

令和 4 年 6 月 29 日現在

機関番号：54502

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15521

研究課題名（和文）ペロブスカイト太陽電池と構成材料の光キャリアダイナミクスとその電子状態解析

研究課題名（英文）Photocarrier dynamics in perovskite solar cells and their constituent materials and analysis of their electronic structure

研究代表者

濱田 守彦（Morihiro, Hamada）

神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・講師

研究者番号：70827948

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ヨウ化鉛メチルアンモニウムはペロブスカイト太陽電池材料として精力的に研究が行われているが、光電変換機構の根幹である電荷分離状態の観測は行われていない。本研究ではMAPbI₃の電荷分離状態の直接観測を時間分解電子常磁性共鳴分光法（TREPR法）により試みた。しかし、電化分離状態の観測はできなかった。

電荷分離により生成された電子がトラップサイトに捕捉されていると考え、トラップサイトからの電荷の解放の研究に着手した。具体的には2色TREPR法を開発した。有機薄膜太陽電池材料の薄膜を用いた。現在はトラップサイトからの電荷の解放結果を得たが、解析プログラムの作成中である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではMAPbI₃の電荷分離状態の直接観察にまでは至らなかったが、2色TREPR法の開発は完了しており、今後は解析プログラムの開発と一般化によりさまざまな試料における電化分離状態の詳細な構造解析が可能になることが本研究の学術的意義である。一方、詳細な構造解析結果の実現は、その後の各種デバイス開発前に多量の知識を蓄えられるため、今以上に効率的に材料選定できるようになる。これが本研究の社会的意義である。

研究成果の概要（英文）： methylammonium Lead iodide (MAPbI₃) has been intensively investigated for perovskite solar cells, but the charge separation state, which is the basis of the photoelectric conversion mechanism, has not been observed. In this study, we attempted to directly observe the charge-separation state of MAPbI₃ by time-resolved electron paramagnetic resonance spectroscopy (TREPR). However, we couldn't observe the charge-separated state.

We considered that the electrons produced by charge separation are trapped at the trap site, and started to study the release of charge from the trap site. Specifically, we developed a two-color TREPR method. For the sample, we used a mixed thin film of PTzBT-BOHD and PC71BM, which were developed as candidates for organic thin film solar cell materials. Currently, we have obtained the results of charge release from the trap sites and are in the process of developing an analysis program.

研究分野：光化学

キーワード：光化学 電荷分離 ペロブスカイト 磁気共鳴 有機薄膜太陽電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年精力的に研究されているペロブスカイト太陽電池では、電子・正孔輸送材料を用いることでペロブスカイト中に生成した励起子を高効率に乖離させている。一般的に電子輸送材料には二酸化チタンやフラーレン誘導体が用いられている。本研究では時間分解常磁性共鳴(Time-resolved Electron Paramagnetic Resonance: TREPR)法を用いてペロブスカイト中における光誘起電荷分離状態を直接観測することにより、ペロブスカイト太陽電池における電子移動メカニズムの解明を目的としている。高効率化を目指す上で、各現象の詳細を知ることは大変重要であり、電荷分離状態の観測は太陽電池の初期電荷分離状態を知る上で重要と考えている。

本研究では、MAPbI₃ によるペロブスカイトを台湾の國立交通大學(現: 國立陽明交通大學)の Dr. Efat Jokar が作製し、申請者が TREPR 法により電荷分離状態の観測を試みた。Dr. Efat Jokar は有機・無機化合物合成のエキスパートであり、申請者の以前の研究の共同研究者であったため、依頼し、本共同研究が実現した。Figure 1 に Methylammonium Lead Iodide (MAPbI₃) を基盤とするペロブスカイト太陽電池の構造を示す。ペロブスカイト太陽電池とは、太陽光により励起されたペロブスカイト層において励起子が生成し、電子輸送材料と正孔輸送材料方向に電子と正孔がそれぞれ電荷分離後に移動し、電流として取り出される仕組みである。本研究ではペロブスカイトに MAPbI₃、電子輸送材料に PCBM、正孔輸送材料に Spiro-MeOTAD を検討している。

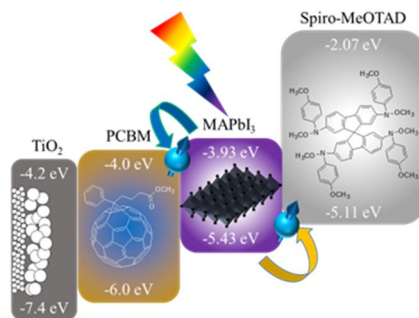


Fig. 1. The schematic image of potential energy level diagram for each component.

しかし、MAPbI₃ のペロブスカイトや正孔輸送材料(Spiro-MeOTAD)を塗布した MAPbI₃ に対して TREPR 測定を実施したが、再現性のよい結果を得ることはできなかった。MAPbI₃ の蛍光寿命は数百 μ s であることから TRPER の観測可能時間領域であることは判明していたが、現実には電荷分離状態の観測ができなかったため、観測が難しい原因の考察を行った。TREPR 法による電荷分離状態の直接観測が難しい理由は 2 点考えられる：電荷分離状態の初期過程は複雑な時間スケールのため観測できない。S. Narra らにより MAPbI₃ 中の励起子は電荷分離と励起子の再形成により蛍光寿命の長寿命化が報告されている。MAPbI₃ 薄膜は太陽電池特性が高いため、Figure 2 の通り、MAPbI₃ の粒径が大きく緻密である。試料の重さに対して粒の総表面積が小さいため、表面欠陥に捕捉される電荷数が減少し、観測難易度が高くなっている。以上が研究当初の背景および結果である。研究遂行のためには上記課題の解決が必要と考え、上記課題の解決を目的として、研究テーマを再検討した。

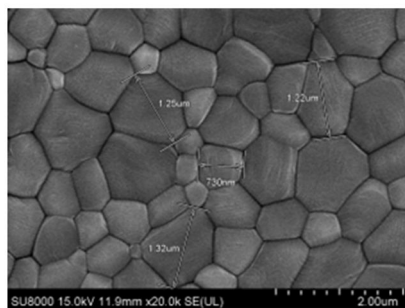


Fig. 2. SEM image of MAPbI₃ PSK thin film on the ITO substrate.

2. 研究の目的

粒径が大きく緻密な MAPbI₃ 薄膜であろうと粒界には表面欠陥は多数存在する。電荷分離状態の観測強度の向上には表面欠陥に捕捉されている電子・正孔を励起して束縛から解放することが重要と考えた。そのため、現在の単一励起光源による光励起(Pump 光)、マイクロ波による観測ではなく、Pump 光による励起後に Push 光を導入することで表面欠陥に捕捉されている電子・正孔を解放し、マイクロ波により観測する Two-color TREPR 法の開発および解析方法の確立を目的とした。Two-color TREPR 法の開発および解析方法を確立すれば、既存の太陽電池材料を含めた電荷分離状態の増強法の提案が可能であり、Push 光の波長・エネルギーは束縛電子・正孔の解放エネルギー、すなわちトラップサイトの深さであるため、Push 光の波長可変を可能にすればトラップサイトの情報も得られる。高効率の太陽電池作製には重要な情報になり得るため、本研究は極めて重要と考えられる。

3. 研究の方法

トラップサイト数、すなわち表面欠陥の数は MAPbI₃ 薄膜よりも高分子薄膜の方が多いため、試料を有機薄膜太陽電池材料として開発された PTzBT-BOHD と PCBM の混合薄膜とし、Pump 光は PTzBT-BOHD が吸収する 532 nm の ns レーザー(Minilite II、Continuum)、Push 光は PTzBT-BOHD が吸収しない 1064 nm の ns レーザー(Minilite II、Continuum)を用いた。Pump 光導入後 0.8 μ s に Push 光を導入した。また、試料の温度は 80K として電荷分離状態を観測しやすい低温条件とした。

TREPR および Two-color TREPR 信号は試料におけるマイクロ波の誘電損失量である。そのため、共鳴磁場よりも低磁場で信号の出ない磁場強度をベースラインとし、各磁場強度における誘電損失量からベースラインの誘電損失量を引くことにより各磁場強度における光誘起誘電損失量を算出している。試料が吸収しない 1064 nm の励起光においても誘電損失が生じるか調べ、そ

の後試料が吸収する 532 nm の励起光にて電荷分離状態の観測を行い、その後 Two-color TREPR 法によりトラップサイトに捕捉されている電子・正孔の解放測定を行った。

測定結果の解析には量子論に基づく解析が必要である。ハミルトニアンの設定では、電子と正孔、すなわちアニオンラジカルとカチオンラジカルの位置や向き情報、Zeeman 項と Hyperfine 項が重要なパラメーターとなる。

4. 研究成果

PTzBT-BOHD と PCBM の混合膜に対する Two-color TREPR と TREPR 測定結果において、各測定時間における磁場強度に対する電荷分離状態の信号強度のプロットを Figure 3 に示す。Figure 3 では Pump 光導入時を基準である 0 μ s とし、0.4 μ s、0.8 μ s、1.2 μ s、1.6 μ s、2.0 μ s、3.0 μ s を切り出して示している。Push 光は Pump 光導入後 0.8 μ s 後に試料に照射するように時間遅延を加えている。Figure 3 において黒線は Pump 光のみの結果、赤線は Pump 光と Push 光導入結果である。Push 光である 1064 nm の光を PTzBT-BOHD と PCBM は吸収しないため、電荷分離状態の信号を観測しなかった。一方、Pump 光である 532 nm の光を PTzBT-BOHD はよく吸収するため励起子ができており、電荷分離により典型的な電荷分離状態の信号を観測した(黒線)。0.8 μ s より早い時間では Pump 光のみが導入されているため、Pump 光+Push 光(赤線)と Pump 光のみ(黒線)はほぼ同じ結果となっている。しかし、Push 光導入の 800 ns 以降に Push 光による電荷分離状態の信号増強を観測した。特に 340.6 mT 付近における Push 光の効果は大きいと考えられる。電荷分離状態を示す信号強度は時間経過とともに弱くなったが、3.0 μ s においては E の信号(下に凸)はほとんど消えたが、A の信号(上に凸)の信号は残った。

Figure 4 に 340.6 mT における電荷分離状態の信号の経時変化を示す。Figure 4 において Pump 光による電荷分離状態の信号を黒線、Pump 光と Push 光の信号を赤線、Push 光のみの導入結果を青線、Pump 光照射後の Push 光の効果点を点線で示した。そのため、Pump 光導入後 0.8 μ s に Push 光が導入されており、試料の欠陥に捕捉されている電子・正孔を解放したため、信号強度の増強を観測したと考えられる(黒線と赤線の比較および点線)。Figure 3 および Figure 4 において Pump 光導入による電荷分離状態の信号発現後の Push 光を導入により電荷分離状態の信号の増強を観測したため、Two-color TREPR 法の開発は成功と考えている。

以上により、PTzBT-BOHD と PCBM の混合膜試料を Pump 光により励起すると、PTzBT-BOHD の励起後、Hot CT 状態を経由して PTzBT-BOHD と PCBM 間で電荷分離が生じたと考えられる。さらに、PTzBT-BOHD が吸収しない波長の Push 光の導入によりトラップサイトに捕捉されている電子と正孔が解放されることで再度電荷分離状態が生成されるため、Push 光導入後にも電荷分離状態の信号を観測したと考えられる。

現在量子論に基づく解析プログラムの作成を行っている。具体的には Pump 光のみによる電荷分離状態の信号に対し、ハミルトニアンにおけるアニオンラジカル(PCBM)とカチオンラジカル(PTzBT-BOHD)の位置や向き情報、Zeeman 項での解析では近距離電荷分離状態と長距離電荷分離状態の 2 種類が存在することが分かっている。しかし、上記情報のみでは実験結果に対するフィッティング精度がよくないため、Hyperfine 項の導入を行っている。

本研究期間において Two-color TREPR 法の開発を完了したが、解析法の確立は完了していない。そのため本研究助成期間は終了したが本実験結果の解析は継続して行い、当初目的の MAPbI₃ の電荷分離状態の観測につなげる予定である。

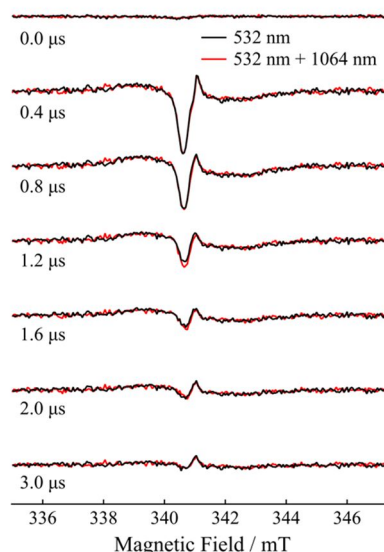


Fig. 3. TREPR Spectra of PTzBT-BOHD and PCBM blend film with Pump pulse (black line) and Pump with Push pulses (red line) at 80K.

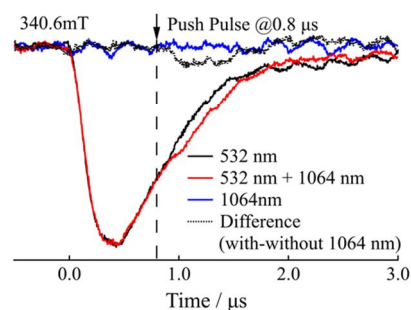


Fig. 4. TREPR Spectra of PTzBT-BOHD and PCBM blend film with Pump pulse (black solid line), Pump with Push pulses (red solid line), Push pulse (blue solid line), and the effect of Push pulse (black dot line) at 340.6 mT and 80K.

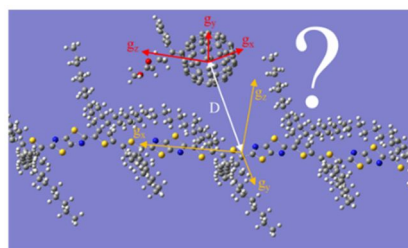


Fig. 5. The scheme of charge separation structure of PTzBT-BOHD and PCBM.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 濱田守彦、尾山真也、尾坂格、立川貴土、小堀康博
2. 発表標題 二色時間分解EPR法を用いた有機太陽電池における電荷分離状態の観測
3. 学会等名 光化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 濱田守彦
2. 発表標題 Blinking Suppression in Quantum Dots and Solar Cells
3. 学会等名 International Conference (Virtual) on Recent Advancements in Chemical Sciences - 2021 [ICRACS-2021] (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------