

完全溶液プロセスに向けたペロブスカイト太陽電池作製プロセスの開発

Development of fully solution-processable fabrication technique
for perovskite solar cells

工学院大学 高機能デバイス研究室

吉川 達也

指導教員 相川 慎也

工学院大学 工学部 電気電子工学科 高機能デバイス研究室

キーワード：ペロブスカイト太陽電池

1. 緒言

光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池はクリーンな再生可能エネルギーの1つとして知られている。さらに、その適用範囲拡大のために、軽く、薄く、曲面等あらゆる形状に貼り付け可能なフレキシブルな薄膜太陽電池への要求が高まっている。このフレキシブル太陽電池を実現する候補材料として、低温での形成が可能なペロブスカイト構造を持つ材料が注目されている。この構造を用いた太陽電池はペロブスカイト太陽電池と呼ばれ、Fig.1に示すような構造が一例として挙げられる。

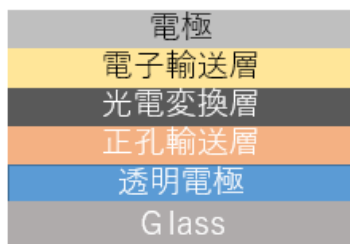


Fig.1 ペロブスカイト太陽電池構造の断面概略図

溶液塗布により、低温でかつ低コストで製造が可能となり、プラスチック基板上に成膜することで、曲げることのできる太陽電池が製作できる。

本研究では、桐蔭横浜大¹⁾で開発されたプロセ

スをベースに、完全溶液プロセスに向けた作製プロセスの開発を目的とするペロブスカイト太陽電池をスピコート法で試作、評価することでプロセスの最適化をはかる。

2. 実験

2.1 溶液の作製

アナターゼ型の酸化チタンペースト(TiO_2 , 粒子径: ~ 25 nm), ヨウ化鉛(PbI_2 , 99%), ヨウ化メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$), Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)はSIGMA-ALDRICHより、エタノール($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), N,N-ジメチルホルムアミド(DMF), ジメチルスルホキシド(DMSO)は富士フィルム和光純薬株式会社から購入した。

酸化チタン溶液は酸化チタンペースト 0.10g をエタノール 2.0ml で希釈して用いた。

ペロブスカイト溶液はヨウ化鉛 0.48g, ヨウ化メチルアンモニウム 0.17g, N,N-ジメチルホルムアミド 0.69ml, ジメチルスルホキシド 0.15ml を計り, マグネチックスターラーで 70°C に加熱しながら攪拌し, 完全に溶解させ, ヨウ化鉛メチルアンモニウム ($(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$) を得た。また, 使用前にも加熱・攪拌させた。

PEDOT:PSS 溶液はシリンジフィルター ($0.22 \mu\text{m}$) でろ過してから用いた。

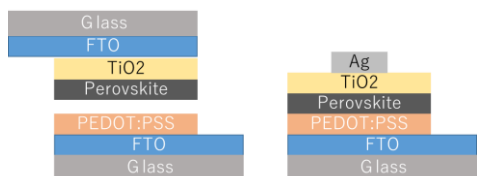
2.2 デバイスの作製

Fig.2 に示すように、貼り合わせと直接堆積の2通りのデバイスを作製した。

FTO ガラス基板をアセトン・2-プロパノール(IPA)でそれぞれ超音波洗浄した後、RIE を用いてプラズマ放射洗浄した。正孔輸送層として PEDOT:PSS をスピコートし、空气中でアニール処理をした。

貼り合わせの場合は、酸化チタン(約 8nm)付き FTO ガラス基板を FTO ガラス基板と同様に洗浄し、光電変換層としてペロブスカイト構造を持つペロブスカイト溶液をスピコートし、空气中でアニール処理をした。貼り合わせは Fig.3 に示すようにダブルクリップを用いた。また、プローブで測定するためアルミ箔を用いた。

直接堆積の場合は PEDOT:PSS の上にヨウ化鉛メチルアンモニウムをスピコートし、空气中でアニール処理をした。その上に酸化チタン (TiO_2) 溶液をスピコートし、ホットプレート上で乾燥させた。最後に電極として銀ペーストを酸化チタン上に付けた。



(a) 貼り合わせ (b) 直接堆積

Fig.2 作製したデバイスの断面概略図

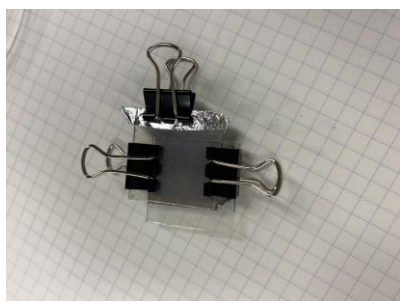


Fig.3 貼り合わせで作製したデバイス

3. 結果および考察

Perovskite 層の上に PEDOT:PSS をスピコートしたところ、黄色い部分が観測された。ヨウ化鉛メ

チルアンモニウム溶液は黄色の溶液であり、薄膜は膜厚で濃淡は変わるが黒色となる。PEDOT:PSS 溶液は黒色、薄膜は無色透明であるため、Perovskite 層が高い酸性度・腐食性を持つ PEDOT:PSS により溶けだしたと考えられる。また、Perovskite 層の上に酸化チタンを成膜する際も同様に溶けだした。これはエタノールにより溶けだしている。また、空气中での時間経過でも黄色い部分が観測された。これらの順番で堆積・長期安定性を持たせる際には Perovskite 層の保護が必要である。

マニュアルプローブを用いた IV 測定により、貼り合わせの場合、直接堆積の場合ともに暗電流、光電流ともに流れることが確認できた。

形状測定レーザマイクロスコープによって、PEDOT:PSS とヨウ化鉛メチルアンモニウムのスピコート・アニール処理条件により Perovskite 結晶の大きさ・形は大きく変化することが観測できた。また、酸化チタン層は均一になっておらず、ぬれていないところや、それぞれの層でピンホールがあることも観測できた。

4. 結論および今後の予定

基本的なペロブスカイト太陽電池を作製し、人工太陽照明灯の光エネルギーを電気エネルギーに変換したことを確認できた。今後はさらなる開放電圧、短絡電流密度の向上させるために膜質の改善、ぬれ性向上のためのスピコート・アニール処理条件の調査、酸化チタンについて成膜の検討を行っていく。

さらに、作製プロセスを基にして透明電極材料による特性の依存性や、バンドアラインメント・環境負荷の少なさを考慮した正孔輸送層・光電変換層・電子輸送層の材料の検討、プラスチック基板上で作製をして評価を行っていく。

5. 参考文献

[1] 廣木一 亮・香取重尊, 材料科学の基礎 vol19 ペロブスカイト太陽電池の基礎, シグマアルドリッチジャパン (2018)