

研究成果報告書

研 究 題 目		バルクヘテロ型有機太陽電池の半導体内部におけるキャリア挙動の計算機実験	実 施 年 度
			平成 24 年度
代 表 研 究 者	所 属	宇部工業高等専門学校 電気工学科	
	氏 名	成 島 和 男	印

1. 研究の目的・背景

①研究の学術的背景

有機半導体を用いた太陽電池（以下、有機太陽電池と記述）は、現在、主流となっているシリコン系太陽電池に比べ、軽く、また安価に作製できるという利点をもつ。さらに、有機半導体粉末を、バインダー材料を含む有機溶媒に溶かすことにより、塗布により作製することも可能であり、作製しやすいという利点を持つ。しかし、有機太陽電池は現在、比較的変換効率が良好なバルクヘテロ型をもってしても 10%程度と低い変換効率しか持てないという欠点を有する（シリコン系太陽電池では 20%以上の変換効率）。

有機太陽電池の変換効率は低い状態であるにもかかわらず、現状では手探りで素子を作製し研究している。本研究は、変換効率の良し悪しの傾向を分子軌道法、Gaussian09 等を用いて計算機実験を行うことにより、理論的に解明し、変換効率が高い素子を創るための作製指針をつくる準備を行うことを特徴としている。一般に計算機実験（シミュレーション）は原子や電子レベルまで観察できること、さらに極端な条件まで計算機実験ができるため、素子の作製指針を作るにあたり有力な情報となる。

②本研究の目的

バルクヘテロ型とは、p 型半導体と n 型半導体が複雑に入り乱れた構造の物をいう。この構造にすると半導体単体よりも電気伝導度や光感度が増加することが実験的に分かっている。キャリア密度と移動度の積が電気伝導度となるため、キャリア密度と移動度の解析が可能になれば、電気伝導度の増加機構の解明ができる。さらに、量子化学的な考察により光が照射された際の電子の励起状態の解析が可能になれば、光感度増加機能の解明が期待できる。

平成 24 年度は、バルクヘテロ型有機太陽電池の半導体内の計算機実験（シミュレーション）を行い、電気伝導度の増加機構を解明することにより、変換効率を上げる方法を探索し、実際の素子作成のための指針を作る準備をすることである。

具体的には、 Gaussian09 (Gaussian, Inc.) を使い、Ground State を 3-21g として計算機実験を行った。2 種類の有機半導体分子間の電子の授受の様子から、キャリア密度の変化、すなわち電子やホール密度がどの程度増加するか、を Gaussian09 等を用い計算する。2 種類の有機半導体のイオン性に差がある物質同士では、キャリア密度は増加しやすいことが予想できる。

2. 研究成果及び考察 (申請時の計画に対する達成度合を織込む)

H₂Pc と C₆₀ のみ存在する系でのそれぞれの HOMO の電子軌道から電荷の偏りの値を計算した。H₂Pc の HOMO の電子雲は上下左右がそれぞれ均一であった。C₆₀ はすべての構成原子において電荷量は、0 となった。

次に H₂Pc と C₆₀ を中心間距離 36 Å 程度まで近づけた系 (以下、この系を H₂Pc/C₆₀ と表記する。) における HOMO、LUMO の電子軌道を Fig.1 に示す。その結果、H₂Pc が正に、C₆₀ が負に、それぞれ、僅かに電荷が偏った。また、H₂Pc に注目すると、C₆₀ に近い部分の電子は少なくなり、遠い部分は逆に多くなっていた。C₆₀ に注目すると、H₂Pc から近い部分は負に偏り、遠い部分がごく微量ではあるが正に偏っていることが確認できた。

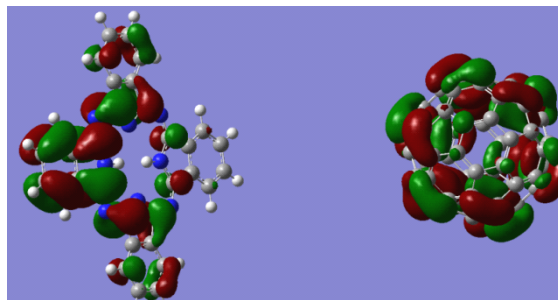


Fig.1 H₂Pc/C₆₀ の HOMO、LUMO の電子軌道

続いて、CuPc 単体での HOMO の電子軌道を調べた。電子は H₂Pc と同様に均一に分布しており、その値は、Cu が H₂ より電氣的陽性度が高い分、偏りが大きくなった。次に、C₆₀ を分子間距離 36 Å 程度に近づけた系 (以下、この系を CuPc/C₆₀ と表記する。) の HOMO、LUMO の電子軌道を計算した。H₂Pc/C₆₀ の場合と電子密度の変化が見られたものの、CuPc の電荷の偏りが小さくなっており、また、C₆₀ は電荷の偏りがほとんど見られなかった。

以上より、電子密度の変化が見られ、電子密度の変化が見られ、キャリアである正孔と電子が発生している様子が見られた。バルクヘテロ型による電気伝導度の増加要因として、このキャリア密度の増加が挙げられる。

一般に、電気伝導度は、キャリア密度と移動度の積であらわされる。移動度の測定には、ホール効果の測定が有名であるが、有機半導体ではキャリア密度が低く、測定は困難である。そこで、本研究では、実際に薄膜を真空蒸着法により作製し、X線回折法 (XRD) により結晶度を測定することにより、移動度を推定した。その結果、H₂Pc 単体の薄膜では、β 型の結晶となった。H₂Pc/C₆₀ 系の薄膜にするとわずかではあるが、結晶度が崩れていることが観察できた。従って、H₂Pc/C₆₀ 系では移動度は増加せず、電気伝導度の増加要因とはならないことがわかった。

以上、本年度の成果をまとめると以下ようになる。1) H₂Pc/C₆₀ や CuPc/C₆₀ やキャリアである正孔と電子が発生している様子が見られ、これが、バルクヘテロ型による電気伝導度の増加要因である。 2) X線回折法 (XRD) による結晶度を測定の結果、移動度は、電気伝導度の増加要因とはならない。なお、CuPc/C₆₀ より H₂Pc/C₆₀ の方が、キャリア発生が起こりやすいことが計算機実験により明らかになった。H₂Pc/C₆₀ の方が有機太陽電池として向いていると推定できる。

なお、光感度増加機能の解明は、本年度は行えなかった。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時には、以下の物品等を計 40 万円申請した。

- 1) Gaussian09 (計算ソフト;コンプレックス株式会社) 1 本
- 2) 計算結果出力用インク、及び用紙、データバックアップ用フラッシュメモリ等消耗品
- 3) Gaussian09 講習会参加のための旅費

このうち、端数 457 円を除く、399, 543 円を使用した。

使用実績は以下のとおりである。

- 1) Gaussian09 (計算ソフト;コンプレックス株式会社) 1 本に変えて、演算速度の向上を図るために Workstation を購入した。一昨年度は、ノートパソコンで研究を行ったが、演算速度が極めて遅いため、Workstation を購入し、研究効率の飛躍的向上を図った。なお、研究計画では Gaussian09 を 2 本使用する予定であったが、Workstation 購入のため、本年度の研究では、一昨年度にすでに購入済みのもの、一本のみを使用した。
- 2) 本研究の進展に従い、有機半導体中の系のキャリア密度のみならず、移動度を推定する必要性が生じた。研究手法としては、有機半導体薄膜を作製し、X線回折法にて結晶度を評価し、この結果を持って移動度を推定することである。このため研究申請の計算機実験用の消耗品に加え、X線回折実験用の消耗品を購入した。薬品、資料作成の基板用スライドガラス、ガラス切りなどである。なお、試料作製に必要となる備品は、別予算にて購入した。
- 3) 現状の計算機実験技術においても、研究は十分に遂行できるため、講習会参加は取りやめた。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究の今後の点部は以下のとおりである。

- (1) **移動度の計算機実験**：分子動力学法を用いて、有機半導体のキャリアの流れを解析することにより、移動度を計算する。XRDの実験結果とともに、バルクヘテロ構造における移動度の挙動を考察する。本年度の結果と併せて、バルクヘテロ構造による電気伝導度の増加機構の詳細を検討する。
- (2) **光感度の解析**：光が照射された際の電子の励起状態の量子化学的考察から、光照射時のキャリア密度の増加を分子軌道法にて計算し、バルクヘテロ構造における光感度の増加機構を解明する。
- (3) **実際の素子作成のための指針づくり**：様々な種類の有機半導体を選び、それらを複数個組み合わせて作成したバルクヘテロ構造における、キャリア密度、移動度と光感度を解析する。バルクヘテロ構造にする有機半導体は、2種類に限らず3種類以上でも良い。また、計算機実験（シミュレーション）の特性をいかし、架空の材料をコンピュータ内で創生し、シミュレーションを行っても良い。この結果から太陽電池素子の作成方法を探索し、実際の素子作成のための指針をつくる。
や水の接触角によりそれぞれ測定する。これらの結果から、素子作成の指針をバージョンアップする。
- (4) **新型有機半導体素子の作成**：(3) で作った作成指針に沿って、有機太陽電池素子を実際に作製する。作製後の変換効率と計算結果を見比べ、さらに正確で詳しい電気伝導度や光感度の増加機構を解明し、よりよい作成方針を練る。その後、また素子を作成するといったことを繰り返しながらより高効率の有機太陽電池を開発し、高効率の有機薄膜太陽電池を創生する。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

(1)学会発表

1)本田真彬、成島和男：“有機半導体におけるキャリア発生機構の検討”、日本コンピュータ化学会 2013 春季年会、pp.74-75、東京工業大学大岡山キャンパス、2013.05.30-31

2)成島和男、本田真彬：“有機半導体の暗導電率に関する計算機実験に基づいた一考察”、応用物理学会 中国四国支部 2012 年度支部講演発表会、p.1、山口大学常盤キャンパス、2012.7.28

3)成島和男、本田真彬、久保直也：“バルクヘテロ型有機半導体における暗導電率の理論解析”、日本コンピュータ化学会 2012 春季年会、pp.60-61、東京工業大学大岡山キャンパス、2012.05.17-18

(2)論文投稿予定

1)本田真彬、成島和男：“バルクヘテロ型有機半導体におけるキャリア発生機構の検討（課題）” ,Journal of Computer Chemistry, Japan (in Japanese)