

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13774

研究課題名(和文)ペロブスカイト薄膜結晶層成長のin-situ観察とその光電変換特性

研究課題名(英文)In-situ measurement of perovskite crystal growth and the solar cell efficiency.

研究代表者

早瀬 修二 (HAYASE, SHUZI)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号：80336099

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Pb-PVKがn型半導体で成長する結晶形態とPV性能との関係ではナノポア中でのPb-PVK結晶サイズはバルクで成長した結晶サイズより小さく、ナノポア壁の組成によっても結晶性、欠陥密度が大きく変化した。Pb-PVK中の塩素イオンの存在はポーラスn型半導体を使ったPV効率向上に有効であるが、塩素イオンは結晶サイズおよびグレインサイズを大きくすること、塩素イオンはPb-PVK層とナノポア壁に形成されるTi-O-Pb結合密度を増加させ、電荷再結合を低下させることにより説明できた。N型半導体/Pb-PVKヘテロ界面構造はPBKの結晶形態や電荷再結合密度をコントロールし効率向上に重要な因子であった。

研究成果の概要(英文)：This report deals with the relationship between perovskite(Pb-PVK) solar cell efficiency and the crystal structure affected by nano-pore walls. Crystal structures of perovskite (Pb-PVK) created in the TiO₂ nano-pore was smaller than that of the bulk Pb-PVK and were affected by the wall structures passivated with thin Al₂O₃, Y₂O₃ and ZrO₂ layer. Crystal defect density was also affected by the surface structure. The presence of chloride anion increased the crystal size as well as the grain size. In addition, density of Ti-O-Pb linkages which present at the hetero-interface between the Pb-PVK layer and nano-pore wall of TiO₂ and work for decreasing charge recombination centers, was enhanced by the presence of the chloride anion. The above results explain the efficiency enhancement of the solar cell in the presence of chloride anion. It was found that nano-pore wall structure is one of the factors for determining the efficiency.

研究分野：太陽電池

キーワード：太陽電池 光電変換 ペロブスカイト 水晶振動子 界面 チタニア 高効率 吸着

1. 研究開始当初の背景

ハロゲン化ペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$: Pb-PVK) を光吸収層とする光電変換素子は 400-800nm の可視域で 90% を超える高い光電変換効率を示し、塗布で作製できる高効率太陽電池 (効率 20% 以上) として大きな注目を集めている。効率向上には Perov Pb の結晶構造のコントロールが非常に重要であることが報告されているが (Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53, 2), 本提案当時それを左右する結晶薄膜成長プロセスに関する詳細な報告はなく、再現性を含めて研究進展の大きな障害となっていた。

2. 研究の目的

Perov Pb 結晶薄膜の作製プロセスは光電変換効率を決定する重要なプロセスであるにも関わらず本提案当時には未知なところが多かった。本研究では水晶振動子を用いて Pb-PVK 結晶薄膜生成プロセスを溶液中 in-situ で測定すると共に異なった基板表面からの Perov Pb の結晶薄膜成長を in-situ で測定し、成長した Perov Pb 結晶薄膜を解析することにより、結晶成長速度、Perov Pb 結晶薄膜構造、構造欠陥、光電変換特性の相関を調べる。また、ポーラス基板とフラット基板上に生成する Perov Pb 結晶薄膜の相違をナノ空間結晶種からの結晶成長という観点から議論する。

3. 研究の方法

ペロブスカイト光電変換素子の光吸収層は $\text{CH}_3\text{NH}_3^+\text{I}^-$ (MAI) イオンが PbI_2 層中を拡散侵入することによって形成されるペロブスカイト結晶薄膜層からなる。MAI イオンが PbI_2 層に侵入する時の PbI_2 層の重量増加を結晶成長速度と考える。水晶振動子センサーを用いて PbI_2 層の重量増加 (結晶成長速度) を in-situ で測定し、ペロブスカイト結晶成長速度と、生成したペロブスカイト結晶薄膜構造、構造欠陥および作製されたペロブスカイト光電変換素子特性の相関を見出し、MAI イオンの拡散、結晶成長速度の観点から素子性能向上のための指針を提案する。

平成 27 年度には水晶振動子センサー上にポーラスチタニア層を作製し、その上に PbI_2 層をスピンコート法により作製する。この水晶振動子センサーに温度コントロールされた MAI のアルコール溶液をポンプにより導入し、MAI イオンが水晶振動子センサー上の PbI_2 層に拡散侵入してペロブスカイト結晶薄膜を作る時の重量変化を in-situ で測定する。ポーラスチタニア上に形成される Pb-PVK 結晶薄膜と緻密基板上に形成される Pb-PVK 結晶薄膜の結晶形態は異なり、光電変換特性も異なることが知られている。この違いを説明するために、上記の水晶振動子センサー上に緻密チタニア膜を作製しその上に PbI_2 層を形成する。

ポーラス構造上の PbI_2 層に MAI イオン溶液を導入することにより、MAI イオンの PbI_2 層内の拡散挙動を in-situ に測定し、緻密基板とその拡散性を比較する。成長した Perov Pb 薄膜の結晶構造、結晶成長軸、結晶粒サイズを XRD で測定する。 PbI_2 層への MAI イオン拡散挙動、結晶構造、結晶成長軸、結晶粒の大きさ、結晶欠陥、バンドギャップ、光電変換特性の相関を調べることにより、酸化物ポーラス層がペロブスカイト結晶薄膜層に与える影響を考察する。

平成 28 年度は、拡散を温度、濃度でコントロールする試みを行う。MAI イオンの PbI_2 層中への拡散は人為的に MAI 溶液の濃度、温度を変えることによって変化させることが可能であり、これらのプロセス条件を変えた時の拡散様式と生成したペロブスカイト結晶、および作製されたペロブスカイト光電変換素子特性の相関を調べる。具体的には温度を上げることにより、 PbI_2 層への MAI イオン拡散速度を速め、結晶構造と結晶欠陥、バンドギャップの関係を調べる。また、MAI イオン溶液の濃度を薄めることにより、 PbI_2 層への MAI イオン拡散速度を遅くし、結晶構造と結晶欠陥、バンドギャップの関係を調べる。これにより PbI_2 層への MAI イオン拡散速度と結晶構造、光電変換効率の関係を明らかにする。

4. 研究成果

ペロブスカイト層は PbI_2 層 (DMSO 溶液) を作製した後、アルコール溶液中でメチルアンモニウムアイオダイド (MAI) を PbI_2 層に導入することによって形成される。水晶振動子センサー上に PbI_2 を形成しその上に MAI のアルコール溶液を導入したところ、センサー上の PbI_2 層の重量が増加するはずであるが、時間とともに若干減少することがわかった。 PbI_2 は数分子の DMSO と錯体を作っていると報告されているが、DMSO (156.4) が MAI (159.0) に入れ替わっていても若干の重量減少が観測されるはずである。 PbI_2 は MAI のアルコール溶液によって若干溶解されながら MAI を取り込んでいくものと考えられる。このため、当初予定していた MAI が PbI_2 中を拡散する様子を水晶振動子の重量変化からは測定が難しいことがわかった。このため、当初の研究計画を変更し、水晶振動子センサーを用いて本研究に見出した太陽電池特性と塩素イオン (結晶性) の関係、およびナノポア中でのペロブスカイト結晶成長に関する研究に注目した研究を行った。

チタニアとペロブスカイト層界面の構造も高効率化に重要である。ペロブスカイト層は MAI と PbCl_2 の混合溶液 (1) を塗布することによって得られ、MAI と PbI_2 の混合溶液 (2) から作製するよりも効率が良く、Cl イオンの有効性が議論されていた。Cl イオンの存在はグレインサイズを大きくし、粒界を減らし、さらに平面を平坦化することに寄与していることを確認した。また、チタニア/水

晶振動子センサーに溶液(1)を流したところ、チタニア表面のペロブスカイトの吸着が溶液(2)の場合よりも多いことがわかった。上記センサーをペロブスカイト可溶溶剤でリンスしても重量減少が無かったことから基板に強く結合していると考えられた。XPSによる表面分析の結果ペロブスカイトがチタニア界面とTi-O-Pb結合で結合していることがわかった。ペロブスカイト層からチタニア層への電子移動が有効に起こっているという説明が可能である。また、チタニア表面のトラップ密度を下げているため界面での電荷再結合確率が低下し、開放電圧の上昇も認められた。ポーラスチタニアのナノポア壁面とPVK結晶界面に存在するトラップは電荷再結合サイトになるため、ヘテロ界面のトラップ密度を減少させなければならない。チタニア界面をPbCl₂でパッシベーションしヘテロ界面のトラップ密度の異なる3種類のヘテロ界面を作製した。このヘテロ界面を含むPVK太陽電池を作製し、XPS、および水晶振動子を用いてヘテロ界面に結合しているPb、Cl、ヘテロ界面トラップ密度、および太陽電池効率の関係を調べたところ、チタニア界面にPbが多いほどチタニア表面のトラップ密度が低く太陽電池性能が高くなった。このトラップ密度と太陽電池特性の関係はシミュレーションの結果と一致していた。

バルク状態でペロブスカイト(Pb-PVK)結晶を成長させると結晶粒径は110nmであったが、ポーラスチタニアのナノ空間でPb-PVK結晶を成長させるとナノポアの壁面による影響により結晶粒径は40nmと小さくなることがわかった。薄膜作製過程で貧溶媒であるトルエン等を散布するアンチソルベント(AS)法が効率向上に有効である。バルク状態でAS法を用いて作製した結晶の粒径は60nm程度であり、AS法なし(通常方法)で作製しPVK膜に比べ結晶粒径は小さかった。一方AS法で作製したナノポア中のPVKの結晶粒径は30-40nmであり、その結晶粒径は通常法と大差が無いことから、AS法はチタニアナノポア中で生成する結晶サイズには大きな影響を及ぼさないことがわかった。一般的にアンチソルベント法で作製したPVK太陽電池の性能が優れていることが知られているが、これは結晶粒径が大きくなり結晶の欠陥が少なくなるためではなく、多結晶からなるペロブスカイトの粒径が大きくなり、表面被覆状態がよくなるためと説明できる。また、チタニア界面をパッシベーションすることにより、チタニア界面から成長するペロブスカイト結晶構造に変化していることが示唆された。ナノポア内をY2O₃、Al₂O₃、TiO₂薄膜でパッシベーションし、そのナノポア中でペロブスカイト結晶薄膜層を作製したところ、ペロブスカイトの結晶性、および移動度、キャリア密度に大きな変化が見られた。これらのことからナノポア中の結晶成長はナノポア壁の性質によって大きく左右されることがわかっ

た。ナノポア中のヘテロ界面制御はトラップ密度分布と結晶成長の観点から効率向上には重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Effects of different chloride precursors on crystal growth of lead halide perovskite (査読有)

Vigneshwaran Murugan, Yuhei Ogomi, Shyam S Pandey, Taro Toyoda, Qing Shen, Shuzi Hayase, Applied Physics Express; Vol. 8, No.-12, Pages 125501 (1-4)2017

[学会発表](計9件)

発表者:佐藤岳秀

発表標題:CsPbBr₃の結晶性に構造およびアンチソルベント法が与える影響

学会等名:第64回応用物理学会春季学術講演会

発表年月日:2017年3月15日

発表場所:パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

発表者:戸野本久朗

発表標題:PbCl₂界面処理によるペロブスカイト太陽電池の改善

学会等名:第64回応用物理学会春季学術講演会

発表年月日:2017年3月15日

発表場所:パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

発表者:濱田健吾

発表標題:TiO₂-Perovskite界面SnI₂/PbI₂パッシベーションの太陽電池特性への影響

学会等名:第64回応用物理学会春季学術講演会

発表年月日:2017年3月15日

発表場所:パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

発表者:Shuzi Hayase

発表標題:Interface Architecture between TiO₂/Perovskite, Perovskite/Hole Transport Layer, and Perovskite Grain Boundary

学会等名:HOPV16

発表年月日:2016年6月30日

発表場所:SWANSEA UNIVERSITY (UK)

発表者:尾込祐平

発表標題:ペロブスカイト太陽電池の高性能化と界面構築

学会等名:第13回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム

発表年月日:2016年5月19日

発表場所:アオーレ長岡(新潟県長岡市)

発表者:廣谷太佑

発表標題:ペロブスカイト太陽電池におけるキャッピングレイヤーの影響

学会等名:日本化学会第96春季年会2016

発表年月日:2016年3月25日

発表場所:同志社大学(京都府京都市)

発表者: 廣谷太佑
発表標題: perovskite 顔布型太陽電池における多孔質基盤の影響
学会等名: 第 63 回応用物理学会
発表年月日: 2016 年 3 月 20 日
発表場所: 東京工業大学(東京都目黒区)

発表者: 廣谷太佑
発表標題: perovskite 太陽電池への Xanthate 応用に関する物性評価
学会等名: 電気化学会第 83 回大会
発表年月日: 2016 年 3 月 30 日
発表場所: 大阪大学(大阪府吹田市)

発表者: 廣谷太佑
発表標題: Pb-perovskite の元素分布に関する研究
学会等名: 電気化学会秋季大会 2015
発表年月日: 2015 年 9 月 12 日
発表場所: 埼玉工業大学(埼玉県深谷市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ
<http://www.life.kyutech.ac.jp/~hayase/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
早瀬 修二 (Hayase Shuzi)
九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授
研究者番号 80336099