

大面積ペロブスカイト太陽電池の新規成膜法による  
光エネルギー変換効率の向上

五反田 武志

2019 年 2 月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士(工学)

大面積ペロブスカイト太陽電池の新規成膜法による

光エネルギー変換効率の向上

五反田 武志

ナノサイエンス・ナノテクノロジー専攻

## － 目 次 －

論文要旨.....	3
第1章 背景と目的.....	5
第2章 逆型ペロブスカイト太陽電池と大面積化に適した成膜法	
2-1. 逆型ペロブスカイトの特徴.....	8
2-2. ペロブスカイトと成膜方法.....	8
2-3. 素子構造と発電エリア $1\text{cm}^2$ の太陽電池素子.....	10
2-4. ガスブローと太陽電池特性.....	13
2-5. ペロブスカイト膜の構造.....	19
2-6. ペロブスカイト膜の結晶構造.....	21
2-7. 面バラツキ.....	25
2-8. 第2章のまとめ.....	25
第3章 PEDOT バッファー材料とペロブスカイト材料の影響	
3-1. 逆型ペロブスカイト太陽電池の開放電圧.....	28
3-2. 仕事関数とペロブスカイト太陽電池.....	28
3-3. ペロブスカイト材料と開放電圧.....	30
3-4. 素子特性.....	33
3-5. エネルギー変換効率のばらつき.....	35
3-6. チャンピオンデータ.....	39
3-7. 第3章のまとめ.....	39
第4章 PEDOT バッファーとペロブスカイト界面の解明	
4-1. 逆型ペロブスカイト太陽電池の ESR 研究.....	46
4-2. ESR 測定.....	46
4-3. PEDOT:PSS/ペロブスカイトの電子状態.....	49
4-4. PEDOT:PSS/ペロブスカイト界面の状態.....	53
4-5. 吸収スペクトルの変化.....	55
4-6. 第4章のまとめ.....	56

第5章 ガスブロー法の応用展開	
5-1. ペロブスカイト太陽電池のモジュール.....	59
5-2. ガスブロー法を応用した新製法.....	59
5-3. 新製法の効果.....	62
5-4. 太陽電池素子の解析.....	67
5-5. 新製法によるモジュール作製.....	71
5-6. 第5章のまとめ.....	71
第6章 総括.....	83
業績リスト.....	84
謝辞.....	93

---

## 論文要旨

---

有機系太陽電池は、1986 年に Tang(コダック)によって初めてデバイスが作られましたが、長らく、低いエネルギー変換効率でした。しかし、2009 年に宮坂(桐蔭横浜大)によってペロブスカイト太陽電池が発見されて以降、有機系太陽電池であっても、エネルギー変換効率が20%を超えるようになりました。また、シリコン系太陽電池では実現が難しい軽量性や、柔軟性といった、有機系太陽電池の特徴を活かしたアプリケーションの実現が期待されています。実現のためには、エネルギー変換効率の再現性の低さを改善でき、且つ、シリコン系太陽電池のモジュールのような大面積で作製できる成膜法が必要とされています。また、有機系太陽電池は、塗布膜が光電変換できる事が、学術的にも大変興味深いですが、塗布で成膜されたバッファーと活性層の電子状態について、十分に理解されているとは言えない状況でした。以上の課題を解決するため、本研究では有機系太陽電池、特にペロブスカイト太陽電池の成膜法開発と、エネルギー変換効率向上の解明を試みました。

逆型ペロブスカイト太陽電池は、低温成膜できる材料で構成されるため、ポリマーフィルム基板上に作製することができます。軽量で柔軟な太陽電池の実現が期待できるデバイス構造です。しかし、逆型ペロブスカイト太陽電池は、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)のような有機層上にペロブスカイト結晶を形成する必要がありました。代表的な成膜法の一つである1ステップ法では、ペロブスカイト層に多くのボイドが発生し、エネルギー変換効率が低下する問題がありました。

大面積化に適した成膜法を検討した結果、ペロブスカイトの前駆体溶液が乾燥する過程で、液膜の自由界面側にガスを吹き付けると(以下、ガスブロー法)、欠損が少ない平滑膜が得られる事を見ました。化学気相成長等であれば、結晶性の基板を起点にして、その上に綺麗な結晶を成長させることができますが、今回のように PEDOT バッファーのような非晶質の有機バッファー上に結晶成長させる場合、結晶成長の起点が不足することになります。ガスブロー法は、塗布された溶液中に積極的に結晶核を多数生成させることで、全体的に均一な結晶成長が進み、ペロブスカイト層のボイドを抑制できたと考えられます。本文中では、デバイス特性とペロブスカイト層の分析結果を交えて、更に詳しくガスブローの効果を述べます。更に、研究者の多くは、発電エリアが数 mm 角の太陽電池しか作製できませんが、申請者は有機薄膜太陽電池の研究において開発した基板構造を利用して、1cm 角のペロブスカイト太陽電池を試作しました。その結果、逆型ペロブスカイト太陽電池でエネルギー変換効率 14%が得られた事についても述べます。また、同じ 1cm 角のペロブスカイト太陽電池の報告例と比較して、ガスブロー法はエネルギー変換効率のばらつきが小さい事も明らかにしました。生産性の向上が期待できる手法だと言えます。最後にガスブローを応用することで、5cm 角のモジュールでエネルギー変換効率 15%を達成しました。

PEDOT バッファー上にペロブスカイト層を成膜する手法を見出した一方で、PEDOT バッファーを使った逆型ペロブスカイト太陽電池は、開放電圧が0.9V程度しか得られないという問題がありました。これは申請者に限った問題ではなく、他グループの研究機関でも同じ状況でし

た。PEDOT バッファーとペロブスカイトの接合界面に着目し、PEDOT バッファーの仕事関数が、ペロブスカイトの HOMO よりも深くなるように変更しました。これにより本来のペロブスカイト太陽電池と同じように 1V 以上の開放電圧が得られたことについても述べます。これについては、発表者の報告以降、他の研究グループからも近年になって、PEDOT:PSS の仕事関数に着目した報告が増えています。なお、深い仕事関数の PEDOT バッファーとペロブスカイトの界面において電荷移動が起こった結果、真空準位のシフトが起こっている可能性が考えられます。このような界面における電荷移動現象を検討することが、後述の研究のモチベーションの一つになっています。

逆型ペロブスカイト太陽電池における理解を深めるため、PEDOT バッファーとペロブスカイト界面における電荷移動について、電子スピン共鳴 (ESR) を用いて明らかにしました。積層膜は、先行研究を参考にして、PEDOT バッファーとペロブスカイトの積層膜を用いて ESR 信号を検出できるようにしました。ペロブスカイト層の成膜法には、アンチソルベント法を利用しました。ことのきのジメチルスルホキシド添加量は、メソポーラス型ペロブスカイト太陽電池における Park らの先行研究を参考にし、ペロブスカイト前駆体の一部であるヨウ化鉛に対するモル等量付近の添加量を基本条件としました。

研究の結果、PEDOT バッファーの ESR シグナルは、ペロブスカイト層を積層すると減少することを明らかにしました。これは、ペロブスカイト層から PEDOT バッファーに電子移動が起こり、PEDOT バッファー中のホール準位を埋めることを示唆していました。光照射すると、更に ESR シグナルが減少することから、ペロブスカイト層のフェルミ準位に、PEDOT バッファーの仕事関数が一致するように、真空準位がシフトしていることが示唆されました。

逆型ペロブスカイト太陽電池は、有機バッファー上にペロブスカイトを成膜することが求められています。これに適したガスブロー法を明らかにしました。更にガスブロー法におけるペロブスカイト材料の影響を明らかにしました。PEDOT バッファーとペロブスカイト界面については、ESR を用いて電子移動を直接的に確認することもできました。本研究は、安価でフレキシブルな太陽電池が期待される逆型ペロブスカイト太陽電池の実現の端緒を開きました。

---

## 第1章 背景と目的

---

ペロブスカイト太陽電池は、2016 年にエネルギー変換効率(PCE)が約 4%から始まり、短期間でエネルギー変換効率が 20%を超えるまでになった。<sup>1,2</sup> その背景では、色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池の研究蓄積が、ペロブスカイト太陽電池の研究に貢献している。図1-1にはペロブスカイト太陽電池、色素増感太陽電池、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率の推移を National Renewable Energy Laboratory の Efficiency Chart から抜粋した。<sup>3</sup> ペロブスカイト太陽電池のエネルギー変換効率が急激に向上した様子が表れている。

有機系太陽電池の研究は、1986 年にコダックの Tang が有機物のpnヘテロ接合素子を作製し、エネルギー変換効率約 1%を得たことから始まる。<sup>4</sup> 当時の IV カーブは、今見ても綺麗な形状をしていることに驚かされる。その後、1991 年に、分子科学研究所の平本が、有機光電材料のバルクヘテロ構造が、有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率を飛躍的に向上させることを発見した。<sup>5</sup> この構造は、現在でも有機薄膜太陽電池で、高いエネルギー変換効率を得る為には必須の構造である。偶然にも同年 1991 年に、スイス連邦工科大学ローザンヌ校のグレッツェルは、酸化チタンに色素を吸着させたことを特徴とする色素増感太陽電池を発見した。<sup>6</sup> この構造は、グレッツェルセルと呼ばれ、色素増感太陽電池の研究において、現在も基本構造が不変である事に驚かされる。そして、2006 年に、色素増感太陽電池を研究していた桐蔭

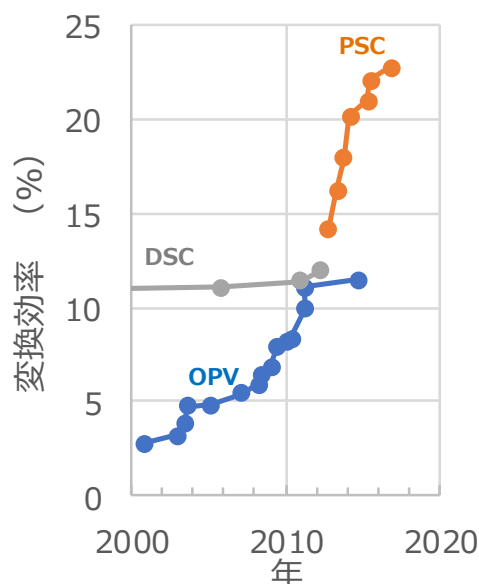


図1-1 色素増感太陽電池(DSC)と有機薄膜太陽電池(OPV)とペロブスカイト太陽電池(PSC)の変換効率の推移。National Renewable Energy Laboratory の Efficiency Chart から抜粋。

横浜大の宮坂が、ペロブスカイト材料を光電変換材料として、酸化チタンに積層したペロブスカイト太陽電池を発見した。<sup>1</sup>当初はエネルギー変換効率が4%にも満たない報告だった。宮坂は、最初の報告は、注目を集めなかったとコメントされているが、その後、韓国のソウル大学の Park による基礎研究が蓄積され、2010 年にイギリスのオックスフォード大学のスネイスと宮坂らによって、エネルギー変換効率が 10%を超えた頃から、世界の注目を集めるようになった。

色素増感太陽電池と有機薄膜太陽電池の研究蓄積を取り入れているため、図1-2に示したように、ペロブスカイト太陽電池の主要な素子構造は3種類に分類することができる。<sup>7</sup>図1-2a は、メソポーラス型ペロブスカイト太陽電池の素子構造である。ペロブスカイト太陽電池のスタンダードな構造である。色素増感太陽電池と同様に、酸化チタンのメソポーラス構造を有する事が、名称の由来である。図1-2b はプレナー型ペロブスカイト太陽電池である。これはメソポーラス構造を有さない事の特徴とする素子構造である。それ以外は色素増感太陽電池と同じ特徴を有し、各層も同じ材料および知見を活かせる。図1-2c は、逆型ペロブスカイト太陽電池の素子構造である。メソポーラス型やプレナー型と同様にガラス基板面を受光面とするが、この面に対して、電子と正孔の収集方向が逆になる事から、逆型と呼ばれる。この構造は、有機薄膜太陽電池の素子構造に似ている。

逆型ペロブスカイト太陽電池は、低温成膜できる材料で構成されるため、ポリマーフィルム基板上に作製することができる。軽量で柔軟な太陽電池の実現が期待できるデバイス構造である。しかし、逆型ペロブスカイト太陽電池は、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)のような有機材料の上にペロブスカイト結晶を形成する必要がある。代表的な成膜法の一つである1ステップ法では、ペロブスカイト層に多くのボイドが発生し易くなり、エネルギー変換効率が低下する問題があった。大面積化に適した成膜法を検討すると共に、逆型ペロブスカイト太陽電池の界面について理解を深めながら、エネルギー変換効率の向上させる事を目指した。

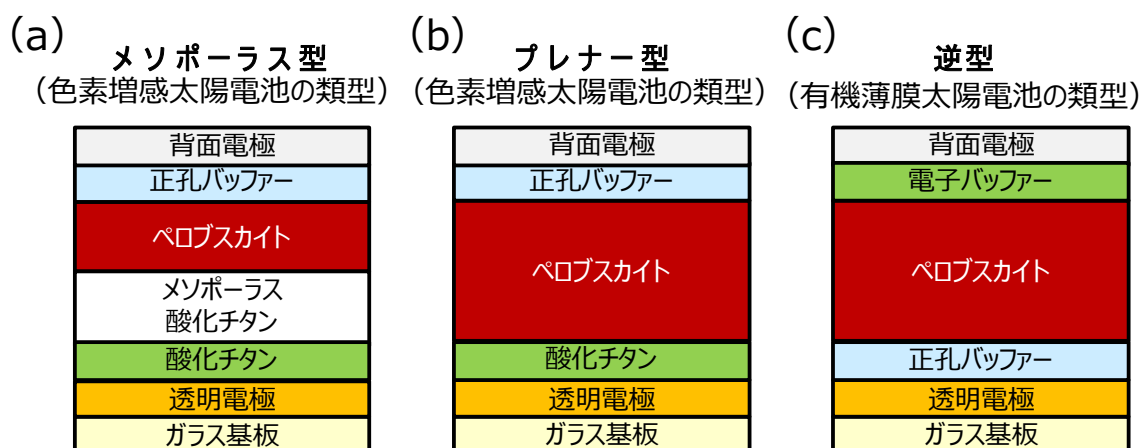


図1-2 ペロブスカイト太陽電池の主な素子構造



## 参考文献

- 1 A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050-6051 (2009).
- 2 M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 52), *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 26, 427-436 (2018).
- 3 <https://www.nrel.gov/pv/assets/pdfs/pv-efficiency-chart.20190103.pdf>.
- 4 C. W. Tang, Two layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183-184 (1986).
- 5 M. Hiramoto, H. Fujiwara, and M. Yokoyama, Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1062-1064 (1991).
- 6 B. O'Regan, and M. Gratzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films, *Nature*, 353, 737-740 (1991).
- 7 Lei Meng, Jingbi You, Tzung-Fang Guo, and Yang Yang, Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells, *Acc. Chem. Res.* 49, 155-165 (2016).

---

## 第2章 背景と目的

---

### 2-1. 逆型ペロブスカイトの特徴

メソポーラス型ペロブスカイト太陽電池は、エネルギー変換効率が 20%を超える報告が有るが、太陽電池素子を構成するメソポーラス構造の酸化チタン層と、緻密な酸化チタン層を成膜するために、約 500℃の高温処理が必要である。メソポーラス構造の酸化チタンは、ペロブスカイトの結晶成長の下地層も兼ねている。<sup>1</sup> 高温の成膜温度は、生産速度の低下や、生産コストの増加を招く問題がある。プレナー型ペロブスカイト太陽電池では、メソポーラス酸化チタンを排すと共に、緻密な酸化チタン層を、低温成膜可能な電子輸送層に置き換えた報告が有る。SnO<sub>2</sub> を電子輸送層(兼下地層)として用いることで、成膜温度を 130℃で作製できたプレナー型ペロブスカイト太陽電池は、エネルギー変換効率は 14%に低下したが、プラスチック基板上にペロブスカイト太陽電池素子を作製することが出来ている。<sup>2</sup> 逆型ペロブスカイト太陽電池は素子構造が有機薄膜太陽電池に似ているため、多くの場合、有機材料をバッファー層に利用できる。ゆえに、太陽電池素子を低温成膜で作製することが可能である。エネルギー変換効率も 20%を超える報告が有る。<sup>3</sup> 成膜温度の低温化は、生産速度の向上や、生産コストの低減に貢献し、更には、プラスチックフィルム上にフレキシブルな太陽電池を作製するような応用展開が期待される。特に、ペロブスカイト太陽電池のペロブスカイト層自体が、塗布後、乾燥(～150℃)させるだけで自発的に結晶を形成するだけでなく、光電変換材料として優れた特性を示す事を最大限に生かすためにも、太陽電池を構成する各層の成膜も低温化することが望まれている。これらを踏まえ、本研究では、逆型ペロブスカイト太陽電池に注目した。

### 2-2. ペロブスカイトと成膜方法

ペロブスカイト結晶は、A、B、X のサイトから成り、ABX<sub>3</sub>を形成する。太陽電池で利用されるペロブスカイトは、AX としてヨウ化メチルアンモニウム(MAI)、BX<sub>2</sub>としてヨウ化鉛(PbI<sub>2</sub>)を前駆体にして作製される。これら前駆体の溶液を塗布後、アニールすると、自発的にペロブスカイトの結晶構造が形成される。なお、塗布で作製された膜であっても、キャリア拡散係数は、電子が  $0.017 \pm 0.011 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、正孔が  $0.011 \pm 0.007 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、拡散長は、電子が  $129 \pm 41 \text{ nm}$ 、正孔が  $105 \pm 32 \text{ nm}$  であることがわかっている。<sup>4</sup> 更に、塩素を導入して結晶性を改質した場合、キャリア拡散係数は、電子が  $0.042 \pm 0.016 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、正孔が  $0.052 \pm 0.022 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、拡散長は、電子が  $1069 \pm 204 \text{ nm}$ 、正孔が  $1213 \pm 243 \text{ nm}$  に達する。これらの良好な特性はキャリア収集効率を高め、太陽電池のエネルギー変換効率にも貢献できるものである。ペロブスカイト材料の塗布成膜法は主に3種類に分類される。第一に1ステップ法である。前述の2種類の前駆体材料を1つの溶液に溶解した後、その溶液をスピナーで塗布する方法である。<sup>5</sup> 塗布後は、ホットプレートでアニールして溶媒を除去する。溶媒にはジメチルホルムアミド(*N,N*-dimethylformamide; DMF)やジメチルスルホキシド(Dimethyl sulfoxide; DMSO)が用いられる。桐蔭横浜大学の宮坂の最初の報告も1ステップ法である。第二に前述の2種類の前駆体材料

を、それぞれ別の溶液にしてから、各溶液を順次塗布する方法である。<sup>6</sup> 最初の溶液は、 $\text{PbI}_2$  を DMF や DMSO に溶解した溶液、次に塗布する溶液は、MAI をイソプロピルアルコールに溶解した溶液であることが多い。塗布後は他の方法と同様にホットプレートでアニールする。第三の方法は、アンチソルベント法である。<sup>7</sup> 1ステップ法と同様に溶液をスピスコートするが、スピスコート中にトルエンやクロロベンゼンなどの溶液を滴下する点が特徴である。ペロブスカイト材料に対して貧溶媒である、トルエンやクロロベンゼンを滴下すると、ペロブスカイト材料が急速に膜化する。この場合、1ステップ法よりも平滑な膜が得られる。成膜後は、ホットプレートでアニールする。本研究の予備試験において、前述の3つの手法で、逆型ペロブスカイト太陽電池の作製を行ったが、有機バッファ上にはペロブスカイト層を成膜することは困難であった。後述の発電エリアが  $1\text{cm}^2$  の太陽電池素子を作製する場合、1ステップ法や2ステップ法では、スピスコート後に目視で確認できる大きさのピンホールがペロブスカイトに複数発生した。アンチソルベント法では、貧溶媒を広い面積に均一に広げる事が困難で、部分的には平滑な膜が出来るが、貧溶媒との接触が不十分であった部分には、ピンホールやクラックがペロブスカイトに発生した。そこで、本研究では、逆型ペロブスカイト構造に対してガスブロー法を検討した。<sup>8</sup> 図2-1に示したように、ペロブスカイト前駆体の溶液をスピスコートする過程でガスをブローすることが特徴である。これにより、発電エリアが  $1\text{cm}^2$  の逆型ペロブスカイト太陽電池素子であっても容易に作製できるようになった。なお、本手法は、アンチソルベント法の貧溶媒の代わりにガスを吹き付けている点が似ているため、アンチソルベント法の類型として引用される。<sup>9</sup> なお、2018 年時点で、ガスブロー法は、逆型ペロブスカイト太陽電池で大面積の太陽電池素子を作製する上で重要な方法の一つとなっている。アンチソルベント法とガスブロー法を組み合わせ、ペロブスカイト層を成膜した太陽電池素子は、逆型ペロブスカイト太陽電池であっても、エネルギー変換効率 21%を達成した。また、発電エリアを  $11.15\text{cm}^2$  に拡大しても、エネルギー変換効率 16%が得られている。<sup>10</sup> 本研究は、これら報告の基礎となっている。

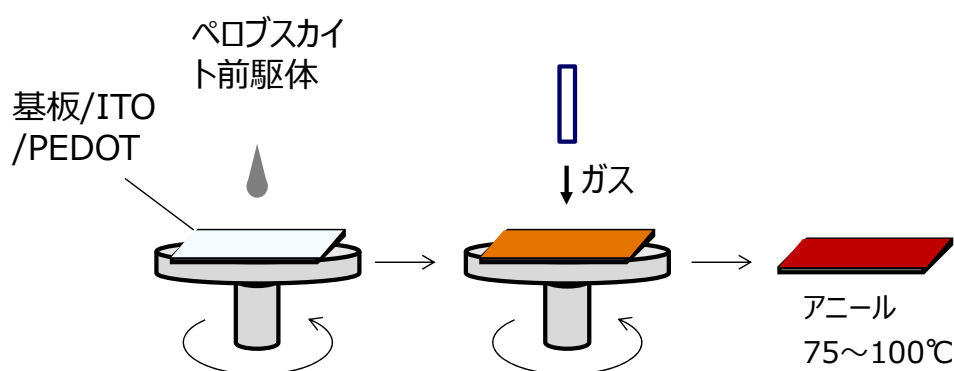


図2-1 ガスブロー法

### 2-3. 素子構造と発電エリア 1cm<sup>2</sup>の太陽電池素子

図2-2に本研究の逆型ペロブスカイト太陽電池の素子構造を示した。図2-3には素子構造を構成する材料の構造を示した。ITO はガラス基板上にスパッタ成膜後、パターニングが行われた。パターニング後は、アセトンとイソプロピルアルコールで各5分間超音波洗浄した後、UV オゾン処理された。正孔輸送層として PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene):poly(styrenesulfonate))の水分散液 (Clevios P Al 4083, Hereus; PEDOT:PSS = 1:6(w/w))をスピコートで成膜した。スピコート後は 140℃のホットプレートで 10 分間加熱した。室温まで冷やしてからグローブボックスに移し、PEDOT:PSS 上にペロブスカイトを塗布した。ペロブスカイトの結晶は PEDOT:PSS を下地層にして成長することになる。このときのガスブローは、内径 8 mmのチューブから窒素ガスを 40km/h で流出させた。チューブの開口部は、ガラス基板の中央付近のに配置した。ペロブスカイトを塗布後は、ホットプレートでアニールした。[6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester ([60]PCBM)は 20mg/ml でジクロロベンゼンに溶解した液を、500rpm でスピコートした。[60]PCBM の上には、Bathocuproine(BCP)を 10nm、と銀電極を 100nm になるように真空蒸着 (10<sup>-6</sup>torr)で成膜した。<sup>11</sup>なお、ペロブスカイト太陽電池の研究は、発電エリアが数mm角サイズで行われることが多いが、本研究では大面積で作製できる成膜法を検討するため、発電エリアが 1 cm<sup>2</sup>の太陽電池素子で検討を行った。太陽電池素子の平面構造を図2-4に示した。ガラス基板の外寸は 24 mm角である。これまでに有機薄膜太陽電池の研究で使用したデザインと同様である。<sup>12</sup> 図2-4に示したように、ガラス基板上に ITO 層がパターニングされている。Sub electrode は、IV 特性測定のための測定プローブが接する部分である。ITO は固い膜なので、測定プローブとの接点を得られ難い。IV 測定の場合、直

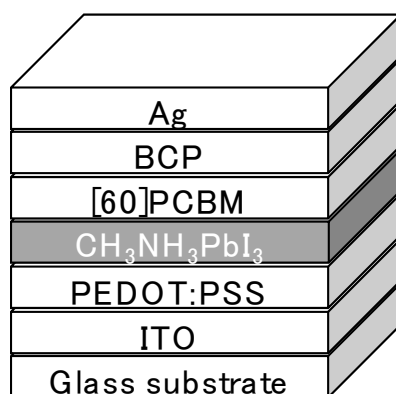
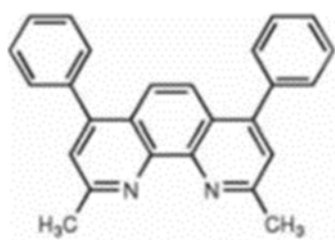
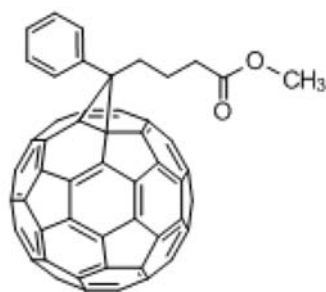


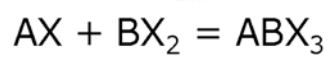
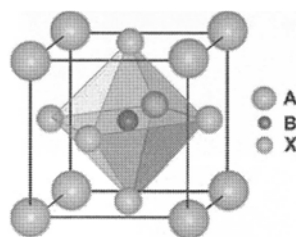
図2-2 逆型ペロブスカイト太陽電池の素子構造



(a) B C P



(b) [ 6 0 ] P C B M



例 AX: ヨウ化メチルアンモニウム  
BX<sub>2</sub>: ヨウ化鉛

(c) ペロブスカイト

図2-3 BCPと[60]PCBMとペロブスカイトの構造

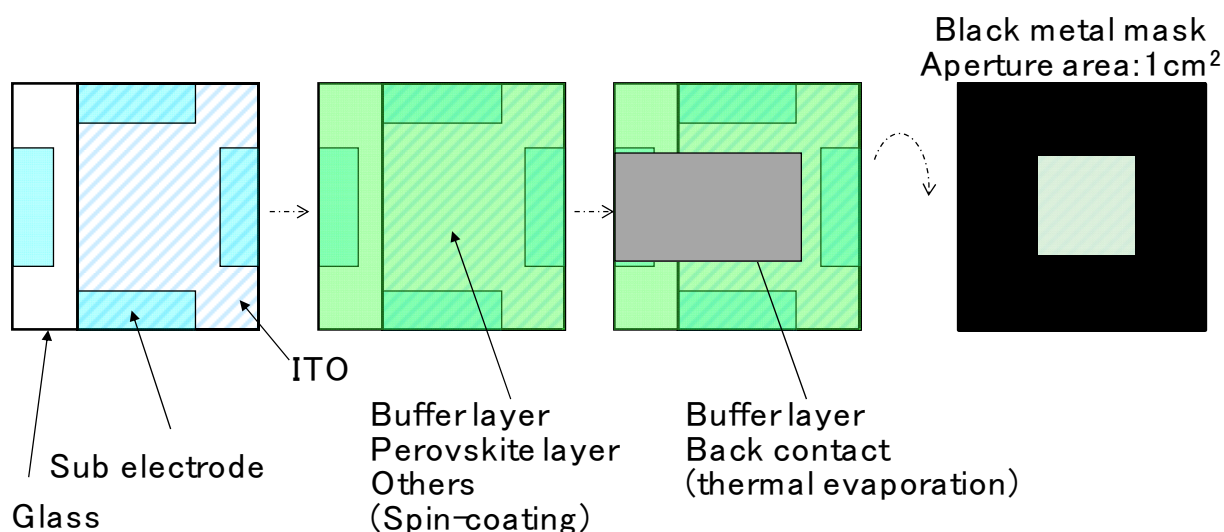


図2-4 発電エリアが 1cm<sup>2</sup>の太陽電池素子の平面構造

列抵抗成分を増加させるほどである。Sub electrode を形成すると、良好な接点を得られるので直列抵抗を減らす事ができる。PEDOT:PSS、ペロブスカイト層、[60]PCBM は、ガラス基板全面にスピコートされる。BCP と銀電極は、マスクを用いた真空蒸着によって、所定の位置に成膜される。最後に、受光面となるガラス面に、1cm<sup>2</sup> の開口部を有するメタルマスクを取り付けて IV 測定を行った。

発電エリアが数mm角の太陽電池素子は、比較的作製が容易であるため、基礎研究を進める上では優れている。一方、発電エリアが 1cm<sup>2</sup> の太陽電池素子で研究を進める事は、将来のモジュール化を念頭に置いて知見を得るためには欠かせない。先行研究において、ペロブスカイト太陽電池の発電エリアが広がると、エネルギー変換効率が極端に低下することがわかっている。Matteocci の報告では、発電エリアが 0.1 cm<sup>2</sup>、3.36 cm<sup>2</sup>、16.8 cm<sup>2</sup> のセルを作った場合、エネルギー変換効率が 9.3%、6.3%、5.1%と低下した。<sup>13</sup>これは、ペロブスカイト材料の結晶成長が平面上でばらつきがあることに由来する。更に、Lee の報告によると、同じサイズの発電エリアであっても、エネルギー変換効率は、5%をピークに、0～12%まで幅広く分布することがわかっている。<sup>14</sup> ペロブスカイト材料は、塗布液から結晶成長できるが、広い面積で、均一な結晶を得ることが難しいと言える。ゆえに、本研究では発電エリアが 1 cm<sup>2</sup> の太陽電池素子を使用することが、重要なポイントとなっている。

## 2-4. ガスブローと太陽電池特性

図2-5は、PEDOT:PSS を下地層とする逆型ペロブスカイト太陽電池に対する、ガスブローの有無によるIVカーブの変化を示した。光源はAM1.5を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ で使用した。このときの太陽電池素子の発電エリアは $1\text{cm}^2$ である。図2-5aのようにガスブローなしの場合、フィルファクターが低いIVカーブしか得られず、電流密度も $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下であった。エネルギー変換効率は0.03%であった。従来、ガスブローを用いなくとも、逆型ペロブスカイト太陽電池で高いエネルギー変換効率が報告されているが、発電エリアは数mmサイズであった。従来の作製方法では、大面積化を目指すためには不十分であることがわかった。図2-5bにはガスブロー法を適用した結果を示した。図2-5bからわかるように、ガスブロー法を適用すると、フィルファクターや電流密度が改善し、正常なIVカーブが得られた。IVカーブはヒステリシスが少なく、エネルギー変換効率は7.54%に達した。発電エリア $1\text{cm}^2$ の太陽電池素子を作製する場合、ガスブローが重要であることがわかった。図2-6には、エネルギー変換効率、開放電圧、電流密度、フィルファクターを横軸にしてヒストグラムを示した。図2-6の元になっている各素子のIVカーブは図2-7～図2-9に示した。図2-6からわかるように、いずれの特性も、ガスブローを行うことで改善されており、そのバラツキも小さく収まっていることがわかった。なお、本検討では前駆体溶液はDMFのみで調整された。DMSOを混合すると、ペロブスカイト層が改質されてエネルギー変換効率が向上することが知られているが、本検討ではDMSOを混合すると、エネルギー変換効率が低下したためである。本検討ではアニール温度が $100^\circ\text{C}$ 未満であったことが低いエネルギー変換効率の原因として考えられる。DMFは $\text{PbI}_2$ と錯体を形成することが知られているが、 $100^\circ\text{C}$ に加熱すればDMFはガス化して取り除かれることがわかって

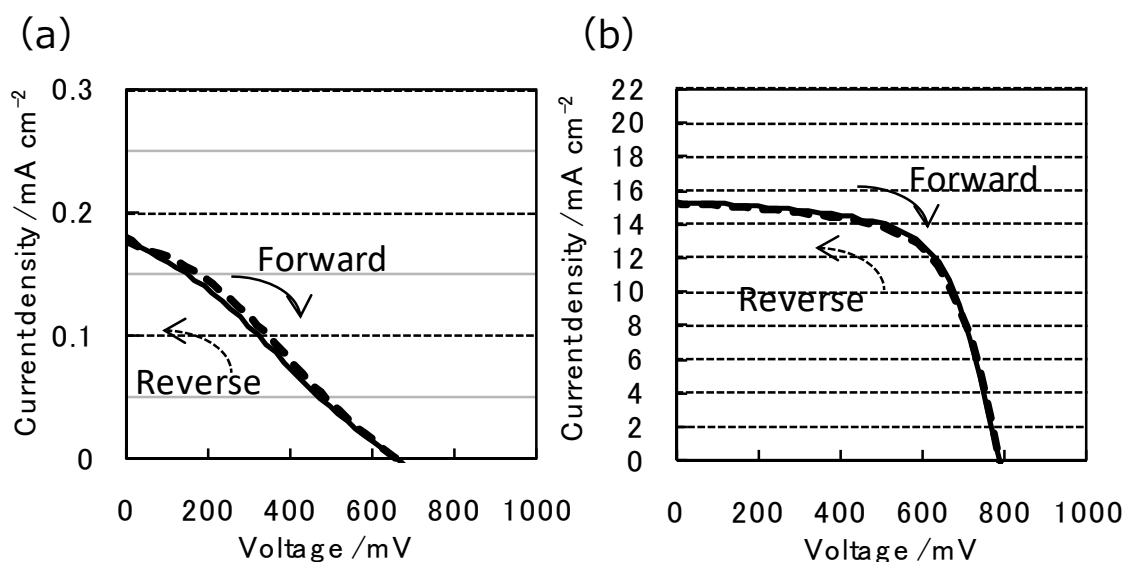


図2-5 ガスブロー有無とIV特性。(a)ガスブローあり。変換効率は0.03%。(b)ガスブローあり。変換効率は7.54%。いずれのデータも発電エリア $1\text{cm}^2$ セルを使用。

いる。<sup>15</sup> 一方、DMSOも同様に錯体を形成するが、この場合、150℃程度までアニールしなければ、ガス化させることができないことがわかっている。<sup>5,16</sup> 本検討においても、150℃のアニール温度で検討していれば、DMSO を混合した前駆体溶液であってもエネルギー変換効率が低下することはなかった可能性がある。

図2-10には、ガスブローの位置の影響を表した。図2-10a に示したガスブローの位置と照らし合わせた IV カーブが図2-10b である。ガスはチューブから流出するが、このチューブがガラス基板上に配置され、且つ、近接していることが好ましい事がわかる。なお、ガスブローが無いものに比べて、ガラス基板の直上でない場所にガスブローした場合であっても、IV カーブが改善することもわかる。ガスブローの効果には、ガラス基板周辺の溶媒ガスを排出することによる改善効果も含まれている事を示唆している。

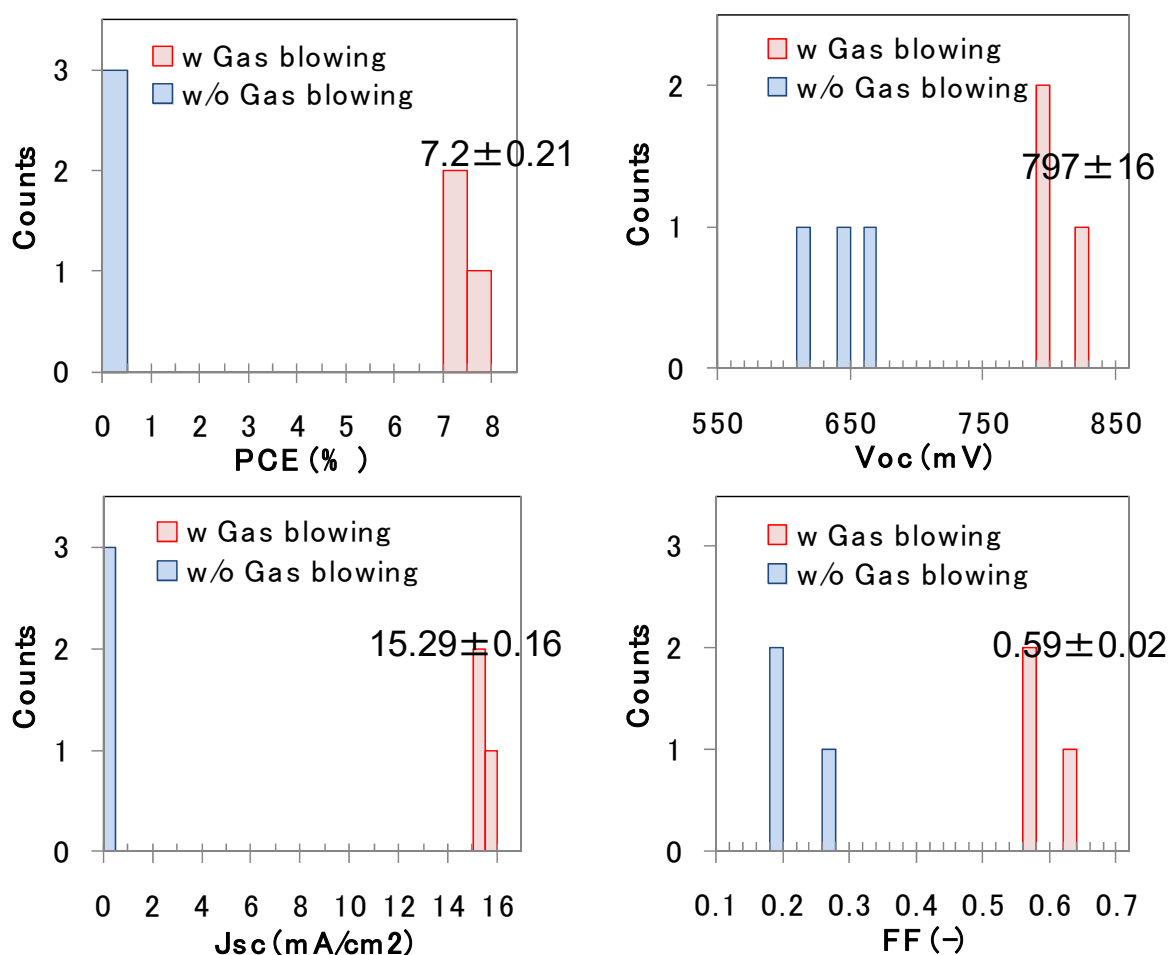
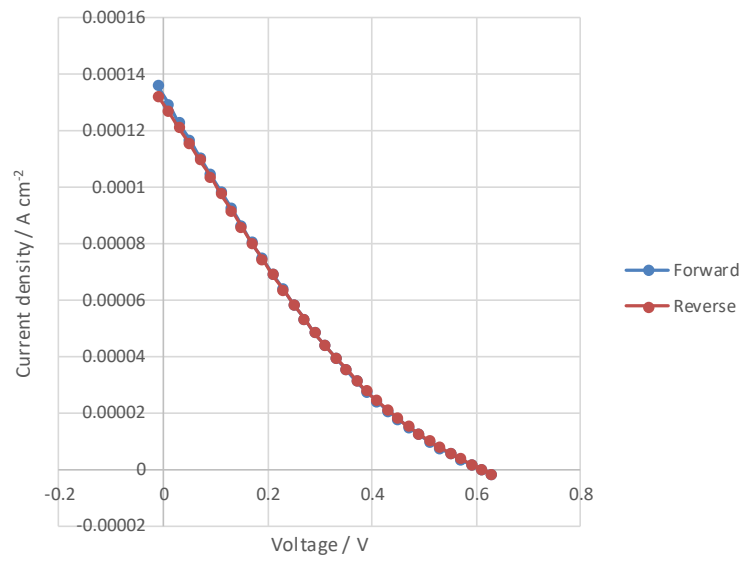
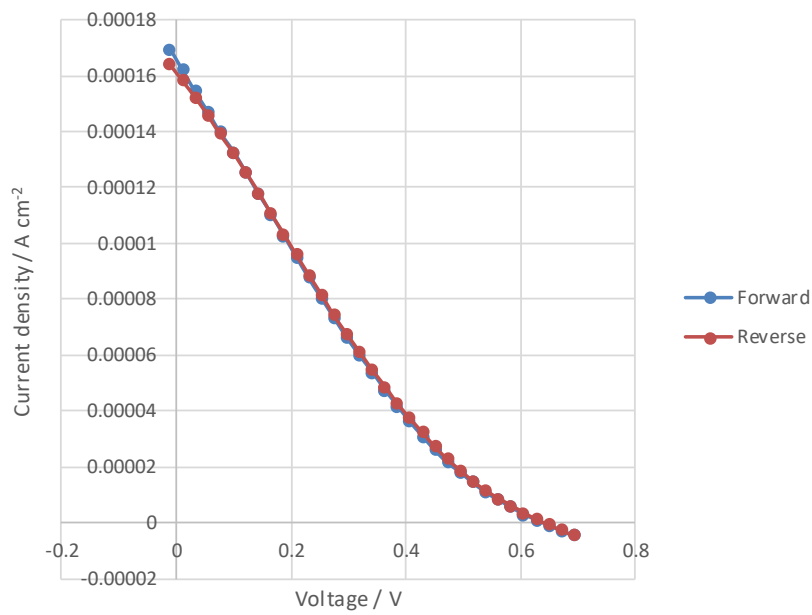


図2-6 ガスブローの有無とIV 特性のばらつき



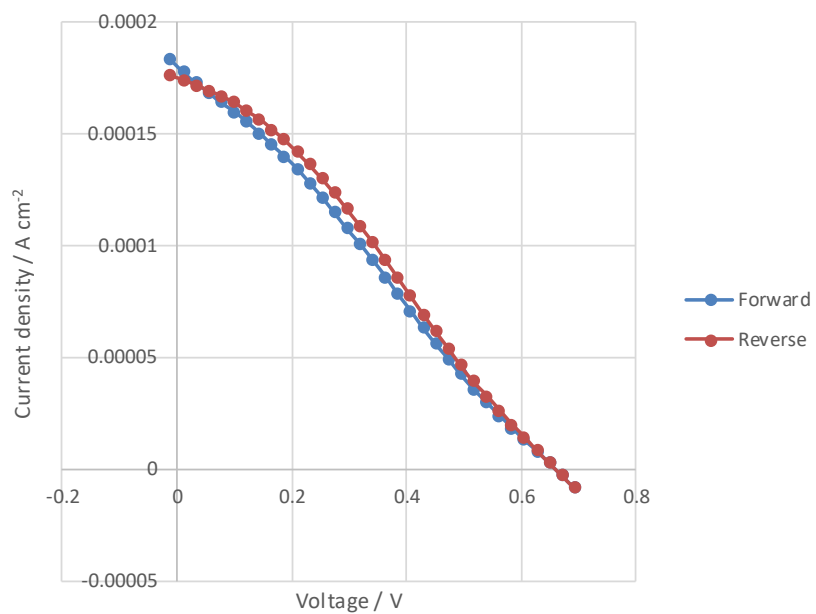


(a) ガスブローなし No.1

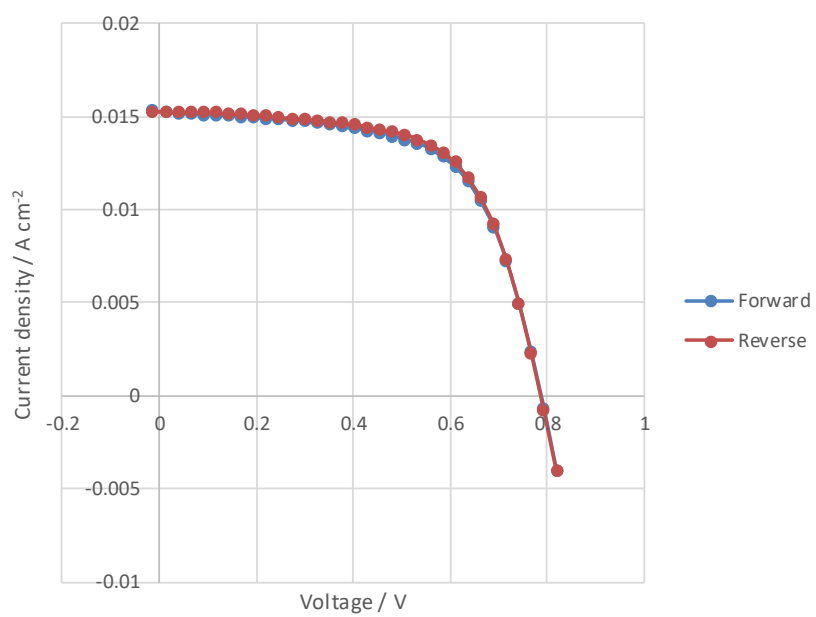


(b) ガスブローなし No.2

図2-7 各素子の IV カーブ

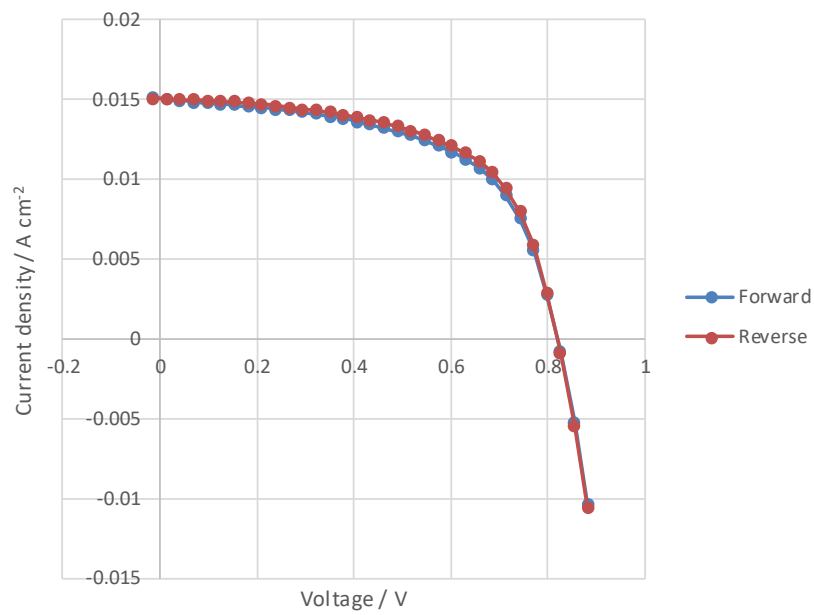


(a) ガスブローなし No. 3

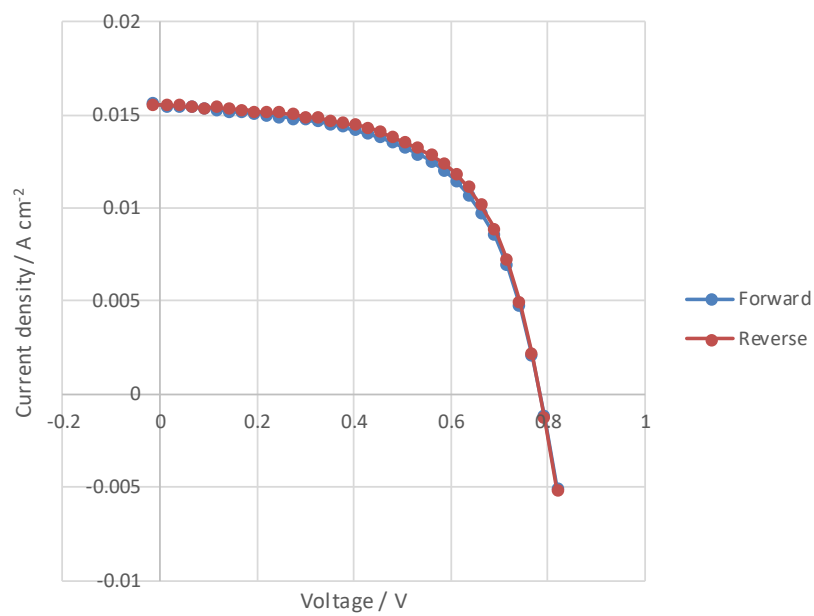


(b) ガスブローあり No. 1

図2-8 各素子の IV カーブ

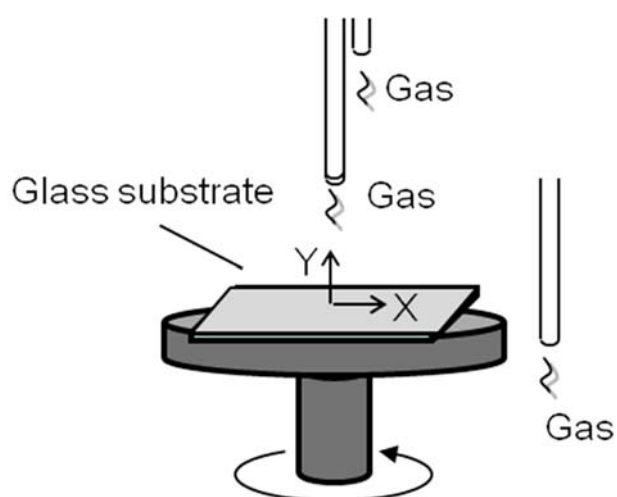


(a) ガスブローあり No. 2

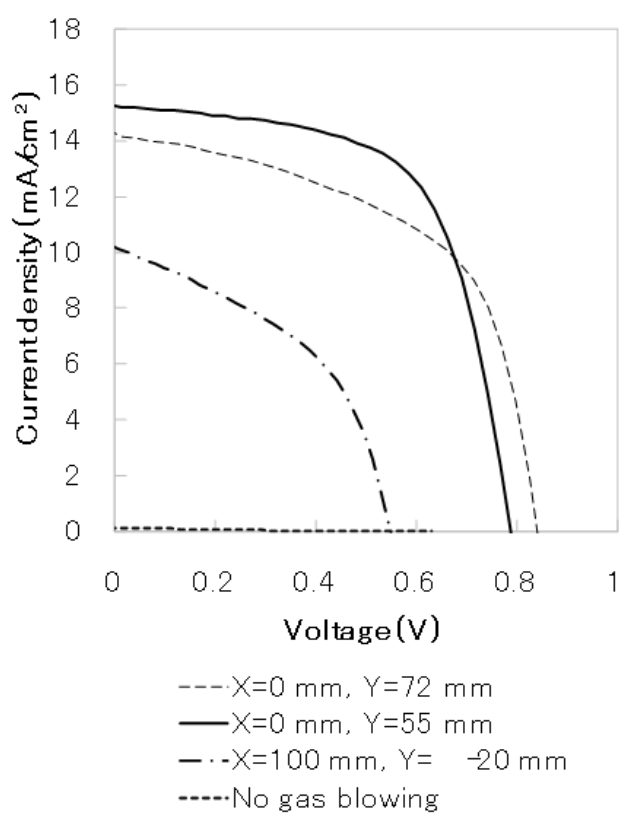


(b) ガスブローあり No. 3

図2-9 各素子の IV カーブ



(a) ガスブローの位置



(b) 各素子の IV カーブ

図2-10 ガスブローの位置と IV カーブ

## 2-5. ペロブスカイト膜の構造

ペロブスカイト層の断面を観察するとガスブローの効果は明らかであった。図2-11に断面に対する透過型電子顕微鏡(transmission electron microscope; TEM)の観察像を示した。この時の加速電圧は 200kV である。断面はイオンビームミリングで作製した。以後、特に記載がない限り、本研究の観察条件は同じである。図2-11からわかるように、ガスブロー有りではペロブスカイト層の界面は比較的平滑な面が得られていることがわかる。ガスブローが無い場合、大きな起伏がある表面をしていた。ボイドも一部で確認できた。スピンコート後、溶媒の乾燥の進展と共に、ペロブスカイト結晶の成長が進むが、大気側が自由界面となっていては、結晶成長と共に表面が荒れてしまう。ガスブロー法は、塗布膜にガスの圧力が加わるので、平滑な表面が形成されたと考えられる。走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope; SEM)の観察像を図2-12に示した。SEMで広範囲を観察すると、その差は明らかであった。図2-12からわかるように、ガスブロー有りでは広範囲でも平滑な膜が得られた。一方、ガスが無い場合、PEDOT:PSS との界面に様々なボイドがあることがわかった。ペロブスカイト層には、ペロブスカイトと異なるコントラストを有する部位もあった。これは、ペロブスカイト層の上に塗布した[60]PCBMが、ボイドの中に流入して形成された構造だと考えられる。つまり、[60]PCBM(電子輸送層)と、PEDOT:PSS(正孔輸送層)が短絡した構造を作っていることになる。これは、キャリア再結

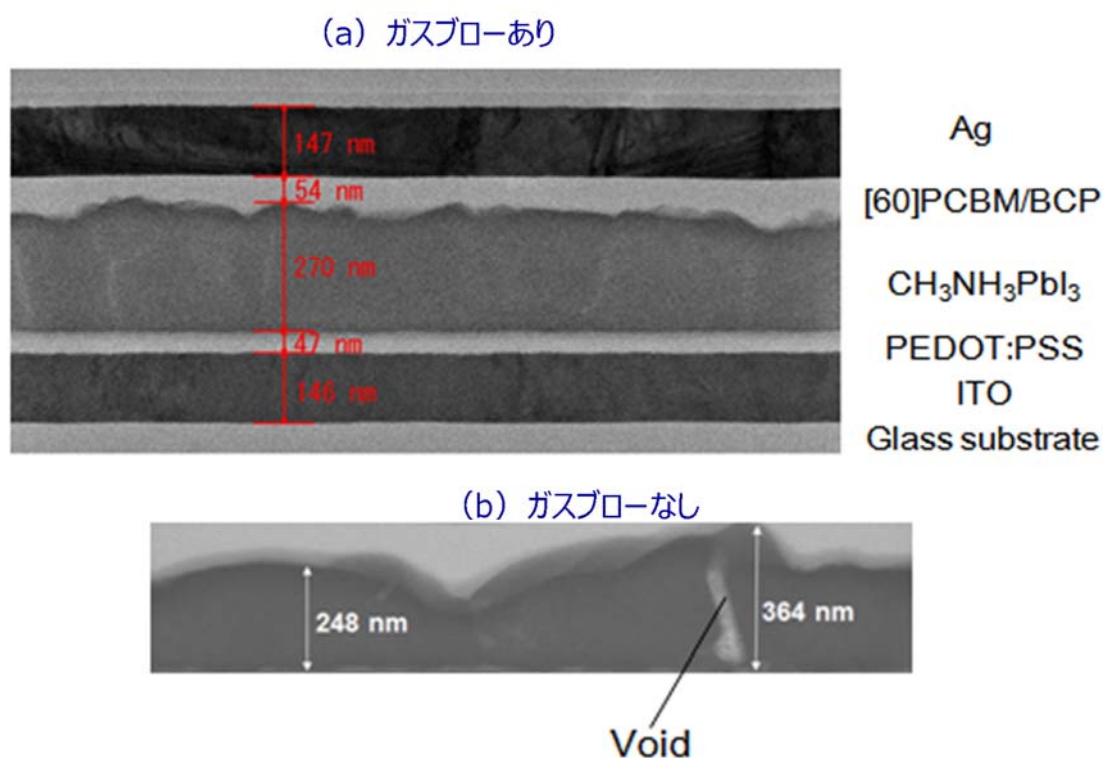


図2-11 ペロブスカイト層の断面の TEM 像

合ロスを増やし、電流密度とフィルファクターの低下を招いた一因だと考えられる。また、ガスブローが無い場合、太陽電池素子をガラス基板面から目視観察すると、くすんだ色をしていたが、これもボイドが原因だったと考えられる。つまり、ガラス基板面から入射した光は、PEDOT:PSS とペロブスカイト層の界面にあるボイドで光散乱するため、目視では色相がくすんで見える。ペロブスカイト層に入射する光量も減少するため、電流密度を低下させる原因の一つであった可能性が考えられる。以上のように、ガスが無い場合、ボイドや短絡構造が、エネルギー変換効率を低下させる一因になっていたと考えられる。

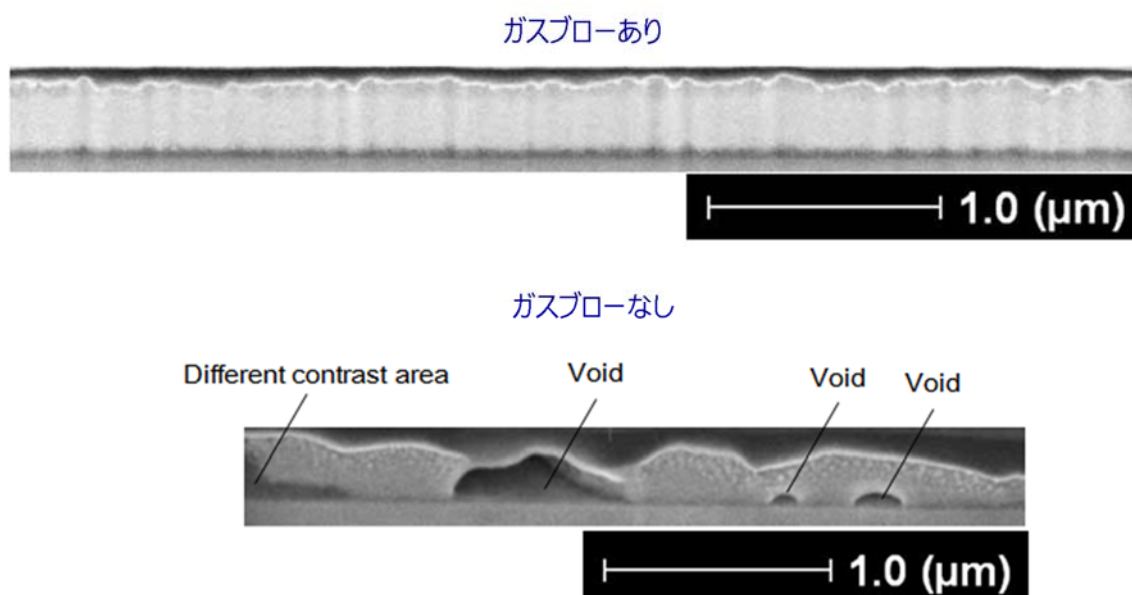


図2-12 ペロブスカイト層の断面の SEM 像

## 2-6. ペロブスカイト膜の結晶構造

図2-13には、太陽電池素子と同様に PEDOT:PSS 上に成膜したペロブスカイト層の X 線回折 (X-ray diffraction; XRD) データを示した。図2-13a に示したように、PEDOT:PSS 上にペロブスカイト層を成膜したサンプルを作製して、XRD データを取得した。成膜法は太陽電池素子と同様である。図2-13b に示したように、ガスブローの有無で XRD データを比較した。いずれの場合でも、ペロブスカイト結晶由来の(110)、(220)、(310)面の回折ピークを確認できた。なお、測定サンプルは ITO 層を有するため、ITO 由来の回折ピークも同時に検出している点は注意が必要である。図2-13b に示したように、ガスブローを実施した場合、(310)の回折ピークの強度が強まっていることが確認できた。表2-1に、(110)面の回折強度を1として、(220)、(310)面の強度比を示した。(220)面の比率は、ガスの有無に関わらず 0.4 であったが、(310)面の強度は、ガスブローを実施すると、0.18 から 0.31 に強まっていたことがわかった。先行研究では、1ステップ法やアンチソルベント法は(310)面が強く表れないが、2ステップ法は(310)面が強く表れることがわかっている。<sup>7,14,17</sup> ゆえにガスブロー法は、2ステップ法と同じ特徴を有していると言える。図2-14は、(110)、(220)、(310)面の位置を表している。赤い点はヨウ素、赤枠は単位包を表した。青い線と面で結晶面を表した。図2-14からわかるように、(310)面はヨウ素から構成される面であることがわかる。c-b軸からわかるように、ヨウ素からなる八面体は、

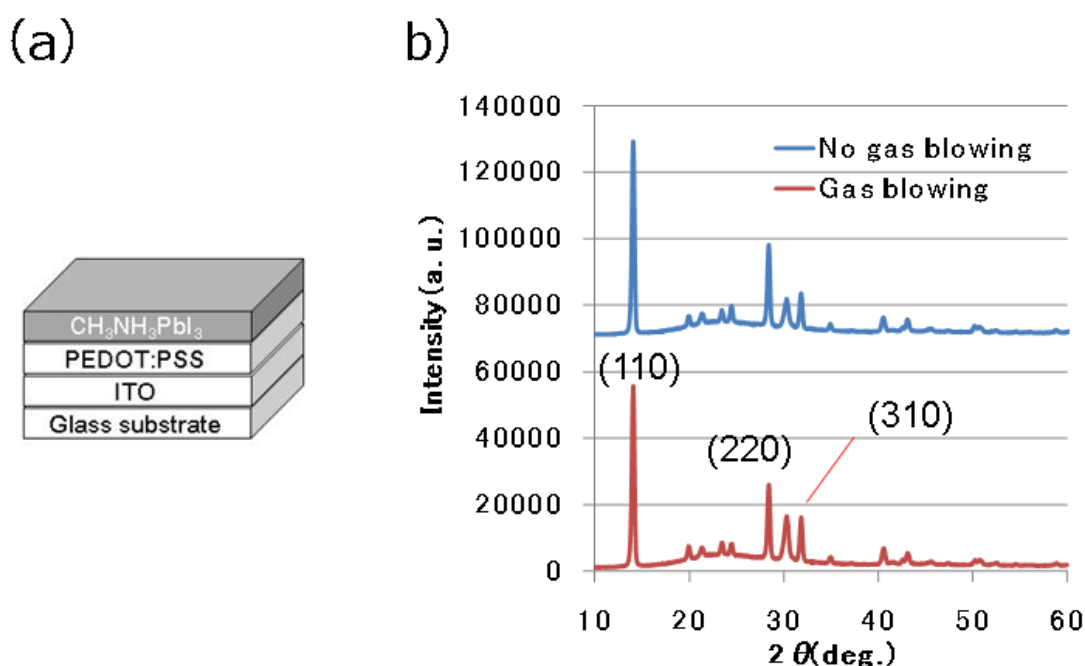


図2-13 PEDOT:PSS 上に成膜したペロブスカイト層の XRD。(a)測定サンプルの構造、(b)XRD データ。

c軸を中心に、90 度ずれて配置するが、この規則性は乱れ易い。(310)面の強度が強いということは、ガスブローを行うことで、ヨウ素の八面体の規則性も揃った結晶が成長できたということが言える。

図2-15には、アンチソルベント法、ガスブロー法、2ステップ法の結晶成長過程を整理した。平滑な膜が得られる特徴は、アンチソルベント法とガスブロー法は同じである。しかし。アンチソルベント法は、ペロブスカイトの前駆体溶液に貧溶媒を接触させ、前駆体溶液に含まれる大部分の DMF と DMSO を取り除くことで塗布膜を形成する。スピスコート後に得られる塗布膜は、溶媒とペロブスカイトの材料の錯体から成る中間体である。<sup>7</sup> この中間体をアニールすると、溶媒が抜けてペロブスカイト結晶が成長する。一方、実施したガスブロー法は、スピスコートの段階で、結晶成長が始まる。2ステップ法も、PbI<sub>2</sub> の膜を形成した後、MAI を塗布するとペロブスカイトの結晶成長が始まる。<sup>17</sup> アニールの段階では、これら結晶を核にして結晶成長が更に進む点が似ている。このようにガスブロー法は、結晶成長の過程が2ステップ法に似ているため、XRD では2ステップ法と同様に(310)面の回折強度が向上した可能性が考えられる。

表2-1 XRD の回折ピークの強度比

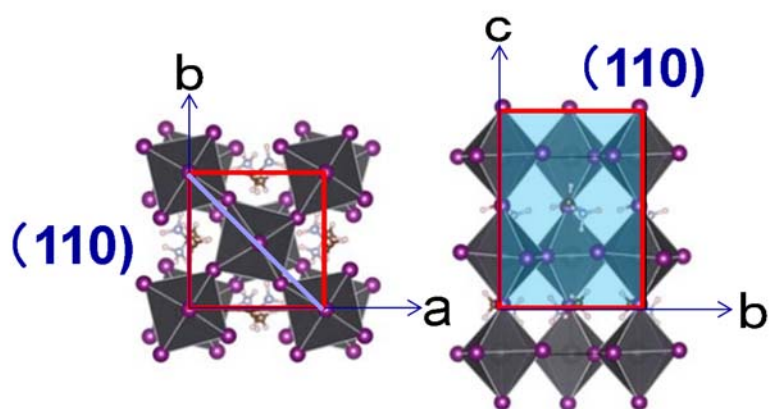
#### No gas blowing

2 $\Theta$ (deg.)	14	28.4	32	40.6	50.6
	(110)	(220)	(310)		
Intensity	57294	22839	10159	3157	1685
Intensity Ratio	1	0.4	0.18	0.06	0.03

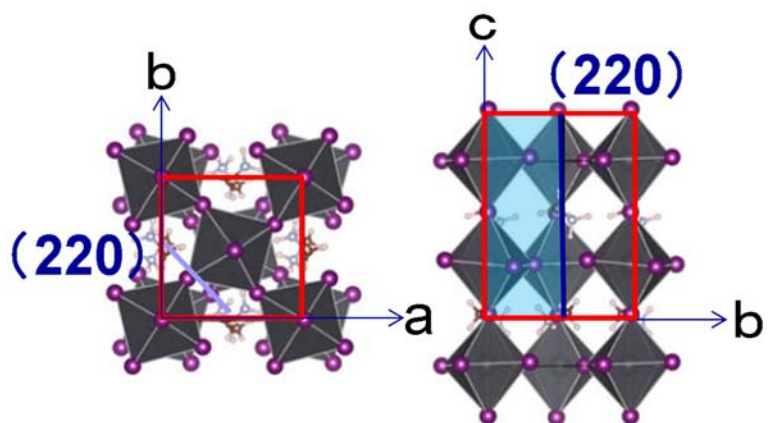
#### Gas blowing

2 $\Theta$ (deg.)	14.1	28.4	32	40.5	50.1
	(110)	(220)	(310)		
Intensity	52096	21637	16235	4720	1318
Intensity Rati	1	0.4	0.31	0.09	0.03

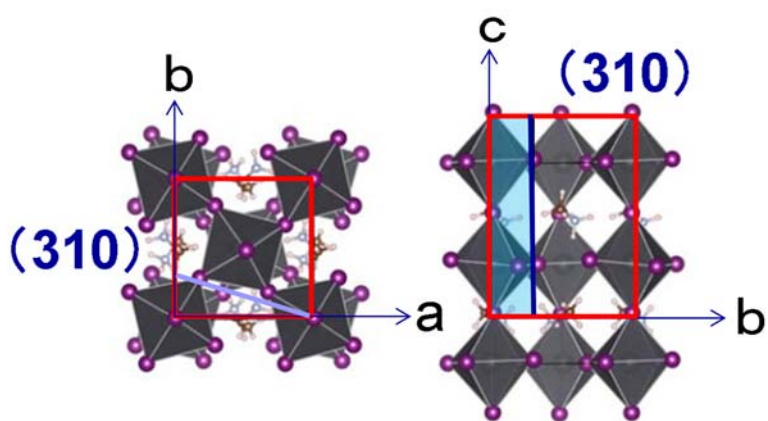




(a) (110)面



(b) (220)面



(c) (310)面

図2-14 単位包と結晶面。赤枠は単位包を示す。

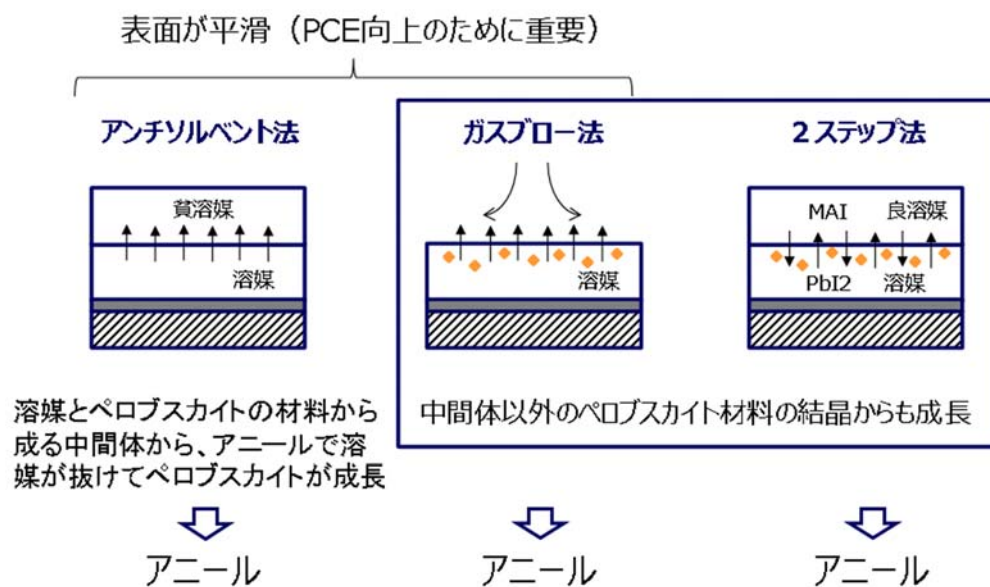


図2-15 ペロブスカイトの成膜過程

## 2-7. 面バラツキ

発電エリアが  $1\text{ cm}^2$  の大きな太陽電池素子を得ることができたので、発電エリア内の短絡電流の面分布を測定した。測定には、レーザーテック社の MP15 を使用した。MP15 は疑似太陽光を光学系でライン状にした後、このライン光源の位置を変えて複数回測定を行う。得られたサイノグラムから、CT 演算で面分布が算出される。図2-16a に示した測定結果からわかるように、ガスが当たっている中央部分で高い電流密度が得られていることがわかった。そこから遠ざかると電流密度が低い部分があることがわかった。なお、図2-16の色表示は電流密度が高い領域を強調して見えるようにしている。図2-16a の A-A' でスライスした電流値が図2-16b、B-B' でスライスした電流値が図2-16c である。いずれも電流値のズレは 10% 程度に収まっていることがわかった。これら面バラツキを最小化することで、更に高いエネルギー変換効率が期待できることがわかった。

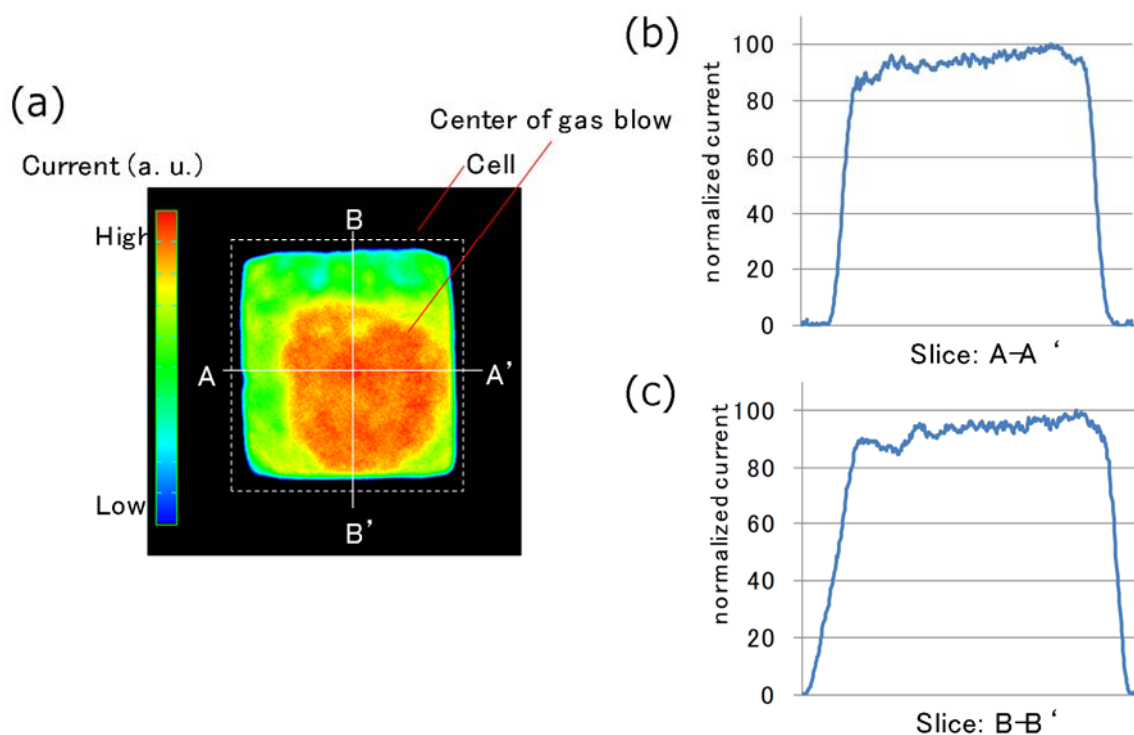


図2-16 発電エリア内の短絡電流分布

## 2-8. 第2章のまとめ

第2章では、逆型ペロブスカイト太陽電池のように、有機材料を下地として、ペロブスカイト形成過程におけるガスブローの効果을明らかにした。発電エリア  $1\text{ cm}^2$  の太陽電池素子を作製する場合、ガスブローを行うと、高いエネルギー変換効率が得られることが明らかとなった。ガスブローは、平滑なペロブスカイト膜を形成し、ボイドやピンホールを軽減していた。これによりエ

エネルギー変換効率の再現性も良い事を明らかにした。XRD からは(310)面の回折強度が強く、良好な結晶成長が行われていることを明らかにした。しかし、発電エリア内の電流密度分布は、ガスブローが不十分な一部の領域で、電流密度が 10%程度低いことがわかった。面バラツキを最小化することで更に高いエネルギー変換効率が期待できることがわかった。

## 参考文献

- 1 X. Li, D. Bi, C. Yi, J.-D. Decoppet, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt and M. Gratzel, A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells, *Science*, 353, 58-62 (2016).
- 2 J. Song, E. Zheng, J. Bian, X.-F. Wang, W. Tian, Y. Santhirac, and T. Miyasaka, Low-temperature SnO<sub>2</sub>-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3, 10837-10844 (2015).
- 3 Q. Wang, Q. Dong, T. Li, A. Gruverman, and J. Huang, Thin Insulating Tunneling Contacts for Efficient and Water-Resistant Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.* 28, 6734-6739 (2016).
- 4 S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza, and H. J. Snaith, Electron-Hole Diffusion Lengths Exceeding 1 Micrometer in an Organometal Trihalide Perovskite Absorber, *Science* 343, 341-344 (2013).
- 5 N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N.-G. Park, Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 8696-8699 (2015).
- 6 T. M. Koh, V. Shanmugam, J. Schlipf, L. Oesinghaus, P. M.-Buschbaum, N. Ramakrishnan, V. Swamy, N. Mathews, P. P. Boix, and S. G. Mhaisalkar, Nanostructuring Mixed-Dimensional Perovskites: A Route Toward Tunable, Efficient Photovoltaics, *Adv. Mater.* 28, 3653-3661 (2016).
- 7 N. Joong J., J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu and S. I. Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *nature materials*, *Nat. Mater.*, 13, 897-903 (2014).
- 8 T. Gotanda, S. Mori, A. Matsui and H. Oooka, Effects of Gas Blowing Condition on Formation of Perovskite Layer on Organic Scaffolds, *Chem. Lett.*, 45, 822-824 (2016).
- 9 A.B. Djurisić, F.Z. Liu, H.W. Tam, M.K. Wong, A. Ng, C. Surya, W. Chen, and Z. B. He, Perovskite solar cells - An overview of critical issues, *Prog. Quantum Electron.*, 53, 1-37 (2017).
- 10 C.-H. Chiang, and C.-G. Wu, A Method for the Preparation of Highly Oriented MA PbI<sub>3</sub> Crystallites for High Efficiency Perovskite Solar Cells to Achieve an 86% Fill Factor, *ACS Nano*, 12, 10355-10364 (2018).

- 11 J.-Y. Jeng, Y.-F. Chiang, M.-H. Lee, S.-R. Peng, T.-F. Guo, P. Chen, and T.-C. Wen, CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite/Fullerene Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells. *Adv. Mater.* 25, 3727 -3732 (2013).
- 12 S. Mori, H. Oh-oka, H. Nakao, T. Gotanda, Y. Nakano, H. Jung, A. Iida, R. Hayase, N. Shida, M. Saito, K. Todor, T. Asakura, A. Matsui, and M. Hosoya, Organic photovoltaic module development with inverted device structure. *MRS Proceedings*, Vol. 1737, 2015 DOI:10.1557/opl.2015.540.
- 13 F. Matteocci, S. Razza, F. Di Giacomo, S. Casaluci, G. Mincuzzi, T. M. Brown, A. D Epifanio, S. Licoccia and A. Di Carlo, Solid-state solar modules based on mesoscopic organometal halide perovskite: a route towards the up-scaling process, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 3918-3923 (2014).
- 14 M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, Efficient hybrid solar cells based on meso-superstructured organometal halide perovskites, *Science* 338, 643-647 (2012).
- 15 A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokito, Y. Ogomi, S. Hayase, and Y. Murata, Reproducible Fabrication of Efficient Perovskite-based Solar Cells: X-ray Crystallographic Studies on the Formation of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Layers, *Chem. Lett.*, 23, 711-713 (2014).
- 16 J. Lee, S. Baik, Enhanced crystallinity of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> by the pre-coordination of PbI<sub>2</sub>-DMSO powders for highly reproducible and efficient planar heterojunction perovskite solar cells, *RSC Advances*, 8, 1005-1013 (2018).
- 17 J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. H.-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin and M. Gratzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499, 316-320 (2013).

## 第3章 PEDOT バッファ材料とペロブスカイト材料の影響

### 3-1. 逆型ペロブスカイト太陽電池の開放電圧

メソポーラス型ペロブスカイト太陽電池に関する研究報告では、開放電圧が1V 以上の IV カーブが得られる。<sup>1</sup>しかし、逆型ペロスカイ太陽電池は、開放電圧が1V を下回る研究報告が多かった。<sup>2</sup>本研究においても、第2章で示したように、ガスブロー法を利用しても、開放電圧が1 V を超えることはなかった。2015 年に、原因の一つとして、PEDOT:PSS の仕事関数が関与していることを明らかにした。<sup>3,4</sup>近年になって、PEDOT:PSS の仕事関数に着目した報告が増えている。<sup>5,6,7</sup>第3章では逆型ペロブスカイト太陽電池の開放電圧を向上させるために、正孔輸送層である PEDOT バッファ材料と、ペロブスカイトの材料を検討した。

### 3-2. 仕事関数とペロブスカイト太陽電池

図3-1に第2章で検討した逆型ペロブスカイト太陽電池の素子構造のエネルギーダイヤグラムを示した。ペロブスカイト層 (MAPbI<sub>3</sub>) で生じた電子は[60]PCBM の伝導帯に移動し、正孔

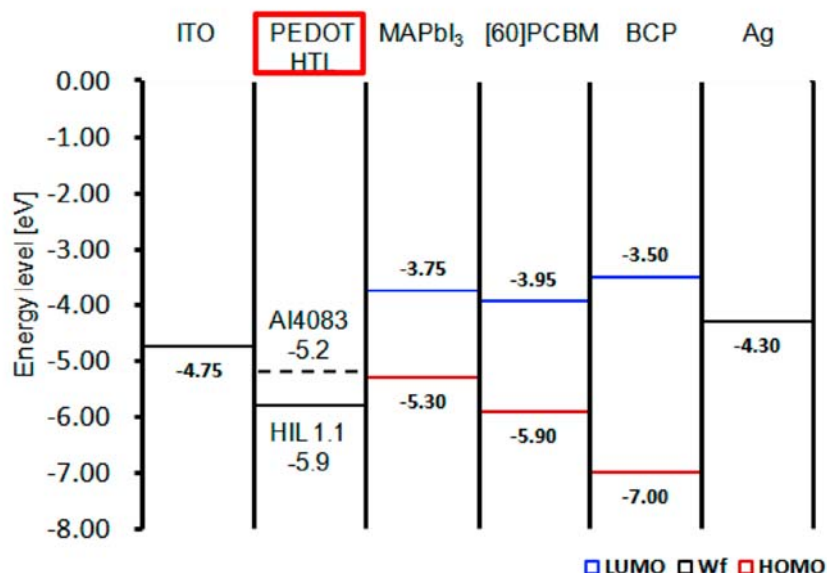


図3-1 エネルギーダイヤグラム

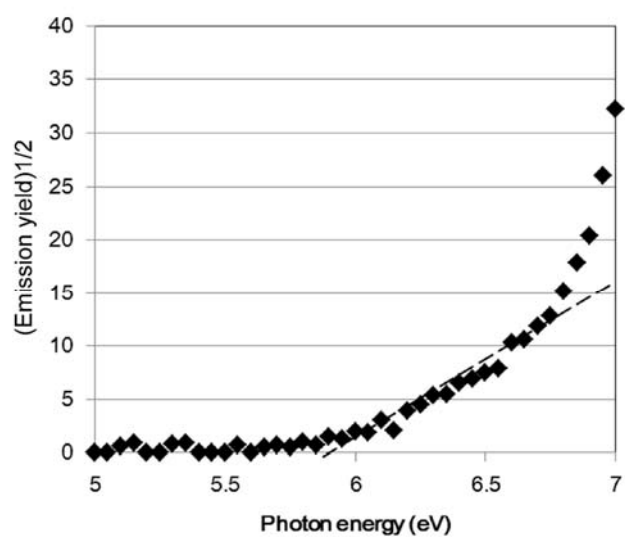


図3-2 PEDOT バッファの仕事関数

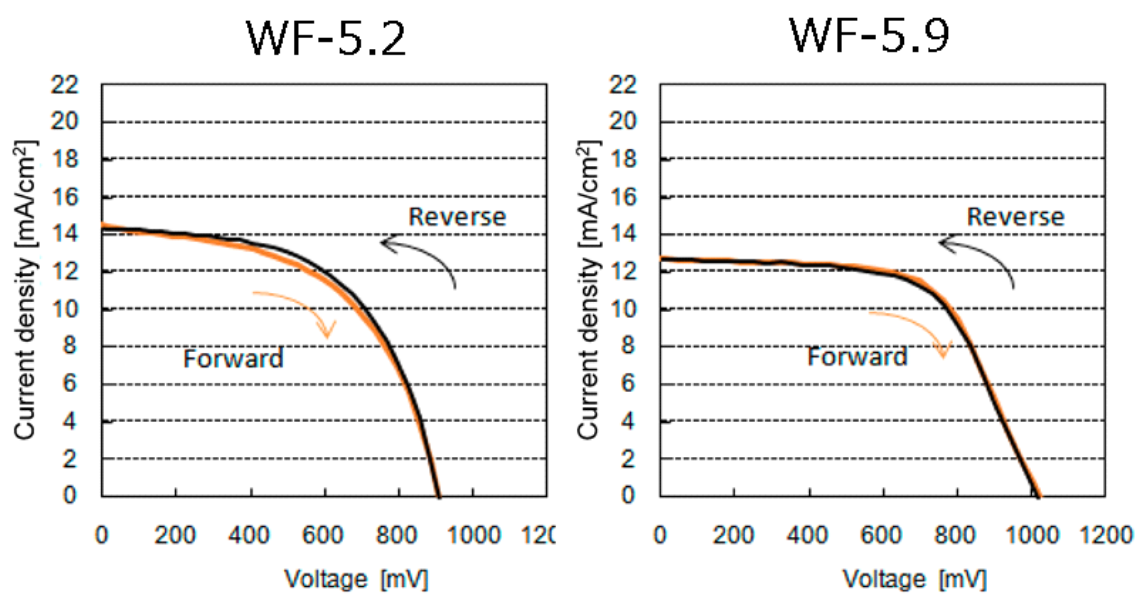


図3-3 開放電圧の変化

は PEDOT:PSS のに移動する。代表的な材料である PEDOT:PSS 分散液である AI4083 から成膜した PEDOT:PSS の仕事関数(WF)は-5.2eV である。この PEDOT バッファとペロブスカイト界面について検討を行うため、仕事関数(WF)が深い PEDOT バッファについて検討を行った。実際に光電子収量分析で測定した結果を図3-2に示した。測定には AC-2(理研計器)を使用した。光電子収量分析は仕事関数の測定に適している。<sup>8-11</sup> 図3-2からわかるように、仕事関数は-5.9eV であった。図3-3に、仕事関数-5.2eV と、-5.9eV の PEDOT バッファ材料を適用したときの IV カーブを示した。図3-3からわかるように仕事関数-5.9eV では、開放電圧で1V 以上が得られた。エネルギー変換効率は 7%から 8.1%に増加した。PEDOT バッファとペロブスカイト界面については、第4章で材料の電子状態を ESR で解明すると共に、材料界面で起こっている現象を考察する。

### 3-3. ペロブスカイト材料と開放電圧

次にペロブスカイトの材料自体を調整することで開放電圧の向上を図った。ペロブスカイト構造は、A、B、X サイトから成り、 $ABX_3$  構造を形成することは第2章で述べた。各サイトを構成できるイオンは複数知られている。<sup>12</sup> 代表的なイオンは A サイトカチオンとして、methyllummonium (MA)  $CH_3NH_3^+$ , formamidinium (FA)  $CH_3(NH_2)^{2+}$ , Cesium が知られている。<sup>13,14-16</sup> 各サイトのイオンを混合することで高いエネルギー変換効率が得られることも知られている。<sup>17</sup> 各サイトのイオン半径から計算される Tolerance Factor ( $t$ )  $t = (r_A + r_X)/[2^{1/2}(r_B + r_X)]$  が、 $0.75 \leq t \leq 1$  のとき、ペロブスカイト構造が形成されることがわかっている。 $r_A, r_B, r_X$  はイオン半径である。Aサイトのイオン半径を大きくするとバンドギャップが狭まること、Aサイトのイオン半径は、X サイトのイオン半径で律速されることもわかっている。一方、X サイトも重要な働きをする。特に臭素は重要なイオン種として知られている。ペロブスカイト層の吸収スペクトルやバンドギャップを臭素の混合量で調整できるからである。臭素の増加に伴い、吸収スペクトルは短波長側にシフトするので、短絡電流密度は減少するが、バンドギャップは広がる。ゆえに、臭素の混合量は、太陽電池素子のエネルギー変換効率を変化させる。また、代表的なペロブスカイト層の  $MAPbI_3$  は、湿度に敏感で、その特性を変化させてしまうが、臭素を混合すると安定性が増す事も知られている。<sup>17</sup> そこで、本研究においては、ガスブロー法においても、ペロブスカイト層を構成するヨウ素の一部を臭素置換できるかについて検討した。

第2章で実施したガスブロー法に変更はないが、塗布溶液を変更した。予め MAI と  $PbI_2$  をモル比 1:1 で含む前駆体溶液 A 液と、MABr と  $PbI_2$  をモル比 1:1 で含む前駆体溶液 B 液を作製し、それらの混合比を調整することで、臭素置換率を調整した。A 液は  $PbI_2$  が 624mg/ml、MAI が 215mg/ml を含む DMF 溶媒とした。B 液は MAI を MABr に代えて 152mg/ml を溶解した溶液である。各材料は精製処理せずに使用した。太陽電池素子の作製手順は2-3項で説明した通りである。

図3-4に、横軸にヨウ素を臭素に置き換えた量を示し、各縦軸にエネルギー変換効率、開放電圧、電流密度、フィルファクターを示した。図3-5には各 IV カーブを示した。図3-4からわかるように、 $MAPb(I_{1-x}Br)_3$  において、 $x=0.1$  の条件において、エネルギー変換効率が最大となった。臭素量の増加( $x$  の増加)に応じて、開放電圧が増加していることから、ガスブロー法でもヨウ素の一部が臭素に置換され、ワイドバンドギャップ化できていることが確認できた。電流密度は  $x=0.1$  をピークに、それ以上では減少していた。これはワイドバンドギャップ化に伴い、



吸収スペクトルの吸収端が短波長側にシフトすることによって、電流密度の低下を招いたことが原因の一つとして考えられる。フィルファクターも電流密度と同じように  $x=0.1$  がピークとなり、それ以上では低下していた。

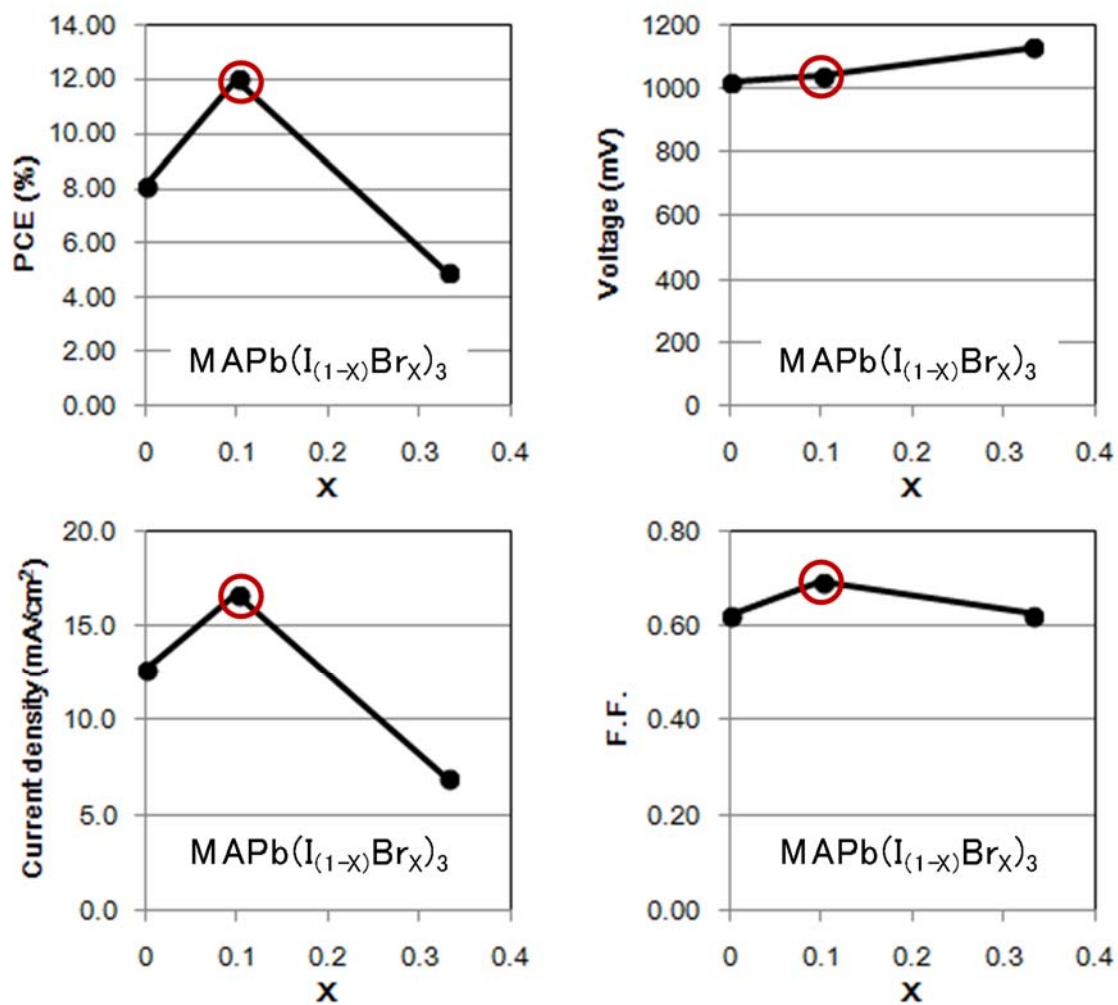
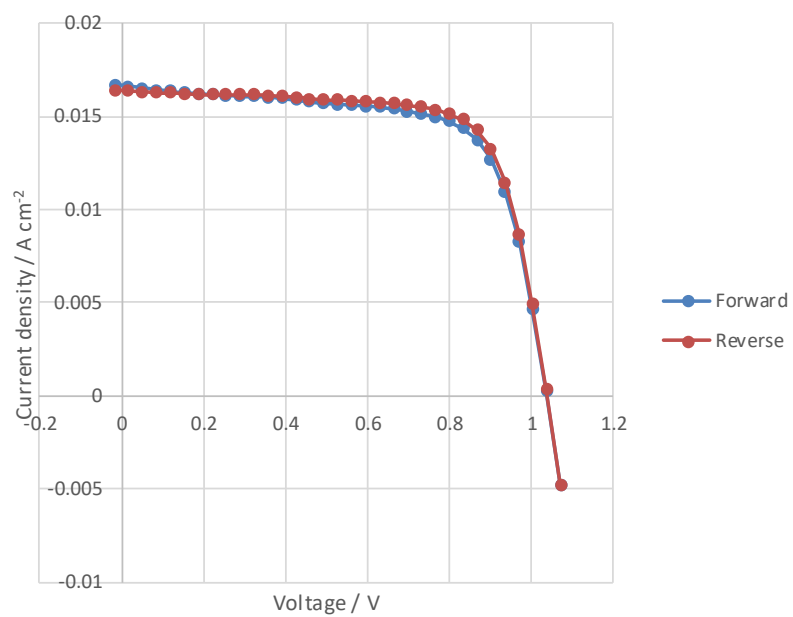
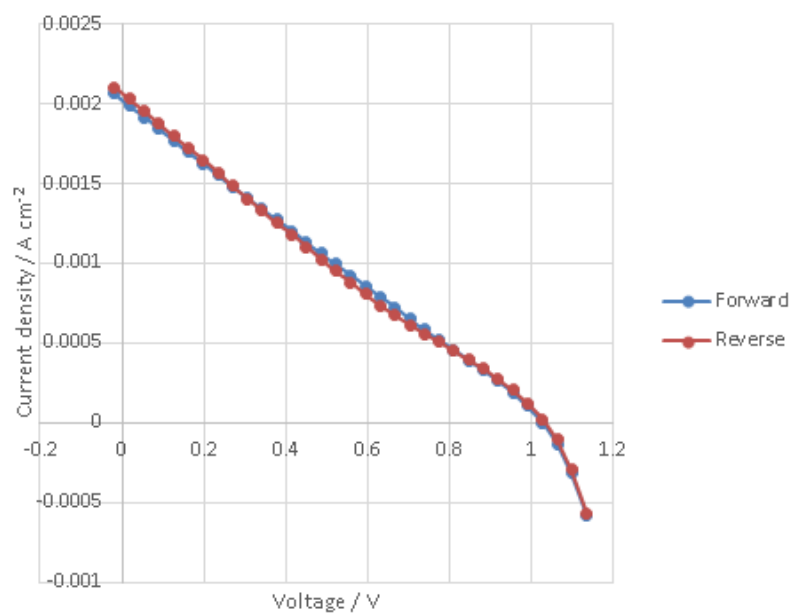


図3-4 臭素量とセル特性



(a) X=0.1 の IV カーブ



(b) x=0.33 の IV カーブ

図3-5 臭素量と IV カーブ

### 3-4. 素子特性

図3-6に  $\text{MAPbI}_3$  と、ヨウ素の 10%を臭素に置き換えた太陽電池素子の量子効率を示した。IV カーブ測定時と同様に  $1\text{cm}^2$  の開口部を有するメタルマスクを太陽電池素子に取り付けて測定した。太陽電池素子は封止を行わず、大気下でバイアス光を照射せずに測定した。いずれもガスブロー法で作製した太陽電池素子である。発電エリアも  $1\text{cm}^2$  である。図3-6からわかるように  $\text{MAPbI}_3$  に比べ感度波長域が短波長側にシフトしていることがわかる。このことから臭素置換できたことが確認できた。図3-7には  $\text{MAPbI}_3$  と、ヨウ素の 10%を臭素に置き換えた素子の光応答性を示した。<sup>18</sup> 測定は paios system (FLUXiM 社)を使用した。光源には LED (350-700nm, 60mW)を使用した。これらもガスブロー法で作製した太陽電池素子だが、メタルマスクの開口部は  $2\text{mm} \times 2\text{mm}$  である。 $\text{MAPbI}_3$  に比べ、臭素置換した素子は応答性が遅れていることがわかる。臭素が増加するとキャリアトラップが増加することが報告されており、これによる光応答性の低下だと考えられる。光応答性の低下は、キャリア失活に繋がるため、図3-4で、臭素置換量が増加するとフィルファクターが低下した事と矛盾がなかった。

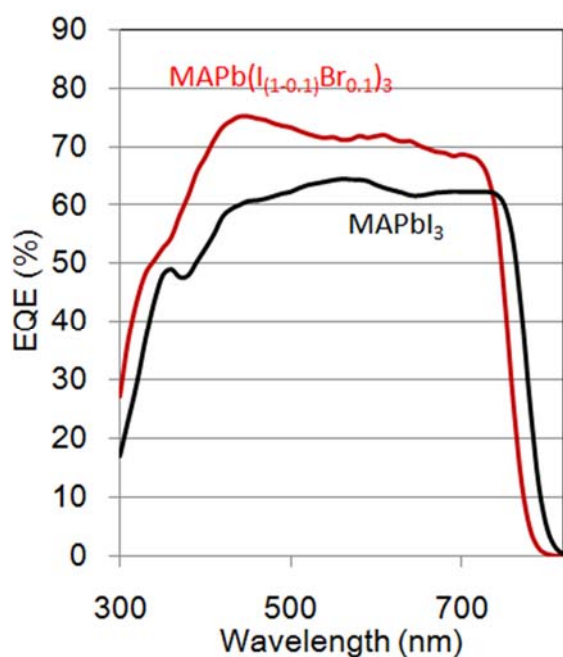


図3-6 量子効率

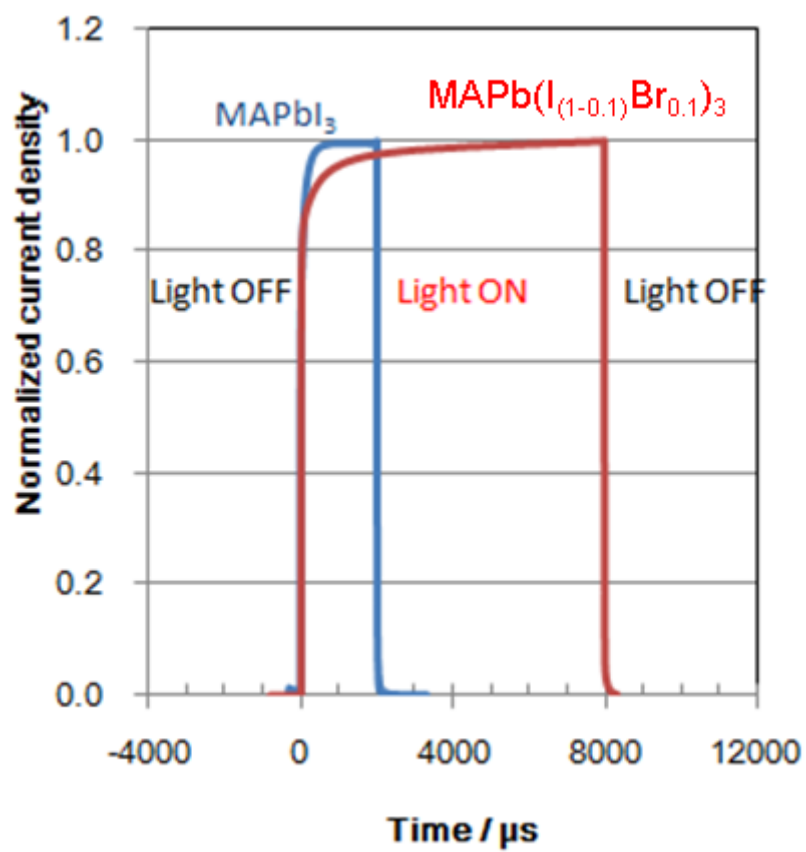


图3-7 光响应性

### 3-5. エネルギー変換効率のばらつき

図3-8にはエネルギー変換効率のばらつきのヒストグラムを示した。図3-9と図3-10には各 IV カーブを示した。図3-8からエネルギー変換効率のばらつきが $\pm 0.2\%$ に収まっていることがわかる。図3-11に TEM と SEM の観察像を示した。図3-11からわかるように、ヨウ素の一部を臭素に置換したペロブスカイト材料であっても、平滑なペロブスカイト層が得られていることがわかった。また、エネルギー変換効率の低下やばらつきを引き起こすような、ボイドや短絡構造が見られないことがわかった。大面積で高い変換効率を得る為には、バラツキを最小限にすることが求められる。発電エリア  $1\text{cm}^2$  の太陽電池素子のエネルギー変換効率のばらつきを表3-1に示した。また、他の報告例として、NiMgLiO の金属酸化物上に、アンチソルベント法でペロブスカイトを成膜した報告例と、酸化チタン上に、バキュームフラッシュ法でペロブスカイト層を成膜した報告例を表3-1に併記した。<sup>19,20</sup> 他の報告例のばらつきは $\pm 0.30\sim 0.37$ であった。ここで紹介したアンチソルベント法の報告例は、他のアンチソルベント法の報告例に比べても特に優れた報告である。バキュームフラッシュ法は、ガスブロー法と同様に大面積化を念頭に検討された方法である。溶媒を真空チャンバーで減圧除去する必要があるため、生産速度の面では工夫が求められる。これらに比べて、ガスブロー法は、ペロブスカイトの成膜が難しい有機バッファーを下地層にしているにも関わらず、エネルギー変換効率のばらつきは $\pm 0.2$ に収まっていることがわかる。また、金属酸化物ではなく、有機バッファーを使用しているため、太陽電池素子を構成する各層の作製温度は、 $150^\circ\text{C}$ 以下の低温化を実現した上で、低いばらつきを達成できた。

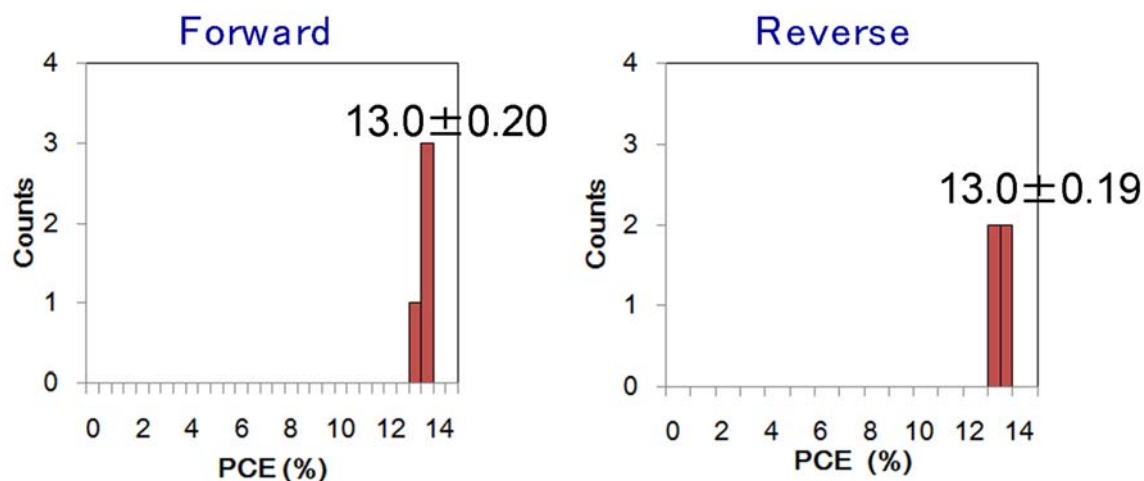
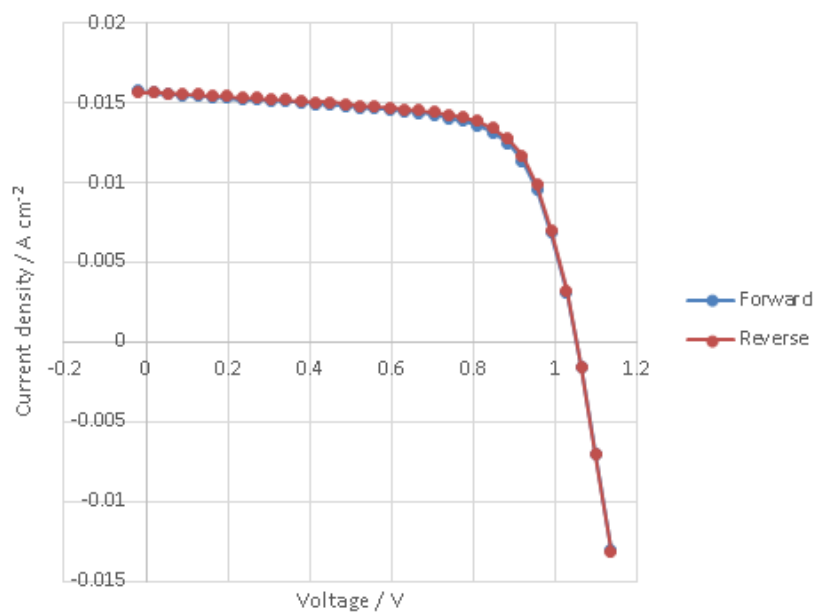
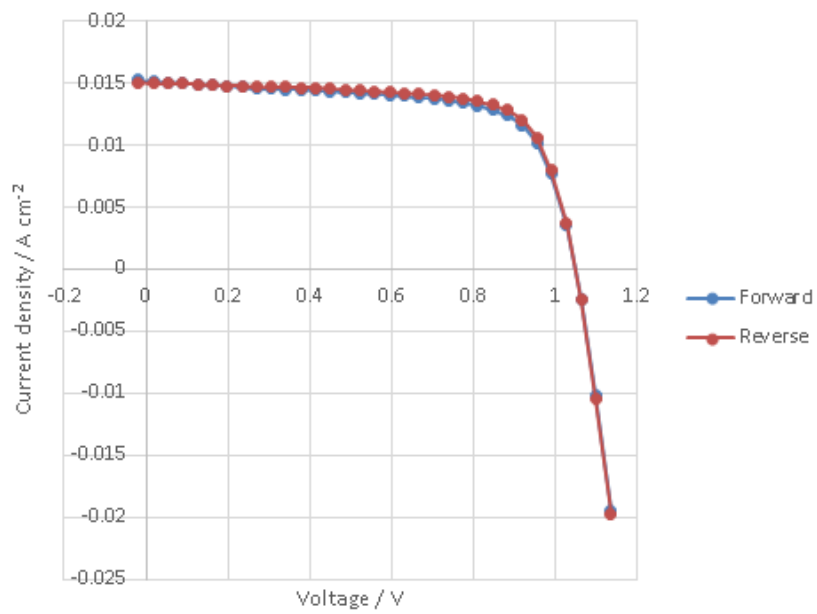


図3-8 エネルギー変換効率の再現性

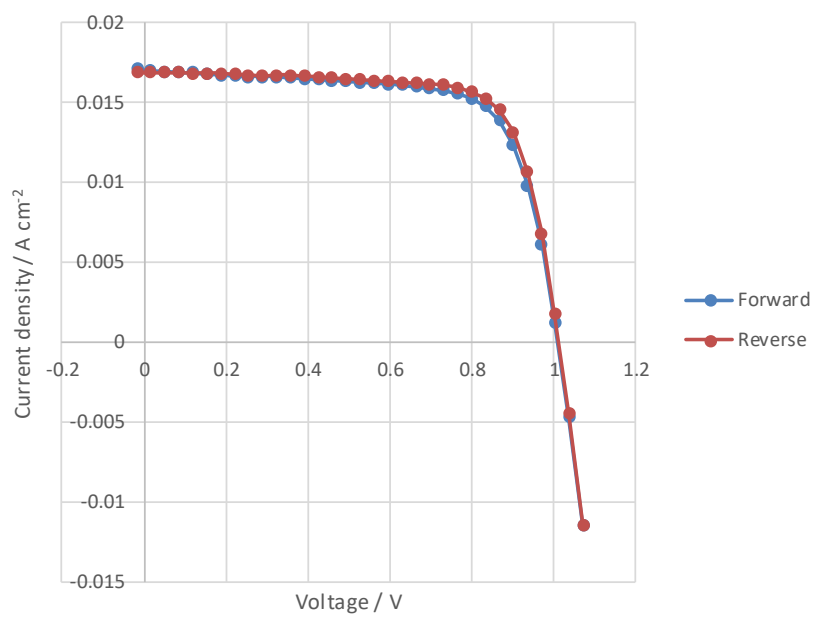


(a) 素子の IV カーブ No. 1

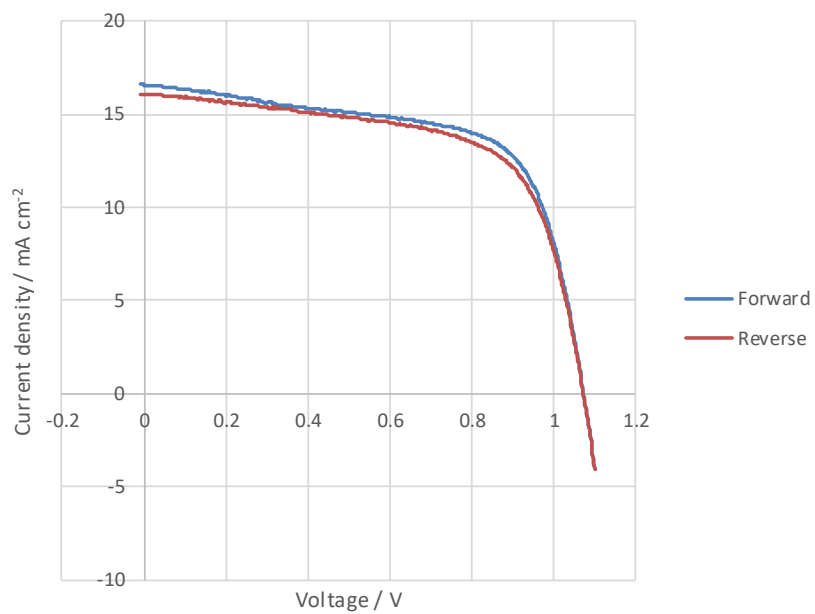


(b) 素子の IV カーブ No. 2

図3-9 エネルギー変換効率の再現性



(a) 素子の IV カーブ No. 3



(b) 素子の IV カーブ No. 4

図3-10 エネルギー変換効率の再現性

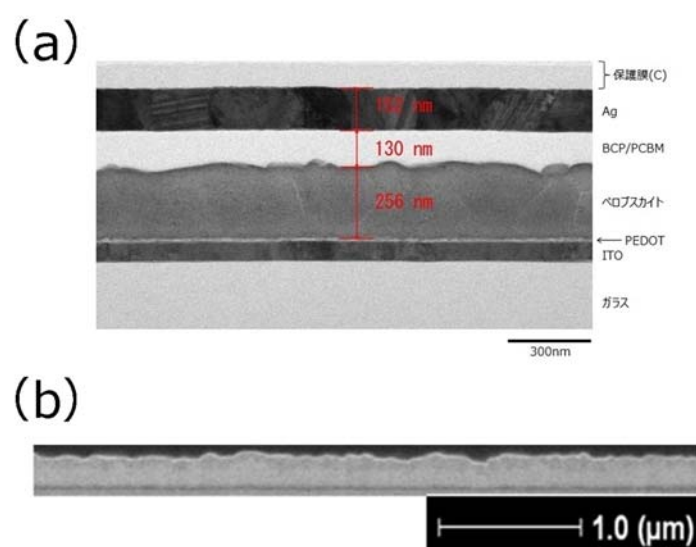


図3-11 断面像 (a)TEM (b)SEM

表3-1 変換効率のばらつきの比較

Solution process	PCE [%] Mean ± standard deviation	Active area [cm <sup>2</sup> ]	Process temp. [°C]	Reference
Antisolvent (NiMgLiO/MAPbI <sub>3</sub> )	~16.4±0.30	1	500 (NiMgLiO)	W. Chen et al., Science, 350, 944(2015)
Vacuum-flash solution processing (mp-TiO <sub>2</sub> /FA <sub>0.81</sub> MA <sub>0.15</sub> PbI <sub>2.51</sub> Br <sub>0.45</sub> )	19.58±0.37	1	450 (mp-TiOx)	X. Li et al., Science, 353, 58 (2016)
Gas blowing (PEDOT/MAPbI <sub>3</sub> )	7.2±0.21	1	140 (PEDOT)	T. Gotanda, Chem. Lett., 45, 822 (2016)
Gas blowing (PEDOT/MAPb(I <sub>(1-0.1)</sub> Br <sub>0.1</sub> ) <sub>3</sub> )	13.0±0.20	1	140 (PEDOT)	T. Gotanda, J. Mater. Res., 32, 2700 (2017)



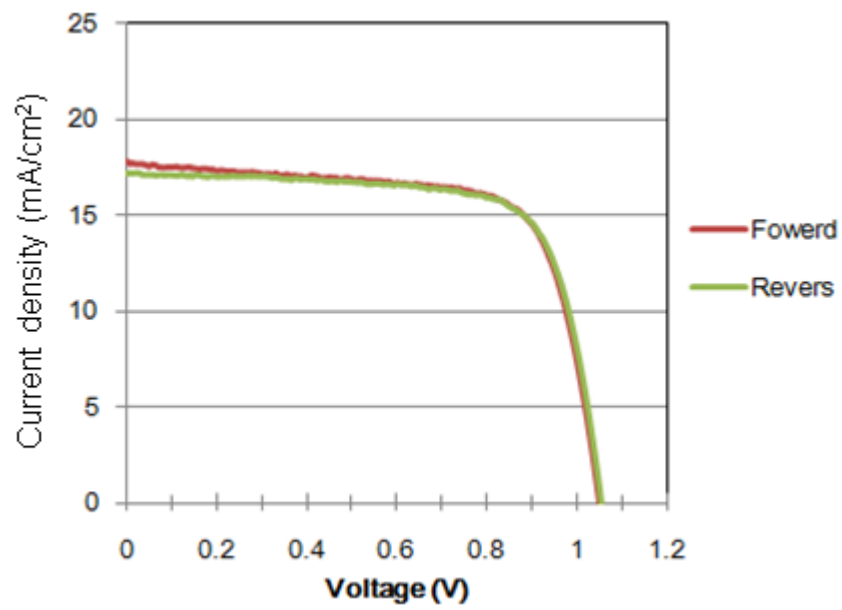
作製した素子に対して MPPT 測定を実施した。図3-12は、MPPT 測定前後の IV カーブ、図3-13には MPPT 測定中の変化を示した。図3-12a に示したように、測定前の変換効率は 13.1%を示した。これに対して MPPT を実施すると、変換効率(PCE)は 20%低下して安定化することがわかった。MPPT 時の動作電圧(VMPP)には変化が無いが、動作電流(IMPP)が 20%低下した。原因については、今後、検討が必要である。ただし、図3-12bに示したように、MPPT 測定後の IV カーブは、変換効率が 13%に復元していることから、原因は可逆的であると言える。層界面や層内のキャリアトラップに起因した再結合ロスの可能性が考えられる。

### 3-6. チャンピオンデータ

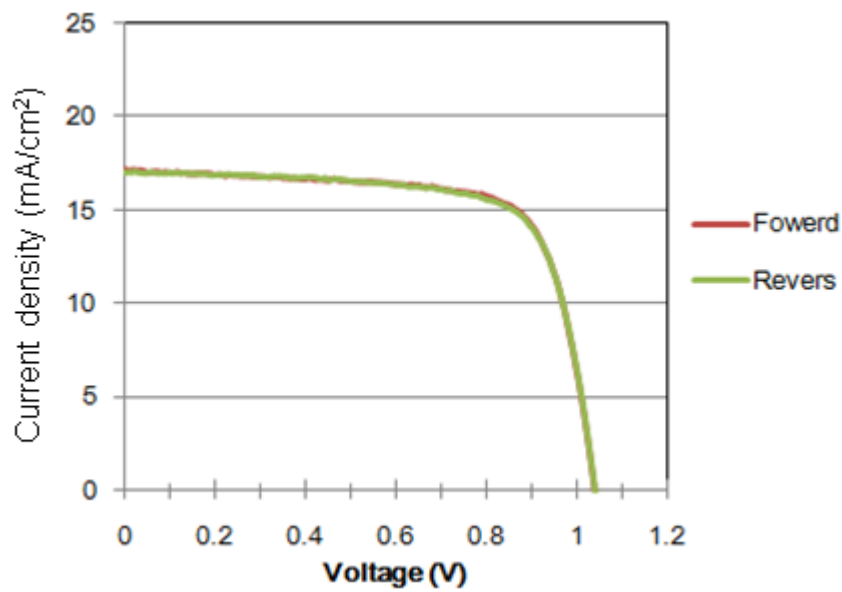
太陽電池素子の作製条件を最適化した結果、図3-14のチャンピオンデータを得る事ができた。図3-15は外観写真である。太陽電池素子を作製する上で最も高い成膜温度は 140°Cであった。エネルギー変換効率は、IV カーブの往路で 15.3%、復路で 14.9%であった。ヒステリシスが少ない IV カーブが得られた。次に、逆型ペロブスカイト太陽電池は、プラスチックフィルム上に太陽電池素子を作製できることが期待されているので、ポリエチレンナフタレート(PEN)基板上に発電エリア 1cm<sup>2</sup>の太陽電池素子を作製した。図3-16に太陽電池素子の外観を示した。PEN 基板上の電極デザインや成膜方法は、ガラス基板のケースと同様である。図3-16からわかるように、PEN 基板であるため、太陽電池素子は湾曲させることができる。図3-17の IV カーブからわかるように、エネルギー変換効率は 11.6%が得られた。ただし、ガラス基板に比べると、特性は下回っており、電流密度が 16.8mA/cm<sup>2</sup>、フィルファクターが 0.7 に低下した。今後、PEN 基板の特性を見直すことで、エネルギー変換効率を向上させる事が可能だと考えている。

### 3-7. 第3章のまとめ

第3章では、深い仕事関数の PEDOT バッファーと組み合わせたことで、逆型ペロブスカイト太陽電池であっても開放電圧1V が得られる事を明らかにした。ガスブロー法であってもペロブスカイト層のヨウ素の一部を臭素に置き換えることも明らかにした。成膜条件を最適化した結果、低温成膜にも関わらず、発電エリア 1cm<sup>2</sup>のセルで、ガラス基板のとき、エネルギー変換効率 15.3%、フレキシブル基板のとき、エネルギー変換効率 11.6%が得られた。



(a) MPPT 前の IV カーブ



(b) MPPT 後の IV カーブ

図3-12 MPPT 前後の IV カーブの変化

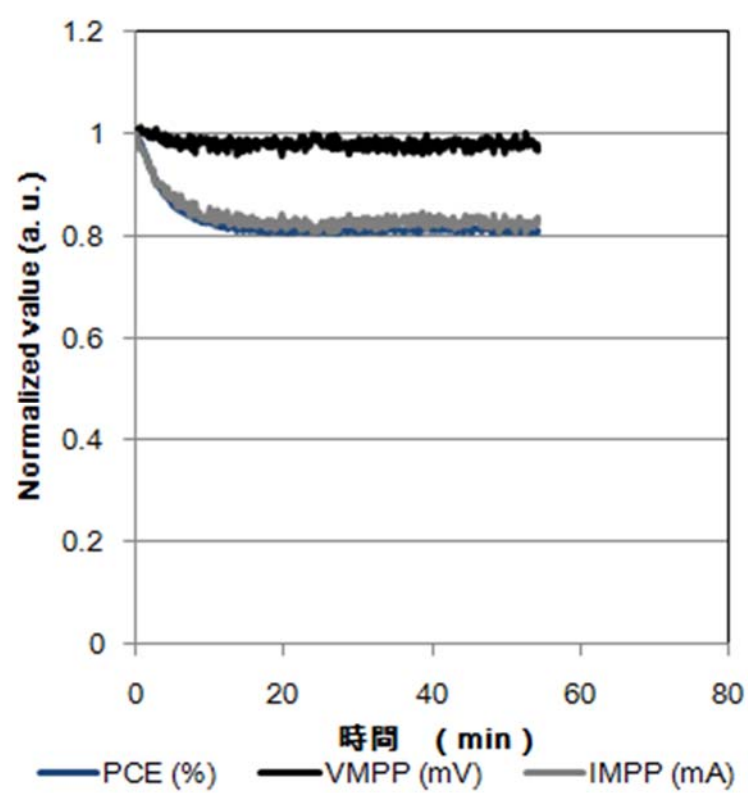


図3-13 MPPT 測定

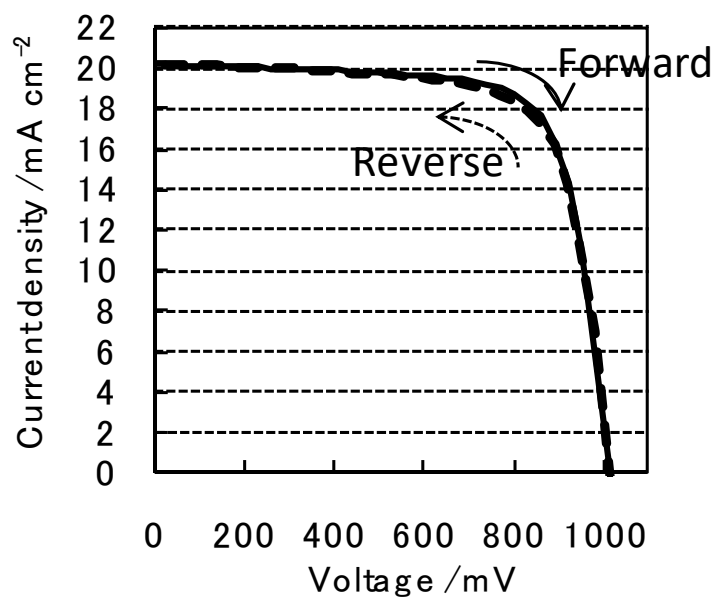


図3-14 ガラス基板に作製した太陽電池素子の IV カーブ

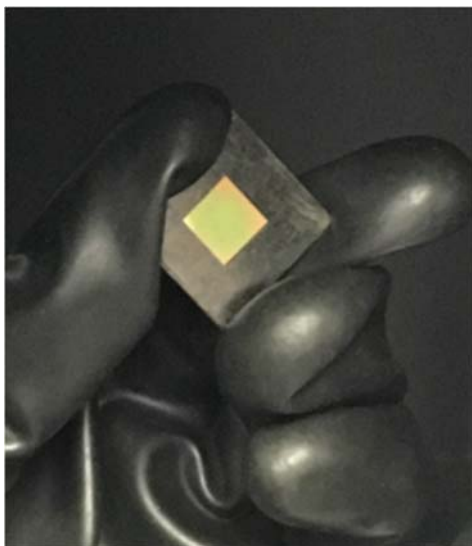


図3-15 ガラス基板に作製した太陽電池素子の外観写真

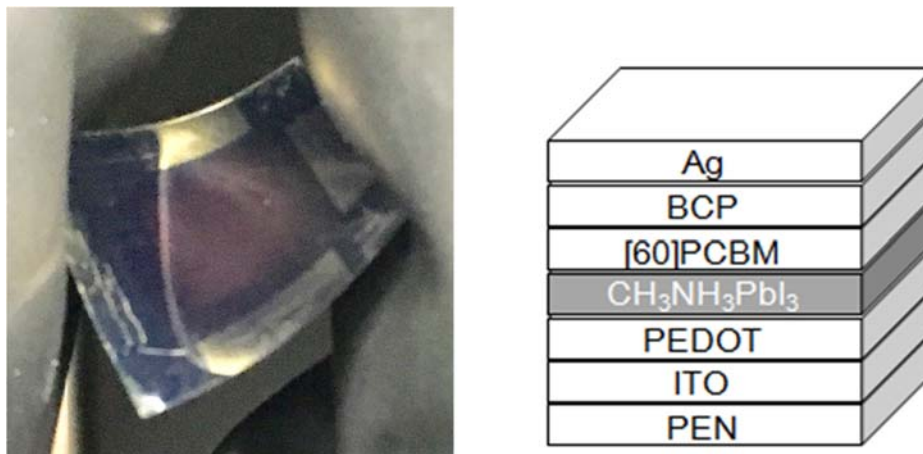


図3-16 PEN 基板に作製した太陽電池素子の外観写真と素子構造

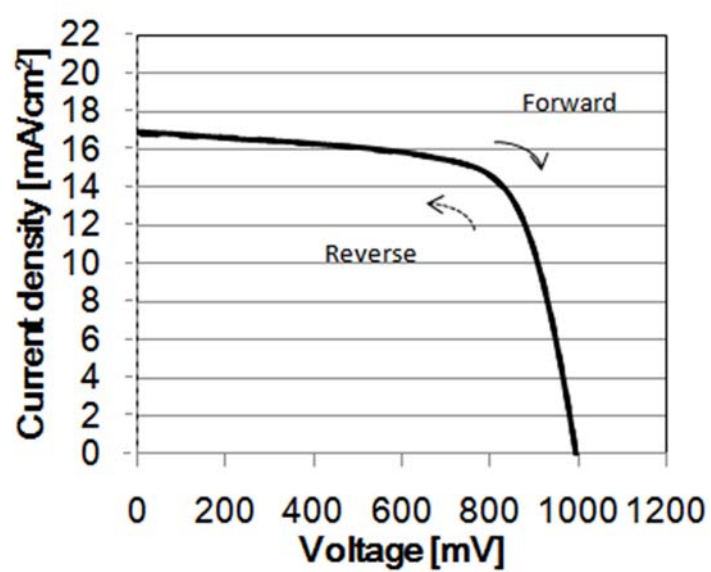


図3-17 PEN 基板に作製した太陽電池素子の IV カーブ

## 参考文献

- 1 N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi, and N.-G. Park, Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide. *J. Am. Chem. Soc.* 137, 8696-8699 (2015).
- 2 S. Li, B. Yang, R. Wu, C. Zhang, C. Zhang, X.-F. Tang, G. Liu, P. Liu, C. Zhou, Y. Gao, J.-Q. Meng, and J. Yang, High-quality  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  thin film fabricated via intramolecular exchange for efficient planar heterojunction perovskite solar cells, *Organic Electronics*, 39, 304-310 (2016).
- 3 特願 2015-041092.
- 4 T. Gotanda, S. Mori, H. Oooka, H. Jung, H. Nakao, K. Todor, and Y. Nakai, Effects of gas blowing condition on formation of mixed halide perovskite layer on organic scaffolds, *J. Mater. Res.* 32, 2700-2706 (2017).
- 5 C. Zuo, and L. Ding, Modified PEDOT Layer Makes a 1.52 V Voc for Perovskite/PCBM Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 7, 1601193 (2017).
- 6 C. Wang, C. Zhang, S. Tong, H. Xia, L. Wang, H. Xie, Y. Gao, J. Yang, Energy level and thickness control on PEDOT:PSS layer for efficient planar heterojunction perovskite cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 51, 025110 (2018).
- 7 J. C. Yu, J. A Hong, E. D. Jung, D. B. Kim, S.-M. Baek, S. Lee, S. Cho, S. S. Park, K. J. Choi, and M. H. Song, Highly efficient and stable inverted perovskite solar cell employing PEDOT: GO composite layer as a hole transport layer, *Scientific Reports*, DOI:10.1038/s41598-018-19612-7.
- 8 H. Nishi, T. Nagano, S. Kuwabata, and T. Torimoto, Controllable electronic energy structure of size-controlled  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles prepared by a solution-based approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 672-675 (2014).
- 9 B. I. MacDonald, A. Martucci, S. Rubanov, S. E- Watkins, P. Mulvaney, and J. J. Jasieniak, Layer-by-Layer Assembly of Sintered  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  Nanocrystal Solar Cells. *ACS Nano* 6, 5995-6004 (2012).
- 10 J. Hwang, E.-G. Kim, J. Liu, J.-L. Bredas, A. Duggal, and A. Kahn, Photoelectron Spectroscopic Study of the Electronic Band Structure of Polyfluorene and Fluorene-Arylamine Copolymers at Interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 111, 1378-1384 (2007).
- 11 S. Ryu, J. Hong N., N. J. Jeon, Y. C. Kim, W. S. Yang, J. Seo, and S. I. Seok, Voltage output of efficient perovskite solar cells with high open-circuit voltage and fill factor. *Energy Environ. Sci.* 7, 2614-2618 (2014).
- 12 G. Kieslich, S. Sun, and A. K. Cheetham, An extended Tolerance Factor approach for organic inorganic perovskites, *Chem. Sci.*, 6, 3430-3433 (2015).
- 13 A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 6050-6051 (2009).

- 14 Y. Ogomi, A. Morita, S. Tsukamoto, T. Saitho, N. Fujikawa, Q. Shen, T. Toyoda, K. Yoshino, S. S. Pandey, T. Ma, and S. Hayase,  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnxPb}_{(1-x)}\text{I}_3$  Perovskite Solar Cells Covering up to 1060 nm. *Phys. Chem. Lett.* 5, 1004-1011 (2014).
- 15 J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal, and S. I. Seok, Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells. *Nano Lett.* 13, 1764-1769 (2013).
- 16 G. E. Eperon, S. D. Stranks, C. Menelaou, M. B. Johnston, L. M. Herz, and H. J. Snaith, Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 7, 982-988 (2014).
- 17 M. Saliba, T. Matsui, K. Domanski, J.-Y. Seo, A. Ummadisingu, S. M. Zakeeruddin, J.-P. C.-Baena, W. R. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt, and M. Gratzel, Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance. *Science* 354, 206-209 (2016).
- 18 Y. Yang, M. Yang, Z. Li, R. Crisp, K. Zhu, and M. C. Beard, Comparison of Recombination Dynamics in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  and  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Films: Influence of Exciton Binding Energy. *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 4688-4692 (2015).
- 19 W. Chen, Y. Wu, Y. Yue, J. Liu, W. Zhang, X. Yang, H. Chen, E. Bi, I. Ashraful, M. Gratzel, and L. Han, Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers, *Science*, 350, 944-948 (2015).
- 20 X. Li, D. Bi, C. Yi, J.-D. Decoppet, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt and M. Gratzel, A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells, *Science*, 353, 58-62 (2016).

---

## 第4章 PEDOT バッファーとペロブスカイト界面の解明

---

### 4-1. 逆型ペロブスカイト太陽電池の ESR 研究

PEDOT:PSS とペロブスカイトの界面は、逆型ペロブスカイト太陽電池の開放電圧を決定する重要ファクターの一つであるにも関わらず、この界面の理解は不十分だった。この界面を ESR で解析を行った。研究の結果、ペロブスカイト層と接することで、PEDOT がデドーピングされることを明らかにした。ペロブスカイトに光を照射すると、追加の電子移動が起こる事も明らかになった。この電子移動は、メソポーラス型やプラナー型に比べて、逆型ペロブスカイト太陽電池の比較的低いエネルギー変換効率と関係する事を明らかにした。これら発見は逆型ペロブスカイト太陽電池に対する深い理解を得るのに貢献した。図4-1には、各素子構造に対する ESR 研究の報告例を示した。近年、ESR を用いた研究は、メソポーラス型ペロブスカイト太陽電池に対して行われ始め、重要な知見を明らかにしている。<sup>1</sup> 本研究は、逆型ペロブスカイト太陽電池を研究対象とする。新たな研究対象は、ESR 研究の発展においても貢献できるものである。

### 4-2. ESR 測定

第2章で述べた通り、逆型ペロブスカイト太陽電池は、メソポーラス型及びプラナー型とは、電子と正孔を取り出す向きが逆方向である。受光するガラス基板面に正孔を取り出し、電子は背面電極から取り出すことになる。この構造は有機薄膜太陽電池の構造と同じであるため、有機系のバッファ材料を使用することが可能になる。有機系バッファ材料は、メソポーラス型とプラナー型で用いられる酸化チタンとは異なり、低温で成膜することが可能である。低温成膜は、生産速度を向上し、生産コストを低減することができる。また、プラスチックフィルム上に太陽電池を作製することも可能にする。一方、逆型ペロブスカイト太陽電池にとって、開放電圧を最大化することは重要な課題であった。多くの報告例でその開放電圧は、メソポーラス型及びプラナー型よりも低かった。<sup>2-5</sup> 第3章の研究から、深い仕事関数の PEDOT バッファを適用することで開放電圧が1V を超えることがわかった。<sup>6-9</sup> このように PEDOT バッファーとペロブスカイト層の界面は開放電圧に影響を与える重要ファクターの一つであるにも関わらず、これを理解するための研究は十分ではなかった。

ESR は材料中の電子状態に関する直接情報が得られる。<sup>10,11</sup> 本研究では、3 mm×20 mm の石英基板上にスピコートした膜を ESR 測定のサンプルとした。図4-2に示したように、サンプルの構造は、石英基板上に PEDOT:PSS の単膜と、PEDOT:PSS/ペロブスカイトの積層膜である。PEDOT:PSS は、PEDOT:PSS の水分散液 (Clevios P AI 4083, Hereus; PEDOT:PS S = 1:6(w/w)) を石英基板上にスピコートして成膜した。スピコート後の AI4083 は、140°C のホットプレートで 10 分間アニールした。アニール後は、室温に冷却した後、窒素充填したグローブボックスに移した。ペロブスカイト層はグローブボックス内で成膜した。この章では、ペロブスカイト層はアンチソルベント法で成膜した。ガスブロー法は大面積塗布に適しているが、ESR 測定のサンプルのような、小さな面積の塗布では必要としないからである。前駆体溶液は、



PbI<sub>2</sub>とMAIが等モルで、778mg/mLで溶解した溶液を使用した。溶媒にはDMSOを10.8 vol%含むDMF溶液を使用した。<sup>12</sup> 前駆体溶液はPEDOT:PSS上に回転数5000rpmでスピンコートした。スピンコートが始まって10秒後にトルエンを滴下し、トルエン滴下から20秒経過後、スピンコートの回転を停止した。塗布サンプルは100℃のホットプレートで30分間アニールした。スピンコートからアニールまでは全てグローブボックス内で実施した。作製したサンプルは、グローブボックス内でESR用のサンプルチューブに封入された。ゆえにサンプルチューブ内は、窒素ガスで充填された状態に維持される。グローブボックスからサンプルチューブを取り出しても、サンプルを大気に接触させることなくESR測定が可能である。

測定装置はJEOL RESONANCE JES-FA200 X-band spectrometerを使用した。スピン数と $g$ ファクターは、Mn<sup>2+</sup>スタンダードをから算出された。 $g$ ファクターは、ESRのソフトウェアから算出された。測定は、明記しない限り、室温で測定された。光照射条件下のESR測定は、AM1.5スペクトルで100mWcm<sup>-2</sup>に調整した疑似太陽光として、分光計器のOTENTOSUN-150BXMを使用した。<sup>11</sup> 図4-3にESR本体と疑似太陽光の位置関係を示した。図4-3aからわかるように、測定装置内のサンプルに、疑似太陽光が照射される。図4-3bに示したように、ESR装置に窓が設けてあり、そこからサンプルに疑似太陽光が照射される。疑似太陽光の出力を100mWcm<sup>-2</sup>に調整する際は、標準となる光電変換素子をサンプルとしてセットした。標準の光電変換素子の出力を指標にして、疑似太陽光の出力を調整した。

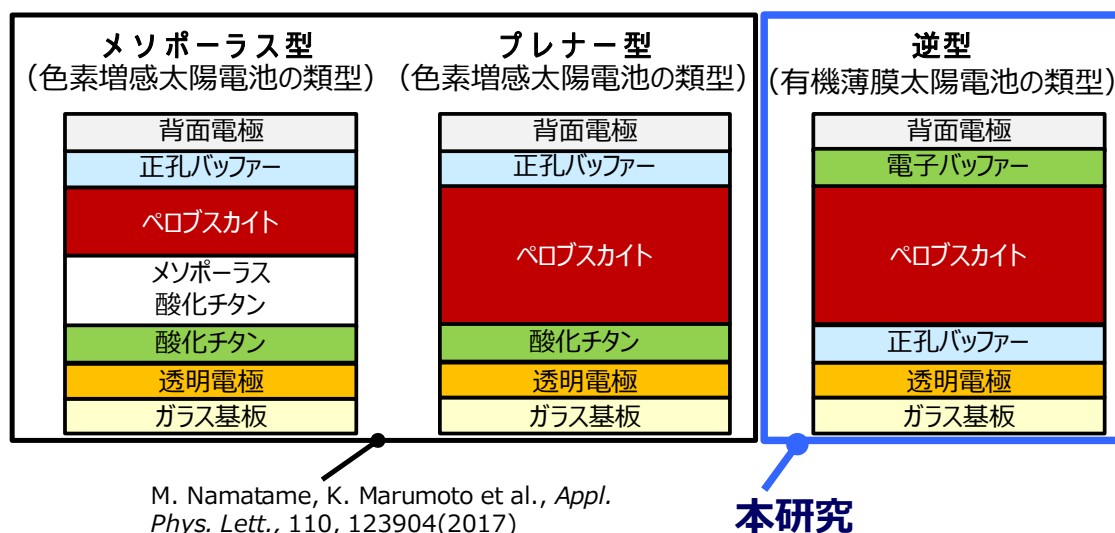


図4-1 ペロブスカイト太陽電池のESR研究の位置づけ

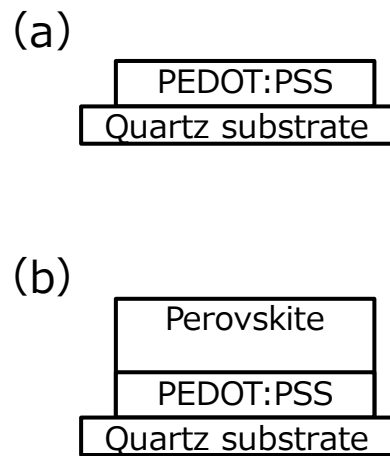


図4-2 サンプルの構造

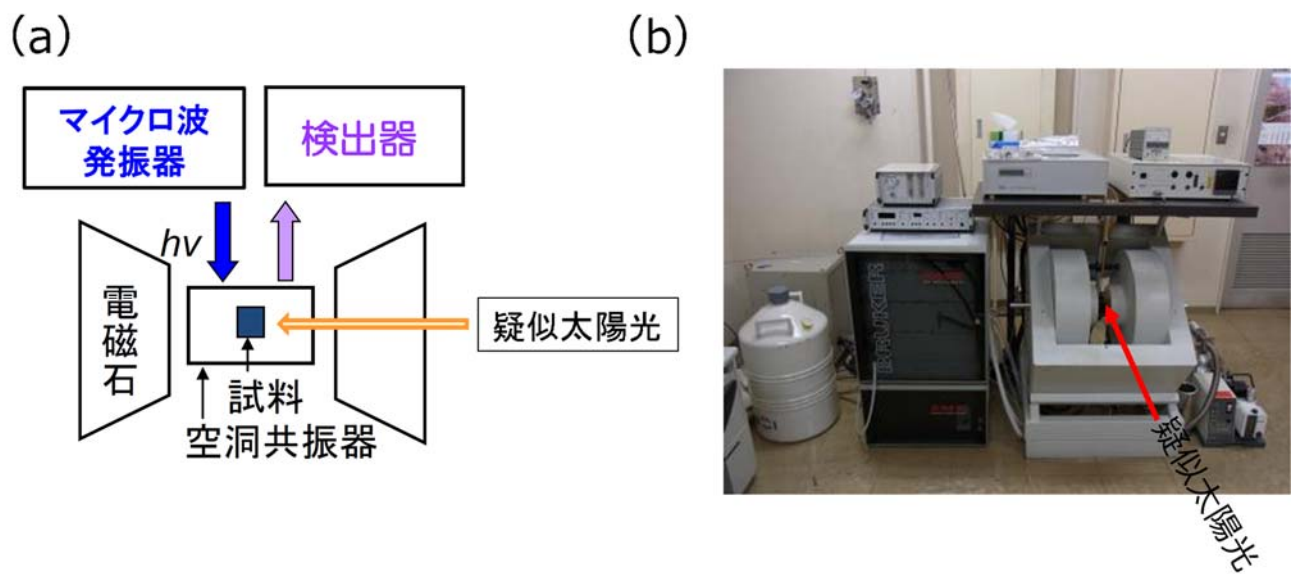


図4-3 ESR 測定と疑似太陽光の照射

### 4-3. PEDOT:PSS/ペロブスカイトの電子状態

図4-4に PEDOT から検出された ESR シグナルを示した。 $g$ ファクターは 2.003 であった。図4-5に PEDOT:PSS を示した。図4-5からわかるように、水素が乖離した PSS からのクーロン力によって、PEDOT の電子が引き付けられるので、PEDOT は分子鎖内に正孔を生じた状態になる。 $^{13}\text{C}$  PEDOT の孤立スピンは、ESR で検出されたが、ペロブスカイト中のスピンは検出されなかった。その理由は2つ考えられる。一つはペロブスカイトのスピンは縮退系であるため、パウリ常磁性になり、スピン磁化率が低下するためである。もう一つは、重原子である鉛の重原子効果のため、スピン格子緩和時間が短くなり、ESR の信号幅がブロードになるためである。

図4-4a に示したように、PEDOT:PSS/ペロブスカイトから得られた ESR シグナルは、PEDOT:PSS 単体膜から得られた信号強度よりも低い事がわかった。この結果は、ペロブスカイトと接触することで、ペロブスカイトの電子が PEDOT に移動して、PEDOT の正孔を埋めていることを示唆していた。基底状態では、伝導帯には電子は含まれないはずだが、室温状態では、熱励起によって、いくつかの電子は伝導帯に励起し、正孔は価電子帯に生じる。ゆえに、ペロブスカイトの価電子帯から PEDOT に電子が移動可能である。移動したスピン数は  $7.3 \times 10^{12}$  ( $3.1 \times 10^{18} \text{ spin/g}$ ) であった。PEDOT:PSS の膜厚は 40nm、膜面積は石英基板と同じであることから、PEDOT:PSS の体積当たり直すと、 $0.0031 \text{ spin/nm}^3$  であった。PEDOT と PSS の重量比は 1:6 であり、密度は  $1 \text{ g/cm}^3$  であることがわかっているので、EDOT モノマーユニット当たりのスピン数に直すと  $5.0 \times 10^{-3}$  (0.5%) となった。 $^{14}\text{C}$  PEDOT:PSS は、その水分散液に DMF や DMSO を添加した状態から成膜すると、導電率が向上することが知られている。 $^{15}$  そこで、ペロブスカ

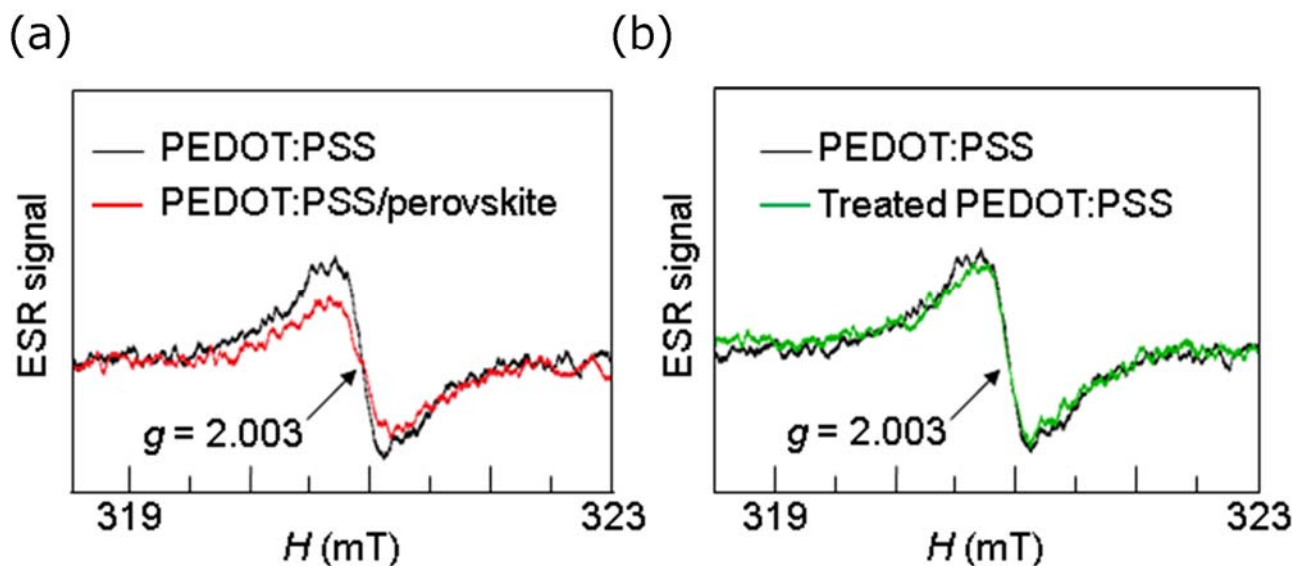


図4-4 PEDT バッファの ESR シグナルの変化

イト成膜と同じ手順で、DMF と DMSO の混合溶媒に接触させた後、PEDOT:PSS 膜の ESR 測定を実施した。この実験では、溶媒の効果を確認することが目的であるため、混合溶媒には、ペロブスカイトの前駆体を含まない状態とした。図4-4b に示したように、溶媒処理した PEDOT:PSS は、未処理の PEDOT:PSS と同様のスペクトル形状であることがわかった。今回の成膜法はアンチソルベント法であるため、混合溶媒と PEDOT:PSS の接触時間は短時間であった。ゆえに、PEDOT:PSS の特性に変化を与えなかったと考えられる。以上の結果から、逆型ペロブスカイト太陽電池における PEDOT のデドーピングが ESR で観測されたと結論付けられた。太陽電池素子となった状態で、実験的に裏付ける事は困難だと思われるが、PEDOT のデドーピングは、PEDOT の導電率を低下させている可能性がある。これは、メソポーラス型やプラナー型よりも逆型ペロブスカイト太陽電池のフィルファクターが低下する原因の一つである可能性も考えられる。<sup>16</sup>

ペロブスカイトから PEDOT に対する電子移動に関し、更に知見を得るため、疑似太陽光を照射しながら ESR 測定を実施した。図4-6に暗状態と疑似太陽光照射時の ESR シグナルを Dark と Irrad.として示した。図4-6a に示したように、暗状態と疑似太陽光下で得られた PEDOT:PSS の ESR シグナルはほぼ同じであった。これは光照射が PEDOT の ESR シグナルに変化を与えない事を示している。一方、図4-6b に示したように、PEDOT:PSS/ペロブスカイトのサンプルでは、暗状態に比べ、疑似太陽光下で ESR シグナルが減少することがわかった。次にシグナルの感度を高めるため、4K で測定した。PEDOT の局在スピンの磁化率がキューリー則に従うため、低温測定を行うと感度を高められるからである。図4-7a に示したように、4K においても、暗状態に比べ、疑似太陽光で ESR シグナルが減少することを確認できた。これらの結果は、ペロブスカイトから PEDOT への追加の電子移動が、光照射によって引き起こされたことを示唆していた。なお、現象の詳細については次項で考察する。

図4-6bと図4-7a を比較すると、暗状態と光照射状態の ESR シグナルの差が、室温よりも4K で拡大していることがわかる。図4-7b は光照射状態の ESR シグナルのみを 10 倍に拡大した図である。ESR シグナルの形状が一致しないことがわかる。ESR は局在スピンとキャリアを検出しており、局在スピンは、キューリー則に従い、4K でシグナルを増強する。ゆえに、光照射時、局在スピンの優先的に失活しているため、ESR シグナルの形状が一致しなかったと考えられる。

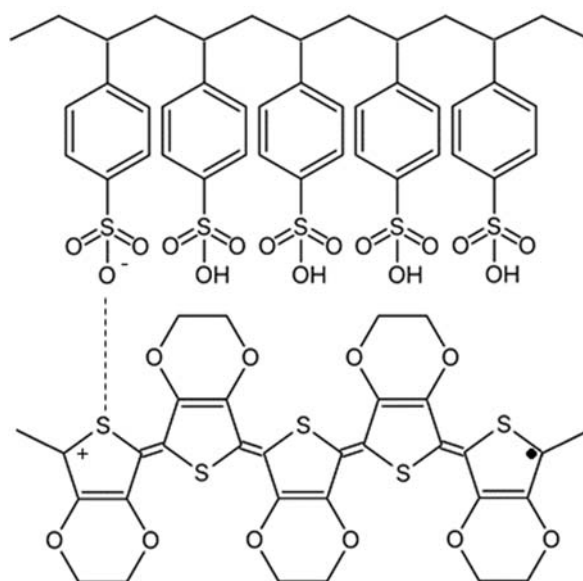


図4-5 PEDOT:PSSの構造

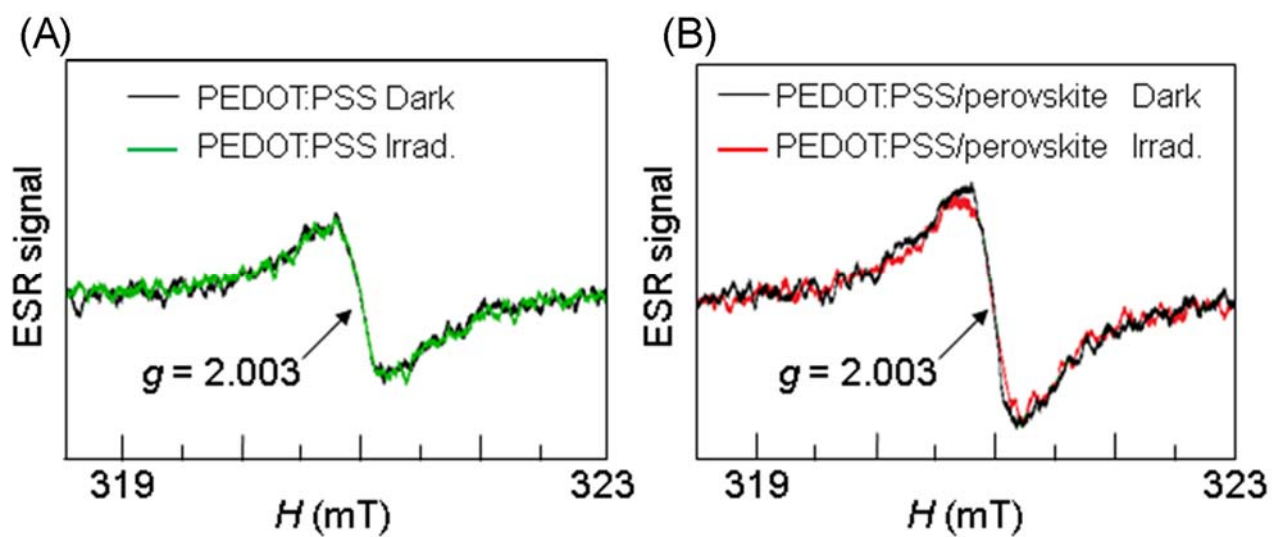
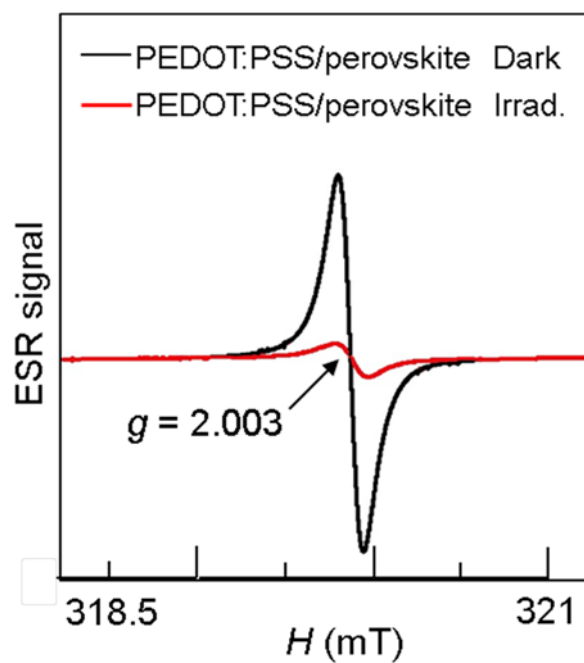
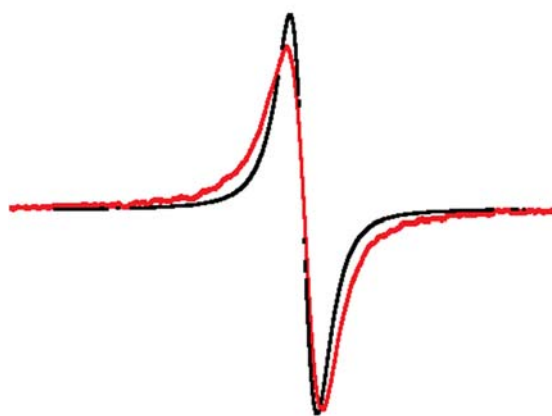


図4-6 光照射の影響



(a) 測定温度4K での ESR シグナルの変化



(b) PEDOT:PSS/perovskite Irrad.のみを 10 倍に拡大

図4-7 光照射の影響

#### 4-4. PEDOT:PSS/ペロブスカイト界面の状態

図4-8に、暗状態の ESR 測定から、PEDOT:PSS とペロブスカイトのバンド構造のダイアグラムを示した。図4-8a の数字は文献から引用した。<sup>17,18</sup> PEDOT への電子移動を図4-8a に示した。電子移動に伴い、PEDOT:PSS とペロブスカイトの界面に電気双極子が形成された後、図4-8b に示したように真空準位のシフトが起こっていたと考えられる。ペロブスカイトと PEDOT:PSS が接触後のバンド構造は図4-8c に示した。真空準位シフトによって生じたバンドの曲がり、ペロブスカイトから PEDOT への電子移動に対しては障壁となり、正孔移動に対しては改善する方向に働くと考えられる。真空準位のシフトは、ペロブスカイトのフェルミレベルにピンニングするように起こっていると考えられる。ペロブスカイト層が光照射されたとき、フェルミレベルは変化する。<sup>19</sup> 従って、変化したペロブスカイトのフェルミレベルと PEDOT がマッチングするまで、ペロブスカイト層で光励起された電子は PEDOT に移動したと考えられる。ゆえに、光照射時の PEDOT の ESR シグナルの強度は、暗状態のそれよりも低下したと考えられる。逆型ペロブスカイト太陽電池の開放電圧が、メソポーラス型やプラナー型よりも低い原因の一つは、光照射下の追加の電子移動によって引き起こされた真空準位のシフトに由来すると考えられる。一方、AI4083 のような通常の PEDOT:PSS よりも、深い仕事関数の PEDOT バッファーを使用した場合、開放電圧が増加する報告例がある<sup>6-8</sup> 逆型ペロブスカイト太陽電池であっても開放電圧が1V を越えている。これらのケースでは、真空準位のシフトが大きいと、生じた電子注入障壁はキャリアの整流性を改善するので、界面の開放電圧のロスを低減できたと考えられる。

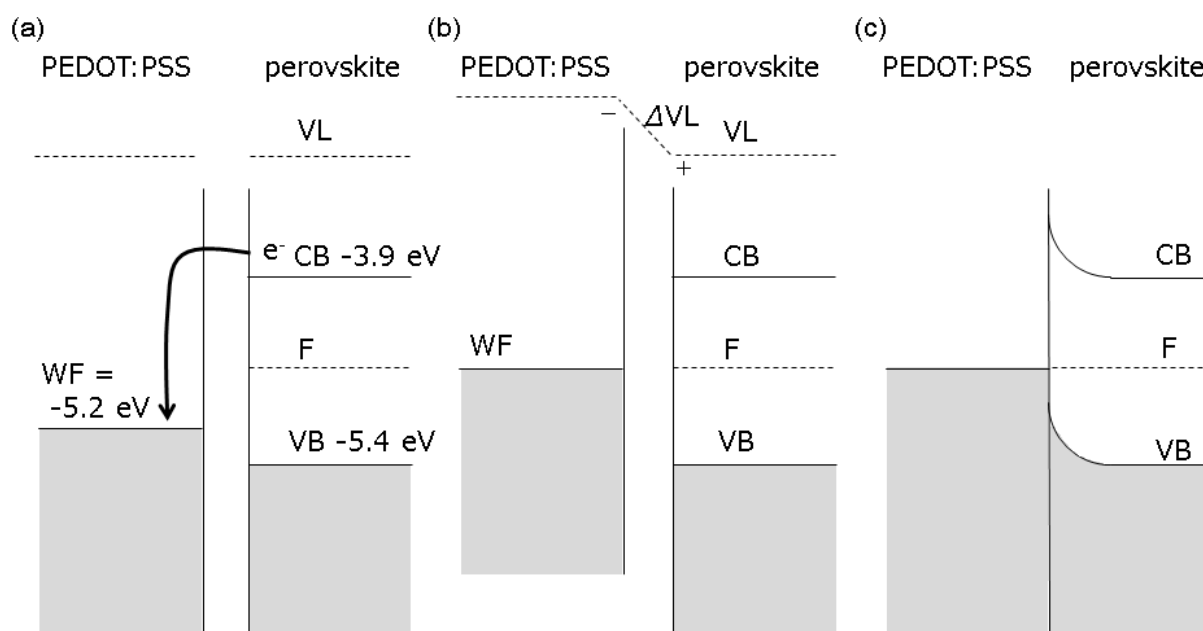


図4-8 PEDOT バッファーとペロブスカイト界面

ペロブスカイトから PEDOT:PSS に電子移動していることは、4－3項で述べた通りである。一方、ペロブスカイトは電子を失った分、ホールドーピングされていると言える。図4－9に示したように、移動したスピンの数は  $7.3 \times 10^{12}$  と定量されたので、サンプル中のペロブスカイトの体積と重量から、ペロブスカイトはバルク平均で  $2.45 \times 10^{17}$  hole/cm<sup>2</sup>、 $3.98 \times 10^{16}$  hole/g にホールドーピングされていると計算できる。シリコンの例においては、ナローバンド化が表れるドーピング濃度に達していることがわかった。<sup>20</sup>

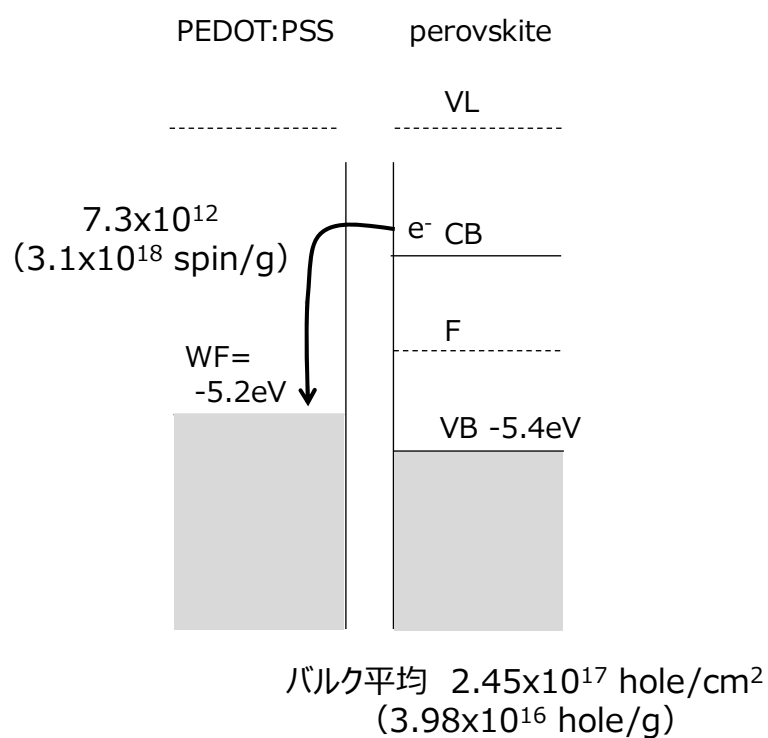


図4－9 スピン移動とペロブスカイトのホールドーピング



#### 4-5. 吸収スペクトルの変化

図4-10と図4-11に PEDOT:PSS/ペロブスカイトと、PEDOT:PSS+ペロブスカイトの吸収スペクトルを示した。吸収スペクトルは、島津 UV-2550を使用して測定した。吸収スペクトルを測定するためのサンプルは、ガラス基板上に、ESR のサンプルを作製する手順と同じ方法で作製された。PEDOT:PSS+ペロブスカイトは、PEDOT:PSS とペロブスカイトの単膜の吸収スペクトルを合計したスペクトルである。ただし、ESR サンプルと同じ作製手順で作製しても、全く同じ膜厚に作製することは難しいので、図の縦軸は規格化した値でまとめた。図4-11はガラス基板と反対の面から、測定光源を受光した時の吸収スペクトルである。図4-10と図4-11からわかるように、PEDOT:PSS/ペロブスカイトと PEDOT:PSS+ペロブスカイトの吸収端は 1.59eV と 1.595eV であった。つまり、PEDOT:PSS とペロブスカイトが接触することで、ローバンドギャップ化したことがわかった。金属とシリコンの界面では、シリコンに電子が注入されると、波動関数が縮まり伝導帯が下がることで、バンドギャップが狭まることがわかっている。<sup>21</sup>本研究では、ペロブスカイトの伝導帯の電子が PEDOT:PSS に移動した結果、ペロブスカイトはホールドープされることになるので、波動関数は広がり、価電子帯が上がった結果、ローバンドギャップ化したと考えられる。

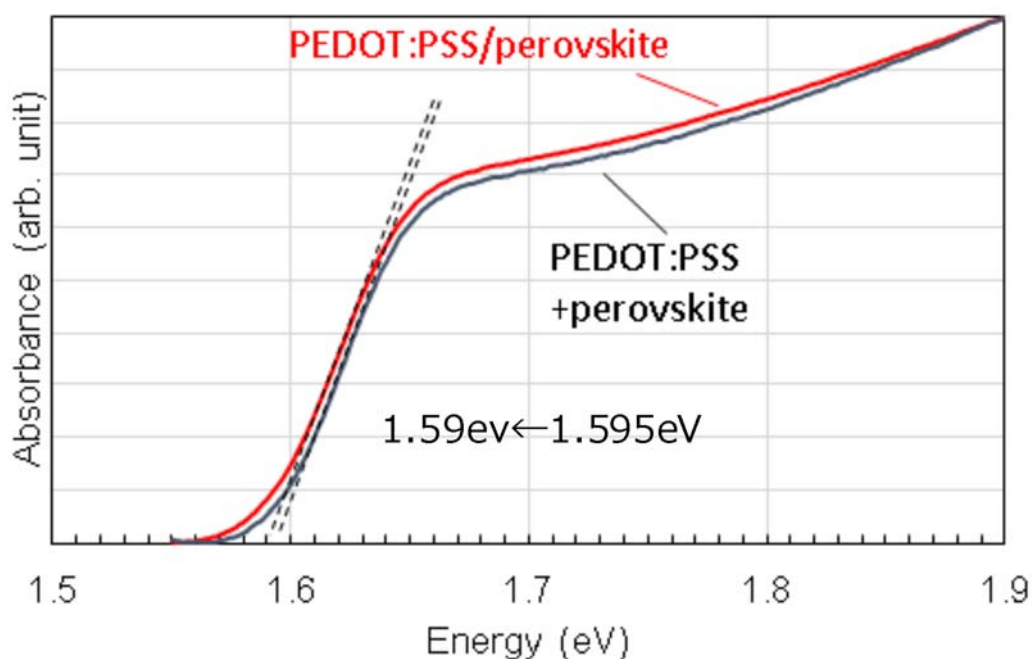


図4-10 吸収端の変化

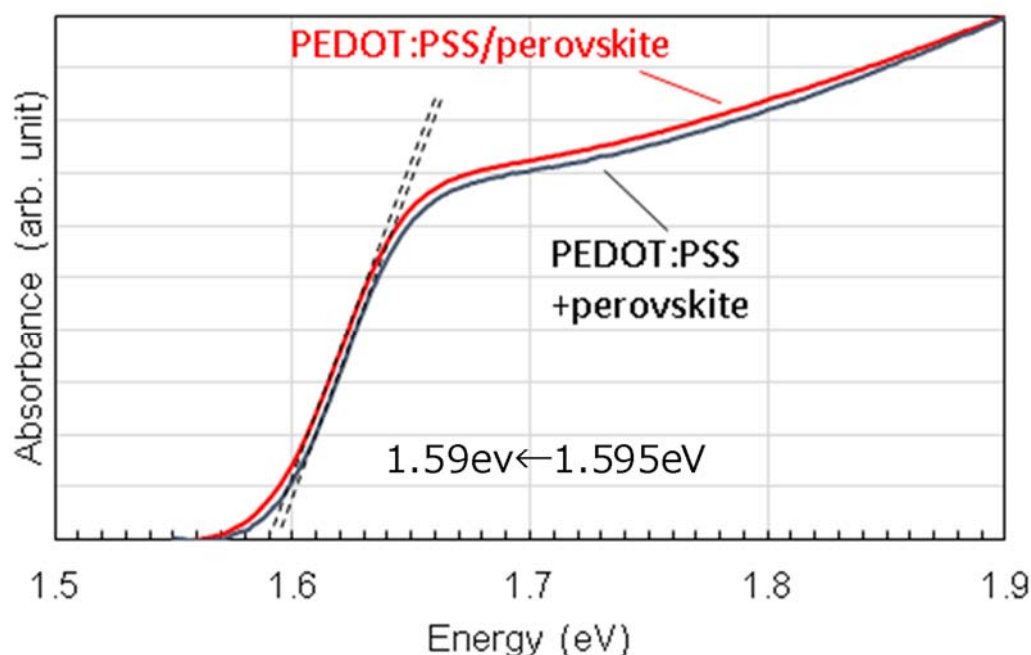


図4-11 吸収端の変化（測定光源が、ガラス面の反対から入射）

#### 4-6. 第4章のまとめ

第4章では、ペロブスカイトと PEDOT:PSS バッファの電子状態を ESR で明らかにした。PEDOT の ESR シグナルの変化は、PEDOT:PSS とペロブスカイト界面において、ペロブスカイトから PEDOT:PSS に電子移動が起こっている事を示唆していた。これはペロブスカイトによって、PEDOT がドープされることを意味している。また、PEDOT:PSS/ペロブスカイトの吸収スペクトルは PEDOT+ペロブスカイトの吸収スペクトルよりもローバンドギャップ化していた。これはペロブスカイトの ESR 測定の結果を支持するものであった。

#### 参考文献

- 1 M. Namatame, M. Yabusaki, T. Watanabe, Y. Ogomi, S. Hayase, and K. Marumoto, Direct observation of dramatically enhanced hole formation in a perovskite-solar-cell material spiro-OMeTAD by Li-TFSI doping, Appl. Phys. Lett., 110, 123904 (2017).
- 2 L. Meng, J. You, T.-F. Guo, and Y. Yang, Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells, Acc. Chem. Res. 49,155-165(2016).
- 3 K.-G. Lim, H.-B. Kim, J. Jeong, H. Kim, J. Y. Kim, and T.-W. Lee, Boosting the Power Conversion Efficiency of Perovskite Solar Cells Using Self-Organized Polyme

- ric Hole Extraction Layers with High Work Function, *Adv. Mater.* 26, 6461-6466 (2014).
- 4 F. Zuo, S. T. Williams, P.-W. Liang, C.-C. Chueh, C.-Y. Liao, and A. K.-Y. Jen, Binary-Metal Perovskites Toward High-Performance Planar-Heterojunction Hybrid Solar Cells, *Jen, Adv. Mater.* 26, 6454-6460 (2014).
  - 5 J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. H.-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Gratzel, Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499, 316-320 (2013).
  - 6 T. Gotanda, S. Mori, A. Matsui, and H. Oooka, Effects of Gas Blowing Condition on Formation of Perovskite Layer on Organic Scaffolds, *Chem. Lett.* 45, 822-824 (2016).
  - 7 C. Wang, C. Zhang, S. Tong, H. Xia, L. Wang, H. Xie, Y. Gao, J. Yang, Energy level and thickness control on PEDOT:PSS layer for efficient planar heterojunction perovskite cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 51, 025110 (2018).
  - 8 J. C. Yu, J. A Hong, E. D. Jung, D. B. Kim, S.-M. Baek, S. Lee, S. Cho, S. S. Park, K. J. Choi, and M. H. Song, Highly efficient and stable inverted perovskite solar cell employing PEDOT:GO composite layer as a hole transport layer, *Sci. Rep.*, 8, 1070 (2018).
  - 9 T. Gotanda, S. Mori, H. Oooka, H. Jung, H. Nakao, K. Todorii, and Y. Nakai, Effects of gas blowing condition on formation of mixed halide perovskite layer on organic scaffolds, *J. Mater. Res.* 32, 2700-2706 (2017).
  - 10 M. Ito, and K. Marumoto, Charge Transfer at the Interfaces between Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly (styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and Pentacene as Investigated by ESR, *Chem. Lett.* 41, 696-698 (2012).
  - 11 T. Nagamori, and K. Marumoto, Direct Observation of Hole Accumulation in Polymer Solar Cells During Device Operation using Light-Induced Electron Spin Resonance, *Adv. Mater.* 25, 2362 (2013).
  - 12 N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. Il Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *nat. mater.* 13, 897-903 (2014).
  - 13 L. Hu, T. Liu, J. Duan, X. Ma, C. Ge, Y. Jiang, F. Qin, S. Xiong, F. Jiang, B. Hu, X. Gao, Y. Yi, and Y. Zhou, An Amidine Type n Dopant for Solution Processed Field Effect Transistors and Perovskite Solar Cell, *Adv. Funct. Mater.* 27, 1703254 (2017).
  - 14 PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer, ed. by A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, K. Reuter, CRC Press, Boca Raton, 2010.
  - 15 S.-I. Na, G. Wang, S.-S. Kim, T.-W. Kim, S.-H. Oh, B.-K. Yu, T. Leea, and D.-Y. Kim, Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT:PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells, *J. Mater. Chem.*, 19,

9045-9053 (2009).

- 16 S. Li, B. Yang, R. Wu, C. Zhang, C. Zhang, X.-F. Tang , G. Liu, P. Liu, C. Zhou, Y. Gao, J.-Q. Meng, and J. Yang, High-quality  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  thin film fabricated via an intramolecular exchange for efficient planar heterojunction perovskite solar cells, *Organic Electronics*, 39, 304-310 (2016).
- 17 J. R. Manders, S.-W. Tsang, M. J. Hartel , T.-H. Lai, , S. Chen, C. M. Amb, J. R. Reynolds, and F. So, Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells, *Adv. Funct. Mater.* 23, 2993 (2013).
- 18 J. H. Kim, S. T. Williams, N. Cho, C.-C. Chueh, and A. K.-Y. Jen, Enhanced Environmental Stability of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Based on Blade-Coating, *Adv. Energy Mater.*, 5, 1401229 (2015).
- 19 R. Beranek, (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of  $\text{TiO}_2$ -Based Nanomaterials, *Adv. Phys. Chem.*, 2011, 1-20 (2011).
- 20 P. P. Altermatt, A. Schenk, F. Geelhaar, G. Heiser, Reassessment of the intrinsic carrier density in crystalline silicon in view of band-gap narrowing, *J. Appl. Phys.*, 93, 1598-1604(2003).
- 21 R. Arita, Y. Tanida, K. Kuroki, and H. Aoki, Image-potential band-gap narrowing at a metal/semiconductor interface, *Phys. Rev. B*, 64, 245112 (2001).

---

## 第5章 ガスブロー法の応用展開

---

### 5-1. ペロブスカイト太陽電池のモジュール

近年、ラボスケールでは、アンチソルベント法と多種の鉛材料が、ペロブスカイト層を形成するために良く知られた技術である。実際、アンチソルベント法は、ペロブスカイト層を構成するカチオンやハロゲンを複数種組み合わせ合わせたミックスペロブスカイト系で好まれて使用されている。<sup>1,2</sup> アンチソルベント法は、基本的には1ステップ法と同じであるが、ペロブスカイトの前駆体溶液を基板上にスピコートしている途中で、瞬間的に貧溶媒を塗布する事が求められる。<sup>3</sup> このテクニックは、実際の太陽電池モジュールのような、広い発電エリアを形成するするためには不向きである。鉛材料としては、より平滑でピンホールが少ないペロブスカイト層を形成するため、ヨウ化鉛の代替として塩化鉛と酢酸鉛が使われている。<sup>4,5</sup> これら材料はアニールで、一部がガス化することで、ペロブスカイト層のモルフォロジーを改質する。しかし、これら材料はヨウ化鉛に比べて毒性が高いため、ペロブスカイト太陽電池を安価に製造する上では、可能な限り使用を避けたい。

第三者機関で測定されたモジュールの最高効率 は 16% であるが、その詳細は公開されていない。<sup>6</sup> Chen らは、pressure-processing 法でペロブスカイト層を作製し、第三者測定でエネルギー変換効率 12.1% を報告した。<sup>7</sup> Qiu らは、塩化鉛でピンホールを減らして、エネルギー変換効率 13.6% を報告した。<sup>8</sup> Chiang らは、塩化鉛だけでなく、ホットスピコーティングとソルベントアニールを用いてエネルギー変換効率 14.3% を報告した。<sup>9</sup> Liao らは、塩化鉛と hot-dip-coating 法を用いてペロブスカイト層を作製し、発電エリアのエネルギー変換効率で 12% を報告した。<sup>10</sup> 以上のように、広い面積に適した成膜方法が精力的に検討されている。第5章では、ガスブロー法を応用した新製法で、塩化鉛や酢酸鉛を使わずにモジュール (5cm×5cm, このうち発電エリアが占める面積は 93.5%) を作製し、発電エリアでエネルギー変換効率 15%、アパチャーエリアでエネルギー変換効率 14% を達成したので報告する。

### 5-2. ガスブロー法を応用した新製法

ガスブロー法を応用した新製法を検討するために、ITO/CuO<sub>x</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>2.7</sub>Br<sub>0.3</sub>/[60]PCBM/BCP/Ag 構造の太陽電池素子を作製した。図5-1はペロブスカイトの成膜プロセスを示した。この方法は、塗布、ガスブロー、ディップの3ステップで構成される。ガスブロー法は第2章と第3章で検討した技術である。<sup>11</sup> 図5-1に示したように、塗布はスピコートを使用した。ガスブローは、優れた特徴を有する反面、第2章で明らかにしたように、ガスが十分に当たらない周辺部で、電流密度が 10% 程度低いことが課題であった。<sup>12,13</sup> ディップの効果は、Zhou らによって報告されている。彼らは solvent-solvent extraction concept と呼んでいる。<sup>14</sup> 最初にペロブスカイト前駆体溶液をスピコートして、次にジエチルエーテル浴にディップする。最後にアニールすることなく、ペロブスカイト層は発電することができる。しかし、ペロブスカイト層の表面は大きなラフネスを持っていた。ラフネスは、メソポーラス型ペロブスカイト太陽電池では、深刻な問題ではない。なぜなら、ペロブスカイト層上に成膜される厚い spiro-OMeTAD((2,2',7,

7'-tetrakis(N,N-di-p-methoxyphenyl-amine)9,9'-spirobifluorene) (正孔輸送層)で、ペロブスカイト層のラフネスを覆うことが可能だからである。これにより、バックコンタクトとペロブスカイト層が直接接することによるエネルギー変換効率の低下を防ぐことができる。<sup>15</sup> spiro-OMeTAD は添加剤でドーピングされるので、厚膜でも大きな電気抵抗にはならないが、添加剤が太陽電池素子の劣化を助長することが知られている。<sup>16,17</sup> 一方、逆型ペロブスカイト太陽電池の場合、[60]PCBM がペロブスカイト層の上に塗布される。<sup>15</sup> 逆型ペロブスカイトで高いエネルギー変換効率を得るには、[60]PCBM の厚みを最小限に留めて、直列抵抗を最小限にする必要がある。そして、薄い[60]PCBM でペロブスカイト層を覆うために、ペロブスカイト層のラフネスを最小限にする必要がある。<sup>18,19</sup> ゆえに、新製法は、ラフネスを最小限にするため、事前にガスブロー法で塗布膜表面を平滑に整える役割を有する。まず、初めにペロブスカイト前駆体溶液は、基板上の HTL 層の上に 3000rpm で 2 秒間スピコートされる。短時間なので、この段階では、ペロブスカイト前駆体溶液は、薄い液膜を形成するが、湿潤を保った状態である。次に基板は、図5-2に示したガスブローツール内に置かれる。ガスブローツールは、ガスの流路内に基板を設置してから、ガスブローすることができる。従来のように、基板の直上に配置したチューブからガスが流出する形ではなく、基板面全体に対して、ガスが均等に流れることを期待した構造になっている。ガスの流速は 5.8km/h で 5 秒間ブローした。次に基板はクロロベンゼン浴に室温で 30 秒間浸漬した。全ての工程の後、基板を 100℃のホットプレートで30分間アニールした。

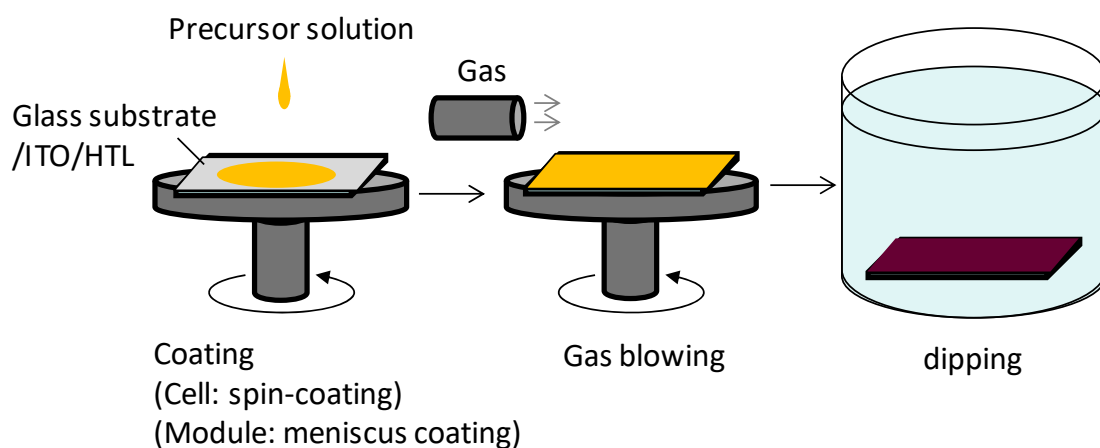


図5-1 新製法の概要

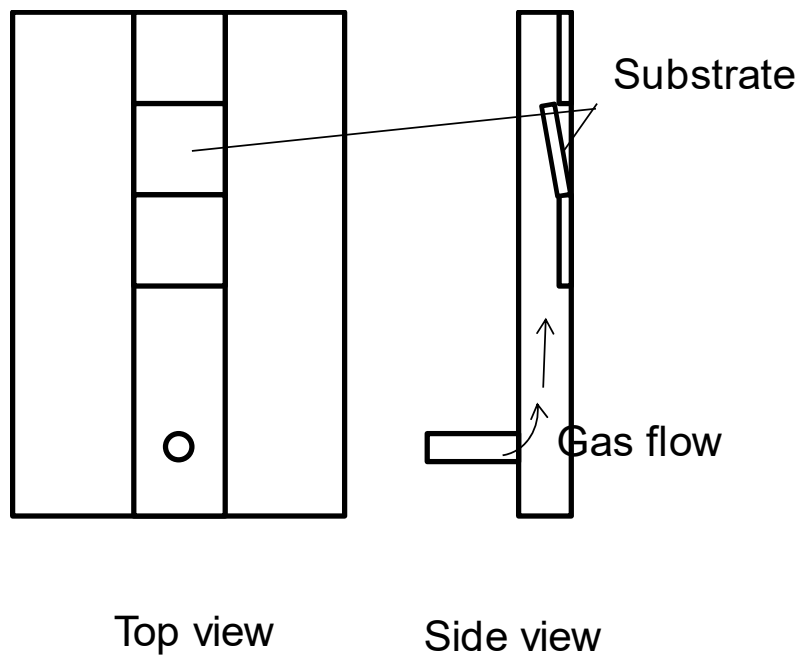


図5-2 ガスブローツール

### 5-3. 新製法の効果

図5-3に示したIVカーブからわかるようにエネルギー変換効率は、往路で 13.05%、復路で 13.11%であった。なお、ガスブローを行わない場合、第2章の結果と同様に、エネルギー変換効率は1%以下であった。これらの光電変換素子の発電エリアは  $1\text{cm}^2$  である。13.1%は、solvent-solvent extraction concept のエネルギー変換効率 15% (発電エリアは  $0.16\text{mm}^2$ ) よりも低く見えるが、発電エリアが増加すると、エネルギー変換効率が減少することを考慮すると良好な結果と言える。例えば、発電エリアが  $1\text{cm}^2$  から  $0.1\text{cm}^2$  に減少したとき、エネルギー変換効率は約 30%低下するからである。<sup>20-23</sup>

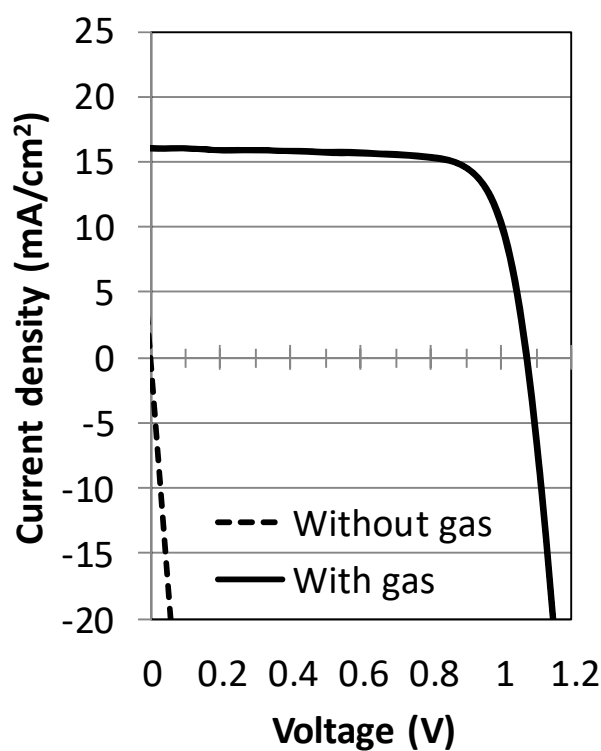
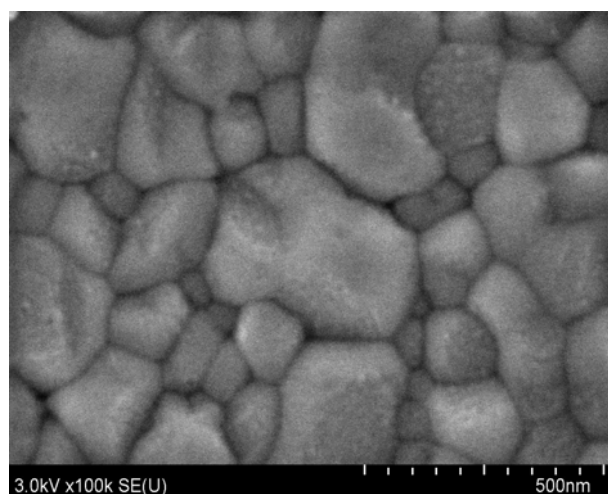


図5-3 ガスの有無による変化



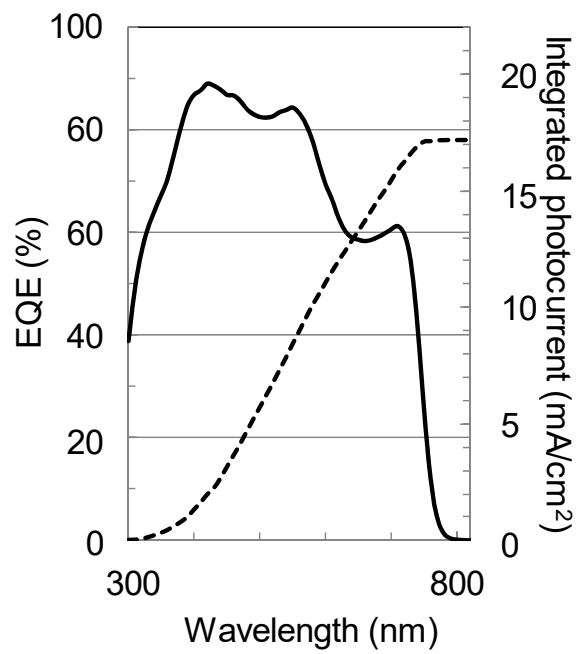


(a) ペロブスカイトの変化（左はガスブローなし、右はガスブローあり）

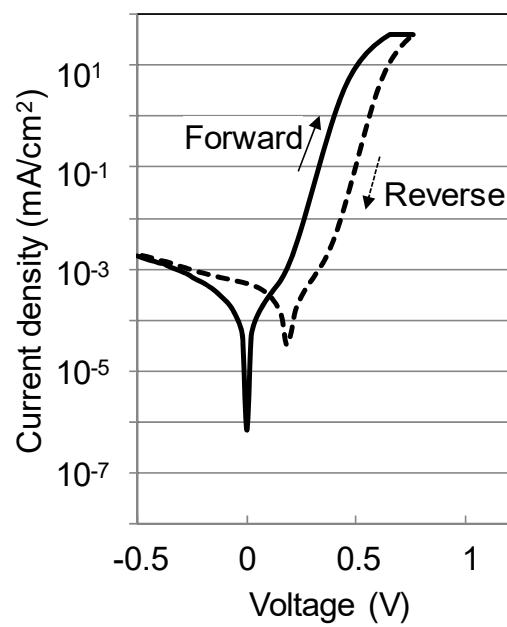


(b) ペロブスカイト表面の SEM 像 (ガスブローあり)

図5-4 ガスの有無による変化



(a) 量子効率



(b) 暗電流特性

図5-5 量子効率と暗電流特性

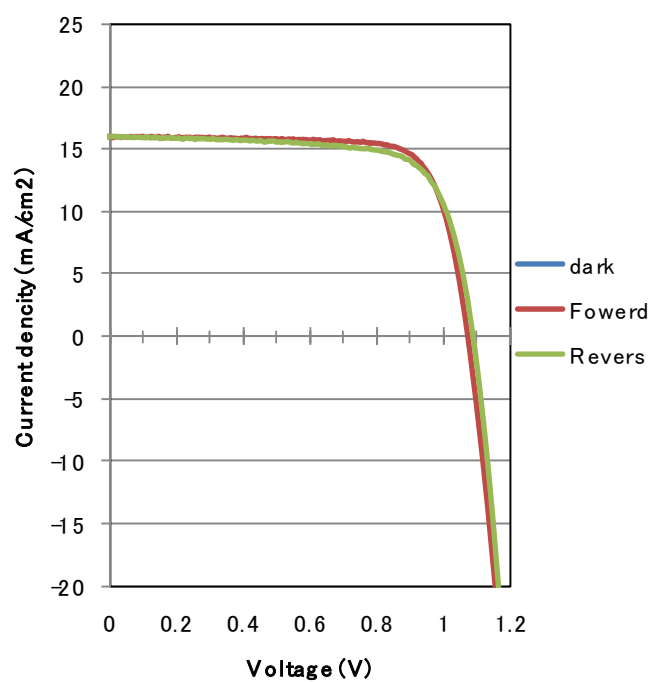


図5-6 IV カーブのヒステリシス

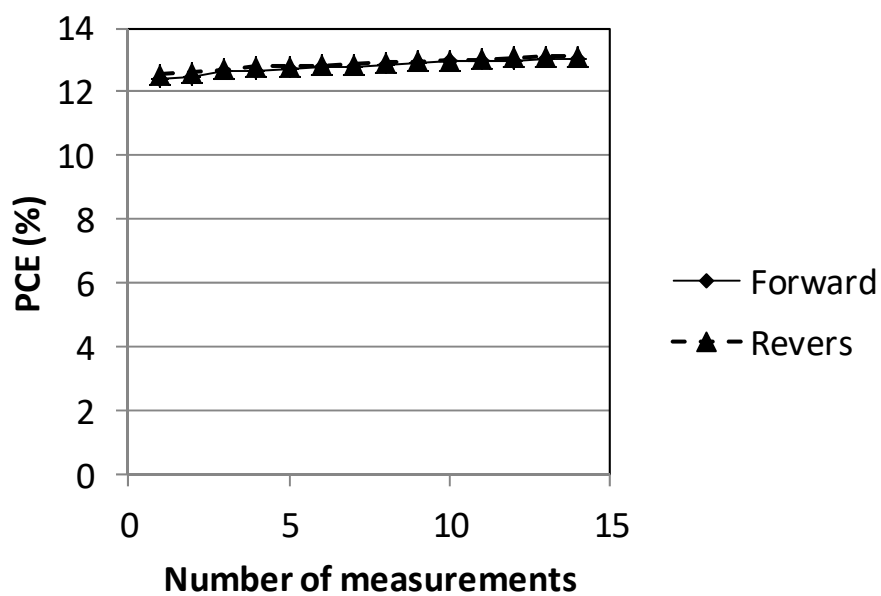
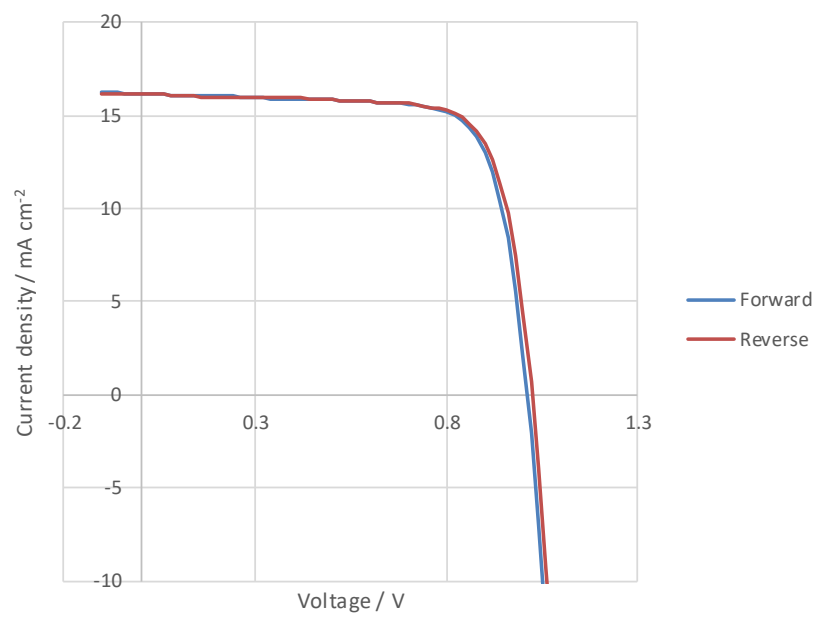
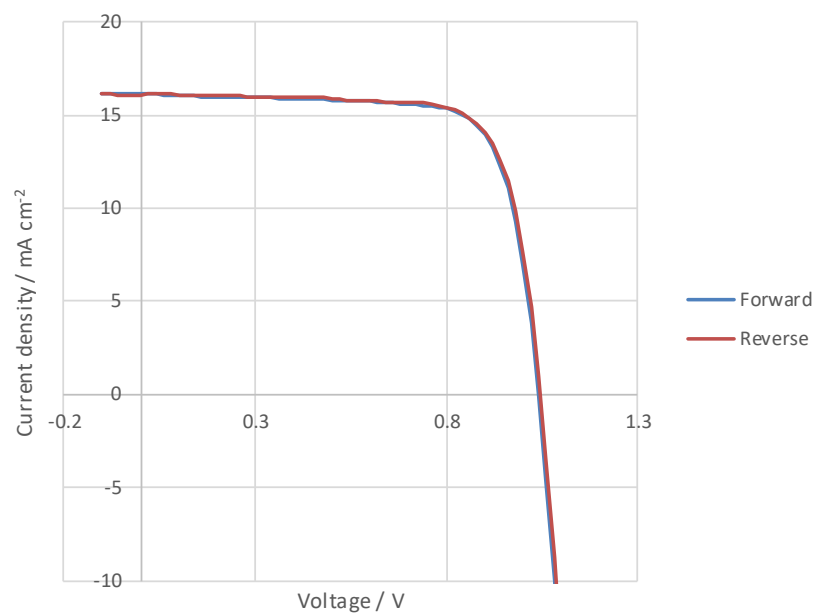


図5-7 ライトソーキングの影響

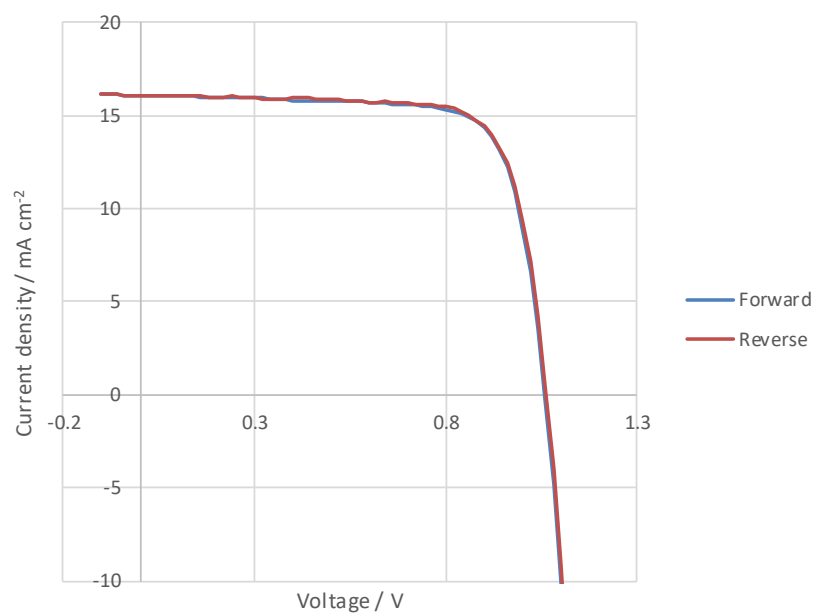


(a) IV カーブ 測定1回目

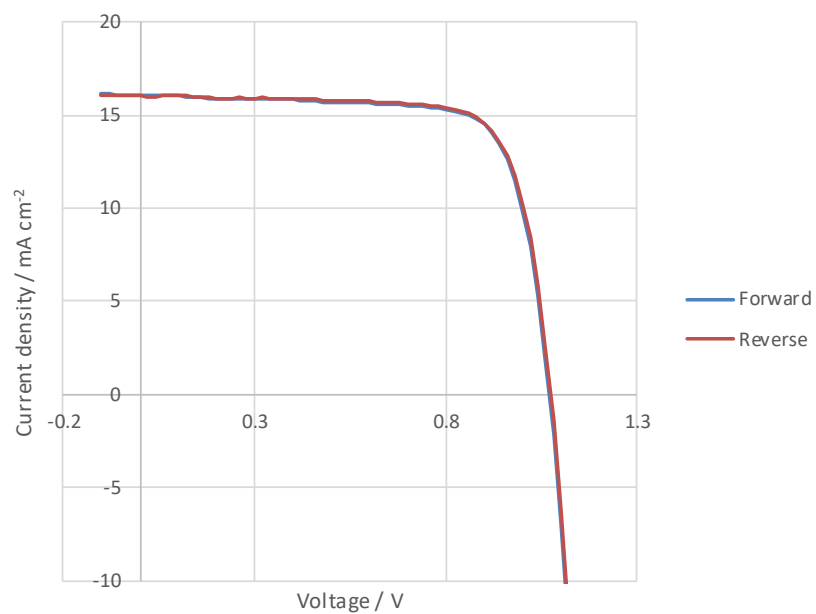


(b) IV カーブ 測定 5 回目

図5-8 IV カーブの変化



(a) IV カーブ 測定 10 回目



(b) IV カーブ 測定 14 回目

図5-9 IV カーブの変化

表5-1 変換効率のばらつき

Solution process	PCE [%] Mean $\pm$ standard deviation	Active area [cm <sup>2</sup> ]	Ref.
Antisolvent	18.1 $\pm$ 0.26	1	26
Vacuum-flash solution processing	19.58 $\pm$ 0.37	1	25
Gas blowing	13.0 $\pm$ 0.20	1	12
Gas blowing + Dipping	13.0 $\pm$ 0.12	1	

図5-4a は、ペロブスカイト層の表面を示した。ガスブローを行わなかったときのペロブスカイト層の表面は、曇った色をしていた。図5-4bからも結晶成長後のグレインを確認できる。IVカーブのヒステリシスは、図5-6に示したように非常に小さいが、図5-7に示したように、通常のペロブスカイトと同様にライトソーキングの影響が見られた。<sup>24</sup>に図5-6の各測定回数時の I V カーブを図5-8と図5-9示した。電流密度やフィルファクターに違いは見られないが、開放電圧が 1.01V から 1.07V まで変化したことがわかる。

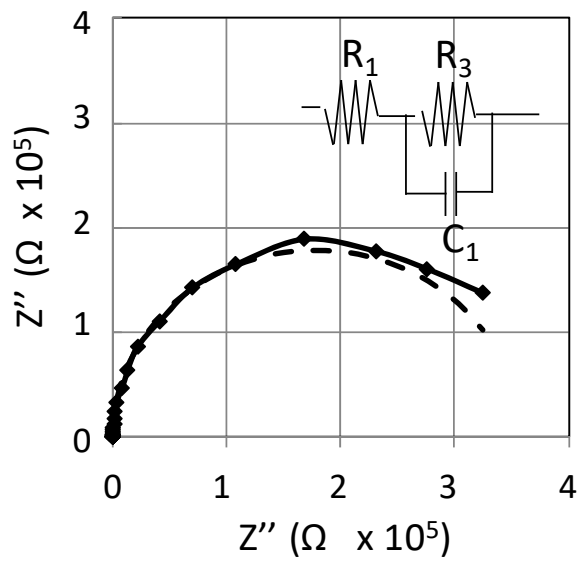
表5-1にはばらつきを先行例と共に示した。<sup>12,25,26</sup> 新製法は、ばらつきが $\pm 0.2$  ポイントと、最も低いことがよくわかる。<sup>4</sup>図5-5aには量子効率を示した。量子効率から計算された電流値は、図5-3の短絡電流にほぼ一致していることを確認できた。<sup>27</sup> 波長の感度域が短波長化していることから、今回の塗布方式であっても、ヨウ素の一部が臭素に置き換わっていることが確認できた。<sup>28</sup> 図5-5bには暗電流を示した。カーブの形状は同じだが、復路の結果は、X軸の右側にシフトしていた。理想係数はショットキーダイオードの式から求められるが、多くの報告例では 1.5 から 2.9 である。<sup>29-32</sup> 新製法で作製した太陽電池素子の理想係数は 1.3 であった。先行例よりも良好であることが確認できた。更に整流比(順方向電流/逆方向電流)は  $5.2 \times 10^3$  (at  $\pm 0.5V$ ) であった。これも先行例( $10^1 \sim 10^2$  at  $\pm 0.5V$ )よりも良好な結果であった。<sup>33-36</sup> 新製法を使用した太陽電池素子は、ピンホールが少なく、また、キャリア再結合が少ない素子だと言える。これらの良好な結果は、ペロブスカイト層が[60]PCBM 層で十分カバー出来ていることを示唆している。

#### 5-4. 太陽電池素子の解析

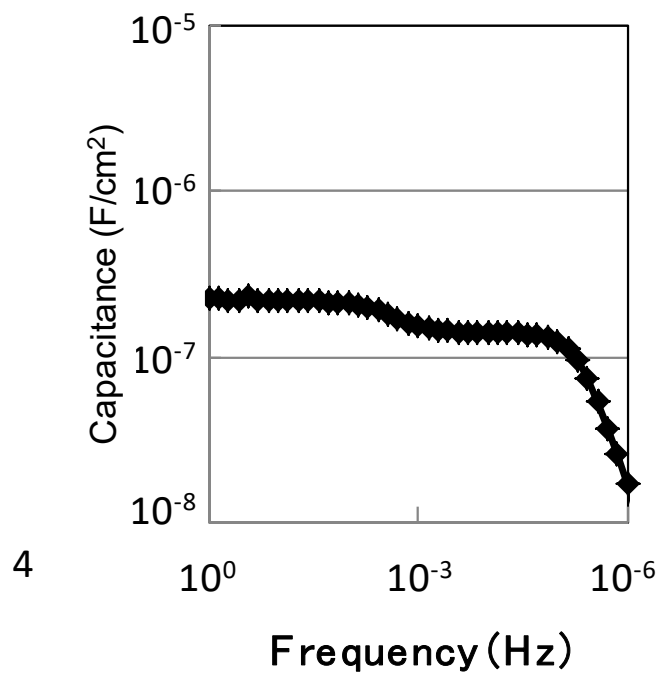
更に理解を深めるため、インピーダンススペクトロスコピー、光応答性、光分布について解析を行った。図5-10aに Nyquist プロットを示した。また、図中の等価回路でフィッティングを行った。図5-10aからわかるように1つの円弧が表れており、等価回路でフィッティングした結果、 $R_1$ は $5 \Omega$ 、 $R_2$ は  $357k \Omega$ 、constant phase elements (CPE)は  $237nF \cdot s^{n-1}$  ( $n=0.931$ ) であった。図5-10b に示した Bode プロットでは、2つのキャパシタンス成分が表れていた。低周波数側のキャパシタンスはイオンや電子の振る舞いとして説明されている。中間周波数のキャパ

シタンスはペロブスカイト中の双極子の極性化、あるいは化学的なキャパシタンスによる分極が主な原因として説明されている。<sup>37-39</sup>1Hz 付近での  $10^{-6}\text{F}/\text{cm}^2$  は、逆型ペロブスカイト太陽電池としては標準的な値であるので、この点で、今回の太陽電池素子は新製法であっても大きな問題は発生していないと考えられる<sup>38</sup> 図5-6に示した小さなヒステリシスとも一致している。<sup>40</sup> 図5-11a に示した光応答性からは、電流値が飽和するまでに 2ms 必要であることがわかった。第3章の臭素を含む太陽電池素子の光応答性に比べて、改善が見られた。<sup>12</sup>

図5-11b は発電エリア  $1\text{cm}^2$  に対する1SUN 照射時の電流密度分布である。電流密度の高い領域を赤、低い領域を青で示した。第2章で示したように、スピンコーターの上からブローする方式では、相対的にガスの噴き出し口に近い中央部分が円形状に電流密度が高くなる画像パターンが表れたが、本製法では、図5-11b からわかるように、そのような画像パターンは消えていることを確認できた。



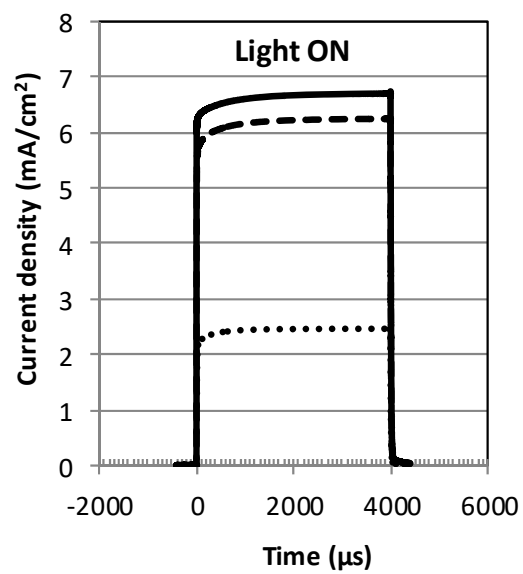
(a) Nyquist プロット



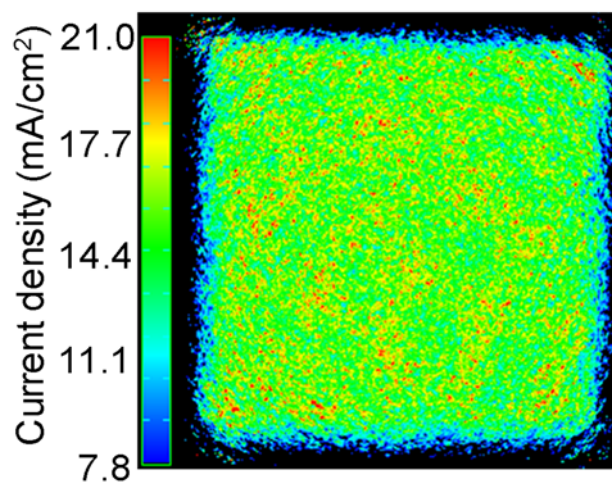
(b) Bode プロット

図5-10 インピーダンススペクトロスコピーの測定結果





(a) 光応答特性



(b) 電流密度分布

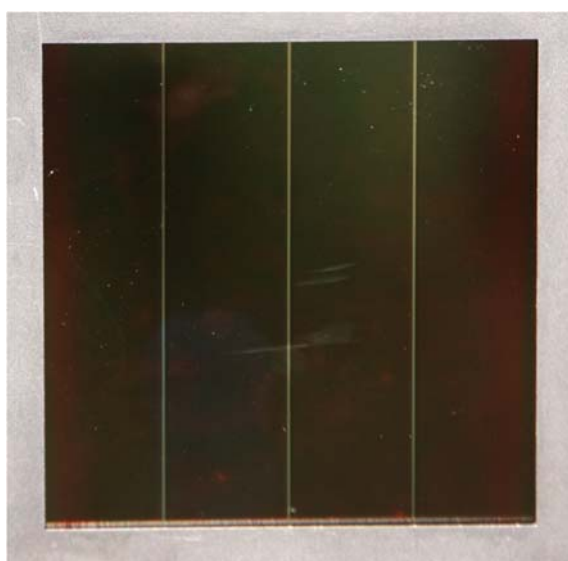
図5-11 新製法で作製した太陽電池素子の解析結果

### 5-5. 新製法によるモジュール作製

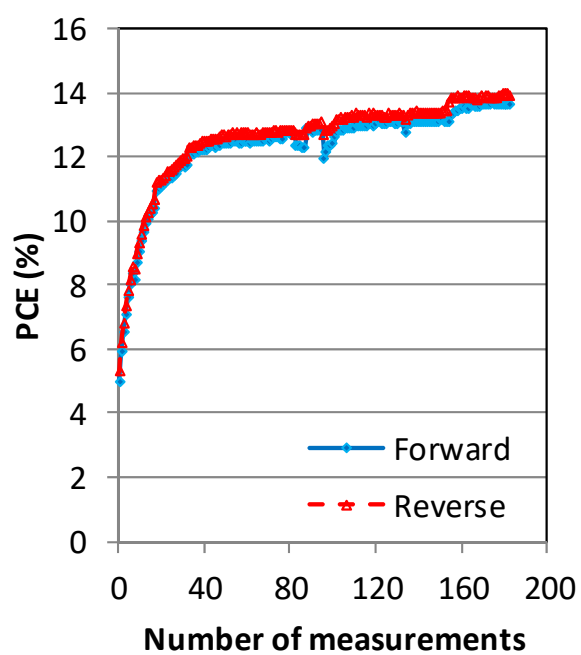
新製法でモジュールを作製した。モジュールは、セルの直列接続で構成される。図5-12aに示したようにアパチャーエリアは  $5\text{cm} \times 5\text{cm}$  である。発電エリア  $1\text{cm}^2$  の太陽電池素子と同じ逆型ペロブスカイト太陽電池であるが、HTL層を  $\text{CuO}_x$  から  $\text{NiO}_x$  に変更した。<sup>41</sup> $\text{NiO}_x$  層は、 $\text{NiO}_x$  分散液 (P-20, Avantama AG) をスピコートした後、 $140^\circ\text{C}$  で 10 分間アニールした。<sup>42</sup> 他の層は発電エリア  $1\text{cm}^2$  のセルと同じ膜厚になるようにメニスカスコーティング装置で成膜した。メニスカスコーティング装置は、有機デバイスの製造でも利用されるコーティング装置である。<sup>43,44</sup> メニスカスコーティング装置は、コーティングスピードを調整することで、膜厚を調整できる。図5-12bに示したように、ライトソーキングの影響は発電エリア  $1\text{cm}^2$  の太陽電池素子と同様に観測されたが、その影響は、モジュールの方が大きく表れることがわかった。図5-13から図5-14までは測定回数毎の IV カーブである。セルと同様に開放電圧が上昇することがわかる。更に細かい測定回数は章末の付録に記載した。図5-14b は飽和したときの IV カーブである。アパチャーエリアのエネルギー変換効率は往路で 13.7%、復路で 14.0%であった。発電エリアが占める面積が 0.935 である事がわかっているため、発電エリアの発電効率は 15% ( $=14\%/0.935$ ) であった。新製法は、エネルギー変換効率の再現性が高いので、広い発電エリアを有するモジュールであっても、高いエネルギー変換効率を得るのに貢献したと考えている。スピコートを使用せずに達成した本研究成果は、ペロブスカイト太陽電池の工業製品化に寄与できるものと考ええる。

### 5-6. 第5章のまとめ

ガスブロー法を応用した新製法でモジュールを作製した。新製法は、塗布、ガスブロー、ディップの3つのステップから構成される。広い発電エリアを有するモジュールで、高いエネルギー変換効率を実現するためには、エネルギー変換効率のばらつきを小さくする必要がある。新製法のばらつきは、発電エリアが  $1\text{cm}^2$  の太陽電池素子のエネルギー変換効率において  $\pm 0.12$  ポイントであった。アンチソルベント法や、比較的毒性の高い鉛化合物を使用せずに、逆型ペロブスカイト太陽電池のモジュールでエネルギー変換効率 15.0% が得られた。また、IV カーブはヒステリシスが少ない良好な特性を示した。

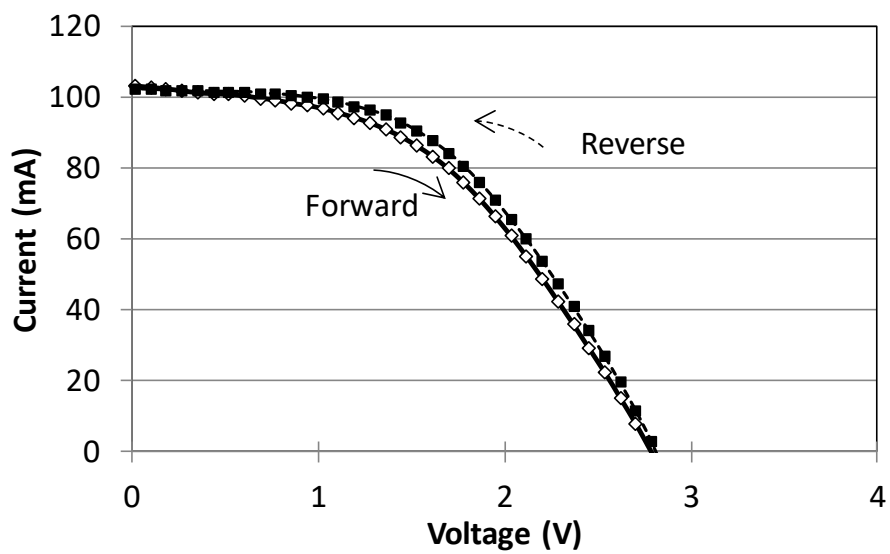


(a) 発電エリアの外観

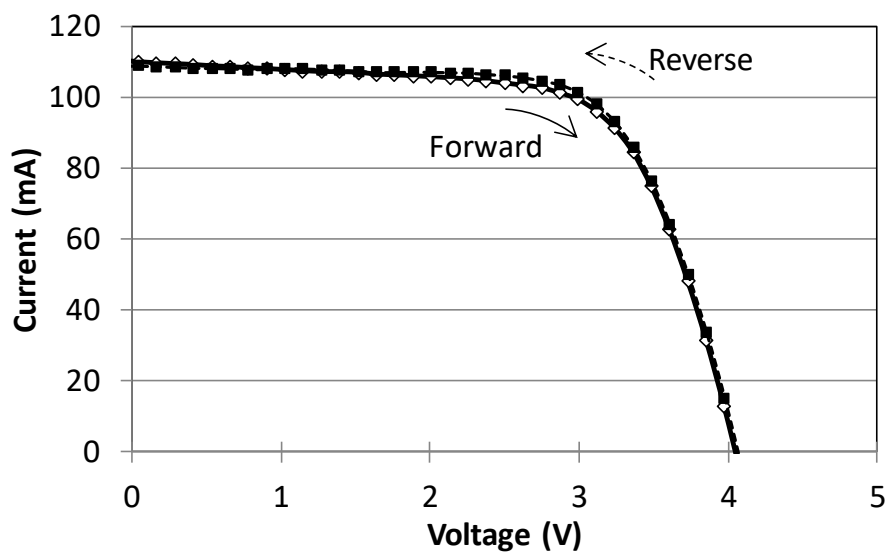


(b) IV 測定回数と変換効率の変化

図5-12 モジュールの外観と変換効率

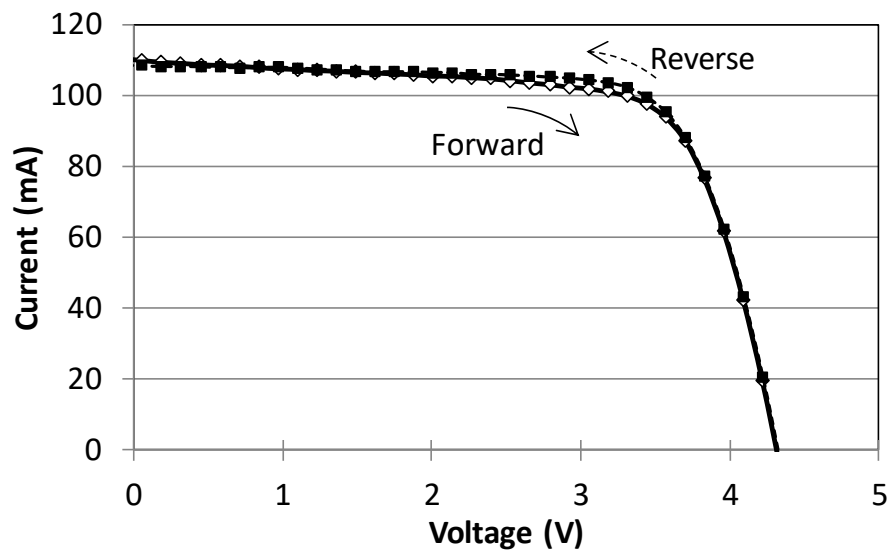


(a) IV カーブ 測定回数1回目

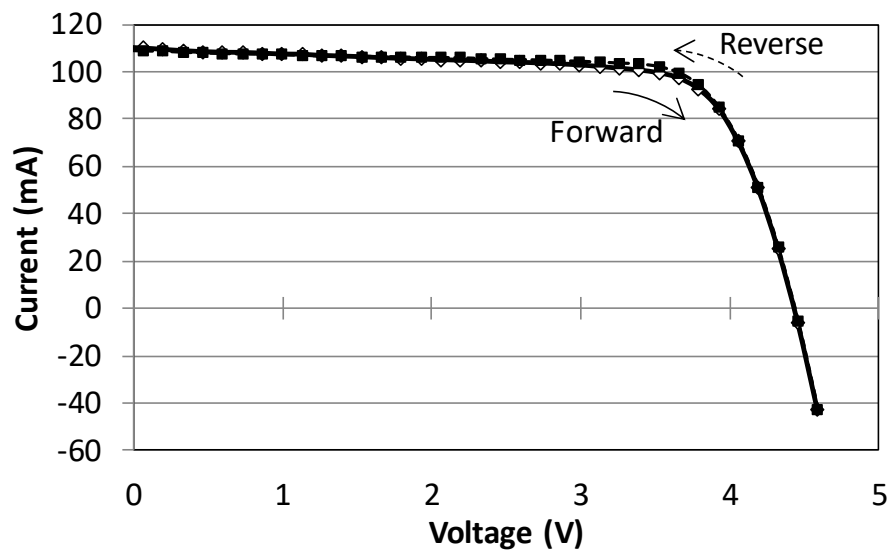


(b) IV カーブ 測定回数 20 回目

図5-13 モジュールの試作結果



(a) IV カーブ 測定回数 50 回目



(b) IV カーブ 測定回数 180 回目

図5-14 モジュールの試作結果

## 参考文献

- 1 N. Joong J., J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu and S. I. Seok, Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells, *nature materials*, Nat. Mater., 13, 897-903(2014).
- 2 M. Saliba, T. Matsui, J.-Y. Seo, K. Domanski, J.-P. C.-Baena, M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, W. Tress, A. Abate, A. Hagfeldt and M. Grätzel, Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency, *Energy Environ. Sci.*, 9, 1989-1997 (2016).
- 3 N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi and N.-G. Park, Highly Reproducible Perovskite Solar Cells with Average Efficiency of 18.3% and Best Efficiency of 19.7% Fabricated via Lewis Base Adduct of Lead(II) Iodide, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 8696-8699 (2015).
- 4 M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miyasaka, T. N. Murakami and H. J. Snaith, Efficient Hybrid Solar Cells Based on Meso-Superstructured Organometal Halide Perovskites, *Science*, 338, 643-647 (2012).
- 5 W. Zhang, M. Saliba, D. T. Moore, S. K. P., M. T. Hörlantner, T. Stergiopoulos, S. D. Stranks, G. E. Eperon, J. A. A.-Webber, A. Abate, A. Sadhanala, S. Yao, Y. Chen, R. H. Friend, L. A. Estroff, U. Wiesner and H. J. Snaith, Ultrasoft organic-inorganic perovskite thin-film formation and crystallization for efficient planar heterojunction solar cells, *Nat. Commun.*, 6, 6142-6152 (2015).
- 6 M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 52), *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 26, 427-436 (2018).
- 7 H. Chen, F. Ye, W. Tang, J. He, M. Yin, Y. Wang, F. Xie, E. Bi, X. Yang, M. Grätzel and L. Han, A solvent- and vacuum-free route to large-area perovskite films for efficient solar modules, *Nature*, 550, 92-95 (2017).
- 8 W. Qiu, T. Merckx, M. Jaysankar, C. M. d. l. Huerta, L. Rakocevic, W. Zhang, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, L. Froyen, J. Poortmans, D. Cheyns, H. J. Snaith and P. Heremans, Pinhole-free perovskite films for efficient solar Modules, *Energy Environ. Sci.*, 9, 484-489 (2016).
- 9 C.-H. Chiang, J.-W. Lin and C.-G. Wu, One step fabrication of a mixed halide perovskite film for a high efficiency inverted solar cell and module, *J. Mater. Chem. A.*, 4, 13525-13532 (2016).
- 10 H.-C. Liao, P. Guo, C.-P. Hsu, M. Lin, B. Wang, L. Zeng, W. Huang, C. M. M. S. oe, W.-F. Su, M. J. Bedzyk, M. R. Wasielewski, A. Facchetti, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis and T. J. Marks, Enhanced Efficiency of Hot Cast Large Area Planar Perovskite Solar Cells Modules Having Controlled Chloride Incorporation, *Adv. Energy Mater.*, 7, 1601660 (2017).
- 11 T. Gotanda, S. Mori, A. Matsui and H. Oooka, Effects of Gas Blowing Condition on Formation of Perovskite Layer on Organic Scaffolds, *Chem. Lett.*, 45, 822-824 (2016).

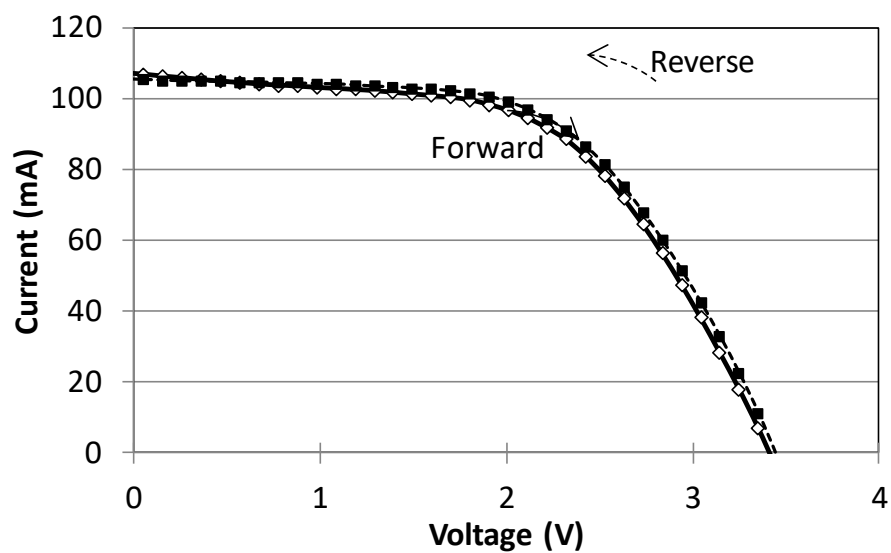
- 016).
- 12 T. Gotanda, S. Mori, H. Oooka, H. Jung, H. Nakao, K. Todor, and Y. Nakai, Effects of gas blowing condition on formation of mixed halide perovskite layer on organic scaffolds, *J. Mater. Res.* 32, 2700-2706 (2017).
  - 13 T. Gotanda, S. Mori, H. Oooka, H. Jung, K. Todor and H. Nakao, Effects of Gas Blowing Condition on Formation of Perovskite on Organic Scaffolds, The 77th JSA P Autumn Meeting, Japan, Sept., 2016.
  - 14 Y. Zhou, M. Yang, W. Wu, A. L. Vasiliev, K. Zhu and N. P. Padture, Room-temperature crystallization of hybridperovskite thin films via solvent–solvent extraction for high-performance solar cells, *J. Mater. Chem. A*, 3, 8178-8184 (2015).
  - 15 L. Meng, J. You, T.-F. Guo and Y. Yang, Recent Advances in the Inverted Planar Structure of Perovskite Solar Cells, Lei Meng, *Acc. Chem. Res.*, 49, 155-165 (2016).
  - 16 J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Choi, M. K. Nazeeruddin, M. Gratzel and S. I. Seok, Nanostructured  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  heterojunction solar cells employing spiro-OMeTAD/Co-complex as hole-transporting material, *J. Mater. Chem. A*, 1, 11842-11847 (2013).
  - 17 I. Lee, J. H. Yun, H. Son and T.-S. Kim, Accelerated Degradation Due to Weakened Adhesion from Li-TFSI Additives in Perovskite Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 7029-7035 (2017).
  - 18 J. Seo, S. Park, Y. C. Kim, N. J. Jeon, J. H. Noh, S. C. Yoon and S. I. Seok, Benefits of very thin PCBM and LiF layers for solution-processed p-i-n perovskite solar cells, *Energy Environ. Sci.*, 7, 2642-2646 (2014).
  - 19 C. Li, Q. Guo, W. Qiao, Q. Chen, S. Ma, X. Pan, F. Wang, J. Yao, C. Zhang, M. Xiao, S. Dai and Z. Tan, Efficient lead acetate sourced planar heterojunction perovskite solar cells with enhanced substrate coverage via one step spin coating, *Org. Electron.*, 33, 194-200 (2016).
  - 20 F. Matteocci, S. Razza, F. Di Giacomo, S. Casaluci, G. Mincuzzi, T. M. Brown, A. D Epifanio, S. Licoccia and A. Di Carlo, Solid-state solar modules based on mesoscopic organometal halide perovskite: a route towards the up-scaling process, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 3918-3923 (2014).
  - 21 Y. Galagan, E. W. C. Coenen, W. J. H. Verhees, and R. Andriessen, Towards the scaling up of perovskite solar cells and Modules, *J. Mater. Chem. A*, 4, 5700-5705 (2016).
  - 22 C.-H. Chiang, J.-W. Lin, and C.-G. Wu, One step fabrication of a mixed halide perovskite film for a high efficiency inverted solar cell and module, *J. Mater. Chem. A*, 4, 13525-13533 (2016).
  - 23 M. R. Leyden, Y. Jiang, and Y. Qi, Chemical vapor deposition grown formamidinium perovskite solar modules with high steady state power and thermal stability, *J. Mater. Chem. A*, 4, 13125-13132 (2016).

- 24 R. Gottesman and A. Zaban, Acc. Perovskites for Photovoltaics in the Spotlight Photoinduced Physical Changes and Their Implications Pinhole-free perovskite films for efficient solar modules, *Chem. Res.*, 40, 320-329 (2016).
- 25 X. Li, D. Bi, C. Yi, J.-D. Decoppet, J. Luo, S. M. Zakeeruddin, A. Hagfeldt and M. Gratzel, A vacuum flash-assisted solution process for high-efficiency large-area perovskite solar cells, *Science*, 353, 58-62 (2016).
- 26 Y. Wu, X. Yang, W. Chen, Y. Yue, M. Cai, F. Xie, E. Bi, Ashrafullslam and L. Han, Perovskite solar cells with 18.21% efficiency and area over 1 cm<sup>2</sup> fabricated by heterojunction engineering, *Nat. energy*, 1, 16148-16154 (2016).
- 27 E. Zimmermann, P. Ehrenreich, T. Pfadler, J. A. Dorman, J. Weickert and L. S.-Mende, Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research, *Nat. Photonics*, 8, 669-672 (2014).
- 28 J. H. Noh, S. H. Im, J. H. Heo, T. N. Mandal and S. I. Seok, Chemical Management for Colorful, Efficient, and Stable Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Solar Cells, *Nano Lett.*, 13, 1764-1769 (2013).
- 29 G.-J. A. H. Wetzelaer, M. Scheepers, A. M. Sempere, C. Momblona, J. Avila and H. J. Bolink, Trap-Assisted Non-Radiative Recombination in Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells, *Adv. Mater.*, 27, 1837-1841 (2015).
- 30 H. D. Kim, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, Photovoltaic Performance of Perovskite Solar Cells with Different Grain Sizes, *Adv. Mater.*, 28, 917-922 (2016).
- 31 J. Liu, S. Pathak, T. Stergiopoulos, T. Leijtens, K. Wojciechowski, S. Schumann, N. K.-Busies and H. J. Snaith, Employing PEDOT as the p-Type Charge Collection Layer in Regular Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 1666-1673 (2015).
- 32 J.-W. Lee, D.-H. Kim, H.-S. Kim, S.-W. Seo, S. M. Cho and N.-G. Park, Formamidinium and Cesium Hybridization for Photo- and Moisture-Stable Perovskite Solar Cell, *Adv. Energy Mater.*, 5, 1501310 (2015).
- 33 M. Kaltenbrunner, G. Adam, E. D. Glowacki, M. Drack, R. Schwodiauer, L. Leonat, D. H. Apaydin, H. Groiss, M. C. Scharber, M. S. White, N. S. Sariciftci and S. Bauer, Flexible high power per weight perovskite solar cells with chromium oxide metal contacts for improved stability in air, *Nat. Materials*, 14, 1032-1041 (2015).
- 34 W. Wang, J. Yuan, G. Shi, X. Zhu, S. Shi, Z. Liu, L. Han, H.-Q. Wang and W. Ma, Inverted Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Employing Polymer as the Electron Conductor, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 3994-3999 (2015).
- 35 Y. Wang, D. Yang, X. Zhou, S. M. Alshehri, T. Ahamad, A. Vadim and D. Ma, Vapour assisted multi functional perovskite thin films for solar cells and photodetectors, *J. Mater. Chem. C*, 4, 7415-7419 (2016).
- 36 L. Dou, Y. (M.) Yang, J. You, Z. Hong, W.-H. Chang, G. Li and Y. Yang, Solution processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity, *Nat. Commun.*, 5, 1-6 (2014).

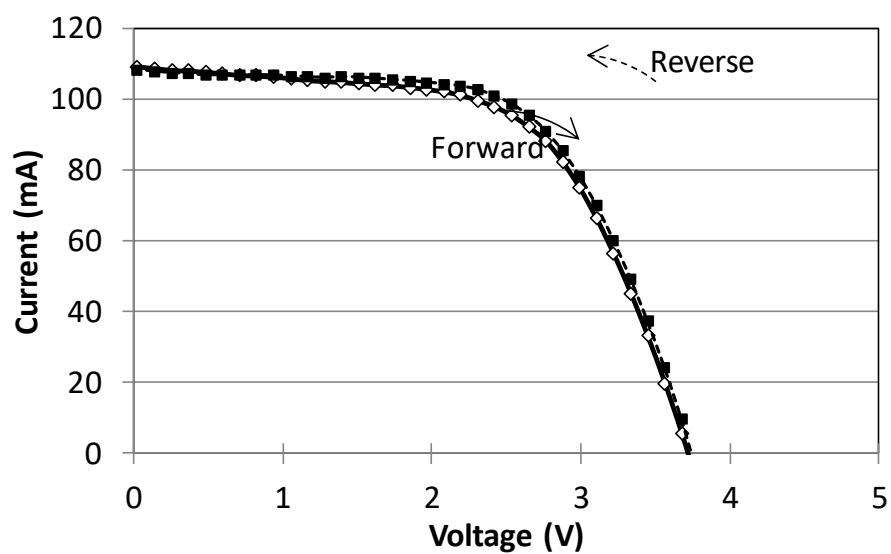


- 37 J. Ha, H. Kim, H. Lee, K.-G. Lim, T.-W. Lee and S. Yoo, Device architecture for efficient, low-hysteresis flexible perovskite solar cells: Replacing TiO<sub>2</sub> with C60 assisted by polyethylenimine ethoxylated interfacial layers, *Sol. Energy Mater. And Sol. Cells*, 161, 338-346 (2017).
- 38 H.-S. Kim, I.-H. Jang, N. Ahn, M. Choi, A. Guerrero, J. Bisquert and N.-G. Park, Control of I V Hysteresis in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cell, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 4633-4639 (2015).
- 39 O. Almora, I. Zarazua, E. M.-Marza, I. M.-Sero, J. Bisquert and G.-G.-Belmonte, Capacitive Dark Currents, Capacitive Dark Currents, Hysteresis, and Electrode Polarization in Lead Halide Perovskite Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 6, 1645-1652 (2015).
- 40 Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, Y. Yuan and J. Huang, Origin and elimination of photocurrent hysteresis by fullerene passivation in CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> planar heterojunction solar cells, *Nat. Commun.*, 5, 5784-5790 (2014).
- 41 Y. Wu, F. Xie, H. Chen, X. Yang, H. Su, M. Cai, Z. Zhou, T. Noda and L. Han, Thermally Stable MAPbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells with Efficiency of 19.19% and Area over 1 cm<sup>2</sup> achieved by Additive Engineering, *Adv. Mater.*, 29, 1701073 (2017).
- 42 S. Chen, Y. Hou, H. Chen, M. Richter, F. Guo, S. Kahmann, X. Tang, T. Stubhan, H. Zhang, N. Li, N. Gasparini, C. O. R. Quiroz, L. S. Khanzada, G. J. Matt, A. Osvet and C. J. Brabec, Exploring the Limiting Open-Circuit Voltage and the Voltage Loss Mechanism in Planar CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells, *Adv. Energy Mater.*, 6, 1600132 (2016).
- 43 H. Oh-oka, Y. Shinjo, T. Sawabe, T. Sugizaki, A. Amano, T. Ono, K. Sugi, I. Takasu, Y. Mizuno, J. Yoshida, S. Enomoto, A. Hirao and I. Amemiya, High-Brightness Large-Area White OLED Fabricated by Meniscus Printing Process, *Dig. Tech. Pap.*, 2010, DOI: 10.1889/1.3500459
- 44 S. Mori, H. Oh-oka, H. Nakao, T. Gotanda, Y. Nakano, H. Jung, A. Iida, R. Hayase, N. Shida, M. Saito, K. Todor, T. Asakura, A. Matsui and M. Hosoya, Organic photovoltaic module development with inverted device structure, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2015, DOI: <https://doi.org/10.1557/opl.2015.540>

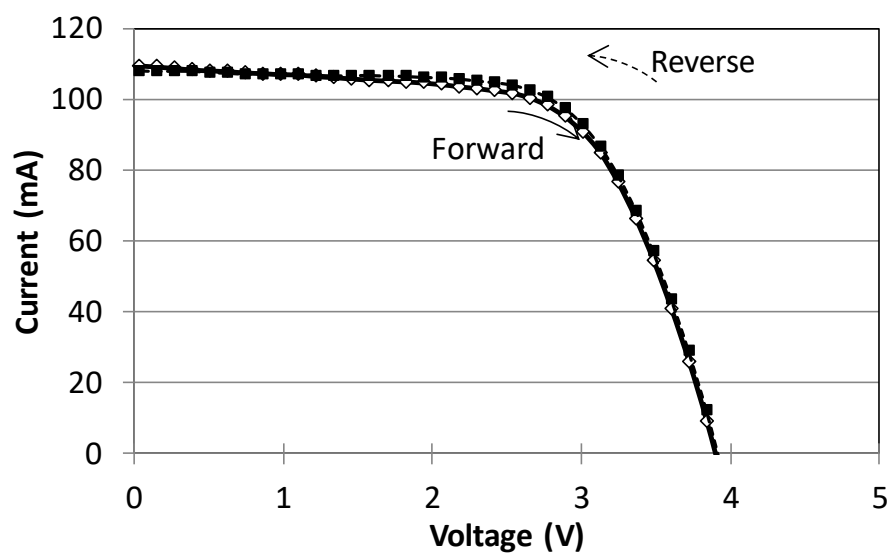
第5章付録 図5-12の IV カーブ



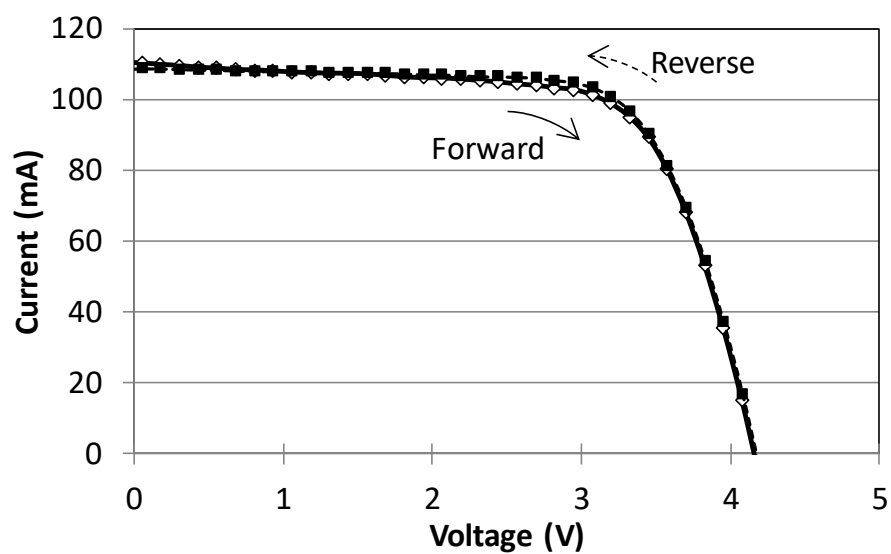
(a) IV カーブ 測定回数 5 回目



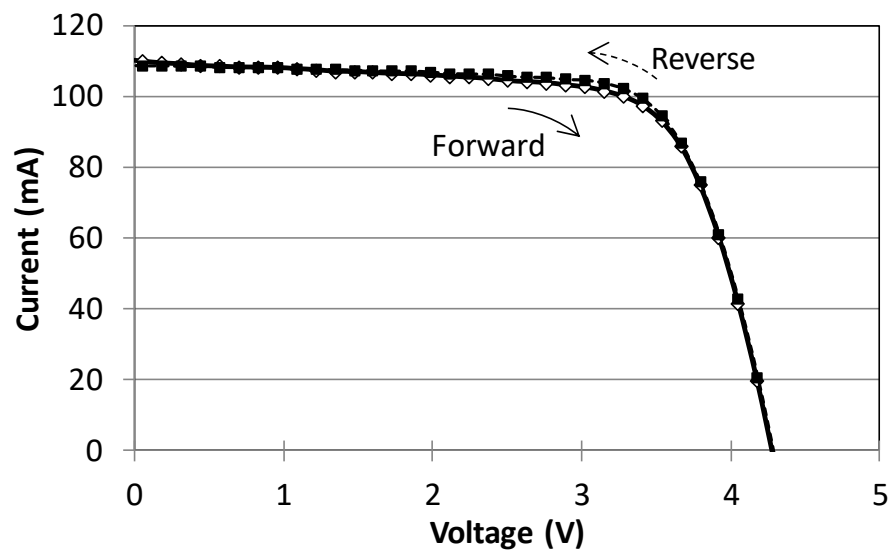
(b) IV カーブ 測定回数 10 回目



(c) IV カーブ 測定回数 15 回目



(d) IV カーブ 測定回数 30 回目



(e) IV カーブ 測定回数 40 回目

---

## 第6章 総括

---

ペロブスカイト太陽電池は、塗布から結晶成長できる特徴を有する新しい材料であり、バンドギャップやキャリア移動度等の材料物性から見ても、高いエネルギー変換効率が期待されている。その中でも逆型ペロブスカイト太陽電池は、従来のメソポーラス型やプラナー型よりも更に安価に製造できる可能性があった。しかし逆型ペロブスカイト太陽電池は有機バッファー上にペロブスカイトを成膜することが求められていた。これに適しており、大面積化にも展開できるガスブロー法を明らかにした。逆型ペロブスカイト太陽電池における有機バッファー材料の影響、及び、ガスブロー法におけるペロブスカイト材料の影響を明らかにした。更に PEDOT バッファーとペロブスカイト界面における電子移動を直接的に確認し、逆型ペロブスカイト太陽電池の問題点の理解を深めることができた。最後にガスブローを応用することで、5cm 角のモジュールでエネルギー変換効率 15%を達成した。本研究は、安価でフレキシブルな太陽電池が期待される逆型ペロブスカイト太陽電池の実現の端緒を開くことができた。

## 業績リスト(1/9)

### 1. 査読付き学術論文

#### ～ 卒論研究分野の査読付き学術論文 ～

- 1 T. Gotanda, H. Kimata, T. Setu, H. Asai, A. Shimazaki, A. Wakamiya, K. Marumoto, Charge transfer at the interfaces on inverted perovskite solar-cell materials as investigated by electron spin resonance, *Appl. Phys. Express*, doi.org/10.7567/1882-0786/ab051f.
- 2 T. Gotanda, S. Mori, H. Oooka, H. Jung, H. Nakao, K. Todor, Y. Naka, Effects of gas blowing condition on formation of mixed halide perovskite layer on organic scaffolds, *Journal of Materials Research*, **32**, 2700-2706 (2017) (**Invited Paper**).
- 3 T. Gotanda, S. Mori, A. Matsui, H. Oooka, Effects of gas blowing condition on formation of perovskite layer on organic scaffolds, *Chemistry Letters*, **45**, 822-824 (2016).
- 4 S. Mori, T. Gotanda, Y. Nakano, M. Saito, K. Todor, M. Hosoya, Investigation of the organic solar cell characteristics for indoor LED light applications, *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 071602 (2015).
- 5 S. Mori, H. Oooka, H. Nakao, T. Gotanda, Y. Nakano, H. Jung, A. Iida, R. Hayase, N. Shida, M. Saito, K. Todor, T. Asakura, A. Matsui, M. Hosoya, Organic photovoltaic module development with inverted device structure, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1737**, 26-31 (2015).

#### ～ その他研究分野の査読付き学術論文 ～

- 6 佐藤岳史, 轟木朋浩, 中条克彦, 五反田武志, 竹山智子, ダイオキシン類汚染土壌の熱脱着処理におけるダイオキシン類の挙動, *化学工学論文集*, **33**, 615-62 (2007).
- 7 Y. Sekiguchi, S. Takayama, T. Gotanda, K. Sano, Molecular structures of the coloring species of a leuco dye with phenolic color developers, *Chemistry Letters*, **36**, 1010-1011 (2007).
- 8 S. Takayama, T. Gotanda, K. Furusawa, K. Sano, Highly effective image eraser for decolorable toner, *Journal of Imaging Science and Technology*, **50**, 516-521 (2006).
- 9 T. Gotanda, S. Takayama, Y. Sekiguchi, K. Sano, H. Maeda, Y. Imamura, Suitable paper for erasable toner and the role of water in the erasing process, *Journal of Imaging Science and Technology*, **50**, 509-515 (2006).
- 10 S. Takayama, T. Gotanda, N. Ikeda, K. Sano, Development of an image eraser for decolorizable toner, *Journal of Imaging Science and Technology*, **50**, 489-493 (2006).
- 11 Y. Sekiguchi, S. Takayama, T. Gotanda, K. Sano, Importance of solvent polarity in the equilibrium reaction of leuco dye and developer, *Chemistry Letters*, **35**, 458-459 (2006).

## 業績リスト(2/9)

### 2. 口頭発表資料

#### 2-1. 海外口頭発表

##### ～ 卒論研究分野の海外口頭発表 ～

- 1 H. Junga, H. Oookaa, S. Moria, H. Nakaoa, T. Gotandaa, K. Todoraa, Y. Nakaia, Development of low temperature solution-processed perovskite photovoltaic cells and modules, International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics, C2.05 (2017).
- 2 T. Gotanda, S. Mori, H. Oooka, H. Jung, K. Todoraa, Y. Nakano, Effects of Gas Blowing on the Formation of a Mixed Halide Perovskite Layer on Organic Scaffolds, 2016 Materials Research Society(MRS) Fall meeting, ES3.13.09 (2016).
- 3 R. Maeda, Y. Mashida, Y. Iseki, H. Ogo, T. gotanda, Y. Yoshida, H. Tokairin, T. Kusumoto, High performance tandem organic photovoltaic cells based on both small molecules and conjugated polymers for each cells, 2013 MRS Spring meeting, B11.03 (2013).

##### ～ その他研究分野の海外口頭発表 ～

- 4 Y. Sekiguchi, S. Takayama, T. Gotanda, K. Sano, Molecular structures of colored forms of leuco dye colored by phenolic developers and the correlation with decolorable toner properties, International Conference on Digital Printing Technologies, 42-45 (2008).
- 5 S. Takayama, T. Gotanda, Y. Sekiguchi, K. Sano, Optimized ratio of two dyes in decolorable toner for coloring density, erasability and lightfastness, S. Takayama, the 13th International Display Workshop, 595-596 (2006).
- 6 T. Gotanda, S. Takayama, K. Furusawa, Y. Sekiguchi, K. Sano, Optimization of process condition for perfect erasing machine for decolorable toner, International Conference on Digital Printing Technologies, 517-520 (2006).

#### 2-2. 国内口頭発表

##### ～ 卒論研究分野の国内口頭発表 ～

- 1 五反田武志, 森茂彦, 大岡青日, 天野昌朗, 都鳥顕司, 中尾英之, 水口浩司, イオンブロック層を有する逆型ペロブスカイト太陽電池の開発, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 11a-S221-12 (2019)
- 2 木全晴, 五反田武志, 薛冬, 浅井遥香, 嶋崎愛, 若宮淳志, 丸本一弘, 逆構造ペロブスカイト太陽電池材料の積層界面における電荷移動の ESR 分光研究, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 9a-S222-10(2019).
- 3 木全晴, 五反田武志, 薛冬, 浅井遥香, 嶋崎愛, 若宮淳志, 丸本一弘, 逆構造ペロブスカイト太陽電池材料における電荷状態の ESR 分光研究, 第 57 電子スピンサイエンス学会年会, 1A02 (2018).

### 業績リスト(3/9)

- 4 森 茂彦, 五反田 武志, 丁 香美, 大岡 青日, 中尾 英之, 都鳥 顕司, 中井 豊, ポリマー/ITO 基板を用いたペロブスカイト太陽電池の耐熱性評価, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 17a-303-10 (2017).
- 5 五反田武志, 森 茂彦, 大岡 青日, 丁 香美, 都鳥 顕司, 中尾 英之, 有機を下地層とするペロブスカイト形成過程におけるガスブローの影響, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演 16p-A41-7, (2016).
- 6 森茂彦, 五反田武志, 大岡青日, 中尾英之, 都鳥顕司, 斉藤三長, 細矢雅弘, 順構造型有機薄膜太陽電池の耐熱性向上, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 11p-D15-14 (2015).
- 7 丁 香美, 五反田武志, 森 茂彦, 早瀬留美子, 中野義彦, 斉藤三長, 細矢雅弘, 都鳥顕司, 電子輸送層の界面制御による有機薄膜太陽電池の性能向上, 電気化学会第 82 回大会, 1F12, (2015).
- 8 五反田武志, 大岡晴日, 中尾英之, 朝倉太郎, 森茂彦, 信田直美, 早瀬留美子, 中野義彦, 斉藤三長, 都鳥顕司, 細矢雅弘, 逆構成有機薄膜太陽電池モジュールの開発, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 20A-E9-1 (2014). **注目講演選出**
- 9 早瀬留美子, 都鳥顕司, 五反田武志, 森茂彦, 丁香美, 斉藤三長, 中野義彦, 朝倉太郎, 細矢雅弘, 有機薄膜太陽電池の室内光での特性評価について, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 18a-PA6-22 (2014).
- 10 細矢雅弘, 大岡青日, 中尾英之, 五反田武志, 森茂彦, 信田直美, 早瀬留美子, 中野義彦, 斉藤三長, 有機薄膜太陽電池モジュール, 日本化学会第 93 春季年会 (2013).

### ～ その他研究分野の国内口頭発表 ～

- 11 佐藤岳史, 轟木朋浩, 馬目栄二, 五反田武志, 吉川智子, ダイオキシン類汚染土壌の間接熱脱着+水蒸気分解法における有機物の挙動, 第 11 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, S6-11 (2005).
- 12 轟木 朋浩, 佐藤 岳史, 五反田武志, 吉川 智子, 馬目 栄二, ダイオキシン類汚染土壌の間接熱脱着+水蒸気分解浄化法における水蒸気分解性能の検討, 日本環境化学会第 13 会討論会, 8P244 (2004).
- 13 佐藤岳史, 轟木朋浩, 五反田武志, 吉川智子, 馬目栄二, ダイオキシン類汚染土壌の間接熱脱着+水蒸気分解法におけるダイオキシン類分解挙動の検討, 環境化学討論会講演要旨集, 13, 252-253 (2004).
- 14 五反田武志, 轟木朋浩, 中島良, 熱分解ガス化改質方式による廃家電リサイクルの研究—模擬試験装置を用いた基礎検討, 廃棄物学会研究発表会講演論文集 944-946 (2000).
- 15 佐藤岳史, 轟木朋浩, 五反田武志, 喜多由美子, 中込秀樹, 廃棄物熱分解処理システムにおける熱分解ガス化改質反応生成物の予測, 廃棄物学会研究発表会講演論文集, 941-943 (2000).



## 業績リスト(4/9)

- 16 カオミンタイ, 五反田武志, 津田 健, エポキシ樹脂のケミカルリサイクル - 酸無水物硬化エポキシ樹脂の場合, エコデザイン'99 ジャパンシンポジウム論文集, 242 (1999).
- 17 五反田武志, 親里直彦, 古屋富明, 熱硬化性樹脂製品のケミカルリサイクル - 溶媒を用いた湿式リサイクル技術の開発 -, 廃棄物学会研究発表会講演論文集, 276-278 (1997).
- 18 五反田武志, 忠内仁弘, 金沢悟史, ポリ塩化ビニルに用いられる可塑剤のリサイクル - フタル酸系可塑剤の分解挙動-, 廃棄物学会研究発表会講演論文集, 389-391 (1996).

## 3. 依頼原稿と依頼講演

### 3-1. 依頼原稿

- 1 五反田武志, *応用物理*, 8, 634 (2014) .

### 3-2. 海外依頼講演

- 1 T. Gotanda, International Summit on HOPV Stability (イギリス国立物理学研究所等主催) (2015 年 9 月).

### 3-3. 国内依頼講演

- 1 五反田武志, 大岡青日, 中尾英之, 朝倉太郎, 丁 香美, 森 茂彦, 飯田敦子, 松井明洋, 信田直美, 早瀬留美子, 中野義彦, 斉藤三長, 都鳥顕司, 細矢雅弘, 有機薄膜太陽電池のモジュール開発とエネルギーハーベスティング応用, 電気化学会第 82 回大会, (2015 年 3 月).
- 2 五反田武志, 有機薄膜太陽電池モジュールの開発, 学振 175 委員会 第 11 回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム (2014 年 7 月).

## 業績リスト(5/9)

### 4. 国内登録特許

#### ～ 卒論研究分野の国内登録特許 ～

- 1 丁香美, 五反田武志, 特許第 6181261 号, 光電変換素子 (2016 年 9 月).
- 2 大岡青日, 飯田敦子, 中尾英之, 都鳥顕司, 五反田武志, 特許第 6104973 号, 光電変換素子およびその製造方法 (2015 年 3 月).
- 3 五反田武志, 丁香美, 飯田敦子, 斉藤三長, 中野義彦, 特許第 6005785 号, 光電変換素子およびその製造方法 (2015 年 3 月).
- 4 中野義彦, 森茂彦, 五反田武志, 相賀史彦, 早瀬留美子, 特許第 5951839 号, ポリマーとそれを用いた太陽電池 (2015 年 3 月).
- 5 中野義彦, 森茂彦, 五反田武志, 相賀史彦, 早瀬留美子, 特許第 5957564 号, ポリマーとそれを用いた太陽電池 (2015 年 3 月).
- 6 中野義彦, 森茂彦, 五反田武志, 早瀬留美子, 特許第 5957563 号, ポリマーとそれを用いた太陽電池 (2015 年 3 月).
- 7 飯田敦子, 五反田武志, 中尾英之, 大岡青日, 早瀬留美子, 森茂彦, 都鳥顕司, 特許第 6002264 号, 太陽電池モジュール (2015 年 3 月).
- 8 森茂彦, 五反田武志, 丁香美, 松井明洋, 大岡青日, 朝倉太郎, 都鳥顕司, 特許第 5933061 号, 太陽電池モジュール (2015 年 3 月).
- 9 松井明洋, 五反田武志, 都鳥顕司, 特許第 6027641 号, 光電変換素子および太陽電池 (2015 年 3 月).
- 10 森茂彦, 五反田武志, 中尾英之, 丁香美, 松井明洋, 大岡青日, 都鳥顕司, 特許第 6010649 号, 太陽電池モジュールおよびその製造方法 (2015 年 3 月).
- 11 丁香美, 五反田武志, 都鳥顕司, 特許第 5889998 号, 有機薄膜太陽電池 (2014 年 11 月).
- 12 丁香美, 飯田敦子, 五反田武志, 中尾英之, 森茂彦, 都鳥顕司, 特許第 5932928 号, 光電変換装置 (2014 年 9 月).
- 13 五反田武志, 特許第 6076302 号, 光電変換素子 (2014 年 9 月).
- 14 中野義彦, 五反田武志, 早瀬留美子, 工藤由紀, 特許第 5898782 号, ポリマーおよびそれを用いた有機薄膜太陽電池、ならびにその電池を具備してなる電子機器 (2013 年 10 月).
- 15 中野義彦, 五反田武志, 森茂彦, 早瀬留美子, 特許第 6005595 号, ポリマーとそれを用いた太陽電池 (2013 年 6 月).

#### ～ その他研究分野の国内登録特許 ～

- 16 関口裕実子, 佐野健二, 高山暁, 五反田武志, 真殿智行, 砂田直樹, 特許第 5824768 号, 消去可能な液体インク (2011 年 7 月).
- 17 佐野健二, 関口裕実子, 高山暁, 五反田武志, 特許第 5841740 号, 消去可能インクジェットインク (2011 年 4 月).

## 業績リスト(6/9)

- 18 五反田武志 , 高山暁, 関口裕実子, 佐野健二, 特許第 5723663 号, 消色可能な発色体粒子 (2011 年 4 月).
- 19 高山暁, 五反田武志, 関口裕実子, 佐野健二, 特許第 5647835 号, 画像消去装置および画像形成装置 (2010 年 9 月).
- 20 関口裕実子, 佐野健二, 高山暁, 五反田武志, 特許第 5398840 号, 消去可能な液体インク (2009 年 9 月).
- 21 高山暁, 佐野健二, 五反田武志, 関口裕実子, 特許第 5139344 号, 消色可能なトナー (2009 年 2 月).
- 22 五反田武志, 高山暁, 佐野健二, 関口裕実子, 特許第 5643481 号, 消色可能な発色体粒子、画像形成用トナー、画像形成用インクおよび消色可能な発色体粒子の製造方法 (2008 年 12 月).
- 23 高山暁, 佐野健二, 五反田武志, 関口裕実子, 特許第 5426126 号, 発色及び消色が可能な液体画像記録材料 (2008 年 9 月).
- 24 佐野健二, 高山暁, 五反田武志, 関口裕実子, 特許第 5438929 号, 消去可能エマルジョン着色体とその製造方法 (2008 年 7 月).
- 25 佐野健二, 高山暁, 五反田武志, 関口裕実子, 特許第 5389361 号, 消色可能なインク (2008 年 2 月).
- 26 佐野健二, 関口裕実子, 高山暁, 五反田武志, 特許第 4521435 号, 呈色性化合物、色素化合物、および画像形成材料 (2007 年 9 月).
- 27 五反田武志, 佐野健二, 高山暁, 関口裕実子, 特許第 5065831 号, 消去装置 (2007 年 9 月).
- 28 高山暁, 佐野健二, 五反田武志, 特許第 4257924 号, 消色可能な画像形成材料 (2007 年 3 月).
- 29 関口裕実子, 佐野健二, 高山暁, 五反田武志, 特許第 4358177 号, 消色可能な画像形成材料および電子写真用トナー (2005 年 9 月).
- 30 高山暁, 佐野健二, 五反田武志, 関口裕実子, 特許第 4105718 号, 消色可能な画像形成材料 (2005 年 9 月).
- 31 高山暁, 佐野健二, 五反田武志, 松村文代, 特許第 4110164 号, 消去可能な画像形成材料 (2005 年 9 月).
- 32 佐野健二, 高山暁, 五反田武志 , 原口貴史, 古澤憲吾, 土門知一, 特許第 4398895 号, 画像消去装置および研磨時に媒体を保持する固定装置 (2005 年 3 月).
- 33 五反田武志, 高山暁, 佐野健二, 原口貴史, 古澤憲吾, 土門知一, 特許第 4343133 号, 画像消去装置 (2005 年 3 月).
- 34 高山暁, 佐野健二, 五反田武志, 特許第 4227114 号, 消去可能なトナー (2005 年 3 月).
- 35 高山暁, 佐野健二, 五反田武志, 特許第 4146447 号, 消去可能な電子写真用トナー (2005 年 3 月).
- 36 高山暁, 佐野健二, 五反田武志, 特許第 4146446 号, 消去可能な電子写真用トナー (2005 年 3 月).

## 業績リスト(7/9)

- 37 高山暁 , 佐野健二, 五反田武志, 特許第 4084346 号, 消去可能な画像形成材料 (2004 年 11 月).
- 38 五反田武志, 高山暁, 佐野健二, 特許第 4256318 号, 画像の消去方法及び画像消去装置 (2004 年 9 月).
- 39 佐藤岳史, 轟木朋浩, 五反田武志, 吉川智子, 名古屋, 新澤幸彦, 特許第 4509514 号, 汚染物質ガスの分解装置および汚染土壌の処理装置 (2003 年 9 月).
- 40 轟木朋浩, 五反田武志, 吉川智子, 佐藤岳史, 名古屋, 特許第 3840208 号, 土壌の処理装置及び処理方法 (2003 年 7 月).
- 41 藤岳史, 轟木朋浩, 五反田武志, 吉川智子, 名古屋, 特許第 3961441 号, 土壌の処理方法および装置 (2003 年 3 月).
- 42 五反田武志, 轟木朋浩, 吉川智子, 佐藤岳史, 名古屋, 特許第 4202802 号, 浄化装置及び浄化方法 (2003 年 3 月).
- 43 轟木朋浩 , 五反田武志, 吉川智子, 名古屋, 特許第 4160065 号, 土壌の処理装置 (2002 年 7 月).
- 44 轟木朋浩 , 五反田武志, 吉川智子, 名古屋, 特許第 3727908 号, 土壌の処理方法 (2002 年 7 月).
- 45 五反田武志, 吉川智子, 轟木朋浩, 名古屋, 羽中田佳男, 特許第 3751572, 汚染物質の処理方法 (2002 年 3 月).
- 46 五反田武志, 轟木朋浩 , 親里由美子, 佐藤岳史, 特許第 3971083 号, 有機性廃棄物の処理方法および有機性廃棄物の処理装置 (2000 年 3 月).
- 47 カオ・ミン・タイ, 五反田武志, 津田健, 特許第 3946390 号, 熱硬化性樹脂のリサイクル方法 (1999 年 9 月).
- 48 喜多由美子, 轟木朋浩, 五反田武志, 親里直彦, 佐藤岳史, 特許第 3532771 号, フロン含有廃棄物の処理方法及び処理装置 (1998 年 7 月).
- 49 忠内仁弘, 古屋富明, 手島光一, 親里直彦, 五反田武志, 原田一成, 北村英夫, 小松出, 佐々木邦彦, 馬場優子, 金澤悟史, 特許第 3544834 号, 混合廃棄物の処理装置 (1997 年 9 月).
- 50 忠内仁弘, 古屋富明, 手島光一, 小松出, 五反田武志, 権田誠, 後藤良行, 特許第 3592486 号, ハンダ付け装置 (1997 年 6 月).
- 51 馬場優子, 古屋富明, 佐々木邦彦, 忠内仁弘, 五反田武志, 金澤悟史, 原田一成, 親里直彦, 北村英夫, 小松出, 特許第 3403914 号, 処理装置 (1997 年 3 月).
- 52 池田理夫, 今村裕子, 五反田武志, 平川千香子, 特許第 3819090 号, 有機化合物の分解方法、有機化合物の分解装置、微生物の単離方法および新規微生物 (1996 年 11 月).
- 53 忠内仁弘, 馬場優子, 原田一成, 親里直彦, 五反田武志, 古屋富明, 佐々木邦彦, 金澤悟史, 特許第 3455025 号, 金属回収装置及び金属回収方法 (1996 年 9 月).

## 業績リスト(8/9)

- 54 忠内仁弘, 馬場優子, 金澤悟史, 古屋富明, 佐々木邦彦, 親里直彦, 原田一成, 五反田武志, 特許第 3457484 号, 金属の回収方法及び回収装置 (1996 年 9 月).
- 55 原田一成, 忠内仁弘, 五反田武志, 古屋富明, 金澤悟史, 佐々木邦彦, 親里直彦, 馬場優, 野牧辰夫, 田中章, 森田正明, 特許第 3575914 号, プラスチックの処理方法及び装置 (1996 年 4 月).
- 56 五反田武志, 忠内仁弘, 小山昌夫, 金澤悟史, 特許第 3425291 号, プラスチック廃棄物の処理方法 (1996 年 3 月).
- 57 忠内仁弘, 小山昌夫, 五反田武志, 金澤悟史, 特許第 3393967 号, プラスチック廃棄物の処理方法および処理装置 (1996 年 3 月).

## 3-4. 米国登録特許

### ～ 卒論研究分野の米国登録特許 ～

- 1 Y. Nakano, S. Mori, T. Gotanda, R. Hayase, USP9698349, Polymer and solar cell using the same (2016 年 3 月).
- 2 Y. Nakano, S. Mori, T. Gotanda, F. Aiga, R. Hayase, USP9634252, Polymer and solar cell using the same (2016 年 3 月).
- 3 T. Gotanda, Y. Nakano, K. Naito, USP9799841, Photoelectric conversion element and method for manufacturing the same (2016 年 3 月).
- 4 Y. Nakano, T. Gotanda, S. Mori, R. Hayase, USP9818945, Polymer and solar cell using the same (2015 年 12 月).

### ～ その他研究分野の米国登録特許 ～

- 5 Y. Sekiguchi, K. Sano, S. Takayama, T. Gotanda, USP8506696, Erasable liquid ink (2012 年 3 月).
- 6 T. Gotanda, S. Takayama, Y. Sekiguchi, K. Sano, USP8623505, Decolorizable color developing particle comprising color components present in concentration gradient (2011 年 9 月).
- 7 S. Takayama, T. Gotanda, USP8419846, Erasable inkjet ink, K. Sano, Y. Sekiguchi (2011 年 9 月).
- 8 S. Takayama, T. Gotanda, Y. Sekiguchi, K. Sano, USP8284220, Image erasing apparatus and image forming apparatus (2011 年 3 月).
- 9 K. Sano, S. Takayama, T. Gotanda, Y. Sekiguchi, USP8771912, Emulsion coloring materials for ink jet printers and methods of producing the same (2009 年 4 月).
- 10 S. Takayama, K. Sano, T. Gotanda, Y. Sekiguchi, USP7569515, Erasable image forming material (2008 年 2 月).
- 11 T. Gotanda, S. Takayama, K. Sano, Y. Sekiguchi, S. Sakurada, USP7608139, Erasable image forming material (2007 年 7 月).

## 業績リスト(9/9)

- 12 T. Gotanda, S. Takayama, K. Sano, Y. Sekiguch, USP7378373, Erasable image forming material (2006 年 9 月).
- 13 S. Takayama, K. Sano, T. Gotanda, Y. Sekiguchi, USP7354885, Erasable image forming material (2006 年 9 月).
- 14 S. Takayama, K. Sano, T. Gotanda, USP7276465, Erasable image forming material (2005 年 11 月).
- 15 C. M. Thai, T. Gotanda, USP6465531, Method for recycling thermoset resin materials (2000 年 9 月).
- 16 M. Tadauchi, M. Gonda, Y. Goto, T. Furuya, K. Teshima, I. Komatsu, T. Gotanda, USP6464122, Soldering method and soldering apparatus (2000 年 8 月).
- 17 M. Tadauchi, M. Gonda, Y. Goto, T. Furuya, K. Teshima, I. Komatsu, T. Gotanda, USP6123248, Soldering method and soldering apparatus (1998 年 6 月).
- 18 M. Tadauchi, Y. Maezawa, T. Hayata, H. Shimada, I. Ito, K. Suzuki, F. Tezuka, J. Kano, T. Gotanda, M. Koyama, S. Kanazawa, USP6172275, Method and apparatus for pyrolytically decomposing waste plastic (1998 年 3 月).
- 19 M. Ikeda, T. Gotanda, Y. Imamura, C. Hirakawa, USP5919696, Method for microbially decomposing organic compounds and method for isolating microorganism (1996 年 11 月).

## 謝辞

本学位論文の指導教官である筑波大学・数理物質科学研究科 丸本一弘准教授には、研究計画から学位論文作成にいたるまで、適切なお指導とご助言を賜りました。心から感謝いたします。また、学位審査をこころよく引き受けてくださいました筑波大学・数理物質科学研究科の黒田眞司教授、松石清人教授、国立研究開発法人産業技術総合研究所の近松真之チーム長をはじめとする筑波大学の諸先生方にも心から感謝申し上げます。筑波大学の研究を進める上では、京都大学の若宮淳志教授、国立研究開発法人産業技術総合研究所の吉田郵司副研究センター長からもご助言いただきました事、心から感謝申し上げます。また、筑波大学での研究は、薛冬氏、木全晴氏に支えていただきました。心から感謝申し上げます。最後に、勤務先である東芝・研究開発センター及び東芝エネルギーシステムズの関係者の皆様、特にモジュールを作製して頂いた大岡青日氏、そして、学位取得に向けてご助言くださいました諸先輩方に心から感謝を申し上げます。

第2章、第3章、第5章は NEDO「ペロブスカイト系革新的低製造コスト太陽電池の研究開発」の委託を受けて実施したものです。