

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

シリコン太陽電池に迫る変換効率を報告されている有機ペロブスカイト太陽電池のペロブスカイト形成過程について調べた。1 ステップ法ではペロブスカイト結晶相がすぐに形成されてしまうために、形成過程を順次観察できる 2 ステップ法を利用した。2 ステップ法では、前駆体として二酸化鉛(PbI₂)膜を形成し、ヨウ化メチルアミン(MAI)に浸漬することによりペロブスカイト化が生じる。XRD による結晶解析では、PbI₂は *c* 軸を基板の垂直にして結晶成長している。MAI が PbI₂中に拡散しペロブスカイト化が生じるので、膜厚変化がする。ヨウ化メチルアミン鉛の結晶は立方晶であり、六方晶である PbI₂が *c* 軸を維持してペロブスカイト化すると、1.84 倍程度に結晶サイズが増大する。それに対する膜厚の変化を調べると、1.6 倍から 2.3 倍の増加があった。PbI₂の *a* 軸がペロブスカイト結晶の *c* 軸に回転してとすると 2.7 倍の膜厚増加が可能となる。そのため、実膜厚の増加比で 2 倍を超える事を説明できる。しかしながら、膜厚の異なる PbI₂層のペロブスカイト化率を見ると、MAI は単純な拡散によって PbI₂中を浸透していないことが示唆される。これらのことから、PbI₂膜表面から MAI が拡散する場合には、ペロブスカイト化に伴い膜質が緻密となり後続の MAI の拡散が阻害されている事が理解される。結果としてペロブスカイトへの結晶成長が遅くなり、単純な MAI の浸漬では大きな結晶ができづらいことが分かった。

研究分野：有機エレクトロニクス、電気電子材料

キーワード：有機ペロブスカイト太陽電池、作製法、2 ステップ法、結晶構造、X 線回折

1. 研究開始当初の背景

2019年8月現在有機ペロブスカイト太陽電池の変換効率は 25%を超えた。ペロブスカイト太陽電池は塗布によって作製できるので、大きな長所である。塗布で有機ペロブスカイト太陽電池を作製するには、PbI₂を形成の後、CH₃NH₃I (MAI)に曝すことによってペロブスカイト化を行う 2 ステップ法と、PbI₂と CH₃NH₃I を混合した溶液から一気にペロブスカイト化し成膜する 1 ステップ法が知られている。変換効率が 20%を超える太陽電池作製には 1 ステップ法を利用している場合が多い。こうした点からみれば、2 ステップ法に比べて 1 ステップ法が有利であることを示唆しているかもしれない。しか

しながら、1 ステップ法では、どのように原材料からペロブスカイト化しているのかというメカニズムがよく分からない。ペロブスカイト結晶の形成過程が 2 ステップ法の方が分かりやすいので、これを利用して検討した。

2. 研究の目的

1 ステップ法では、膜中に原材料が分散しておりペロブスカイト結晶が一斉に成長するので、本来小さな結晶になりやすいと考えられる。しかしながら、実際には良質な大きな結晶相の膜質になるのは、Seok 教授らが報告した solvent engineering 法や Huang らが報告した solvent annealing 法を用いた結果である。一方、2 ステ

ップ法では、 PbI_2 層の表面から MAI の拡散と共に順次ペロブスカイト化が生じるので、適切な制御が可能なら大きな結晶成長が期待できると我々は考えている。

3. 研究の方法

(1) 有機ペロブスカイト太陽電池の作製方法

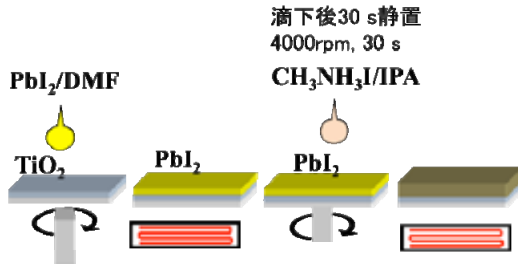


図1 2ステップ法による活性膜の作製手順

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ピコート法で形成し、 500°C でアニールした。有機ペロブスカイト太陽電池の作製法として、1ステップ法では、 PbI_2 を DMF に溶解しスピコート法により、薄膜化する。その後 MAI の IPA 溶液を 30 秒静置、その後 4000 rpm で 30 秒スピンした後、アニールして有機ペロブスカイト膜を作製した。

太陽電池素子としてはペロブスカイト層を形成した後、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) 評価・測定方法

XRD には RIGAKU RINT 2500V/PC, Cu 40kV /100mA を利用した。電導特性には 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。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

PbI_2 の結晶構造は六方晶であり、基板に対して水平に層状成長し c 軸が基板に垂直になる。大きな結晶相になれば高次の回折ピークが認められる。図2は我々の PbI_2

膜の XRD である。(002), (003), (004)といった高次のピークが観察される。これらのことから面を水平にして成長しているがわかる。ピーク強度は膜厚の厚い試料の方が大きい。

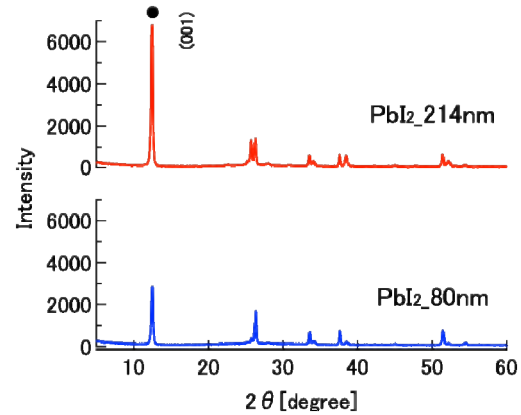


図2 膜厚の異なる PbI_2 膜の XRD パターン

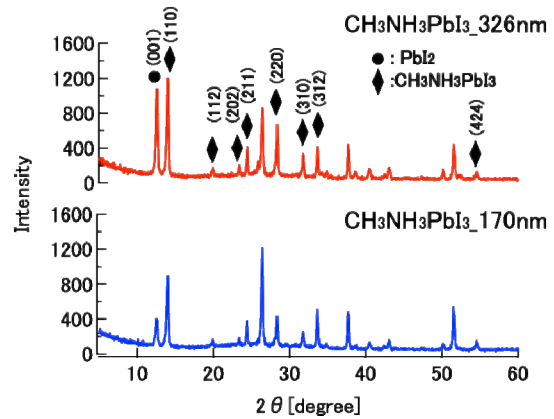


図3 ペロブスカイト化した薄膜の XRD パターン

図3はペロブスカイト化した薄膜の XRD である。 PbI_2 の(001)ピークの強度は1/6未満になっているが、すべてペロブスカイト化されずに残留層があることがわかる。 PbI_2 の膜厚と XRD ピークから校正直線を求め、残留 PbI_2 の膜厚を推定した。我々の MAI の浸漬相当時間を 60s とみなすと、残留 PbI_2 のピーク強度比はほぼ 0.13~0.16 となりペロブスカイト化が進行している。

表1に PbI_2 膜が正味のペロブスカイト膜に転換した際の膜厚の変化を示す。MAI を取り込むことにより、結晶が大きく拡大し、膜厚が増加する。 PbI_2 の結晶は六方晶系であり、 $a = 0.459\text{nm}$, $c = 0.686\text{nm}$ で、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の結晶は立方晶系で、 $a = 0.8849\text{nm}$, $c = 1.2642\text{nm}$ である。膜厚 68nm では 2.32 倍、膜厚 181nm では 1.61 倍に増加した。 PbI_2 の c 軸をそのまま維持して、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の c

軸方向とした場合の膜厚増大は 1.84 倍であるので、2.32 倍という変化は説明できない。一方、 PbI_2 の a 軸が回転して基板に垂直方向に、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の c 軸となる場合には、2.75 倍なので説明できる。ただし、この場合には PbI_2 の結晶面が基板に対して水平ではなく、垂直になっていることになり、 PbI_2 膜の XRD 結果と矛盾する。また 2 倍を超える膜厚の増加は常に観察されるわけではなく、多くの場合には 1.8 倍以下である。

表 1 PbI_2 から $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ への転換に伴う膜厚変化

転換 PbI_2 膜厚 [nm]	ペロブスカイト膜厚 [nm]	膜厚の変化率	$c \rightarrow c$ 軸	$a \rightarrow c$ 軸
68	158	2.32	1.84	2.75
181	293	1.61		

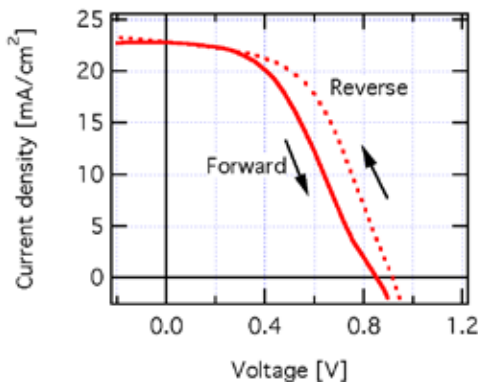


図 4 2 ステップ法で作製されたセルの特性の一例

図 8 はこのとき作製したペロブスカイト太陽電池セルの一例である。このときの太陽電池パラメータは短絡電流密度 22.8 mA/cm^2 、開放電圧 0.890 V 、フィルファクター 0.461 、変換効率 9.35% であった。特性としてはあまり良くない。

以上をまとめると、順構造有機ペロブスカイト太陽電池の活性層を 2 ステップ法で作製した試料を解析した。簡単に塗布しただけでは 2 ステップ法では完全にペロブスカイト化せずに PbI_2 膜が残留する。残留 PbI_2 膜を評価すると共に膜厚増加における結晶構造を検討したところ、 c 軸配向をそのまま転向する可能性と回転して転向する場合があることが示唆された。MAI の浸透は単純な拡散現象ではなく、ペロブスカイト化の進展と何らかの関係性があると考えられる。まだ 2 ステップ法による転向化のメカニズムはまだ不明確なので今後検討を進める必要がある。

5. 本研究に関する発表

- (1) X. Li, Y. Liu, V. O. Eze, T. Mori, Z. Huang, K. P. Homewood, Y. Gao, B. Lei, “Amorphous nanoporous WO_x modification for stability enhancement and hysteresis reduction in TiO_2 -based perovskite solar cells”, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, 196 (2019) pp.157-166.
- (2) T. Mori, E. O. Eze, Y. Seike, “Fabrication of Tungsten Oxide Electron Extraction Layer by Low-Temperature Process for Organic Perovskite Solar Cells”, The 10th International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE2019), Taipei Nangang Exhibition Center, Taipei, Taiwan, Oct. 23-25 (2019) F3-3.
- (3) Y. Kondo, Y. Seike, T. Mori, “Conversion Process to Perovskite from PbI_2 Fabricated by 2-Step Method in Organic Perovskite Active Layer”, The 11th Asian Conference on Organic Electronics, Ming Chi University of Technology, New Taipei, Taiwan, Nov. 6-9 (2019) P-016.
- (4) T. Mori, Y. Kondo, Y. Seike, “Crystallization Process of Perovskite from PbI_2 on 2-Step Solution Fabrication for Organic Perovskite Solar Cells”, The 11th Asian Conference on Organic Electronics, Ming Chi University of Technology, New Taipei, Taiwan, Nov. 6-9 (2019) P-018.
- (5) T. Mori, “Advanced Fabrication of Organic Perovskite Solar Cells in AIT”, 2nd International Workshop on Green Energy System and Devices (IWGESD2019), Aichi Institute of Technology, Toyota, Japan, Dec. 2 (2019) GED-O-1.
- (6) Y. Kondo, Y. Seike, T. Mori, “Formation Process of Organic Perovskite Active Layer Using 2-Step Method”, 2nd International Workshop on Green Energy System and Devices (IWGESD2019), Aichi Institute of Technology, Toyota, Japan, Dec. 2 (2019) GED-P-6.
- (7) T. Mori, “Properties of Perovskite Solar Cells Using Low-Temperature Fabricated Amorphous Tungsten Oxide Layer [Invited]”, 2019 International Symposium on Novel and Sustainable Technology (2019ISNST), Southern Taiwan University of Science and Technology, Tainan, TAIWAN, C2-1-01.

他学会発表 8 件