

シンポジウム(口頭講演) | シンポジウム：有機半導体・ペロブスカイトデバイスの最先端計測

2025年3月14日(金) 13:30 ~ 16:15 皿 K204 (講義棟)

[14p-K204-1~5] 有機半導体・ペロブスカイトデバイスの最先端計測

福田 憲二郎(理研)、小簀 剛(兵庫県立大)

13:30 ~ 14:00

[14p-K204-1]

DX計測と機械学習によるペロブスカイト太陽電池の特性評価

○佐伯 昭紀¹ (1.阪大院工)

14:00 ~ 14:30

[14p-K204-2]

時間分解発光・吸収・電導度計測による太陽電池材料の評価技術

○加藤 隆二¹ (1.日大工)

14:30 ~ 15:00

[14p-K204-3]

有機薄膜太陽電池における電荷生成ダイナミクス

○大北 英生¹ (1.京大院工)

15:15 ~ 15:45

[14p-K204-4]

電子スピン共鳴(ESR)による有機・ハイブリットデバイスの動作原理解明

○丸本 一弘^{1,2,3} (1.筑波大数物、2.筑波大量子スピン研、3.筑波大エネ物質科学セ)

15:45 ~ 16:15

[14p-K204-5]

2次元ペロブスカイトをテンプレートとした有機分子の配列制御およびデバイス応用

○松島 敏則¹ (1.九大WPI-I2CNER)

DX 計測と機械学習によるペロブスカイト太陽電池の特性評価

Evaluation of Perovskite Solar Cell Characteristics

via Digital Transformation (DX) Measurements and Machine Learning

阪大院工¹, ICS-OTRI², JST-CREST³ ◦佐伯 昭紀^{1,2,3}Osaka Univ.¹, ICS-OTRI², JST-CREST³ ◦Akinori Saeki^{1,2,3}

E-mail: saeki@chem.eng.osaka-u.ac.jp

軽量・高効率・低コストな次世代太陽電池として、鉛もしくは非鉛ペロブスカイト太陽電池 (PSC) に大きな期待が集まっている。溶液から塗布で簡便に作製できる反面、材料組成やプロセスや作成時の環境因子のわずかな変化によって活性層の特性が大きく変わるが、その完全な理解には至っていない。また、塗布型・非鉛・有機無機ハイブリッド半導体 (Sn に加えて Bi, Sb, Ga など含む) の探索もその膨大な元素・材料・プロセスに起因して広大な領域が残されている。したがって、光電変換材料探索研究を加速する上で、自動実験と機械学習によるデジタル・トランスフォーメーション (DX) は有効なアプローチである^[1]。

我々のグループでは薄膜や粉末半導体の光電変換性能を高速かつ高精度に実験スクリーニング可能な、自動 TRMC (time-resolved microwave conductivity) 測定装置を開発した^[2]。Fig. 1a に示すように、本システムはロボット、TRMC 測定部、光吸収・発光分光システムおよび光学顕微鏡部から構成され、1 サイクル約 5 分で測定可能なハイスループットシステムである。光吸収・発光スペクトルから自動でバンドギャップを計算し、光学顕微鏡像も自動で解析し、多角的な特徴量を提供できる。

本システムを用いて、Cs-Bi-Sb-I から成る塗布型太陽電池の新元素組成・成膜プロセスの開拓を行った。12 種類の組成、有機塩添加剤と濃度 (4×3)、異なる熱アニール温度(4)の計 12×4×3×4=576 種類の薄膜を作製し、本自動システムによる実験スクリーニングを行った。得られたデータの光学顕微鏡の明暗分布 (Brightness STD) と TRMC 信号強度 ($\Delta\sigma_{\max}$) の解析から、高い $\Delta\sigma_{\max}$ かつ低い Brightness STD の薄膜が高い変換効率 (PCE) を示すことを見出した (Fig. 1b)。これらプロセス探索の結果、0.38%であった Cs-Bi-Sb-I 太陽電池の変換効率を 2.36%まで向上させることに成功した (Fig. 1c)。

講演では 2D・3D ペロブスカイト太陽電池のプロセス可視化と変換効率へ与える影響についても議論する^[3]。

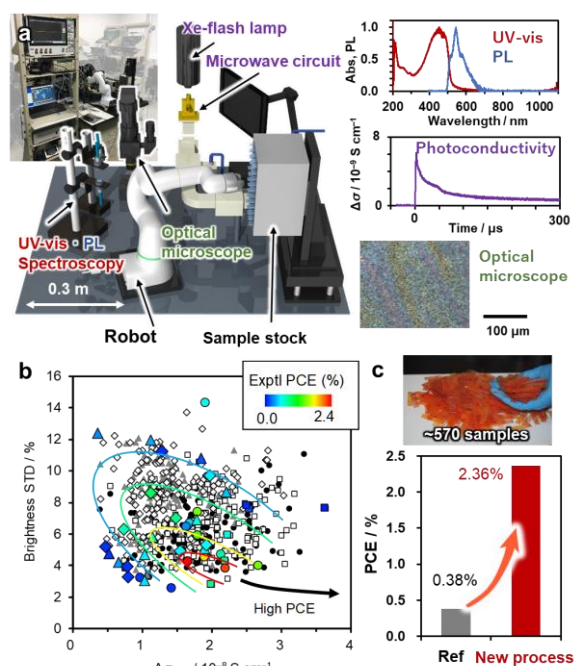


Fig. 1. (a) Automated TRMC, UV-vis absorption, PL spectroscopy system. (b) Plot of brightness STD vs $\Delta\sigma_{\max}$ obtained for 576 films of Cs-Bi-Sb-I semiconductors. (c) Pictures of films and improvement of PCE based on the automated experiments.

- [1] Reviews: (a) A. Saeki, K. Kranthiraja, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2020**, *59*, SD0801. (b) A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307. (c) Y. Miyake, A. Saeki, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 12391.
 [2] (a) C. Nishikawa, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *JACS Au* **2023**, *3*, 3194. (b) YouTube: <https://www.youtube.com/watch?v=qqHKA41UtRY>
 [3] R. Shimono, R. Nishikubo, M. Pylnev, F. Ishiwari, A. Wakamiya, A. Saeki, *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, *6*, 9381.

時間分解発光・吸収・電導度計測による太陽電池材料の評価技術 Characterization of solar cell materials by means of time-resolved luminescence, absorption, and photoconductivity

日大工 °加藤 隆二

Nihon Univ. °Ryuzi Katoh

E-mail: katoh.ryuzi@nihon-u.ac.jp

太陽電池など光エネルギー変換材料の探索、そして機能発現機構を調べるうえで、時間分解分光はなくてはならない手法である。ここでは時間分解発光分光、時間分解（過渡）吸収分光、そして時間分解光電導計測を用いた太陽電池や光触媒材料の計測・解析について紹介する。

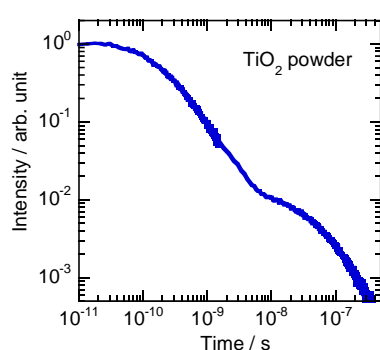


Fig. 1 Decay of luminescence of TiO₂

(1) 時間分解発光分光

パルスレーザーの照射後、材料が示す発光を計測し、発光寿命を評価する一般的な手法である。太陽電池材料においては、ナノ秒程度の短寿命成分とマイクロ秒以上の長寿命成分が混在するケースが多いので、広い時間領域で適切に計測する必要がある。例として Fig. 1 に酸化チタン光触媒の結果を示す[1]。発光減衰は単純な指数関数ではなく、広い時間領域にわたっていることがわかる。

(2) 時間分解（過渡）吸収分光

この手法では光励起によって生成する電子と正孔の、生成効率、トラップ過程、そして再結合速度を評価することができる。レーザーパルスで瞬間的に多くの電荷を発生させると、実際のデバイスの動作条件とは大きく異なる濃度になり、再結合が非常に速く起こる。そのため微弱光励起が必要となる。Fig. 2 は、最近開発した装置で計測した最も小さな信号である[2]。試料は酸化チタン膜であり、得られた吸光度変化は 10^{-7} 以下であり、電荷再結合についての十分な検討が可能である。

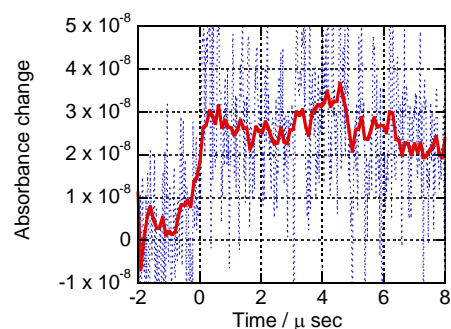


Fig. 2 Transient absorption signal under extremely weak excitation condition

(3) 時間分解光電導計測 (Time-resolved microwave conductivity, TRMC)

パルス光照射で生成した電荷をマイクロ波電場で動かして、そのパワー吸収を測定することによって、非接触で電気伝導度（生成電荷数×移動度）の時間変化を計測できる。すべての過渡種が観測できる過渡吸収とは異なり、動くことができる電荷のみを検出できる特徴を持つ。

1) R. Katoh and K. Seki, *J. Chem. Phys.* **160**, 174704 (2024).

2) R. Katoh and T. Nakagawa, *J. Phys. Chem. C* **127**, 14797 (2023).

有機薄膜太陽電池における電荷生成ダイナミクス

Charge Generation Dynamics in Organic Photovoltaics

京大院工 °大北 英生

Kyoto Univ., °Hideo Ohkita

E-mail: ohkita@photo.polym.kyoto-u.ac.jp

有機薄膜太陽電池における電荷キャリアは、光励起により生成した一重項励起子が光活性層内のヘテロ接合界面に到達し、界面に形成する電荷移動 (CT) 状態を経由して電荷解離によって生成すると考えられている。一重項励起子がヘテロ接合界面にまで拡散により到達するのはピコ秒の時間域であり、界面 CT の寿命はナノ秒程度である。したがって、電荷生成過程を直接観測するにはサブピコ秒からナノ秒の時間域にかけて過渡種のダイナミクスを観測する必要がある。ポンプ&プローブ法によるフェムト秒過渡吸収測定法はこの時間域の電荷生成ダイナミクスを観測する上で非常に強力なツールである。本稿では、結晶性の異なる種々の共役高分子とフラーレン誘導体からなる高分子太陽電池の電荷生成ダイナミクスの解析により電荷キャリアへの解離効率の評価方法について紹介する。

図 1 は非晶性共役高分子であるレジオランダムポリチオフェン (RRa-P3HT) とフラーレン誘導体 (PCBM) のブレンド膜に対するフェムト秒過渡吸収スペクトルである。破線は同条件で測定した RRa-P3HT ニート膜の過渡吸収スペクトルであり、1000 nm 付近の吸収帯は RRa-P3HT 一重項励起子に帰属される。この吸収帯は RRa-P3HT/PCBM ブレンド膜では励起直後の 0 ps において既に半減しており、レーザーパルス幅の 0.1 ps 以内に励起子から電荷へ変換していることを示している。その後、励起後 0.2 ps には RRa-P3HT 一重項励起子は完全に消失し、800 nm と 1600 nm 付近に RRa-P3HT ポーラロンの

吸収帯が、1020 nm 付近に PCBM アニオンの吸収帯が観測され、励起子はすべて電荷に変換したことがわかる。しかし、その後これらの吸収帯は ns の時定数で 3 割程度にまで減衰しており、強度依存の解析から対再結合によるものであることがわかった。つまり、この系では励起子から電荷への変換効率は 100% であるものの、電荷キャリアへの解離効率は 30% 程度であるといえる。

近年ではメンテナンスがあまりかからない超短パルスレーザーや自動化されたポンプ&プローブ分光器システムが市販されており、分光測定を専門にしない研究者でも容易に上述のような測定ができる環境となった。しかし、過渡吸収測定の実験条件が適切でないと、実デバイスとは全く異なる環境でのダイナミクスを観測することになるので注意が必要である。当日は測定の注意点等についても概説する。

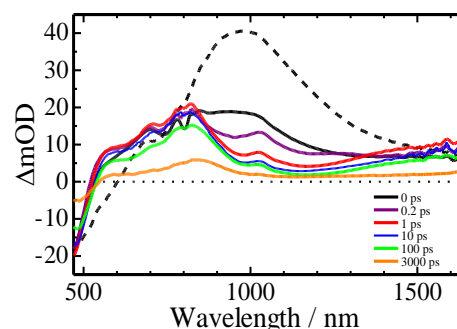


Fig. 1. Transient absorption spectra of RRa-P3HT/PCBM blend films excited at 400 nm. Broken line represents transient absorption spectrum of an RRa-P3HT neat film excited at 400 nm.

電子スピン共鳴 (ESR) による有機・ハイブリッドデバイスの動作原理解明

Elucidation of operating principles of organic and hybrid devices

by electron spin resonance (ESR)

筑波大数物¹, 筑波大量子スピン研², 筑波大エネ物質科学セ³ ○丸本 一弘^{1,2,3}

Dep. Mater. Sci., Univ. of Tsukuba¹, OIQSST, Univ. of Tsukuba², TREMS, Univ. of Tsukuba³,

○Kazuhiro Marumoto^{1,2,3}

E-mail: marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

軽量性や柔軟性を持つ有機半導体やハイブリッド半導体は新規物質や次世代材料として注目され、新しい物性、機能性、高性能を示し、盛んに研究されている。溶液法で容易に作製可能な場合もあり、大面積化や低コスト化などでも注目され、トランジスタ、太陽電池、発光デバイスなどの電子デバイスへの応用も進み、一部実用化している。物質を理解するうえで微視的な視点からの研究は重要である。電子スピン共鳴 (ESR) はその研究を行う上で有力な手法の1つであり、これまで非常に多くの ESR 研究が行われてきた。しかし、デバイス構造は複数の物質から構成され、ヘテロ界面現象など物質自体だけでは生じない現象があり、それらの微視的な視点からの研究は十分に行われておらず、未開拓な領域であった。

本講演では、我々が世界で初めて行った有機・ハイブリッドデバイスのオペランド ESR 法による動作原理解明について紹介する。オペランドはデバイスが動作している状態を意味する。デバイス動作時に生じる現象を微視的な視点から調べ、デバイス性能の支配要因の解明を行うことも可能となる点が、オペランド ESR 法の特徴の1つである。分子・原子レベルの微視的な視点から物質や材料、デバイスにおける電子スピン状態を、非破壊、高感度かつ高精度に研究できる特長を持つ。有機トランジスタの研究では、電荷キャリアの波動関数の広がりや有機単結晶の高移動度の発現機構を明らかにし、高電荷密度状態でのポーラロン・バイポーラロン転移や2次元磁気相互作用、非磁性電荷キャリア伝導などを見出し、正孔と電子の電界誘起スピン状態を研究した[1-4]。有機薄膜太陽電池の研究では、光活性層と正孔輸送層の界面における電荷拡散を観測し、太陽電池の高効率化につながる情報を得たほか、光照射下での太陽電池中の電荷蓄積が性能劣化と相関することを見出してデバイス劣化機構を解明し、高効率な有機薄膜太陽電池でも同様な現象が生じることを見出した[5-9]。この研究は高効率なペロブスカイト太陽電池の研究に発展し、太陽電池材料やデバイス中のスピン観測や、長寿命電荷蓄積と太陽電池性能との相関などを解明し、電荷拡散由来の埋もれた界面でのバンド曲がりによる素子動作原理を明らかにした[10-14]。これらの有機・ハイブリッドデバイスの新規現象の解明は、新しい分野開拓につながるとともに、デバイス性能の向上にも貢献すると考えられ、今後の発展が期待される。

[1] *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 256603. [2] *Phys. Rev. B* **83** (2011) 075302. [3] *Appl. Phys. Lett.* **102** (2013) 133301. [4] *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** (2019) 2522. [5] *Adv. Energy Mater.* **2** (2012) 591. [6] *Adv. Mater.* **25** (2013) 2362. [7] *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 26434. [8] *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** (2019) 31129. [9] *npj Flex. Electron.* **6** (2022) 22. [10] *Appl. Phys. Lett.* **110** (2017) 123904. [11] *Commun. Mater.* **1** (2020) 96. [12] *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** (2023) 58539. [13] *Commun. Mater.* **5** (2024) 233. [14] *npj Flex. Electron.* **9** (2025).

2次元ペロブスカイトをテンプレートとした有機分子の配列制御 およびデバイス応用

Orientation control of organic molecules using 2D perovskites as a template for device applications

九大 WPI-I2CNER¹ °松島 敏則

WPI-I2CNER, Kyushu Univ., °Toshinori Matsushima

E-mail: tmatusim@i2cner.kyushu-u.ac.jp

ハロゲン化ペロブスカイトは太陽電池の光吸収層、LEDの発光層、電界効果トランジスタの半導体層等として利用される。このようなデバイス用途には3次元ペロブスカイトが用いられる場合が多い。3次元ペロブスカイトの形成にはメチルアミンやホルムアミジニウム等の小型の有機アミンが用いられるが、大型の有機アミンを用いると2次元ペロブスカイト構造が形成される。2次元ペロブスカイトの有機アミン層としてはフェネチルやアルキル等に加えてナフタレンやオリゴチオフェン等のバルキーな分子の導入も可能である。我々は2次元ペロブスカイトをテンプレートとして発光性やキャリア輸送性等の様々な有機アミンを配列させ、それにより新機能や新構造デバイスの創製を目指して研究を進めている。

発光性のベンゾチアジアゾール骨格のジアミンを導入した2次元ペロブスカイト膜をスピコート法で作製した(図1)。この2次元ペロブスカイト膜では、発光性有機アミン層と金属ハロゲン層が基板に対して垂直に配列していた。この2次元ペロブスカイトを発光層としたLEDを駆動させると、垂直配列の金属ハロゲン層を通して電子とホールが高速輸送され、再結合により金属ハロゲン層で生成した励起子がエネルギー移動することで有機アミン層から発光に至る。生成確率が高い無機ハロゲン層の bright triplet が有機アミン層の radiative singlet に変換されることで約10%の高い外部量子効率を得られた。

ホール輸送性のベンゾチオフェン(BTBT)骨格の有機アミンを導入した2次元ペロブスカイト膜を形成させた。X線構造解析の結果、無機ハロゲン層とBTBT層が基板に対して平行に配列することを見出した。つまりBTBT分子が基板に対して比較的垂直に配列することで、パッキングしたBTBT分子を介してホールが輸送させる。この2次元ペロブスカイト膜からP型の電界効果トランジスタ特性が得られた(図2)。電界効果ホール移動度はおよそ $0.12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。

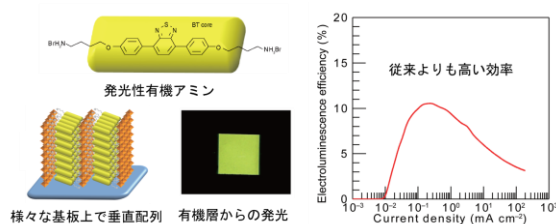


図 1. 2次元ペロブスカイトのLED応用。

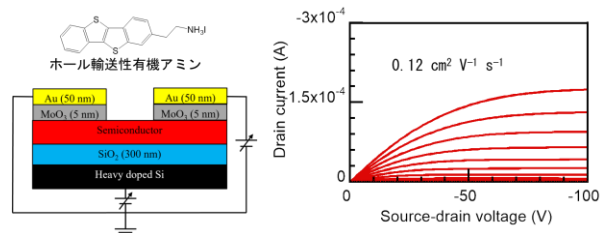


図 2. 2次元ペロブスカイトのトランジスタ応用