混合ハロゲンスズペロブスカイト太陽電池界面の電荷移動の直接観察

Direct observation at the interface of the charge transfer of

tin-based perovskite solar cells with mixed halogen

筑波大数物¹, 阪大院工², 京大化研³, 筑波大エネ物質科学セ⁴⁰王 奕璜¹, 本橋 真優¹,

鄒 湘涛¹, 木全 晴¹, 薛 冬¹, 佐伯 昭紀², 中村 智也³, 若宮 淳志³, 丸本 一弘^{1,4}

Univ. of Tsukuba¹, Osaka Univ.², Kyoto Univ.³, TREMS, Univ. of Tsukuba⁴

^oYihuang Wang¹, Mayu Motohashi¹, Xiangtao Zou¹, Haru Kimata¹, Dong Xue¹, Akinori Saeki²,

Tomoya Nakamura³, Atsushi Wakamiya³, Kazuhiro Marumoto^{1,4}

E-mail: s1920432@s.tsukuba.ac.jp, marumoto@ims.tsukuba.ac.jp

【序論】 スズペロブスカイト太陽電池(Sn-based PSC)はペロブスカイト(PVK)結晶構造を光 活性層に用い、フレキシブル、低コスト、毒性無しの利点を持つ次世代非鉛太陽電池として注目 されている^{III}。問題点として、Pb-based PSC より効率が低いことがあり、原因の一つとして Sn (II) の酸化などが考えられている。それに対し、Sn (II)の酸化を防止し、素子の開放電圧を向上させる 方法として、混合ハロゲンやスズパウダーを添加した素子の研究が行われている^[2]。これまで我々 は電子スピン共鳴(ESR)分光法を用いて Pb-based PSC の材料や素子の研究を行い、電荷状態を 調査してきた^[3,4]。本研究では、スズパウダーや臭素を添加した Sn-based PVK を用いて積層膜試 料を作製し、ESR 法により積層膜の電荷状態を研究したので、その結果を報告する。

【実験】石英基板上に正孔輸送材料 PEDOT:PSS の溶液をスピンコートして薄膜を製膜した。その 上に FA_{0.75}MA_{0.25}Sn(I_{1-x}Br_x)₃ ($x = 0 \sim 0.25$)のペロブスカイト溶液をスピンコートし、アンチソルベン ト法により貧溶媒クロロベンゼンを滴下して積層膜試料を作製した。試料を ESR 試料管に入れ窒 素雰囲気下 (O₂ < 0.5 ppm, H₂O < 0.5 ppm) で封止し、ESR 測定を行った。

【結果と考察】Fig. 2a に室温で測定した暗状態での ESR スペクトルを示す。得られた g 因子は g = 2.003 であり、この信号は PEDOT:PSS の正孔由来と同定した。PVK 溶媒で処理した PEDOT:PSS 単膜(treated PEDOT:PSS)の ESR 信号と比べると、積層膜の信号強度は大きくなり、臭素の添加 によって信号強度が更に大きくなった。これは臭素の添加により PVK のフェルミ準位が深くなり、PEDOT:PSS と PVK のフェルミ準位を一致する過程で PVK へ移動する PEDOT:PSS の電子が増え、PEDOT:PSS 中の正孔が増加したためと考えられる。Fig. 2b にスズパウダーの添加による室温での ESR 信号の変化を示す。スズパウダーの添加による信号の減少の起源として、Sn (IV)が Sn (II)に 還元され、Sn の酸化が抑えられ、PVK のフェルミ準位が浅くなったことに由来すると考えられる。[1] L. Jiewei *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 40. [2] G. Fu *et al.*, Solar RRL 2018, 2, 10.

[1] L. Jiewei et al., Angew. Chem. Int. Ea. 2010, 57, 40. [2] G. Fu et al., Solar RRE 2010, 2, 10.

[3] M. Namatame *et al.*, *APL* **2017**, *110*, 123904. [4] T. Gotanda *et al.*, *APEX* **2019**, *12*, 041002.



Fig. 1. Schematic cross section of a layered thin film.

