逆構造ペロブスカイト太陽電池材料の積層膜界面における電荷移動の ESR 分光研究

Study on charge transfer at the interface of layered thin film of inverted perovskite solar-cell materials by ESR spectroscopy

筑波大数物 [1]，京大化研 [2]，筑波大エネ物質科学セ [3]

○木全 晴 [1]，五反田 武志 [1]，薛 冬 [1]，浅井 遥香 [1]，嶋﨑 愛 [2]，若宮 淳志 [2]，丸本 一弘 [1,3]

Univ. of Tsukuba[1], Kyoto Univ.[2], TREMS, Univ. of Tsukuba[3] °Haru Kimata[1], Takeshi Gotanda[1], Dong Xue[1], Haruka Asai[1], Ai Shimazaki[2], Atsushi Wakamiya[2], Kazuhiro Marumoto[1,3]

E-mail: s1820384@s.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】ペロブスカイト太陽電池はフレキシブル、低コスト、高効率の利点を持つ次世代太陽電池として注目されている[1]。最近、正孔輸送材料として poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate)（PEDOT:PSS）を用いた逆構造ペロブスカイト太陽電池が開発され、ヒステリシスが殆ど無いなど順構造よりも特性の良い結果が報告されている[2,3]。しかし、その電荷状態については微視的な観点からの詳細な研究は行われていない。本研究では、代表的なペロブスカイト太陽電池材料 $CH_3NH_3PbI_3$ を用いて PEDOT:PSS/ペロブスカイト積層膜試料を作製し、積層膜中の電荷状態について、電子スピン共鳴（ESR）分光により研究を行ったので報告する。

【実験】石英ガラス基板に PEDOT:PSS 溶液をスピンコートした薄膜試料（Sample 1）、PEDOT:PSS 層上に $CH_3NH_3PbI_3$ の成膜に使用するジメチルホルムアミド（DMF）：ジメチルスルホキシド（DMSO）溶媒のスピンコート処理をした薄膜試料（Sample 2）、PEDOT:PSS 層上に $CH_3NH_3PbI_3$ の DMF:DMSO 溶液をスピンコートした積層薄膜試料（Sample 3）の 3 種類の試料を作製した（**Fig. 1**）。ペロブスカイト製膜時には、アンチソルベント法により貧溶媒トルエンを滴下した。試料を ESR 試料管に入れ窒素雰囲気下で封止し、暗状態と疑似太陽光照射下で 4 K から室温までの温度範囲で ESR 測定を行った。

【結果】**Fig. 1** に室温で測定した暗状態での ESR スペクトルを示す。得られた g 因子は g = 2.003 であり、この信号は PEDOT:PSS 由来であると同定できた。ペロブスカイトを塗布した Sample 3 は信号強度が大きく減少し、この結果は暗状態で PEDOT:PSS とペロブスカイトのフェルミ準位を一致させる過程で、ペロブスカイト層から PEDOT:PSS 層へ電子移動が生じ、PEDOT:PSS 層中の正孔が減少したためだと考えられる（**Fig. 2**）。Sample 3 に疑似太陽光を照射した場合さらに PEDO:PSS の信号が減少した。この場合も同様に電子移動が起こっていると考えられる。

[1] M. Namatame *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110*, 123904. [2] B. Vaagensmith *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35861. [3] S. Li *et al.*, *Org. Electron.* **2016**, *39*, 304.

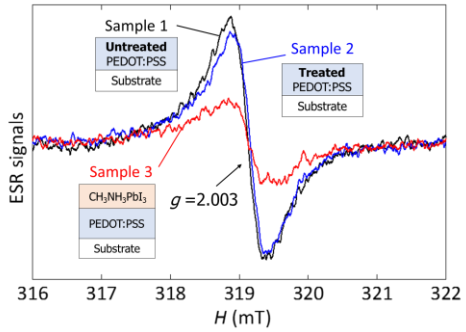

Fig. 1. Schematic cross sections of PEDOT:PSS thin films and PEDOT:PSS/$CH_3NH_3PbI_3$ layered thin film and their ESR spectrum at RT.

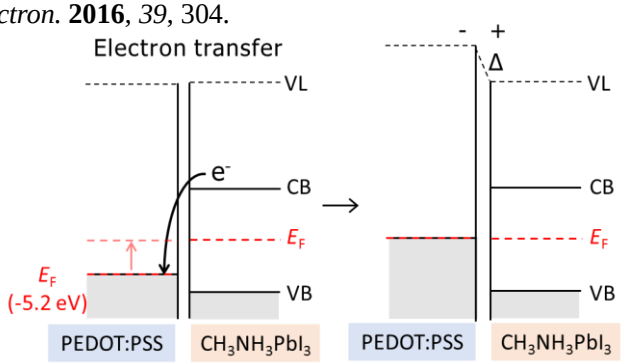

Fig. 2. Mechanism of the electron transfer at PEDOT:PSS/$CH_3NH_3PbI_3$ interface.