

高知工科大学

修士論文

MAPbI₃ ペロブスカイト太陽電池

作成プロセスとその再現性

Fabrication process and repeatability of MAPbI₃

perovskite solar cell

平成 31 年 3 月 15 日

工学研究科基盤工学専攻

マテリアル工学コース

氏名：門田 堯之

指導教員

古田 守 教授

目次

第1章	背景	4
1.1	はじめに	4
1.2	ペロブスカイト太陽電池の起こり	5
1.3	変換効率の理論限界	6
1.4	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの特徴	8
1.5	光電変換効率の導出方法	9
1.6	ペロブスカイトに関する先行研究と課題	11
1.7	本研究の目的	13
1.8	論文構成	13
1.9	参考文献	14
第2章	各層の成膜方法の確立	15
2.1	はじめに	15
2.2	電子輸送層	15
2.3	酸化チタン層の透過率・反射率、電気特性評価	16
2.4	酸化チタン層の GI-XRD 評価	17
2.5	正孔輸送層	18
2.6	ペロブスカイト層	19
2.7	アンチソルベント法	19
2.8	ペロブスカイト単膜評価	21
2.9	まとめ	22
2.10	参考文献	23
第3章	ペロブスカイト太陽電池初期特性と透明電極の影響	24
3.1	はじめに	24
3.2	ペロブスカイト太陽電池の構造	24
3.3	FTO 透明電極の抵抗率測定	25
3.4	FTO 透明電極の光学特性	26
3.5	FTO 透明電極が光電変換効率に与える影響	28
3.6	まとめ	30
3.7	参考文献	30
第4章	電荷分離層、電荷輸送層が光電変換効率に与える影響	31
4.1	はじめに	31
4.2	正孔輸送層へのドーピング	31
4.3	I-V 特性のドーピング比較	32
4.4	膜厚の最適化	33

4.5 I-V 特性の膜厚比較.....	35
4.6 まとめ.....	36
4.7 参考文献.....	36
第5章 ペロブスカイト層のアニール条件が特性に与える影響.....	37
5.1 はじめに.....	37
5.2 アニール温度が光電変換効率に与える影響.....	37
5.3 アニール温度がペロブスカイト膜に与える影響.....	39
5.4 アニール時間が光電変換効率に与える影響.....	41
5.5 アニール時間がペロブスカイト膜に与える影響.....	42
5.6 まとめ.....	44
5.7 参考文献.....	46
第6章 総括.....	47
6.1 各章で得られた知見の要約.....	47
6.2 総括.....	48
第7章 謝辞.....	50

第1章 背景

1.1 はじめに

私たちは生活に関わるエネルギー供給源の多くを化石燃料に頼っている。しかしながら資源の問題や環境負荷への配慮から再生可能エネルギーの普及が急がれており、中でも太陽光発電は有力な候補として積極的な研究開発が続けられている。

太陽電池は使用される材料によって大まかにシリコン系、化合物半導体系、有機系の3種類に分けることができる。現在実用化されている太陽電池はシリコンを使用した物が主流である。しかしながらシリコンを原料とした太陽電池は原料自体の精製コストと太陽電池の製造コストが高く、環境に対する影響を考えると改善の余地が残されている。一方で化合物半導体系はシリコン系に比べて高効率であるが、材料、製造費が高額で宇宙開発などの限られた用途への使用に限定されており、有機系は変換効率と耐久性に問題があるため実用化には至っていない。そこで近年、シリコンに代わる新しい太陽電池の材料として有機無機ペロブスカイトが注目されている。従来の色素増感太陽電池の構造を元に正孔輸送層を固体化し、電荷分離層にペロブスカイト型結晶を用いたこの太陽電池は、溶液の塗布によって作製でき、高い変換効率を実現するポテンシャルを秘めている。加えて、その変換効率の急速な向上も注目を集めており、2009年に最初の発表がされてからわずか10年ほどでシリコン系の最高変換効率を追い抜いたことも大きな特徴である。[1] 図 1.3.2 にアメリカの国立再生可能エネルギー研究所(NREL)が認証した最高変換効率の推移をまとめたものを示す。黄色の点線で表されたペロブスカイト系の急速な変換効率の向上がよく分かる。

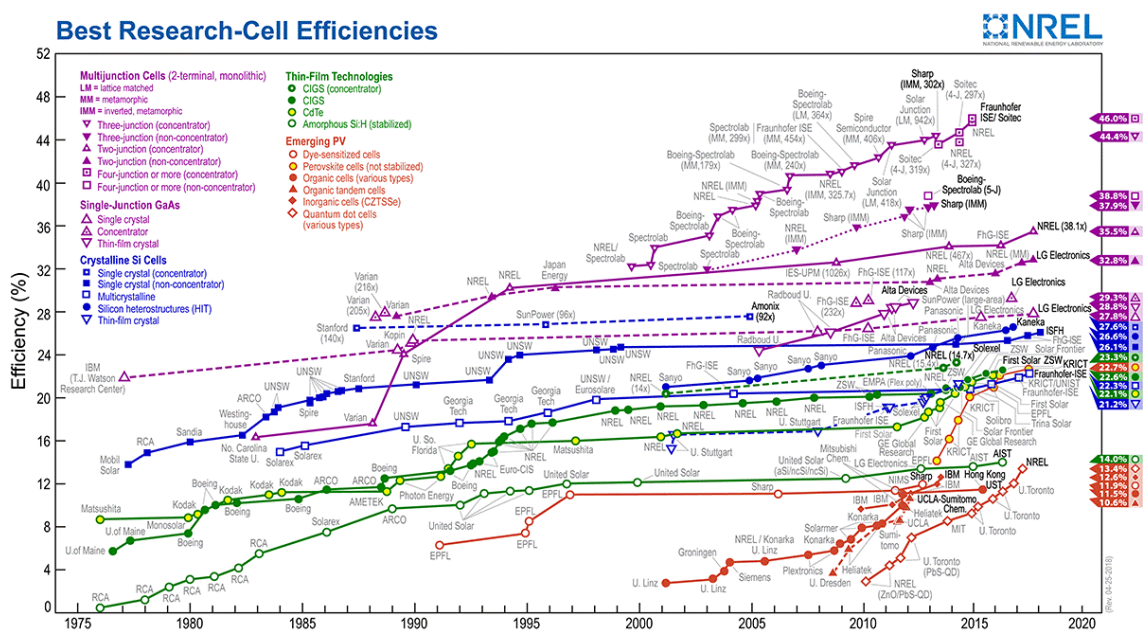


図 1.1.1 太陽電池種類毎の最高変化効率

1.2 ペロブスカイト太陽電池の起こり

ペロブスカイトとは ABX_3 で表せる結晶構造で、A,B サイトには陽イオン、X サイトには陰イオンが入る。A,B,X に入る分子にそれぞれ種類があり、組み合わせを考えると非常に多くの化合物が考えられる。種類は多いものの、その多くは天然には存在せず人工的に合成され、コンデンサなどに用いられるチタン酸バリウムもペロブスカイト構造を持つ。ペロブスカイト結晶構造が安定に存在するのは各サイトの大きさから計算される許容因子の値が 0.75~1.1 の範囲であることが知られている。 [2]太陽電池の材料としては、2009 年に桐蔭横浜大学の宮坂教授らによる色素増感太陽電池の増感材として用いられたのが始まりで、ここからペロブスカイト太陽電池としての研究が行われる様になった。この時点での変換効率は $CH_3NH_3PbBr_3$ が 3.1%、 $CH_3NH_3PbI_3$ が 3.8%であった。 [3]この変換効率の違いはバンドギャップによるもので、 $CH_3NH_3PbI_3$ の方が広いため吸収に優れる。その後、2011 年に $CH_3NH_3PbI_3$ 量子ドットを用いた構造で、ペロブスカイト層のアニール温度、酸化チタン層の膜厚などを最適化することで変換効率は 6.5%を達成した。 [4]しかし、色素増感太陽電池の構造では $CH_3NH_3PbI_3$ が電解質に溶解してしまうため長期的動作に問題があった。そこで液体の電解質を spiro-OMeTAD を用いた正孔輸送層に変えた全固体構造を採用し 9.7%の変換効率を達成したことで一躍脚光を浴びるようになった。このときのサンプルは下層から、FTO/酸化チタン緻密層/酸化チタン多孔質層/ $CH_3NH_3PbI_3$ ペロブスカイト層/正孔輸送層 (spiro-OMeTAD)/金電極の構造をとっている。この構造がペロブスカイト型太陽電池の原型となっており、現在でも同様の構造が用いられることが多い。 [5]

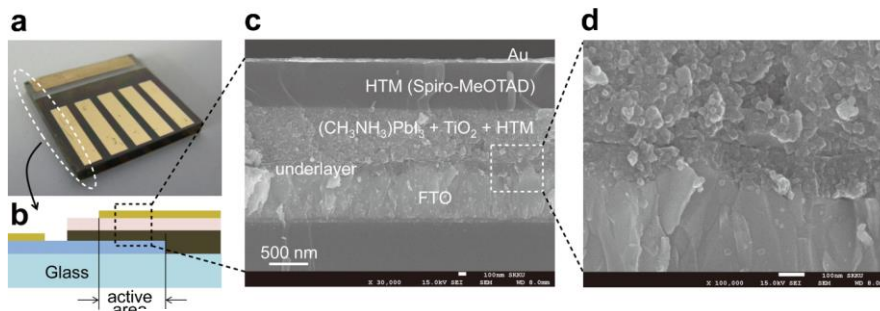


図 1.2.1 全固体ペロブスカイト太陽電池 [5]

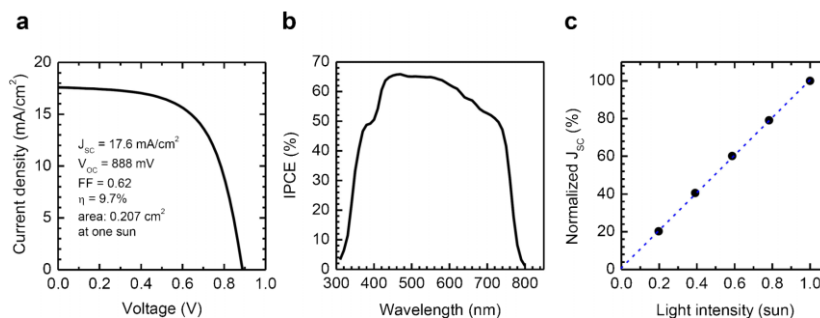


図 1.2.2 全固体ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率 [5]

1.3 変換効率の理論限界

太陽光は幅広い波長の光を含んでいる。NREL では太陽光スペクトルの数値データを公開している。図 1.3.1 に太陽光スペクトルを示す。太陽光は地球上に等しく照射されているが、測定地点に届くまでに通る大気の種類によってスペクトルが変化する。AM は観測地点の緯度を考慮した太陽スペクトルの値で、日本では AM1.5 の値を使用している。AM 後につく数字は光が測定地点までに通過する大気の種類を表しており、AM0 は大気による影響を考慮しない大気圏外、AM1 は地表面に対し垂直に入射する赤道上で測定した太陽光のスペクトルである。AM0 とくらべ、AM1.5 では大気中の窒素、酸素、水蒸気などの分子による吸収のためエネルギーの減少が見られる。 [6]

太陽光は幅広い波長を含むものの、太陽電池が吸収できるのは材料のバンドギャップを超えるエネルギーを持った光だけである。そのため全ての波長の光を吸収するには小さなバンドギャップの材料を用いればよいと考えることもできる。しかし、1961 年に Shockley と Queisser は半導体を用いた太陽電池の最大変換効率は 32.7% が限界であると提唱した。この二人によって求められた変換効率のバンドギャップ依存性に関する曲線を図 1.3.2 に示す。 [7] バンドギャップを狭めるとフェルミレベルの差が小さくなるため開放端電圧が減少し、バンドギャップを広げると透過する波長が多くなり短絡電流密度が減少するため、1.4eV 付近で変換効率は最大をとる。

図 1.3.3 に示すように、本研究で用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池材料についても、1.5eV 前後の理想的なバンドギャップを有する事が知られている。また、ペロブスカイトはアニオン、カチオンサイトを置換することによりバンドギャップを調節することができる。1.2 で述べたように A,B,X サイトの組み合わせは非常に多く、最近では理化学研究所がスーパーコンピューター「京」を用いて人体に有害な鉛を含まないペロブスカイト材料の探索を行った報告もされている。 [8] この A,B,X サイトの組み合わせには制限があり、ペロブスカイト結晶構造をとることができる指標であるトレランスファクターによって決められる。(1) にトレランスファクターの式を示す。 r_A 、 r_B 、 r_X は A、 B、 X それぞれのイオン半径を表す。 A と X サイトのイオン半径が同程度で、トレランスファクターが $0.75 < t \leq 1$ の範囲であるとペロブスカイト構造が現れる。

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

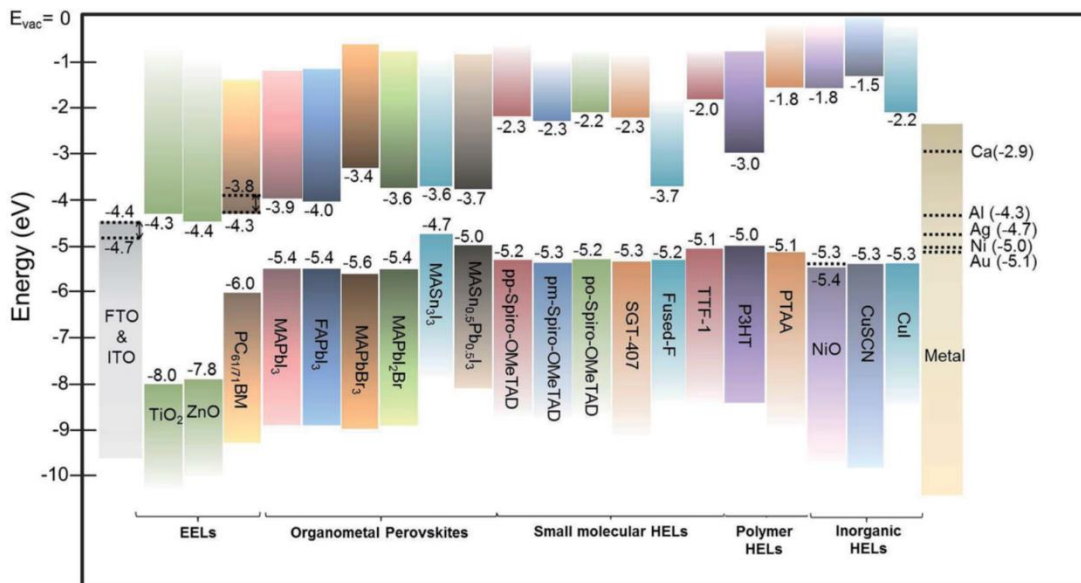


図 1.3.3 材料ごとのエネルギー準位比較 [27]

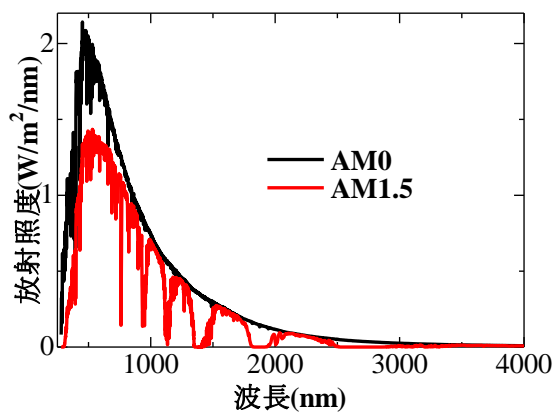


図 1.3.1 太陽光スペクトル [1]

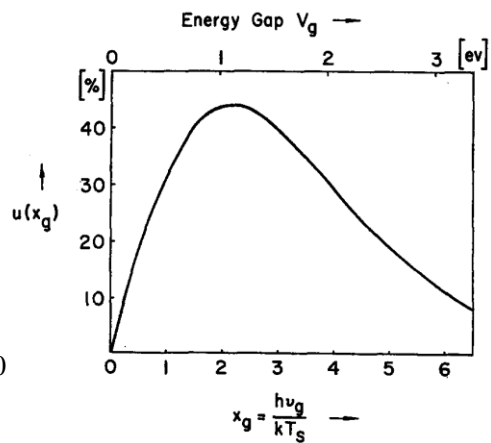


図 1.3.2 変換効率理論限界 [7]

1.4 CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイトの特徴

本研究で使用するペロブスカイト太陽電池には次に挙げる太陽電池の材料として適する特徴を3つ備えている。まず、太陽電池に適したバンドギャップを持つことである。1.3で述べたように Shockley と Queisser によって太陽電池の変換効率には理論限界があり、変換効率が最大となるときのバンドギャップは 1.4 eV である事が求められている。本研究で使用する CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイトのバンドギャップは 1.55 eV であり、最大で 30%の変換効率を実現するポテンシャルを持っている。

二つ目は吸収係数が大きく、入射光の吸収が効率よく行えることである。図 1.4.1 に各種半導体の吸収スペクトルを比較した図を示す。現在太陽電池材料として主流のシリコンの吸収係数は光子エネルギーの増加に伴って緩やかに上昇していくことが分かる。そのため、可視光領域(約 1.5 ~ 3.2 eV)では光を吸収する量があまり多くないことから入射光を十分に吸収するためには膜厚を増やす必要がある。CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイトは 1.5eV 付近から吸収がはじまり、急峻な吸収係数の立ち上がりをもつ。吸収の始まった後も宇宙開発などに用いられる高効率な太陽電池材料であるガリウムヒ素に匹敵する $10^4 \sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ の高い値を持つことが分かる。そのため可視光領域でもシリコンに比べ大きな吸収係数を持っており、太陽電池を作製する際に少ない膜厚で済み、材料の節約ができる。 [9]

三つ目は溶液の塗布で低コストかつ簡単に成膜することができる。従来の結晶シリコン太陽電池の作製は 800°Cを超える高温で不純物を拡散させることで pn 接合を形成させる。また、表面電極の形成にも同様に高温を必要とする。これに比べ、ペロブスカイト太陽電池は発電層の成膜に 100°Cの低温焼結で形成できるため基板の選択の幅が広がり、プラスチックなどの曲げられる基板も使用することができる。また、紙に印刷を行うようにロール to ロール方式で製膜ができるようになれば大量生産にも対応できる。

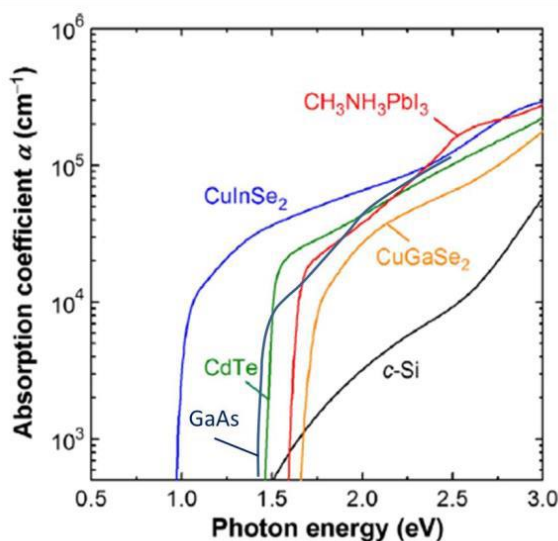


図 1.4.1 吸収係数の材料比較 [9]

1.5 光電変換効率の導出方法

図 1.5.2 に本研究に用いたペロブスカイト型太陽電池の構造の模式図を示す。本研究では電荷分離層に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト、電子輸送層に酸化チタン、正孔輸送層に spiro-OMeTAD、陰極にはフッ素ドープ酸化スズ透明電極を、陽極には金を用いた。どの層にも前述した初期の全固体ペロブスカイト太陽電池に用いられた一般的な材料を用いている。構造による分類では電子輸送層側から光を入射させる多孔質構造である。

光電変換効率はソーラーシミュレーターからの 1SUN ($100\text{mW}/\text{cm}^2$) 条件の疑似太陽光を照射し、電圧を変化させたときの電流値を測定することによって求める。測定によって得られる I-V 特性は図 1.5.1 のようになる。測定によって得られる電流値は負の値であるが、第一象限に反転させたグラフが用いられることが多い。電圧を印加していないときの電流値を短絡電流(I_0)、電流値が 0 A の時の印加電圧を開放端電圧と呼ぶ。

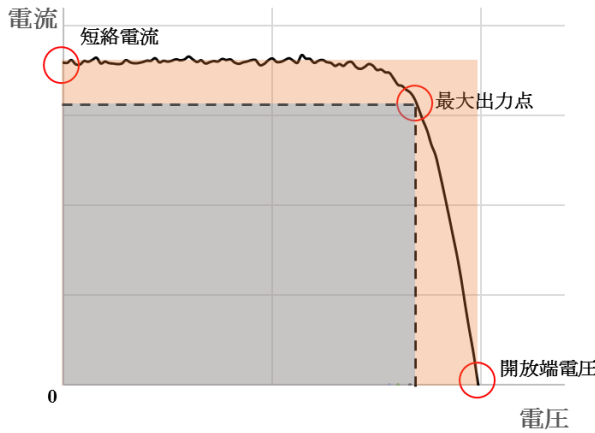


図 1.5.1 太陽電池 I-V 特性

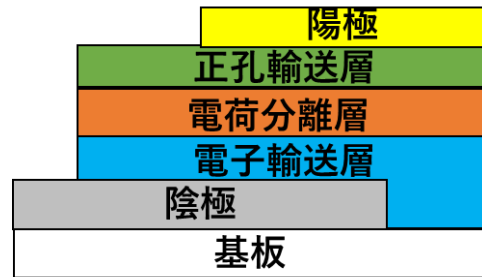


図 1.5.2 太陽電池構造

実際の電流電圧特性 I の式はダイオードの飽和電流 I_0 、ボルツマン定数 k 、素電荷 q 、絶対温度 T 、印加電圧 V を用いた(2)の式で表される。太陽電池は光を照射せず発電を行わないときはダイオードと同じ整流性を示すため、光を照射することによって発生した電流を I_l とすると、全電流は I_l からダイオード電流を差し引いた式で表される。

実際のサンプルには層自体の抵抗やピンホールなどが作る外部の回路へ流れるリーク電流が存在するため取り出せる電流は少なくなる。そこで(2)式を展開し、寄生抵抗を直列抵抗 R_s 、並列抵抗 R_{sh} でモデル化することで (3)式で表すことができる。図 1.5.3 に内部抵抗を含めた太陽電池の等価回路を示す。直列抵抗は各層の抵抗値を、並列抵抗成分はピンホールなどによるリーク電流に対応しており、理想的な太陽電池は R_s が 0 で電圧降下がなく、 R_{sh} は無限に大きく、余分な回路が含まれない状態である。

$$I = I_l - I_D = I_l - I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (2)$$

$$I = I_l - I_0 \left[\exp \frac{q(V + I \cdot R_s)}{nkT} - 1 \right] - \frac{V + I \cdot R_s}{R_{SH}} \quad (3)$$

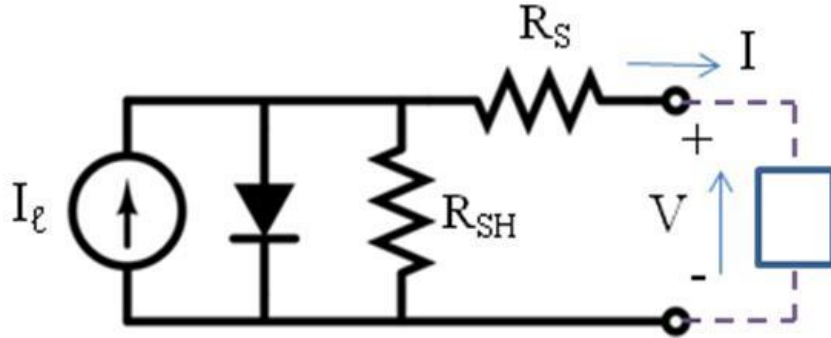


図 1.5.3 太陽電池等価回路 [10]

光電変換効率 η は入射光のエネルギー (P_{in}) に対して取り出すことができる電力であり、短絡電流、開放端電圧と曲線因子の積を入射光エネルギーで割ることで求められる。曲線因子は最大出力 (P_{MAX}) を開放端電圧と短絡電流の積 (P_T) で割ったもので、図 1.5.1 で灰色と橙色で示した面積の比で表され太陽電池の品質の目安となる。内部抵抗は I-V 曲線の傾きから概算することができ、その増減は曲線因子にも影響する。変換効率の向上には短絡電流、開放端電圧だけでなく、内部抵抗を理想状態に近づけ曲線因子をいかに大きくすることも重要である。 [10] [11]

$$\text{曲線因子} = \frac{P_{MAX}}{P_T} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{in}} \quad (5)$$

1.6 ペロブスカイトに関する先行研究と課題

既に述べたようにペロブスカイト材料は太陽電池に適した特徴を有し、これまでの研究によって実際に高い変換効率の太陽電池が実現している。しかしながら作成毎の特性にばらつきがあり、再現性が実用化の壁となっている。現在では、ばらつきの原因としてペロブスカイト膜の被覆率が悪いことにより、電子輸送層と正孔輸送層が接触してしまうという表面形状の劣化が主な原因と考えられている。これまでに均一で再現性の高いペロブスカイト層の成膜方法の確立のため蒸着や二液法、浸漬法といった方法が検討されてきた。しかしながら、プロセスの増加は製造コストを増加させる可能性もあるため、手順やパラメータが少なく簡便であることが望ましい。

Dong らはペロブスカイトの X サイトに I_2 と Cl_2 の両方を用いた、 $MAPbI_{3-x}Cl_x$ ペロブスカイトを太陽電池に使用することで表面被覆性が向上し、再現性が改善される事を示した。図 1.6.1 に前駆体溶液の種類毎の表面 SEM 画像を示す。(A)、(B)は $MAPbI_{3-x}Cl_x$ ペロブスカイト表面で、結晶が成長し、基板表面の被覆性がよくピンホールなども見られない。一方で PbI_2 のみを用いた $CH_3NH_3PbI_3$ ペロブスカイト表面の(D)は柱状の結晶がみられ、 $PbCl_2$ を用いた $CH_3NH_3PbCl_3$ 表面の(E)では $CH_3NH_3PbI_3$ より被覆性はよいものの、ピンホール以上に大きな空隙がみられた。 PbI_2 のみを用いたペロブスカイト膜は $100^\circ C$ で加熱を行うと数秒で暗い色に変わるのに対し、 $PbCl_2$ を用いたペロブスカイト膜は色の変化が非常に遅くなり、 $MAPbI_{3-x}Cl_x$ ペロブスカイト層の形成には 45 分以上の時間がかかる。このことから結晶化プロセスの速度がピンホール形成の原因であると考えられる。また、図 1.6.2 に示す光電変換効率のヒストグラムでは標準偏差は $\pm 2.2\%$ と小さく、再現性に優れる事を示している。 [12]

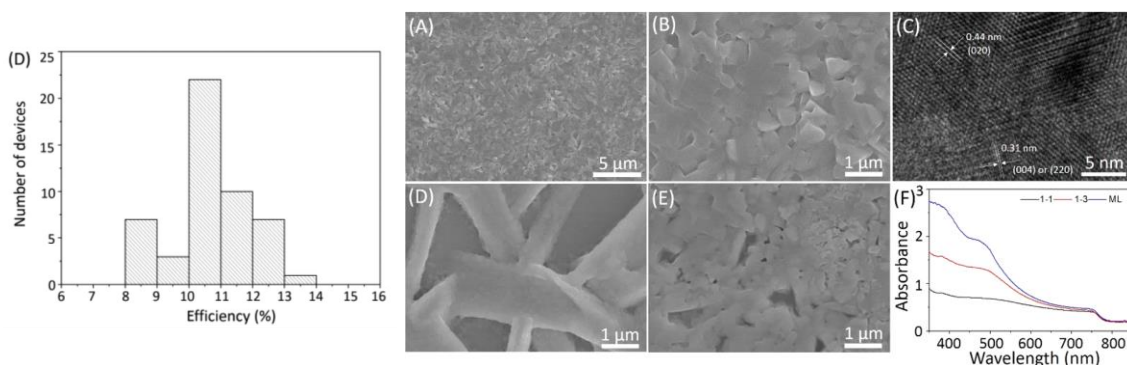


図 1.6.2 光電変換効率のばらつき [12]

図 1.6.1 前駆体溶液の表面 SEM 画像 [12]

また、簡便で効果的な方法として溶液の濃度を高くする方法が挙げられる。Dong らの報告によると $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ を用いたペロブスカイト太陽電池を作製する際、ペロブスカイト前駆体溶液を 40wt%~50wt% で変化させると溶液の濃度が高いほど結晶粒が成長しピンホールが減少する。40wt% では平均的なピンホールサイズが 135nm であるのに対して、濃度を 45wt% に上げることで 110nm までへり、50wt% ではピンホールは見られず緻密な膜が得られる。光電変換効率のばらつきを見てもその影響は明らかで、50wt% で平均 13% の効率と高い再現性を得ることができる。短絡電流密度、開放端電圧では 45wt%、50wt% の差は見られないものの、曲線因子のばらつきが抑えられていることがわかる。 [13]

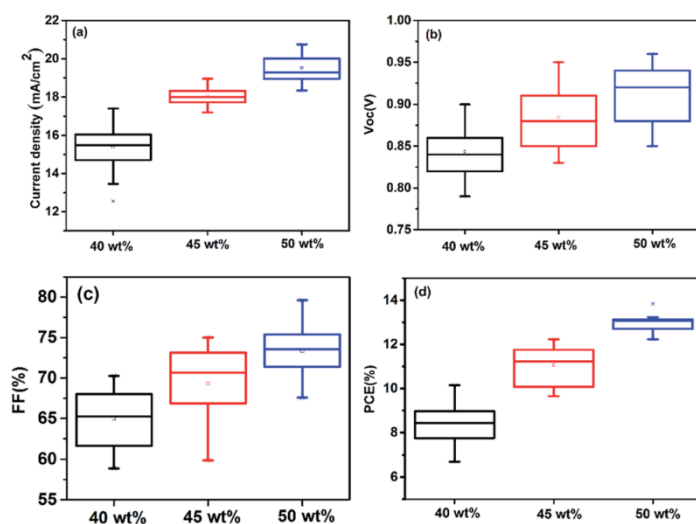


図 1.6.3 光電変換効率のばらつき評価 [13]

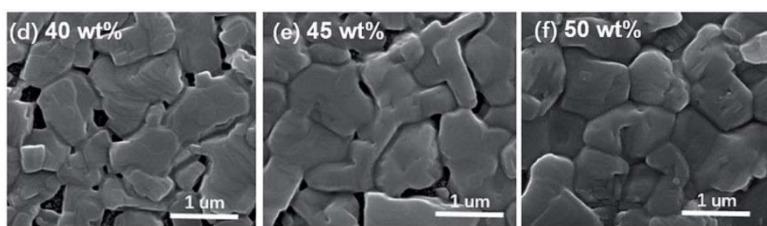


図 1.6.4 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ 表面 SEM 画像 [13]

1.7 本研究の目的

以上のようにペロブスカイト太陽電池は溶液塗布による単純かつ低温での作成が可能で、高効率が見込めるため、実用化に向けて変換効率の改善と新材料の模索、大面積化、長期安定性を目指した研究が各所で盛んに行われている。しかし、使用される材料の組み合わせが多く、環境によって作成条件の最適化が必要となる。本研究でもペロブスカイト太陽電池の研究の立ち上げにあたり透明電極の選択、電子・正孔輸送層とペロブスカイト層の成膜方法について最適化を行った。なかでもペロブスカイト層の特性は光電変換効率に与える影響が大きく、成膜後のアニール処理は特性を決める重要な工程である。

本研究の目的として自研究室での成膜条件の最適化と、ペロブスカイト層成膜後のアニール温度、時間が特性に及ぼす影響を調査した。

1.8 論文構成

第1章 背景・研究目的

本研究の背景および先行研究について述べ、本研究の目的を示した。

第2章 各層の成膜方法の確立

本研究で用いた材料、成膜方法を示し、各膜の光学特性や抵抗率を評価した結果について述べる

第3章 ペロブスカイト太陽電池初期特性と透明電極の影響

2章で示した成膜条件を用いて作製した太陽電池の初期特性と、透明電極が光電変換効率に与える影響について述べる。

第4章 電荷分離層、電荷輸送層が光電変換効率に与える影響

3章で得られた変換効率を改善するために行った各層の膜厚の最適化と正孔輸送層へのドーピングの効果について述べる。

第5章 ペロブスカイト層のアニール温度が特性に与える影響

ペロブスカイト層のアニール条件の違いによって特性に与える影響を、光学特性、電子顕微鏡観察、GI-XRDによる結晶性の評価と併せて述べる。

第6章 総括

本論文を総括し、本研究によって得られた知見をまとめる。

1.9 参考文献

- [1] NREL HP, “Best Research-Cell Efficiencies,”
<https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, .
- [2] 日本化学会, “ペロブスカイト関連化合物 機能の宝庫”, 学会出版センター,
No.32,1997.
- [3] A. Kojima, “Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells,” J. AM. CHEM. SOC., 2009.
- [4] Jeong-Hyeok Im, et al. “6.5% efficient perovskite quantum-dot-sensitized solar cell,” Royal Society of Chemistry, 3, (2011) 4088-4093.
- [5] Kim,Hui-Seon, et al. “Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9%,” Sci. Rep, (2012), 2, 591.
- [6] 佐藤勝昭, “「太陽電池」のキホン 新エネルギーの切り札となる太陽光発電のしくみ (イチバンやさしい理工系)”, SB クリエイティブ, 2011.
- [7] William Shockley and Hans J Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of pn Junction Solar Cells,” J. Appl. Phys. 32, (1961) 510.
- [8] Takahito Nakajima and Keisuke Sawada, “Discovery of Pb-Free Perovskite Solar Cells via High-Throughput Simulation on the K Computer,” J. Phys. Chem. Lett, 8,(2017)4826-4831.
- [9] 佐藤勝昭, “シリコンから化合物そしてペロブスカイト太陽電池,” 応用物理学会結晶工学分科会第 21 回結晶工学セミナーテキスト, 2017.
- [10] NATIONAL INSTRUMENTS HP, “第 II 部ー太陽電池セルの I-V 特性評価理論および LabVIEW 解析コード,” <http://www.ni.com/white-paper/7230/ja/>.
- [11] Peter Würfel, 太陽電池の物理, 丸善株式会社, 2010.
- [12] Dong Wang, et al. “Reproducible One-Step Fabrication of Compact MAPbI₃-xCl_x Thin Films Derived from Mixed-Lead-Halide Precursors,” Chem. Mater, 26, (2014) 7145-7150.
- [13] Dong Liu, et al. “Highly reproducible perovskite solar cells with excellent CH₃NH₃PbI₃xCl_x film morphology fabricated via high precursor concentration,” RSC Adv, 6. (2016) 51279-51285.

第2章 各層の成膜方法の確立

2.1 はじめに

電荷輸送層の材料選択は構造によってある程度の制限を受ける。ペロブスカイト太陽電池には光を入射する側に電子輸送層を使う構造と正孔輸送層を用いる逆構造の2種類がある。[14]どちらもペロブスカイト層への入射光をより多くするために透過率の高い材料を用いる。加えて、電荷輸送の妨げにならないよう材料同士の価電子帯、伝導帯のミスマッチがなるべく小さいことが望ましい。本研究では電子輸送層に酸化チタン、正孔輸送層には spiro-OMeTAD を用いた。ペロブスカイト太陽電池は様々な大学、企業で研究され報告がなされているが、成膜環境により各層成膜条件の最適化が必要となる。本章では本研究室で用いた材料、成膜方法を示し、各膜の光学特性や抵抗率を評価した結果について記載する。

2.2 電子輸送層

電子輸送層には酸化チタン層は正孔の逆流を防ぐ緻密層と、ペロブスカイト層の足場となる多孔質層の2種類を用いた。緻密層の成膜には原料を加熱した基板に吹き付けるスプレー熱分解法を使用した。酸化チタン原料の Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) 200 μ l とエタノール 7.5ml の混合溶液を 500 $^{\circ}$ C のホットプレート上に置いた FTO 基板に試薬スプレーで吹き付けて成膜した。吹き付けには as-one 社製の試薬スプレーを用いた。この成膜方法の問題として、手作業での成膜のため作成ごとに膜厚がばらついてしまう。成膜操作で注意したのは次の3点である。

- 試薬スプレーの角度を約 60 $^{\circ}$ にし、基板までの距離を 20~30cm 程度離す。
- ホットプレートを五等分する位置に 2 秒間隔でスプレーし、左右から交互に行う。
- 6 往復で溶液がなくなるように力を調節する。

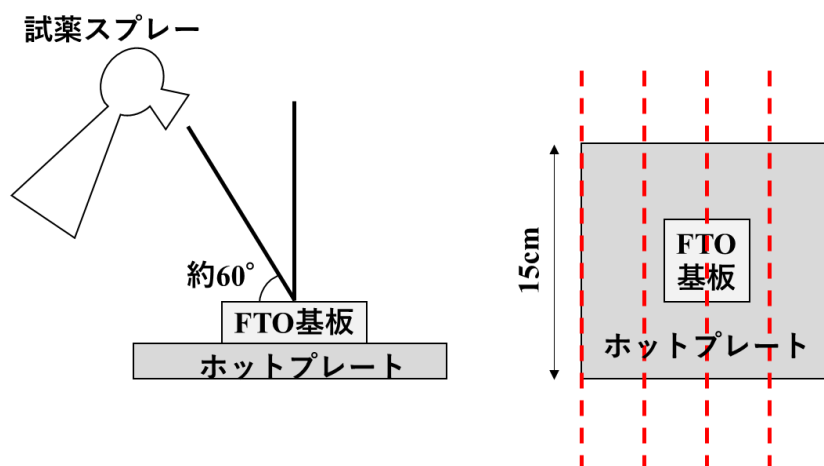


図 2.2.1 スプレー熱分解法による成膜

多孔質層は日揮触媒化成社製の酸化チタンのペースト(PST-18NR) 1g を 5.8ml のエタノールで希釈した溶液をスピコート法によって成膜した。成膜後、ホットプレートを用い大気雰囲気 125°C で 5 分間アニールを行った。続けてアニール炉に入れ、同じく大気雰囲気 500°C アニールを 30 分間行い焼結した。石英基板上に成膜した酸化チタン多孔質層と緻密層の表面形状を日立ハイテクノロジーズ製の SU8020 電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)の観察によって確認した。観察条件は加速電圧 1.0kV、エミッション電流 10 μ A、ワークディスタンス 8.5mm である。図 2.2.3 に多孔質層、図 2.2.2 に緻密層の SEM 画像を示す。

緻密層表面はピンホールなどもなく平滑な表面であった。一方で多孔質層は粗な膜が形成できていることが確認できた。膜を形成する粒子は正方形ではなく長方形に近いロッド状であることがみてとれる。ペースト中の酸化チタンは 18nm の粒径 [15]であるが、成膜された後の粒径は約 30nm であることが分かった。

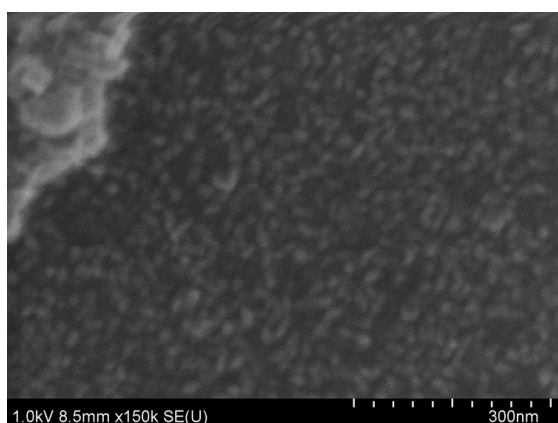


図 2.2.2 緻密層表面 SEM 画像

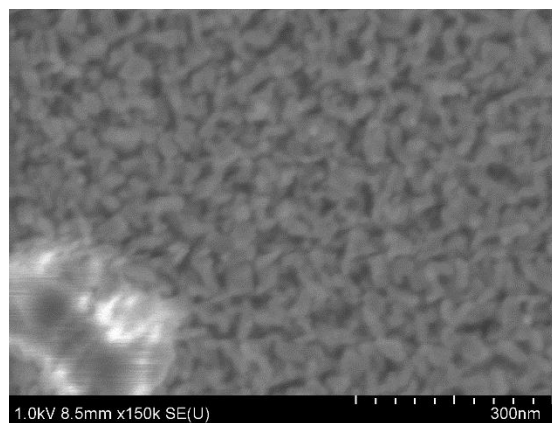


図 2.2.3 多孔質層表面 SEM 画像

2.3 酸化チタン層の透過率・反射率、電気特性評価

van der Pauw 法を用いたホール効果測定を用いて酸化チタン緻密層の抵抗率を求めた。合成石英基板上に上記の方法で酸化チタン層を成膜し 1cm 角に基板をカットした。その後四隅にインジウム半田で電極を付け測定を行った。測定の結果、抵抗率 $5.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ とかなり高く、取り出す電流を増やすためにできる限り薄くすることが望ましいが、ブロック層として機能する為にはある程度の膜厚を積むことが必要になる。分光エリプソメトリー測定によって酸化チタン層は 30~50nm の膜厚であるとわかった。

同作製サンプルを HITACHI U-4100 分光光度計を用い、5°の入射角で 200~2500 nm の範囲で波長を変えながら透過率と反射率を測定した。図 2.3.1 に緻密層の透過率反射率をまとめたものを $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトが吸収を持つ 300~800nm の範囲のみ示す。酸化チタン緻密層は 400nm 以上の波長で 80%の透過率を持ち、反射率も 400nm 以下の範囲で 20%以上の反射率でありバンドギャップ吸収に課題がある。

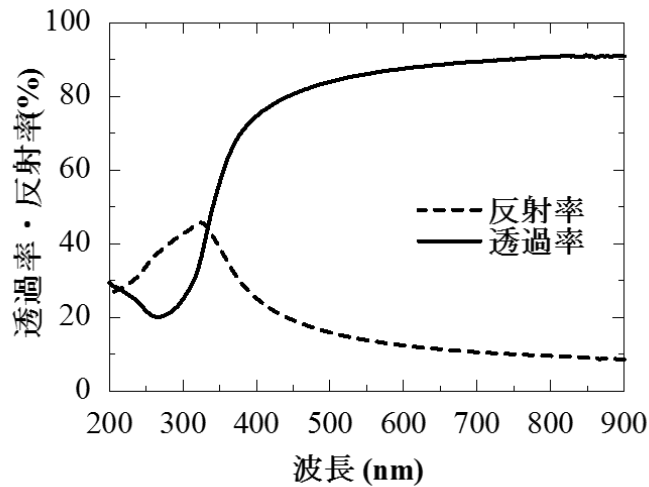


図 2.3.1 酸化チタン緻密層 光学特性

2.4 酸化チタン層の GI-XRD 評価

酸化チタンはルチル、アナターゼ、ブルッカイトの3種類の結晶形があり、アナターゼを高温で熱処理することによってルチルへと結晶形が変化する事が知られている。多孔質層の結晶性の違いによって電子の拡散長が異なり、光電変換効率に違いが見られる。[16][17] 本研究で使用したペースト中のチタニアはアナターゼ型の酸化チタン粒子で構成されており、成膜過程で結晶形が変化していないか GI-XRD によって評価を行った。[15]合成石英基板上に成膜した酸化チタン膜の GI-XRD 測定結果を図 2.4.1 に示す。

どちらも同じ位置に結晶ピークがみられた。Rigaku Corporation の統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL により、アナターゼ型のピークと一致したため、成膜過程でペースト中の酸化チタン粒の結晶形が変化していないことを確認した。

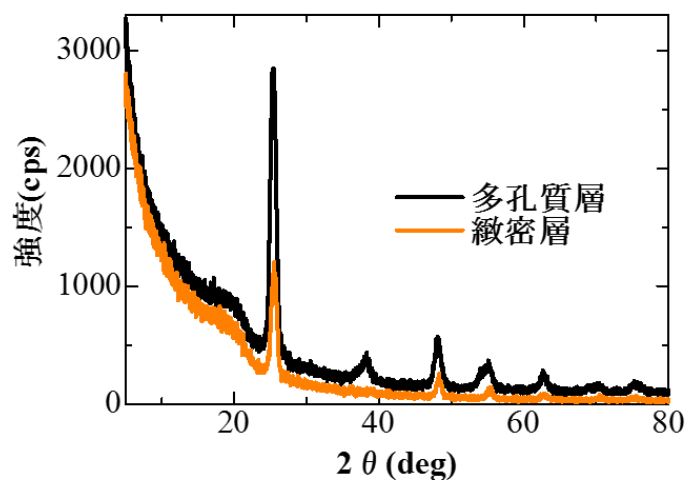


図 2.4.1 電子輸送層 GI-XRD 測定

2.5 正孔輸送層

正孔輸送層材料には N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-octakis(4-methoxyphenyl)-9,9'-spirobi[9H-fluorene]-2,2',7,7'-tetramine (spiro-OMeTAD) を使用した。この材料は初めて報告された全固体ペロブスカイト太陽電池に使用された正孔輸送材である。 [5]この材料の欠点として、そのままの状態では抵抗率が $1.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ と非常に高いことが挙げられる。 [14]溶液は spiro-OMeTAD 22mg をクロロベンゼン 300 μl に溶かし、4000rpm でスピコートによってグローブボックス内で成膜した。成膜後の加熱処理は行っていない。van der Pauw 法によるホール効果測定によって抵抗率の評価を行った。測定の結果、本研究室で作製された正孔輸送層は $9.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ と参考値と比べ2桁近く高い抵抗率となった。有機薄膜は物性に異方性を持つため、横方向の電流を測定するホール効果測定では、太陽電池として動作するときと同じ膜厚方向の電気伝導と異なる結果になると考えられる。

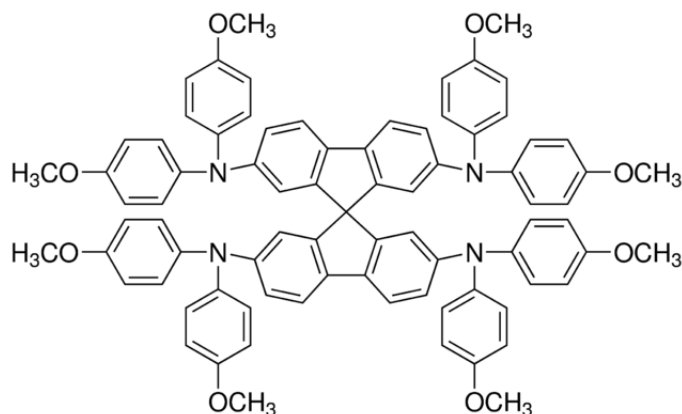


図 2.5.1 spiro-OMeTAD

2.6 ペロブスカイト層

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトはヨウ化メチルアンモニウム(MAI)とヨウ化鉛(PbI_2)の反応による成膜が基本である。電荷分離を担うペロブスカイト層の特性は光電変換効率への影響が大きいため、均一で高品質な膜の実現に向け材料や成膜手法について盛んに研究が行われてきた。本研究室で用いたスピスコート法に限定しても成膜過程で違いがあり、3つに分類ができる。MAI と PbI_2 をあらかじめ混合し塗布する一液法、[3]成膜された PbI_2 膜に MAI を塗布する二液法 [18]、 PbI_2 膜を MAI 溶液に浸す浸漬法 [19]がある。浸漬法は基板全体を溶液に浸すため緻密性が高く、二液法は MAI 溶液の塗布量が決まっているため成膜毎のばらつきが少ない。本研究では成膜のパラメーターが少なく導入しやすい一液法を採用している。また一液法の問題点であるペロブスカイト結晶の不均一性を補うため、スピスコート中に貧溶媒を滴下するアンチソルベント法を併用した。本研究室でのペロブスカイト層成膜方法の確立を目指し、各種特性の評価を行った結果について述べる。

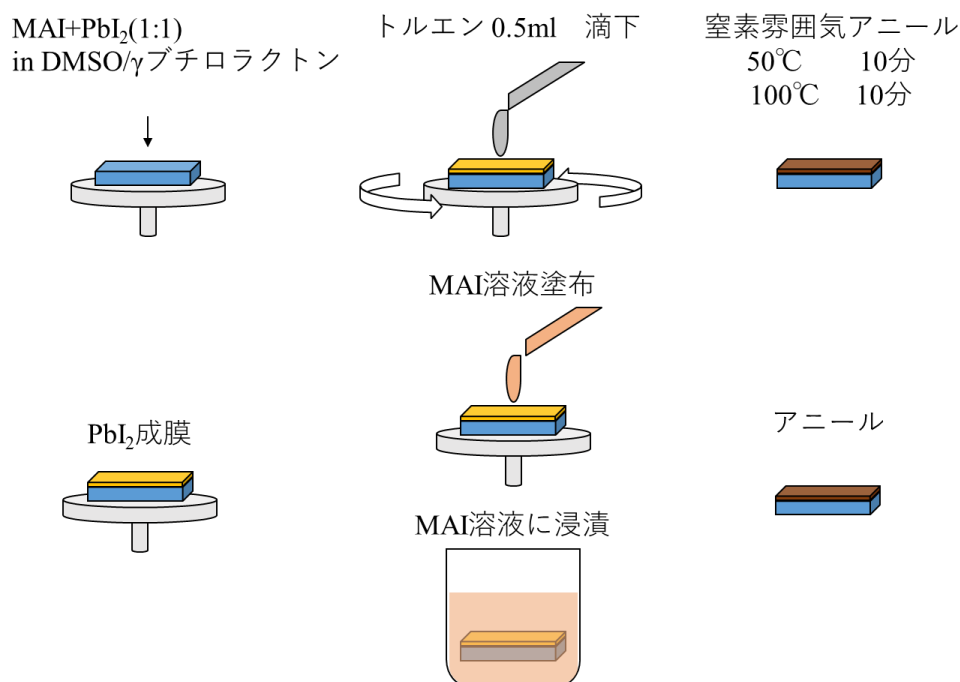


図 2.6.1 ペロブスカイト成膜方法

2.7 アンチソルベント法

スピスコート法により成膜されるペロブスカイト層は結晶化の速度が遅いため結晶粒が大きいものの、基板全体を覆うことができず多数のピンホールができてしまう。このペロブスカイト層に存在するピンホールは並列抵抗として働き、リーク電流増大の原因となる。アンチソルベント法はペロブスカイト層成膜中にクロロベンゼンなどの貧溶媒を添加することで溶媒中の MAPbI_3 の溶解度を下げ、結晶化を促進させる方法である。成膜を1つの工程

で済ませられ再現性の高い方法として知られる。 [20]

スピコート中のペロブスカイト膜は時間経過で段階的に状態が変化する。スピコート開始直後の初期段階では、基板に乗った余分な溶液が回転によって飛ばされる。第二段階では溶媒の蒸発が始まり、第三段階では膜の乾燥が始まり結晶化が始まる。貧溶媒は第二段階の間に滴下し、結晶化を促進することで均一な膜が形成される。 [20]本研究の初期は、5000rpm に達してから 12 秒後に貧溶媒のトルエンを 0.5ml 滴下し成膜を行った。ペロブスカイト溶液は東京化成工業株式会社製の PbI_2 /MAI(1:1)-DMF Complex 0.336g を γ ブチロラクトン 180 μl とジメチルスルホキシド 120 μl の混合溶媒に加えグローブボックス内で作製した。溶液は実験毎に使用する分量のみ作製し、500rpm で一晩攪拌している。図 2.7.1 にペロブスカイト層成膜に使用したスピコートレシピを示す。

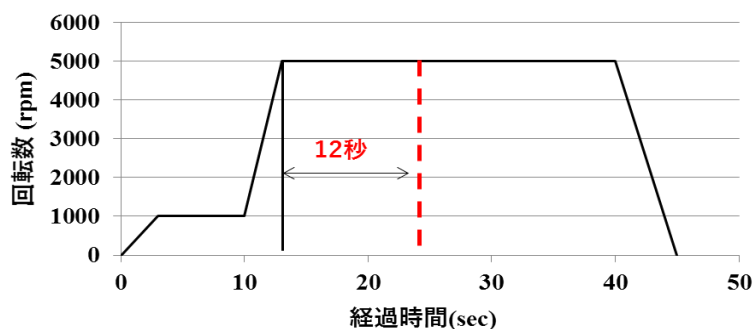


図 2.7.1 ペロブスカイト層スピコートレシピ

ここまで示したレシピを用いて、太陽電池の構造と同じサンプルを作製し SEM 観察することで各層の膜厚を確認した。測定は加速電圧 2.0kV、エミッション電流 10 μA 、ワークファンクション 8.3mm の条件で行った。図 2.7.2 に断面 SEM 画像を示す。

各層の膜厚は酸化チタン多孔質(meso)層 300nm、ペロブスカイト(Pvk)層 150~180nm、正孔輸送(HTL)層 450nm の膜厚である事を確認した。酸化チタン緻密層は薄いため SEM 画像から判別することはできなかった。吸収層のペロブスカイト膜が電荷輸送層よりも薄く、特に正孔輸送層は 3 倍近い厚さである。2.5 で報告したように電荷輸送層は抵抗率が高いため膜厚が厚い分、抵抗成分の増大が問題となると考えられる。

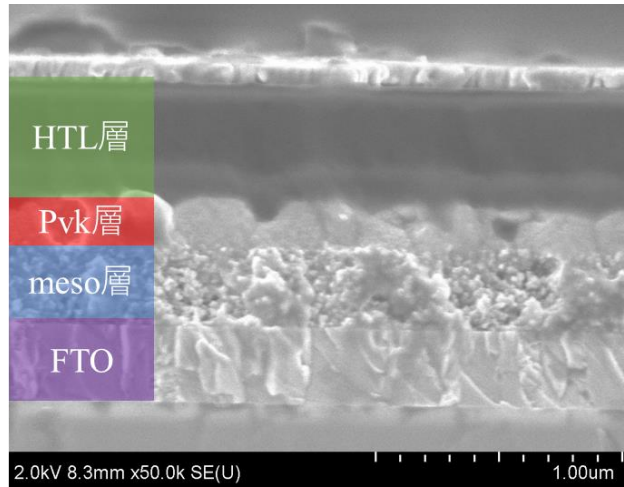


図 2.7.2 ペロブスカイト太陽電池断面 SEM 画像

2.8 ペロブスカイト単膜評価

ペロブスカイト層は入射した光を吸収し電荷分離を行うため、膜の光学的な特性が重要になる。UV オゾン処理 10 分を施した 3cm 角の石英基板上にペロブスカイトを成膜し、分光光度計によって透過率、反射率を測定した。得られた透過率、反射率のデータを用い、(6) の計算式から求めた吸収係数(α)と光子エネルギーの関係を図 2.8.1 に示す。T,R は透過率、反射率、d はペロブスカイト層の膜厚を表す。ペロブスカイト層の膜厚は 1.7 で示したサンプル断面の SEM 画像から 150nm であると仮定した。

本研究室で成膜した $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト層は既に報告されたものと同じく 1.5eV 付近から急峻に立ち上がり 10^5cm^{-1} の高い吸収係数を示した。この吸収係数の値を用い、成膜された 150nm のペロブスカイト層が入射光をどの程度吸収できるかをランベルトベールの式を用いて計算した。入射光強度 I_0 、透過光強度 I_x 、吸収係数 α 、膜厚を x として式を(7) に示す。吸収端付近の $6 \times 10^4\text{cm}^{-1}$ を例にとると、膜厚 150nm では $1 - \exp(-6 \times 10^4 \times 150 \times 10^{-7}) \times 100 = 59\%$ と計算でき、入射光の 60%程度しか吸収を行えていない事が分かった。吸収量を上げるために膜厚を増やす必要があると考えられる。膜厚の最適化については 4 章に記載する。

$$\alpha = -\frac{\ln\left[\frac{T}{1-R}\right]}{d} \quad (6)$$

$$\frac{I_x}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad (7)$$

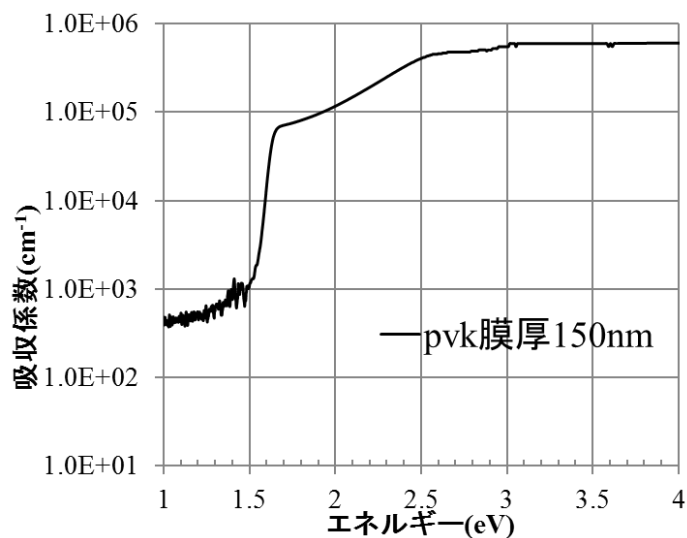


図 2.8.1 CH₃NH₃PbI₃ 吸収係数

2.9 まとめ

各層の成膜条件を明らかにし、単膜の物性評価を行った。酸化チタン層緻密層は $5.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率と 400nm 以上の範囲で 80% の高い透過率を持つことが分かった。多孔質層は、表面の SEM 観察から長辺 30nm 酸化チタン粒子が集まった粗な膜が形成されていることが確認でき、原料ペースト中のアナターゼ酸化チタン粒子はアニール炉で 500°C アニールを行ってもアナターゼのままであることが GI-XRD 評価によって分かった。Spiro-OMeTAD を用いた正孔輸送層は $9.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の高い抵抗率を示し、報告されている抵抗率と比べ 2 桁近く高い結果となったため、van der Pauw 法を用いたホール効果測定ではなく縦方向に電圧を掛け I-V 測定の結果から抵抗率を測定し再評価する必要がある。ペロブスカイト層の SEM 観察で膜厚方向に粒界のない良好な結晶性であることがわかった。断面 SEM 画像から各層の膜厚が酸化チタン多孔質層 300nm、ペロブスカイト層 180~200nm、正孔輸送層 450nm であることを確認した。酸化チタン緻密層の膜厚は SEM 画像から判別することはできなかった。CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト膜は光子エネルギー 1.5eV から吸収がはじまり $1.0 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ の高い吸収係数を持つ。しかし、150nm の膜厚では入射光の 60% 程度しか吸収できていない。正孔輸送層の抵抗率や各層の膜厚について改善の余地があり、最適化が必要であると考えられる。

2.10 参考文献

- [14] SIGMA-ALDRICH HP, “ハイブリッド型ハライドペロブスカイト太陽電池の最近の進展,” <https://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/org-electronics/halide-perovskites-solar-cells/hybrid-halide-perovskites-based-solar-cells.html>.
- [15] Tsuguo Koyanagi, et al. “色素増感型太陽電池の技術動向および日揮触媒化成の取り組み,” 日揮技術ジャーナル Vol.1 No.7, (2011).
- [16] Atsushi Kogo, et al. “Brookite TiO₂ as a low-temperature solutionprocessed mesoporous layer for hybrid perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*,3, (2015) 20952-20957.
- [17] Jin-Wook Lee, et al. “Rutile TiO₂-based perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A* ,2, (2014) 9251-9259.
- [18] Z. Xiao, “Efficient, high yield perovskite photovoltaic devices grown by interdiffusion of solution-processed precursor stacking layers,” *Energy Environ. Sci*, (2014).
- [19] J. Burschka, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,” *Nature*, (2013).
- [20] M. Xiao, “A Fast Deposition-Crystallization Procedure for Highly Efficient Lead Iodide Perovskite Thin-Film Solar Cells,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2014).

第3章 ペロブスカイト太陽電池初期特性と透明電極の影響

3.1 はじめに

2章では各層の成膜方法を示し、単膜評価を行った結果について述べた。本章では研究初期に作製した太陽電池の光電変換効率の結果と測定環境について記述する。

3.2 ペロブスカイト太陽電池の構造

ペロブスカイト太陽電池はこれまで数々の報告がなされているが、構造の違いによって3種類に分けることができる。①多孔質層を用いる構造、②多孔質層を用いない平面構造、③透明電極上に正孔輸送層を用いる逆構造がある。ペロブスカイト太陽電池では陰極側から光を照射するため、スズドープ酸化インジウム (ITO)やフッ素ドープ酸化スズ(FTO)などの透明電極を用いる。[14]入射光を多く取り入れるためには、より透過率の高いITOを使うことが望ましいが、酸化チタンなどの材料を使う場合500°Cでの加熱を行うため、熱安定性の悪いITOではなくFTOを用いる必要がある。また、透明電極には高い透過率と導電性の両方が要求されるが、一般的にこの2つの特性はトレードオフの関係にある。本研究では電子輸送層に酸化チタンを使用するため熱的安定性に優れるFTOを使用した。

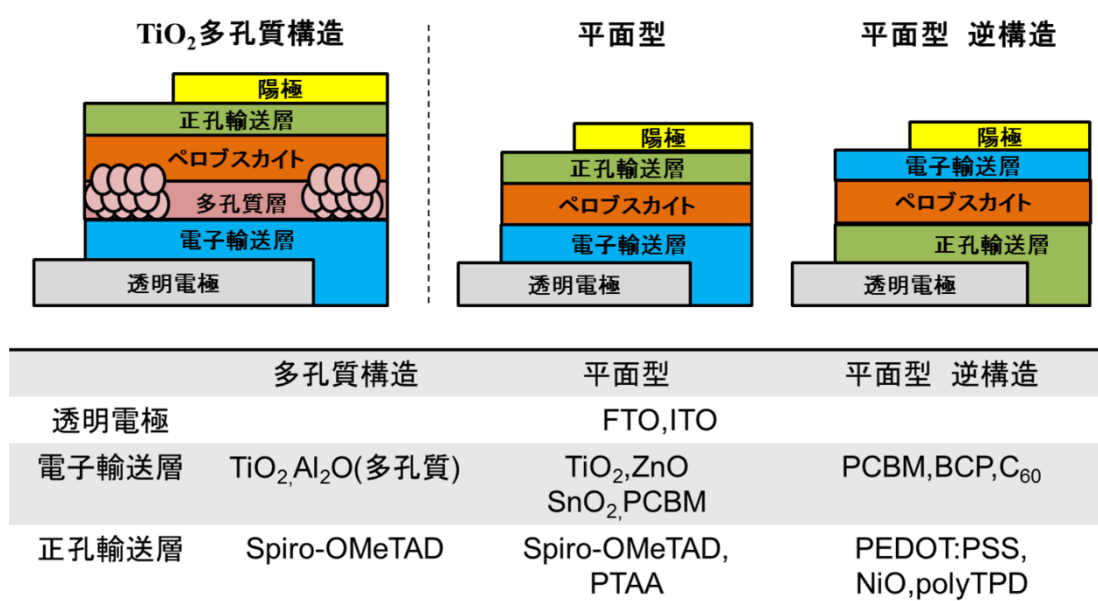


図 3.2.1 ペロブスカイト太陽電池 構造の種類

しかしながら、FTO 基板の購入に際して透過率、抵抗率のどちらがより変換効率に影響を与えるかは不明であった。本章では Pilkington 製の高透過率 TEC15 基板と低抵抗 TEC7 基板の2種類の基板が光電変換効率に与える影響について比較を行う。物性評価には分光光度計による光学特性、ホール効果測定による抵抗率、シート抵抗を調査した。加えてサンプル

ルにアニール処理をし、作製条件における FTO 基板の耐熱性についても評価を行った。

3.3 FTO 透明電極の抵抗率測定

van der Pauw 法によるホール効果測定によって TEC7 基板と TEC15 基板のシート抵抗、抵抗率、キャリア濃度、移動度について評価を行った。測定サンプルは基板を 1 cm 角の正方形にカットしたものを用意し、四隅に測定用のプローブを直接接触させた。用意したサンプルを測定した後、プロセス最高温度の 500°C でアニールし、測定を行うことで熱に対する安定性を評価した。アニール処理にはセラミックホットプレートを用い、大気雰囲気です 1 時間行った。表 1 にそれぞれの測定結果を示す。

表 1 電気特性の FTO 基板比較

アニール温度(°C)	TEC7基板		TEC15基板	
	アニール前	500	アニール前	500
シート抵抗(Ω/\square)	7.38	7.60	12.78	12.80
抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	3.69×10^{-4}	3.8×10^{-4}	6.39×10^{-4}	6.40×10^{-4}
キャリア濃度 (cm^{-3})	8.70×10^{20}	8.04×10^{20}	5.54×10^{20}	5.62×10^{20}
移動度 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	32	34	29	29

製造元が示す基本情報では TEC7 基板のシート抵抗は $\sim 7 \Omega/\square$ [21]、TEC15 基板では $\sim 13 \Omega/\square$ [22]であるため、およそ同じ値を得た。電子輸送の妨げとなるシート抵抗、抵抗率はどちらの基板でもアニールの前後で変わらないことを確認した。

抵抗成分で比較すると TEC7 基板の抵抗率は桁での変化は見られず、シート抵抗が約半分であり、導電性に優れることがわかる。

3.4 FTO 透明電極の光学特性

分光光度計を用い、5°の入射角で 200～2500 nm の範囲で波長を変えながら FTO 基板の透過率、反射率の測定を行った。

図 3.4.2、図 3.4.1 にそれぞれアニール温度ごとの透過率、反射率のグラフを示す。透過率が実線、反射率が破線である。グラフ内には抵抗率測定と同条件でアニール処理を行った結果を合わせて示している。横軸の波長は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト膜が吸収を持つ 300～800 nm の領域のみ表示してある。

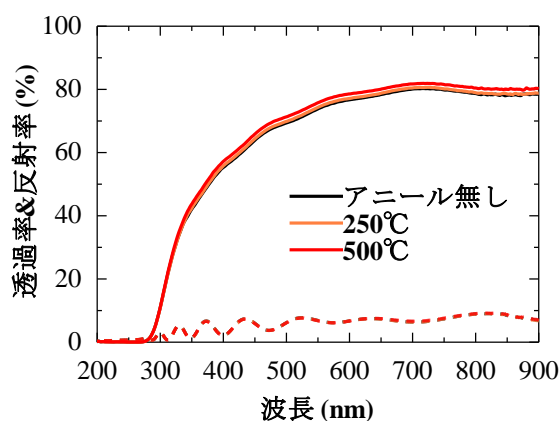


図 3.4.2 TEC7 光学特性

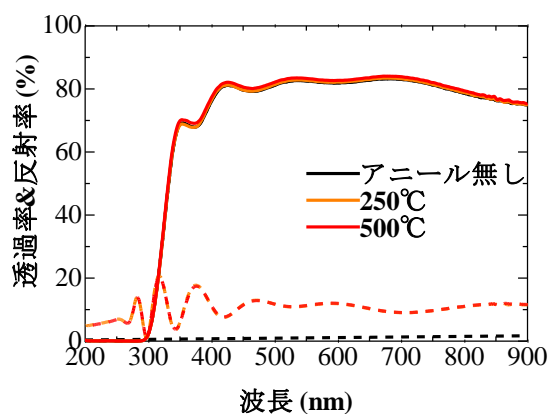


図 3.4.1 TEC15 光学特性

TEC7 基板では 600nm まで 80%の透過率を維持しているが、徐々に低下していき 300nm で 0%になる。これに対し TEC15 基板では 350nm 付近まで 70%を維持しており 300nm で急激に低下することがわかった。加えて 500°Cまでのアニールでは基板の種類に関係なく光学特性に変化は見られなかった。電気特性でもアニールで変化しなかったため、今回使用した FTO 基板が電氣的、光学的に 500°C までの耐熱性を持つことを確認した。

また、両者の透過率の違いは肉眼でも確認することができる。TEC7、TEC15 基板の外観を図 3.4.4 に示す。透過率の高い TEC15 基板は無色透明であるが、TEC7 基板は乳白色に見える。この違いは基板表面の SEM 観察により原因が分かった。SEM 観察は加速電圧 2.0kV、エミッション電流 10 μ A、ワークファンクション 8.7mm(TEC7)、8.8mm(TEC15) の条件で行った。それぞれの SEM 画像を図 3.4.3、図 3.4.5 に示す。

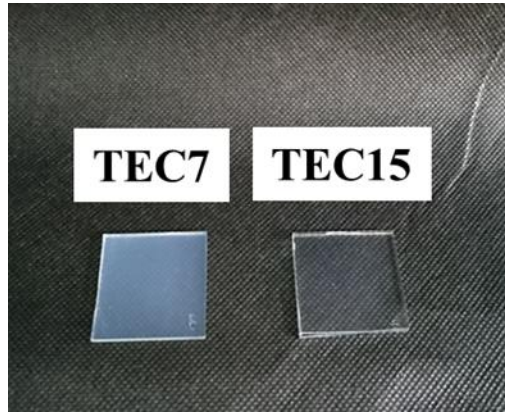


図 3.4.4 基板外観

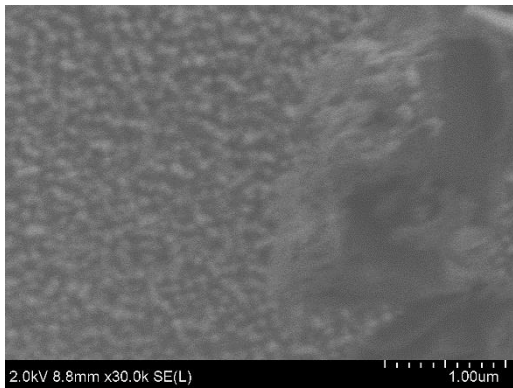


図 3.4.5 TEC15 表面 SEM 画像

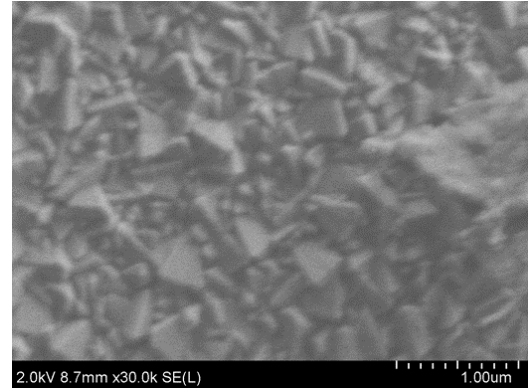


図 3.4.3 TEC7 表面 SEM 画像

SEM 画像から TEC7 基板の表面が TEC15 基板に比べ非常に荒く、三角錐状の突起がみられた。この表面の突起が光を乱反射し肉眼での見え方の違いが生まれたと考えられる。

500°Cアニールを行った TEC7、TEC15 の比較と $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトの吸収係数の波長エネルギー依存性を表したグラフを図 3.4.6、図 3.4.7 に示す。

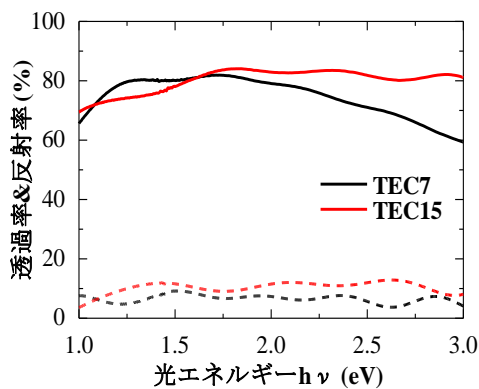


図 3.4.6 透過率、反射率の基板比較

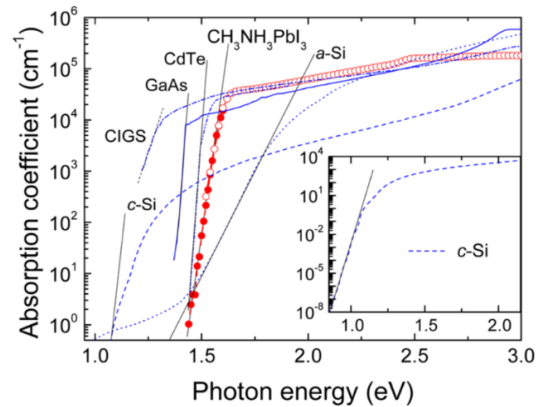


図 3.4.7 各種太陽電池材料の吸収係数 [23]

TEC15 基板は、2.0~3.0eV のエネルギー範囲で最大 20%透過率に優れている。図 3.4.7 をみると、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトは 1.5eV で急峻に立ち上がり、3.0eV まで $10^4\sim 10^5\text{cm}^{-1}$ の高い吸収係数を持つことがわかっている。一方で家庭用太陽光発電パネルに用いられる結晶化シリコンは 1eV から吸収を持つものの 1.5eV 以上の範囲では $10^3\sim 10^4\text{cm}^{-1}$ と、吸収係数は一桁低い。[23]したがって TEC7 基板を用いたサンプルでは、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイトが吸収を持つ範囲の透過光を制限している分の電流密度の低下が見られ光電変換効率が下がってしまうことが考えられる。

3.5 FTO 透明電極が光電変換効率に与える影響

上記 2 種類の FTO 基板を用い太陽電池を作製し I-V 測定を行い、光電変換効率に与える影響について評価を行った。

太陽電池測定にはペクセル・テクノロジーズのソーラーシミュレーター PEC-L01 を用い、1SUN 条件で光を照射しながら、電圧を 0~1.0V まで印加したときの電流を Keithley デジタルソースメーターで測定した。ソーラーシミュレーターの条件を表 2 に、太陽電池サンプル作製条件を表 3 に示す。I-V 測定用サンプルは基板以外の条件は同じで、同時期に作製したものである。電圧印加は 0.01V ステップで、電流測定にはホールドタイム、ディレイを 1 秒入れている。0.0803 cm^2 の穴が空いたシャドーマスクをサンプルに貼り付け測定を行うことで受光面積を固定した。ソーラーシミュレーターは分光計器製 BS-500BK Si 系フォトダイオード検知器を用いて 100 mW/cm^2 に光量を調節した。光量調節に用いた検知器の受光面は測定ステージから 10mm の高さがある。サンプル受光面をディテクターの高さと合わせるため 8mm の台座上に固定し測定を行った。

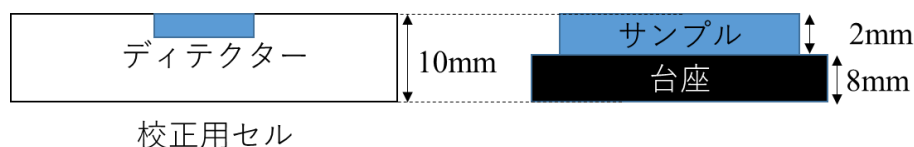


図 3.5.1 太陽電池測定条件

表 2 ソーラーシミュレーター条件

有効照射範囲	□ 40mm
照射強度	150 mW/cm^2 (1.5sun 有効照射範囲内)
出力電圧	DC20V \pm 3V
出力電流	DC 8A
使用ランプ	150W ショートアークキセノンランプ
ランプ定格	DC20V 8A (最大)
ランプ電力	150W (100V入力時)

表 3 太陽電池作製条件

	TEC7	TEC15
FTO	超音波洗浄 洗剤(5分)→IPA(5分)→脱イオン水(5分) UVオゾン処理(5分) O ₂ 4ml/min	
酸化チタン緻密層	スプレー熱分解法 Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate):エタノール=200μl : 7.5ml 成膜温度 500℃ 製膜後 大気アニール 500℃ 3分	
酸化チタン多孔質層	スピコート法 PST-18NR : エタノール = 1g : 5.8ml 100μl滴下 ホットプレートで大気アニール125℃ 5分 アニール炉にて大気アニール 500℃ 30分	
ペロブスカイト層	スピコート法 MAI/PbI ₂ (1:1)DMF complex : γブチロラクトン : ジメチルホルムアミド = 0.336g : 180μl : 120μl 110μl滴下 5000rpm回転中にトルエン0.5ml滴下 窒素雰囲気アニール 50℃ 10分 → 100℃ 10分	
正孔輸送層	スピコート法 Spiro-OMeTAD : クロロベンゼン = 11 mg : 225 μl 110μl滴下	
金電極	真空蒸着 金線1.5cm 背圧5.0×10 ⁻⁴ ~5.0×10 ⁻³	

I-V 特性のフォワード側チャンピオンデータを比較したものを図 3.5.2 に示す。光電変換効率は TEC7 基板では 2.7%であったのに対して TEC15 基板では 6.5%を達成した。基板の違いにより、開放端電圧は 0.2V の増加、曲線因子についても若干の改善が見られた。最も影響が現れると予想していた短絡電流密度は TEC15 基板を用いたサンプルが 6 mA/cm² 高く、低抵抗である TEC7 基板を用いたサンプルの電流密度がより低くなる結果となった。

このことから変換効率に対する影響はシート抵抗、抵抗率が抵抗成分を小さくする効果よりも、入射光を増やし電荷分離が効率的に行われる効果の方が大きい事が分かった。

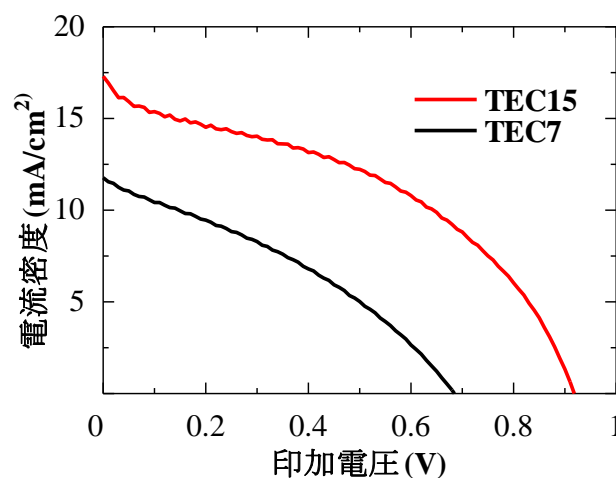


図 3.5.2 I-V 特性 基板比較

表 4 I-V 特性評価点の比較

	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放端電圧 (V)	曲線因子	光電変換効率 (%)
TEC7	11.8	0.68	0.34	2.7
TEC15	17.3	0.92	0.41	6.5

3.6 まとめ

低抵抗 TEC7 基板と高透過率 TEC15 基板の二種類の FTO の比較を行った。単膜の特性評価では TEC7 基板が半分の抵抗率であること、TEC15 基板は 300~600nm の範囲で最大 20% 高い透過率であることが分かり、どちらの基板でも 500°C までのアニール処理に対し熱安定性を示した。この結果をふまえて太陽電池を作製し I-V 特性の比較を行ったところ、TEC15 基板使用サンプルは光電変換効率が 6.5%、TEC7 基板では 2.7% となった。光電変換効率への影響は抵抗成分よりも光学的な特性による影響がより大きい事が分かった。しかしながら 6.5% という光電変換効率は既に報告されている CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト太陽電池の中では低く、更なる条件の見直しが必要である。

3.7 参考文献

- [21] SIGMA-ALDRICH HP, “Fluorine doped tin oxide coated glass slide TEC7,”:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/735167?lang=ja®ion=JP>.
- [22] SIGMA-ALDRICH HP “Fluorine doped tin oxide coated glass slide TEC15,”
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/735264?lang=ja®ion=JP>.
- [23] Stefaan De Wolf, et al. “Organometallic Halide Perovskites: Sharp Optical Absorption Edge and Its Relation to Photovoltaic Performance,” J. Phys. Chem. Lett, (2014).

第4章 電荷分離層、電荷輸送層が光電変換効率に与える影響

4.1 はじめに

これまで報告されている多孔質層を用いた構造の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率は 10%を超えている。しかしながら 3 章で示した、本研究室で初期に作成したペロブスカイト太陽電池の特性はチャンピオンデータでも 6.5%と低い値しか得ることができなかった。本章ではより高い変換効率を目指し、各層の成膜条件を見直した結果について記述する。

4.2 正孔輸送層へのドーピング

2 章で正孔輸送層の Hall 効果測定の結果、 $9.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ とかなり高い抵抗率を示した。Spiro-OMeTAD を用いた正孔輸送層はそのままでは抵抗率が高く、移動度も低い事が知られているため、ドーピングを行うのが一般的である。本研究ではよく用いられる Bis(trifluoromethane)sulfonamide lithium salt (Li 塩) と 4-*tert*-Butylpyridine (tBP) の 2 種類のドーパントを添加している。Li 塩は spiro-OMeTAD の正孔移動度を増加させる働きを持ち、tBP は HTL の均質性と Li 塩の溶解度を向上させる働きを持つ。[24]本研究ではアセトニトリル 1ml に溶かした Li 塩 500mg を 7.8 μl 、tBP を 13 μl ドーピングした。

2 章の結果は参考値と比べ 2 桁近く高かったため、有機材料の異方性を考慮し膜厚方向に電圧を掛けたときの電流値を測定した I-V 特性の結果から計算によって抵抗率を求めた。I-V 測定より得られた直線から、傾き $\frac{I}{V}$ を計算した。この逆数が抵抗(R)である。この値に電極面積(S)を掛けたものから膜厚(l)を割ることで抵抗率を算出した。電圧を -2V~2V まで変化させたときの電流値を半導体パラメーターによって読み取る。測定に用いたサンプル構造を図 4.2.2 に示す。ドーピングする前とした後の I-V 測定の結果を図 4.2.1 に示す。

計算の結果、ドーピング無しでは $2.6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、ドーピングをすることで $2.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ と $0.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率の低下が見られたが、抵抗率の差としては顕著な差ではなかった。また、直線の線形性の改善もみられた。

$$\rho = \frac{R \times S}{l} \quad (8)$$

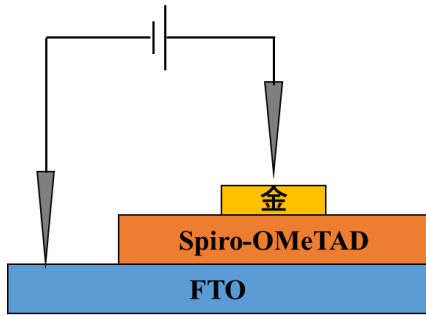


図 4.2.2 抵抗測定用サンプル構造

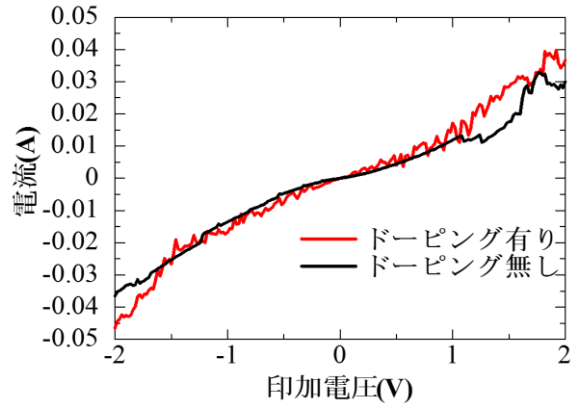


図 4.2.1 縦型 I-V 測定結果

4.3 I-V 特性のドーピング比較

ドーピングを行った正孔輸送層を用いた太陽電池を作製し I-V 測定から光電変換効率を求めた。測定は 3 章と同様の条件、装置にて行った。図 4.3.1 に I-V 測定の結果、表 5 に各評価点についてチャンピオンデータをまとめたものを示す。ドーピングを行ったことにより短絡電流密度は $12.5\text{mA}/\text{cm}^2$ から $16.5\text{mA}/\text{cm}^2(+4.0)$ 、開放端電圧は 0.95V から $0.96\text{V}(+0.01)$ 、曲線因子 0.53 から $0.59(+0.06)$ 、光電変換効率は 6.3% から $9.4\%(+3.1)$ となった。4.2 で示した正孔輸送層単膜の抵抗率測定では、ドーピングによって大きな抵抗率の減少は見られなかったが、I-V 特性の電流密度は $+4.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の大きな改善が見られた。これは前述した Li 塩の正孔移動度の改善が影響していると考えられる。しかし、縦型の抵抗測定では移動度の測定ができないため、更なる評価が必要である。

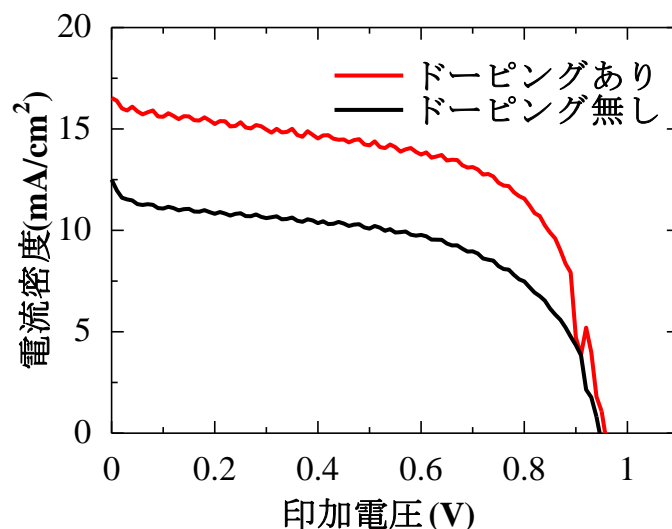


図 4.3.1 I-V 測定 ドーピングの影響

表 5 各評価点のドーピングの影響

	短絡電流密度 (mA/cm ²)	開放端電圧 (V)	曲線因子	光電変換効率 (%)
ドーピング無し	12.5	0.95	0.53	6.3
ドーピングあり	16.5	0.96	0.59	9.4

4.4 膜厚の最適化

ドーピングによって 8.9%の変換効率は達成できたが、10%を超える事はなかった。さらなる光電変換効率の向上のために各層の膜厚を変更し、その影響を見た。吸収層のペロブスカイトは薄く、それを挟む電荷輸送層の膜厚はペロブスカイト層の倍以上の膜厚が積まれていることを 2 章の SEM 観察で確認した。これら 3 層はスピンコートで成膜されているため膜厚の変更のために回転数を変更したが、多孔質層、正孔輸送層は回転数では膜厚が変わらなかったため溶液の濃度を変更した。

変更後の作製条件を表 6 に、変更後のペロブスカイト層スピンコートレシピを図 4.4.1 に示す。膜厚を増加させるため 5000 から 3000rpm に変更した。変更後に作製した太陽電池サンプルの断面を SEM で観察し、膜厚を確認した。図 4.4.2 に断面 SEM 画像を示す。成膜条件の変更後、多孔質層は 150~190nm(-110~150nm)、ペロブスカイト層 370~420nm(+190~220nm)、正孔輸送層 190~230nm(-220~250nm)となり膜厚の比は逆になった。2 章と同様にランベルトベールの式を用いペロブスカイト膜の入射光の吸収率を計算すると、 $1 - \exp(-6 \times 10^4 \times 370 \times 10^{-7}) \times 100 = 89\%$ と 200nm の膜厚増加で 30%吸収量が増加した。

表 6 膜厚変更のための作製条件

透明電極	TEC15基板 超音波洗浄 洗剤(5分)→IPA(5分)→脱イオン水(5分) UVオゾン処理(5分) O ₂ 4ml/min
酸化チタン緻密層	スプレー熱分解法 Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate):エタノール=200μl : 7.5ml 成膜温度 500℃ 製膜後 大気アニール 500℃ 3分
酸化チタン多孔質層	スピコート法 3000rpm PST-18NR : エタノール = (1g : 5.8ml) → (1g : 8.8ml) ホットプレートで大気アニール125℃ 5分 アニール炉にて大気アニール 500℃ 30分
ペロブスカイト層	スピコート法 5000rpm → 3000rpm MAI/PbI ₂ (1:1)DMF complex : γブチロラクトン : ジメチルホルムアミド = 0.336g : 180μl : 120μl 110μl滴下 3000rpm回転中にトルエン0.5ml滴下 窒素雰囲気アニール 50℃ 10分 → 100℃ 10分
正孔輸送層	スピコート法 4000rpm Spiro-OMeTAD : クロロベンゼン = (22mg : 300μl) → (11mg : 225μl) ドーピング剤 Li塩 7.8μl tBP 13μl
金電極	真空蒸着 金線1.5cm 背圧~5.0×10 ⁻⁴

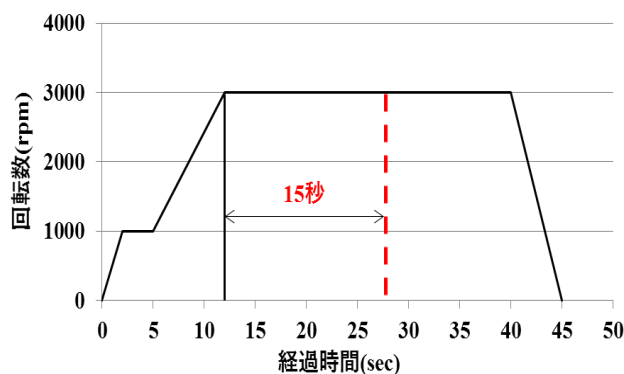


図 4.4.1 変更後ペロブスカイトスピコートレシピ

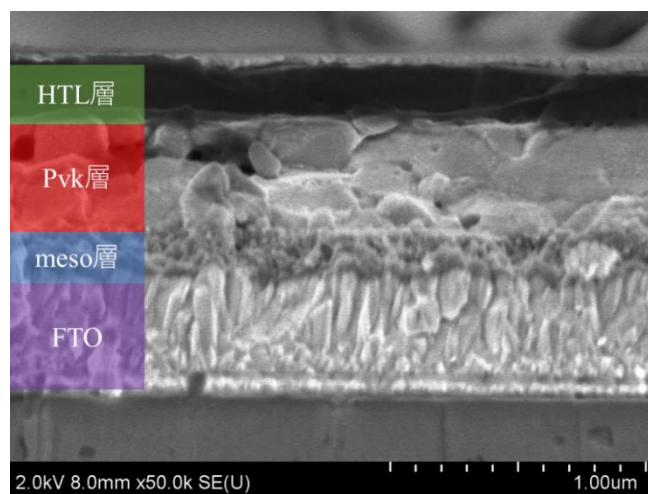


図 4.4.2 条件変更後のサンプル断面 SEM 画像

4.5 I-V 特性の膜厚比較

膜厚を変更した条件で I-V 特性を測定し、光電変換効率に与える影響を評価した。表 7 に各評価点についてチャンピオンデータをまとめたものを示す。太陽電池サンプルを作製し、I-V 測定を行うと、短絡電流密度は 16.5mA/cm^2 から $21.3\text{mA/cm}^2(+4.8)$ 、開放端電圧は 0.96V から $0.99\text{V}(+0.03)$ 、曲線因子 0.59 から $0.60(+0.01)$ 、光電変換効率は 9.4% から $12.7\%(+3.3)$ となり、初めて変換効率が 10% を超えることができた。開放端電圧、曲線因子には大きな違いは見られないものの、 $+4.8\text{mA/cm}^2$ の短絡電流密度増加が見られ変換効率の改善が見られた。ペロブスカイトを挟む電子・正孔輸送層は、これまでの章で述べたように抵抗率が高いため電流を取り出す妨げとなる。また、ペロブスカイト層の膜厚が増加したことから、より光吸収を行うことができるため電荷分離の確率が高まったと考えられる。以上二点が電流密度の増加の要因である。

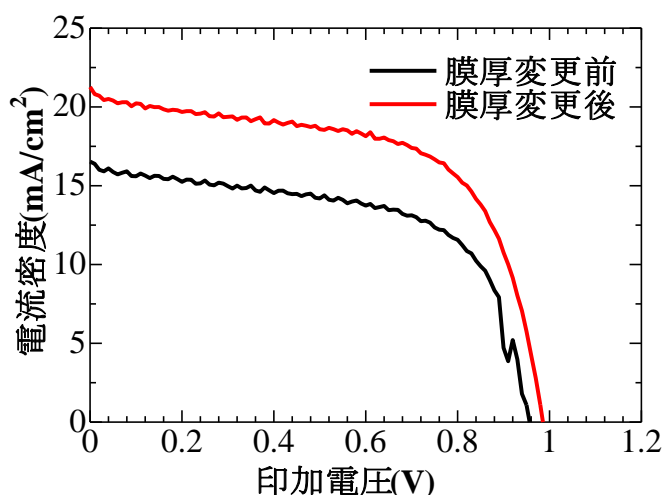


図 4.5.1 I-V 測定 膜厚比較

表 7 評価項目 膜厚比較

	短絡電流密度 (mA/cm^2)	開放端電圧 (V)	曲線因子	光電変換効率 (%)
膜厚変更前	16.5	0.96	0.59	9.4
膜厚変更後	21.3	0.99	0.60	12.7

4.6 まとめ

正孔輸送層の抵抗率を小さくするため、Li 塩と tBP のドーピングを行った。2 章の Hall 効果測定では文献値より二桁近く高かったため縦方向の電流値を測定し、計算によって抵抗率を求めた。その結果ドーピング無しでは $2.6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、ドーピングをすることで $2.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ と、 $-0.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率の低下が見られた。また、直線の線形性の改善もみられた。太陽電池サンプルを作製し、I-V 測定を行うと、短絡電流密度は $12.5 \text{mA}/\text{cm}^2$ から $21.7 \text{mA}/\text{cm}^2 (+9.2)$ 、開放端電圧は 0.95V から $0.96 \text{V} (+0.01)$ 、曲線因子 0.53 から $0.43 (-0.1)$ 、光電変換効率は 6.3% から $8.9\% (+2.6)$ となり、ドーピングの効果が見られた。電流密度の改善は章の始めに述べた正孔輸送層の正孔移動度の改善が影響していると考えられるが、縦型の測定では正孔移動度の評価が行えないため、膜厚方向の特性評価を工夫する必要がある。

各層の成膜条件を変更し膜厚の最適化を行い、多孔質層は $150 \sim 190 \text{nm} (-110 \sim 150 \text{nm})$ 、ペロブスカイト層 $370 \sim 420 \text{nm} (+190 \sim 220 \text{nm})$ 、正孔輸送層 $190 \sim 230 \text{nm} (-220 \sim 250 \text{nm})$ の膜厚になった。2 章と同様にランベルトベールの式を用いペロブスカイト膜の入射光の吸収率を計算すると、 $1 - \exp(-6 \times 10^4 \times 370 \times 10^{-7}) \times 100 = 89\%$ と 200nm の膜厚増加で 30% 吸収量が増加した。膜厚を変更し作製した太陽電池サンプルの I-V 特性は開放端電圧、曲線因子に違いはなく、短絡電流密度の増加によって $+3.3\%$ の変換効率改善が見られた。

4.7 参考文献

- [24] Zafer Hawash, et al. "Recent Advances in Spiro-MeOTAD Hole Transport Material and Its Applications in Organic-Inorganic Halide Perovskite Solar Cells," Adv. Mater. Interfaces, 5, (2018) 1700623.

第5章 ペロブスカイト層のアニール条件が特性に与える影響

5.1 はじめに

これまでの章で作成方法の最適化によりある程度の光電変換効率を得られるようになった。そのなかでペロブスカイト層の特性は光電変換効率に与える影響が大きく改善の余地が残されている。高効率のペロブスカイト太陽電池には高品質なペロブスカイト膜であることが求められ、表面のピンホールや粒界はリーク電流や欠陥による電荷輸送の妨げを引き起こすため、粒径が大きくピンホールフリーな膜が望ましい。ペロブスカイト層の膜質は成膜条件に影響を受けやすいため、こまかな作成条件の制御と最適化が重要となる。[25] 本章ではペロブスカイト層成膜後のアニール温度、時間が特性のばらつきに与える影響について報告する。

5.2 アニール温度が光電変換効率に与える影響

まずペロブスカイト成膜後のアニール温度の影響について述べる。初めにアニールに用いたホットプレートの表面および基板表面温度を、熱電対を用いて測定した。基板表面温度は TEC15 基板にカプトンテープで測定部を固定して行った。基板の厚さは 2.2mm である。測定した結果をまとめたものを図 5.2.1、表 8 に示す。

ホットプレートの設定温度に対してホットプレート表面は 10°C 近く低く、基板表面はさらに 2°C 低いことがわかり設定温度とのずれが確認された。基板をホットプレート上に置いてから 1 分で最高温度に達し、10 分間のアニール中の温度変化は $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲に収まった。これ以降アニール温度と表記する際には実測温度のことを指す。

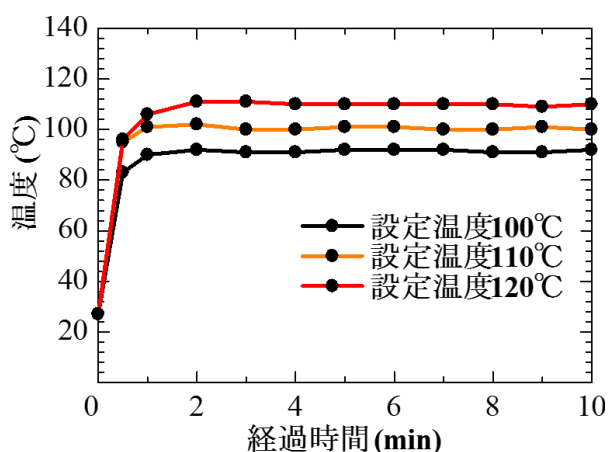


図 5.2.1 基板表面温度の実測値

表 8 設定温度と実測温度のずれ

	設定100°C	設定110°C	設定120°C
ホットプレート表面	94°C	102°C	112°C
基板表面	92°C	100°C	110°C

成膜温度を変え太陽電池サンプルを作成し I-V 特性を測定した。太陽電池作製条件は 4 章で示した膜厚変更を用いた条件と同じにし、ペロブスカイト成膜温度のみ変更した。ばらつきを考慮し 2 回、2 サンプル作成した。測定方法についても同様にこれまでの章で行った方法と同様に行った。代表的な I-V カーブとフォワード側の短絡電流密度、曲線因子、光電変換効率をまとめたものを図 5.2.2、表 9 に示す。実線がフォワード測定、破線がリバーズ測定を表す。

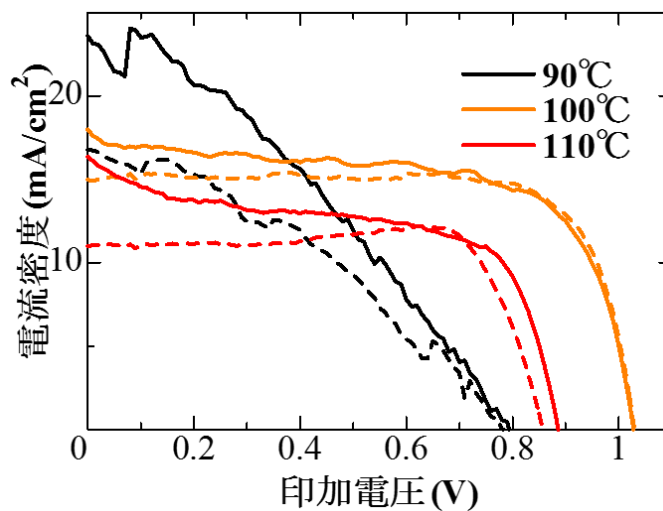


図 5.2.2 アニール温度毎の I-V 曲線

表 9 アニール温度毎の特性(フォワード)

	短絡電流密度 (mA/cm ²)	曲線因子	光電変換効率 (%)
90°C	23.5	0.34	6.3
100°C	18.0	0.64	11.8
110°C	16.3	0.56	8.2

比較した中で 100°Cアニールした条件で最高の光電変換効率 11.8%を得た。10°C低い 90°Cでは短絡電流密度は高いものの、印加電圧の増大に伴って直線的に電流が減少したため曲線因子が悪く効率は 6.3%となった。反対に 110°Cでは短絡電流密度が 100°Cと大きく変わらないものの曲線因子の劣化が見られ、変換効率は 8.2%となった。ここに示した I-V 特性は平均的なものであり、全体のばらつきで見ると 100°Cアニールのフォワード特性は短絡電

流密度 13~27mA/cm²、曲線因子 0.45~0.65、変換効率 7~15%の幅を持ち、リバースも含めるとばらつきはさらに増加する。

5.3 アニール温度がペロブスカイト膜に与える影響

アニール温度による特性の差が生まれた原因を調査するためサンプルの断面、ペロブスカイト表面を SEM によって観察した。90℃、100℃、110℃で成膜したサンプルの SEM 画像をまとめたものを図 5.3.1 に示す。表面観察に用いたサンプルは合成石英基板上に成膜した。

断面の観察では、成膜温度を上げるとともに結晶粒が成長しており、90℃成膜で見られるような 100nm 以下の微細な結晶は 100℃以上では見られないことが分かる。また、100℃と 110℃成膜のペロブスカイト粒は縦方向に結晶粒界がほとんどないことがわかる。表面の観察では 100℃で成膜したペロブスカイト表面はピンホールがなくなり、長辺が 500nm の大きな結晶粒も見られた。110℃アニールしたものは、結晶粒が小さくなり大きなピンホールが見られるようになった。

結晶粒径とピンホールの大きさをより詳細に評価するため、画像処理ソフトウェアを用いた粒径の計測を行った。計測に用いたのは 3 万倍で撮影した SEM 画像で、ワークディスタンスは 8.5mm である。この画像中の結晶粒の大きさを画像処理ソフトウェア ImageJ (アメリカ国立衛生研究所) によって測定を行った。結晶粒はきれいな円形ではなく長方形に近い形であったため長辺の長さを比較した。画像内に結晶粒の全体が収まらないものは無視し、約 100 点を測定し平均を求めた。測定結果をまとめたものを表 10 に示す。90℃では粒界がはっきりとせず、粒として観察できたものが少なかったため測定が行えなかった。100℃では 390nm にまで粒径が成長し、ピンホールのない良質な膜が得られた。110℃では粒径は 370nm で大きな変換は見られなかったものの、140nm の大きなピンホールが確認できた。

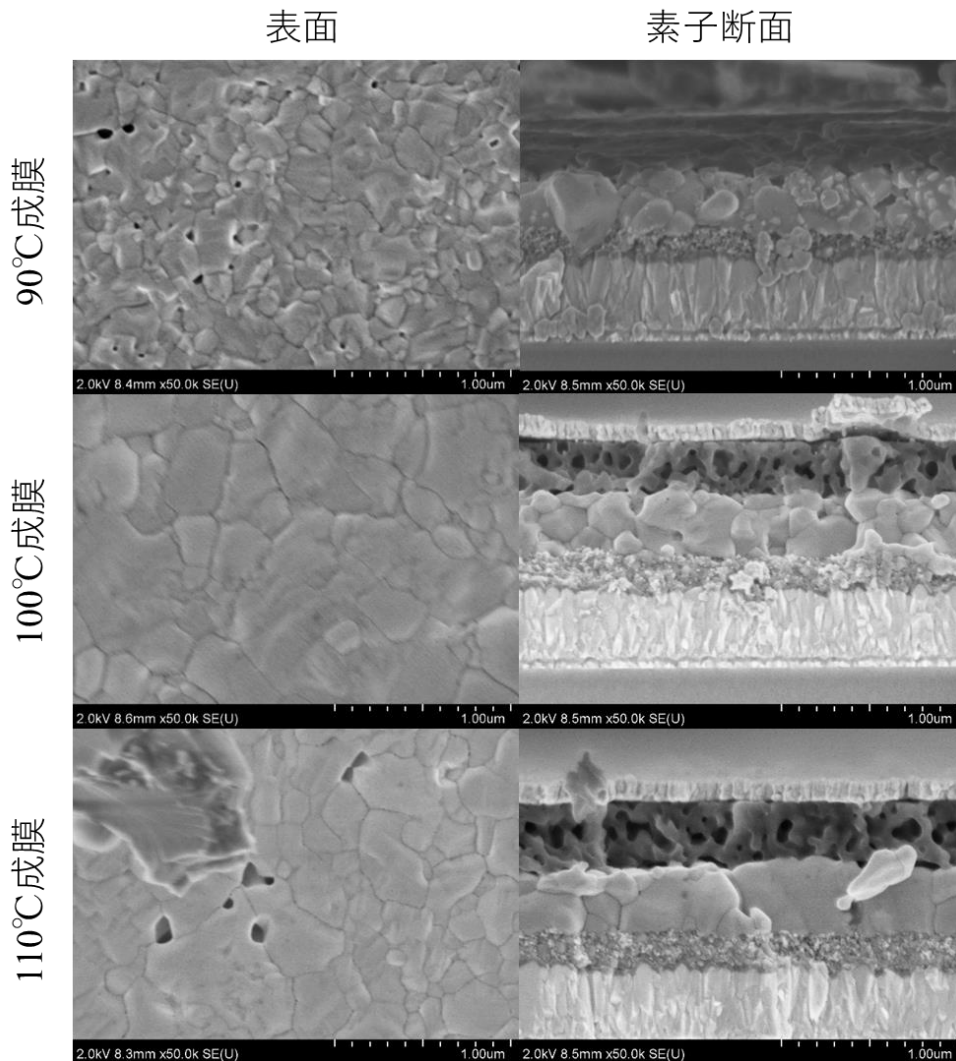


図 5.3.1 成膜温度毎の SEM 断面、表面画像

表 10 粒径、ピンホール測定結果

	90°C	100°C	110°C
結晶粒径	判別不可	390nm	370nm
ピンホール	50nm_31点	-	140nm_14点

また、結晶性の違いを GI-XRD によって評価した。2θ が 5~35° の範囲と電導に寄与する 14° 付近の 110 面ピークを拡大したものを図 5.3.2 図 5.3.3 に示す。110 面ピークの半値幅を比較すると、90°C では 0.76、100°C で 0.75、110°C で 0.67 となり、アニール温度の上昇に伴ってピークが鋭くなり結晶性の改善が見られた。110°アニールでは粒径の若干の減少と大きなピンホールが確認され、表面形状の劣化が見られたが結晶性は改善されているという結果

になった。このことから、表面形状が結晶性より光電変換効率へ与える影響が大きいことを示した。

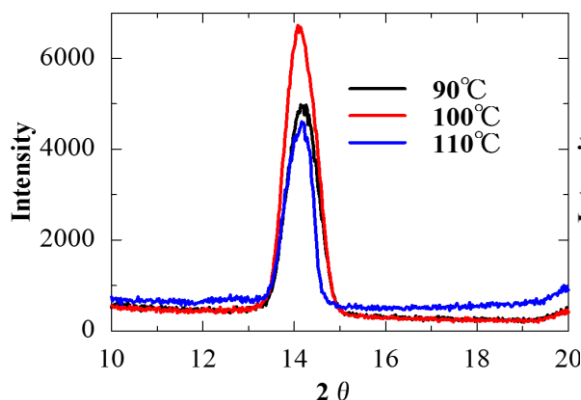


図 5.3.2 110 面ピーク 拡大図

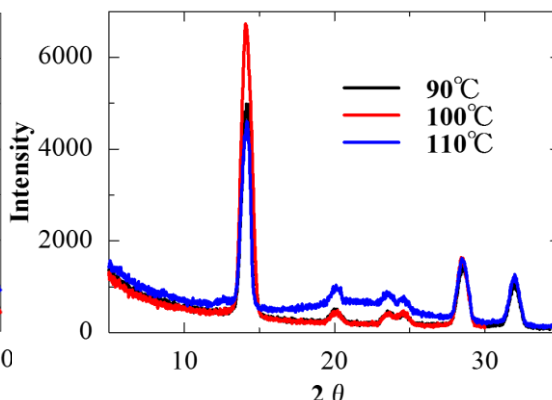


図 5.3.3 アニール温度毎の GI-XRD ピーク

110°Cアニールの表面に見られたようなピンホールはリーク電流増大の原因と成ることが報告されている。結晶粒径が近くピンホールのない100°CとI-V曲線を比較してみると並列抵抗を減少させたときと似た電流密度が下がる挙動が見られる。温度の上昇による効率の低下はピンホールによるリーク電流の増加によって並列抵抗成分が増加したことが原因と考えられる。

5.4 アニール時間が光電変換効率に与える影響

アニール温度100°Cで11.8%の変換効率を得られた。しかし、報告されている多孔質層型のペロブスカイト太陽電池はより高い変換効率を示している。そこで、より結晶性を高めることでさらなる光電変換効率の改善を目的とし、アニール温度100°Cを固定し処理時間を延ばした時の影響を調査した。太陽電池作製条件は温度変更の実験で用いたものと同じで、100°Cでのアニール時間のみ30分、60分と延ばし作成した。本実験でもばらつきを考慮するため2サンプル2回作成し、計12点の計測を行った。各アニール時間での代表的なI-V曲線とフォワード側の各評価点の表を図5.2.2、表11に示す。

アニール時間を延ばすと短絡電流密度の増加が見られ、30分で23.2mA/cm²、60分では22.0mA/cm²となった。しかし開放端電圧が30分で0.57V、60分で0.82Vと大幅な減少がみられた。変換効率は6.8%、8.7%となり、アニール時間を延ばしても光電変換効率の改善は見られなかった。

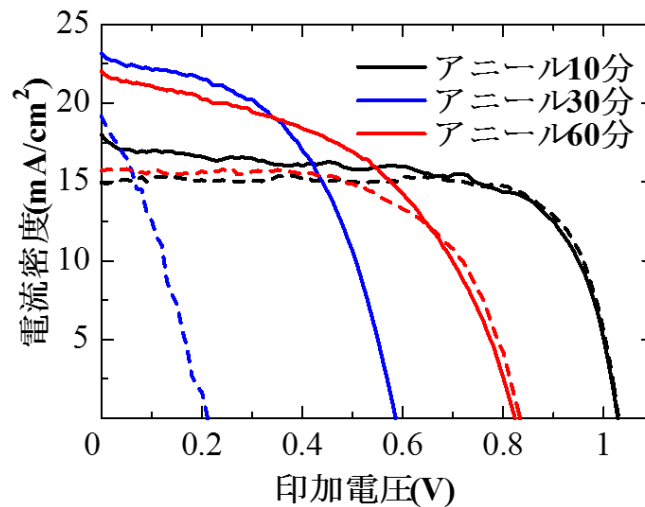


図 5.4.1 アニール時間毎の I-V 特性

表 11 アニール時間毎の特性(フォワード)

	短絡電流密度(mA/cm ²)	開放端電圧(V)	光電変換効率(%)
10分	18.0	1.03	11.8
30分	23.2	0.57	6.8
60分	22.0	0.82	8.7

5.5 アニール時間がペロブスカイト膜に与える影響

こちらも同様にペロブスカイト膜の表面と太陽電池の断面の SEM 観察を行った。結晶粒径、ピンホールは同様の方法で測定した。アニール時間毎の表面、断面 SEM 画像と結晶粒径とピンホールの計測結果を示す。

測定結果を見るとアニール時間 10 分では 390nm であったものが、30 分では 280nm に減少し 60 分では 320nm となった。結晶粒の減少に加えて 50nm 程度のピンホールが再び表面に見られるようになった。断面の観察では膜厚方向の粒径は大きな違いが見られなかったが、横方向に粒界が多く見られるようになった。

粒界では構造的に無秩序で、ヨウ素同士の誤った結合が浅い準位をバンドギャップ内に作ることが報告されている。バンドギャップ内の準位は再結合の中心となり、バンドギャップを減少させる働きを持つ。[26]1 章にてショックレークワイサー限界の図を示したが、バンドギャップが小さくなることで開放端電圧が低下し光電変換効率が減少することが分かる。アニール時間の延長による粒界の増加が開放端電圧の減少を引き起こしたと考えられる。

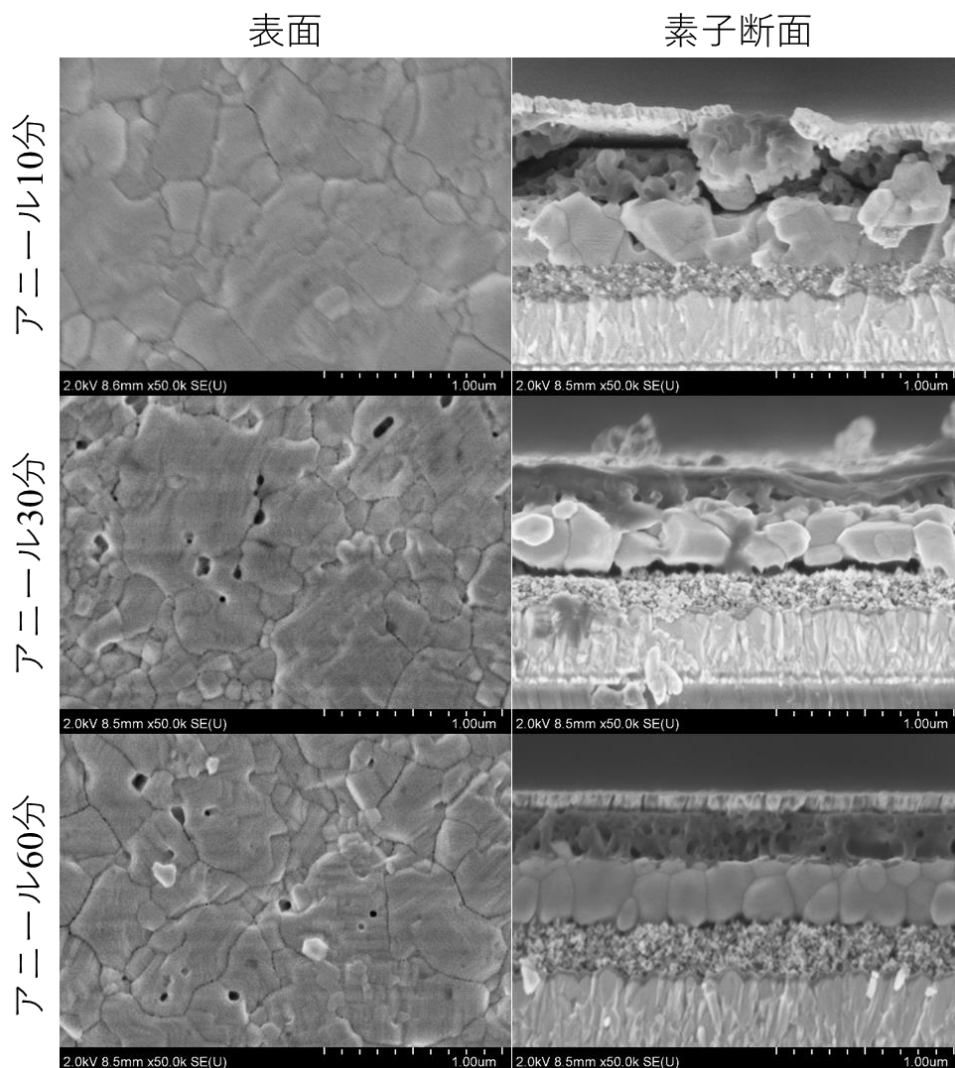


図 5.5.1 成膜温度毎の SEM 断面、表面画像

表 12 粒径、ピンホール測定結果

	10分	30分	60分
結晶粒径	390nm	280nm	320nm
ピンホール	-	60nm_21点	50nm_23点

次に、アニール時間毎の GI-XRD 測定を行い結晶性の評価を行った。測定に用いたペロブスカイトは合成石英上に成膜した。2 θ が 5~30°の範囲と、電導に寄与する 14°付近の 110 面ピークを拡大したものを図 5.5.3 図 5.5.2 に示す。110 面ピークの半値幅を比較すると、10 分では 0.75、30 分で 0.72、60 分は 0.69 となり、アニール温度の上昇に伴ってピークが鋭くなり結晶性の改善が見られた。しかしこの実験でも SEM 観察の結果と整合性がとれず、粒径自体は減少するが、一つの粒の結晶性は改善していると考えられる。

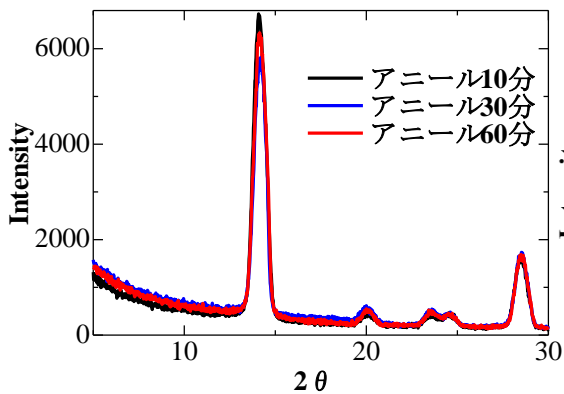


図 5.5.3 アニール時間毎の GI-XRD ピーク

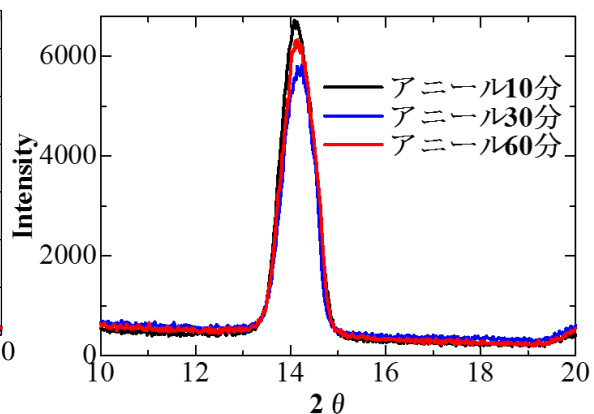


図 5.5.2 110 面ピーク 拡大図

5.6 まとめ

ペロブスカイト膜成膜後のアニール温度と時間を変更したとき、光電変換効率に与える影響を調査した。アニール温度 100°C で、結晶粒径は SEM 観察によって 390nm の大きさでピンホールのない良質な膜が得られたことを確認し、光電変換効率は 11.8% を達成した。 110°C では 140nm の大きいピンホールが見られ、変換効率は 8.2% に低下した。径の大きなピンホールによるリーク電流増大が並列抵抗の減少を引き起こし光電変換効率に影響を与えたと考えられる。

アニール時間を延ばした実験では結晶粒径の減少が見られ 100°C 、30 分アニールで最小の 280nm となった。I-V 測定の結果では開放端電圧の低下が見られ、光電変換効率は 30 分で 6.8% 、60 分で 8.7% となった。粒径の減少によって、トラップ準位を生む原因となる粒界が増えたことが開放端電圧の低下原因であると考えられる。

アニール条件毎に結晶粒径とピンホールをまとめた図を図 5.6.1 に示す。右下に近づくほど粒径が小さくピンホールの少ない良質な膜であることを表す。アニール温度を変化させた実験では、 90°C での粗悪な膜を 100°C にすることで結晶粒が成長しピンホールのない良質な膜に改善することができた。しかし 100°C 10 分から温度と時間を延ばしてもそれ以上の粒径の成長は見られず表面形状が劣化し光電変換効率は低下した。結晶粒径は本研究で検討した条件では 100°C 10 分以上に成長せず、アニールによる結晶性改善の効果に限界が見られた。また、過剰なアニール処理は表面形状を劣化させ光電変換効率の低下を引き起こすことが明らかとなった。この変化はわずか 10°C の違いによって引き起こされることから、安定した特性を得るためにはアニール処理に関わるパラメーター管理を厳密に行う必要がある事を示した。

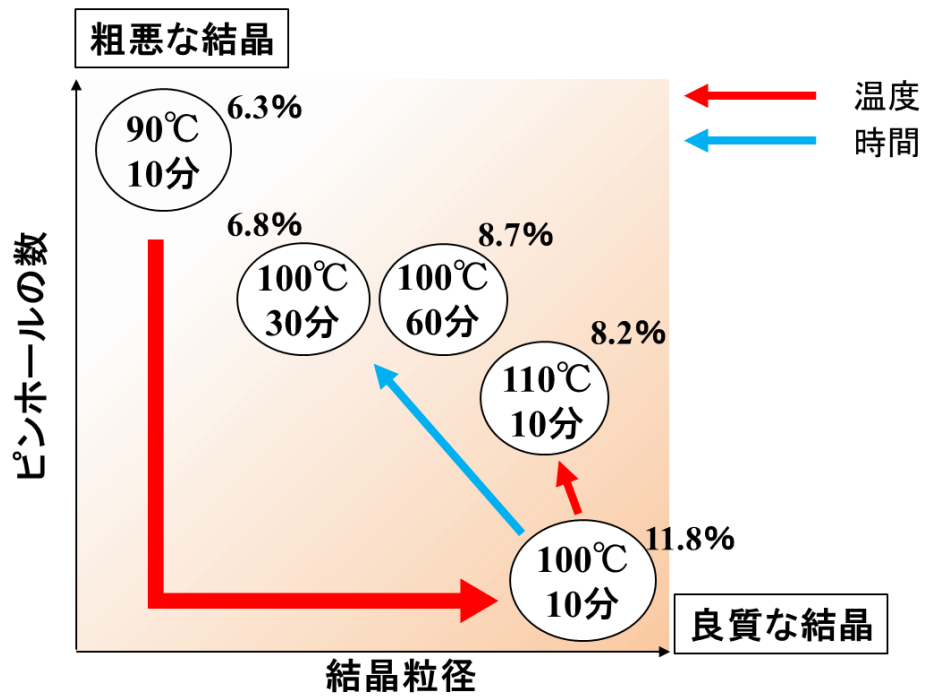


図 5.6.1 アニール条件と膜特性

5.7 参考文献

- [25] Sai Bai, et al. “Reproducible Planar Heterojunction Solar Cells Based on One-Step Solution-Processed Methylammonium Lead Halide Perovskites,” *Chem Mater*, 29,(2017) 462-473.
- [26] W J Yin, et al. “Origin of high electronic quality in structurally disordered CH₃NH₃PbI₃ and the passivation effect of Cl and O at grain boundaries,” *Adv. Electron. Mater*, 1,(2015) 1500044.
- [27] Chu-Chen Chueh, et al. “Recent progress and perspective in solutionprocessed Interfacial materials for efficient and stable polymer and organometal perovskite solar cells,” *Energy Environ. Sci*, 8, (2015) 1160.
- [28] Oleksandra Shargaieva, et al. “Influence of the Grain Size on the Properties of CH₃NH₃PbI₃ Thin Films,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9,(2017) 38428-38435.

第6章 総括

6.1 各章で得られた知見の要約

本研究は、ペロブスカイト太陽電池作製プロセスの立ち上げにあたり、自研究室での成膜条件の最適化および、ペロブスカイト層成膜後のアニール温度、時間が特性のばらつきに与える影響について研究結果をまとめたものである。各章で得られた知見についてまとめると共に本論文の総括を述べる。

第2章 各層の成膜方法の確立

2章では各層の成膜条件を明らかにし、単膜の物性評価を行った結果について述べた。本研究に用いたペロブスカイト太陽電池の構造は酸化チタン多孔質構造で、各層の材料は陰極にFTO、電子輸送層に酸化チタン緻密層と多孔質層、吸収層に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト層、spiro-OMeTADの正孔輸送層、陽極に金を用いた。酸化チタン緻密層は $5.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率かつ400nm以上の範囲で80%の高い透過率を持つことが分かった。多孔質層では30nmの柱状のアナターゼ酸化チタン結晶粒が集まった粗な膜が形成されていることを確認した。正孔輸送層はホール効果測定では $9.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ の高い抵抗率を示し、ドーピングの必要性が確認された。断面SEM画像から各層の膜厚が酸化チタン多孔質層300nm、ペロブスカイト層180~200nm、正孔輸送層450nmであることを確認した。ペロブスカイト層の吸収は報告されているものと同等の高い吸収係数を持っているが、150nmの膜厚では入射光の60%しか吸収できないことが分かった。初期条件では報告されている条件による作製でも異なる膜厚、抵抗率が得られたため、条件最適化の必要性が示唆された。

第3章 ペロブスカイト太陽電池初期特性と透明電極の影響

3章では、2章で示した成膜条件を用い最適化前の初期太陽電池の特性とFTO透明電極の影響について述べた。透過率に優れるTEC15基板、低抵抗なTEC7基板の2種類のFTO基板を用い光電変換効率の比較を行った。電気特性、光学特性の測定によりTEC7基板は半分の抵抗率で、TEC15基板は350nmまで80%近い透過率を維持できている。両者を用いて太陽電池を作製し特性評価を行った。TEC7を使用した太陽電池の特性は短絡電流密度 11.8 mA/cm^2 、開放端電圧0.68V、曲線因子0.34、光電変換効率2.7%に対してTEC15基板では短絡電流密度 17.3 mA/cm^2 、開放端電圧0.92V、曲線因子0.41、光電変換効率6.5%となった。光電変換効率への影響は抵抗成分よりも光学的な特性による影響が大きいことが分かった。

第4章 電荷分離層、電荷輸送層が変換効率に与える影響

4章では3章で作成した初期条件での太陽電池の特性が報告されている光電変換効率より悪かったことから、変換効率の向上を目指し成膜条件の最適化を行った結果について述

べた。2章で正孔輸送層の抵抗率が非常に高い事がわかったため、Li 塩と tBP をドーピングすることにより抵抗率の改善を図った。また、有機薄膜の異方性を考慮し、抵抗率の測定を van der Pauw 法ではなく縦方向の電流を測ることで計算によって求めた。ドーピング無しの状態では $2.6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 、ドーピングありでは $2.1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ と $0.5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率の低下が見られたが、抵抗率の差としては顕著な差ではなかった。単膜の抵抗率評価では顕著な差ではなかったが、太陽電池の特性ではドーピングを行うことで短絡電流密度は 12.5mA/cm^2 から $16.5 \text{mA/cm}^2 (+4.0)$ 、開放端電圧は 0.95V から $0.96 \text{V} (+0.01)$ 、曲線因子 0.53 から $0.59 (+0.06)$ 、光電変換効率は 6.3% から $9.4\% (+3.1)$ となった。Li 塩のドーピングによって正孔移動度が改善されたことによるものであると考えられる。

また、膜厚の最適化のため酸化チタン多孔質層、正孔輸送層を薄くしペロブスカイト層を厚くするためにスピコート回転数と溶液の濃度を変更した。その結果、各層の膜厚は多孔質層が $150 \sim 190 \text{nm} (-110 \sim -150 \text{nm})$ 、ペロブスカイト層 $370 \sim 420 \text{nm} (+190 \sim +220 \text{nm})$ 、正孔輸送層 $190 \sim 230 \text{nm} (-220 \sim -250 \text{nm})$ となった。この膜厚での太陽電池特性は短絡電流密度が 16.5mA/cm^2 から $21.3 \text{mA/cm}^2 (+4.8)$ 、開放端電圧は 0.96V から $0.99 \text{V} (+0.03)$ 、曲線因子 0.59 から $0.60 (+0.01)$ 、光電変換効率は 9.4% から $12.7\% (+3.3)$ となり、初めて変換効率が 10% を超えることができた。電荷輸送層の膜厚が減少した事による直列抵抗成分の低下と、ペロブスカイト層の膜厚増加でリークの原因と成るピンホールが抑えられたことが主な要因であると考えられる。

第5章 ペロブスカイト層の成膜温度が特性に与える影響

5章ではペロブスカイト層のアニール条件が特性に与える影響を調査するため、アニール時間、温度を変え作成した太陽電池を評価した。アニール温度を $90, 100, 110^\circ\text{C}$ で変更したところ、変換効率は 100°C で最高の 11.8% を得ることができた。各温度でのペロブスカイト表面の SEM 観察を行ったところ、 100°C でピンホールがなく大きな結晶粒径を持つ良質な膜であることがわかった。アニール時間を変更した実験では、 100°C で $10, 30, 60$ 分と時間を延ばしていったが、粒径は 10 分以上に成長せず光電変換効率も劣化する結果と成った。同様に表面観察を行った結果、アニール時間を延ばすことでピンホールの増加と結晶粒径の減少が見られ、表面形状の劣化が見られた。結晶粒径は本研究で検討した条件では 100°C 10 分以上に成長せず、アニールによる結晶性改善の効果に限界が見られた。また、過剰なアニール処理は表面形状を劣化させ光電変換効率の低下を引き起こすことが明らかとなった。この変化はわずか 10°C の違いによって引き起こされることから、安定した特性を得るためにはアニール処理に関わるパラメーター管理を厳密に行う必要がある事を示した。

6.2 総括

本研究ではペロブスカイト太陽電池の基礎的な作成プロセスの確立と、ペロブスカイト層のアニール条件が特性に与える影響について検討した。

2章から4章では透明電極の選択、電子輸送層、ペロブスカイト層、正孔輸送層の成膜方法、各層の膜厚やドーピング濃度といった各層の基本的なパラメーターについて検討し、チャンピオンデータで初期は6.5%であった光電変換効率を、条件の最適化によって12.8%にまで改善することができた。中でも透明電極の選択と各層の膜厚の条件変更によってどちらも3.8%の変換効率の向上がみられ、入射光の量と吸収量の影響の大きさが明らかとなった。

5章ではペロブスカイト層の成膜後のアニール条件に注目し温度、時間を変化させた。今回検討した中では100°Cで10分アニールした太陽電池で最高効率11.8%を得られ、温度が高くなると径の大きなピンホールができ、時間を延ばすと結晶粒径が減少したことで変換効率の低下が見られた。過剰なアニール処理は表面形状を劣化させ光電変換効率の低下を引き起こすことが明らかとなった。この変化はわずか10°Cの違いによって引き起こされることから、安定した特性を得るためにはアニール処理に関わるパラメーター管理を厳密に行う必要がある事を示した。

第7章 謝辞

本修士論文は、筆者が2017年4月から2019年3月の修士課程マテリアル工学コース在学中に行った研究をまとめたものです。初めに本研究の進捗にあたり、ご支援、ご協力いただいた全ての皆様に深く感謝致します。

本研究を進めるにあたり、高知工科大学環境理工学群、古田守教授からは多くの助言、ご指導をいただきました。深く感謝の意を表します。本研究の立ち上げをするにあたって多くの困難がありましたが、その一つ一つが自身の成長となりました。日々の研究に加え、他大学の研究室への見学等、様々な経験を積む機会を与えていただきましたこと感謝致します。

高知工科大学 クリーンルーム維持管理担当の小松一郎様にはクリーンルームの環境整備だけではなく、グローブボックスの設置から、配管、各種廃液処理に至るまで多くのご助力を賜りましたこと感謝致します。

本研究を進めるにあたり、兵庫県立大学 伊藤省吾教授には本研究で用いたペロブスカイト太陽電池の作製プロセスの基礎をご教授いただきました。この基礎がなければ本研究室での太陽電池作製はさらに難しいものとなっていたと思います。また、研究室の皆様にも滞在中、非常にお世話になりましたこと、感謝致します。

奈良先端科学技術大学院大学 浦岡行治教授、石河泰明准教授には太陽電池作製プロセスおよび測定環境について多大な助言を頂きました事、謝意を表します。研究初期の低い変換効率から現在の状態に進展させるためになくってはならないものでありました。また、情報機能素子科学研究室の皆様には滞在中に研究だけでなく就職活動などの多くの助言を頂きました事感謝致します。

高知工科大学修士課程の浅山宗嵩氏、学部4年の篠塚雄成氏、田村浩輝氏には研究を進めるに際して助力、討論を致しました。多くのご迷惑をおかけしたこともございました。感謝の意を表します。

古田守研究室の博士課程 Amam SG Mehadi 氏、曲勇作氏、是友大地氏には研究においてご指導ご助力を頂きました。また、同研究室の皆様とも長い時間共に過ごすことが多く、テーマの違う研究内容を見聞きすることは良い刺激と成り、充実した研究生生活を送れましたこと感謝致します。

同期の濱田賢一朗氏、東龍之介氏、広田裕也氏とは一番長く研究生生活を共にしました。苦楽を共にし、お互いが成長しあえる関係であったことを感謝致します。