

ハロゲン化鉛ペロブスカイト膜における電荷移動ダイナミクス

Charge carrier dynamics at lead halide perovskite films

橘 泰宏*

1. 緒言

ハロゲン化金属ペロブスカイトは、その魅力的な光電子物性により、太陽電池¹⁻³⁾、発光ダイオード^{4), 5)}、光検出器⁶⁾、レーザー⁷⁾への応用が最も期待されている材料のひとつである。ハロゲン化鉛ベースのペロブスカイトは、26%以上の太陽エネルギー変換効率を達成している²⁾。

ペロブスカイト太陽電池の典型的な構造を図1に示す。ペロブスカイト膜は、通常スピコート法な

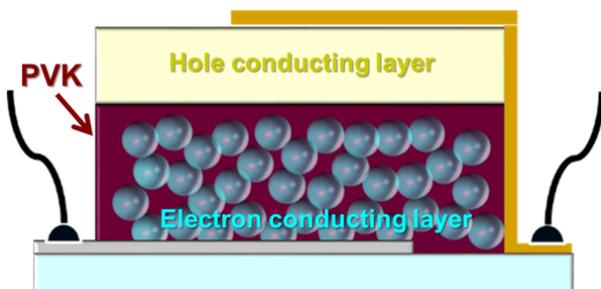


図1 ペロブスカイト太陽電池の典型的な構造。PVK：ペロブスカイト層

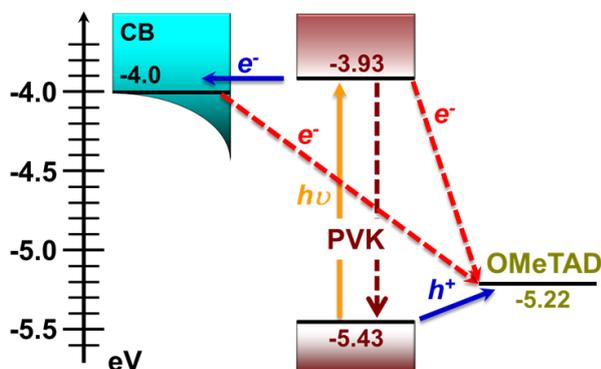


図2 TiO₂/PVK/spiro-OMeTAD 膜のポテンシャルレベルダイアグラム。実線矢印：電荷生成・分離経路。破線矢印：電荷再結合反応経路（エネルギー損失プロセス）

ど簡便な膜作製法によって作製される。図2に電子輸送層（酸化チタンナノ粒子膜、m-TiO₂膜）・ペロブスカイト（PVK）層・ホール（正孔）輸送層（OMeTAD層）のポテンシャルレベルダイアグラムを示す。ペロブスカイト層を光励起後、生成した電子とホールが、それぞれ酸化チタンナノ粒子膜とホール輸送層に移動する。電子は、酸化チタン層から透明電極（例えば、フッ素ドープ酸化スズ電極）に移動して取り出される。ホールは、OMeTAD層から金電極に移動して取り出される。一方、これらの電荷移動速度が小さいと、それぞれの過程で、再結合反応が起こりうる（図2の破線矢印）。従って、光電流を検出するためには、これらの電子とホールの移動反応が、ペロブスカイト膜内部での電子とホールの再結合反応よりも速く起こる必要がある。

ペロブスカイト太陽電池の性能を向上させるためには、電子とホールの再結合反応メカニズム、電子とホールの分離反応、並びに電子とホールの界面再結合反応を理解することが重要である。例えば、特定のサンプルで高速電荷分離プロセスが達成されたとしても、電荷再結合反応速度も高い場合、光電流の生成は制限される。特に、電子およびホール受容体を有するペロブスカイト膜における電子およびホール注入プロセスの反応経路を特定することは、セル構造を工夫することで、セル性能のさらなる向上が期待できるため、非常に重要である。ところが、電荷の拡散、界面電荷移動、および再結合反応のダイナミクスの体系的な研究はほとんど行われていなかった。我々、オーストラリアRMIT大学と大阪大学の研究グループは、京都大学の若宮淳史研究室と共同で、電荷移動ダイナミクスに影響を与える因子を系統的に評価することによって特定し、ペロブ

*RMIT大学 教授

スカイト太陽電池の動作メカニズムを解明してきた⁸⁻¹¹⁾。本稿では、これら一連の研究結果の概要を紹介する。最後に、得られたダイナミクスの結果に基づき、ペロブスカイト太陽電池の性能への影響について議論する。

2. 実験

本稿では、電子受容体としての m-TiO₂ 膜とホール受容体としての spiro-OMeTAD 層を用い、ペロブスカイト (PVK) 膜として MAPbI₃ または Cs_{0.05}FA_{0.80}MA_{0.15}PbI_{2.75}Br_{0.25} を用いたサンプルの研究結果について紹介する。以下、実験の概要を説明する。詳細は、文献⁸⁻¹²⁾ を参考にさせていただきたい。

2.1 ペロブスカイト薄膜の作製

ペロブスカイト膜を基板上に作製した。基板はスライドガラス基板 (glass/PVK)、フッ素ドープ酸化スズ電極 (FTO) 上に作製された緻密な TiO₂ (c-TiO₂) 層 (FTO/c-TiO₂/PVK)、または酸化チタンナノ粒子膜 (m-TiO₂) である。これら膜上に、OMeTAD 層を積層した膜 (FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD)、または積層していない膜 (FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃) も用意した。c-TiO₂ 層は、450 °C、2-プロパノール中の 0.38 M チタンジイソプロポキシドビス (アセチルアセトネート) 溶液のスプレー熱分解によって、FTO 基板上に作製した。次に、TiO₂ ペーストのエタノール懸濁液 (TiO₂ ペースト : エタノール = 1 : 3.5 重量比) を 5000 rpm で 30 秒間スピコートすることにより、c-TiO₂ 層上に m-TiO₂ 膜 (厚さ : 200 nm) を作製した。膜を 15.8 °C /min で 500 °C まで加熱し、エアフローオープン内で 500 °C で 1 時間焼成した。膜厚は表面形状測定装置 (KLA - Tencor P-16+) により測定した。グローブボックス内で MAPbI₃ 膜を作製した。絶縁体基板である Al₂O₃ ナノ結晶膜、m-Al₂O₃ (厚さ : 3.0 μm) は、以前に報告された方法に従って、Al₂O₃ ペーストを作製し、異なる印刷マスクを使用して、スクリーン印刷機によって作製した。

2.2 膜の特性評価

膜厚は、表面形状測定装置 (KLA-Tencor P-16+) により測定した。また、走査型電子顕微鏡 (日本電子 JEM-6500F) を使用し、断面画像を観察することにより確認した。紫外可視吸収分光光度計 (島津製作所 : UV-2450) を用いて吸収スペクトルを測定した。発光スペクトルは、PTI UV-Vis 蛍光光度計 (Photon Technology International, Inc.) を使用して測定した。

2.3 時間分解分光測定

ピコ秒~マイクロ秒の過渡吸収スペクトル (TAS) 測定は、ピコ秒過渡吸収分光計 (ユニソク株式会社, RIPT Pico-TAS, 時間分解能 : 70 ps)、マイクロ秒からミリ秒の可視 - 近赤外過渡吸収分光法 (mms-TAS) を用いて行った。過渡発光スペクトルは、ナノ秒過渡発光分光法 (ns-TES) を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 吸収スペクトル

まず、Cs_{0.05}FA_{0.80}MA_{0.15}PbI_{2.75}Br_{0.25} 膜の吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルを図 3 に示す。760nm 付近に明瞭な励起ピーク、すなわちバンドギャップ付近の鋭い立ち上がりが見測され、これは他のヨウ化鉛系ペロブスカイト膜、例えば MAPbI₃ で観測されたものとほぼ一致している。

3.2 ペロブスカイト膜内の電子・ホール再結合反応ダイナミクス

作製した Cs_{0.05}FA_{0.80}MA_{0.15}PbI_{2.75}Br_{0.25} 膜について、ピコ秒 - ナノ秒の過渡吸収測定を行った。すべてのスペクトルにおいて、バンドギャップ近傍の 770 nm にピークを持つシャープな負の過渡吸収シグナル (ブリーチ) と、バンドギャップより少しエネルギーが高い波長 (~ 730 nm) にブロードな正の過渡吸収が見られた。電荷再結合ダイナミクスは、770 nm でのブリーチシグナルの減衰によってモニターした。異なる励起強度で得られた過渡吸収減衰を図 4 に示す。励起強度の違いによるこれらの減衰

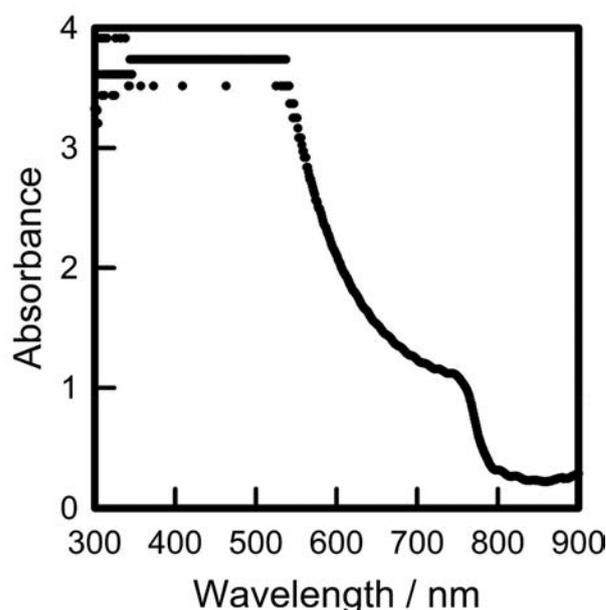


図 3 Cs_{0.05}FA_{0.80}MA_{0.15}PbI_{2.75}Br_{0.25} 薄膜の吸収スペクトル。

ダイナミクスは、電子-ホール再結合ダイナミクスに直接関係している。これらのダイナミクスを速度論から得られる式によってフィッティングを行った。その結果も図4に示してある。高励起強度 ($>20 \mu\text{J cm}^{-2}$) で得られた減衰カーブでは、2次反応が支配的であり、低励起強度 ($<2 \mu\text{J cm}^{-2}$) で得られた減衰カーブでは、1次反応が支配的であることがわかった。

電荷再結合は、励起強度に依存した1次あるいは2次の反応速度で起こるため、広い励起強度範囲で

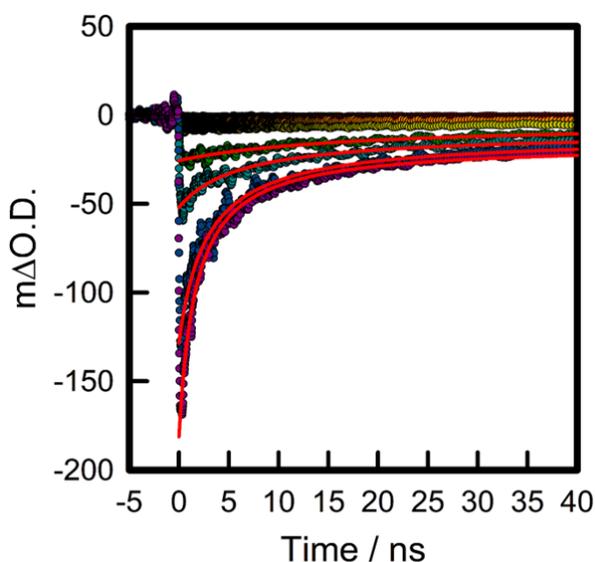


図4 770 nmにおけるブリーチシグナルの減衰。励起強度は0.18から127 $\mu\text{J cm}^{-2}$ の範囲で変更した。実線は、速度論の式によるフィッティングを行った結果を示す。

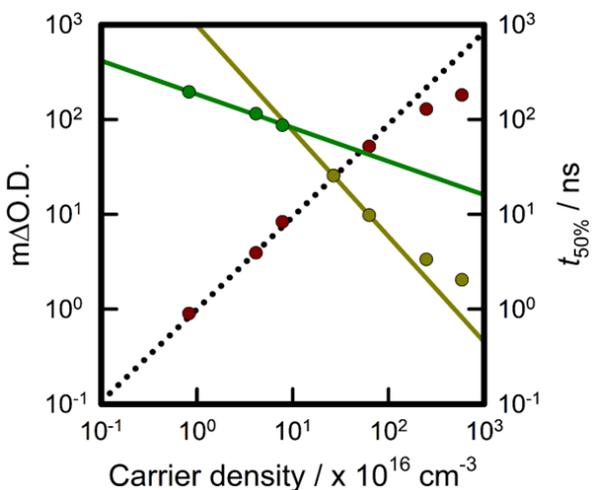


図5 初期過渡吸収強度と減衰カーブ半減期 ($t_{50\%}$) のキャリア濃度依存性。上部の実線は、トラップ単位を介した電荷再結合反応を示す1次反応速度の減衰挙動に対して得られた半減期に対する線形フィッティングを示す。下部の実線は、2次反応速度の減衰挙動に対して得られた半減期に対する線形フィッティングを示す。

反応ダイナミクスを比較することは容易ではない。ここでは、反応速度論、特に1次および2次反応について確立されている半減期 $t_{50\%}$ を用いて、強度依存性を考察する。図5に半減期の電荷密度 (励起強度) 依存性を示す。明らかに励起強度の上昇と共に、再結合反応が加速されている。低励起強度 ($<2 \mu\text{J cm}^{-2}$) では、減衰カーブは、1次速度論でフィットされるが、寿命は一定ではなく、むしろ励起強度の増加とともに線形的に短くなる。これらの結果は、少なくとも3つの異なる単位を持つトラップ単位が電荷の再結合反応に関与していることを示している。より高い励起強度 ($>2 \mu\text{J cm}^{-2}$) では、減衰カーブは2次速度論でフィットされ、半減期は発生した電荷密度に反比例する。2次速度定数を計算すると、 $1.4 \pm 0.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ となった。これらの結果から励起強度が $2 \mu\text{J cm}^{-2}$ を超えるか、電荷キャリア密度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を超えると、反応速度が1次から2次へと切り替わることが明らかである。すべてのトラップ単位が電荷で満たされた時点で、2次の反応速度が現れると仮定すると、このペロブスカイト膜のトラップ単位密度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と推定できる。

3.3 ペロブスカイト膜界面における電荷分離反応

3.3.1 ペロブスカイトから酸化チタンへの電子注入

ペロブスカイトから酸化チタンへの電子注入ダイナミクスを測定した。電荷注入反応が起こらない $\text{m-Al}_2\text{O}_3/\text{PVK}$ を参照サンプルとして用いた。図6に50 nJ/cm^2 で得られた過渡発光減衰挙動を比較する。 $\text{m-TiO}_2/\text{PVK}$ では電子注入反応が速いため、減

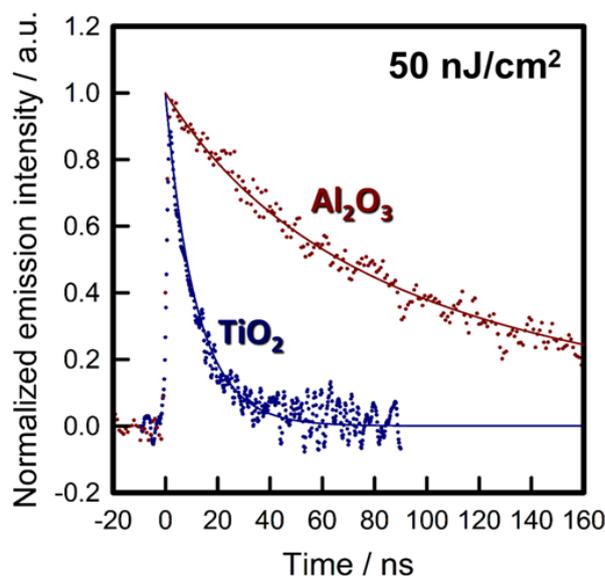


図6 $\text{m-Al}_2\text{O}_3/\text{PVK}$ と $\text{m-TiO}_2/\text{PVK}$ を50 nJ/cm^2 で励起した過渡発光減衰挙動の比較。

衰が明らかに加速されている。しかし、この加速は、強度を上げると減少する。過渡発光減衰の励起強度依存性を速度論を用いて解析すると、電子注入反応時定数は、 11 ± 1 ns と見積もられた。この注入速度は、フェムト秒過渡吸収やテラヘルツ分光法を用いて報告された値 (200 fs から数十ピコ秒) よりもかなり遅い。この違いは、励起エネルギー (波長) の違い、あるいは多成分電子注入プロセス、すなわち色素増感 TiO_2 膜と同様に、フェムト秒～ナノ秒の時間スケールで3つ以上の成分が存在することに起因すると考えられる。これらのデータから電子注入効率の励起強度依存性を計算した。結果を図7に示す。0.1 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 未満の強度では、効率は90%を超えるが、励起強度の増加に伴い、効率は徐々に低下した。AM1.5Gの1太陽条件下では、約50 nJ/cm^2 の可視光が、1 μs ごとに太陽電池に照射されることから、m- TiO_2 /PVKをベースとする太陽電池では90%以上の電子注入が進行していることが示唆される。

次に、界面電子注入ダイナミクスに対するペロブスカイトの励起ポテンシャルレベルの依存性を決定するために、(i) glass/MAPbI₃, (ii) FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 /MAPbI₃の2つのサンプルを比較した。図8に、励起強度 0.01 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ (低強度)でのさまざまな励起波長を用いた過渡発光減衰を示す。比較として、glass/MAPbI₃ (625 nm 励起)の過渡発光減衰も示す。明らかに、FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 /MAPbI₃膜の過渡発光減衰が加速されている。625 nm 未満の励起波長では、強度のほぼ70%が装置の応答時

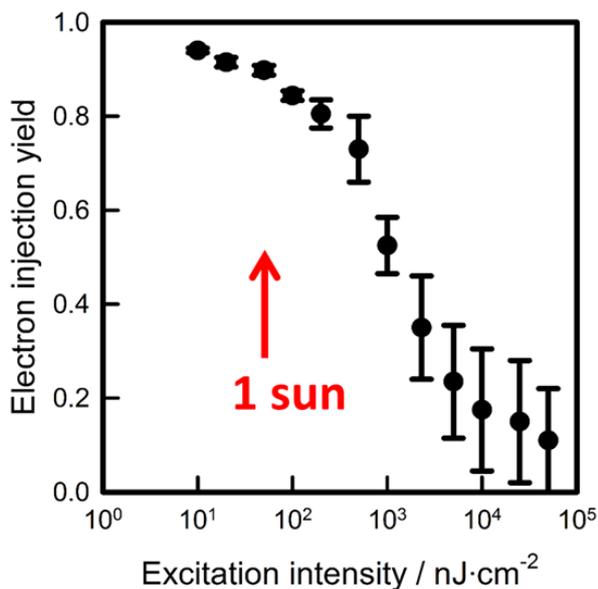


図7 電子注入効率の励起強度依存性。

間 (1.2 ns) 以内に減衰したが、この高速成分は735 nmでの励起では、約55%に減少した。しかし、電子注入効率を計算すると、どの励起波長においても98%以上の効率を示す。

次に、電荷移動ダイナミクスに対するペロブスカイト層の厚さの影響を検討した。m- TiO_2 層 (厚さ: 150 nm) 上のペロブスカイト膜の厚さは、作製時の前駆体溶液中のPbI₂濃度によって制御した。異なるペロブスカイト膜厚を有するm- TiO_2 /MAPbI₃膜の過渡発光減衰を測定した。その結果を図9に示す。明らかに、多成分の電子移動プロセスが存在することが分かる。より速いプロセス (1.1 Mでは70%, 0.2, 0.5, および1.0 Mでは85%)は、装置の応答時間内 (1.2 ns) で進行するが、より遅いプロセスはナノ秒の時間スケールで進行し、ペロブスカイト層が薄いほど速くなる。このことは、ペロブスカイト膜が厚い場合には、発生した電子のペロブスカイト膜内の移動がナノ秒の時間スケールで進行していることを示唆する。

3.3.2 ペロブスカイトから OMeTAD へのホール注入

次に、Al₂O₃/PVKとAl₂O₃/PVK/OMeTADの過渡発光減衰挙動を比較することで、ペロブスカイト価電子帯からOMeTADへのホール注入過程を評価した。過渡発光減衰を比較することで、励起強度に依存するホール注入ダイナミクスが観察された。ホール注入効率を計算した結果を図10に示す。比

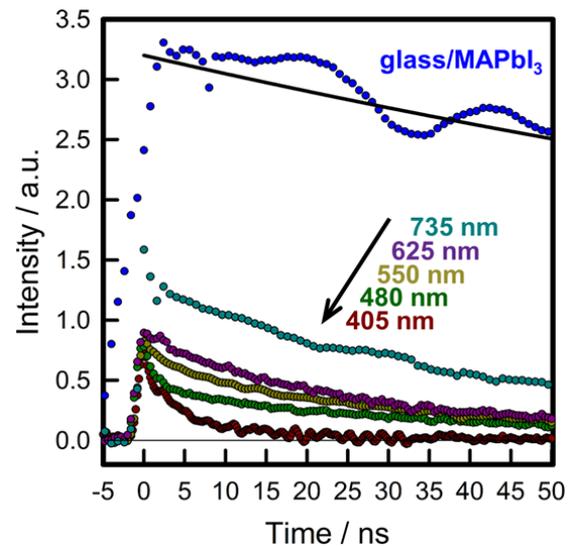


図8 FTO/c- TiO_2 /m- TiO_2 /MAPbI₃膜の過渡発光減衰の励起波長依存性。励起強度: 0.01 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, 観測波長: 770 nm. 発光強度は、各励起波長における吸収された光子数に応じて補正してある。比較として、625 nmで励起したglass/MAPbI₃から得られた過渡発光減衰も示す。実線は速度論の式でフィッティングした結果を示す。

較低い強度 ($< 100 \text{ nJ/cm}^2$) では、効率はほぼ 100% に達する。強度が増加すると、効率は最大 50% まで減少する ($50 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$ の場合)。これらのデータから、ホール注入速度は $1.8 \pm 0.2 \text{ ns}$ と見積もられる。電子注入と同様に、ホール注入の速度定数も幅広い範囲 ($200 \text{ fs} \sim 700 \text{ ps}$) が報告されている。このばらつきは、多成分のホール注入過程や試料調製の違いに起因すると考えられる。

次に、界面ホール注入ダイナミクスに対するペロ

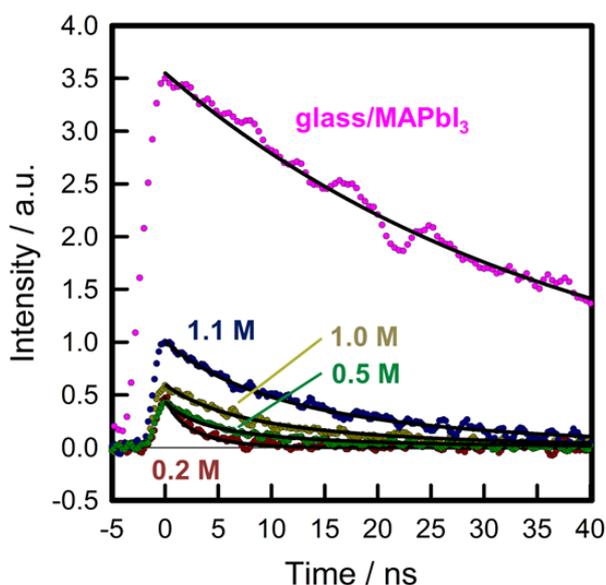


図 9 さまざまなペロブスカイト膜厚を持つ $\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3$ 膜の過渡発光減衰。励起波長: 625 nm , 励起強度: $0.1 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$, 観測波長: 770 nm 。図中の数字はペロブスカイト層の調製に使用された PbI_2 濃度を示す。同じ励起条件下で glass/MAPbI_3 (1.1 M PbI_2 で調製) に対して得られた過渡発光減衰も参考として示す。

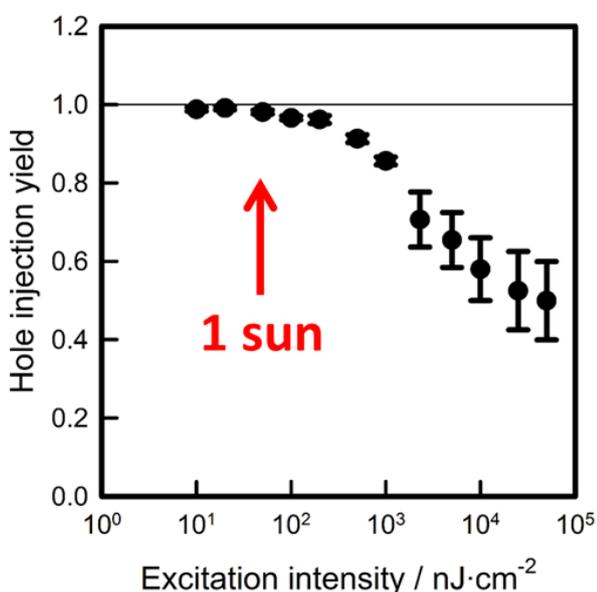


図 10 ホール注入効率の励起強度依存性。

ブスカイトの励起ポテンシャルレベルの依存性を決定するために、(i) glass/MAPbI_3 , (ii) $\text{FTO/c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{OMeTAD}$ の 2 つのサンプルを比較した。図 11 に、励起強度 $0.01 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$ (低強度) でのさまざまな励起波長を用いた過渡発光減衰を示す。比較として、 glass/MAPbI_3 (625 nm 励起) の過渡発光減衰も示す。すべてのデータは、 glass/MAPbI_3 で得られた過渡発光減衰と比較して、装置の応答時間 (1.2 ns) 内で発光減衰が急速に進行することを示しており、超高速ホール注入反応が起こることを示している。

次に、OMeTAD 層のドーパントが界面電荷移動ダイナミクスに及ぼす影響を調べるために、 $\text{FTO/c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{u-OMeTAD}$ (ドーピングされていない) および $\text{FTO/c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{d-OMeTAD}$ (ドーピングされている) について、界面電荷移動ダイナミクスを測定した。図 12 は、それぞれの膜を 625 nm で励起し、 770 nm で測定した過渡吸収ブリーチシグナルの減衰挙動を示す。負の過渡吸収減衰信号は、励起されたペロブスカイトからそれぞれ m-TiO_2 および spiro-OMeTAD 層へのキャリア (電子およびホール) 注入ダイナミクスを示す。これら 2 つの減衰挙動を比較すると、ドーパントが、ペロブスカイト界面での電荷分離反応にほとんど影響を与えないことが明らかになった。

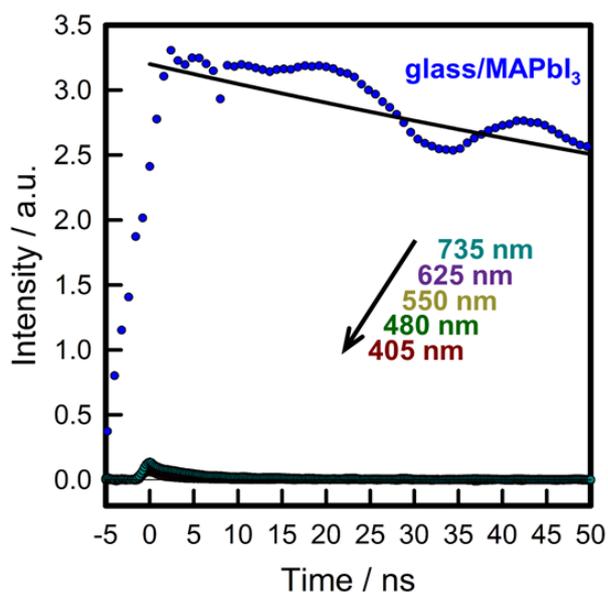


図 11 $\text{FTO/c-TiO}_2/\text{m-TiO}_2/\text{MAPbI}_3/\text{OMeTAD}$ 膜の過渡発光減衰の励起波長依存性。励起強度: $0.01 \text{ } \mu\text{J/cm}^2$, 観測波長: 770 nm 。発光強度は、各励起波長における吸収された光子数に応じて補正してある。比較として、 625 nm で励起した glass/MAPbI_3 から得られた過渡発光減衰も示す。実線は速度論の式でフィッティングした結果を示す。

3.3.3 界面電荷分離メカニズム

図8と図11のデータを比較すると、あらゆる励起波長で、装置の応答時間 (1.2 ns) 内で、急速なホール注入プロセスが観察された (図11) が、FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃ 膜では励起波長に依存する電子注入プロセスが観察された (図8)。これらのデータに基づいて、図13に示すように、m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTADにおける界面電荷分離反応メカニズムを推測した。長波長側の励起では、最初に伝導帯端 (伝導帯内の最も低い準位) にのみ電子が存在するため、55%の電子注入プロセスは、ペロブスカイト伝導帯端から進行する。このことは、電子注入プロセスが、色素増感 TiO₂ 膜と同様に、多成分 (フェムト秒/ピコ秒から数十ナノ秒の時定数を持つ) で進行することを示唆している。この多成分電子注入プロセスは、TiO₂ の広範囲にわたる伝導帯ポテンシャルに由来すると考えられる。装置の応答時間 (1.2 ns) 内で発生する高速注入成分の割合は、励起波長が短くなればなるほど増加する。この15%の増加は、ホットエレクトロン注入プロセスに起因すると考えられる。ペロブスカイト伝導帯内のホットエレクトロンの緩和は、キャリア密度に応じて 0.2 ~ 30 ps で進行すると報告されている。ホットエレクトロンの約 15% は、この電子の緩和時間前に注入されるが、最初に励起された電子の大部分 (85%) は、伝導帯端まで緩和され、ペロブスカイト伝導帯端から TiO₂ 伝導帯に注入される。電子注

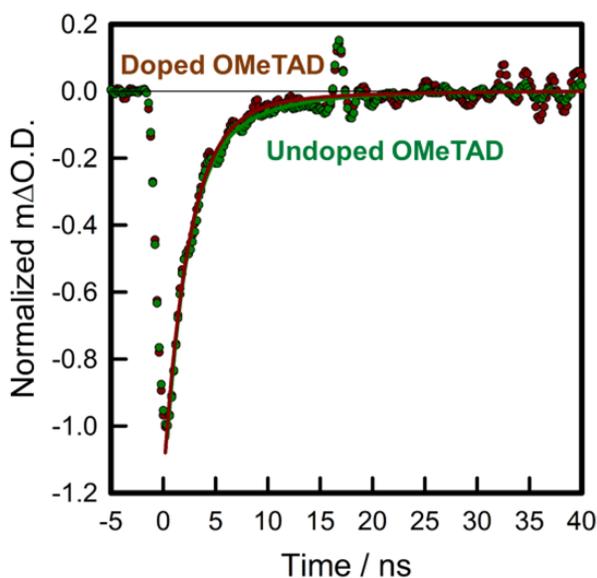


図12 spiro-OMeTAD にドーパントありとドーパントなしの FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD 膜の過渡吸収減衰。励起波長: 625 nm, 励起強度: 30 μJ cm⁻², 観測波長: 770 nm。実線は、1次速度論式でフィッティングを行った結果を示している。

入の 30 ~ 45% は、ナノ秒の時間スケールで進行し、そのダイナミクスは、励起波長に依存する (図8を参照)。これらの電子はすべてペロブスカイト伝導帯端から注入されるため、その注入ダイナミクスは、ペロブスカイト/TiO₂ 界面に到達するまでのペロブスカイト伝導帯内の電子輸送時間によって制限される。

ペロブスカイト価電子帯内のホットホール緩和は、0.2 ~ 0.7 ps で進行する。ホール注入プロセスは、どの励起波長でも、装置の応答時間 (1.2 ns) 以内に進行することが観測された。過渡発光スペクトル測定装置の時間分解能は限られているため、ホール注入が最初に生成されたホットホール状態から進行したのか (ホットホール注入)、ペロブスカイト価電子帯内のホール緩和後の価電子帯端から進行したのかを区別することはできない。膜が 405 nm などのより短い波長で励起される場合、80 fs のホットホール注入が報告されている。対照的に、膜が吸収端、つまり 735 nm の近くで励起されると、ペロブスカイト価電子帯端でホールが生成されるため、ホール注入は価電子帯端から進行する。

以上をまとめると、ペロブスカイト膜が励起されると、初めに OMeTAD 層へのホール注入反応がフェムト・ピコ秒オーダーで進行し、その後、TiO₂ への電子注入反応が、ピコ秒からナノ秒のオーダーで進行する。このことは、AM15G, 強度 100 mW cm⁻² 条件下では、電子とホールの両方の注入が、ほぼ 100% の効率で進行し、高い太陽エネルギー変換効率が達成されることを証明する。一方、このようなケースは、現在の膜構造 (TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD) が高出力集光型太陽光発電 (> 100

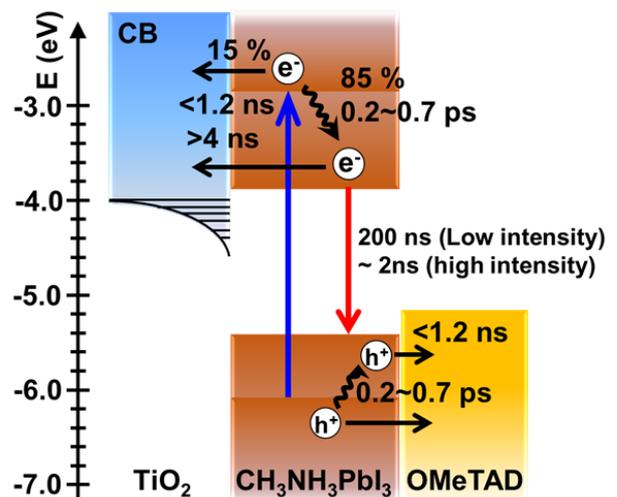


図13 m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD 膜の電荷移動反応メカニズム。CB: 伝導帯。

sun)には適していないことを示唆している。より電荷分離反応が速く進行する膜構造の発見が期待される。

3.4 ペロブスカイト界面における電荷再結合反応

電荷分離反応進行後、時間の経過とともに再結合反応が進行する。図14aに、m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD膜と Al₂O₃/MAPbI₃/OMeTAD膜に対して、過渡吸収スペクトルを測定した結果を示す。1,600 nm付近にピークを持つ過渡吸収が観察され、OMeTADの酸化状態スペクトルと非常に似ていることが分かる。したがって、これらのスペクトルは、OMeTADにホールが移動した電荷分離状態を示していると考えられる。TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD膜については、より大きな過渡吸収シグナルが観察された。スペクトルのシグナルサイズは625 nmでの膜吸光度で補正されているため、つまり、吸収された光子数は、TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD膜と Al₂O₃/MAPbI₃/OMeTAD膜のどちらの膜でも同じであるため、シグナルサイズの違いは、ペロブスカイトからTiO₂膜への電子注入に起因すると考えられる。次に、電荷再結合ダイナミクスを測定した。1,600 nmで観測したOMeTADの酸化状態の減衰を図14bに示す。どちらの場合も、反応は1 μs未満から500 msまでの幅広い時間スケールで進行することが分かる。色素増感酸化チタン膜(N3増感TiO₂膜)と比較すると、TiO₂伝導帯の電子とOMeTADのホールとの間の電荷再結合は約20倍遅く、寿命は5.7ミリ秒であった。これはおそらく、ペロブスカイト層を介して再結合する電子とホールとの間の距離が長くなるためであると考えられる。OMeTADのホールと

ペロブスカイト伝導帯の電子との再結合は、さらに速い時間スケールで進行する。TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD膜と Al₂O₃/MAPbI₃/OMeTAD膜のホール注入効率と同じ場合、OMeTADにあるホールの約半分は、150 ns以内に再結合することが分かる。これは、TiO₂伝導帯の電子とOMeTAD価電子帯のホールとの間の再結合よりも大幅に速くなっている。このことから、ペロブスカイト太陽電池の効率向上のためには、TiO₂膜は不可欠であることが分かる。

次に、界面電荷再結合反応の励起波長依存性を検討する。図15に、FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD膜をさまざまな波長で励起後、過渡吸収シグナルを1,600 nmで観測した結果を示す。この結果は、電荷再結合ダイナミクスがTiO₂中の電子のトラップ・デトラップによって、制御されていることを示唆している。電荷(電子とホール)の注入ダイナミクスと比較すると、界面電荷再結合反応は非常にゆっくりと、少なくとも10 μs後に進行することが分かる。また、驚くべきことに、735 nm励起では非常に長い寿命(1.3秒)が観測された。この遅い界面電荷再結合の起源は今のところ明らかではない。735 nmで励起した条件と他の条件との唯一の違いは、735 nmにおける吸光度が最も小さいため、生成される電子とホールの絶対数が少ないことである。このことから、励起強度が低いほど電荷分離状態の寿命が延びることを示唆している可能性がある。

次に、m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD膜のペロブスカイト層の厚さによる電荷再結合ダイナミクスへの

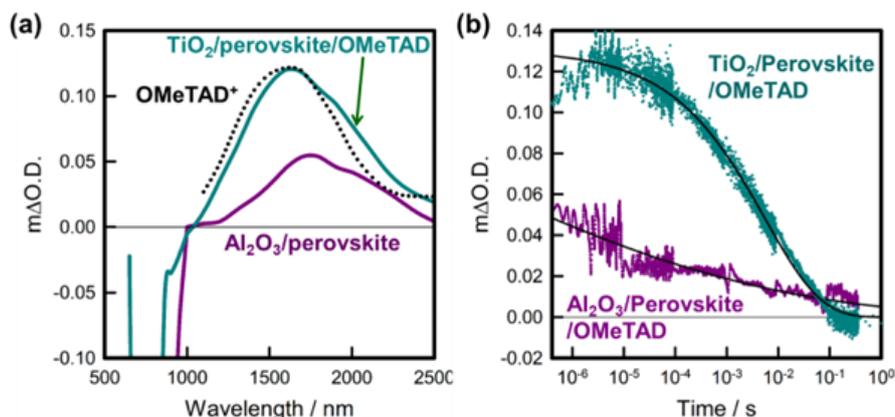


図14 (a)m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD膜と Al₂O₃/MAPbI₃/OMeTAD膜について、625nm(強度:120μJ/cm²)励起後、2μs後に得られた可視・近赤外過渡吸収スペクトル。図中の点線は、OMeTAD酸化状態のスペクトルを示す。(b)m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD膜と Al₂O₃/MAPbI₃/OMeTAD膜について、1,600nmで観測された過渡吸収減衰。実線は拡張指数関数フィッティングの結果を示す。

影響を検討した。図 16 に、さまざまなペロブスカイト層の厚さを持つ m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD について、1,600 nm で OMeTAD のラジカルカチオンの過渡吸収減衰挙動を観測した結果を示す。すべての減衰は、拡張指数関数 $\Delta OD(t) = \Delta OD_0 e^{-(t/\tau)^a}$ を用いて、フィッティングされた。電子とホールの注入効率と界面電荷再結合寿命に対するペロブスカイト膜の厚さ依存性を図 17 にまとめる。ペロブス

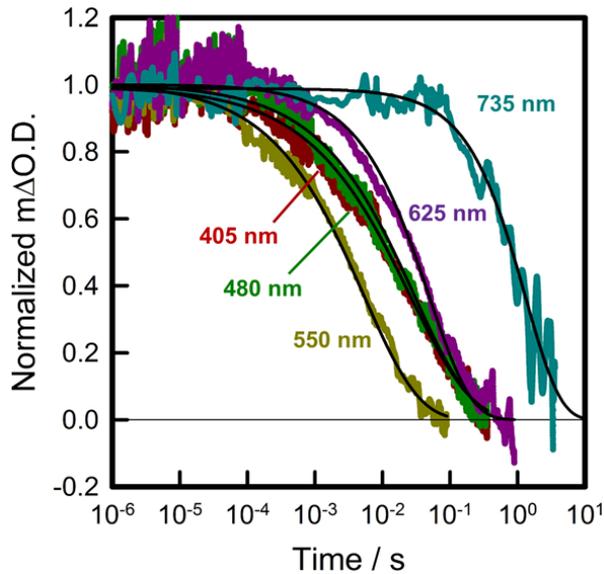


図 15 FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD 膜を励起強度 120 μJ cm⁻² のさまざまな励起波長で励起した過渡吸収の減衰挙動。観測波長: 1,600 nm。実線は、拡張指数関数でフィッティング ($\Delta OD(t) = \Delta OD_0 e^{-(t/\tau)^a}$) を行った結果を示す。

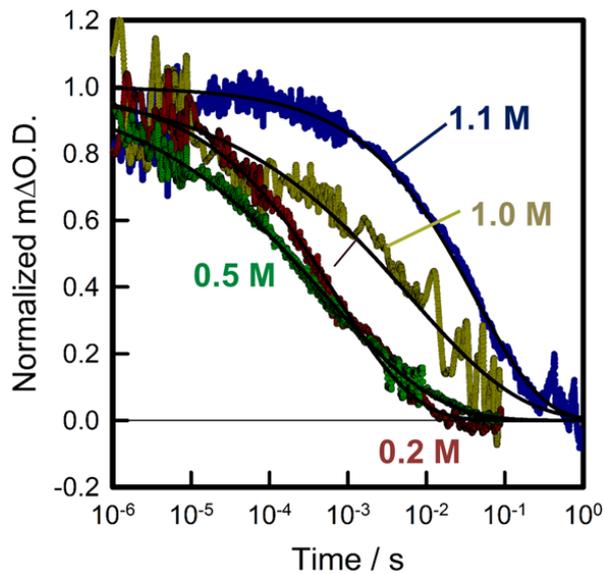


図 16 さまざまな MAPbI₃ 厚さを持つ m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD 膜の OMeTAD ラジカルカチオンの過渡吸収シグナルの減衰挙動。励起波長: 625 nm, 励起強度: 120 μJ cm⁻², 観測波長: 1,600 nm。実線は、拡張指数関数でフィッティングを行った結果を示す。

カイト膜厚が 200 nm までの場合、再結合寿命は本質的に同じ (~1 ms) であるが、膜厚が 300 nm に増加すると、寿命は 40 ms まで、ほぼ 40 倍増加することが分かった。

次に、OMeTAD 層のドーパントが、TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD 膜の界面電荷再結合ダイナミクスに及ぼす影響を検討した。図 18 は、励起強度 120 μJ cm⁻², 625 nm で励起した後の電荷再結合ダイナミクスを測定した結果を示す。減衰は、上記と同様、拡張指数関数を用いてフィッティングを行った。電荷再結合寿命は、ドーパントを含む膜が、ドーパントを含ま

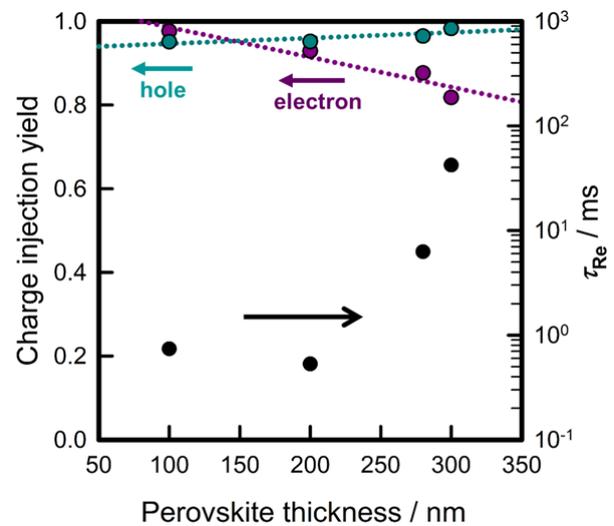


図 17 電荷注入効率（電子とホール）および界面電荷再結合寿命のペロブスカイト膜厚さ依存性。各データセットの点線はガイドとして示す。

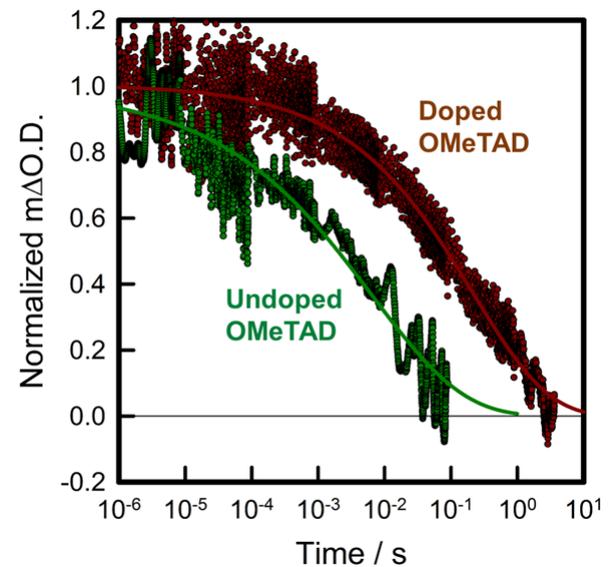


図 18 spiro-OMeTAD 層にドーパントなしとドーパントありの m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD 膜に対して観測された過渡吸収減衰。励起波長: 625 nm, 励起強度: 120 μJ cm⁻², 観測波長: 1600 nm。実線は、拡張指数関数でフィッティングを行った結果を示す。

まない膜よりも大幅に遅くなることが分かった（約30倍）。ドーピングされた OMeTAD を含む膜が、長い電荷再結合反応の寿命を示したのは、主にホール移動度の向上によるものであると予想される。

3.5 ペロブスカイトのキャリアダイナミクスの太陽電池性能に与える影響

太陽電池は通常、AM1.5 太陽スペクトル、 100 mW cm^{-2} の強度で評価される。800 nm 以下の波長の光が、すべてペロブスカイト膜に吸収されると仮定すると、 $2.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ のキャリアが $1 \mu\text{s}$ ごとに生成される。図4と図5に示すデータの解析によると、生成されたこれらのキャリアは、半減期約 200 ns の1次反応速度で減衰し、 $1 \mu\text{s}$ までに電荷再結合反応が完了する。入射光から電流への変換効率 (IPCE) が90%を超えるためには、電子またはホールの移動が、電荷再結合寿命よりも少なくとも1桁速く進行する必要がある。実験により得られた電子とホールの注入速度は、遅くとも5 ns 以内で進行するので、生成した電子とホールは、それぞれの注入反応に用いられる。

m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD 膜の光励起後、最初にホール注入が、フェムト秒～ピコ秒の時間スケールで、>99%の量子収率で進行する。電子注入速度が励起波長に依存する場合でも、このプロセスは数百ナノ秒で完了する。これは、最速の界面電荷再結合反応の5ミリ秒と比較すると、十分に速い。ホール注入が進行する場合、電子注入効率は、>98%に達する。このことから電子とホールの注入プロセスは、どちらも光子から電流への変換効率を減少させる要因にはならないと結論付けられる。

電荷再結合反応は、ペロブスカイト膜の厚さが増加すればするほど、遅くなることが分かった。このことは、膜厚の増加に伴い、電子とホールの距離が増加するために、反応が遅延すると考えられる。こ

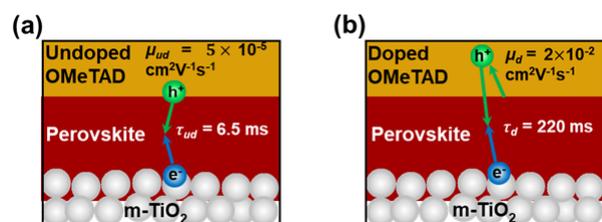


図19 (a)ドーピングされていない OMeTAD 層と (b)ドーピングされた OMeTAD 層を用いた m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD 膜における電荷再結合メカニズム。 μ_{ud} と μ_d は、それぞれドーピングされていない OMeTAD とドーピングされた OMeTAD のホール移動度を示す。 τ_{ud} と τ_d は、それぞれドーピングされていない OMeTAD とドーピングされた OMeTAD の電荷再結合寿命を示す。

れまで、前駆体溶液の PbI₂ 濃度の増加、つまりペロブスカイト膜厚の増加による太陽電池性能の向上が報告されている。したがって、この電荷再結合反応の遅延は、ペロブスカイト層が電荷再結合反応を抑制し、それによって電池性能が向上することを明確に示唆している。

ペロブスカイト太陽電池の性能は、リチウム塩 (Li-TFSI) や 4-tert-ブチルピリジン (tBP) などのいくつかの添加剤を OMeTAD 層に含めることによって改善することが報告されている。特に、このようなドーピングにより、開放端電圧が増加することが報告されている。図18に示すように、spiro-OMeTAD 層内のホール移動度の増加により、電荷再結合反応が遅延することが分かった。この遅延は、PVK/OMeTAD 界面からホールまでの距離が比較的長いことに起因すると考えられる。ドーピングされていない膜ではホール移動度が低いため、注入されたホールは PVK/OMeTAD 界面の近くに留まる。図19に示すように、ほとんどのホールは、ドーピング膜では電子と再結合する前に PVK/OMeTAD 界面から拡散する可能性がある。したがって、電荷再結合反応におけるこのような遅延は、色素増感太陽電池の Voc を増加させることが証明されているため、この遅延も Voc の増加に寄与する可能性が十分考えられる。OMeTAD 層にドーピングすると、Jsc を維持しながら、m-TiO₂/MAPbI₃/OMeTAD に基づく太陽電池の Voc と FF の両方を増加させることができると結論付けられる。

4 総括

ハロゲン化鉛ペロブスカイトのキャリアダイナミクスを時間分解スペクトル測定装置を用いて評価した。ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池は、まずペロブスカイトを光励起後に、ホール注入反応が起こり、その後、電子注入反応が進行することによって動作することが分かった。一方、太陽電池の効率率は、電荷分離反応によって制御されているのではなく、ペロブスカイト膜の厚さに依存した電荷再結合反応速度によって制御されていることが分かった。このことから、ペロブスカイト太陽電池性能の向上のためには、電子とホールの移動度が十分に大きい場合は、ペロブスカイト膜が厚ければ厚いほど上昇することが分かった。このように、時間分解スペクトル測定装置を用いれば、太陽電池の動作メカニズムを明らかにするだけでなく、電池性能向上のための指針も得ることが可能である。

参考文献

- 1) M.A. Truong, T. Funasaki, L. Ueberricke, W. Nojo, R. Murdey, T. Yamada, S. Hu, A. Akatsuka, N. Sekiguchi, S. Hira, L. Xie, T. Nakamura, N. Shioya, D. Kan, Y. Tsuji, S. Iikubo, H. Yoshida, Y. Shimakawa, T. Hasegawa, Y. Kanemitsu, T. Suzuki and A. Wakamiya, *Journal of the American Chemical Society*, **145** (13), 7528-7539, (2023).
- 2) J. Park, J. Kim, H.-S. Yun, M.J. Paik, E. Noh, H.J. Mun, M.G. Kim, T.J. Shin and S.I. Seok, *Nature (London, United Kingdom)*, **616** (7958), 724-730, (2023).
- 3) G. Li, Z. Su, L. Canil, D. Hughes, M.H. Aldamasy, J. Dagar, S. Trofimov, L. Wang, W. Zuo, J.J. Jeronimo-Rendon, M.M. Byranvand, C. Wang, R. Zhu, Z. Zhang, F. Yang, G. Nasti, B. Naydenov, W.C. Tsoi, Z. Li, X. Gao, Z. Wang, Y. Jia, E. Unger, M. Saliba, M. Li and A. Abate, *Science*, **379** (6630), 399-403, (2023).
- 4) Y. Sun, L. Ge, L. Dai, C. Cho, J. Ferrer Orri, K. Ji, S.J. Zelewski, Y. Liu, A.J. Mirabelli, Y. Zhang, J.-Y. Huang, Y. Wang, K. Gong, M.C. Lai, L. Zhang, D. Yang, J. Lin, E.M. Tennyson, C. Ducati, S.D. Stranks, L.-S. Cui and N.C. Greenham, *Nature*, **615** (7954), 830-835, (2023).
- 5) D. Zhang, Q. Zhang, B. Ren, Y. Zhu, M. Abdellah, Y. Fu, B. Cao, C. Wang, L. Gu, Y. Ding, K.-H. Tsui, S. Fan, S. Poddar, L. Shu, Y. Zhang, D.-B. Kuang, J.-F. Liao, Y. Lu, K. Zheng, Z. He and Z. Fan, *Nature Photonics*, **16** (4), 284-290, (2022).
- 6) Y. Zhou, C. Fei, A.M. Uddin, L. Zhao, Z. Ni and J. Huang, *Nature (London, United Kingdom)*, **616** (7958), 712-718, (2023).
- 7) Y. Shi, R. Li, G. Yin, X. Zhang, X. Yu, B. Meng, Z. Wei and R. Chen, *Advanced Functional Materials*, **32** (49), 2207206, (2022).
- 8) S. Makuta, M. Liu, M. Endo, H. Nishimura, A. Wakamiya and Y. Tachibana, *Chem. Commun.*, **52** (4), 673-676, (2016).
- 9) M. Liu, M. Endo, A. Shimazaki, A. Wakamiya and Y. Tachibana, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **31** (5), 633-642, (2018).
- 10) M. Liu, M. Endo, A. Shimazaki, A. Wakamiya and Y. Tachibana, *ACS Applied Energy Materials*, **1** (8), 3722-3732, (2018).
- 11) M. Liu, H. Liu, S.R. Padmaperuma, M. Endo, A. Shimazaki, A. Wakamiya and Y. Tachibana, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **32** (5), 727-733, (2019).
- 12) K. Goshima, W. Matsuda, M.A. Truong, R. Kaneko, A. Shimazaki, T. Nakamura, A. Wakamiya and Y. Tachibana, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **36** in press, (2023).

著者略歴



橋 泰宏 (タチバナ ヤスヒロ)

1992年3月大阪大学工学部応用化学科卒業。2000年2月英国 Imperial College London 理学研究科博士取得。2000年3月物質科学工業研究所博士研究員。2002年9月大阪大学工学研究科応用化学専攻助手。2020年よりオーストラリア RMIT 大学教授。再生可能エネルギー部門所属。主に太陽電池・光触媒の研究・教育を担当。2020年より大阪大学理学研究科附属フォアフロント研究センター招へい教授。