

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：53301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05408

研究課題名(和文) 気相一貫プロセスによるプレーナー型ペロブスカイト太陽電池の高効率化

研究課題名(英文) High-efficient planar perovskite solar cells using all vapor phase process

研究代表者

瀬戸 悟 (Seto, Satoru)

石川工業高等専門学校・電気工学科・客員研究員

研究者番号：50216545

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究によって我々はFTO/CuPc/MAPbI3/C60/BCP/Ag構造のペロブスカイト太陽電池を真空蒸着をベースとした気相法で作成し、16%以上の電力変換効率を達成した。特に、正孔輸送層として、ペロブスカイト太陽電池で一般的なPEDOT:PSSの代わりに銅フタロシアニン(CuPc)を用いた。さらに、C60を蒸着した後、PCBM溶液をC60上にスピンコートした。PCBMのスピンコートは、MAPbI3結晶の粒界の欠陥を不動態化することを期待したものである。その結果、PCBMによる不動態化によって、開放電圧が0.08V向上することも確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

In the past, solution process was a mainstream for fabrication of perovskite solar cells. Our research showed that a vapor-based fabrication process is also effective for fabrication of perovskite solar cells and environmentally friendly fabrication method for perovskite solar cells.

研究成果の概要(英文)：In this project, the fabrication process of high-efficiency perovskite solar cells with an all-vapour phase, where each layer was deposited using conventional vacuum evaporation equipment, was studied. Perovskite solar cells with an FTO/CuPc/MAPbI3/C60/BCP/Ag structure were achieved with a power conversion efficiency of over 16%. In particular, copper phthalocyanine (CuPc) was used as the hole transport layer instead of PEDOT:PSS, which is commonly used in perovskite solar cells. This is because CuPc is a sublimable organic material and high-purity CuPc is commercially available. Furthermore, after the perovskite film (MAPbI3) was prepared, PCBM solution was spin-coated onto the perovskite film to passivate defects in grain boundaries and at surfaces of the MAPbI3 microcrystals. The results showed that the passivation with PCBM improved the open circuit voltage by 0.08 V.

研究分野：Semiconductor device

キーワード：Perovskite solar cell vapor phase passivation

1. 研究開始当初の背景

近年日本発のペロブスカイト太陽電池の研究が世界中で活発になされている。これらの研究ではペロブスカイト太陽電池の薄膜作製、特にペロブスカイト層の作製の殆どが液相法で作製されている。現在、ペロブスカイト太陽電池の変換効率はシリコン太陽電池に匹敵する 20% を超えており、世界中の大学および研究機関から日々高い変換効率を達成する報告がなされていた。企業においても近い将来の応用を視野に入れたペロブスカイト太陽電池研究が活発になっている。加えて、研究開始当初から海外、特に欧米をはじめ中国および韓国の多くの大学・研究機関から質の高い研究論文が発表されている状況であった。

ペロブスカイト太陽電池の特徴は、①成膜方法が液相法で成膜が容易に作製可能である。②高温のプロセスを必要としないために製造コストを抑えることができる。③原料であるヨウ素は日本で豊富に産出する元素である。④ペロブスカイト太陽電池は日本初の技術である。⑤軽量で曲げることができる。一方、ペロブスカイト太陽電池の課題として、①寿命が短い、特に酸素や湿度に対して弱く、シリコン太陽電池と比較して耐久性に劣る。②原料の鉛や原料を溶かす有機溶剤は毒性がある。③気相法による研究が非常に少ない。

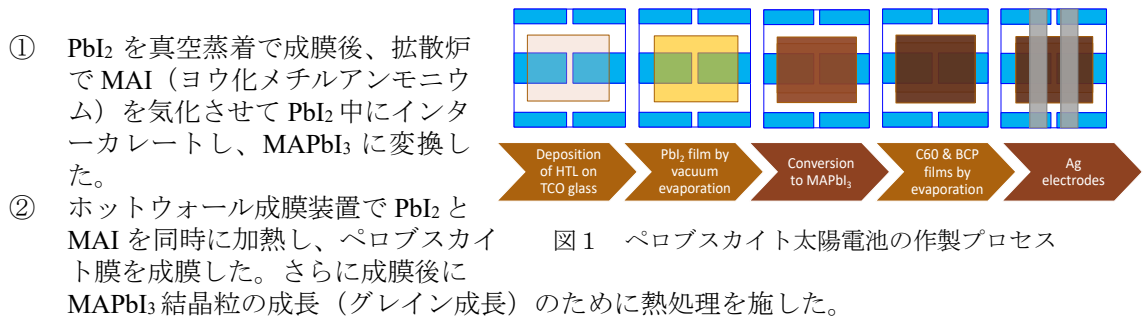
このうち③の毒性のある有機溶剤を排除した環境にやさしい気相法の研究は、特にオックスフォード大学のグループとスペインの研究グループが精力的に研究を進め、優れた研究を報告しているが、日本からの気相法による成膜技術の開発研究は殆ど見られない。

2. 研究の目的

前節でも述べたようにペロブスカイト太陽電池の成膜法の殆どが液相法であり、気相法を用いた研究が殆ど見られない。本研究の目的は、毒性のある有機溶剤を用いない成膜法として気相法による成膜、具体的には真空蒸着法やホットウォール法を用いてペロブスカイト太陽電池を気相一貫プロセスの確立し、高効率ペロブスカイト太陽電池を気相法で実現することにある。さらに正孔輸送層および電子輸送層の材料の選択と結晶界面の結晶欠陥を不活性化するパッシベーション技術を確認して高効率化を目指すとともに、そのために評価技術としてペロブスカイト太陽電池中のキャリアの輸送特性を評価する技術を検討することも研究目的とした。

3. 研究の方法

気相法での作製プロセスを図1に示す。それぞれの膜はすべて真空蒸着で行った。本研究では glass/FTO/CuPc/MAPbI₃/C60/BCP/Ag なる p-i-n 構造を採用した。ここで、正孔輸送層には高純度銅フタロシアニン(CuPc)、電子輸送層には高純度フラーレン (C60) を用い、それぞれ真空蒸着した。ペロブスカイト層の成膜は次の二つの方法によった。



成膜したペロブスカイト膜は AMF による表面観察、X 線回折、フォトルミネッセンスで評価した。また作成した太陽電池は通常の電流電圧特性から太陽電池特性の代表的な指標である変換効率 η 、Fill Factor (FF)、開放電圧 (Voc) と短絡電流 (Isc) を評価し、さらに暗状態の室温大気雰囲気下 (RH=30~70%) で保存したペロブスカイト太陽電池を定期的に取り出して電流電圧特性の経時変化を測定し、太陽電池の劣化特性を評価した。

4. 研究成果

本研究で得られた研究成果は以下の3つに分類できる。以下にそれぞれの研究成果を説明する。

4.1 ホットウォール法によるペロブスカイト層の成膜

ホットウォール法ではホットウォール炉と呼ぶ坩堝を真空チャンバーに設置し、PbI₂ と MAI を同時加熱してペロブスカイト膜を直接基板上に成膜する。これまでホットウォール法をペロブスカイト膜の成膜に応用した報告がなく、ホットウォール法によるペロブスカイト層の成膜は本研究の大きな特徴の一つである。本研究では PbI₂ と MAI の加熱温度を独立に制御して、さまざまな温度で成膜した。成膜後の X 線回折の結果から、2つの原料から直接ペロブスカイト

層となる MAPbI_3 の成膜に成功した。またホットウォール法で成膜した MAPbI_3 膜の結晶粒は均一ではあるが粒径が小さかった。そこで MAI 蒸気下での熱処理によってグレイン成長を試みた。その結果、明瞭なグレイン成長を確認し、一部の結晶粒では $2\mu\text{m}$ 以上の結晶粒にグレイン成長したことを確認した。また、膜の平坦性も成膜後の熱処理によって向上した。このグレイン成長したペロブスカイト膜で太陽電池を作製したところ、変換効率 15%を超えるペロブスカイト太陽電池を作製できた。

4.2 ペロブスカイト太陽電池の真空一貫プロセス

冒頭の背景でも述べたようにペロブスカイト太陽電池の作製法は原料を有機溶剤に溶かして塗布する液相法が主流である。気相法による研究は海外では実施されているが、日本では私の知る限りその当時は全く研究の報告例はなかった。一方、半導体デバイス作製の現場では真空成膜技術を普通に用いられ、多くの技術的蓄積がある。これらの真空成膜技術をペロブスカイト作製に応用する研究は重要と考え、研究を進めた。具体的には、前節の研究方法の図1で示したように殆どすべて真空蒸着で成膜した気相プロセスでペロブスカイト太陽電池を作製した。その結果、変換効率 16%を超える MAPbI_3 を光吸収層とするペロブスカイト太陽電池の気相による作製プロセスを実証できた。ただし、我々のプロセスでは蒸着後の熱処理は基板を大気 (RH=30~70%) に晒して熱処理炉に移している。同様に熱処理後にも炉から出した後、基板は大気に晒して真空蒸着装置に移送している。この基板を湿度のある大気に晒すことが、気相法では世界的に見て高い変換効率ではあるが 16%に留まっている原因と考えられる。したがって本研究の成果をベースに基板を大気に晒さない気相一貫プロセス技術に発展できれば更なる変換効率の向上が期待できる。

4.3 ペロブスカイト膜のパッシベーション効果

本研究では前項で説明したように我々のプロセスでは基板は大気に晒される。この結果、ペロブスカイト結晶粒の表面にキャリア輸送を妨げる結晶欠陥が多く生成されると考えられる。その結晶欠陥生成が我々のプロセスでは変換効率が 20%を超えることができないと原因の一つである。そこでペロブスカイト結晶粒を不活性化するために、フラーレン誘導体である PCBM の塗布で結晶欠陥のパッシベーションを試みた。PCBM は 10~20mg/mL の溶液を熱処理後の MAPbI_3 膜上にスピコートした。実験の結果、変換効率の明確な改善が確認された。特に開放電圧が平均で約 0.08V 上昇し、気相プロセスにおいてもパッシベーション処理の重要性が確認できた。さらにパッシベーションを施したペロブスカイト太陽電池では耐久性も向上することを確認した。図2はパッシベーション処理したペロブスカイト太陽電池の変換効率の経時変化を示す。この経時変化評価では、ペロブスカイト太陽電池は表面保護がなされていない状態で大気中 (RH=30~70%) に保存し、電流電圧特性から太陽電池特性を評価した。図2により変換効率は初期値、約 12.5%から徐々に低下しているが 50 日経過後も 10%以上の変換効率を維持していることがわかる。一方、パッシベーション処理していないペロブスカイト太陽電池では変換効率が初期値の約 12.5%から 10 日で約 7.5%まで急激に低下した。今後はさらに高いパッシベーション効果を有する材料を探索して実験を進める予定である。

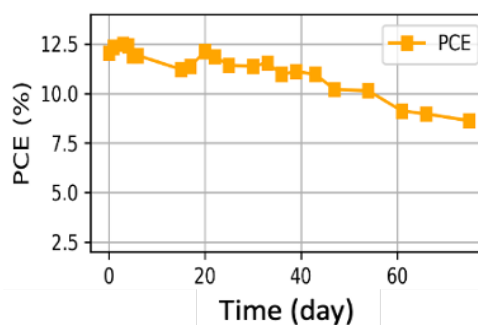


図2 変換効率の経時変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Seto Satoru	4. 巻 60
2. 論文標題 Inverted planer perovskite solar cells fabricated by all vapor phase process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 SBBF10 ~ SBBF10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abdad3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 瀬戸 悟, 平野 太陽, 林 優輔, 細川 圭太
2. 発表標題 気相法で作製したペロブスカイト太陽電池の耐久性の向上
3. 学会等名 第2回日本太陽光発電学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀬戸 悟, 鈴木 和彦
2. 発表標題 ペロブスカイト太陽電池の光過渡電流測定によるキャリア輸送特性評価
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoru Seto
2. 発表標題 Passivation effects of PCBM on inverted planar MAPbI3 perovskite solar cells fabricated by vapor-phase proces
3. 学会等名 The 33rd International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-33) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀬戸 悟, 平野 太陽, 林 優輔, 細川 圭太
2. 発表標題 逆型プレーナーペロブスカイト太陽電池の PCBM パッシベーション効果
3. 学会等名 第 1 回日本太陽光発電学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀬戸 悟, 平野 太陽, 林 優輔, 細川 圭太
2. 発表標題 p-i-nプレーナーペロブスカイト太陽電池のPCBMパッシベーション
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 瀬戸 悟, 平野 太陽, 林 優輔, 細川 圭太
2. 発表標題 逆型プレーナーペロブスカイト太陽電池のPCBMパッシベーション効果
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoru Seto
2. 発表標題 Inverted Planar Perovskite Solar Cells Fabricated by All Vapor Phase Process
3. 学会等名 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀬戸 悟、前田 真士、中西 優斗
2. 発表標題 ホットウォール法で作製したCH ₃ NH ₃ PbI ₃ ペロブスカイ ト膜の熱処理効果
3. 学会等名 日本MRS
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀬戸 悟, 前田真士、中西優斗、山田 悟、鈴木和彦
2. 発表標題 ホットウォール法で作製したMAPbI ₃ 膜の熱処理効果
3. 学会等名 2021年応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	山田 悟 (Yamada Satoru) (40249777)	石川工業高等専門学校・電気工学科・教授 (53301)	
研究 分担者	鈴木 和彦 (Suzuki Kazuhikko) (30226500)	北海道科学大学・工学部・名誉教授 (30108)	
研究 分担者	荒木 秀明 (Araki Hideaki) (40342480)	長岡工業高等専門学校・物質工学科・教授 (53101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------