

## 太陽電池における励起子ダイナミクスの物理に関する理論的研究

(日女大<sup>1</sup>) ○村岡 梓<sup>1</sup>

Theoretical study on the physics of exciton dynamics in solar cells (<sup>1</sup>*Dept. of Mathematics, Physics and Computer Science, Japan Women's University*) ○Azusa Muraoka<sup>1</sup>

Organic thin-film solar cells, which are attracting attention as a renewable resource, have been reported to be effective in increasing short-circuit current due to the high absorption efficiency of visible light in the donor/acceptor layer. However, for further improvement of efficiency, it is important to clarify the dynamic process of excitons generated at the D/A interface and the photoelectric conversion mechanism, i.e., the dissociation of excitons and the diffusion process of generated carriers. We are focusing on the dissociation of excitons at the D/A interface and the promotion of free electron carriers to the electrode to elucidate the dynamic processes of excitons at the D/A interface in organic thin film solar cells.

Of particular interest is the proposal of two hypothesized processes by which photo-induced excitons generate free carriers. One is the *cool process*, in which excitons generated on the donor side relax to the charge transfer (CT) state and thermally unbind from the CT state to the charge separation (CS) state, and the other is the *hot process*, in which excitons at the D/A interface do not relax in the CT state but directly generate free charge. We have reported that the Frenkel exciton generated on the D side becomes a Wannier exciton at the interface and that the exciton size, i.e., electron-hole distance, correlates with the photoelectric conversion efficiency. The Wannier exciton in the initial stage of formation is considered to be a weakly bound electron-hole polaron pair, and the process of their dissociation into a free electron polaron and a hole polaron without relaxing to the charge-transfer state may correspond to a The process of their dissociation into free electron polarons and hole polarons, which diffuse without relaxing into the charge-transfer state, may correspond to the hot process. Therefore, we consider that the choice between the cool process and the hot process is due to the non-adiabatic process caused by the vibrational interaction in the initial Wannier excitonic state.

In this talk, we will present a theoretical study of the process of photo-induced exciton generation of free carriers based on density functional theory calculations.

**Keywords :** Organic solar cells, Charge transfer exciton, Exciton Dynamics, DFT calculation

再生可能資源として注目されている有機薄膜太陽電池は、D/A 層における可視光の吸収効率がいため、短絡電流の増加に有効であることが報告されているが、さらなる高効率化に向けては、D/A 界面で生成するエキシトンの動的過程と光電変換メカニズム、つまり、エキシトンの生成・解離と生成キャリアの拡散過程を明らかにすることが重要である。

我々は、有機薄膜太陽電池の D/A 界面のるエキシトンの動的過程の解明<sup>1</sup>にむけて、相界面におけるエキシトン生成と解離や自由電子の電極へのキャリアを促進に注目している。特に光誘起エキシトンが自由キャリアを生成する2つの過程の仮説の提唱は注目すべき点である。一つは、D 側で生成した励起子が電荷移動 (CT) 状態に緩和し、熱的に CT 状態の束縛が解かれることで電荷分離 (CS) 状態になる Cool

process、一つは、D/A 界面でエキシトンが CT 状態で緩和せず直接自由電荷生成する Hotprocess という過程である。現在までに、我々は、D 側で生成したフレンケル励起子が界面で電荷移動型励起子になり、励起子のサイズすなわち電子 正孔間距離が光電変換効率と相関することを報告した<sup>2</sup>。また、生成初期の電荷移動型エキシトンは、弱く束縛した電子ポーラロン・正孔ポーラロン対であると考え、それらが電荷移動状態へ緩和せずに解離してフリーな電子ポーラロンと、正孔ポーラロンになって拡散する過程が Hotprocess に対応するのではないかと予測している。このことより、Coolprocess、Hotprocess の選択の要因は、初期の電荷移動型励起子状態における振動的相互作用に起因する非断熱プロセスと考えている。本講演では、光誘起エキシトンが自由キャリアを生成する過程について、密度汎関数法計算による理論的研究について報告する。

- 1) Manipulation of Charge-Transfer States by Molecular Design: Perspective from “Dynamic Exciton”, H. Imahori, Y. Kobori, H. Kaji, *Acc. Mater. Res.***2021**, 2, 501.
- 2) Investigations on the charge transfer mechanism at donor/acceptor interfaces in the quest for descriptors of organic solar cell performance, A. Muraoka, M. Fujii, K. Mishima, H. Matsunaga, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, K. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.***2018**, 20, 12193.
- 3) Influence of Vibronic Interaction of Charge Transfer Excitons in PTB7/BTA-Based Nonfullerene Organic Solar Cells, S. Ikeyama, A. Muraoka, *J. Chem. Phys.*, **2023**, 159, 044307.