3D05

時間分解赤外分光法によるヨウ化鉛ペロブスカイト太陽電池における電荷再結合ダイナミクスの観測

（関学大理工 [1]，台湾国立交通大応用化学 [2]）○重藤真介 [1]，Narra Sudhakar[2]，鍾志君 [2]，許宏裕 [2]，刁維光 [2]

Charge recombination dynamics in lead halide perovskite solar cells observed with time-resolved infrared spectroscopy

(Kwansei Gakuin Univ.[1], National Chiao Tung Univ.[2]) ○Shinsuke Shigeto[1], Narra Sudhakar[2], Chih-Chun Chung[2], Hung-Yu Hsu[2], Eric Wei-Guang Diau[2]

【序】 有機-無機ハイブリッドペロブスカイト結晶を増感剤とする全固体型の太陽電池は，20%を超える高い変換効率から，色素増感太陽電池に代わる新しい光起電力デバイスとして注目されている。図 1 に示すように，ペロブスカイト構造は一般的に ABX_3 の組成を持つ。なかでもヨウ化鉛メチルアンモニウム（$CH_3NH_3PbI_3$）は有機-無機ハイブリッドペロブスカイトのプロトタイプとして盛んに研究されている[1]。ペロブスカイト太陽電池の性能，安定性，再現性をさらに向上させるためには，光化学的な理解に基づいた合理的な物質設計および制御が重要となるが，電荷キャリアの動力学，とくに比較的遅い時間スケールで起こる再結合や励起状態の分子構造についてはまだ殆どわかっていない。そこで本研究では，ナノ秒時間分解赤外分光法を $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜およびそれを二酸化チタン（電子輸送層），*spiro*-OMeTAD（正孔輸送層）と接合させた素子に応用し，太陽電池の性能に影響を与える電荷再結合過程の機構解明につながる新知見を得ることを目的とした。

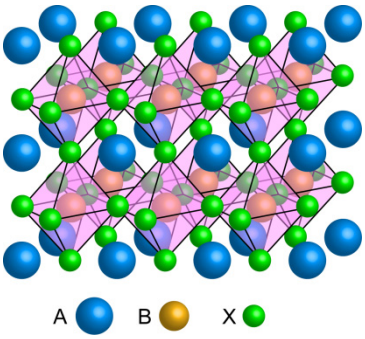

図 1.ペロブスカイト（ABX_3）結晶構造。本研究では A = CH_3NH_3, B = Pb, X = I。

【実験】 分散型分光器と AC 結合増幅を組み合わせることにより赤外吸光度変化ΔA の高感度検出を可能とするナノ秒時間分解赤外分光装置[2]を用いて，ペロブスカイト試料の過渡中赤外スペクトル（800–1800 cm^{-1}）を測定した。励起光には Nd:YAG レーザーの第二高調波（λ = 532 nm，パルス幅 ~7 ns，フルエンス ~25 μJ cm^{-2}），プローブ光にはセラミック光源から発生する赤外光を用いた。図 2 に示すように，$CH_3NH_3PbI_3$ は可視域に幅広い吸収を示し，532 nm の光により電子が価電子帯から伝導帯に励起される（バンドギャップ~1.6 eV）。

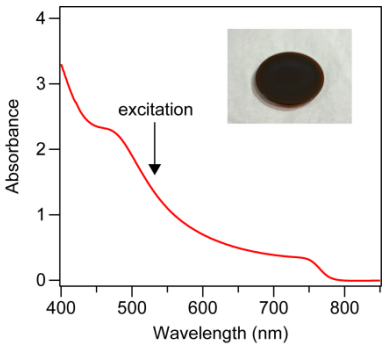

図 2.ペロブスカイト $CH_3NH_3PbI_3$ の吸収スペクトル。挿入図は測定に用いた薄膜試料の写真。

$CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜（~0.3 μm）は，CH_3NH_3I と PbI_2 の DMF 溶液から調製した $CH_3NH_3PbI_3$ 溶液（40 w/v%）を CaF_2 基板上にスピンコートすることで作製した（図 2 の挿入図参照）。その際，均一なペロブスカイト微結晶を得るため，antisolvent としてクロロベンゼンを用いた。$CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$，$CH_3NH_3PbI_3$/*spiro*-OMeTAD および平面ヘテロ接合素子 $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$/*spiro*-OMeTAD も同様にスピ

ンコートにより積層させて作製した。

【結果と考察】 $CH_3NH_3PbI_3$ 結晶薄膜の時間分解赤外スペクトルを図 3(a)に示す。基底状態の退色に対応する負の信号が 910, 1466 cm^{-1} に，ペロブスカイト（$CH_3NH_3^+$）励起状態の過渡吸収を表す正の信号が 935, 1480 cm^{-1} 付近に観測された。これらのΔA 信号は 10^{-5} 程度と非常に小さく，われわれの高感度な分光装置により初めて検出されたものである。興味深いことに，時間分解赤外スペクトルには振動バンドに加えて，低波数側に向けて増大していくきわめて幅広な信号も観測された。この非常に強い吸収は，その特徴的な形状から，伝導帯にある電子のバンド内遷移によるものであると考えられる。いずれの信号も自由キャリアである電子と正孔[3]がペロブスカイト内で再結合するのに伴って 1 μs 以内で完全に減衰することがわかった。$CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ からもほぼ同様の結果が得られた。

正孔輸送層を積層させた $CH_3NH_3PbI_3$/*spiro*-OMeTAD は $CH_3NH_3PbI_3$ と大きく異なる時間分解赤外スペクトルを示す（図 3(b)）。まず，1600 cm^{-1} 以上の波数領域に，伝導電子の吸収やペロブスカイトの過渡吸収とともに速い減衰を示す幅広な負のΔA 信号が観測された。この近赤外領域から続く発光は，$CH_3NH_3PbI_3$/*spiro*-OMeTAD 界面のトラップ準位の電子と正孔との再結合によるものと解釈できる[4]。さらに，より長寿命（~数μs）の過渡吸収成分が 1500 cm^{-1} 付近に現れているが，これは現在のところバルクの *spiro*-OMeTAD カチオンに帰属されるバンドではないかと考えている。講演では，これらの結果の詳細に加えて $TiO_2/CH_3NH_3PbI_3$/*spiro*-OMeTAD の測定結果についても議論する予定である。

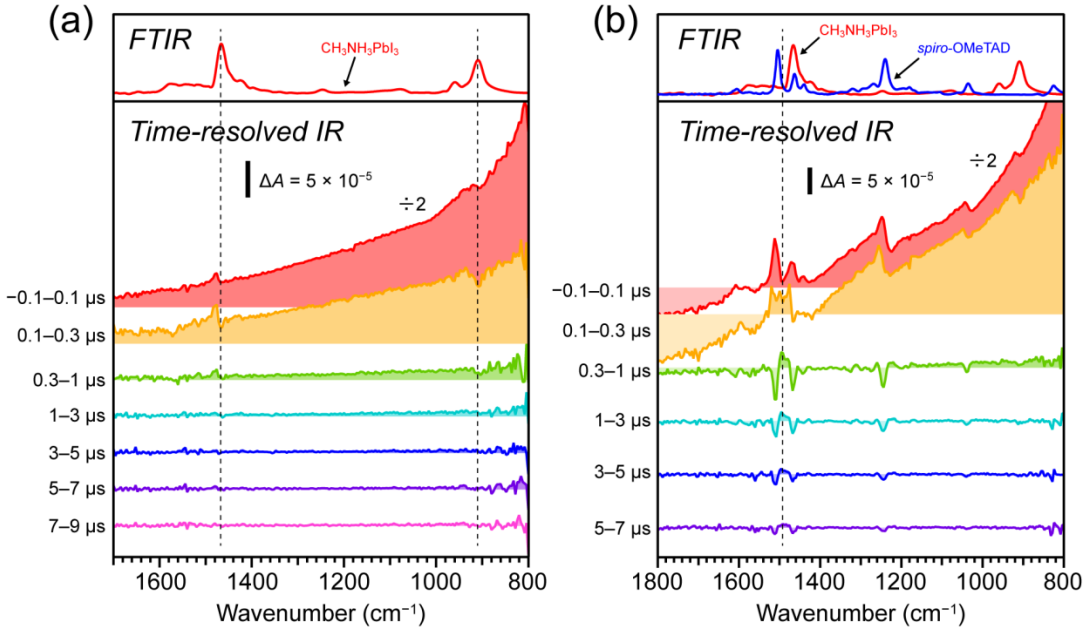

図 3. $CH_3NH_3PbI_3$ (a) および $CH_3NH_3PbI_3$/*spiro*-OMeTAD (b) の FTIR スペクトル（上段）および時間分解赤外スペクトル（下段）。

[1] M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, **338**, 643 (2012); J. Burschaka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature*, **499**, 316 (2013).

[2] S. Yabumoto, S. Shigeto, Y.-P. Lee, H. Hamaguchi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 9201 (2010); N. Sudhakar, Y. Nishimura, H. A. Witek, S. Shigeto, *ChemPhysChem*, **15**, 2945 (2014).

[3] J. A. Christians, J. S. Manser, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2086 (2015).

[4] X. Wu et al. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2089 (2015).