

有機・無機ハイブリッド太陽電池のためのナノオーダーで 制御する繰り返し製膜法の創生

Introduce of Alternatie Vacuum Deposition Method for Perovskite Solar Cells

2177007



研究代表者 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 産総研特別 研究員 山 本 晃 平
(助成受領時：金沢大学大学院自然科学研究科物質化学専攻 博士後期課程3年)

共同研究者 金沢大学新学術創生研究機構 再生可能エネルギーユニット 教 授 當 摩 哲 也

[研究の目的]

光を吸収する層としてペロブスカイト結晶膜を用いるペロブスカイト太陽電池(PSCs)の研究は現在、世界中で活発に行われている。ペロブスカイト結晶膜の特徴として、材料の吸光係数が高いといった特徴があるため、薄いペロブスカイト結晶膜を作製しても効率よく光を吸収することが可能である。そのことからペロブスカイト太陽電池は従来のシリコン太陽電池と比較して、薄く軽量に作製することが可能な太陽電池である。また、ペロブスカイト結晶膜は有機物と無機物を液相反応の溶液塗布法や気相反応の真空蒸着法を使って、反応させることで作製できるため、製造プロセスの簡略化による低コスト化ができ、かつ実用化しているシリコン太陽電池と同程度の高い光電変換効率が達成されている次世代太陽電池として注目されている。

一般的に、メチルアンモニウム塩分子(MeNH_3)やヨウ化セシウム(CsI)分子をヨウ化鉛(PbI_2)膜にインターカレートさせて、光電変換膜であるペロブスカイト結晶膜を作製している。液相反応の溶液塗布法は作製方法として簡便で低コストであるが、反応しない原料が残存し、不純物となるために半導体として駆動しない問題がある。本研究では溶媒を用いない気相反応の真空蒸着法に着目し、ナノオーダーで入り込む CsI 分子のインターカレートを制御することで、PSCsの高性能化を目指す。

[研究の内容、成果]

(1) 交互積層製膜法の積層回数の検討

高性能化には、いかにきれいな無機層を製膜して、無駄なく CsI 分子をインターカレートさせるかが重要である。そのため、真空蒸着法に

シリコン太陽電池の代替として
期待される次世代太陽電池
発電する層 シリコン→ペロブスカイト結晶

注目点

- ・低コスト
→ペロブスカイト結晶の作製は
有機物と無機物を混ぜるだけ
- ・高効率(光電変換効率22.7%)
- ・薄くて軽い

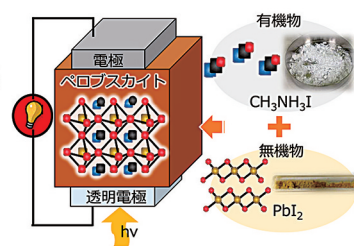


図1 ペロブスカイト太陽電池について

より数ナノ程度の高純度・高結晶 bI_2 極薄膜を製膜し、真空蒸着法で CsI 分子の供給を緻密に制御してインターカレートさせ、これを繰り返すことで達成する。数ナノの交互積層での高品質ペロブスカイト化を作り出せる layer-by-layer インターカレート製膜法を開発する。さらに、この技術を環境に悪い Pb ではなく Sn に変換したペロブスカイト結晶膜に応用し、製膜技術の確立を行う。

(2) 交互積層製膜法の積層回数の検討

本研究の CsPbI_3 ペロブスカイトは、 PbI_2 と CsI を積層させ、ホットプレートで加熱 (350°C) することで CsI を PbI_2 にインターカレート (熱拡散) させて得ている。現在までに報告されている例では粉末の CsPbI_3 があり、結晶相に α 型、 δ 型の2種類あることが知られて図2に現在までに検討を行った交互積層条件を示す。

また表1にそれらの膜をPSCsに使用した時の太陽電池特性を示す。2回交互積層により製膜された素子において最も高い $\text{PCE}=6.79\%$ が得られた。また、3回、4回交互積層では予想に反し、性能の低下が見られたが、再現性は向上した。これらの原因について考察するためにSEMを用い膜表面の観察を行ったところ、

表面に凝集体が観察された。この凝集体は積層回数が増すごとに量が減っていることが分かり、PSCsのPCEに何らかの影響を与えていることを示唆するため、各積層回数条件の膜をX線回折法により評価を行った。

いる。しかし、 PbI_2 と CsI のインターカレートのメカニズムについて分かっておらず、更なる特性を向上させるには、このメカニズムの解明や結晶相の同定、結晶性・配向性を評価することが重要である。(1)で行った交互積層条件のそれぞれの膜についてX線回折法により評価した結果を図3に示す。どの条件においても回折パターンがリング状に出ており、これらの膜は多結晶であることが分かった。代表的に面外方向について同定を行うと、どの積層条件においても、 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ のピークが確認された。一方で、新たなピークとして Cs_4PbI_6 が観察され、膜内部に Cs_4PbI_6 が存在していることが分かった。そこで、 $\alpha\text{-CsPbI}_3$ と Cs_4PbI_6 の強度比について調査を行い、膜内部の存在比について検討を行った。

表2に各交互積層条件における $\alpha\text{-CsPbI}_3$ と Cs_4PbI_6 の強度比を示す。結果として、表1で最も性能の高い2回交互積層には Cs_4PbI_6 が多く含まれており、一方で、最も性能の低かった4回積層は Cs_4PbI_6 は比較的少ないことが分

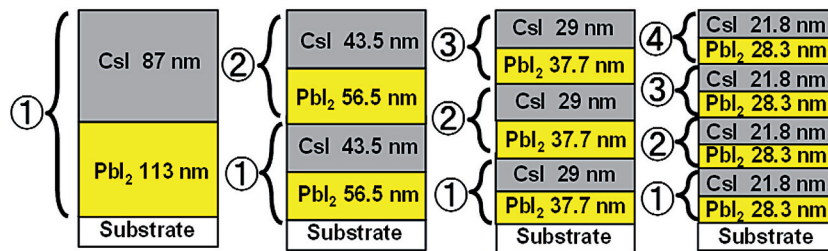


図2 現在までに検討した交互積層膜

表1 各交互積層条件で製膜した際の太陽電池特性

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE (%)	Ave
単純積層	12.06	0.71	0.67	5.71	4.02±1.20
2回交互積層	11.98	0.79	0.72	6.79	4.35±1.36
3回交互積層	9.46	0.76	0.70	5.01	3.85±0.60
4回交互積層	11.04	0.66	0.65	4.77	3.76±0.62
共蒸着	14.33	0.68	0.60	5.81	4.39±1.46

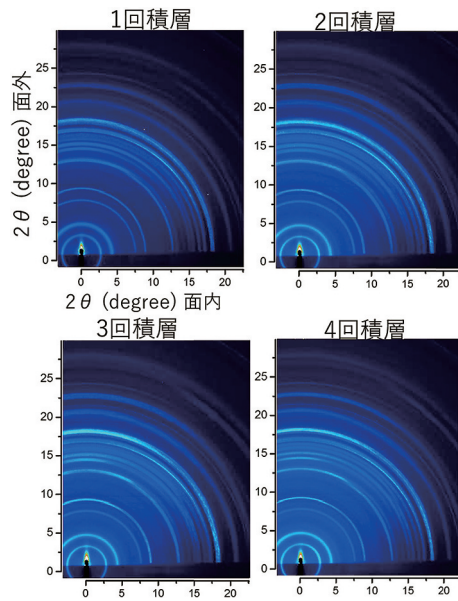


図3 2D-GIXD 像

表2 各積層条件での α -CsPbI₃ と Cs₄PbI₆ 強度比

	1 回積層	2 回積層	3 回積層	4 回積層
強度比 α -CsPbI ₃ / Cs ₄ PbI ₆	1.80	1.72	3.43	4.03

かった。つまり、Cs₄PbI₆がCsPbI₃太陽電池への特性向上に寄与していることが示唆された。

[今後の研究の方向，課題]

(1)，(2) の結果を踏まえて、Cs₄PbI₆単膜の

物性について調査後、交互積層法を用いて膜内部のCsPbI₃とCs₄PbI₆の組成比を制御し、Cs₄PbI₆の素子特性への影響を明らかにする。

[成果の発表，論文等]

・論文；大会・研究会・学会

- 1) 山本晃平他，2D-GIWAXS 法による無機系ペロブスカイト薄膜の作製手法の検討第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 5p-PA3-27 (2017.09)
- 2) 山本晃平他，無機ペロブスカイト薄膜形成過程の 2D-GIWAXS 法によるその場観察，第 65 回応用物理学会春季学術講演会 投稿済 (2018.03)

・論文；国際会議

- 1) Kohei Yamamoto et al., "Study on perovskite film quality controlled by PbI₂ crystalline for perovskite solar cells using two-step method", M&BE9, P-C-029 (2017.06)
- 2) Kohei Yamamoto et al., "Influence of crystallinity of PbI₂ film toward perovskite solar cells fabricated by two-step coating method", ECME2017, P 02-040 (2017.08)
- 3) Kohei Yamamoto et al., "Investigation of Thermal Treatment Effects of PbI₂ Film Yielded Two-step Type Perovskite Solar Cells", SSDM2017, PS-15-06 (2017.09)
- 4) Kohei Yamamoto et al., "Crystal Growth Control of PbI₂ Thin Film by Thermal Treatment for Planar Perovskite Solar Cells Fabricated by Two-Step Coating Method", 2017MRS fall Meeting, ES01.13.35 (2017.11)