

# 有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池とその材料におけるスピン観測とデバイス性能相関

Spin observation and device performance correlation  
in organic-inorganic halide perovskite solar cells and their materials

丸本 一弘\*

## 1. はじめに

有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池は溶液法で作製可能であり、軽量でフレキシブルな特徴をもち、低コストで作製可能な次世代太陽電池として注目されている<sup>1)</sup>。最近、26%に達する高い光エネルギー変換効率が報告され、無機太陽電池に匹敵する新しい太陽電池としても期待され、更なる効率向上のための研究が活発に行われている<sup>2)</sup>。

有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池においては、光子が有機無機ハライドペロブスカイトに吸収されると、自由な電子が生成される。負電荷である電子が放出されてきた空の箇所は正孔とよばれ、正に帯電した粒子として振る舞う。その後の電子と正孔の運動が、電流を生成する。ただし、有機無機ハライドペロブスカイトのみでは正孔を十分に電極に移動させることができないので、太陽電池として利用する際には、電流の流れを促進させるための正孔輸送材料などの追加の層が必要となる。順構造とよばれる従来型の有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池において、最も典型的な正孔輸送材料は spiro-OMeTAD とよばれる化合物であり、さらにその伝導性を向上させて太陽電池の効率を向上させるために、リチウム塩 (Li-TFSI) が spiro-OMeTAD に添加されている<sup>3)</sup>。

Spiro-OMeTAD はアモルファス材料であり、幾つかの特有な性質がある。大抵の固体材料はいわゆる電子バンド構造をもっており、それにより材料中の電子の離散的なエネルギー準位が記述される。たとえば、結晶では、トラップ準位のないバンド構造を持っている。しかし、アモルファス材料はトラップ準位のあるバンド構造をもっており、正孔はある特定のエネルギー準位にトラップされてしまうため、材料中を正孔が移動するのはスムーズにいか

くなる。

このような正孔のトラップは、理論的には、spiro-OMeTAD を Li-TFSI でドーピングすることにより防止できる。電子のペアは spiro-OMeTAD 中のそれぞれのエネルギー準位を占めているが、Li-TFSI が添加されると、それらの電子の1つが取り除かれ、その箇所に正孔を残す。その正孔の存在はほかの正孔がそのエネルギー準位にトラップされることを防ぎ、その結果、ほかの正孔が自由に動くことができ、電流が生成される。しかしながら、従来、この Li-TFSI ドーピングによる正孔形成の過程は分子レベルの微視的な視点からは実験的に確認されていなかった。この正孔が形成されるときにその箇所に電子スピンの形成される。

本稿では、はじめに、電子スピン共鳴 (ESR) 分光を用いることでこのスピンを検出し、それによりこの正孔形成が spiro-OMeTAD の電流を運ぶ能力を向上させることの原因であることを明らかにした研究事例を紹介する<sup>4)</sup>。ESR は材料を非破壊、高感度かつ高精度に研究できる。

また、有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の実用化のためには、変換効率の向上に加え、劣化機構を解明して長寿命な製品をつくることが大変重要である。この劣化機構の解明のため、水や酸素などの外因的な要因以外に、有機無機ハライドペロブスカイト内でのイオンの移動など内因的な要因についても研究が行われてきた。しかし、従来の研究方法では、内因的な劣化要因を詳細に、とくに分子レベルのミクロな視点から直接的に解明することはできず、新たな手法の開発が求められていた。実現すれば、太陽電池の長寿命化、低コスト化につながるため、世界中で競って研究が行われている。

\*筑波大学 数理物質系 物質工学域 教授

本稿では、2 番目の研究事例として、従来の手法では困難であった、有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の劣化機構を、分子レベルの微視的な視点から ESR 法を用いて解明した例も紹介する<sup>5)</sup>。この ESR 研究法は素子動作（オペランド）状態で実施可能なためオペランド ESR 法ともよばれ、これまで、有機トランジスタ<sup>6)</sup>、有機太陽電池<sup>7)</sup>、有機発光デバイス<sup>8)</sup>にも世界ではじめて適応され、デバイス内部の電荷状態、デバイス界面状態、分子配向状態、素子動作機構や素子劣化機構を明らかにしている。

## 2. 有機無機ハライドペロブスカイト材料と界面の ESR 研究

はじめに、Li-TFSI ドーピング効果を研究するために行った spiro-OMeTAD 薄膜の ESR 測定結果を紹介する<sup>4)</sup>。図 1 は spiro-OMeTAD 薄膜の ESR スペクトルの Li-TFSI ドーピング依存性を示す。縦軸は標準  $Mn^{2+}$  マーカー試料のピーク間 ESR 強度を単位として表示されている。Li-TFSI ドーピングなしの spiro-OMeTAD 薄膜の ESR 信号はほとんど観測されず、これはスピンの数が  $2.8 \times 10^{11}$  以下と小さいためである。試料作製後、spiro-OMeTAD 薄膜は自然酸化されているが、ドーピング効果は自然酸化ではほとんど生じないことがわかる。

この結果と対照的に、Li-TFSI ドーピングにより spiro-OMeTAD 薄膜の ESR 信号が明瞭に観測された。得られた ESR パラメータとして、 $g$  因子は  $g = 2.0030 \pm 0.0002$ 、ピーク間 ESR 線幅  $\Delta H_{pp} = 842 \pm 10 \mu T$ 、スピンの数  $5.2 \times 10^{13}$  が得られた。得

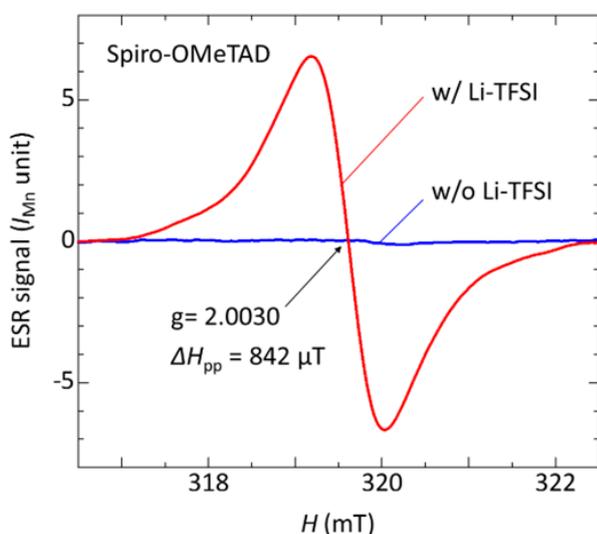


図 1 Spiro-OMeTAD 薄膜の ESR スペクトルの暗状態、室温での Li-TFSI ドーピング依存性。

られた  $g$  因子は H-TFSI を用いてドーピングされた spiro-OMeTAD 粉末試料のラジカル種の値とよく一致した<sup>9)</sup>。注目すべき点として、Li-TFSI ドーピングによりスピンの数が 2 桁以上増加した点があげられる。

Spiro-OMeTAD のドーピング状態として、spiro-OMeTAD (TFSI) のカチオン形成と spiro-OMeTAD (TFSI)<sub>2</sub> のジカチオン形成が議論されている<sup>10)</sup>。もし、カチオンが形成されていれば、観測された ESR 信号は spiro-OMeTAD 薄膜中のラジカルカチオンに合理的に帰着される。もし、ジカチオンが形成されていれば、通常の分子のジカチオンは非磁性であるが、観測された ESR 信号は spiro-OMeTAD 薄膜で磁性をもつジラジカルジカチオンの形成をおそらく示しており、これは spiro-OMeTAD 分子のスピロ構造の捻れに由来する可能性が高い。ここで Li-TFSI ドーピングにより spiro-OMeTAD (TFSI) のラジカルカチオンあるいは spiro-OMeTAD (TFSI)<sub>2</sub> のジラジカルジカチオンが形成したときの spiro-OMeTAD のドーピング濃度を評価する。用いた spiro-OMeTAD 薄膜の体積 ( $6.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ ) と spiro-OMeTAD 薄膜の密度 ( $1.82 \text{ g cm}^{-3}$ )<sup>11)</sup> を用いて、spiro-OMeTAD 単量体当たりのドーピング濃度は、ラジカルカチオンとジラジカルジカチオンの形成の場合に、それぞれ 0.90% と 0.45% と評価された。Spiro-OMeTAD 層は作製後に自然酸化されているので、Li-TFSI ドーピング効果は酸化リチウムの形成により説明されると考えられる<sup>12)</sup>。

光照射下の電荷形成と電荷蓄積を明らかにするために、spiro-OMeTAD 薄膜に対して光誘起 ESR 測定を行った。また、有機無機ハライドペロブスカイトと spiro-OMeTAD の界面での正孔輸送は興味深い問題であるので、有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD 積層膜についても光誘起 ESR 測定を行った。この測定では、外部磁場  $H$  に対して 100 kHz の変調周波数をもつ連続波法が用いられる<sup>5,7)</sup>。したがって、この手法では  $10 \mu s$  以下の寿命をもつ光生成電荷キャリアは観測されない<sup>5,7)</sup>。観測された光誘起 ESR 信号は、 $10 \mu s$  以上の長寿命な光生成電荷キャリア、つまり蓄積（あるいは深くトラップ）された光生成キャリアに由来する<sup>5,7)</sup>。

ともに得られた ESR 信号は上述した spiro-OMeTAD の正孔の値と一致している。有機無機ハライドペロブスカイト由来の光誘起 ESR 信号は室温では観測されず、これはペロブスカイト中に長寿

命電荷が存在していないか、あるいは室温での有機無機ハライドペロブスカイト中の電荷の速いスピン緩和のため ESR 信号が観測されないことを示している<sup>5, 13, 14)</sup>。

光照射時の ESR 信号の過渡応答特性を研究するために、スピン数の変化を評価した。光生成スピン数 ( $N_{\text{spin}}$ ) は光誘起 ESR スペクトルの 2 回積分と標準  $\text{Mn}^{2+}$  マーカー試料との比較により算出される。光誘起 ESR スペクトルは疑似太陽光照射時あるいは光照射後の ESR スペクトルから暗状態の ESR スペクトルを差し引きすることで求められる。図 2 は spiro-OMeTAD 薄膜と有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD 積層膜の  $N_{\text{spin}}$  の過渡応答特性を示す。Li-TFSI ドーピングなしの spiro-OMeTAD 薄膜の  $N_{\text{spin}}$  は光照射によりわずかに増加した。光照射を止めると  $N_{\text{spin}}$  は急速に減少し、ほとんどゼロになった。

この結果と対照的に、Li-TFSI ドーピングありの spiro-OMeTAD 薄膜の  $N_{\text{spin}}$  は光照射により単調に増加した。この結果は spiro-OMeTAD 薄膜の Li-TFSI ドーピングが長寿命電荷の形成を増強することを示している。光照射後の暗状態では  $N_{\text{spin}}$  はほとんど減少せず、一定値を示した。注目すべき点として、有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-

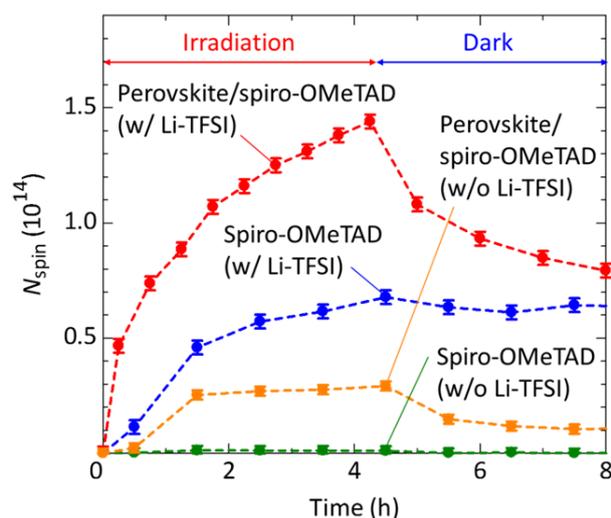


図 2 有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD 積層試料および spiro-OMeTAD 薄膜試料の spiro-OMeTAD 中の光誘起スピン数の疑似太陽光照射時の過渡応答特性。赤丸は有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD (Li-TFSI あり) 積層試料, 黄四角は有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD (Li-TFSI なし) 積層試料, 青丸は spiro-OMeTAD (Li-TFSI あり) 薄膜試料, 緑四角は spiro-OMeTAD (Li-TFSI なし) 薄膜試料のデータをそれぞれ示す。光誘起スピン数は光誘起 ESR 信号から算出された。

OMeTAD (Li-TFSI あり) 積層膜の  $N_{\text{spin}}$  は, spiro-OMeTAD (Li-TFSI あり) 薄膜の積層膜の場合と比較して, 光照射下で大きく増加した点があげられる。この増加は有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD 界面での正孔移動に合理的に帰着され, 10  $\mu\text{s}$  以上の寿命をもつ長寿命の電荷形成が生じていることを示している。

また, Li-TFSI ドーピングは有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD 界面での 10  $\mu\text{s}$  時間スケールでの正孔移動率を増加させていると思われる。なぜなら, 有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD (Li-TFSI あり) 積層膜の  $N_{\text{spin}}$  は, Li-TFSI なしの場合と比較して, 光照射下で大きな増加を示しているからである (図 2)。この結果は時間分解マイクロ波伝導を用いて得られた研究結果と一致しており, その研究では有機無機ハライドペロブスカイトから高分子あるいは分子正孔輸送層への数マイクロ秒以内での正孔移動率を定量的に評価している<sup>15)</sup>。

$N_{\text{spin}}$  は光照射を止めた後の暗状態で大きく減少した。この減少は有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD 界面での長寿命電荷の再結合に合理的に帰着される。しかし, すべての光生成スピンは再結合しなかった。光照射を止めた 4 時間後に  $N_{\text{spin}}$  の最大値の約半分が残留した。光照射を止めた 4 時間後の積層膜の  $N_{\text{spin}}$  の残留値は, 光照射後の spiro-OMeTAD (Li-TFSI あり) 薄膜の場合とほとんど同じであるため, これらのスピンの起源は同じであると考えられる。

### 3. 有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池のオペランド ESR 研究

次に, 有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池のオペランド ESR 研究について紹介する<sup>5)</sup>。本研究では, 従来の手法では困難であった, ペロブスカイト太陽電池の劣化機構を分子レベルで解明することに成功している。電子スピン測定用に独自に開発した太陽電池の構造を生かし, 電子スピン共鳴と太陽電池の性能を同時に計測する, 世界ではじめて開発した測定手法を用いた。その独自の構造を図 3 に示す。

ESR を活用し, 太陽電池が動作している状態で, 太陽電池内部の電荷状態 (スピン状態) の変化を分子レベルで直接的に捉えた。図 4 に疑似太陽光照射下で測定されたペロブスカイト太陽電池の ESR のデータを示す。

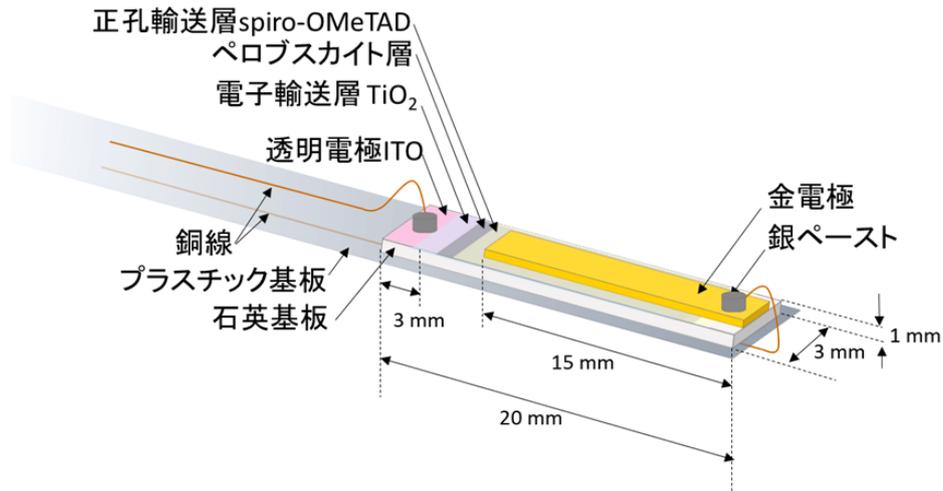


図3 本研究に用いた電子スピン測定用の有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の構造. 高感度かつ高精度な電子スピン共鳴の測定を行うため, 非磁性のプラスチック基板と石英基板を用い, 銅線の配線の位置を工夫し, 長方形の太陽電池構造を採用している. 電子スピン共鳴の測定に用いられる試料管の内径は3.5 mm であり, その試料管に挿入可能なサイズとなっている. この試料管を電子スピン共鳴装置の空洞共振器に挿入して, 測定を行っている.

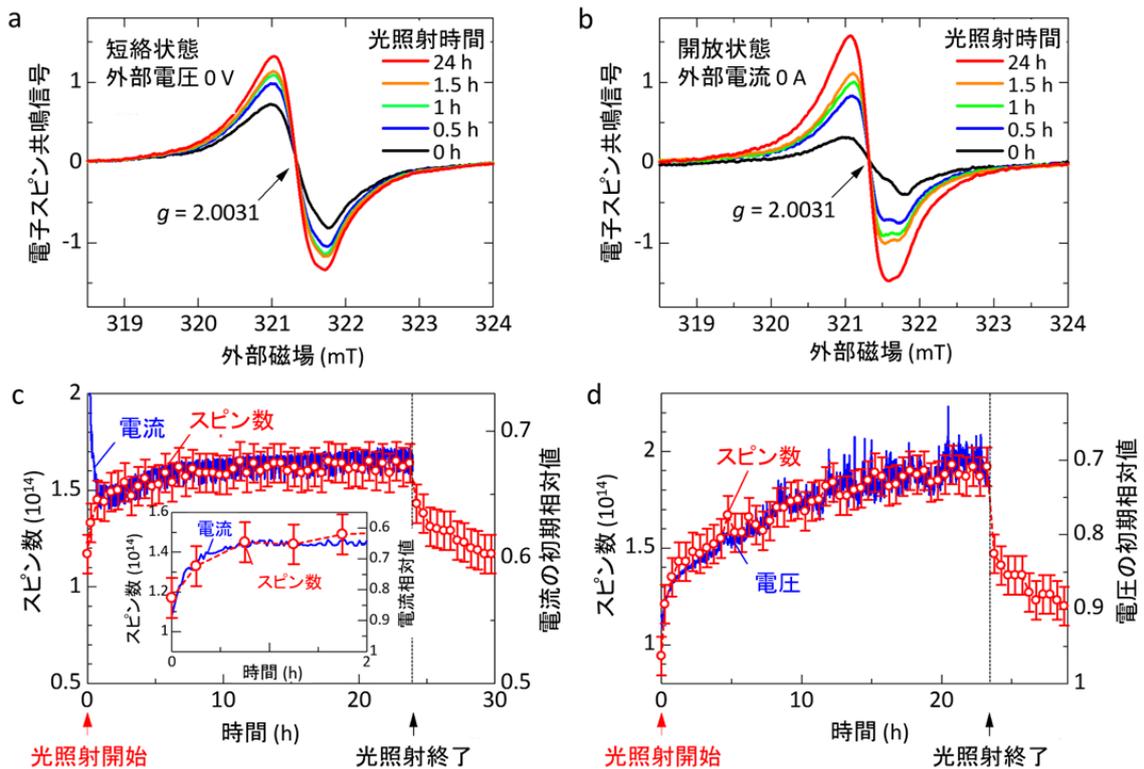


図4 有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の疑似太陽光照射下における電子スピン共鳴と太陽電池性能との相関. (a) と (b) のデータは, 太陽電池の動作状態における電子スピン共鳴の信号を示す. それらの信号が疑似太陽光の照射時間とともに増加している. (a) は短絡状態, (b) は開放状態の太陽電池動作における測定結果である. (c) と (d) のデータは, 信号から得られたスピンの数および太陽電池性能の疑似太陽光の照射時の応答を示す. スピンの数の変化と太陽電池性能 ((c) は電流, (d) は電圧) の間に明瞭な相関があることがわかる.

ESRでは電子のもつ自転の自由度（スピン）を用いた磁気共鳴現象による電磁波（マイクロ波）の吸収を測定している。その吸収の微分形の信号が光照射時間とともに増加することが図4(a, b)に示されている。また、信号を2回積分して標準試料と比較することで、太陽電池に含まれるスピンをもつ電荷の数（スピン数）が算出できる。そのスピン数と疑似太陽光を太陽電池に照射したときの応答（電流や電圧の変化）を図4(c, d)に示す。スピン数が太陽電池の性能（電流や電圧）と強く相関していることをみいだした。そして、太陽電池の性能が変化する要因が、太陽電池の構成材料である正孔輸送層のドーピングの状態変化にあることを明らかにした。この変化は、正孔輸送層での正孔輸送能力の向上や低下をもたらす。太陽電池の電流を増加や減少させる。さらに、正孔輸送層界面で電気双極子層を形成し、太陽電池の電圧を減少させる。

また、疑似太陽光に含まれる紫外光がペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層のドーピング効果を劣化させていることもわかった。ペロブスカイト太陽電池の正孔輸送層は、一般的には正孔輸送能力を向上させるために、ドーピング処理されている。図5はペロブスカイト太陽電池積層膜（ITO/TiO<sub>2</sub>/ペロブスカイト/spiro-OMeTAD）における紫外光照射効果を示す。

図5(a)で示すように、紫外光を照射した場合、光照射終了後の暗状態においてもスピン数が減少し続けた。この減少は、ペロブスカイト層に生じたピンホールにより、正孔輸送層と電子輸送層が直接接触し、紫外光照射下で電子輸送層に生じた電子が、本来起こってはならない正孔輸送層に移動し、暗状

態でも持続的に正孔輸送層のドーピング効果を減少させていることを意味している。これまで著者らは、電子スピン共鳴を用いた電子デバイスの評価手法を有機太陽電池などに適用して研究を行ってきた。本研究は、この手法を高効率なペロブスカイト太陽電池に適用したはじめての研究例になる。

#### 4. おわりに

有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の正孔輸送材料 spiro-OMeTAD や有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD 積層膜界面、更に有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の ESR 分光測定を行い、それらの材料や素子中の長寿命電荷状態を微視的な視点から議論した。Spiro-OMeTAD 薄膜に関しては、Li-TFSI のドーピングにより spiro-OMeTAD 中の正孔形成に由来した ESR 信号の劇的な増加が観測された。このドーピング効果による増加は疑似太陽光照射下でも観測された。有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD (Li-TFSI あり) 積層膜に関しては、光照射下で長寿命正孔数の増加が観測され、運動可能な長寿命正孔の割合の増加が示された。光照射を止めたあとに残留した正孔は、光照射下における Li-TFSI ドーピング効果の増加に帰着された。したがって、光照射下における有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池材料における電荷状態の変化が分子レベルで ESR 研究により立証された。このような知見は有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池の素子動作や劣化機構の理解にとって重要であると考えられる。

また、著者らの開発した手法により、太陽電池の性能の劣化を防ぐために必要な、これまでになく

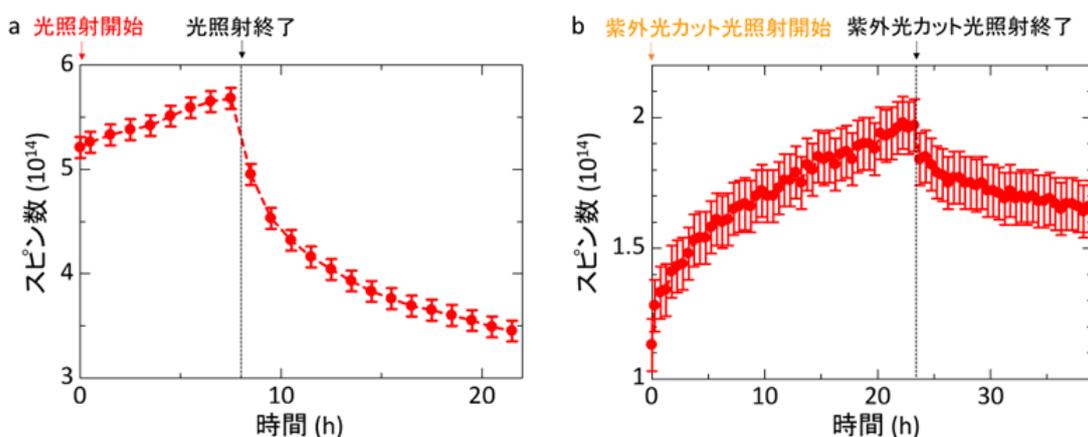


図5 有機無機ハライドペロブスカイト太陽電池積層膜（ITO/TiO<sub>2</sub>/有機無機ハライドペロブスカイト/spiro-OMeTAD）における紫外光照射効果。(a)のデータは疑似太陽光照射時のスピン数の応答、(b)のデータは紫外光をカットした疑似太陽光照射時のスピン数の応答を示す。

報を提供することが可能となった。太陽電池の動作機構と劣化機構に関連する太陽電池内部の分子レベルでの情報である。本手法はほかの太陽電池の研究にも有用であると考えられる。今後、本手法で得られた分子レベルの情報をもとに太陽電池の開発を進めることで、低コスト、高効率かつ長寿命な太陽電池の製品開発を効率よく推進できると期待される。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり有意義な議論および技術的支援をして頂いた筑波大学の生天目美貴氏、八武崎正樹氏、渡邊孝弘氏、九州工業大学の尾込裕平博士、電気通信大学の早瀬修二博士、次世代化学材料評価技術研究組合の山成敏広博士に深く感謝の意を表す。本研究の一部は科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業のさきがけ研究 (PRESTO) と先端的低炭素化技術開発 (ALCA) の支援を受けて行われた。

## 参考文献

- 1) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).
- 2) M. A. Green, E. D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 62)*. *Prog. Photovoltaics*, **31**, 651 (2023).
- 3) D. Liu, T. L. Kelly, *Nat. Photon.*, **8**, 133 (2014).
- 4) M. Namatame, M. Yabusaki, T. Watanabe, Y. Ogomi, S. Hayase, K. Marumoto, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 123904 (2017).
- 5) T. Watanabe, T. Yamanari, K. Marumoto, *Commun. Mater.*, **1**, 96 (2020).
- 6) K. Marumoto, S. Kuroda, T. Takenobu, Y. Iwasa, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 256603 (2006).
- 7) D. Xue, M. Saito, I. Osaka, K. Marumoto, *npi Flex. Electron.*, **6**, 22 (2022).
- 8) J. Katsumata, F. Osawa, G. Sato, A. Sato, K. Miwa, S. Ono, K. Marumoto, *Commun. Mater.*, **4**, 41 (2023).
- 9) A. Abate, D. J. Hollman, J. Teuscher, S. Pathak, R. Avolio, G. D'Errico, G. Vitiello, S. Fantacci, H. J. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 13538 (2013).
- 10) W. H. Nguyen, C. D. Bailie, E. L. Unger, M. D. McGehee, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10996 (2014).
- 11) I.-K. Ding, N. Tétreault, J. Brillet, B. E. Hardin, E. H. Smith, S. J. Rosenthal, F. Sauvage, M. Grätzel, M. D. McGehee, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2431 (2009).
- 12) A. Abate, T. Leijtens, S. Pathak, J. Teuscher, R. Avolio, M. E. Errico, J. Kirkpatrick, J. M. Ball, P. Docampo, I. McPherson, H. J. Snaith, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 2572 (2013).
- 13) Y. Yamada, T. Nakamura, M. Endo, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 11610 (2014).
- 14) I. A. Shkrob, T. W. Marin, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1066 (2014).
- 15) N. Ishida, A. Wakamiya, A. Saeki, *ACS Photon.*, **3**, 1678 (2016).

## 著者略歴



丸本一弘 (まるもと かずひろ)

1992年03月 北海道大学理学部物理学  
科 卒業

1994年03月 大阪大学大学院理学研究  
科物理学専攻 修士課程修了

1996年04月-1997年03月 日本学術振興会 特別研  
究員 (DC2)

1997年03月 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻  
博士課程修了 博士 (理学)

1997年04月-2004年03月 名古屋大学大学院工学研  
究科応用物理学専攻 助手

2004年04月-2005年12月 名古屋大学大学院工学研  
究科マテリアル理工学専攻 助手

2006年01月-2007年03月 筑波大学大学院数理物質  
科学研究科物性・分子工学専攻 助教授

2007年04月-2011年03月 筑波大学大学院数理物質  
科学研究科物性・分子工学専攻 准教授

2009年10月-2013年03月 科学技術振興機構 (JST)  
さきがけ「太陽光と光電変換機能」 研究員 (併任)

2011年04月-2011年09月 筑波大学大学院数理物質  
科学研究科物質創成先端科学専攻 准教授

2011年04月-2017年09月 筑波大学学際物質科学研究  
センター (白川センター, TIMS) メンバー (兼任)

2011年10月-2022年05月 筑波大学数理物質系物質  
工学域 准教授

2012年09月-2013年03月 産業技術総合研究所 技  
術研究組合 BEANS 研究所 主任研究員 (併任)

2013年02月-2015年03月 物質・材料研究機構 太

陽光発電材料ユニット 外来研究員 (兼任)  
2013年10月-2020年03月 産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター 客員研究員 (兼任)  
2017年10月-現在 筑波大学エネルギー物質科学研究センター (TREMS) メンバー (兼任)  
2020年11月-現在 産業技術総合研究所 ゼロエ

ミッション国際共同研究センター 客員研究員 (兼任)  
2022年06月-現在 筑波大学数理物質系物質工学域 教授  
2022年06月-現在 筑波大学イノベティブ計測技術開発研究センター メンバー (兼任)