

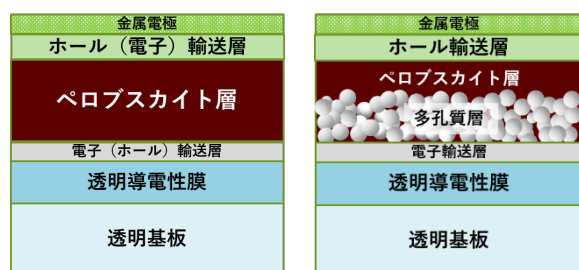
# ペロブスカイト太陽電池の n 型半導体電極に関する ラジカル量・トラップ密度の測定と劣化の関係

戸邊 智之、斎藤 英純、青木 大輔、瓦家正英  
(川崎技術支援部 太陽電池評価グループ)

## 1. 緒言

ペロブスカイト太陽電池(PSC)は、真空プロセスが不要で溶液塗布・乾燥による成膜で 20% を超える高い光電変換効率が得られることから、次世代の太陽電池として注目されている。しかし、PSC の n 型半導体層として使用される  $\text{TiO}_2$  には、固有の低い電子移動度と紫外線光によるトラップの生成という二つの特徴があり、電荷の蓄積、再結合損失に影響していることが考えられる。これらは、電流-電圧 (I-V 測定)におけるヒステリシスの発生の要因になっている可能性がある。また、 $\text{TiO}_2$  には光触媒反応による有機物分解作用があることが知られており、有機物を含む PSC が分解され、劣化の一要因になっていることが考えられる。

ペロブスカイト太陽電池の構造を図 1 に示す。プラナータイプでの電子輸送層には  $\text{TiO}_2$  と  $\text{SnO}_2$ 、メソポーラスタイプ多孔質層には  $\text{TiO}_2$  が使用されることから、石英ガラス基板にそれぞれの  $\text{TiO}_2$  層と  $\text{SnO}_2$  を作製し、電子スピン共鳴法 (ESR) を用いたラジカルトラップ法により  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  のラジカル量を測定した。また、 $\text{TiO}_2$  層、 $\text{SnO}_2$  の上にペロブスカイト層を作製し、ガラス基板側から光照射したときのペロブスカイト層結晶変化 (劣化状態) を XRD で測定し、ラジカル発生量との関連性を調べた。



(a) プラナータイプ (b) メソポーラスタイプ  
図 1. ペロブスカイト太陽電池の構造

## 2. 実験

### 2.1 緻密層、多孔質層用材料、ペロブスカイト層材料

- <緻密層用  $\text{TiO}_2$  溶液> M4304(御国色素製)  
(10nm 粒子分散溶液(固形分率:2.0%))
- <緻密層用  $\text{SnO}_2$  溶液>  $\text{SnO}_2$  水分散溶液(Alfa Aeser 44592 Tin(IV) oxide, 15% in  $\text{H}_2\text{O}$  colloidal dispersion)
- <多孔質層用  $\text{TiO}_2$  溶液> PST-30NRD(日揮触媒化成

製)/エタノール=2/7(固形分率:2.0%)

<ペロブスカイト層用溶液>

DMF: ジメチルホルムアミド(東京化成工業株)

MAI: ヨウ化メチルアンモニウム(東京化成工業株)

$\text{PbI}_2$ : ヨウ化鉛 (東京化成工業株)

DMSO: ジメチルスルオキシド (東京化成工業株)

### 2.2 製膜方法

- ①石英ガラス基板 (25 mm×25 mm) をアセトン、イソプロピルアルコール、超純水で各 10 分間超音波洗浄し、エアブロー乾燥後 UV オゾン処理を 20 分間行なった。
- ②緻密層用材料、多孔質層用材料をスピニングした。緻密層は、160°C60 分、500°C60 分の二水準、多孔質層は 500°C60 分、900°C60 分の二水準で焼成した。
- ③ペロブスカイト層用材料をスピニングし、100°C10 分間乾燥した。

### 2.3 評価方法

#### 【ラジカル量】

- ①スピントラップ剤 (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO)) を脱イオン水に希釈する (30 倍希釈)。
- ②スピントラップ希釈溶液だけの容器と  $\text{TiO}_2$  と  $\text{SnO}_2$  を製膜した石英ガラス基板を浸漬した容器にソーラーシミュレーター (キセノンランプ) 1 sun (100mW/cm<sup>2</sup>) を照射し、それぞれ 3 分間隔で 45 分間溶液採取する。
- ③採取した溶液を石英チューブに入れ、ESR 装置 (日本電子製) により、各共鳴ピーク強度比から、各製膜試料の発生ラジカル量を比較した。

#### 【ペロブスカイト層劣化状態】

ペロブスカイト層を作製した基板のペロブスカイト層側の XRD 測定を行なった。コントロール基板として、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{SnO}_2$  を製膜していない石英ガラス基板上にペロブスカイト層を作製し、同様の XRD 測定を行なった。いずれもソーラーシミュレーター (100mW/cm<sup>2</sup>) 照射を  $\text{N}_2$  雰囲気中 25°C で 15 分間行ない、X 線回折パターンでの (110) 面を示す  $2\theta=13.5\sim 14.5^\circ$  のピーク強度比で劣化状態を評価した。

#### 【 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 状態】

走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本エフイー・アイ製 Scios 製) により、石英ガラス基板上に製膜した  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  の表面状態を観察した。

### 3. 結果、考察

#### 3.1 ラジカル量評価結果

図2にTiO<sub>2</sub>緻密層、SnO<sub>2</sub>緻密層の光照射時間によるラジカル発生量変化を示す。TiO<sub>2</sub>緻密層の方がSnO<sub>2</sub>緻密層よりもラジカル発生量が多いことが判った。また、TiO<sub>2</sub>緻密層では160℃焼成よりも500℃焼成の方がラジカル発生量が多くなった。これは、500℃焼成により、溶液中の非晶質成分が結晶化したことが原因と思われる。

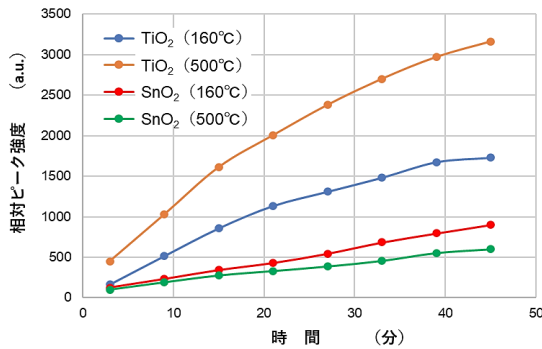


図2. TiO<sub>2</sub>緻密層、SnO<sub>2</sub>緻密層の光照射時間によるラジカル発生量変化

図3にTiO<sub>2</sub>緻密層とTiO<sub>2</sub>多孔質層の光照射時間によるラジカル発生量変化を示す。同じ焼成温度(500℃)で緻密層と多孔質層がほぼ同じラジカル発生量であった。これは多孔質層の膜厚が緻密層よりも大きい、多孔質層の粒子サイズが緻密層より大きい、全体の比表面積がほぼ同じになっているためと考えられる。また多孔質層の900℃焼成では、焼結により粒子サイズが大きくなったことで比表面積が小さくなり、ラジカル発生量が少なくなったと思われる。

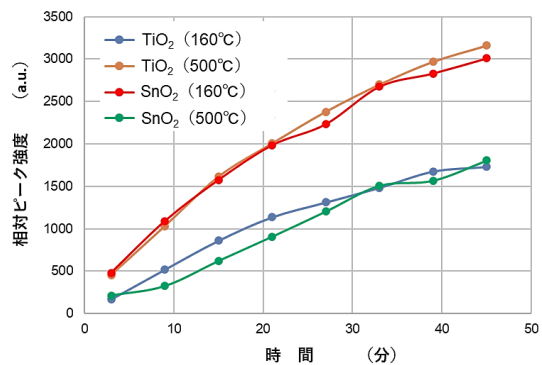


図3. TiO<sub>2</sub>緻密層とTiO<sub>2</sub>多孔質層の光照射時間によるラジカル発生量変化

#### 3.2 ペロブスカイト層劣化状態評価結果

図5に各緻密層上のペロブスカイト層XRD評価結果を示す。ピーク強度変化が大きな資料ほど、ペロブスカイト層の劣化度が大きいと考えられる。TiO<sub>2</sub>緻密層(500℃焼成)とSnO<sub>2</sub>緻密層(500℃焼成)で大きな差異は認められないが、TiO<sub>2</sub>緻密層において、焼成温度が160℃の方が劣化度が小さい。ESRによるラジカル発生量と相関があっ

た。TiO<sub>2</sub>緻密層と多孔質層でのペロブスカイト層XRDピーク強度を図6に示す。明らかに、多孔質層の方が劣化度が小さい。ラジカル発生量との関連性が見られないが、原因の一つとして、多孔質層は緻密層より厚いことから光(紫外線)を多孔質層が吸収することで、その上部のペロブスカイト層の光劣化を抑制している可能性がある。

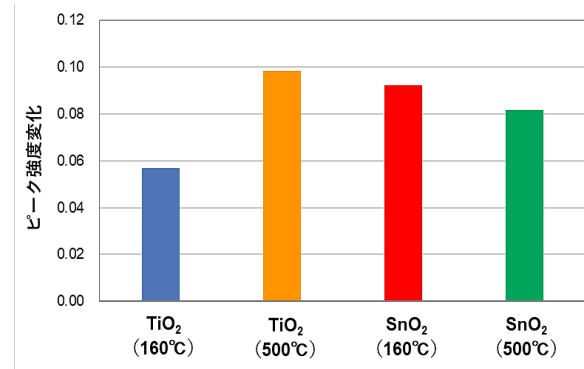


図4. 各緻密層上のペロブスカイト層XRDピーク強度

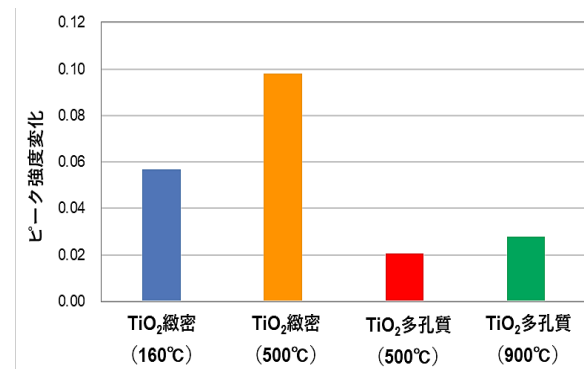


図5. TiO<sub>2</sub>緻密層上、TiO<sub>2</sub>多孔質層上ペロブスカイト層XRDピーク強度

### 4. 結言

ペロブスカイト太陽電池において、金属酸化物光半導体として常用されるTiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>の光照射によるラジカル発生量を評価し、デバイス劣化挙動との関連性を調べたが、明確な関連性は確認できなかった。ただし、TiO<sub>2</sub>多孔質層のラジカル発生量は大きいにも関わらず、劣化が小さいことが判り、今後の高耐久性デバイス開発に役立つ情報が得られた。

【謝辞】本研究は、公益財団法人東京応化科学技術振興財団の助成により行ないました。関係各位にお礼申し上げます。