

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13329

研究課題名(和文)ペロブスカイト太陽電池のスピン形成・電荷蓄積の直接観測と特性向上

研究課題名(英文)Direct observation of spin formation and charge accumulation in perovskite solar cells and the performance improvement

研究代表者

丸本 一弘 (MARUMOTO, Kazuhiro)

筑波大学・数理工学系・准教授

研究者番号：50293668

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ペロブスカイト太陽電池は高効率かつ低コストで作製できる次世代太陽電池として現在注目されている。本研究ではペロブスカイト太陽電池の劣化機構の解明のため、電子スピン共鳴分光を用いて素子動作中のペロブスカイト太陽電池内部のスピン・電荷状態を微視的な観点から直接的に観測した。その結果、スピン・電荷状態と素子特性劣化との相関を見出し、素子の劣化機構の起源を明らかにした。このような分子レベルでのスピン・電荷状態と素子特性劣化との相関の解明は、素子動作機構に深い洞察を与え、素子特性の更なる向上に有効であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Perovskite solar cells have attracted much attention as a next-generation solar cell because they show high efficiency and can be fabricated at a low-cost fabrication process. In this study, we have directly observed spin and charge states in perovskite solar cells under device operation using electron spin resonance spectroscopy from a microscopic viewpoint in order to elucidate the degradation mechanism of the cells. As a result, we have found the correlation between the spin-charge states and the degradation of the device performance, and have clarified the origin of the degradation mechanism of the cells. Such elucidation of the correlation between the spin-charge states and the performance degradation at the molecular level would give deep insight into the operation mechanism of the cells and would be useful for further improvement of the device performance.

研究分野：有機半導体

キーワード：ペロブスカイト太陽電池 電子スピン共鳴分光 ミクロ特性評価 素子動作機構 素子劣化機構 スピン状態 電荷状態 ドーピング効果

1. 研究開始当初の背景

最近、ペロブスカイトを用いた高効率を示す新型の有機・無機ハイブリッド太陽電池の開発が行われ、20%近い変換効率も報告され、極めて注目されている。このペロブスカイト太陽電池の実用化のためには、変換効率の更なる向上に加えて、素子内部で生じる本質的な劣化機構の解明が不可欠である。これまで申請者らは、太陽電池の劣化機構解明を行うため、分子レベルで材料評価を行える高感度な手法である電子スピン共鳴(ESR)分光を、有機薄膜太陽電池に適用し、素子中の有機薄膜内や有機積層膜界面などにおけるスピン・電荷状態のミクロ評価を世界で初めて行い、素子の本質的な劣化機構の解明に成功している。(K. Marumoto et al., *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 591, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2362、ほか)。また、ごく最近、ペロブスカイト太陽電池の予備的な ESR 研究も開始した。

2. 研究の目的

本研究では、ESR 法を高効率なペロブスカイト太陽電池に適用し、素子動作中の ESR 観測によるミクロ特性評価を進めながら、これまで研究されていない高効率ペロブスカイト太陽電池における本質的な素子劣化機構の解明を徹視的な観点で行う。この研究により、まず、(a)素子作製時の素子中のスピン・電荷状態(欠陥状態や電荷移動)を明らかにする。次に、(b)素子動作時の電荷蓄積を直接観測し、素子特性の劣化機構を解明する。電荷蓄積と素子特性劣化との相関を明らかにする。さらに、この素子劣化機構に基づいて、(c)素子構造の改良による素子性能向上の実証と、素子耐久性の大幅な向上を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、高効率を示すペロブスカイト太陽電池を作製し、スピンを持つ電荷を ESR で検出すると共に、太陽電池特性を調べ、その系統的な研究により、素子中の有機・無機集合体の局所構造や電荷状態などのミクロ特性と、太陽電池特性との相関を解明する。特に、素子作製時のスピン形成や素子動作時の電荷蓄積を分子・原子レベルで直接観測し、同一素子で同時に測定した素子特性の劣化との相関を調べる。そして、高効率ペロブスカイト太陽電池素子の本質的な素子劣化機構を解明し、高効率長寿命な素子の作製指針をミクロな観点から得て素子改良を行い、素子性能の向上と素子耐久性の大幅な向上を目指す。実績がある高効率なペロブスカイト太陽電池およびそれらの積層膜試料を作製し、ESR 研究を進める。

4. 研究成果

実験で用いる光誘起 ESR 法は電荷のスピンを観測する手法であり、得られるパラメータの g 因子からは分子・原子種、線幅からはスピンの置かれた環境、積分強度からはスピ

ン数の情報が得られる。本研究では、素子動作状態で疑似太陽光を照射しながら ESR 信号を観測する手法により、スピン・電荷状態と素子特性との相関やその過渡応答特性を研究した。

試料作製では、光活性層に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 構造のペロブスカイト、正孔輸送材料 (HTM) に spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene) を用いた。Quartz/ITO (150 nm)/compact TiO_2 (20 nm)/ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (~300 nm)/spiro-OMeTAD (~300 nm)/Au (100 nm) 構造の素子を作製した。素子性能の向上のため、spiro-OMeTAD には Li-TFSI (lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide)、TBP (4-tert-butylpyridine)、FK102 (tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(II) dihexafluorophosphate) がドーピングされている。素子を ESR 試料管に N_2 雰囲気下で封入した後、素子動作状態で ESR 信号および素子特性の同時測定を疑似太陽光照射下で行った。また、得られた信号の解析を行うために素子の低温測定及び単層試料(ITO/spiro-OMeTAD) や積層試料(ITO/compact $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{spiro-OMeTAD}$) の測定を行った。

ペロブスカイト太陽電池を短絡状態及び開放状態に保持し、ESR 測定と素子性能の同時測定を行った。図 1a に短絡状態、図 1b に開放状態を保持した状態の ESR 信号の疑似太陽光照射時間依存性を示す。光照射時間の増加に伴って信号強度が大きくなっており、蓄積電荷数が増加していくことが観測された。また、得られた g 因子は ITO/spiro-OMeTAD の単膜試料から測定された値や先行研究の

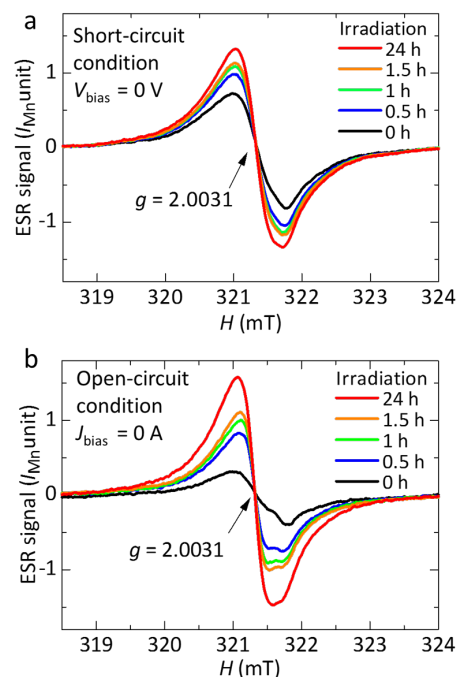


図 1 ペロブスカイト太陽電池の ESR 信号の(a)短絡状態および(b)開放状態における疑似太陽光照射時間依存性。

値と一致していることから素子において電荷蓄積が生じている材料は HTM である spiro-OMeTAD であると同定できた。また、他の材料は低温でなければ ESR 観測できないため、素子を疑似太陽光照射後に 4 K に冷却し測定することで他の層での電荷蓄積の有無を検証した。その結果、spiro-OMeTAD 以外の信号は観測されなかったため、電荷蓄積は spiro-OMeTAD のみで生じていることが確認された。

得られた ESR 信号からスピン数 N_{spin} を算出した。短絡状態保持の場合は短絡電流密度 J_{sc} 、開放状態保持の場合は開放電圧 V_{oc} との比較を行い、疑似太陽光照射時の過渡応答特性を測定した結果をそれぞれ図 2a, b に示す。短絡状態では J_{sc} が光照射直後に急激に低下し、その後、緩やかに増加し続けた。この結果から電荷蓄積によって J_{sc} が変化することが示された。短絡電流の変化の起源として、減少時には N_{spin} 増加に由来する電荷散乱による影響、増加時には N_{spin} 増加に由来するトラップ準位のフィリングによる移動度向上の影響が考えられる。また、 V_{oc} は光照射直後から緩やかに減少し続けた。この結果から電荷蓄積によって V_{oc} の減少が引き起こされていることが示された。蓄積電荷により界面電気双極子層が形成された場合、蓄積電荷の増加数と開放電圧の減少量は比例関係にあることが知られている。今回の測定によって spiro-OMeTAD と金電極との界面に生じた電荷蓄積が原因で界面電気双極子層が形成され、開放電圧の減少が引き起こされたと考えられる。

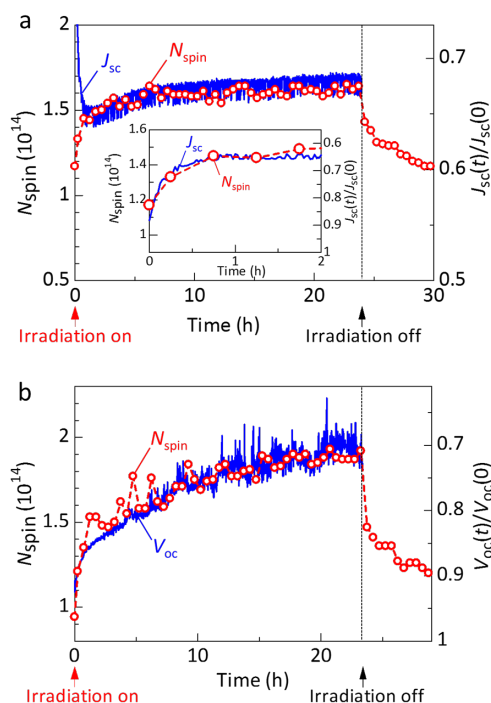


図 2 ペロブスカイト太陽電池のスピン数 N_{spin} と (a) 短絡電流密度 J_{sc} および (b) 開放電圧 V_{oc} の疑似太陽光照射時の過渡応答特性。

今回の研究により、疑似太陽光を照射することで素子動作中の HTM である spiro-OMeTAD に電荷蓄積が生じていることがその場観測により直接的に実証された。この電荷蓄積の増加によって短絡電流密度の低下及び増加や開放電圧の減少が生じることが分かった。この結果より、素子性能の劣化を防ぐには spiro-OMeTAD のドーピングを高め深いトラップ準位を埋めることで spiro-OMeTAD 中の移動度を向上させることや、spiro-OMeTAD と金電極との界面での界面電気双極子層の形成を防ぐことが重要であることが考えられる。その他、紫外光照射によって TiO_2 から spiro-OMeTAD 層への逆電子移動が生じていることを ESR により直接観測した。逆電子移動は HTM へ影響を与えるため、ペロブスカイト層の欠陥 (ポイド) を防ぐことで漏れ電流を抑えてシャント抵抗を上げることが素子性能の向上につながると考えられる。今回の研究で示されたように、素子動作時に素子内部のスピン・電荷状態を微視的な観点から研究を行うことで素子性能の向上へ向けた新たな指針を得ることができた。このような分子・原子レベルでのスピン・電荷状態と素子特性劣化との相関の解明は、今後、素子動作機構に深い洞察を与え、素子特性の更なる向上に有効であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 17 件)

G. Sato, D. Son, T. Ito, F. Osawa, Y. Cho and K. Marumoto, "Direct Observation of Radical States and the Correlation with Performance Degradation in Organic Light-Emitting Diodes During Device Operation", *Physica Status Solidi A* **215**(7) (2018) 1700731-1-10. 査読有 (DOI:10.1002/pssa.201700731) (Article-selected for cover art)

K. Marumoto, T. Fujimori and Y. Yamaki, "Investigation of Degradation Mechanism of Pentacene/ C_{60} Heterojunction Solar Cells", *Journal of Photopolymer Science and Technology* **30**(5) (2017) 569-575. 査読有 (DOI: 10.2494/photopolymer.30.569)

T. Kusumi, T. Kuwabara, K. Fujimori, T. Minami, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, T. Murakami, V. A. S. A. Rachmat and K. Marumoto, "Mechanism of Light Soaking Effect in Inverted Polymer Solar Cells with Open-Circuit Voltage Increase", *ACS Omega* **2**(4) (2017) 1617-1624. 査読有 (DOI: 10.1021/acsomega.7b00097)

K. Marumoto, A. Kosuga, D. Liu, O. Takeuchi and H. Shigekawa, "Dependence of the device performance of polymer solar cells on the insertion

of metal nanoparticle layers at the electron-collecting electrodes", *Electrochemistry* **85**(5) (2017) 272-275. 査読有 (DOI:10.5796/electrochemistry.85.27)

M. Namatame, M. Yabusaki, T. Watanabe, Y. Ogomi, S. Hayase and K. Marumoto, "Direct observation of dramatically enhanced hole formation in a perovskite-solar-cell material spiro-OMeTAD by Li-TFSI doping", *Applied Physics Letters* **110**(12) (2017) 123904-1-5. 査読有 (DOI:10.1063/1.4977789) (APL Editor's Pick, AIP Publishing press release)

N. Fujita, D. Matsumoto, Y. Sakurai, K. Kawahara, H. Ago, T. Takenobu and K. Marumoto, "Direct observation of electrically induced Pauli paramagnetism in single-layer graphene using ESR spectroscopy", *Scientific Reports* **6** (2016) 34966-1-8. 査読有 (DOI:10.1038/srep34966)

D. Son, T. Kuwabara, K. Takahashi and K. Marumoto, "Direct Observation of UV-Induced Charge Accumulation in Inverted-type Polymer Solar Cells with a TiO_x Layer: Microscopic Elucidation of the Light-Soaking Phenomenon", *Applied Physics Letters* **109**(13) (2016) 133301-1-5. 査読有 (DOI:10.1063/1.4963285)

Z. Geng, G. Sato, K. Marumoto and M. Kijima, "D- -A polysulfones for blue electroluminescence", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **54**(21) (2016) 3454-3461. 査読有 (DOI:10.1002/pola.28233)

K. Marumoto, D. Liu and M. Yabusaki, "ESR Study of Degradation Mechanism Due to Charge Formation in Polymer Solar Cells", *Journal of Photopolymer Science and Technology* **29**(4) (2016) 541-545. 査読有 (ISSN 0914-9244)

K. Kang, S. Watanabe, K. Broch, A. Sepe, A. Brown, I. Nasrallah, M. Nikolka, Z. Fei, M. Heeney, D. Matsumoto, K. Marumoto, H. Tanaka, S. Kuroda and H. Sirringhaus, "2D coherent charge transport in highly ordered conducting polymers doped by solid state diffusion", *Nature Materials* **15** (2016) 896-902. 査読有 (Doi:10.1038/nmat4634)

Y. Tamai, H. Ohkita, M. Namatame, K. Marumoto, S. Shimomura, T. Yamanari and S. Ito, "Light-Induced Degradation Mechanism in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene

Blend Solar Cells", *Advanced Energy Materials* **6**(11) (2016) 1600171-1-7. 査読有 (DOI:10.1002/aenm.201600171)

D. Matsumoto, K. Yanagi, T. Takenobu, S. Okada and K. Marumoto, "Electrically induced ambipolar spin vanishments in carbon nanotubes", *Scientific Reports* **5** (2015) 11859-1-9. 査読有 (DOI:10.1038/srep11859)

T. Kuwabara, K. Yano, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi, D. Son and K. Marumoto, "Mechanistic Investigation into the Light Soaking Effect Observed in Inverted Polymer Solar Cells Containing Chemical Bath Deposited Titanium Oxide", *The Journal of Physical Chemistry C* **119**(10) (2015) 5274-5280. 査読有 (DOI:10.1021/jp509879v)

[学会発表](計49件)

K. Marumoto, "Direct Observation of Charge States in Organic and Perovskite Solar Cells During Device Operation Using Electron Spin Resonance Spectroscopy", BIT's 4th Annual World Congress of Smart Materials-2018 (WCSM-2018), Osaka, Japan, March 8, 2018. <Invited>

K. Marumoto, "Electrically controllable spin states in single-layer graphene: direct observation by ESR spectroscopy", 15th Annual Congress on Materials Research and Technology (Materials Research 2018), Holiday Inn Paris, Paris, France, February 19, 2018. <Invited>

K. Marumoto, M. Namatame, Y. Ogomi, S. Hayase, "Direct Observation of dramatically enhanced hole formation in a perovskite-solar-cell material spiro-OMeTAD by Li-TFSI doping", Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics conference (AP-HOPV 18), Kitakyusyu, Japan, January 29, 2018.

K. Marumoto, "Direct Observation of Charge States in Perovskite Solar Cells using Electron Spin Resonance Spectroscopy", Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 20017), GIS Tech Convention Center, Taipei, Taiwan, December 22, 2017. <Invited>

K. Marumoto, "Charge states and ESR spectroscopy in perovskite solar cells and their materials", International Workshop on Advanced Materials and Device Technology (IWAMD-2017), Anna University, Chennai, India, November 24, 2017. <Keynote>

K. Marumoto, "Electron spin resonance (ESR) study of single-layer graphene: basics of ESR and its application along with interpretation", Pure and Applied Chemistry Seminar, University of Kota, Kota, India, November 21, 2017. <Invited>

K. Marumoto, "Direct observation of electrically controllable spin states in single-layer graphene using electron spin resonance spectroscopy", 2nd World Congress and Expo on Graphene & 2D Materials, H4 Hotel Frankfurt Messe, Frankfurt, Germany, November 7, 2017. <Plenary>

丸本一弘, 「有機半導体光デバイスにおける電荷状態と素子性能の劣化機構のミクロ解析」, 第66回高分子討論会、愛媛大学、松山、2017年9月20日<招待講演>

丸本一弘, 「電子スピン共鳴分光を用いた有機エレクトロニクス材料およびデバイスのミクロ解析と素子特性向上」, 住友化学講演会、住友化学株式会社、つくば、2017年7月24日<招待講演>

K. Marumoto, "Investigation of the Degradation Mechanism of Pentacene/C₆₀ Heterojunction Solar Cells and the Improvement of Lifetimes by Inserting Buffer Layers", The 34th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-34), International Conference Hall Makuhari Messe, Chiba, Japan, June 29, 2017. <Invited>

渡邊孝弘、生天目美貴、山成敏広、丸本一弘, 「鉛ペロブスカイト太陽電池における素子動作中の電荷蓄積状態の光誘起 ESR 研究」, 第64回応用物理学会春季学術講演会、14a-303-7、パシフィコ横浜、横浜、2017年3月14日

丸本一弘, 「有機半導体材料及びデバイスの電子スピン共鳴分光による研究」, 物質科学セミナー、筑波大学、つくば、2017年2月21日<招待講演>

渡邊孝弘、生天目美貴、山成敏広、丸本一弘, 「素子駆動中のペロブスカイト太陽電池における電荷蓄積状態の ESR 研究」, 第55回電子スピンサイエンス学会、大阪市立大学、大阪、2016年11月12日

K. Marumoto, "Light-induced ESR spectroscopy of charge states in polymer solar cells during device operation", International Conference: Recent Advances in Photovoltaics, Asia Bukhara Hotel, Bukhara, Uzbekistan, September 29, 2016. <Invited>

丸本一弘, 「イオン液体駆動トランジスタの電子スピン共鳴分光」, M&BE 新分野開拓研究会 2016「有機イオンエレクトロニクスの

進展」, 明治大学、東京、2016年8月30日<招待講演>

K. Marumoto, "New Analytical Methods for Microscopic Characterization of Organic Devices using Electron Spin Resonance Spectroscopy", The 14th International Nanotech Symposium & Nano-Convergence Expo in Korea (NANO KOREA 2016), KINTEX, Gyeonggi-do, Korea, July 13, 2016. <Invited>

丸本一弘, 「有機デバイスの電子スピン共鳴分光による研究」, 高分子分析研究懇談会第383回例会、ラフレさいたま、さいたま、2016年7月2日<招待講演>

K. Marumoto, "ESR Study of Degradation Mechanism Due to Charge Formation in Polymer Solar Cells", The 33rd International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-33), International Conference Hall Makuhari Messe, Chiba, Japan, June 24, 2016. <Invited>

丸本一弘, 「有機エレクトロニクス材料とデバイスの ESR 研究」, 第3回有機エレクトロニクス研究会、和歌山大学産学連携・研究支援センター、和歌山、2016年2月22日<招待講演>

丸本一弘, 「有機発光ダイオード材料および素子中の電荷状態の電子スピン共鳴分光による研究」, 日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会 有機光エレクトロニクス部会第68回研究会、京都大学、宇治、2016年1月25日<招待講演>

⑲ K. Marumoto, "ESR spectroscopy of excited states in conducting polymers and their devices", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM2015), Hawaii Convention Center, Honolulu, USA, December 17, 2015. <Invited>

⑳ 丸本一弘, 「ESR を用いた有機太陽電池の劣化メカニズム解明」, 2015年有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会「次世代太陽エネルギー変換デバイスの研究開発を支える先端計測」, 電気通信大学、調布、2015年11月6日<招待講演>

㉑ 丸本一弘, 「有機界面におけるスピン形成の直接観測と素子性能との相関の解明」, 第19回 ESR フォーラム研究会、東京工業大学、東京、2015年7月24日<招待講演>

㉒ 丸本一弘, 「Bathocuproine (BCP) 界面におけるスピンの直接観測: BCP/金属 (Al or Au) 薄膜の ESR 研究」, 有機 EL 討論会第20回例会、千葉大学、千葉、2015年6月19日、<招待講演>

〔図書〕(計5件)

K. Marumoto, "Electron Spin Resonance Spectroscopy of Single-Walled Carbon-Nanotube Thin-Films and their Transistors", *Frontiers in Magnetic Resonance: Electron paramagnetic resonance in modern carbon-based nanomaterials*, eds. H. A. H. Kassiba and D. Savchenko (Bentham Science Publishers, Sharjah, 2018) Volume 1, Chapter 10 (page 130-146) (in press).
K. Marumoto, "Degradation of OLEDs: Analysis by ESR", *Handbook of Organic Light-Emitting Diodes*, eds. C. Adachi, R. Hattori, H. Kaji and T. Tsujimura (Springer, Berlin, 2018) Chapter 28.1 (in press).

丸本一弘、「有機薄膜太陽電池の劣化機構のミクロン解明と耐久性向上」太陽光と光電変換機能 - 異分野融合から生まれる次世代太陽電池 -、(シーエムシー出版、東京、2016) 第5章6節(299-307頁)。(ISBN978-4-7813-1137-1)

丸本一弘、「ESRを用いた有機太陽電池の劣化メカニズム解明」次世代太陽エネルギー変換デバイスの研究開発を支える先端計測、(応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会、東京、2015) (33-42頁)。(ISBN978-4-86348-540-2)

丸本一弘、「有機薄膜の電荷輸送特性 - ESR解析 -」先端 有機半導体デバイス - 基礎からデバイス物性まで -、(オーム社、東京、2015) 第5章6節(372-384頁)。(ISBN978-4-274-21778-4)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 電子スピン測定用ホルダおよび電子スピン測定装置

発明者: 丸本一弘

権利者: 筑波大学

種類: 特許

番号: 特願 2018-006469

出願年月日: 平成 30 年 1 月 18 日

国内外の別: 国内

取得状況(計1件)

名称: ELECTRON SPIN MEASUREMENT DEVICE AND MEASUREMENT METHOD

発明者: Kazuhiro Marumoto

権利者: University of Tsukuba

種類: 特許

番号: 10-1671041

取得年月日: Oct. 25, 2016

国内外の別: 国外(韓国)

〔その他〕

プレスリリース

丸本一弘、「正電荷のドーピングが太陽

電池を高効率化させる ~ 太陽電池の構成材料のミクロな挙動を実験的に解明 ~」、筑波大学プレスリリース、2017年3月22日。

丸本一弘、「太陽電池の構成材料のミクロな挙動を実験的に解明」、九州工業大学プレスリリース、2017年3月22日。

K. Marumoto, "Revealing the Microscopic Mechanisms in Perovskite Solar Cells", *AIP Publishing in the News*, March 21, 2017.

報道

丸本一弘、「有機電子デバイスの劣化機構 世界初の in-situ 測定」、株式会社 JEOL RESONANCE、2015年5月20日、導入事例。

丸本一弘、「有機電子デバイスの劣化機構 世界初の in-situ 測定」、株式会社 JEOL 「ソリューションニュース」、2015年4月30日、No. 103。

丸本一弘、「有機電子デバイスの劣化機構 世界初の in-situ 測定」、株式会社 JEOL RESONANCE フリーペーパー 「キョウメイ」、2015年4月1日、2015 Spring vol. 012。

ホームページ

http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~marumoto_lab/index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丸本 一弘 (MARUMOTO, Kazuhiro)

筑波大学・数理物質系・准教授

研究者番号: 50293668

(2) 研究分担者

尾込 裕平 (OGOMI, Yuhei)

九州工業大学・生命体工学研究科・助教

研究者番号: 10718703

(3) 連携研究者

早瀬 修二 (HAYASE, Shuji)

九州工業大学・生命体工学研究科・教授

研究者番号: 80336099