

Sb系塗布型複合アニオン材料の革新的波長センシング機能の発展 研究と光電変換性能向上

Development of anomalous wavelength-sensing property and photoelectric conversion performance of solution-processed an Sb-based photovoltaic.

研究代表者 大阪大学工学研究科 助教 西久保 綾佑
Ryosuke Nishikubo

共同研究者 大阪大学工学研究科 教授 佐伯 昭紀
Akinori Saeki

共同研究者 筑波大学数理物質系物質工学域 教授 丸本 一弘
Kazuhiro Marumoto

The output property of photovoltaic (PV) devices such as solar cells has conventionally independent on the wavelength of the incident light. However, recent findings from the author's group have unveiled the presence of an anomalous wavelength-dependent photovoltaic effect (WDPE) in an antimony chalcogenide-chalcogenide (SbSI:Sb₂S₃) photovoltaic device. Remarkably its open circuit voltage (V_{OC}) was found to undergo reversible alterations contingent on the irradiation wavelength. This is completely different behavior compared to conventional solar cells. Based on this findings, we further proceeded the investigation of (i) a comprehensive investigation into the underlying mechanisms of this phenomenon by employing electron spin resonance measurement and (ii) a new type WDPE by changing device structure. With the use of operand ESR measurement where ESR spectrum was obtained during light irradiation, it was discovered that hole density in a certain HTM was significantly suppressed when UV component is included in irradiation light. This indicates the acceleration of interfacial recombination by short wavelength light irradiation, thus successfully explaining the WDPE mechanism. Furthermore, the introduction of poly-triarylamine as HTM unprecedentedly exhibited the opposite wavelength- V_{OC} dependence where photovoltage suppression was observed with visible light irradiation (RWDPE). Additionally, the response speed of WDPE and RWDPE was accelerated by introducing polar gas. This study provides a new insight into our originally developed wavelength-responsive devices.

要旨

近年、IoT社会の到来に向けカラーセンサの小型化・高機能化が求められており、液晶フィルタ等を使わず単一素子で色を識別する機能が求められている。代表者はこれまでに、独自開発したアンチモン(Sb)系塗布型半導体(SbSI:Sb₂S₃)を用いた光電変換素子において、これまで原理上きわめて困難であった波長センシングの実現に成功している。しかしその原理は未だ多くが不明であり、素子の接合構造の探索もまだまだ未踏であった。そこで本研究では、その波長応答現象の理解の深化、および異種界面接合の探索による波長応答性の変調・制御に挑戦した。また、上記のSbSI薄膜の成膜プロセスの開発も行い、発電性能向上という課題にも取り組んだ。

1. まえがき

低毒・高耐久な新規太陽電池材料として、Sb, Bi

系材料が注目されている。申請者は独自開発したSbSI:Sb₂S₃複合材(SbI₃とSb(EtOS)₂混合溶液の塗布・熱分解反応により膜を得る)を用いた太陽電池^[1]において、照射波長により電流-電圧特性が可逆に変化する新現象(WDPE: Wavelength-dependent photovoltaic effect)を偶然にも発見した。^[2]紫外光を照射することで電圧が一時的に降下するこれは既存のShockley理論^[3]では説明できない新現象であり、これまで困難であった波長識別も可能となる。新たなデバイス物理として非常に興味深く、既存素子では困難であった波長識別も可能となる。現状の技術では1セルで複数波長を認識することはできず、カラーフィルタによりRGBのどれか1色を通すか、厚みの大きい液晶フィルタにより透過色を制御する必要がある。これを用いず1セルで複数色を見分けることができれば、イメージセンサーの小型化と高性能化を両立できると期待できる。^[4-6]

しかし、WDPE の発現には $\text{TiO}_2/\text{SbSI}:\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PCPDTBT}$ (polycyclopentadithiophene benzothiadiazole) という接合構造が特異的に有効であり、その理由は不明である。この specific な界面効果を一般化する知見が得られれば、新たな光・イメージセンサとして基礎・応用両面で有用である。また、上記の代表者が過去に開発した $\text{SbSI}:\text{Sb}_2\text{S}_3$ 複合材薄膜は、非常に簡便に成膜できる一方で、結晶性など膜品質において大きな問題があった。カルコハライド材料は比較的新しい材料群であり、その高品質プロセスを見出すことができれば有用性が高い。

以上を踏まえ、本研究では独自の $\text{SbSI}:\text{Sb}_2\text{S}_3$ 光電変換素子において、WDPE 現象の機構のさらなる調査と波長識別特性の変調・制御法確立、そして成膜プロセスの開拓による発電性能向上を目的として研究に取り組んだ。

2. WDPE 現象の起源に関する調査

2.1 異種界面接合材料の探索

図 1a, b に今回用いたデバイスの積層構造、および波長依存性の評価手法を示す。測定手法および結果を図 1 に示す。素子の負極をアースに、正極をオシロスコープに接続することで、出力電圧の継時変化測定が可能になる。これに対して異なる波長の単

色光 (375, 515 nm) をそれぞれ照射した際の信号を記録した。また、この波長依存特性は湿度応答性もある (高湿度ほど波長依存性が増大) ため、一定湿度化で計測できるよう恒湿チャンバーを用意した。

もともと WDPE 現象を発現した素子構造は $\text{TiO}_2/\text{SbSI}:\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PCPDTBT}$ であり、ここで正孔輸送層 (HTM) である PCPDTBT を、類似ユニットであるチオフェンを含む P3HT (poly-3-hexylthiophene) など、別の HTM に変えると波長依存性が大幅に低下することなどが分かっていた。そこで、今回はより PCPDTBT に類似した構造を有する PSBTBT (poly [(4,4-bis(2-ethylhexyl)-dithieno [3,2-*b*:2',3'-*d*]silole)-2,6-diylalt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl])^[7]、F8BT (poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole))^[8]を用いて素子作製、波長依存性評価を行った。これら 3 つのポリマーはドナーユニットには異なる構造 (シクロペンタジチオフェン・フルオレン) を有する一方、アクセプターユニットには同じベンゾチアジアゾール (BT) を用いており、P3HT などの BT を含まない HTM と異なり、いずれも波長依存性を発現した (図 1c-d)。この結果と過去の様々なデータから、波長依存性の発現には BT ユニットの存在が重要であることが示唆された。

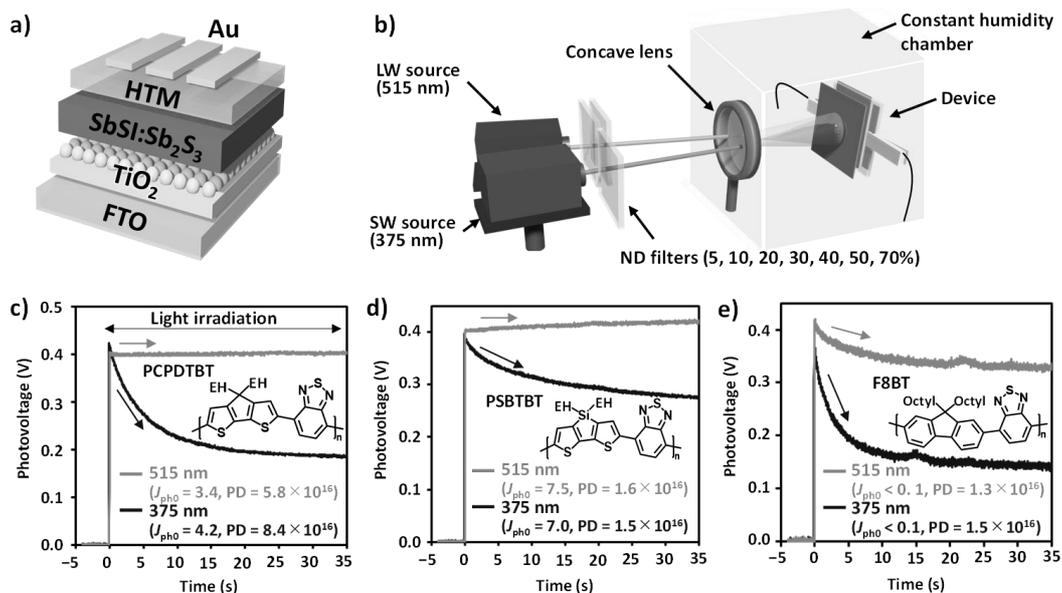


図 1. a) 素子構造と b) 波長依存性評価の手法の概略図。c) 正孔輸送材に PCPDTBT を用いた素子、d) PSBTBT を用いた素子、e) F8BT を用いた素子における出力電圧継時変化の波長依存性。(発表論文 1.)

2.2 光照射下オペランド ESR 測定

次いで、WDPE 現象において紫外光照射が電荷キャリア移動や再結合にどのような影響を与えるかを明らかにするため、筑波大学丸本一弘教授との共同で、光照射下での積層膜の電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行った。ESR 測定では、有機半導体中のラジカルイオン、すなわち電子やホールを選択的に観測することが可能である。^[9,10] ゆえに、今回の場合は HTM に有機半導体を用いているため、活性層から HTM に移動したホールの増減を選択的に検出することができる。

測定セットアップの様子を図 2a に示す。薄膜サンプルを ESR 装置にセットし、そこに白色光 (Xe ランプ) を照射した。アンダーカットフィルター (UCF) のあり/なしで紫外光成分をカット有無を変えながら測定を行った。その結果を図 2b-e に示す。まず素子構造の一部である TiO_2 /活性層の 2 層膜で測定すると、光照射の有無および紫外成分の有無による違いはなく、ESR 信号の立ち上がりは見えなかった (図 2b)。次いで、そこに HTM として PCPDTBT を積層した

3 層膜を測定したところ、図 2c に見られるように、光照射時において顕著な信号の立ち上がりが見られた。これが PCPDTBT に移動したホールである。ここで重要なことに、紫外成分ありの信号 (With UV, 青色のライン) では、紫外成分なし (Without UV, 橙色のライン) に比べ、照射光量が多いにも関わらず ESR 信号の明らかな低下が見られた。これは紫外光照射によって、PCPDTBT に移動したホール量が減少していることを示している。HTM はホールのみを選択的に抽出するため、HTM 内部での再結合は考えにくい。そのためこのホール減少は活性層/PCPDTBT 界面における再結合が UV 照射により加速したことにより引き起こされていると考えられる。また、再度 UCF により紫外光をカットして測定すると ESR 信号が増加したため、可逆的応答といえる。

一方で、正孔輸送層を P3HT に置き換えた 3 層膜を測定したところ、PCPDTBT の場合とは逆に紫外成分ありの方が大きな信号を示した (図 3d)。これは光量増加にともなうキャリア量増加を示しており、こちらの方が自然な応答といえる。また、この波長応答性は湿度依存性があり、高湿度ほど UV 照射時の電圧降下が大きくなる。そこで、図 3c と同じ 3 層膜を窒素雰囲気下 (湿度 0%) で同様に測定したところ、紫外成分の有無による ESR 信号の変化はほぼ見えなくなった。このことから、UV 照射・水分子の存在の両方がこの再結合増加に必要であることが明らかになった。よって、UV 照射により生じた電荷キャリアと水分子との光触媒的反応により metastable なトラップが生成することで、一時的な再結合増加が起きたと考えられる。

ここまでの結果をもとに考察した WDPE の提案機構を図 3 に示す。まず UV 照射により生成する電荷キャリアと水分子との反応が起こる。ここでは、活性層での高エネルギー電荷 (ホットキャリア) による反応が一つ考えられる。また、 TiO_2 で励起されたキャリアによる反応も考えられる。これらいずれかの反応で生成した化学種 ($\cdot\text{OH}$ 等を想定) が HTM と相互作用しトラップ準位を作っているという機構を考えている。

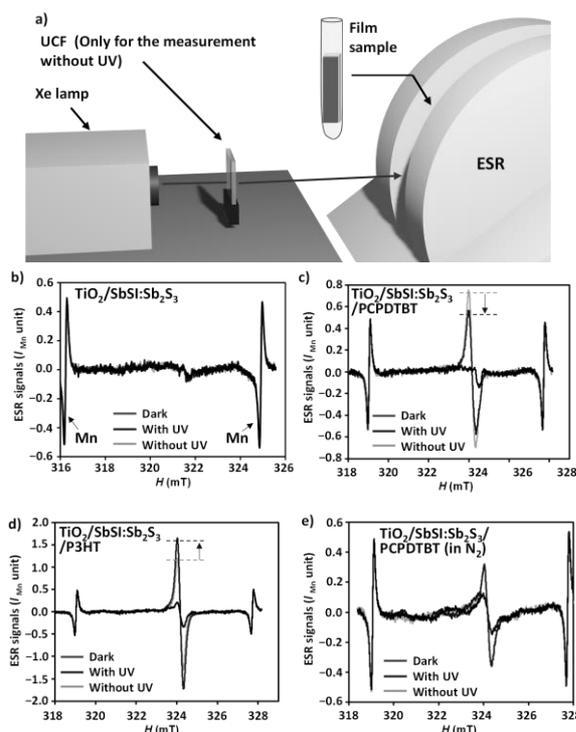


図 2 a) 光照射 ESR 測定の概略図。b) TiO_2 /活性層 2 層膜、c) TiO_2 /活性層/PCPDTBT 3 層膜、d) TiO_2 /活性層/P3HT 3 層膜の大気中での光照射 ESR スペクトル (40~50%RH)。e) TiO_2 /活性層/PCPDTBT 3 層膜の窒素雰囲気中での測定結果。

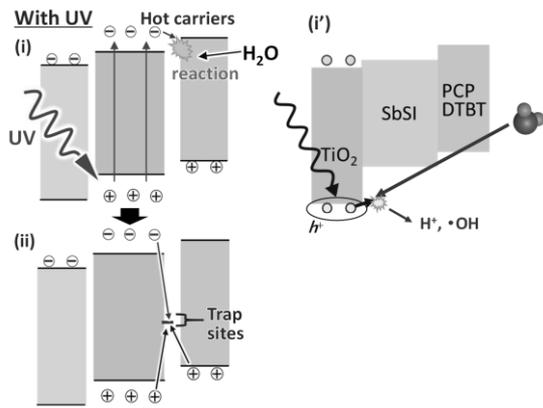


図3 WDPEの提案メカニズム

このように、WDPEの機構に関連する知見を得ることができ、機構解明に大きく前進することができた。しかしまだ仮説段階であり、水との反応場所もまだ判明してはいないため、より詳細な調査が求められる。

3. 異種接合材料の探索による波長依存性の変調・制御

3.1 逆挙動WDPE特性の発見と挙動調査

波長依存特性の発見において、HTMの選択が大きな影響を有することが分かっていた。そこで、活性層/HTM界面への界面処理剤の検討や、異なるHTMを探索し、波長依存特性の変調や感度向上を試みた。その結果、HTMにpoly-(triarylamine) (PTAA)を用いた素子において、UV照射時に高電圧、可視光照射時に低電圧になるという、これまでとは逆挙動の波長依存特性が新たに発見された。図4aに、当該デバイスを異なる単色光照射下で測定したJVカーブを示す。これはPCPDTBTなどを用いてきたこれまでのSbSI:Sb₂S₃素子とは明らかに異なる挙動であり、機構自体も異なると考えられる。図4bに、PCPDTBTおよびPTAAを用いた素子の波長-電圧依存性を示す。ここで、横軸はUV・可視光同時照射におけるUV光強度の割合である。素子からの短絡電流密度が一定になるように総照射強度を調節しつつ、UV/可視光の強度比を変えて測定している。PTAAを用いた素子では可視光に対して紫外光を同時照射することで大きく電圧が向上している。

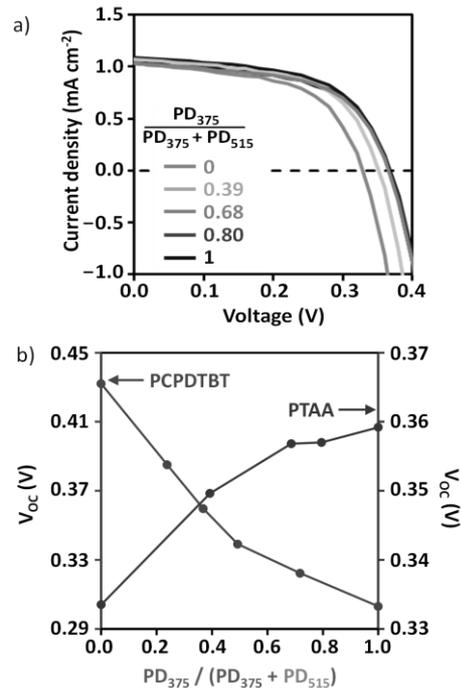


図4 a) FT0/TiO₂/SbSI:Sb₂S₃/PTAA/Au 素子における波長依存 JV 測定から得られた JV カーブおよび b) その波長-電圧依存性プロット。

さらに、時間依存電圧測定でも PCPDTBT の場合とは真逆の電圧応答が見られた(図5a)。UV照射時には照射開始から5秒間ほど電圧が向上し、その後一定となっている。これはトラップフィルによるものと考えられる。一方可視光照射時には8~9秒ほどで電圧が大幅に降下し、その後一定となった。さらに、UV・可視光それぞれの作用を調べるため、同時照射をした場合の時間依存電圧測定を行った(図5b)。まずUV照射時に可視光を追加照射すると電圧が向上し、その後わずかに電圧が降下して一定となった。その後可視光照射を止めるとまた元の電圧となった(図5b[i])。最初の電圧増加は光量増加に伴う一般的な挙動であり、その後わずかに電圧が降下したのは可視光の作用と考えられる。一方、最初に可視光のみを照射するとまず電圧が大幅に降下して一定となり、そこにUVを追加照射すると大幅に電圧が回復した(図5b[ii])。このことから、UVは可視光照射により低下した電圧を、本来の値に持ち上げる作用を示している。逆に、UV照射時に可視光を追加照射してもほとんど電圧降下は見られないことから、UVに

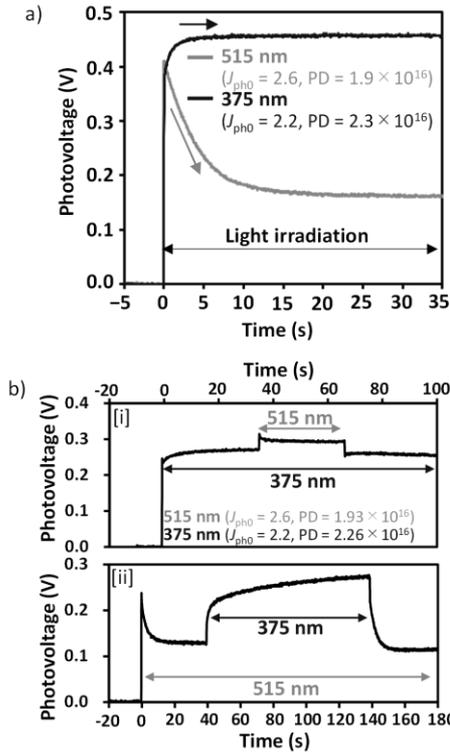


図5 a) FTO/TiO₂/SbSI:Sb₂S₃/PTAA/Au 素子において異なる照射波長を用いた際の時間依存電圧測定結果、および b) UV、可視光同時照射における電圧信号の過渡的变化。

よる電圧回復効果の方が強力といえる。

より詳細な電荷ダイナミクスを調べるため、過渡電圧測定(Transient photovoltage: TPV)測定を行った。この手法では、高抵抗に接続された素子にパルス光を照射し、そこから得られる過渡的電圧信号をとらえることで電荷再結合ダイナミクスを評価する。^[11]今回はUV、可視光照射の影響を観測するため、まずUVまたは可視定常光を一定時間照射したのち、ただちにTPV測定を行った(図6a)。これは、UVや可視光照射により引き起こされる電圧回復状態・電圧降下状態が、光照射後も10~20秒程度維持されることを利用したものである。可視光照射後に比べ、UV照射後はTPV信号がより長時間にわたり尾を引いている(図6b)。2成分exponential fitにより信号寿命を求めたところ、UV照射後の方が4割程度長いことが分かった。このことから、UV照射時に比べ可視光照射時は再結合が増加していることが分かる。また、後述するがこの逆挙動WDPEにおいても高湿度条件が必要であり、水分子が電荷キャリアと何らかの相互作用をしていると考えられる。

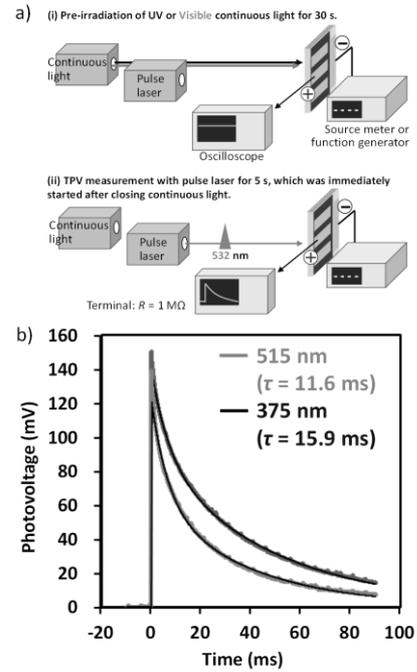


図6 a)TPV 測定の概要図。b)得られた過渡電圧信号および exponential fit により求めた信号寿命。

3.2 機構に関する考察

以下図7に考えられる逆挙動WDPEの機構仮説を示す。PTAAを用いた素子では出力電流が低い(PCPDTBTを用いた素子の2~3割程度)。これはPTAAの電荷移動度がPCPDTBTより低い、または界面での接着が弱く、電荷移動しにくいと考えられる(PCPDTBTのようなチオフェン系HTMの場合、チオフェン環のSがSbに配位することで接着性が増すという報告がある^[12])。ゆえにホールがSbSI:Sb₂S₃/HTM活性層界面で渋滞し空間電荷層を作っていると考えられる(図7a)。さらに、この正電荷に水分子が配位することで、界面付近の正電荷がより安定化され、ホールの渋滞および電子との再結合が促進される(図7b)。一方、UVを照射した場合はより高エネルギーのキャリアが生成するため、界面に溜まった電荷によるエネルギー障壁を乗り越えることができると考えられる。これによりUV照射により電圧が回復する。

こちらの逆挙動WDPEもまた非常に特異的な現象であり、機構についてもまだ不明な点が多いので、それらを今後解明していく必要がある。

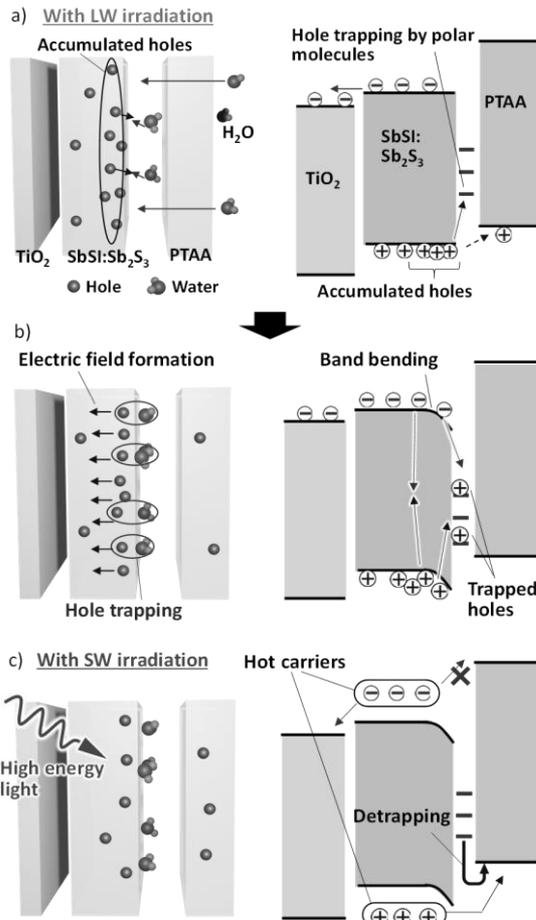


図7 現在考えられる逆挙動WDPE現象の機構仮説。a, b)可視光照射下での挙動、c)UV照射下での挙動

3.3 湿度の影響および親水層導入

これまでに観測された波長依存特性は、いずれにおいても湿度依存性が確認された。そこで、測定チャンパー内の湿度を変化させて、UVまたは可視光照射時の時間依存電圧測定を行った。まず通常型のWDPE挙動を示すデバイスにおいては、図8aに示すように可視光照射下ではほぼ一定の電圧を出力する一方、UV照射下では高湿度になるほど電圧降下幅が大きくなり、かつ変化速度が速くなっている。このことからWDPEにおいて水の存在が重要であることが分かる。逆挙動WDPEを示すデバイスにおいては、UV照射時は湿度にかかわらず最初にわずかに電圧が向上しその後一定になるという挙動が見られた。可視光照射下では、湿度が上昇するにつれ明らかに電圧降下幅および電圧降下速度が増加していることがわかる。ゆえにここでも水分子と電荷キャリアの相互作用が重要であることが示唆される。

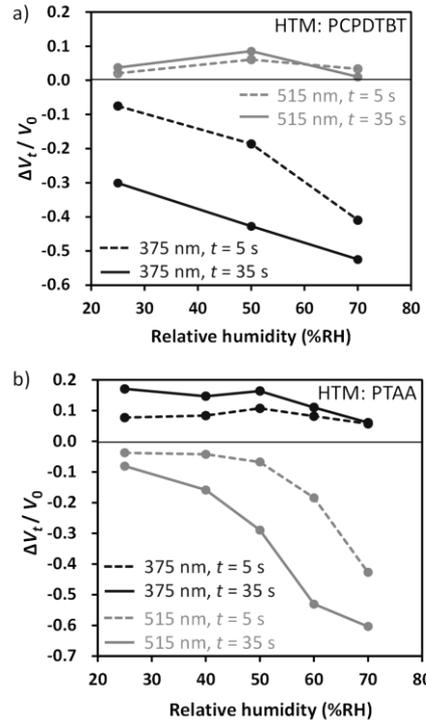


図8 異なる湿度において異なる波長照射下での時間依存電圧測定の結果。湿度に対して光照射開始から5秒時点、35秒時点の電圧をプロット。a)ホール輸送層にPCPDTBTを用いた素子、b)PTAAを用いた素子での結果。

波長依存性の発現には水分子の存在が重要であることから、親水性の層をデバイス内に挿入することでより波長応答速度が向上しないかと考えた。そこで、親水性ポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)をTiO₂/活性層界面に挿入すると大幅に波長応答速度が向上することが分かった。センサー応用のためには高速な応答が求められるため、今回波長応答の高速化のための指針を発見できたことも非常に有意である。PVAにより波長応答速度が向上した一方、PVAが電荷ブロック層となり電流値が減少したのは問題である。今後は応答速度向上と電流出力の維持を両立できる素子開発が求められる。

4. 成膜プロセスの向上研究

これまで用いてきた成膜手法では、冒頭にも既述したようにSbI₃とSb(EtOCS)₃の混合溶液を塗布・アニールによる熱分解反応を起こすことで膜を得ていた。しかしながら、非常に粒径が小さく結晶性の低い薄膜になることが問題であった。一方、代表者は過去の硫化ビスマス薄膜の研究において、①溶液塗

布によるアニオン不足アモルファス膜の成膜、②気固相反応によるアニオン供給・結晶化という2段階のプロセスにより、非常に結晶性・被覆性の高い薄膜を得る手法を開発している。そこで、同様の指針で2段階プロセスを開発した。その結果、結晶性・結晶サイズの大幅な向上に成功した(図9)。また、時間分解マイクロ波伝導度法^[13-15]による光誘起過渡伝導度測定から、過渡伝導度を1桁以上向上させることに成功した。今後これを用いて素子作製・性能向上を進めていく。また、理論計算上より優れた物性が期待されるカルコハライド材料の成膜にも展開していく。

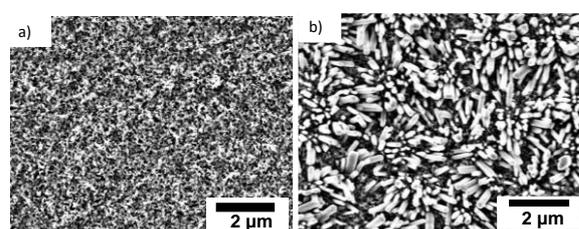


図9 a) これまでの1段階溶液プロセスで成膜したSbSI:Sb₂S₃膜、
b) 新規2段階プロセスで得られた薄膜の走査型電子顕微鏡画像。

5. 総括

本研究では、主にWDPE挙動の機構調査および異種接合材料の探索による波長依存性の変調・制御に取り組んだ。機構調査では光照射ESR測定により、短波長光がキャリア再結合挙動に与える影響を明らかにした。また、ホール輸送層にPTAAを用いた素子においてこれまでとは全く逆挙動の波長依存特性を示すことを新たに発見した。これは代表者が独自発見した波長依存性素子の可能性をより広げる発見である。さらに、新たなプロセスにより膜結晶性・キャリア移動度を大幅に向上できたのも大きな進歩であるといえる。今後このカルコハライド光電変換素子の波長センシング機能および光電変換性能のさらなる発展を推し進めていく。

発表論文

- [1] T. Kobayashi, R. Nishikubo*, Y. Chen, K. Marumoto*, A. Saeki*
Wavelength-Recognizable SbSI:Sb₂S₃ Photovoltaic Devices:
Elucidation of the Mechanism and Modulation of their

Characteristics, *Adv. Funct. Mater.* 2023年12月 vol.34,
p. 2311794/1-10.

口頭発表、受賞等

- (1) 受賞：西久保 綾佑 “独自の有機無機光電変換素子における新奇な波長・蒸気応答” 応用物理学会有機・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞
- (2) 口頭発表：Ryosuke Nishikubo “Compositional Dependence of Charge Carrier Dynamics in Multi-Cation/Halide Wide Bandgap Perovskites” Photopolymer conference (ICPST-40 国際学会)
- (3) 招待講演：西久保 綾佑 “独自の有機無機光電変換素子における新奇な波長・蒸気応答” 2023年応用物理学会秋季学術講演会
- (4) 口頭発表：西久保 綾佑・Yieon Park・佐伯 昭紀 “ワイドギャップペロブスカイトにおける組成・足場材料と電荷輸送特性との相関解明” 2023年応用物理学会秋季学術講演会
- (5) 口頭発表：小林 泰・西久保 綾佑・Yizou Chen・丸本 一弘・佐伯 昭紀 “波長応答性単一デバイスの電荷キャリア挙動と応答機能開発” 2023年応用物理学会秋季学術講演会

参考文献

- (1) R. Nishikubo, H. Kanda, I. García-Benito, A. Molina-Ontoria, G. Pozzi, A. M. Asiri, M. K. Nazeeruddin, A. Saeki, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 6416.
- (2) R. Nishikubo, S. Li, A. Saeki, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2201577.
- (3) W. Shockley *The Bell System Technical Journal* 1949, *28*, 435.
- (4) M. Dai, H. Chen, R. Feng, W. Feng, Y. Hu, H. Yang, G. Liu, X. Chen, J. Zhang, C.-Y. Xu, P. Hu, *ACS Nano* **2018**, *12*, 8739-8747.
- (5) L. Li, H. Chen, Z. Fang, X. Meng, C. Zuo, M. Lv, Y. Tian, Y. Fang, Z. Xiao, C. Shan, Z. Xiao, Z. Jin, G. Shen, L. Shen, and L. Ding, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1907257.
- (6) Z. Lan, F. Zhu, *ACS Nano* **2021**, *15*, 13674.

- (7) J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16144.
- (8) B. Christopher, R. McNeill, N. C. Greenham, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3840.
- (9) T. Nagamori, K. Marumoto, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2362.
- (10) M. Namatame, M. Yabusaki, T. Watanabe, Y. Ogomi, S. Hayase, K. Marumoto, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *110*, 123904.
- (11) A. Maurano, C. G. Shuttle, R. Hamilton, A. M. Ballantyne, J. Nelson, W. Zhang, M. Heenye, J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5947-5957.
- (12) S. H. Im, C. S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, N. Maiti, H. J. Kim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4789-4793.
- (13) A. Saeki, S. Seki, T. Takenobu, Y. Iwase, S. Tagawa, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 920-923.
- (14) A. Saeki, S. Yoshikawa, M. Tsuji, Y. Koizumi, M. Ide, C. Vijayakumar, S. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19035-19042
- (15) A. Saeki, *Polym. J.* **2020**, *52*, 1307.