

有機無機ペロブスカイト太陽電池に対する X 線照射効果の評価

Evaluation of X-ray Effect on Organic-Inorganic Perovskite Solar Cells

早大理工¹, JAXA 宇宙研², 桐蔭横浜大³,○ 元木 啓介^{1,2}, 宮澤 優², 小林 大輔², 池上 和志³, 宮坂 力³, 山本 知之¹, 廣瀬 和之²Waseda Univ.¹, ISAS/JAXA², Toin Univ. of Yokohama³○ Keisuke Motoki^{1,2}, Yu Miyazawa², Daisuke Kobayashi², Masashi Ikegami³, Tsutomu Miyasaka³,Tomoyuki Yamamoto¹, Kazuyuki Hirose²Email: k.motoki@ac.jaxa.jp, hirose@isas.jaxa.jp

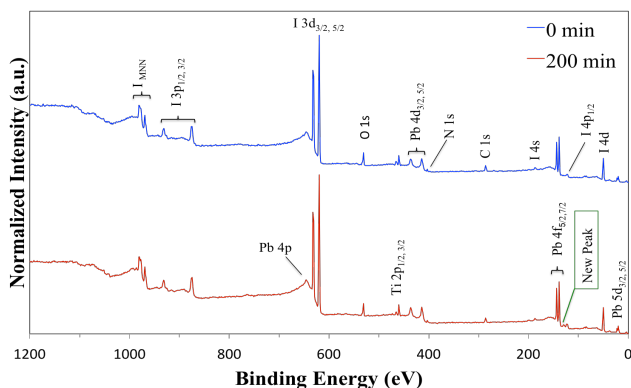
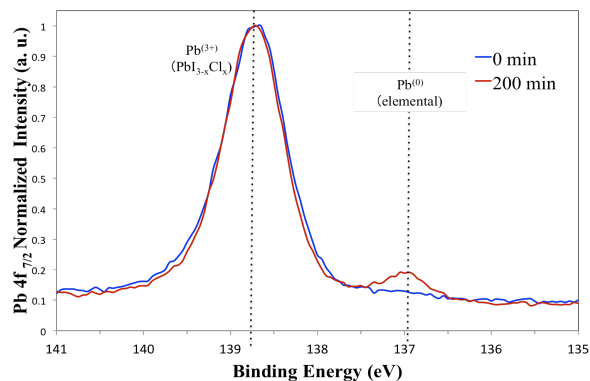
【はじめに】 有機無機ペロブスカイト太陽電池が 2009 年に開発されて以来、当初発電効率が 3.8 % [1]だったものが 2014 年では 19.3 % のものが報告されている[2]。発電効率の増加と、軽くて変形が可能などの特徴から、この太陽電池は宇宙機への搭載も期待されている。宇宙放射線環境においては、高エネルギーを持つ多量の陽子線や電子線が太陽電池内部に入射する。放射線入射に伴い、原子のはじき出しによる構造欠陥が起こる可能性がある。現在我々は、放射線照射によって変換効率に変化がなく耐性があることを確認しており、期待が高まっている[3]。現在の課題としては、変換効率の向上や、吸湿などによる性能の不安定性をなくすことが挙げられる。そこで今回、太陽電池表面の電子状態を XPS で分析するとともに、X 線照射時間に対するその変化を調べた。

【試料】 宮坂研究室にて作製したペロブスカイト太陽電池試料を使用した。ペロブスカイト層での X 線による影響を観察するために、積層構造が FTO ガラス/ compact TiO₂/ Mesoporous TiO₂/ Perovskite(CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x)/ Au 電極 となっている物を用意した。Au 電極は、ペロブスカイト層を部分的に覆っている物とした。

【実験方法】 XPS 装置 (VG 社製 ESCALAB220i_XL) で単色化した X 線 (Al-Kα) をペロブスカイト層表面に照射し、照射時間に対するペロブスカイト層 (CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x) におけるスペクトルの変化を測定した。X 線照射スポットサイズは 250 × 10³ μm² とし、パワーを 180 W とした。また、測定の妨げとなるチャージアップによる影響を防ぐために試料表面をカーボンテープにより接地し、電子を供給できる状態にした。

【実験結果】 X 線照射開始直後 (0 min) と X 線照射 200 min 後のワイドスペクトルを Fig. 1 に示す。Fig. 1 から、今回の試料の表面における元素を特定できた。ペロブスカイト層 (CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x) の成分である Cl のピークは確認できなかった。Fig. 1 において Pb 4f_{7/2} と I 4p_{1/2} のピークの間のみ、わずかながら新たなピークを確認した。そこで Pb 4f_{7/2} のスペクトルを Fig. 2 に示す。Fig. 2 のグラフの縦軸は、スペクトルにおける Pb⁽³⁺⁾ のピーク値を基準に規格化している。X 線照射時間に伴い 136.9 eV の位置において新たに Pb⁽⁰⁾ のピークが出現したことが確認できた。

【考察】 Fig. 1 にて Cl のピークが確認できなかったことから、ペロブスカイト層表面には Cl 原子が存在しておらず、この原因として製膜過程において Cl 元素の大半が脱離したことが考えられる[4]。Fig. 2 において Pb⁽⁰⁾ のピークが新たに出現したことから、X 線照射に伴い試料表面にて Pb のメタルクラスターが増加したと考えられる。過去に、Pb のメタルクラスターがペロブスカイト層のバルク部分に多く存在していることが報告されている[5]。これらのことから、Pb のメタルクラスターが観測された理由として、(i) X 線照射による累積的な電離作用に伴い、Pb-I もしくは Pb-Cl の結合が切れて Pb のメタルクラスターが析出した、(ii) X 線照射に伴いペロブスカイト層バルク部分に存在していた Pb のメタルクラスターが表面に移動した、などが考えられる。ペロブスカイト層内部の Pb のメタルクラスターの増加によってセル自体の構造破壊促進や、セル内部にて短絡経路を生成するなどによる発電効率低下の可能性が挙げられている[5]。Fig. 1 の結果が(i)の要因によるものであれば、X 線がセル内部に入射することによりセルの発電効率が下がる可能性がある。また、X 線と同様な性質を持つ太陽光によっても太陽電池の長期的発電過程において効率を下げる可能性がある。Pb のメタルクラスターに関して理解深めるため、更なる検討が必要である。

Fig. 1 Overview spectra of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x layerFig. 2 Pb 4f_{7/2} spectra of CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x layer

[1] A. Kojima, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 131, pp. 6050-6051, 2009.

[2] H. Zhou, et al., Science, vol. 345, no. 6196, pp. 542-546, 2014.

[3] Y. Miyazawa, et al.: "Evaluation of Radiation Tolerance of Perovskite Solar cell For Use in Space", IEEE-PVSC42, New Orleans, L. A. , 2015-06.

[4] 宮坂 力, その他, 太陽エネルギー, vol.40, pp. 25-32, 2014.

[5] Golnaz Sadoughi, et al., ACS Appl. Mater. and Interfaces, Accepted on May 19, 2015.