



Title	Charge Transport Dynamics in Organic Solar Cells Revealed by Time-Resolved Microwave and Transient Current Measurements
Author(s)	李, 紹先
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/98669
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (李 紹先)		
Title	Charge Transport Dynamics in Organic Solar Cells Revealed by Time-Resolved Microwave and Transient Current Measurements (時間分解マイクロ波および過渡電流測定による有機薄膜太陽電池の電荷輸送ダイナミクス)	
Abstract of Thesis <p>The power conversion efficiency (PCE) of bulk heterojunction (BHJ) organic solar cells (OSCs) has improved dramatically, approaching 20% over the past 20 years. However, determinations of the PCE and device parameters are still not fully understood, especially from the charge transport perspective. Charge transport is usually evaluated by charge carrier mobility (μ), which is conventionally regarded as a time-independent constant during charge transport. However, this time-independent μ often fails to account for the experimental OSC results. Recently, the μ in OSCs has been observed to be time-dependent during charge transport, decaying by as large as six orders in a wide timescale ($\sim 10^{-13}$–10^{-3} s). Therefore, measuring this μ decay is vital for quantitatively understanding charge transport and its correlation with the performance and device parameters of OSCs. However, reports on separately measuring time-dependent electron mobility (μ_e) and hole mobility (μ_h) in OSCs at a timescale of the typical charge extraction timescale ($\sim 10^{-8}$–10^{-4} s) are still rare.</p> <p>In this dissertation, I focused on measuring the charge transport dynamics (time-dependent carrier mobility) in bulk-heterojunction organic solar cells and investigated their correlation with solar cell performance and device parameters.</p> <p>In Chapter 2, I proposed a semi-empirical, quantitative formula to determine the optimum photoactive layer thickness (L_{opt}) in three polymer:fullerene OSCs, based on quantifying space-charge effect, carrier diffusion length and light absorption. A TOF-TRMC method combining simultaneous time-of-flight (TOF) and time-resolved microwave conductivity (TRMC) measurements was used to reveal the time-dependent μ_e and μ_h in these OSCs. The space charge effect and carrier diffusion length were quantified based on TOF-TRMC results. Light absorption was quantified by a proposed effective absorption efficient under AM 1.5G solar irradiation. A free-transport model was proposed to relate the above quantified results with L_{opt}, rendering derivation of the L_{opt} formula. Using this formula, the calculated/experimental L_{opt} values were in a good consistency. The formula reliability was further supported by the SCAPS simulation. Thus, a feasible L_{opt} formula for OSCs was demonstrated, offering guidance for enhancing the L_{opt} of OSCs for large-scale production.</p> <p>In Chapter 3, I studied the dynamic charge transport, light absorption, band diagrams, morphology, charge separation, and charge recombination in three brominated-ITIC:PM6 and pristine ITIC:PM6 BHJ OSCs. The charge transport dynamics were studied by TOF-TRMC measurements, which showed little correlation with the PCE of these OSCs. Instead, charge separation efficiency revealed by PL and PLQY measurements showed strong correlation with PCE. Further, the relative importance of each factor was obtained by elastic net regression analysis, indicating that charge separation and charge recombination are more significant factors for PCE in these NFA OSCs than charge transport. This chapter offers insights into the PCE-limiting factors of NFA OSCs.</p> <p>In Chapter 4, to tackle the thick film limitation in TOF-TRMC technique, I demonstrated a new CELIV-TRMC technique for measuring time-dependent μ_e and μ_h in thin-film OSCs from a purely experimental basis. A slope-injection-restoration voltage profile was newly proposed to determine the injected charge density with enhanced accuracy. Five BHJs were measured using CELIV-TRMC method, while the conventional polymer:fullerene BHJs (P3HT:PCBM and PffBT4T:PCBM) showed a faster decaying of μ_h and μ_e than the well-performing NFA OSCs (PM6:ITIC, PM6:IT4F, and PM6:Y6). From the time-dependent μ_h and μ_e results, the time-dependent mobility balance in these OSCs was also obtained. In particular, the high-performing PM6:Y6 exhibited a balanced dynamic μ_e/μ_h (~ 1.0–1.1), relatively large mobility values ($\sim 6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for both μ_e and μ_h), which correspond with its high FF and long diffusion length. The new CELIV-TRMC method offers a path toward a comprehensive understanding of dynamic carrier mobility and its correlation with OSC performance.</p>		

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (李紹先)		氏名
論文審査担当者	主査	教授 佐伯 昭紀
	副査	教授 中山 健一
	副査	教授 藤内 謙光
	副査	教授 櫻井 英博
	副査	教授 林 高史
	副査	教授 南方 聖司
	副査	教授 宇山 浩
	副査	教授 古川 森也
	副査	教授 能木 雅也
	副査	教授 古澤 孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文では、P型半導体ポリマーとN型半導体分子の混合バルクヘテロ接合 (bulk heterojunction, BHJ) からなる有機太陽電池 (organic solar cell, OSC) における電荷輸送ダイナミクス (時間依存電荷キャリア移動度) の評価に焦点を当て、それらが太陽電池性能にどのような影響を与えるかについて調べている。この時間依存電荷キャリア移動度に加え、電荷再結合速度や励起子消光などの周辺物性も評価して総合解析し、機械学習による解析も用いることで各パラメータの重要度や関連について議論している。

第1章では、本研究分野の背景を述べている。BHJ-OSCは軽量・安価・フレキシブルな次世代太陽電池として注目を集めている。その光電変換効率 (power conversion efficiency, PCE) は特にこの10年間で劇的に向上し、実用化の目安となる20%に近づいている。その高効率化や高安定化に向け、材料開発や発電メカニズムの理解は重要であるが、光照射で生成した電荷の輸送に関してPCEや素子パラメータがどのように影響しているのかはまだ完全には理解されていない。通常、電荷輸送特性は電荷キャリア移動度 (μ) によって評価できるが、これは従来、電荷輸送中の時間によって変化しない一定値と見なされてきた。しかし、この時間に依存しない μ では、OSCの実験結果を十分に説明できないことが多い。近年の研究で、OSC中の μ は時間依存的であり、広い時間スケール (約 10^{-13} ~ 10^{-3} 秒) で最大6桁も減衰することが示唆されている。したがって、この μ の減衰を測定することは電荷輸送を定量的に理解し、OSCの性能や素子パラメータとの相関を解明するために重要である。しかし、典型的な電荷抽出時間スケール (約 10^{-8} ~ 10^{-4} 秒) で OSCの時間依存電子移動度 (μ_e) および正孔移動度 (μ_h) を別々に測定する報告はほとんどない。以上の背景を基に、本論文での課題設定とアプローチ、結果およびその基礎科学的意味について記述している。

第2章では、空間電荷効果、キャリア拡散長、光吸収を定量化することによって、3つのポリマー：フラーレン OSCにおける最適な光活性層の厚さ (L_{opt}) を決定する半経験式を提案している。申請者は飛行時間 (time-of-flight, TOF) および時間分解マイクロ波伝導度 (time-resolved microwave conductivity, TRMC) 測定を組み合わせた TOF-TRMC 法を使用して、これらの OSCにおける時間依存的 μ_e および μ_h を測定することに成功した。空間電荷効果およびキャリア拡散長は TOF-TRMC 結果に基づいて定量化している。また、光吸収は疑似太陽光照射下での有効吸収効率によって定量化している。これらを基に、本論文では電荷キャリアの自由輸送モデルを提案し、上記の結果と L_{opt} を関連付け、 L_{opt} の半経験式の導出を行った。その結果、 L_{opt} の計算値と実験値は良好な一致を示し、提案式の有効性が示された。さらに、デバイスシミュレーション (SCAPS) によってこの L_{opt} 半経験式の信頼性を他の素子パラメータを使って実証した。以上により、OSCの L_{opt} を向上させるための L_{opt} 式を導出・検証し、大面積太陽電池作製における膜厚設計指針を提供した。

第3章では、非フラーレン電子アクセプター（non-fullerene acceptor, NFA）の代表であるITICに加え、3種類の臭素化分子（ITIC-Br）をp型半導体ポリマー（PM6）と混合させたBHJ-OSCを対象に、その電荷輸送、光吸収、バンドダイアグラム、膜形態、電荷分離および電荷再結合を総合的に評価している。さらに、これらの結果を素子PCEと関連付け、PCEの支配因子の解明を試みている。その結果、TOF-TRMC測定で得られた時間依存・電荷輸送ダイナミクスそのものは、PCEとほとんど相関は見られなかった。そこで、機械学習モデルの一種であるエラスティックネット回帰分析を行い、各物性パラメータの重要性を得た。その結果、発光（photoluminescence, PL）クエンチおよびその量子収率（PL quantum yield, PLQY）がPCEに最も影響を与える因子であることが分かった。したがって、これらのNFA OSCにおいては、電荷輸送よりもPLクエンチ（PLQY）と関連する電荷分離がPCEにとってより重要な要因であることが示された。本結果によって、ITIC-Br系でのNFA OSCのPCE支配因子に対して、新たな解析手法と知見が得られている。

第4章では、TOF-TRMC測定時の課題、すなわち実際のOSC素子の膜厚（100~200 nm）に比べて厚い膜（1 μm）を用いる必要がある点と電荷移動度絶対値を評価することが困難であるという点を克服するため、新しいCELIV（Charge extraction by linearly increasing voltage）-TRMC測定を提案している。このCELIV-TRMCでは実素子と同等膜厚のOSC素子を用いて、時間依存的な電子および正孔移動度を実験的に測定可能である。さらに、注入電荷密度を高精度に決定するために、線形増加電圧による注入と一定電圧で保持するCELIV電圧プロファイルを提案している。ポリマー・フラーレンおよびポリマー・NFAからなる5つのBHJ-OSCをCELIV-TRMC法で測定した結果、従来のポリマー・フラーレンBHJ（P3HT:PCBMおよびPffBT4T:PCBM）は高性能のNFA OSC（PM6:ITIC、PM6:IT4F、およびPM6:Y6）よりも μ_h および μ_e の減衰が速いことが示された。さらに、時間依存的な μ_h および μ_e の結果から、これらのOSCにおける時間依存的な移動度バランスが初めて得られた。特に高性能のPM6:Y6は、優れた時間依存移動度バランス μ_e/μ_h （約1.0~1.1）および比較的大きな移動度値（ μ_e および μ_h の両方で約 $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）を示し、OSCパラメータの一つであるフィルファクターが高いことと、これまで報告されている電荷キャリアの長い拡散長と一致している。この新しいCELIV-TRMC法は、薄膜OSC素子における動的な電子および正孔移動度の測定を可能にし、OSC性能と電荷移動特性の相関を包括的に理解するための方法を提供できる。

以上のように、本論文はBHJ-OPVにおける電荷輸送ダイナミクス（時間依存電荷キャリア移動度）の評価に焦点を当て、それらが太陽電池性能にどのような影響を与えるかについて新たな測定手法と解析法を提案している。また、実素子の最適膜厚やフィルファクターとの相関から、得られた時間依存電荷キャリア移動度とホール・電子移動度バランスの重要性を初めて明らかにしている。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。