molecular level, we carried out a combined electronic structure and quantum dynamical analysis that captures the elementary events from the exciton dissociation to the free carrier generation at polymer/fullerene donor-acceptor hetero-junctions. Our calculations show that experimentally observed efficient charge separations can be explained by a combination of two effects: First, the delocalization of charges which substantially reduces the Coulomb barrier, and second, the vibronically hot nature of the charge transfer state which promotes charge dissociation beyond the barrier.

研究分野：材料科学

キーワード：有機太陽電池 励起子 電子移動 量子ダイナミクス 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

有機薄膜太陽電池は製造コストが低く軽量で柔軟性を活かした用途もあり次世代太陽電池として期待されているが、実用化へ向けて光電変換効率の向上が課題となっている。現在、ドナーとして 共役高分子(P3HT 等)、アクセプターとしてフラレン(PCBM 等)を用いたバルクヘテロ接合で比較的高い変換効率を得られている。しかし、光電変換の各素過程のメカニズムや効率向上を阻むボトルネックは良く理解されていない。光吸収による励起子の生成から電荷分離を経て電子・正孔電極へ到達するまでのダイナミクスは光電変換効率を支配する本質だが、これまで十分な理論研究は行われてこなかった。

2. 研究の目的

有機薄膜太陽電池の高効率化の指針を得るためには、光電変換の各素過程のメカニズムや効率のボトルネックを理解する必要がある。

本研究では、第一原理的電子状態計算、非断熱量子動力学法、及び半古典動力学法を駆使して、高分子/フラレン界面でのキャリア生成機構を解明する。励起子電荷分離によるホットエキシトン機構や直接CT 励起による熱活性機構を解析し、フリーキャリアが生成しやすい条件を解明する。同様の方法論で、ホッピング伝導とバンド伝導の中間領域のポーラロン伝導および励起子拡散機構を解明する。

3. 研究の方法

本研究ではモデル系としてP3HT/フラレンのヘテロ接合を考慮し、励起子の電荷分離およびキャリア生成過程を理論解析する。第一原理計算で決定したパラメータに基づいて動力学計算を行う。電子格子相互作用を考慮した非断熱量子動力学法を用いて励起子電荷分離に続くホットエキシトン機構によるキャリア生成を解析する。同様に、半古典動力学法を用いて緩和したCT 状態からの熱活性型キャリア生成を解析する。ここでクーロン引力に逆らって電子・正孔が解離する際のポーロンの非局在化の役割を解明する。また同様の方法論で、ホッピング伝導とバンド伝導の中間領域にあるポーロン伝導および励起子移動機構を解析する。第一原理計算には時間依存密度汎関数法を用いる。量子ダイナミクス計算には Multi-Configuration Time-Dependent Hartree 法を用いる。

4. 研究成果

有機薄膜太陽電池のドナー-アクセプター界面でのフリーキャリアの生成と電荷再結合との競合は太陽電池の内部量子効率を左右する重要な過程である。有機半導体は誘電率が

低い場合、静電引力が電子・正孔対を界面にトラップさせる傾向がある(CT状態)。このため静電引力に打ち勝ってフリーキャリアが生成する要因が議論的となっていた。

本研究ではこのような光電変換機構を解明するため、量子化学計算と量子動力学計算を組み合わせた理論解析を行った。光生成した励起子がCT状態を経てフリーキャリアへ解離するまでを理論解析し、超高速のキャリア生成に必要な条件を解明した。界面のドナー分子の有効 共役長が長くフラレンの結晶性が高いとき、電子・正孔の非局在化により静電障壁が下がり、効率的にフリーキャリアが生成することが分かった。また、電荷分離の余剰エネルギーが緩和する前に振動励起CT状態からフリーキャリアが生成する“ホット励起子機構”を明らかにした。

さらに光生成した励起子の非局在化の影響を理論解析し、高エネルギーのブライト励起子から効率的にフリーキャリアが生成することを明らかにした。

標準的なバルクヘテロ接合有機太陽電池では電子と正孔の電極への輸送路の制御は困難だが、広いドナー-アクセプター接触面積と電荷輸送路を両立させる構造として相互貫入型構造が作成されている。

本研究では、第一原理計算とマーカス理論を用いてベンゾボルフィリンとフラレン誘導体の相互貫入構造について励起子拡散長と電荷移動度を解析した。電荷移動度と励起子拡散長は分子配向に強く依存することを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

{ 雑誌論文 } (計 12 件)

- “Concurrent effects of delocalization and internal conversion tune charge separation at regioregular polythiophene fullerene heterojunctions”, M. Huix-Rotllant, H. Tamura, I. Burghardt, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1702–1708 (2015). (査読あり)
- “Large-scale conductivity tensor calculations for Hall effects in time-dependent wave-packet diffusion method”, H. Ishii*, H. Tamura, M. Tsukada, N. Kobayashi1, and K. Hirose,

- Phys. Rev. B* **90**, 155458-1-5 (2014). (査読あり)
3. “Non-Markovian reduced dynamics of ultrafast charge transfer at an oligothiophene–fullerene heterojunction”, K. H. Hughes, B. Cahier, R. Martinazzo, H. Tamura, I. Burghardt, *Chem. Phys.* **442**, 111-118 (2014). (査読あり)
 4. “Exciton diffusion length and charge mobility in donor and acceptor materials in organic photovoltaics: tetrabenzoporphyrin and silylmethyl[60]fullerene”, H. Tamura and Y. Matsuo, *Chem. Phys. Lett.* **598**, 81–85 (2014). (査読あり)
 5. “Ultrafast charge separation in organic photovoltaics enhanced by charge delocalization and vibronically hot exciton dissociation” H. Tamura and I. Burghardt. *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **135**, 16364-16367 (2013). (査読あり)
 6. “Potential barrier and excess energy for electron–hole separation from the charge-transfer exciton at donor-acceptor heterojunctions of organic solar cells” H. Tamura and I. Burghardt, *J. Phys. Chem. C* **117**, 15020-15025 (2013). (査読あり)
 7. “Single crystal biphenyl end-capped furan-incorporated oligomers: Influence of unusual packing structure on carrier mobility and luminescence” K. Oniwa, T. Kanagasekaran, T. Jin, Md. Akhtaruzzaman, Y. Yamamoto, H. Tamura, I. Hamada, H. Shimotani, N. Asao, S. Ikeda, and K. Tanigaki, *J. Mater. Chem. C* **1**, 4163-4170 (2013). (査読あり)
 8. “Theoretical analysis on the optoelectronic properties of single crystals of thiophene -furan-phenylene co-oligomers: Efficient photoluminescence due to molecular bending” H. Tamura, I. Hamada, H. Shang, K. Oniwa, Md. Akhtaruzzaman, T. Jin, N. Asao, Y. Yamamoto, K. Thangavel, H. Shimotani, S. Ikeda, and K. Tanigaki, *J. Phys. Chem. C* **117**, 8072–8078 (2013). (査読あり)
 9. “Influence of strong electron-phonon coupling and dynamic lattice disorder on the Hall effect in organic crystals” H. Tamura, M. Tsukada, H. Ishii, N. Kobayashi, and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **87**, 155305-1-4 (2013). (査読あり)
 10. “Quantum dynamics of ultrafast charge transfer at an oligothiophene-fullerene heterojunction” H. Tamura, R. Martinazzo, M. Ruckebauer, and I. Burghardt, *J. Chem. Phys.* **137**, 22A540-1-8 (2012). (査読あり)
 11. “Roles of intramolecular and intermolecular electron-phonon coupling on the formation and transport of large polarons in organic semiconductors” H. Tamura, M. Tsukada, H. Ishii, N. Kobayashi, and K. Hirose, *Phys. Rev. B* **86**, 035208 (2012). (査読あり)
 12. “Role of intermolecular charge delocalization on electron transport in fullerene aggregates” H. Tamura and M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **85**, 054301-1-8 (2012). (査読あり)
- [学会発表](計 4件)
1. “どのように電子-正孔対がドナー-アクセプター界面でクーロン障壁を越えてフリーキャリアへ分離するのか：機構解明のための理論研究” 田村宏之 応用物理学会 青山学院大学 3/19 (2014).

2. “有機半導体の光電子物性の理論研究:
太陽電池と発光デバイス” 田村宏之、ナ
ノフォトニクスオープンセミナー(東京
大学 大津研究室主催) 東京大学本郷キ
ャンパス11/7 (2013)
3. “有機太陽電池の光電変換機構の理論的
解明” 田村宏之、ナノフォトニクスシン
ポジウム「ナノフォトニクスにおける複
雑性・多様性と機能」 慶應義塾大学 日
吉キャンパス 7/17 (2013).
4. “Quantum dynamics of charge separation
at donor-acceptor interfaces of organic
solar cells” H.Tamura, TSRC Workshop:
Quantum dynamics and spectroscopy in
condensed-phase materials and
bio-systems, Telluride, Colorado, USA
7/7-12 (2013)

〔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:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田村宏之 (TAMURA, Hiroyuki)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・
助教

研究者番号: 60390655