

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K14774

研究課題名（和文）自己組織化パッシベーション層によるペロブスカイト太陽電池の高性能化

研究課題名（英文）Self-assembled passivation layer for high performance perovskite solar cells

研究代表者

石川 良（Ryo, Ishikawa）

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：90708778

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）：ペロブスカイト太陽電池において、その膜質も重要であるがその表面・界面のパッシベーションも高性能化のみならず高耐久化において重要である。後処理によるパッシベーションは非常に有用であるがプロセス数・時間が増える点が難点である。

そこで着目したのがフッ素系物質の低い表面自由エネルギーであり、ペロブスカイト前駆体にフッ系高分子やフルオロリン酸を添加すると、成膜中にペロブスカイト薄膜の表面数～十数nmに自己偏析することがX線光電子分光の深さ方向分析から判明し、このフッ素系物質がパッシベーション層となり、後処理を行うことなく最高で光安定化出力20.4%が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイト太陽電池においてフッ素系物質の添加については耐久性向上の観点からいくつかの報告例があるが、その低い表面自由エネルギーによる表面偏析に関しては調査されていなかった。本研究では添加したフッ素系物質がペロブスカイト薄膜表面に自己偏析しており、かつ自己偏析層がパッシベーションとして機能することを示し、後処理を行わず高速にペロブスカイト太陽電池を成膜する方法として有用であることを示した。

研究成果の概要（英文）：In perovskite solar cells, the quality of the film is essential, but the passivation of the surface and interface is necessary not only for high performance but also for high durability. Passivation by post-treatment is very useful, but its drawback is that it increases the number and time of processes.

When fluorinated polymers and fluorophosphoric acid are added to perovskite precursors, the fluorinated polymers and fluorophosphoric acid self-segregate on the surface of the perovskite thin film within a few to ten nm during film formation, as determined by depth analysis of X-ray photoelectron spectroscopy. The self-segregated fluorophosphorous materials served as a passivation layer, and a maximum photostabilized output of 20.4% was obtained without any post-treatment.

研究分野：電子材料

キーワード：ペロブスカイト太陽電池 自己組織化 フッ素系物質 表面偏析 パッシベーション 薄膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光吸収係数が高く溶液プロセスで150℃以下の低温で成膜可能な有機・無機ハイブリッドペロブスカイトを光吸収層とするペロブスカイト太陽電池(PSC)は、盛んに研究が行われ、ここ数年で光電変換効率(PCE)は急速に向上した。高性能化にはペロブスカイト薄膜の品質のみならず、その界面が重要である。ペロブスカイト薄膜に後処理が行われているが、界面修飾ではプロセス数増加と、表面のみパッシベーション可能である事が問題であるが、更なる高効率・高耐久化には表面のみならず膜内部の結晶粒界のパッシベーションが重要である。

2. 研究の目的

後処理によるフッ素系ワイドバンドギャップ層が表面パッシベーションに有効な事を明らかにしている。本研究では、フッ素系物質のパッシベーション作用だけでなく、その低い表面自由エネルギーに着目し、ペロブスカイト前駆体に、フッ素系物質を混合しペロブスカイト層成膜時に、自発的に表面と結晶粒界に偏析させることを試みた。フッ素系自己偏析層により、ペロブスカイト薄膜の表面のみならず結晶粒界をパッシベーションすることによりキャリアの再結合を抑制して、ペロブスカイト太陽電池の高効率を図る。

またペロブスカイト太陽電池の耐久性に関しては有機正孔輸送の耐熱性と、有機半導体への親水性の添加剤が悪影響を与えているので、耐熱性に優れた有機半導体と疎水性の添加剤についても検討する。

3. 研究の方法

高沸点添加溶媒による溶媒蒸発速制御と Lewis 塩基による結晶核密度制御により貧溶滴下晶析法を用いることなく、1段階法でマイクロメートルサイズの大粒径かつ高結晶性の緻密な $\text{Cs}_x[\text{CH}(\text{NH}_2)_2]_{1-x}\text{PbI}_3(\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3)$ ペロブスカイト薄膜の成膜に成功させている。本研究では、この耐熱性・耐湿性に優れた $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ を基本組成として、研究代表者が確立した一段階法を用いて自己組織化パッシベーション層形成のフッ素系物質として強誘電性ポリマーやフッ素系低分子のトリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン(TFPF)を添加して成膜し、自己偏析に関してはX線光電子分光法で確認、順型の平面ヘテロ接合型ペロブスカイト太陽電池を作製し、添加効果を検証した。

4. 研究成果

$\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ ペロブスカイト前駆体にフッ素系ポリマーP(VDF-TrFE)を異なる濃度で添加しスピコート、アニールによりペロブスカイト薄膜を形成した。添加したフッ素系ポリマーの濃度に比例して平均二乗表面粗さが低減されることが判明した(図1)。

X線光電子分光法により深さ方向の元素分析を行い、エッチング無しでは明瞭にF 1sピークが見られるが、アルゴンガスクラスターイオン銃で15秒間のエッチング(膜厚換算で10nm)後にはF 1sピークが消失することから、フッ素系ポリマーが偏析している事を確認した(図2)。

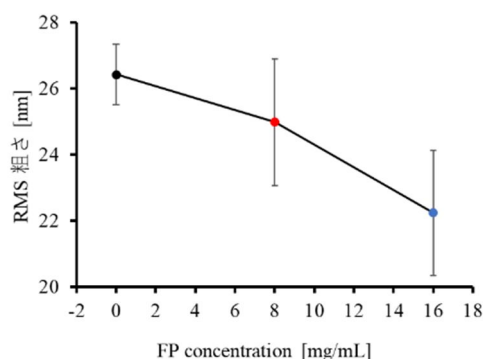


図1 高結晶性・大粒径 $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ 薄膜の RMS 粗さ P(VDF-TrFE)濃度依存性

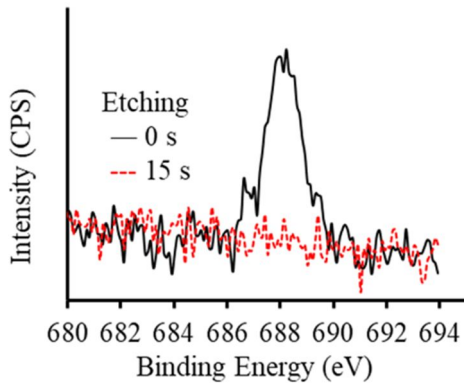


図 2 P(VDF-TrFE)添加ペロブスカイト薄膜の XPS スペクトル: F 1s 領域

μm サイズの大粒径・高結晶性ペロブスカイト薄膜を用いたガラス/フッ素ドーパド酸化スズ/酸化チタン/ペロブスカイト/Spiro-OMeTAD/銀構造のペロブスカイト太陽電池でフッ素系ポリマー未添加では光電変換効率が逆方向(順報告)で 18.1(13.5)% に対して、最適添加量 8.0 mg/mL では曲線因子の向上により 19.3(14.4)% を示し光電変換効率が向上した(図 3)。

ペロブスカイト薄膜のフォトルミネッセンス測定で、フッ素系ポリマーを添加することにより発光強度が増加し、また強度の増加は結晶粒界近傍に集中していることが判った。蛍光寿命測定では、フッ素系ポリマーの添加により蛍光寿命が 18 ns から 24 ns に伸びた。以上の結果より、自己偏析したフッ素系ポリマーがペロブスカイト層をパッシベーションしていることを示している。

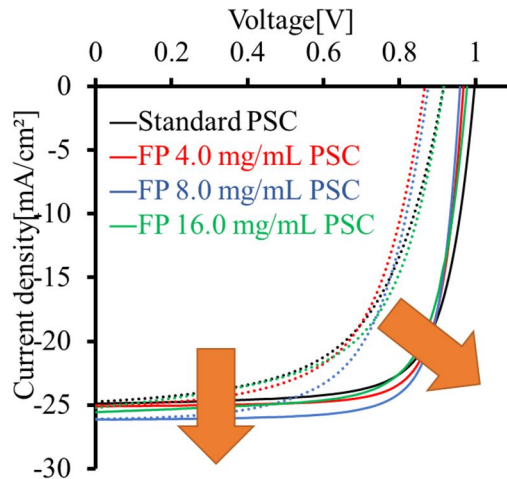


図 3 ペロブスカイト太陽電池の J-V 曲線 :P(VDF-TrFE)濃度依存性 AM1.5G, 100 mW/cm² 疑似太陽光照射下

耐熱性に優れたポリアリルアミン(図 4 (a))の 3 つの分子量(M:1.1、H:90、UH:325 kDa)対して疎水性のフルオロテトラフェニルホウ酸塩(図 4 (b))を添加して電気伝導性を調査した。

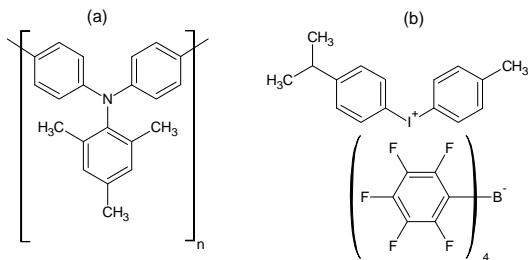


図 4 (a) PTAA、(b) TPFB の化学構造式

TPFB 添加 PTAA を正孔輸送層 Spiro-OMeTAD の代わりに用いてペロブスカイト太陽電池を作製し、85°C耐熱試験を行ったところ、20 時間で Spiro-OMeTAD では初期の 25%に低下したのに対して、ポリアリルアミンでは 78%を維持していた。この際、ペロブスカイト層にはフッ素系ポリマーは添加していない。

電気伝導率が最適となる添加量がポリアリルアミンの分子量が大きくなるに連れて多くなり、分子量が 325 kDa と大きいもので電気伝導率が最高となった(図 5)。

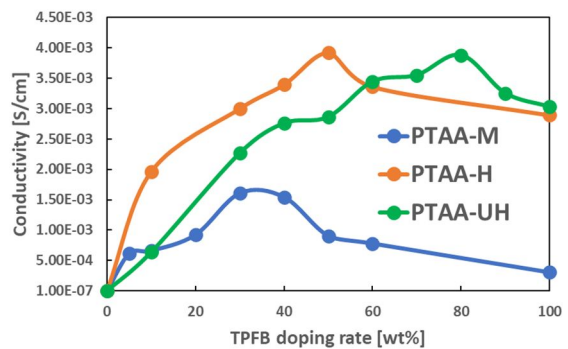


図 5 PTAA の分子量:TPFB 濃度依存の電気伝導率

フッ素系ポリマーのみならず、フッ素系低分子でもペロブスカイト前駆体に添加すれば、自己偏析が起きるか検証するために、ペロブスカイト表面に強く吸着することが知られているトリス(ペンタフルオロフェニル)ホスフィン(TPFP)を用い、その添加濃度を変化させて成膜した。

TPFP 0.1 mM では仕込み組成として 0.02 at%と X 線光電子分光法の検出限界以下であるにも関わらず F 1s ピークが僅かに検出され 10nm のエッチング後に F 1s ピークが消失していることから TPFP が成膜過程で自己偏析していることが判明した。TPFP の濃度を増加させると F 1s/Pb 4f、(C-F)/(C=NH₂⁺)比がいずれも上昇し TPFP の表面濃度が増加していることが判明した(図 6)。

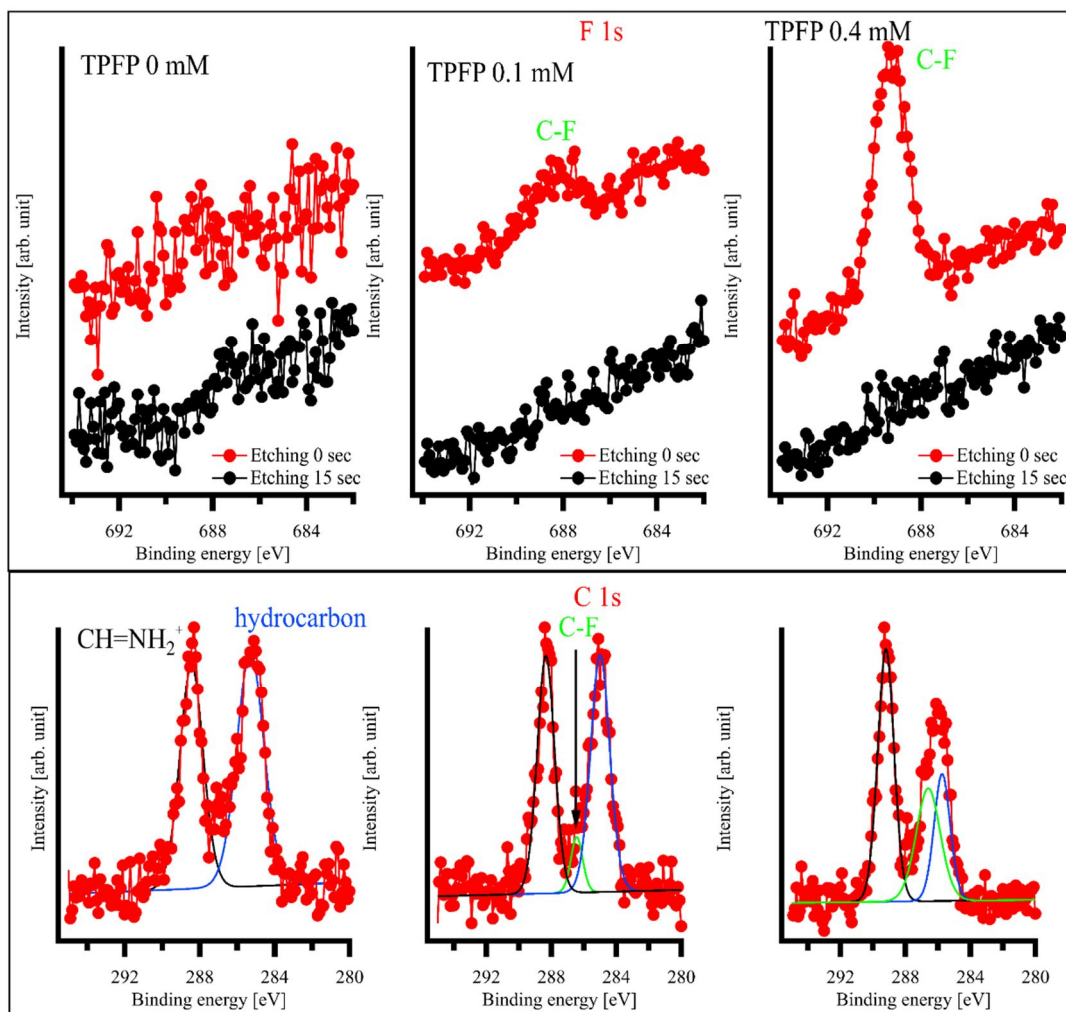


図 6 TPFP 添加ペロブスカイト薄膜の XPS スペクトル: 上段 F 1s 領域、下段 C 1s 領域

一方、TPFP の添加により X 線回折や紫外-可視吸収分光では結晶性や吸収端の変化は見られなかった。これは Lewis 酸である TPFP と同時に Lewis 塩基であるチオセミカルバジドを結晶性向上の為に添加しており、塩基の量の方が 10 倍以上であったので TPFP の添加による影響がなかったものと考えられ、表面形態や粗さもほぼ同様であった。図 7 の構造のペロブスカイト太陽電を作製・評価をしたところ、TPFP 未添加のものでは光电変換効率 (PCE)が逆方向(順報告)で 19.9(17.3)%

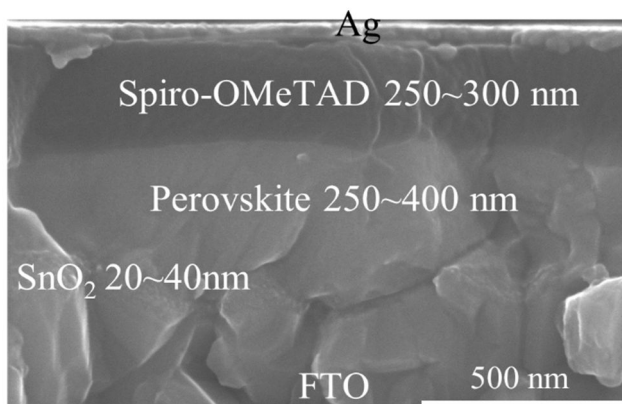


図 7 ペロブスカイト太陽電池の断面電子顕微鏡像

に対して、最適添加量 0.1 mM の TPFП 添加素子では短絡電流密度と曲線因子が向上し 20.5(20.5)% とヒステリシスが解消されると共に光電変換特性が改善した。一方、0.1 mM 以上の添加では主に曲線因子の低下により PCE は低下した。60 秒の安定化出力(SPO)測定では, TPFП 無添加では SPO が 18.9%、0.1 mM TPFП 後処理の 19.6%に対して 0.1 mM TPFП 添加素子では 20.4%と J-V 曲線から得られた PCE と同等の出力が得られた(図 8)。

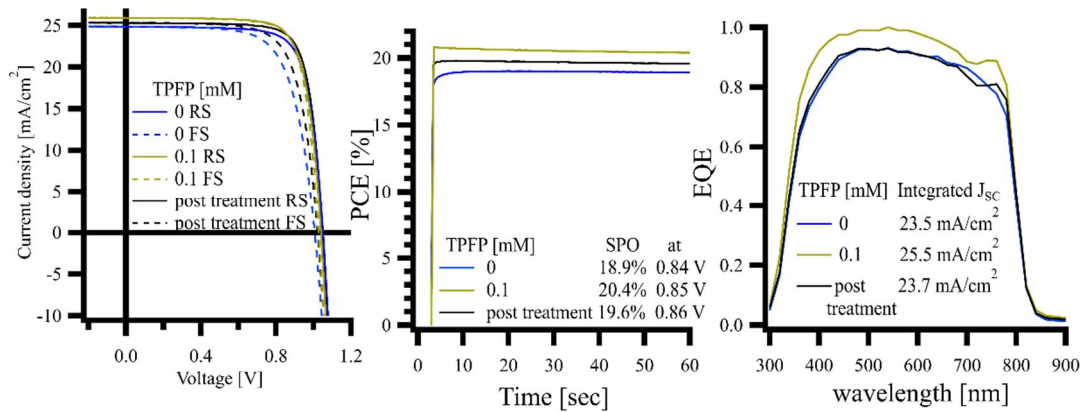


図 8 ペロブスカイト太陽電池の(a) J-V 曲線, (b) 光安定化出力測定 (AM1.5G, 100 mW/cm² 光照射下), (c) 外部量子効率スペクトル

ペロブスカイト薄膜自身は室温・相対湿度 85% の高湿度下に 1 ヶ月間静置しても吸光度の低下が僅かであるなど高い耐湿性を有しているが、正孔輸送層 Spiro-OMeTAD を用いたペロブスカイト太陽電池は 12 時間で PCE が半減した。これは Spiro-OMeTAD に含まれる吸湿性の添加剤の影響である。図 4、5 で検討したポリアリルアミンの分子量と添加剤の濃度最適化に加えて、アニール条件について検討した結果、PCE として最高で 15% を得たが、まだ Spiro-OMeTAD を用いたものの 74% に留まっている。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 石川良、白井肇	4. 巻 5
2. 論文標題 自己偏析を活用した ペロブスカイト太陽電池の高性能化	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 光技術コンタクト	6. 最初と最後の頁 21-28
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鶴飼 隆一、石川 良、白井 肇
2. 発表標題 テトラフルオロフェニルホウ酸塩添加ポリアリルアミンの分子量依存性とペロブスカイト太陽電池応用
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川 良、上野啓司、白井 肇
2. 発表標題 フルオロフェニルリン酸添加によるペロブスカイト太陽電池の高性能化
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------