

オペランドミクロ解析による高効率ペロブスカイト 太陽電池の電荷状態の解明と 素子性能の制御・向上

筑波大学 数理物質系 物質工学域
准教授 丸本 一弘

令和2年10月8日

従来技術とその問題点

太陽電池の評価技術として、既に実用化されているものには、マクロな観点による電気特性評価法、走査顕微鏡法等があるが、

高効率化・長寿命化を妨げている内部状態をミクロな観点から直接観測できず、それに基づく改善指針を得られず、素子構造の最適化ができない

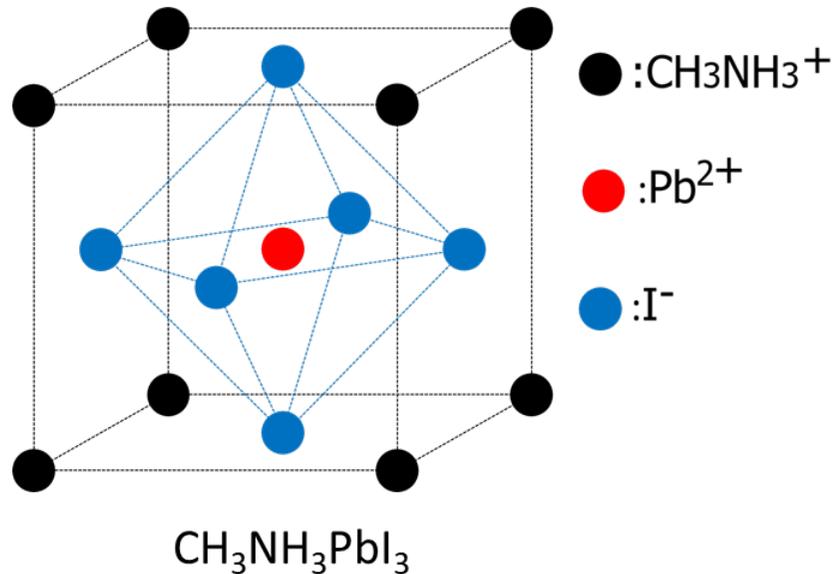
等の問題があり、素子の高効率化・長寿命化への課題となっている。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、ミクロな観点から素子の内部状態を直接観測することに成功した。
- 従来はマクロ評価のため内部状態を直接解析できなかったが、今回、分子レベルでの解析を行うことが出来るようになり、それに基づく改善指針を得て素子構造の最適化を行うことが可能となった。
- 本技術の適用により、素子の改善指針が分子レベルで得られるため、太陽電池の製造コストが削減されることが期待される。

ペロブスカイト太陽電池の特徴

ペロブスカイト型結晶構造



- アルキルアンモニウム (RNH₃)
- 遷移金属 (Pb, Sn)
- ハロゲン (I, Br)

から成る有機無機ハイブリットの半導体

ペロブスカイト太陽電池の長所

最高変換効率が25.2%とSi系に匹敵し、高効率

ペロブスカイトの原子・分子を変えることで半導体物性を変えることが可能

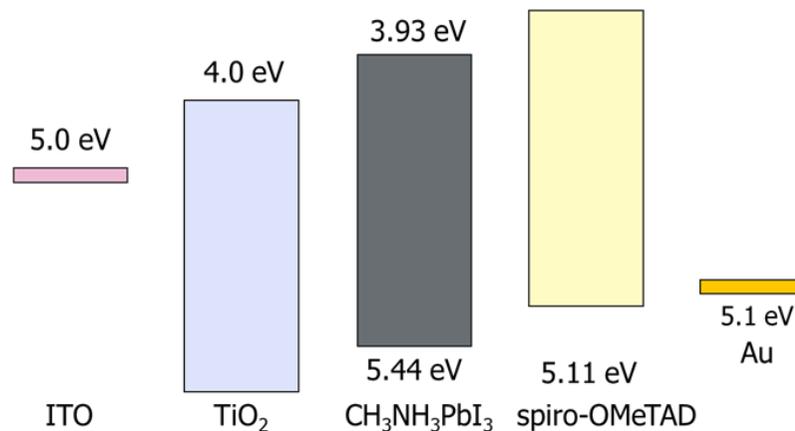
溶液法で作製可能、材料費が安価

高効率かつ低コストで現在注目されている

M. A. Green *et al.*, *Prog Photovolt Res Appl.* **28** (2020) 629.

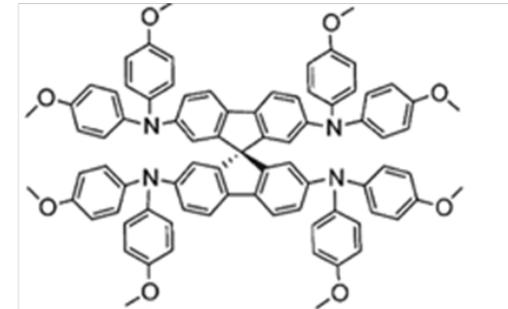
ペロブスカイト太陽電池の構造

ペロブスカイト太陽電池の構造



正孔輸送材料

Spiro-OMeTAD



典型的な固体の正孔輸送材料

アモルファス材料であり、低移動度

- Li-TFSI
- FK209 (Co錯体)
- TBP

をドーピングすると電気伝導度、素子性能が向上

	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Pristine spiro (HTM A)	15.8	0.70	45.4	5.0
Spiro+Li,TBP (HTM B)	17.7	0.72	56.9	7.3
Spiro:FK209 (HTM C)	18.1	0.80	55.6	8.1
Spiro:FK209+Li,TBP (HTM D)	18.1	0.85	63.6	9.7

J. H. Noh *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 11842.

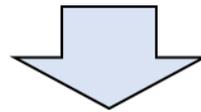
ペロブスカイト太陽電池の問題点

耐久性と素子動作における安定性

光照射による素子性能の低下

高湿度での素子劣化

電流密度(J) - 電圧(V)特性におけるヒステリシス現象



詳細な動作原理や劣化機構については未解明な部分も多い

有機太陽電池の光照射による素子性能の内因的な劣化の原因 ➡ 電荷蓄積

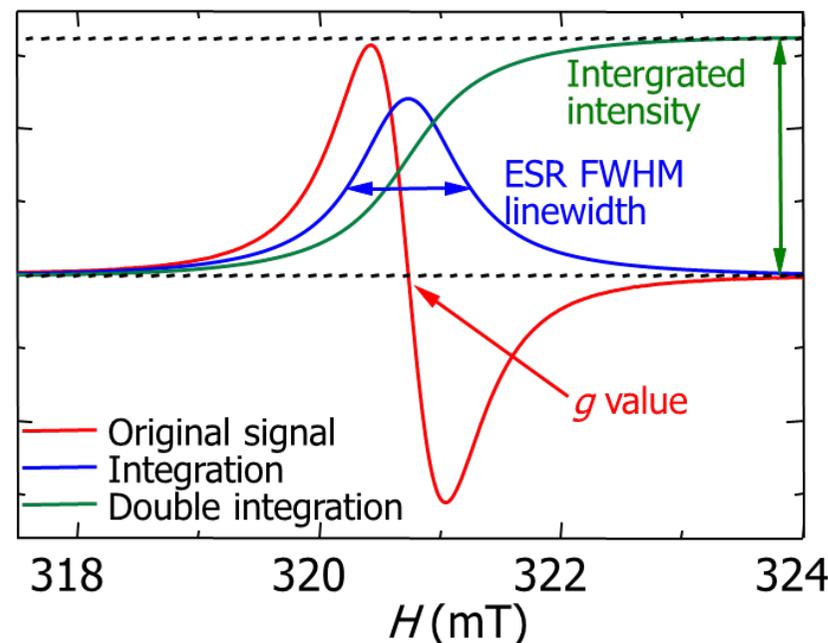
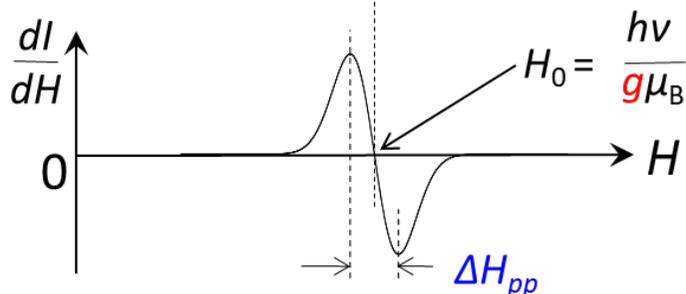
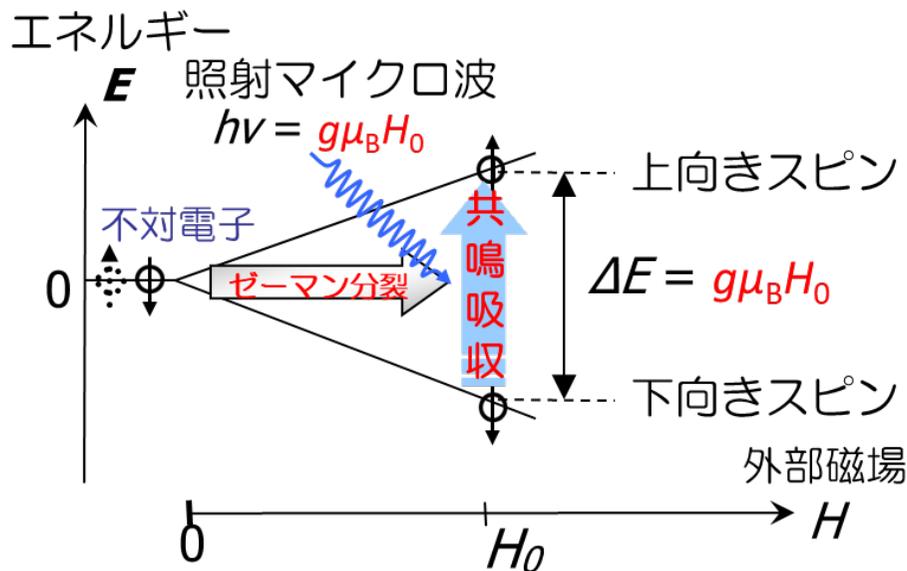
電荷蓄積を微視的に観測する方法 ➡ 電子スピン共鳴 (ESR)

電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR)

ESRとは不対電子に起こる磁気共鳴現象で、共鳴時のマイクロ波吸収を観測することで分子レベルで材料評価できる非破壊で高感度な手法である。

磁場中の電子エネルギー

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} = g\mu_B H m_s \quad (m_s = \pm 1/2)$$



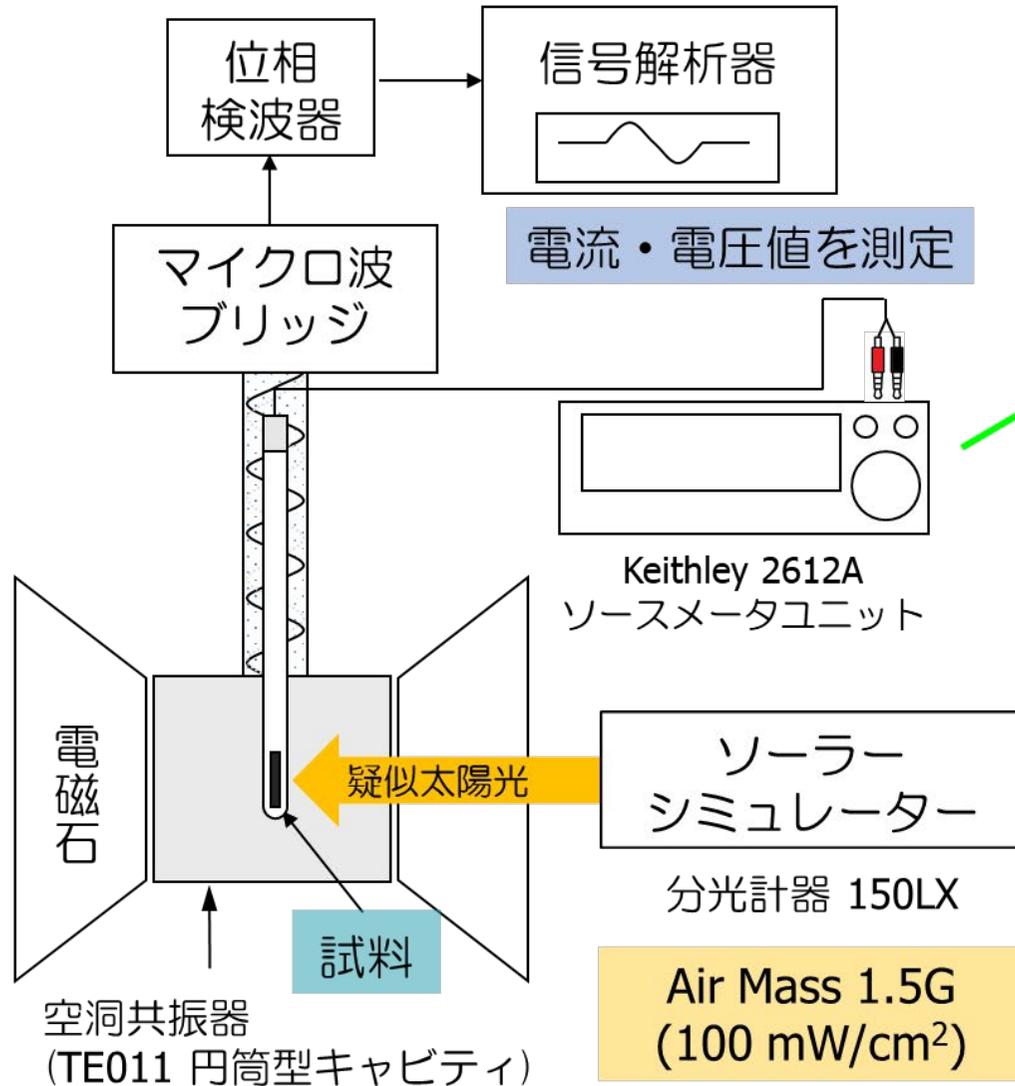
g 値: 共鳴磁場を決定する物質固有の値

ESR線幅: スピンの置かれた環境を反映

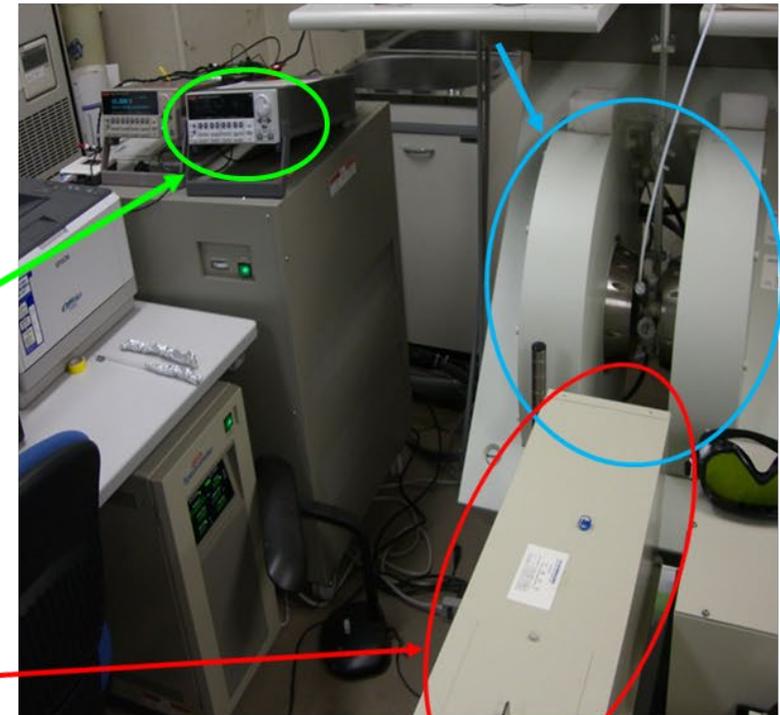
積分強度: 試料に存在するスピンの絶対数

光誘起電子スピン共鳴法

光誘起ESR装置



JEOL RESONANCE
FA200 X-band
ESRスペクトロメータ

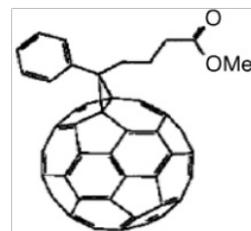
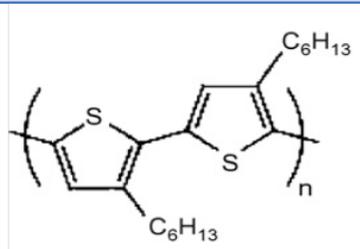


磁場変調周波数:100 kHz
10 μs以上の長寿命の
電荷（スピン）を検出

有機薄膜太陽電池のESR研究例

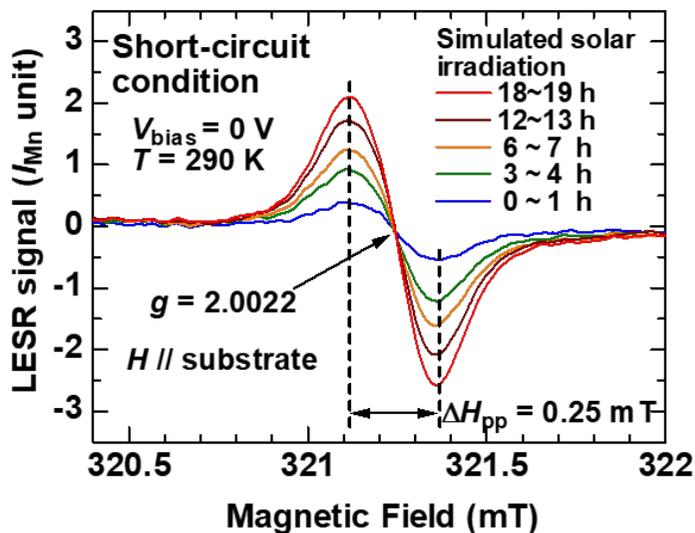
典型的な高分子太陽電池: P3HT:PC₆₁BM素子

Al
P3HT:PCBM
PEDOT:PSS
ITO
Glass Substrate

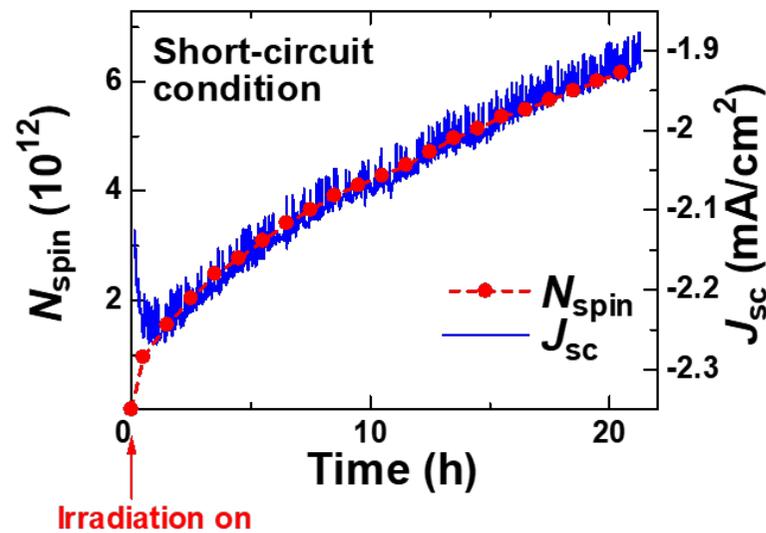


P3HT(電子供与体) PCBM(電子受容体)

光誘起ESR信号の増加



電荷蓄積数と短絡電流の時間変化



光照射によって { 光誘起ESR信号が増加
短絡電流が減少 } 相関 → P3HT中の電荷蓄積による
キャリア散乱で短絡電流が低下

T. Nagamori and K. Marumoto, *Adv. Mater.* **25** (2013) 2362.

ペロブスカイト太陽電池のESR研究

ペロブスカイト太陽電池の**内因的な劣化機構**について
微視的な観点で研究

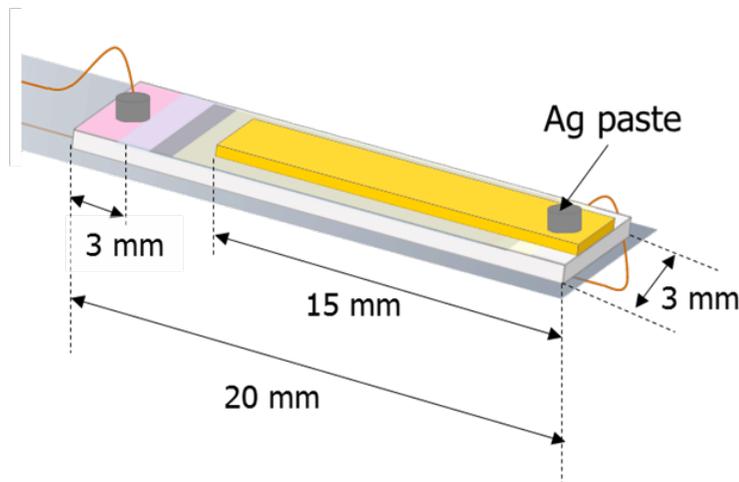
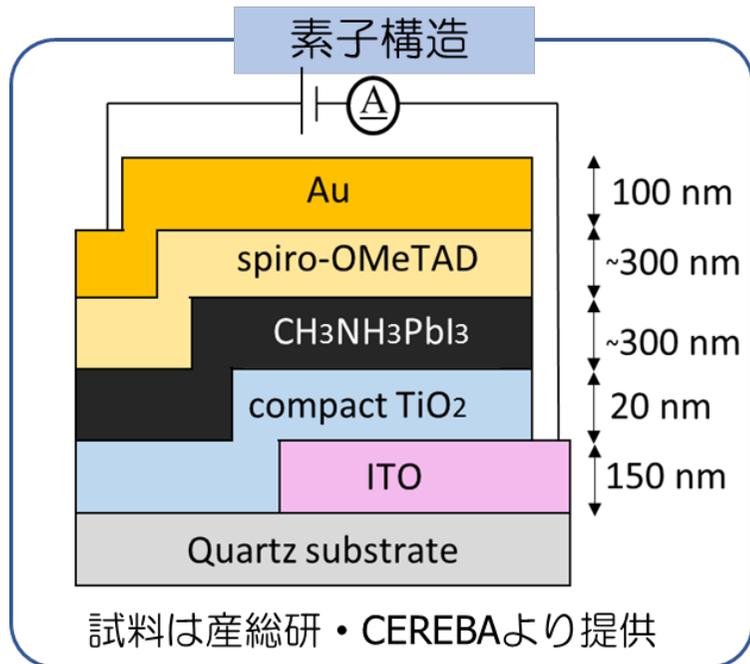
疑似太陽光を照射し、ESR信号の変化を測定

- ⇒
- 電荷蓄積が起きているか確認
 - 蓄積箇所の特定

素子特性とESR信号を同時測定

- ⇒ **素子特性と電荷蓄積**の経時変化の**相関**を研究

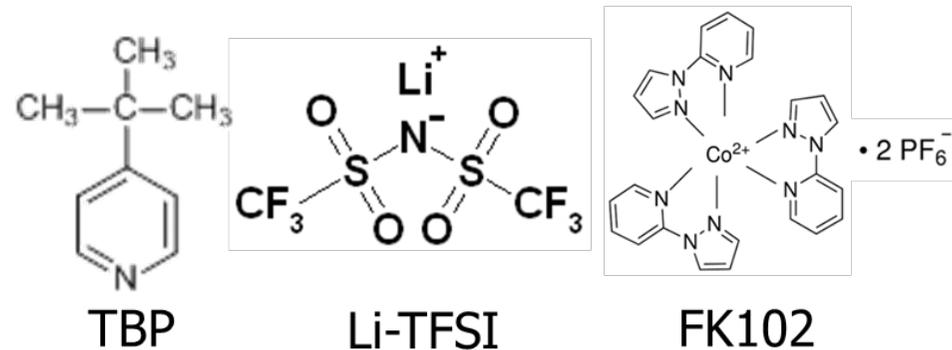
ペロブスカイト太陽電池の作製方法



TiO₂ : スパッタリングにより成膜

Perovskite : 1液法でスピンコート
PbI₂ + CH₃NH₃I → CH₃NH₃PbI₃

Spiro-OMeTAD : スピンコート
TBP、Li塩とコバルト錯体をドーブ



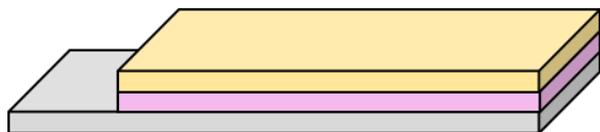
Au : 真空蒸着

Spiro-OMeTADに対してLi-TFSIは
高いドーピング効果を持つことが
ESR研究によって立証済

M. Namatame *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 123904.

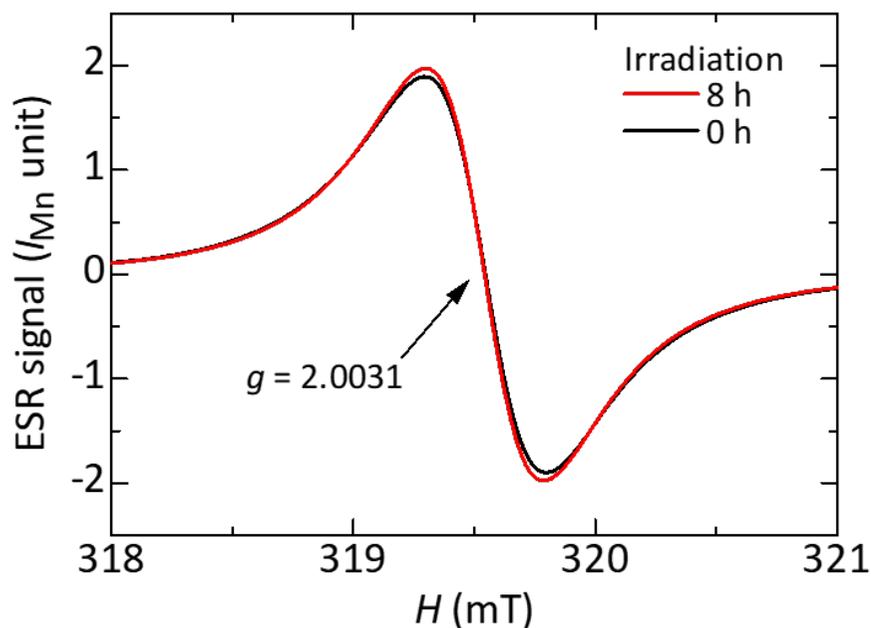
正孔輸送層spiro-OMeTADのESR信号

石英/ITO/spiro-OMeTAD
(TBP, Li-TFSI, FK102添加)



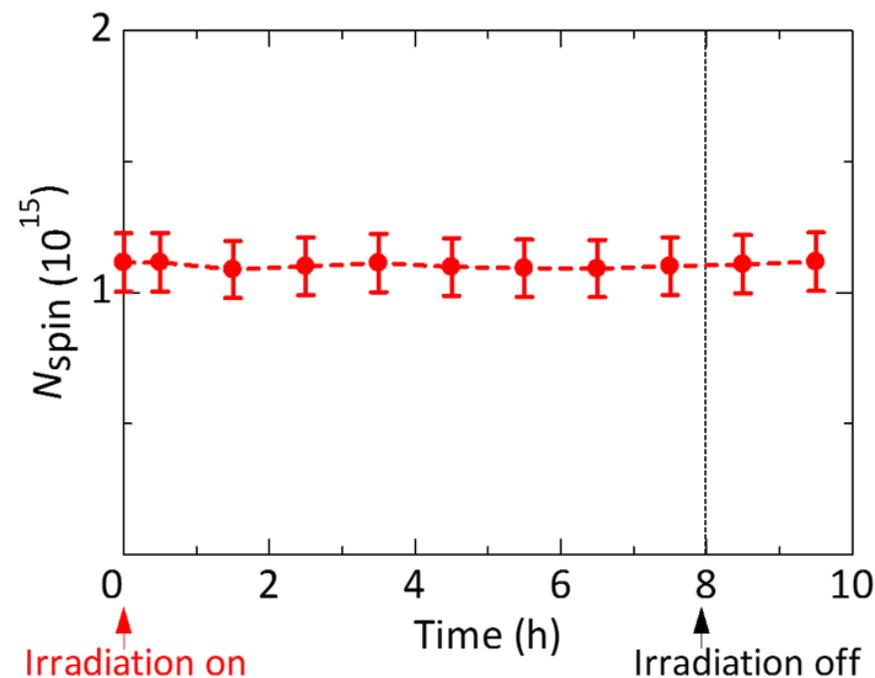
H-TFSIドーピング時のspiro-OMeTADの g 値
 $g = 2.0032 \pm 0.0004$
J. Snaith *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 13538.

spiro-OMeTADのESR信号



$g = 2.0031$ の
spiro-OMeTADの信号を観測

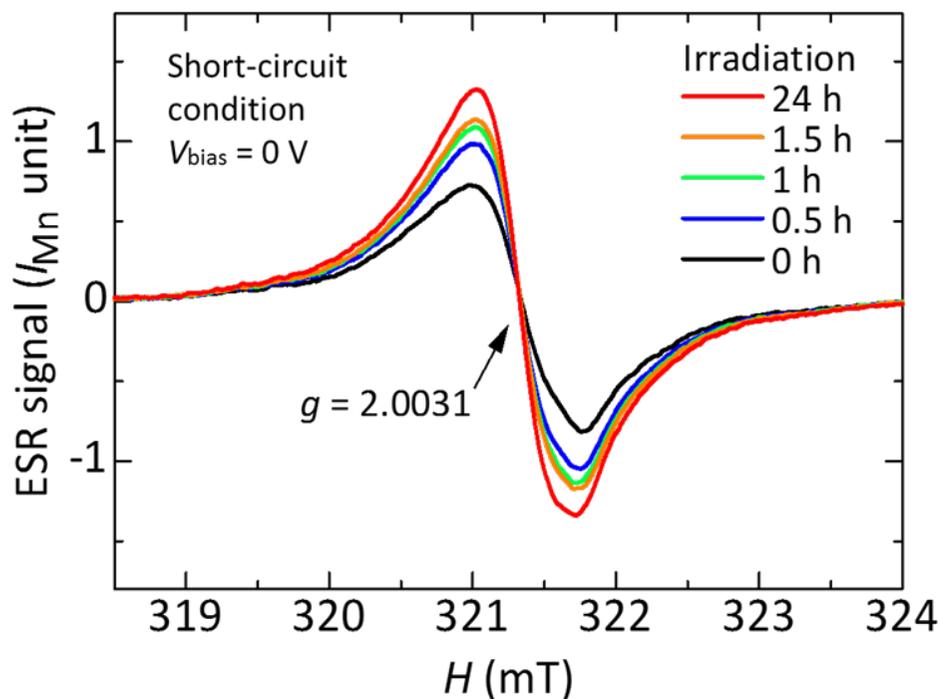
スピンの数の経時変化



Spiro-OMeTAD単膜では疑似太陽光照射で
信号がほとんど変化しない

ペロブスカイト太陽電池のESR信号

短絡電流測定時のESR信号の経時変化



Au
Spiro-OMeTAD
$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$
c- TiO_2
ITO
Quartz substrate

開放電圧測定時も同様の信号が得られた

素子のESR信号はspiro-OMeTAD由来

※ TiO_2 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は室温では観測されない

M. Chiesa *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 9435.

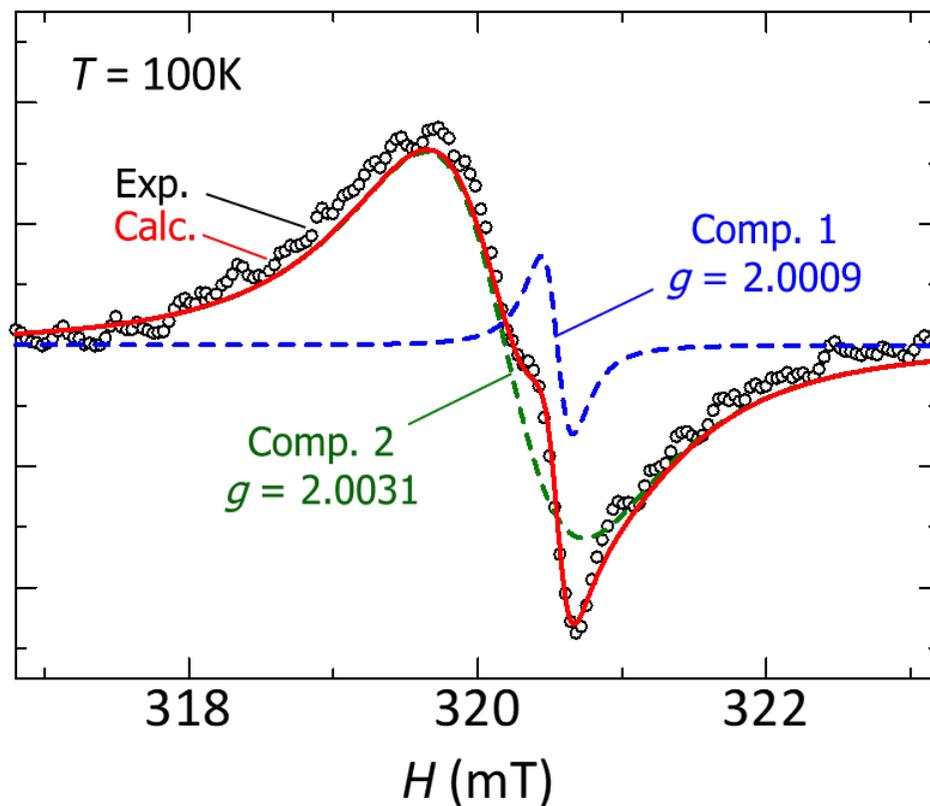
疑似太陽光照射によって信号が増加



光活性層 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 内で電荷分離が生じ
正孔輸送層spiro-OMeTADに正孔が蓄積

光照射後の素子のESR信号

光照射後の100 Kにおける素子のESR信号のフィッティング



Comp. 1
 $g = 2.0009$
低温測定により増加した石英基板の
ダングリングボンド由来の信号

Comp. 2
 $g = 2.0031$
 g 値よりspiro-OMeTADの信号

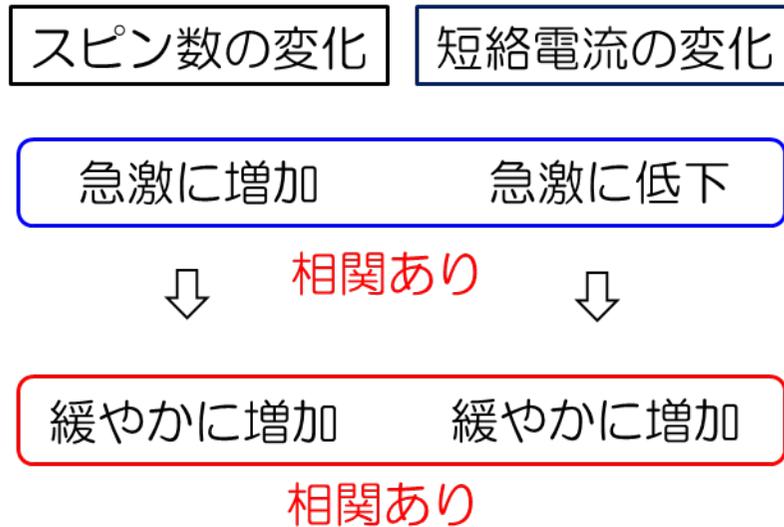
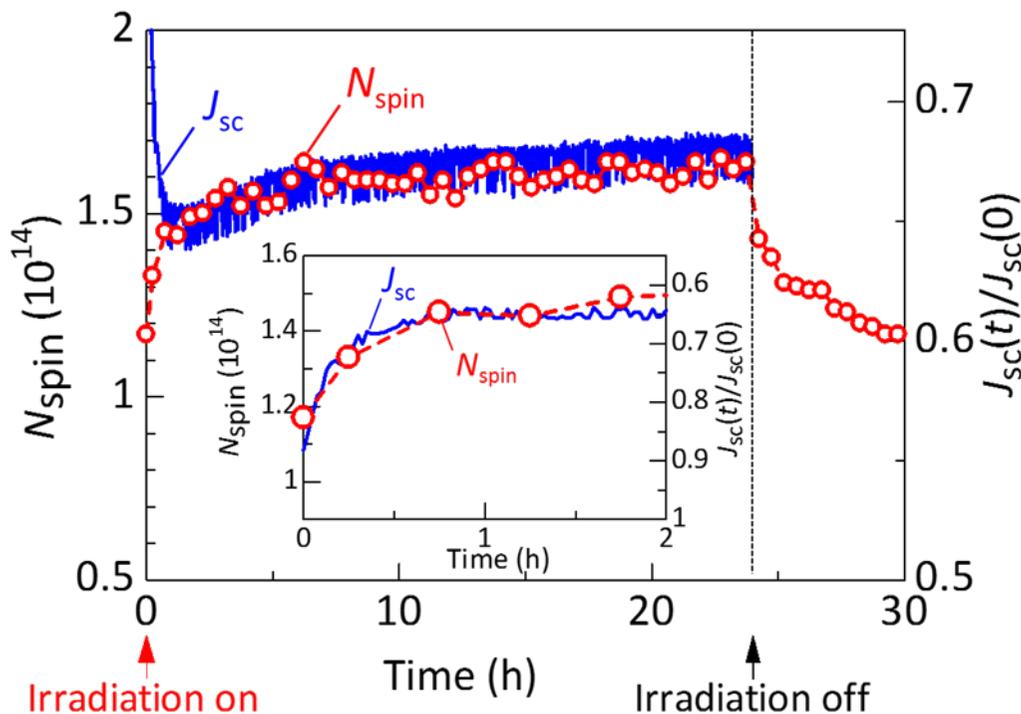
Spiro-OMeTAD以外の電荷蓄積は観測されない



正孔輸送層spiro-OMeTADの電荷蓄積のみを解析

スピンの数と短絡電流の相関

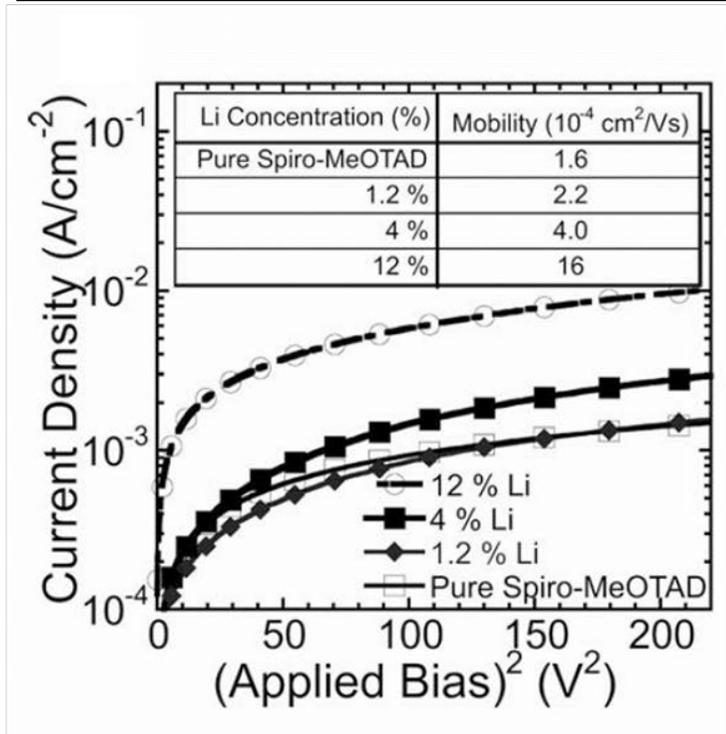
スピンの数と短絡電流の経時変化



1.電荷蓄積によるキャリア散乱（短絡電流の低下）
↓
2.トラップフィリングによる移動度向上（短絡電流の増加）

短絡電流の増加の起源

Li塩のドーピングによる移動度向上



Li-TFSIのドーピング率が上がるにつれ
移動度も向上する

$$j = ne\mu E = ne \frac{\mu_{SC}}{1 + (\mu_{SC} / c) \frac{N_{spin}}{\mu_{HA}}} E$$

μ : mobility in the cell

μ_{SC} : w/o hole accumulation

μ_{HA} : w/ hole accumulation

N_{spin} : number of holes

Spiro-OMeTAD中に電荷蓄積



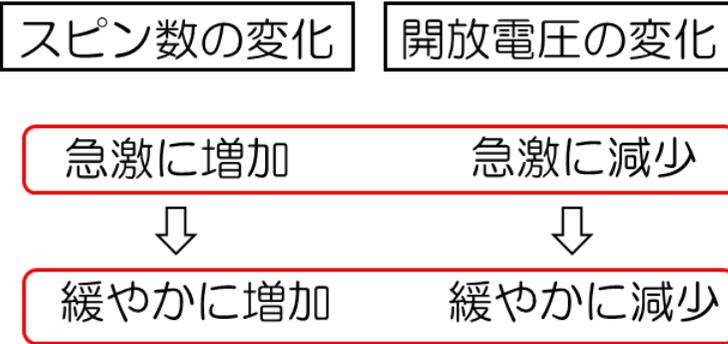
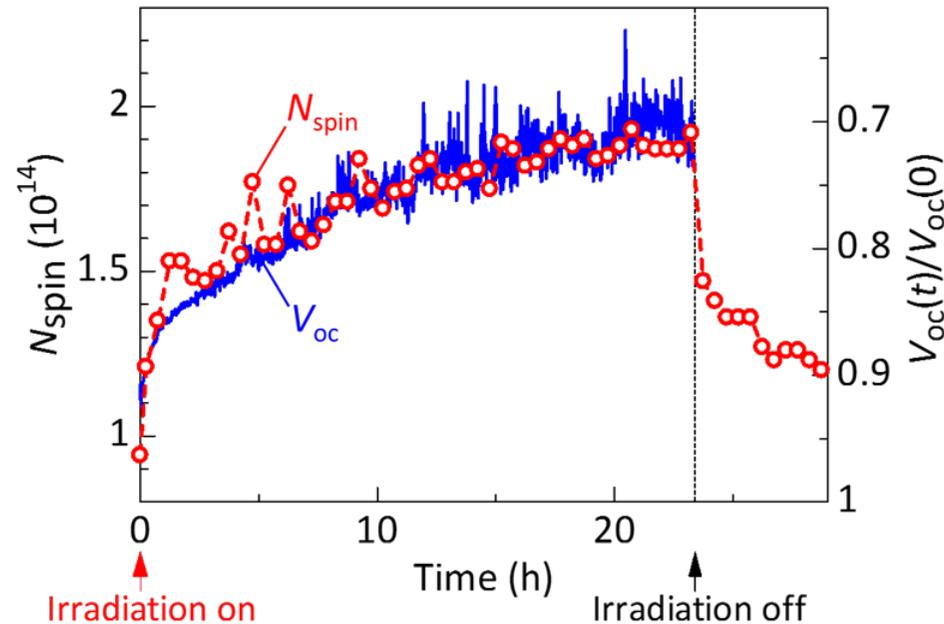
電荷散乱効果 (J_{sc} が低下)



移動度が向上 (J_{sc} が増加)

スピンの数と開放電圧の相関

スピンの数と開放電圧の経時変化

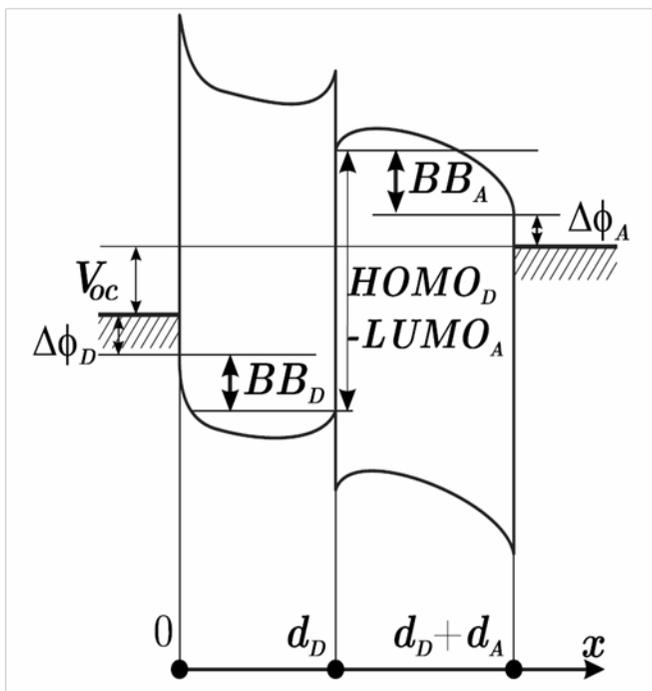


相関あり



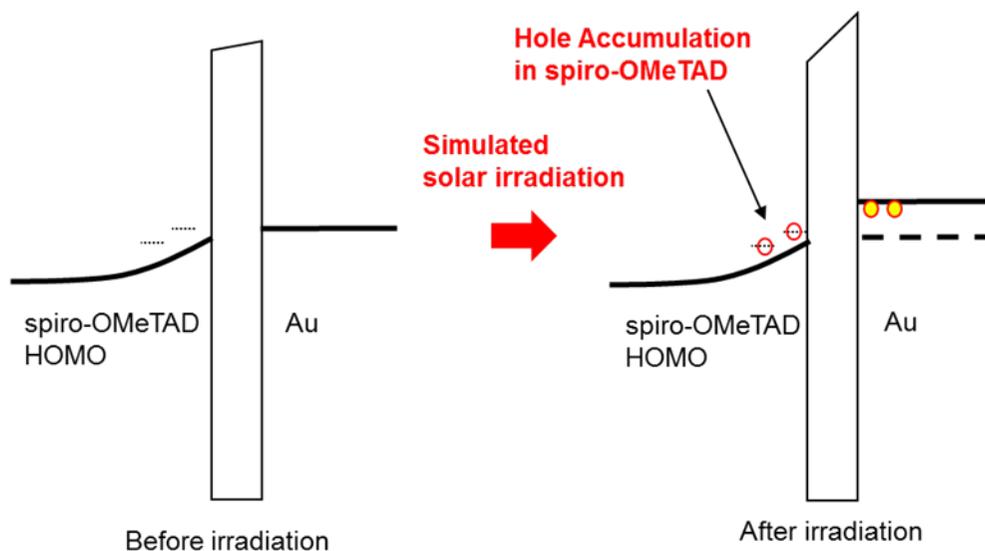
開放電圧の低下の起源

開放電圧の起源



$$V_{OC} = |HOMO_D| - |LUMO_A| + BB_D + BB_A - \Delta\phi_D - \Delta\phi_A$$

電荷蓄積によるエネルギーシフト



$$\Delta V_{OC} = \frac{ed}{\epsilon_0 \epsilon_r S} \Delta N_{spin}$$

D. Cheyns *et al.*, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 165332.

電荷蓄積により界面電気双極子層が
金電極とspiro-OMeTAD間で形成



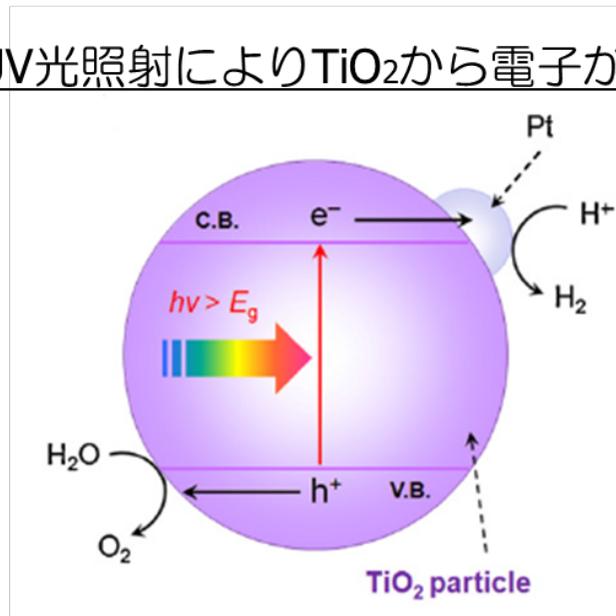
真空準位がシフト

V_{OC} が減少

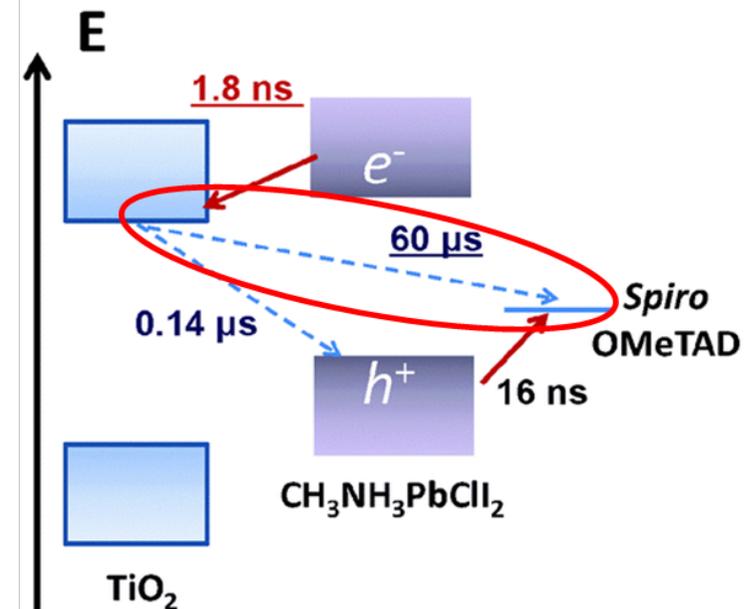
光照射後のスピンの変化

ペロブスカイト太陽電池に疑似太陽光を照射したときにTiO₂から spiro-OMeTADへ逆電子移動する

UV光照射によりTiO₂から電子が放出



K. Maeda, *J. Photochem. Photobiol. C* **12**, 237 (2011).



※ペロブスカイト層に
ピンホールが存在している

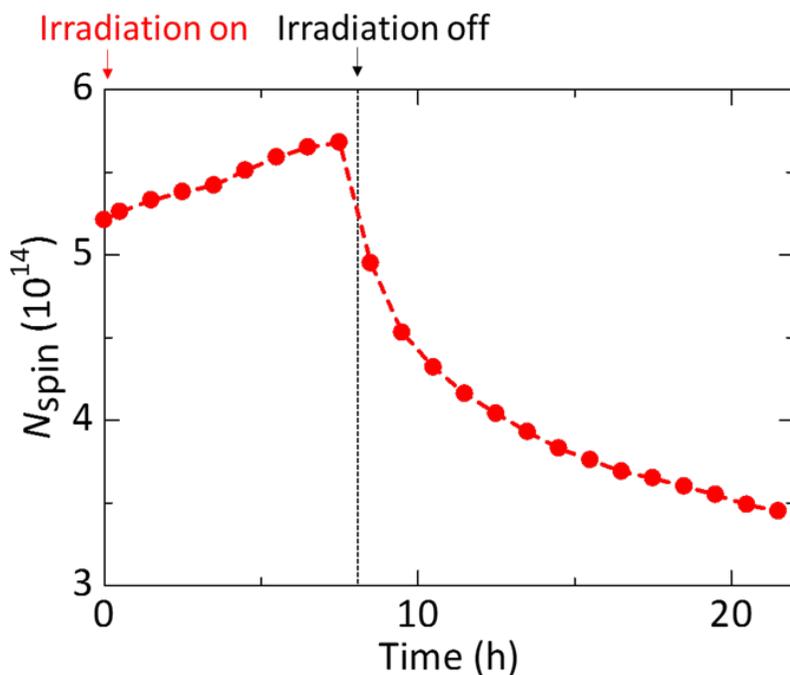
光照射後のスピンの数が光照射前のスピンの数より減少した ⇒ TiO₂による逆電子移動が生じた可能性

Q. Shen *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, (2014) 19984.

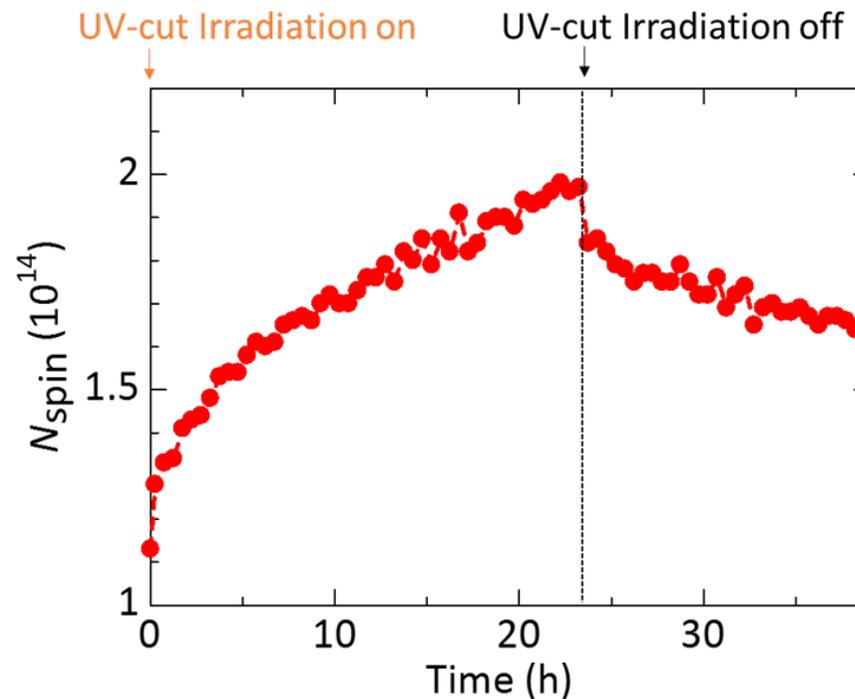
UV光有無によるスピン数の変化

石英/ITO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃/spiro-OMeTAD

疑似太陽光照射時のスピン数の経時変化



UV-cut光照射時のスピン数の経時変化



UV-cut光を当てた場合、スピン数の減少が少ない



UV光によりTiO₂によるspiro-OMeTADへ逆電子移動が発生

ペロブスカイト太陽電池のESR研究

ペロブスカイト太陽電池の素子性能とESR信号の同時測定

1. 疑似太陽光照射によって正孔輸送層spiro-OMeTADに正孔が蓄積
2. 短絡状態において、spiro-OMeTAD中の深いトラップが埋まる
 - ①電荷散乱効果により、短絡電流密度が低下
 - ②移動度が向上し短絡電流密度が増加
3. 開放状態において、界面電気双極子層が金電極とspiro-OMeTAD間で形成され真空準位シフトが生じ開放電圧が減少
4. 素子に疑似太陽光が照射されたとき、 TiO_2 からspiro-OMeTADへ逆電子移動が生じる
⇒Spiro-OMeTADのドーピング濃度が低下

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、太陽電池素子の製造に適用することで、開発コスト削減のメリットが大きいと考えられる。
- 上記以外に、素子の動作機構や劣化機構の解明の効果が得られることも期待される。
- また、達成されたミクロ解析技術に着目すると、発光ダイオードやセンサーといった分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、ペロブスカイト太陽電池素子について動作機構や劣化機構の解析が可能なところまで開発済み。しかし、素子構造の最適化による素子性能の制御・向上の点が未解決である。
- 今後、素子性能の制御・向上について実験データを取得し、ペロブスカイト太陽電池に適用していく場合の条件設定を行っていく。
- 実用化に向けて、素子作製の再現性の精度を向上できるように技術を確立する必要もあり。

企業への期待

- 未解決の素子作製の最適化による素子性能の制御・向上については、高度な素子作製の技術により克服できると考えている。
- 高度な太陽電池作製の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、発光ダイオードを開発中の企業、センサー分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 電子スピン測定用ホルダおよび
電子スピン測定装置
- 出願番号 : 特願2018-006469
- 出願人 : 筑波大学
- 発明者 : 丸本 一弘

産学連携の経歴

- 2009年-2013年 JST戦略的創造研究推進事業
さきがけに採択
- 2015年-2019年 住友化学社と共同研究実施
- 2016年-2020年 JST戦略的創造研究推進事業
ALCAに採択
- 2019年- 東芝エネルギーシステムズ社と
共同研究実施

お問い合わせ先

筑波大学 国際産学連携本部
技術移転マネージャー 永井 明彦

T E L 029-859-1498

F A X 029-859-1693

e-mail nagai.akihiko.fn@un.tsukuba.ac.jp