

新規正孔輸送材料を用いた鉛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 研究

ESR study of charge transfer at the interface of layered thin films of lead-based
perovskite solar cells with a novel hole-transport material

筑波大数物¹, 京大化研², 筑波大エネ物質科学セ³

○郷 湘濤¹, 渡邊 孝弘¹, 木全 晴¹, 薛 冬¹, 嶋崎 愛², 中村 智也², 若宮 淳志², 丸本 一弘^{1,3}
Univ. of Tsukuba¹, Kyoto Univ.², TREMS, Univ. of Tsukuba³ ○X. Zou¹, T. Watanabe¹, H. Kimata¹,
D. Xue¹, A. Shimazaki², T. Nakamura², A. Wakamiya², K. Marumoto^{1,3}

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

【序論】鉛ペロブスカイト太陽電池は低コストかつ高効率の特徴を持ち、光エネルギー変換効率 (PCE) は 25% を超え、次世代太陽電池として注目されている^[1]。順構造ペロブスカイト太陽電池で典型的に用いられている正孔輸送材料 (HTM) spiro-OMeTAD は、高コストの課題がある。そこで、安価な準平面骨格を用いた HTM が開発され、16% 超の素子効率が報告されている^[2]。しかし、新規 HTM を用いた素子の電荷状態については未解明な部分が多い。我々はこれまで電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を用いてペロブスカイト太陽電池材料や素子を研究し、ミクロな観点から電荷状態や素子の動作機構について報告してきた^[3]。本研究では spiro-OMeTAD と効率 17% 超の素子で使用されている準平面骨格 HND-2NOMe の積層膜試料を作製し、ESR 分光法により電荷状態と素子動作機構の研究を行ったので報告する。

【実験】石英基板に Li-TFSI, TBP, FK209 をドープした HTM (spiro-OMeTAD と HND-2NOMe) 溶液をスピンコートした単層薄膜試料、鉛ペロブスカイト層 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 上にドープした HTM 溶液をスピンコートした積層薄膜の 2 種類の試料を作製した。作製後は窒素雰囲気下で ESR 試料管に封止し、暗状態や疑似太陽光照射下で ESR 信号の測定を行った。

【結果】Fig. 1 に室温で測定した積層膜試料の疑似太陽光照射下での ESR スペクトルを示す。HTM 単膜では ESR 信号はほとんど増加しなかったのと対照的に、積層膜では大きく増加した。この結果は、光照射下でペロブスカイト層から HTM 層へ効率的に正孔移動が生じたためと考えられる。観測された信号の起源は HTM 層中にドーピング及び正孔移動により生じた正孔 (カチオン) であることが密度汎関数理論計算より立証されている。Fig. 2 に積層膜のスピンの数 (N_{spin}) の疑似太陽光照射下での過度応答特性を示す。Perovskite/spiro-OMeTAD 積層膜では光照射後の暗状態で N_{spin} が大きく減少し、残留 N_{spin} が小さいのに対し、perovskite/HND-2NOMe では N_{spin} が緩やかに減少し、残留 N_{spin} が多いことが観測された。この結果は、HND-2NOMe の HOMO 準位が spiro-OMeTAD よりも浅いため、電荷分離後の再結合が生じにくいことに由来していると考えられる。

[1] S. M. Sawanta *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *10*, 1039. [2] H. Nishimura *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656. [3] M. Namatame *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110*, 123904.

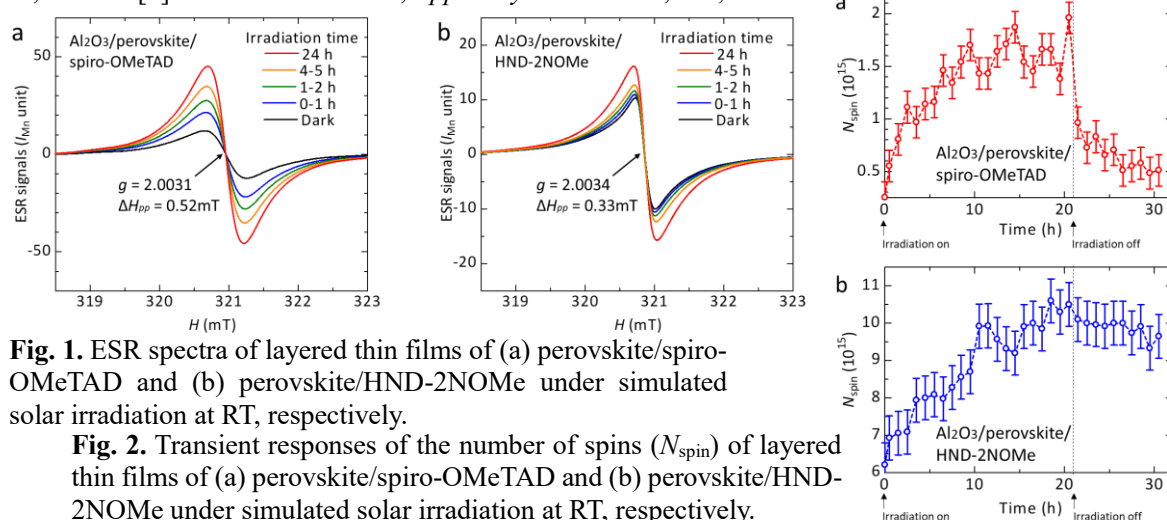


Fig. 1. ESR spectra of layered thin films of (a) perovskite/spiro-OMeTAD and (b) perovskite/HND-2NOMe under simulated solar irradiation at RT, respectively.

Fig. 2. Transient responses of the number of spins (N_{spin}) of layered thin films of (a) perovskite/spiro-OMeTAD and (b) perovskite/HND-2NOMe under simulated solar irradiation at RT, respectively.