

有機半導体におけるキャリア発生機構の検討

○本田 真彬、成島 和男

宇部工業高等専門学校(〒755-8555 山口県宇部市常盤台2丁目14番1号)

【緒言】

近年、低コスト、軽量で作成できるという面から注目されている有機半導体薄膜太陽電池の研究は、光電変換効率の面で、ここ20数年ほどで、1%から10%程度まで、大きな進展がなされてきた¹⁾²⁾³⁾。しかしながら、いまだ無機系太陽電池のそれよりも低いままである。有機系の変換効率が低い理由の1つとして、誘電率が低いことにより、キャリア輸送が妨げられ、電荷輸送経路の距離を短く抑える必要があることがあげられる³⁾。この問題を解消するために、有機薄膜太陽電池で、現在、主に用いられているのがバルクヘテロ接合型である。これにより界面が増加し、かつ、電荷輸送経路の距離も縮めることができ、変換効率が増加する。一方、 H_2Pc と C_{60} を共蒸着法により、バルクヘテロ接合型有機半導体薄膜の含有率[wt.%]における、暗導電率の変化の過程を成島が調べた⁴⁾。この報告によると、 C_{60} が2~3[wt.%]のとき最も高くなり、キャリア発生が最も多くなると考えられる30[wt.%]程度時には導電率は低くなっている。また、 C_{60} の導電率は H_2Pc よりやや低いため、 C_{60} が0%のとき導電率が最も高く、その後、一様に減少し、 C_{60} が100%のとき導電率は最も低くなるはずであり、シミュレーションの結果も同様な結果となった⁵⁾。これらの結果は矛盾しており、現段階では、 C_{60} が2~3[wt.%]のとき、導電率が高くなる理由が説明できない。

我々は、 H_2Pc と C_{60} の共蒸着膜の含有率における、暗導電率の変化⁴⁾を解明していくことを見据える。本研究では、まず、 H_2Pc と C_{60} 分子間のキャリア挙動について解明し、加えて、 $CuPc$ と C_{60} の分子間のキャリア挙動についても同様に調べた。

【方法及び結果・考察】

Gaussian09 (Gaussian, Inc.) を用い、Ground State を 3-21g として計算機実験を行った。

Fig.1、Fig.2 にそれぞれ、 H_2Pc と C_{60} のみ存在する系でのそれぞれの HOMO の電子軌道を示した。電荷の偏りの値は、 H_2Pc は上下左右がそれぞれ均一で、 C_{60} はすべて 0 となった。

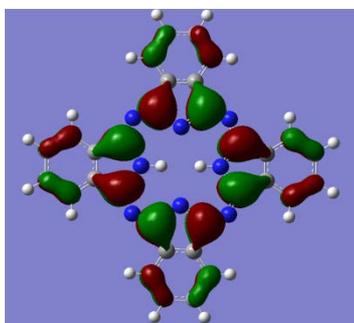


Fig.1 H_2Pc の HOMO の電子軌道

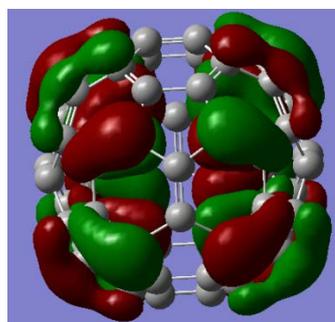


Fig.2 C_{60} の HOMO の電子軌道

次に H_2Pc と C_{60} を中心間距離 36 Å 程度まで近づけた系 (以下、この系を H_2Pc/C_{60} と表記する。) における HOMO、LUMO の電子軌道を Fig.3 に示した。その結果、 H_2Pc が正に、 C_{60} が負に、それ

ぞれ、僅かに電荷が偏った。また、 H_2Pc に注目すると、 C_{60} 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。 C_{60} に注目すると、 H_2Pc 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。

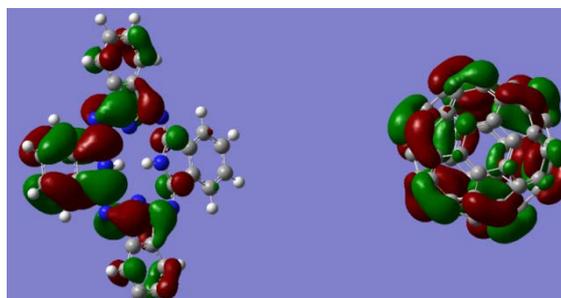


Fig.3 H_2Pc/C_{60} の HOMO、LUMO の電子軌道

続いて、 $CuPc$ 単体での HOMO の電子軌道を Fig.4 に示した。電子は H_2Pc と同様に均一に分布しており、その値は、 Cu が H_2 より電気的陽性度が高い分、偏りが大きくなった。次に、 C_{60} を分子間距離 36\AA 程度に近づけた系（以下、この系を $CuPc/C_{60}$ と表記する。）の HOMO、LUMO の電子軌道を Fig.5 に示した。 H_2Pc/C_{60} の場合と比較して、 $CuPc$ の電荷の偏りが小さくなっており、また、 C_{60} は電荷の偏りが全く見られなかった。

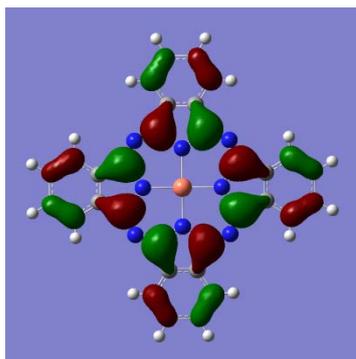


Fig.4 $CuPc$ の HOMO の電子軌道

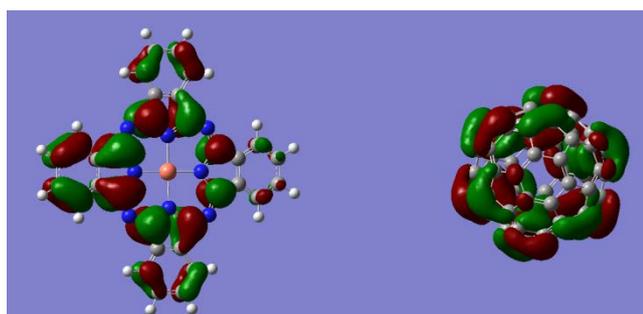


Fig.5 $CuPc/C_{60}$ の HOMO、LUMO の電子軌道

【まとめ】

Gaussian09 (Gaussian, Inc.) を用いて、 H_2Pc/C_{60} 、 $CuPc/C_{60}$ の 2 種類での計算機実験を行った。その結果、 H_2Pc/C_{60} 、 $CuPc/C_{60}$ ともに、電荷の移動もしくは電子密度の変化が見られた。Fig.3 と Fig.5 を比較すると、 H_2Pc/C_{60} の方が、より電子が移動しているように見える。従って、 H_2Pc/C_{60} の方が $CuPc/C_{60}$ よりキャリア発生が起こりやすく、太陽電池として向いていると推定できる。

参考文献

- [1] C.W.Tang:J.Appl.Phys.,48(1986)183
- [2] M.Hiramoto:J.Appl.Phys.,72(1992)3781
- [3] 日本化学会 編:「人工光合成と有機太陽電池」、化学同人、2010年7月20日 発行、pp.141-148
- [4] 成島和男、博士学位論文「有機半導体薄膜、有機液体におけるキャリア輸送に及ぼすフラーレンドーピングの影響」、茨城大学理工学研究科 平成10年3月
- [5] 成島和男、「バルクヘテロ型有機半導体における暗導電率の理論的解析」、日本コンピュータ化学会 2012 春季大会、pp.60-61