非フラーレン型有機薄膜太陽電池のフッ素置換における D/A 遷移メカニズム

D/A transition mechanism for fluorine substitution in non-fullerene-type organic thin film solar cells

日女大院理 [1]，京大・ESICB[2]　太田 希 [1]，山下 晃一 [2]，〇村岡 梓 [1]

Japan Women's Univ. [1], Kyoto Univ. ESICB [2], Nozomi Ohta[1], Koichi Yamashita[2], ○Azusa Muraoka[1]

E-mail: muraokaa@fc.jwu.ac.jp

【序】　有機薄膜太陽電池の高効率化に向けて、ドナー／アクセプター(D/A)積層構造界面での自由電子と正孔による束縛状態「励起子」が示す光電変換は重要である。近年、非フラーレン分子をアクセプターとしたポリマー/非フラーレン型有機薄膜太陽電池（以下、非フラーレン型）は、ポリマー/フラーレン型有機薄膜太陽電池（以下、フラーレン型）よりも高い光電変換効率(PCE)を示すこと[1]、ドナーポリマーのフッ素化により、電荷遷移の促進、HOMO－LUMOエネルギー準位のシフトなどポリマーの分極性が高められ、ポリマー/フラーレン型は、フッ素化によりPCEが向上することが報告された。さらに、非フラーレン型アクセプターに対してもフッ素化が成功し[2]、非フッ素化されていない非フラーレン型より高いPCE(≈ 15.6%)を示すこと[3]が報告された。

本研究では、電子構造と吸収スペクトル、HOMO-LUMOギャップ、電荷移動距離の観点から、非フラーレン型におけるフッ素化の影響について密度汎関数法(DFT)を用いて理論的に考察し、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界面における自由電子キャリアのメカニズムと、光エネルギー変換に有効に働く起因子の解明を目指す。

【方法】　Gaussian 16 を用いて *ab initio* 計算を行った。ドナー分子(D)にポリマーPBDB-T、アクセプター分子(A)に π 共役小分子 ITIC(Fig. 1)をモデル系とした PBDB-T/ITIC 複合体(D/A)、D と A 共にフッ素化した PBDB-T-SF/IT-4F 複合体(FD/FA)の基底状態のエネルギー計算と構造最適化、時間依存型 DFT を用いて励起状態計算を行った。計算レベルは共にωB97XD/6-31G(d)である。

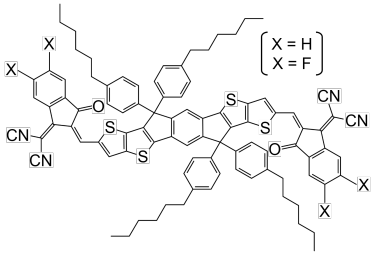

Fig. 1　Chemical formula of ITIC with non-fullerene-type.

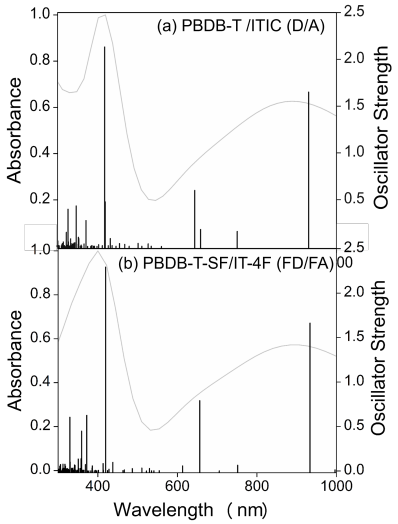

Fig. 2　Absorption spectra of (a) PBDB-T/ITIC and (b) PBDB-T/IT-4F.

【結果】　ITIC はフラーレン型と比べて、長波長領域に吸収帯を持ち、広帯域に吸収を広げることができる。D/A 複合体、FD/FA 複合体共に、ITIC の主鎖に対して PBDB-T のジチオフェン部分が face-on 構造で安定化を示した。Fig. 2 は D/A、FD/FA 複合体の吸収スペクトルである。D/A(Fig.2 (a))と FD/FA(Fig.2 (b))を比較すると、≈400-900 nm で FD/FA の振動子強度が強くなることがわかる。以上より、分子のフッ素化は可視光領域の吸収量の増加に寄与すると考えられる。次に、PBDB-T、ITIC 及びこれらのフッ素化分子の HOMO・LUMO エネルギーに着目する(Fig. 3)。D、A をフッ素化することで HOMO と LUMO が下がるため、FD/FA では、D/A と比べ V_{OC} は大きくなり、ΔHOMO と ΔLUMO は大きくなることがわかった。以上より、分子のフッ素化によって、開放電圧 V_{OC} を低下させることなく、光吸収量増加により短絡電流密度 J_{SC} が向上したことで PCE は向上したと考えられる。

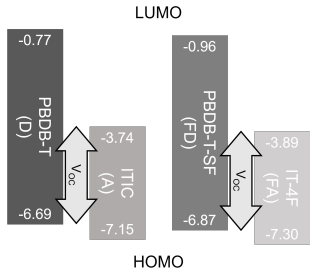

Fig. 3 Comparison of HOMO and LUMO energy in D/A complex

[1] W. Zhao *et. al.*, Adv. Mater., **28** 4734-4739 (2016).　[2] W. Zhao *et. al.* J. Am. Chem. Soc., **139**, 7148-7151 (2017).　[3] M. A. Green *et. al.* Prog. Photovolt. Res. Appl., **27**, 3-12 (2019).