

ペロブスカイト太陽電池の性能評価のための フェムト秒レーザー質量分析装置の開発と評価法の確立

濱口哲朗^A、兼松泰男^A、橘泰宏^A、松田若菜^A、邨次敦^B、松田冬樹^C、豊田岐聡^A
大阪大学大学院理学研究科物理学専攻^A、アトリエ モノトレム 吹田大阪^B
京都大学物質-細胞統合システム拠点^C

Degradation evaluation of perovskite solar cells by femtosecond laser mass spectrometry

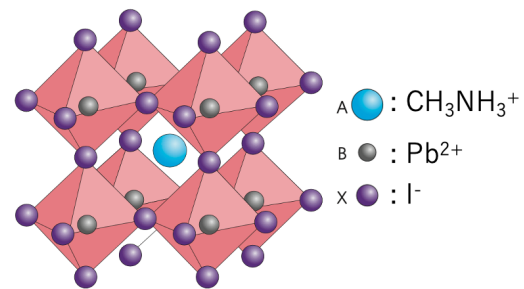
T. Hamaguchi^A, Y. Kanematsu^A, Y. Tachibana^A, Y. Matsuda^A, A. Muratsugu^B, F. Matsuda^C,
M. Toyoda^A

Department of Physics, Osaka University^A, Atelier monotrem, Suita Osaka^B
Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University^C

Perovskite solar cells are next-generation solar cells that are easy to manufacture and achieve the energy conversion efficiency of conventional solar cells. However, there are both external and internal factors that degrade the performance of perovskite solar cells. External factors include reactions with atmospheric substances such as water and oxygen. On the other hand, internal factors include the migration of ions or holes due to defects in the sample. Therefore, we aimed to elucidate the mechanism of degradation of solar cells by observing the behavior of ions using a femtosecond laser mass spectrometer. In this study, we developed a mass spectrometer for this purpose and observed ions ejected from perovskite samples.

1. はじめに

ペロブスカイト太陽電池 $\text{NH}_3\text{CH}_3\text{PbI}_3$
(Perovskite Solar Cell, PSC) とはメチルアンモニウム (MA) イオン、鉛イオン、ヨウ化物イオンによるペロブスカイト構造を示す結晶からなる次世代の太陽電池である。この太陽電池のメリットは作成が容易かつ高いエネルギー変換効率である。PSC はヨウ化メチルアンモニウム (MAI) とヨウ化鉛の溶液を塗布し、加熱処理するだけで得ることができる。そのため、低コストでの運用が期待される。



(立方晶ペロブスカイト結晶構造)

図 1：ペロブスカイト太陽電池の
構造の模式図

さらに、エネルギー変換効率については従来の家庭用シリコン太陽電池が 10~20%を

示す一方で、PSC は 20% を超える変換効率を示す。また、PSC は ITO (Indium tin oxide) 基板や FTO (Fluorine-doped tin oxide) 透明導電性ガラスにコーティングすることにより、柔軟な薄膜電池としても用いることができる [1]。このように今後の普及が期待される PSC であるが、エネルギー変換効率の低下や耐久性の低下などの性能劣化が問題となっている。PSC の性能劣化は外的要因と内的要因が存在する。外的要因としては、水や酸素などの大気中の物質との反応が挙げられる。さらに高湿度条件下や光照射によるペロブスカイト構造の分解、熱不安定性、酸化反応などさまざまな要因が存在する。これらは、PSC をフィルムやガラスでカバーすることで解決できる。一方、内的要因については試料中の欠陥によるイオンまたはホールの移動により生じる性能低下や劣化が問題である。これにより、シリコン太陽電池の耐久性が約 25 年であるのに対して、PSC は約 2000 時間となっている。この内的要因を解決するには結晶内でのイオンの挙動を調べる必要がある。

本研究では、我々がこれまでに開発したフェムト秒レーザーを用いた質量分析装置を改良し、PSC におけるイオン移動に対す

る電圧や光の依存性をイメージングにより追跡することを目指している。今回、PSC のイメージング質量分析の評価法を確立するために、試料の表面評価及び得られたマススペクトルの解析を行った。

2. 実験装置

本研究では、フェムト秒レーザーによる脱離イオン化を用いた自作の質量分析装置を用いて、ペロブスカイト太陽電池の分析を行った。開発した装置の模式図を図 2 に示す。イオン化部に試料を設置し、フェムト秒レーザーの照射により試料表面で脱離イオン化を起こす。そこで生じたイオンは高電圧により検出部へと加速される。現れたイオンはその質量に対応する速度で自由飛行空間を移動する。一定距離のイオンの飛行時間からそのイオンの質量を算出する。これを、飛行時間型質量分析法 (Time of flight mass spectrometry) という。本研究では微量のイオンの測定に用いられるカウンティング法を使用した。この手法は検出器からの電圧信号のうち、設定した閾値を超えた事象を 1 つのイオンを検出したものとカウントし、その時間を記録していく方法である。

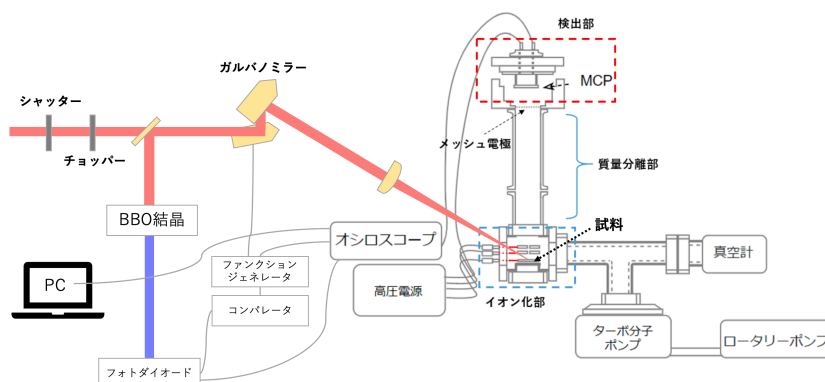


図 2：使用した TOF-MS とフェムト秒レーザーシステムの模式図

本研究では、フェムト秒レーザー（波長 800 nm、周期 200 kHz、パルス幅 160 fs、COHERENT RegA）を照射し、試料を脱離イオン化させて質量分析を行なった。レーザー光はシャッターとオプティカルチョッパーにより 2 ms の時間窓を作り、一度のレーザー光照射で $200 \text{ kHz} \times 2 \text{ ms} = 400$ 発のパルス光を照射した。ガルバノミラーを用いてレーザー光を照射してイオン脱離を起こすスキャン幅を調節した。フェムト秒レーザーは焦点距離 70 mm の固定したレンズで試料表面に集光した。得られる飛行時間 (TOF) スペクトルの原点は次のように定めた。まず、ビームスプリッターにより分割したフェムト秒レーザーを、レンズにより非線形光学結晶 (BBO 結晶) に集光し、発生した第二次高調波 (SHG 光) をフォトダイオードで検出した。このパルスのピークを TOF スペクトルの原点としてオシロスコープに転送した。なお、SHG 光の信号はガルバノミラーを起動するタイミング信号にも利用した。フォトダイオードで検出されたパルス電界ピークが一定の電圧を超えるとガルバノミラーを制御する電圧をかけるトリガーとした。

3. 試料について

ペロブスカイト試料の製作方法は、以下の通りである。ヨウ化メチルアンモニアとヨウ化鉛を溶媒 (N,N-ジメチルホルムアミド: ミド: ジメチルスルホキシド=3:1) と混合した。その溶液を 10×10 (mm) のステンレス SUS プレート上にスピンコーティングし、加熱処理を行なった[3]。さらに試料の上に金蒸着を行った。

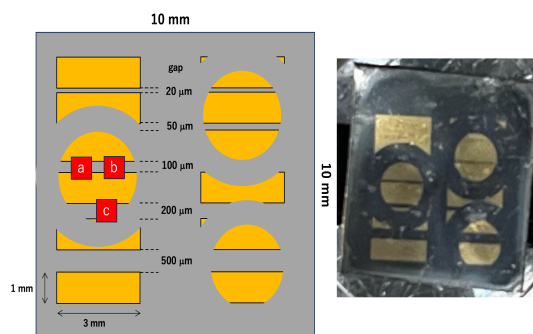


図 3:作成したペロブスカイト試料

4. 実験結果と考察

試料表面の状態は TOF スペクトルに影響するため、原子間力顕微鏡 (AFM)、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いることにより評価した。得られたデータを図 4 に示す。a、b、c は図 3 上の位置と対応している。図 4 から使用したペロブスカイト試料の凹凸は 300 nm 以下であった。また、結晶の大きさについて a、c では約 200~300 nm であるのに対し、b では約 600~700 nm であった。この違いはスピンコート時における貧溶媒 (トルエン) の滴下条件の違いによるものである。電池のエネルギー変換効率の向上には、結晶ができるだけ大きく、かつ大きさがそろっている方が良いとされている[4]。

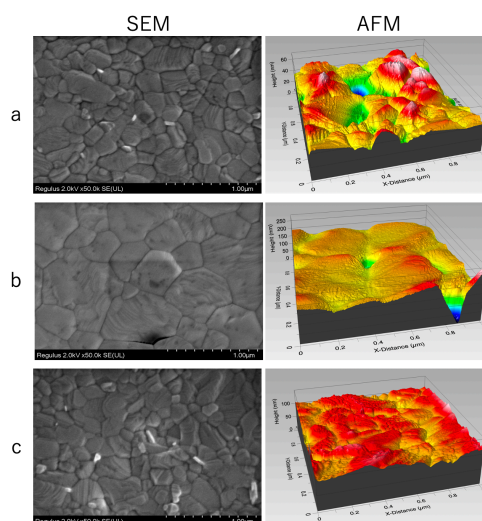
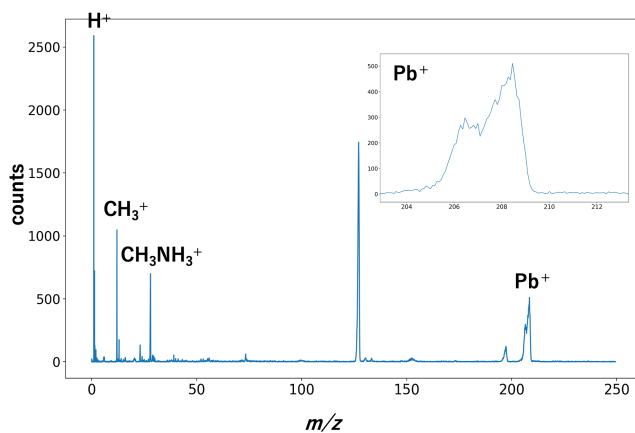


図 4:ペロブスカイト試料の表面状態



<i>m/z</i>	Assignment
1.007	H ⁺
15.034	CH ₃ ⁺
32.064	CH ₃ NH ₃ ⁺
118.153	HOOC(CH ₂) ₄ NH ₃ ⁺
203.999	Pb ⁺ (204)
205.999	Pb ⁺ (206)
206.999	Pb ⁺ (207)
207.999	Pb ⁺ (208)
221.006	PbOH ⁺ (204)
223.006	PbOH ⁺ (206)
224.006	PbOH ⁺ (207)
225.006	PbOH ⁺ (208)
330.999	PbI ⁺ (204)
332.999	PbI ⁺ (206)
333.999	PbI ⁺ (207)
334.999	PbI ⁺ (208)

図5 (左) :ペロブスカイト試料から得られたマスペクトル
(右) :ペロブスカイト試料から検出され得るイオンとその質量電荷比

また、試料表面の平坦さを考慮して最も状態の良い **b** の領域での質量分析測定を行うことにした。図5 (左) に図3**b** の位置におけるマスペクトル、図5 (右) にペロブスカイト試料から検出され得るイオンとその質量電荷比 (*m/z*) を示した[5][6]。検出されたと考えられるイオンは H⁺, CH₃⁺, CH₃NH₃⁺, Pb⁺である。図5に Pb⁺イオンと予測されるマスペクトルを拡大したものを示す。天然に存在する Pb には4つの同位体 ²⁰⁴Pb⁺, ²⁰⁶Pb⁺, ²⁰⁷Pb⁺, ²⁰⁸Pb⁺ が存在している。Pb⁺の信号の 208 付近のピークが大きくなっているのは、天然の Pb の存在比は、²⁰⁸Pb⁺ の存在比が最も多く (54.4%)、²⁰⁶Pb⁺ (24.1%)、²⁰⁷Pb⁺ (22.1%) であることを反映しているものと考えられる。

5. 結論

本研究では、電圧変化や光照射によるペロブスカイト太陽電池の劣化評価を目指して、イメージング質量分析装置の製作を試み、基本的な性能の評価を行った。ペロブ

スカイト結晶の作成及び、試料表面状態を AFM、SEM で評価した。一部の領域の質量分析を行い、装置を用いてペロブスカイト試料の H⁺, CH₃⁺, CH₃NH₃⁺, Pb⁺が得られることがわかった。今後は、得られたイオンの挙動を質量分析イメージングで追跡することで PSC の劣化評価を行う。

6. 参考文献

- [1] Martin A. Green, Anita Ho-Baillie¹ and Henry J. Snaith, 10.1038/NPHOTON.2014.134
- [2] JIANZHONG WANG Development of Femtosecond Laser Desorption /Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer based. on Ion Trajectory Simulation 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻修士論文 (未公開)
- [3] Bull.Chem.Soc.Jpn.2019, 92, 1972–1979
- [4] Nanoscale, 2015, 7, 10595–10599
- [5] ACS Appl. Energy Mater. 2019, 2, 2387 – 2391
- [6] Adv. Mater. Interfaces 2017, 4, 1600673