

# ペロブスカイト太陽電池におけるジチオフェン-ベンゼン共重合体正孔輸送層へのP型ドーピング効果

西原 佳彦<sup>1), 3)</sup>・小野澤 伸子<sup>1)</sup>・橘 浩昭<sup>2)</sup>・近松 真之<sup>1)</sup>・吉田 郵司<sup>1), 3)</sup>

1) 産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 有機系薄膜チーム  
 2) 産業技術総合研究所 電子光技術研究部門 メゾスコピック材料グループ  
 3) 筑波大学

## 研究の背景および目的

### 研究の背景

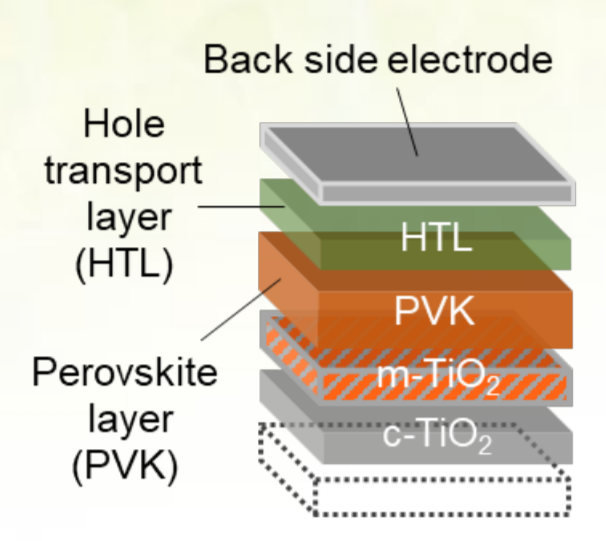


Fig. 1 一般的なメソポーラス型PSCの基本構造。

ペロブスカイト太陽電池 (PSCs) の変換効率 (PCE) は 25.2% まで向上。  
 PSCs の素子構造の内、正孔輸送層に使われる材料 (HTMs) は、活発な研究分野の一つ  
 → 重視されている特性:  
 1) 大気下での長期安定性。  
 2) 高い正孔移動度。  
 3) ペロブスカイト層に対するエネルギー準位の適合性。

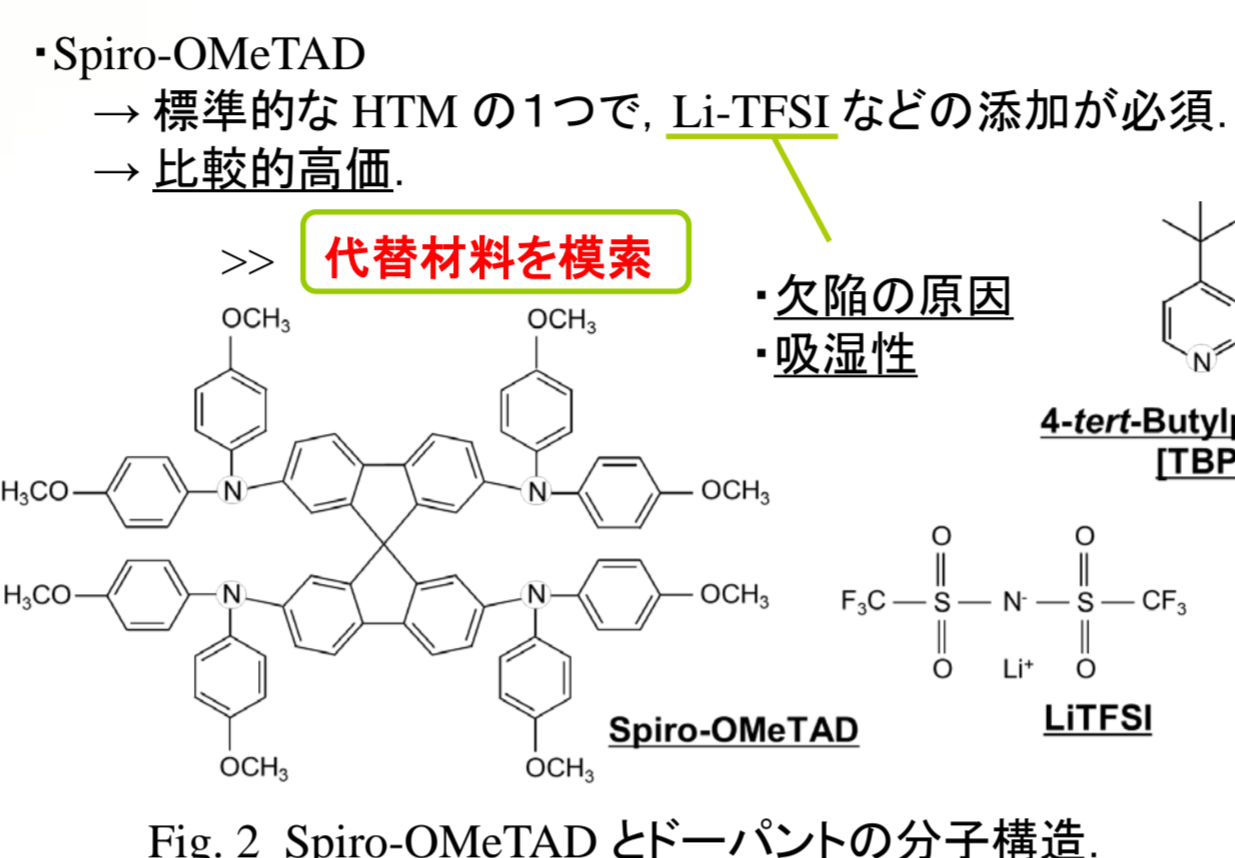


Fig. 2 Spiro-OMeTAD とドーパントの分子構造。

### 目的

• Stille coupling > High Mw (1.55 × 10<sup>4</sup>)  
 • Suzuki coupling > Low Mw (4.52 × 10<sup>3</sup>)

DTB copolymer  
 → 安価 高安定性 [1]  
 >> **ドーピング効果は良く分かっていない。**

各分子量の DTB 共重合体で PSC 素子を作製、乾燥大気下保管による酸素ドーピングの効果を検証した。

Dithiophene-benzene copolymer [DTB]

Fig. 3 DTB の分子構造。

## 実験

### 素子の作製

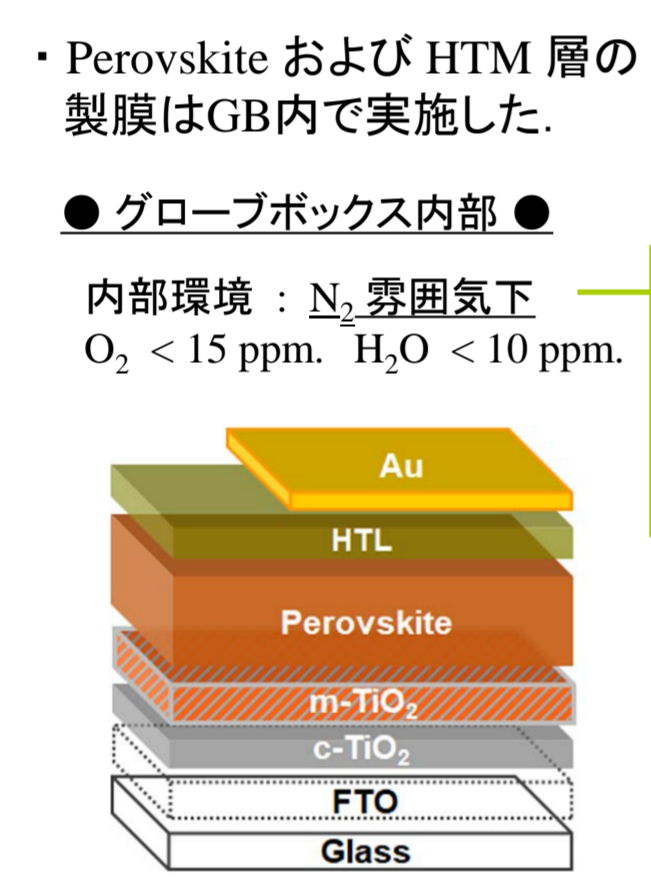


Fig. 4 本研究で作製したPSC素子の構造。

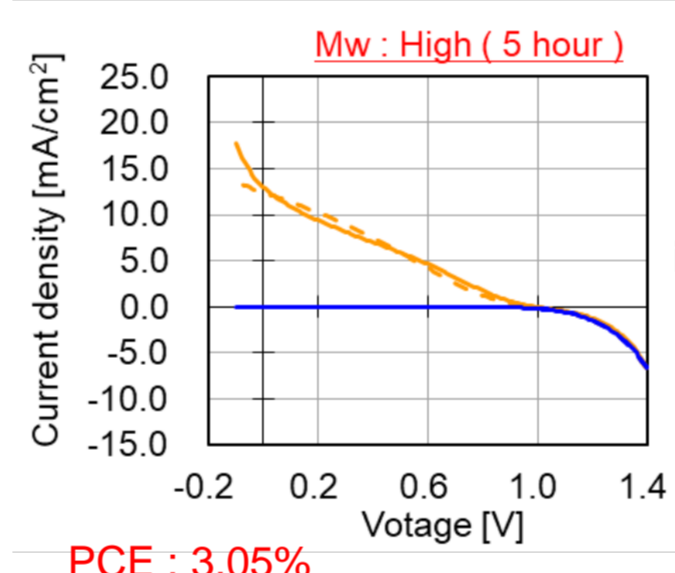
- I. Compact TiO<sub>2</sub> layers (c-TiO<sub>2</sub>)
    - スプレー熱分解法。
  - II. Mesoporous TiO<sub>2</sub> layers (m-TiO<sub>2</sub>)
    - TiO<sub>2</sub> 微粒子の分散溶液をスピコート  
 >> 電気炉による熱焼成 / 450°C.
  - III. Perovskite layers (PVK)
    - PVK 前駆溶液 (溶媒: DMSO+DMF)  
 [Cs<sub>0.05</sub>FA<sub>0.79</sub>MA<sub>0.16</sub>PbI<sub>2.52</sub>Br<sub>0.48</sub>]  
 >> ペロブスカイト層は、前駆溶液のアンチソルベント法で形成。
  - IV. Hole Transporting Layers (HTL)
    - HTM 溶液 (溶媒: Chlorobenzene)  
 [DTB] (予備加熱: 80°C)  
 >> スピコート製膜
  - V. Au electrodes
    - 真空蒸着。
- デシケータ内部 ●  
 内部環境: 乾燥大気下  
 湿度: < 5%RH  
 内部温度: 20 ~ 25°C
- 乾燥大気下で保管

## 結果

### 素子の J-V 測定結果

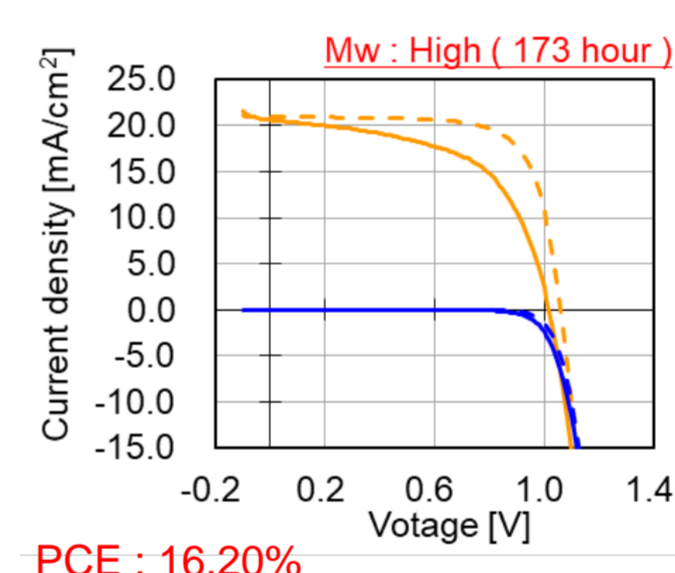
高分子量の DTB を使用した場合、大気下に出して 5 h 時点での J-V 特性が顕著に悪い。

酸素ドーピングが不十分



乾燥大気下で 173 h 保管した後で再測定した結果、FF が顕著に改善。

PCE 16.2% を記録



DTB の分子量で PCE を比較すると、保管 173 h 時点では高分子量 DTB サンプルの方が高い。一方で、5 h では低分子量 DTB の方が高い。

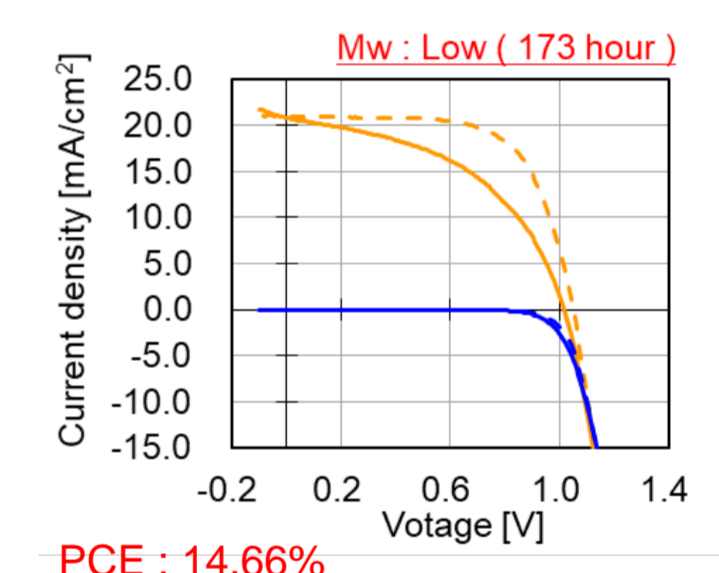


Fig. 5 DTB を HTL として使用した PSCs の J-V 特性。

## 考察

### UV-Vis 測定

高分子量 DTB のメインピークが 9 nm 長波長側にシフトしている。また、溶液状態では見られない 540 nm 近辺のピークが高分子量 DTB の方で顕著。

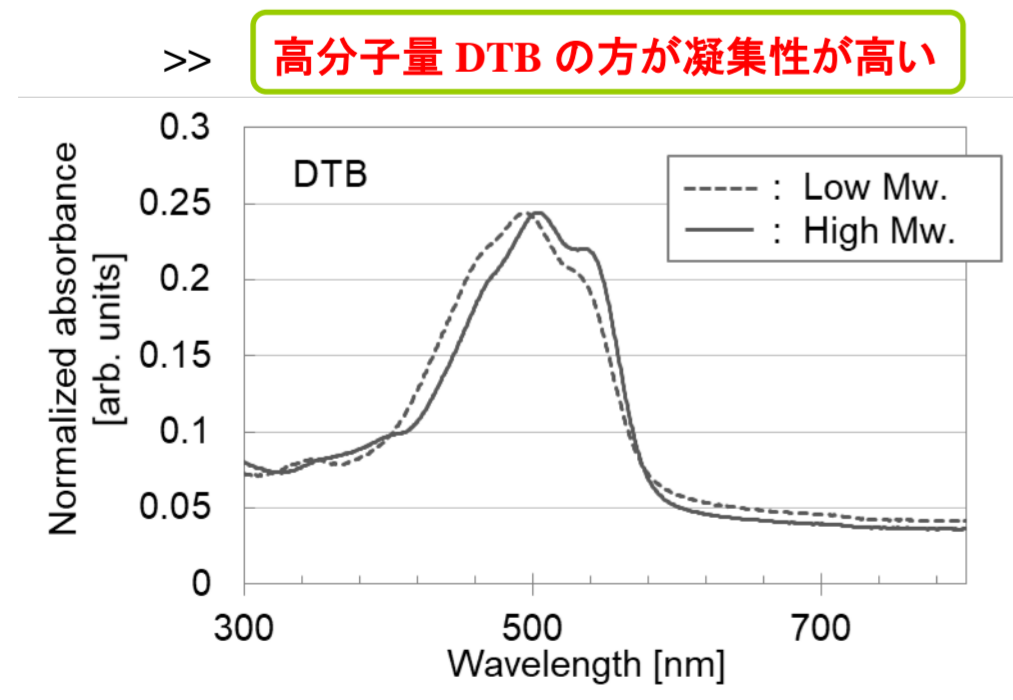


Fig. 6 高分子量および低分子量 DTB 単層膜の UV-Vis 吸光スペクトル。

### AFM 観察

高分子量 DTB: グレインが強く凝集。  
 >> 酸素の拡散はゆっくりだが分子秩序性が高い。

低分子量 DTB の場合では逆になる。

PCE に影響

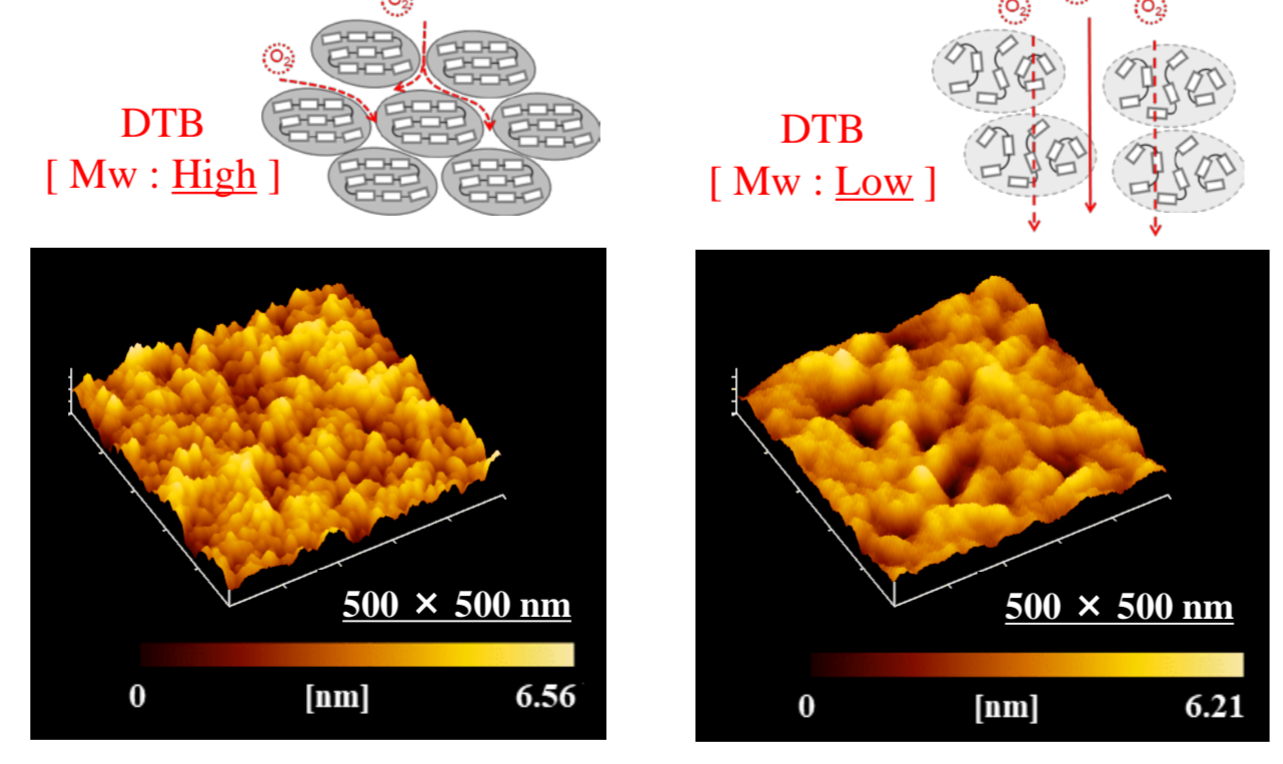


Fig. 7 高分子量および低分子量 DTB 膜表面の AFM 観察画像

### BCF 添加

新規 P 型ドーパント BCF [2] の添加。  
 >> 酸素ドーピング併用で 16.89% を記録。

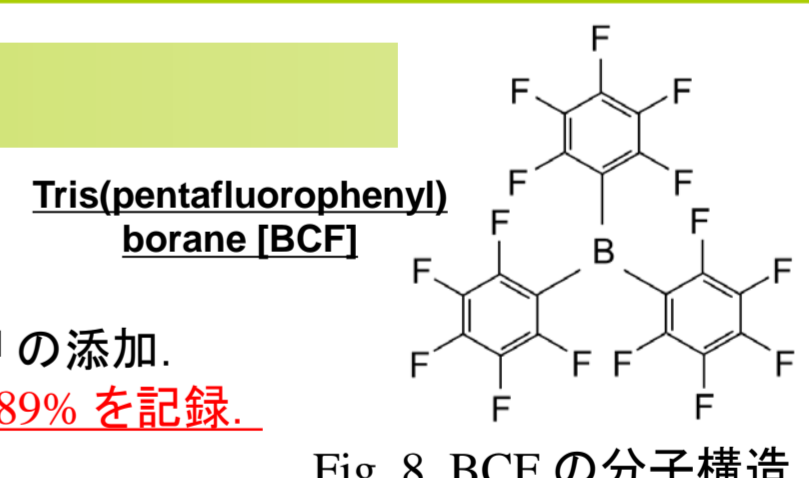


Fig. 8 BCF の分子構造

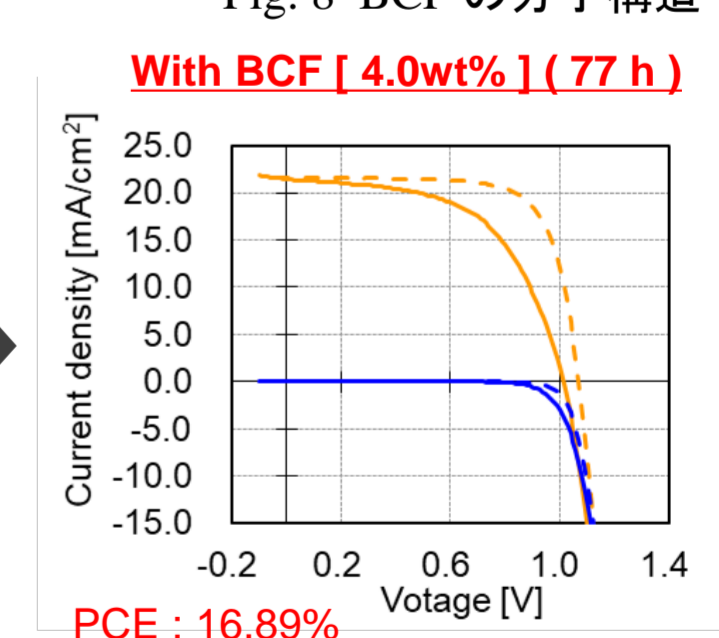
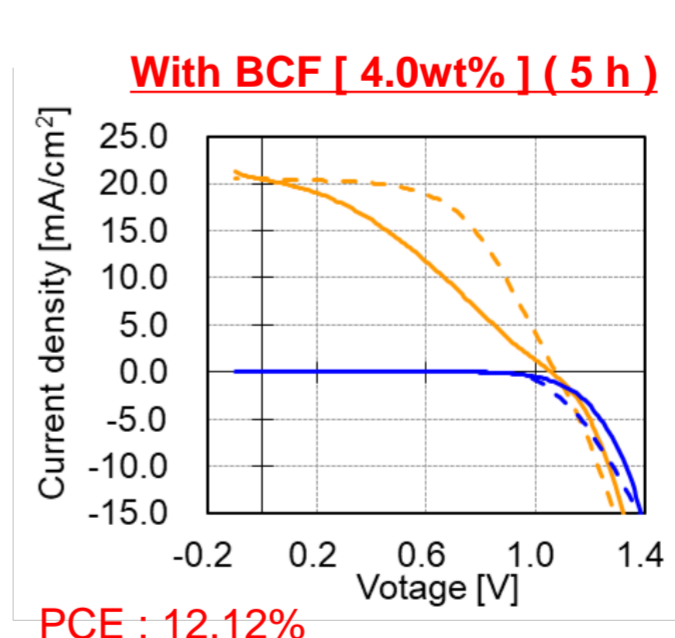


Fig. 9 DTB に BCF を添加した PSCs の J-V 特性

## 結論

- 高分子量および低分子量の DTB 共重合体を用い、窒素雰囲気下においてメソポーラス型の PSC 素子を作製し評価した。
- 高分子量の DTB を用いた場合、PCE の初期値はかなり低く、3.05% を示した。しかし、乾燥大気下保管による酸素ドーピングにより素子特性は大きく向上し、16.20% を記録した。
- 酸素ドーピングが飽和した後では、その分子秩序性の高さから、高分子量 DTB で作製した素子の方が低分子量 DTB で作製した素子よりも高い PCE を示した。
- BCF をドーパントとして添加した素子の場合、初期の PCE は 12.12% を示し、酸素ドーピングにより 16.89% に向上した。この値が本研究における PCE の最高値である。

## 参考文献

- [1] L. Zhang *et al.*, Adv. Mater. **30**, 1804028 (2018).
- [2] T. Ye *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces. **9**, 17923 (2017).

## 謝辞

• 本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成により行われた。