

有機系エネルギー変換材料の作製と最適化

[研究代表者] 森 竜雄 (工学部電気学科)
[共同研究者] 清家善之 (工学部電気学科)

研究成果の概要

本研究グループでは、次世代有機系エネルギー変換デバイスの作製と高性能化のための最適化を行った。1. 有機EL素子、2. 有機薄膜太陽電池 3. 有機ペロブスカイト太陽電池があるが、これらを実際に薄膜化・デバイス化を行い、その性能と薄膜状態とを対比させて、最適な条件を探索する。そのためにはデバイスの特性評価とその薄膜のキャラクタリゼーションを行った。デバイスの特性評価は研究室にある装置を利用した。薄膜キャラクタリゼーションには、総合技術研究所にある X 線回折装置、原子間力顕微鏡、走査電子顕微鏡、顕微レーザー紫外可視分光装置などを利用して行った。ここでは有機ペロブスカイト太陽電池についての成果を紹介する。

研究分野：有機エレクトロニクス、電気電子材料、半導体プロセス

キーワード：有機 EL、有機太陽電池、有機ペロブスカイト太陽電池、作製プロセス

1. 研究開始当初の背景

有機ペロブスカイト太陽電池は 2018 年現在変換効率は 23% を超えた [1]。ペロブスカイト太陽電池は CdTe、 CuInSe_2 などの多元系化合物半導体のように塗布によって作製できるのは大きな長所である。有機ペロブスカイト太陽電池の発電原理はシリコン太陽電池とほぼ同様である。大きな光吸収係数、小さな励起子束縛エネルギー、長いキャリア拡散長を有しており、有機薄膜太陽電池とは異なっている。層構造は有機ペロブスカイト層を活性層として、両側を正孔取り出し(輸送)層、電子取り出し(輸送)層で挟み込んだ形を有している。最初に報告された有機ペロブスカイト太陽電池は色素増感太陽電池型なので [2]、 TiO_2 ナノ粒子を焼結した TiO_2 メソ層を有していた。そのメソ層の形成前に FTO には正孔ブロッキング層として TiO_2 緻密層を形成する必要がある。メソ層なしでも太陽電池として機能することが分かり、メソ層のないプラナー型が提案されたが [3]、 TiO_2 緻密層は必要であった。良質な TiO_2 緻密層の形成には、 500°C での焼結が必要であったので、導電性や加工性の良い ITO の利用は難しい。それゆえ、これらの素子構造では透明電極として FTO が利用される。

もちろん基板としてプラスチック基材は利用できないので、基板はガラスとなりセルの軽量化、フレキシブル化は困難である。そこで提案されたのが、正極と負極の形成順を逆にした、逆構造型である [4]。これは一般的な有機薄膜太陽電池と同様な層構造である。

2. 研究の目的

酸化チタン層の形成はゾルゲル法を利用し、titanium isopropoxide の加水分解により TiO_x として、 500°C の熱処理により TiO_2 に変換して行う。変換前の TiO_x は非晶質性であり、十分な正孔ブロッキング性を有していない [5]。そこで低温作製できる TiO_2 に代わる金属酸化物を探索する必要がある。Wang らは酸化タングステンを利用したペロブスカイト太陽電池を提案した [6]。 WCl_6 を利用した酸化タングステン薄膜は 150°C で焼結し、 TiO_2 と同様な変換効率を示す。しかしながら、彼らの変換効率は約 9% であり、ペロブスカイト太陽電池として全く十分ではない。彼らは WO_x の有効性を示唆しているが、 WO_x の膜厚は 150nm の厚さであり、通常の TiO_2 の膜厚 50nm 以下に比べてかなり厚い。おそらく、 WO_x の正孔ブロッキング

性が十分でないことを示唆していると考えられる。我々は WO_x の最適化を図り、その可能性について検討した。

3. 研究の方法

(1) 有機ペロブスカイト太陽電池の作製法

有機ペロブスカイト太陽電池の作製法として、湿式法である、すべての原材料を混合した溶液から一気にペロブスカイト化する 1 ステップ法を用いた。1 ステップ法では、 PbI_2 , $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, γ -ブチラクトン, 1-methyl-2-pyrrolidinone 混合溶液をスピコートして、ジエチルエーテル溶液に浸漬して有機ペロブスカイト膜を作製する。その後 DMSO によるソルベントアニールを行った。

透明電極基板として FTO を用いて、これを有機洗浄、UV オゾン処理をして用いた。FTO を負極として用いて電子輸送層（正孔ブロッキング層）として酸化チタン前駆体をスプレー法で形成し、 150°C 、 500°C でアニールした。酸化タングステンは、 WCl_6 プロパノール溶液をスピコートし、 150°C 、 500°C でアニールした。有機ペロブスカイト薄膜は酸化チタン層を形成後、成膜した。ペロブスカイト層 (250nm) を形成した後、上部へ正孔輸送層を形成する。正孔輸送材料にはアミン誘導体 spiro-OMeTAD(230nm) を用いた。正極には金を真空蒸着して用いた。

(2) 素子特性の評価

薄膜の観察は走査電子顕微鏡、結晶性の確認は XRD を用いた。電導特性は Agilent のソースメーター B2901A を利用し、分光計器のソーラーシミュレーター Xe-S150 にて AM1.5G , $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の照射下で測定した。IPCE 測定では、朝日分光の PVL-3300 を用いて測定した。すべての測定にはシステムハウス・サンライズの計測ソフトを利用した。

4. 研究成果

図 1 は酸化タングステン薄膜の XRD である。 500°C でアニールした薄膜には WO_3 結晶ピークが認められるが、 150°C でアニールした薄膜には結晶ピークは見られず、非晶質であるブロードな形状となっている。図 2 は低温成膜時の酸化タングステン薄膜と成膜したペロブスカイト薄膜の表面 SEM 像である。 WO_x の形成時に HCl が生じる。沸点以上での作製なので、膜中で生じた HCl の気化によりガスが抜けた孔が多数見られる。そのため TiO_2 よりも凹凸が見られるが、SEM 像表面を見る限りペロブスカイ

ト膜の形成は問題なくできている。

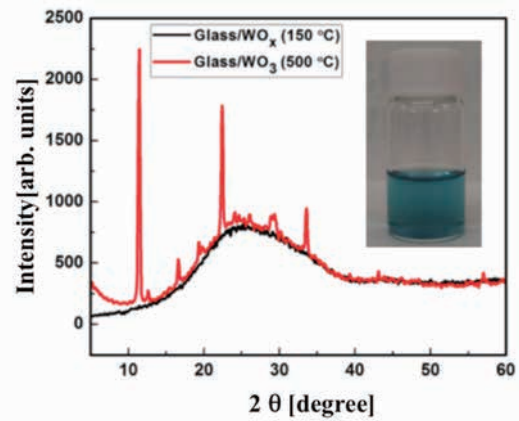


図 1 酸化タングステン薄膜の XRD

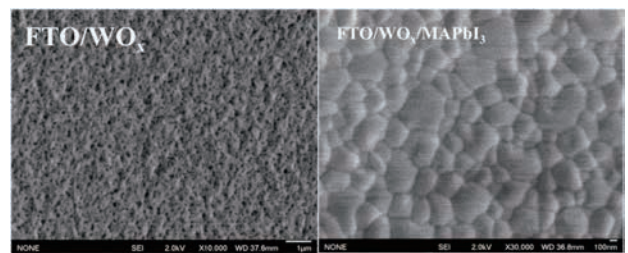


図 2 低温成膜時の酸化タングステン薄膜(左)とその上に成膜したペロブスカイト薄膜(右)の表面 SEM 像

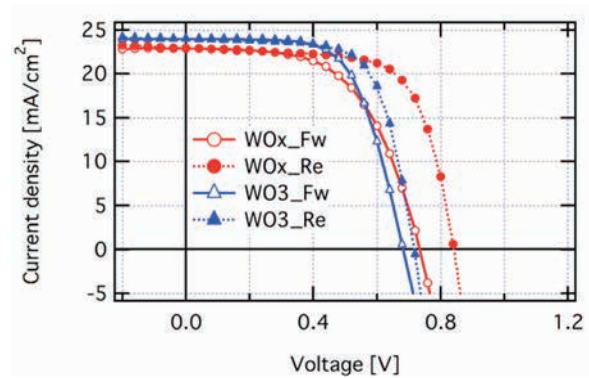


図 3 異なるアニール温度による酸化タングステンを利用した太陽電池セルの光電流特性: ○●, WO_x (150°C 焼結, 50nm); △▲, WO_3 (500°C 焼結).

表 1 図 3 の太陽電池パラメータ

| WO_x 50nm | J_{sc} [mA/cm^2] | V_{oc} [V] | FF | PCE[%] |
|--------------------|--------------------------------------|--------------|------|--------|
| WO_x Fw | 22.92 | 0.73 | 0.57 | 9.54 |
| WO_x Rev | 22.93 | 0.84 | 0.68 | 13.1 |
| WO_3 Fw | 23.94 | 0.68 | 0.64 | 10.4 |
| WO_3 Rev | 23.91 | 0.72 | 0.69 | 11.9 |

図 3 は 150°C と 500°C の異なるアニール温度によって作製された酸化タングステン膜を用いた太陽電池セルの光電流特性である。表 1 は図 3 の電流密度-電圧特性から評価された太陽電池パラメータである。Fw は電圧掃引方向が負電圧側から正電圧へ、Rev は正電圧側から負電圧側である。TiO₂ 利用セルの 18% に比べればまだ低い、13% の変換効率が実現できた。この原因としては開放電圧が 1 V に達していないことが考えられる。開放電圧が 1 V になればセルの変換効率はおよそ 16% に達する。J_{sc} が膜厚と共に低下する問題としては、WO_x の抵抗が高いことが推測される。両者の光電流には大きな差はないが、500°C でアニールした酸化タングステンを利用したセルの光電流特性に比べて、150°C でアニールした酸化タングステンを利用したセルの光電流特性には大きなヒステリシスが見られる。太陽電池特性における WO_x の最適膜厚は図 3 で示す 50nm であった。Wang らの 150nm に比べれば我々の WO_x は良好な膜質を持っていると考えられる。ヒステリシスの存在は界面における再結合サイトが非常に多いことが考えられる。この再結合サイトを不活性にすることが重要である。

謝辞

本研究の一部は愛知工業大学 研究プロジェクト「グリーンエネルギーのための複合電力技術開拓」、日本学術振興会基盤研究(B) (代表:江馬) 16H03890 および愛知工業大学教育研究特別助成により実施した。

参考文献

- [1] NREL, URL <https://www.nrel.gov/pv/>.
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, J. American Chemical Society 131 (2009) 6050.
- [3] J. M. Ball, M. M. Lee, A. Hey, H. J. Snaith, Energy Environ, Sci., 6 (2013) 1739.
- [4] J.-Y. Jeng, Y.-F. Chiang, M.-H. Lee, S.-R. Peng, T.-F. Guo, P. Chen, T.-C. Wen, Adv. Mater., 25 (2013) 3723.
- [5] K. Wojciechowski, M. Saliba, T. Leijtens, A. Abate, H. J. Snaith, Energy Environ. Sci., 7 (2014) 1142.
- [6] K. Wang, Y. Shi, Q. Dong, Y. Li, S. Wang, X. Yu, M. Wu, T. Ma, J. Phys. Chem. Lett., 6 (2015) 755.