

## 有機・無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜太陽電池の研究

### Development of Organic-inorganic hybrid perovskite thin film solar cells

理工学研究科物質科学部門 石川 良  
Graduate School of Science and Engineering  
Ryo Ishikawa

#### Abstract

The pore-free and compact  $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$  organic-inorganic perovskite films were fabricated by a two-step method using reaction of a porous  $\text{PbI}_2\text{-(CsI)}_{0.2}$  thin film with FAI 2-propanol solution. The thin films were characterized by XRD, UV-Vis absorption, FESEM, and AFM. The thin films were applied in planar structure solar cells, giving a maximum PCE of 14.7% with  $V_{\text{OC}}$  of 1.02 V,  $J_{\text{SC}}$  of  $21.4 \text{ mA cm}^{-2}$ , and FF of 67.5 % in reverse scan. Further, uniform surfaces with minimal roughness  $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$  thin films by one-step method using 1-Cyclohexyl-2-pyrrolidone having a high boiling point and a low vapor pressure as additive.

#### 1 緒言

近年、再生可能エネルギーが注目を集めており、中でも太陽電池を用いた太陽光発電の導入量は近年急速に伸びており、その主流は多結晶シリコン太陽電池である。シリコンはクラーク数で2番目と資源量は豊富であるが、珪石からの還元・精製及びp/n接合形成プロセスには $800^\circ\text{C}$ 以上の高温などが必要で大量のエネルギーを消費している。

光吸収係数が高く溶液プロセスかつ $150^\circ\text{C}$ 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  $\text{ABX}_3$  (図1)を光吸収層とするペロブスカイト太陽電池はここ数年で光電変換効率が急速に向上し最高で22.1%の光電変換効率が報告されており<sup>1</sup>、薄膜太陽電池の中でもトップクラスの性能で注目を集めており、さらに有機・無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜を用いた光・X線検出器<sup>2</sup>や発光ダイオードへの応用も期待されている。

有機無機ペロブスカイトのAサイトに $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  ( $\text{MA}^+$ )、Bサイトに $\text{Pb}^{2+}$ 、XサイトにIを用いた $\text{MAPbI}_3$ を用いた報告例が最も多いが、 $\text{MA}^+$ には



の平衡があり昇華性の $\text{CH}_3\text{NH}_2$ が $100^\circ\text{C}$ 程度の熱又は真空

中に静置するだけで有機カチオンが脱離し、 $\text{MAPbI}_3$ が分解しやすいという問題がある。Aサイトが $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$  ( $\text{FA}^+$ )の場合には上記のような平衡はなく、 $\text{FAPbI}_3$ は $\text{MAPbI}_3$ より耐熱性が優れており、更に光学バンドギャップも $\text{MAPbI}_3$ の1.55 eVから1.48 eVと小さくなり、単接合の太陽電池に理想的なバンドギャップ1.4 eVに近くなる。この $\text{FAPbI}_3$ には空間群P3m1で黒色の $\alpha$ 体と、空間群P63mcで黄色の $\delta$ 体の構造異性体が存在し、室温付近では光電変換特性を示さない $\delta$ 体が安定である<sup>3</sup>。 $\text{FAPbI}_3$ のAサイトを $\text{Cs}^+$ に部分置換した $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$ は室温で $\alpha$ 体が安定であり、高い耐熱・耐湿性を示し優れた光電変換特性を示すことから注目を集めている<sup>4,5</sup>。

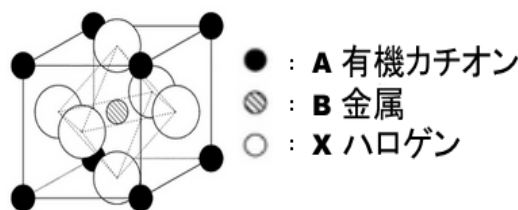


図1 ペロブスカイト構造

## 2 二段階法によるペロブスカイト薄膜の作成

有機無機ペロブスカイトを N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)やジメチルスルホキシドなどの良溶媒に溶解し、スピコート及びアニールして薄膜を作成すると図 2(a)の走査型電子顕微鏡(SEM, 日立 S4800)像のような多数の凝集体や空孔がある膜が得られる. 太陽電池は縦方向に動作するデバイスなので, 凝集体や空孔は短絡の原因となり好ましくない. そこで図 2(b)のようにスピコート中にクロロベンゼンやトリフルオロメチルベンゼンなどの貧溶媒をスピコート最中に滴下するアンチ溶剤法<sup>6,7</sup>と呼ばれる手法により緻密かつ平坦な多結晶薄膜が得られている. この手法は技量を必要とし, また大面積化には向いておらず, 更に環境負荷の高い溶媒を大量に使用するという問題がある.

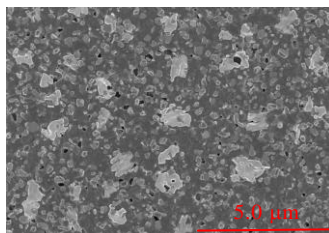


図 2 (a) DMF 溶媒から成膜した  $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$  薄膜の SEM 像

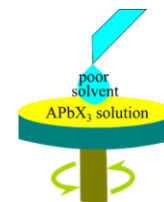


図 2 (b) アンチ溶剤法の模式図

初めに  $\text{PbX}_2$  薄膜を成膜し, AX 溶液と反応させて  $\text{ABX}_3$  薄膜を形成する二段階法(図 3)により  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$  薄膜の成膜を試みた. この際, 以下の 2 ルートが考えられる.

$\text{PbI}_2$  (thin film) +  $(\text{FAI})_{1-x}(\text{CsI})_x$  (solution)

→  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$  (thin film) (1)

$\text{PbI}_2$ -(CsI)<sub>x</sub> (thin film) + FAI (solution)

→  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$  (thin film) (2)

CsI は,  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$  を溶解する DMF やメタノールに可溶であるが,  $\text{FA}_{1-x}\text{Cs}_x\text{PbI}_3$  を溶解しない 2-プロパノールには不溶

であるので(2)のルートを採用した. また  $\text{PbI}_2$  は層状物質であり, FAI が  $\text{PbX}_2$  膜深くまで浸透して完全に反応し難い事が予想されるので, DMF 溶媒に 4-tert-ブチルピリジン(TBP)を添加して,  $\text{PbX}_2$ -TBP 錯体を一旦形成した後, 熱アニールによる錯体の分解により生じる多孔性で AX 溶液との反応性の高い  $\text{PbX}_2$  薄膜の利用を検討した<sup>8</sup>.

基板としてフッ素ドーパ酸化スズ(FTO)が 300 nm コートされたガラス上に, チタンジイソプロポキシドビス(アセチルアセトナート)を原料としてスピコート法で 40 nm の緻密  $\text{TiO}_2$  層を形成したものをを用いた. 1.2 mol/L  $\text{PbI}_2$ -(CsI)<sub>0.2</sub> の DMF 又は DMF:TBP 9:1 v/v 溶液を調製し, UV/O<sub>3</sub> 洗浄した Glass/FTO/ $\text{TiO}_2$  基板上に 2000 rpm, 20 秒でスピコートし 70°C で 10 分アニールした  $\text{PbI}_2$ -(CsI)<sub>0.2</sub>

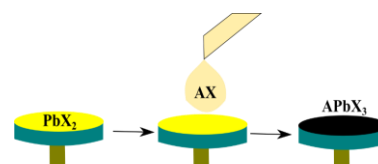


図 3 二段階法の模式図

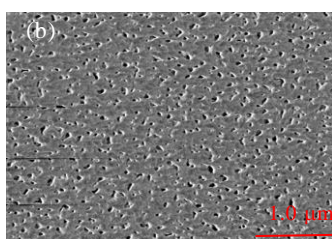
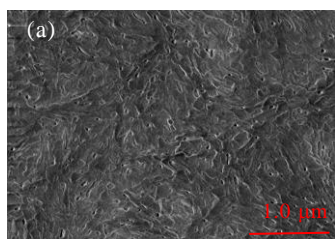


図 4  $\text{PbI}_2$ -(CsI)<sub>0.2</sub> 薄膜の SEM 像 (a) DMF, (b) DMF:TBP 溶媒

膜の SEM 像が図 4(a), (b)である. DMF 溶媒から成膜した  $\text{PbI}_2$ -(CsI)<sub>0.2</sub> 薄膜は緻密で層状構造を示したが, DMF:TBP 混合溶媒から成膜したものは多数の空孔を有していた. 両薄膜に 470 mM の FAI 2-プロパノール溶液を滴下して 3000 rpm, 20 秒でスピコートして反応させ, 表面に残留した過剰の FAI を 2-プロパノールで洗い流し, 150°C, 10 分アニールした薄膜を X 線回折(Bruker D8 Advance Eco), 紫外-可視吸収分光(UV-Vis, 島津 UV2600)で評価したのが図 5(a), (b)となる.

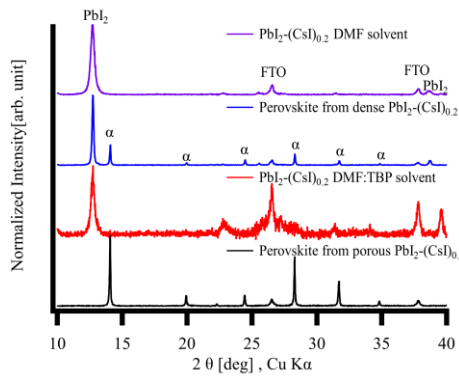


図 5 (a)  $\text{PbI}_2\text{-(CsI)}_{0.2}$  及び  
ペロブスカイト薄膜の XRD パターン

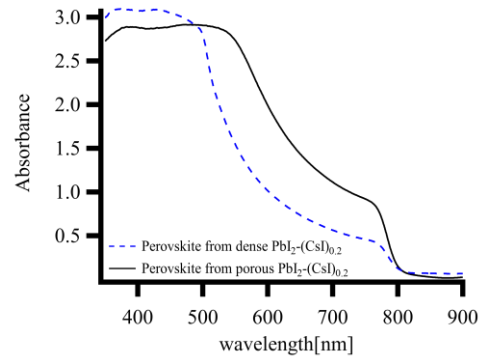


図 5 (b) ペロブスカイト薄膜の  
UV-Vis スペクトル

DMF 溶媒から成膜した緻密な  $\text{PbI}_2\text{-(CsI)}_{0.2}$  薄膜からは  $\text{PbI}_2$  の (100), (210) に帰属される  $12.7^\circ$ ,  $39.6^\circ$  のピークが検出され, FAI 溶液と反応後は新たに  $14.07^\circ$  が主ピークのペロブスカイトの  $\alpha$  体のピークが見られるが, 未反応の  $\text{PbI}_2$  のピークの方が強く現れている. 一方, DMF:TBP 溶媒から成膜した多孔質  $\text{PbI}_2\text{-(CsI)}_{0.2}$  薄膜と FAI 溶液を反応させたペロブスカイト薄膜からは  $\text{PbI}_2$  のピークは検出されず反応が完全に進行している. これに伴い UV-vis スペクトルでは吸収端はどちらも  $810\text{ nm}$  であるが, 吸収端が  $530\text{ nm}$  の  $\text{PbI}_2$  が存在しない多孔質  $\text{PbI}_2\text{-(CsI)}_{0.2}$  薄膜から形成したペロブスカイト薄膜の方が  $810\sim 530\text{ nm}$  間の吸光度が大きい.

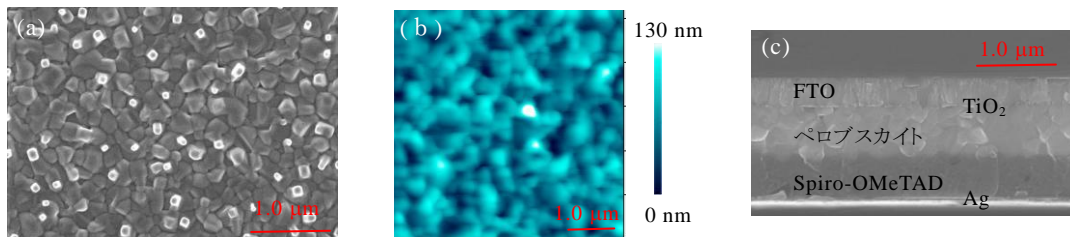


図 6 ペロブスカイト薄膜の (a) SEM 像, (b) AFM 像, (c) 太陽電池断面の SEM 像

多孔質  $\text{PbI}_2\text{-(CsI)}_{0.2}$  薄膜から形成したペロブスカイト薄膜の表面 SEM 像を図 6(a) に, 原子間力顕微鏡 (AFM) 像を図 6(b) に, 正孔輸送層として 2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジ-p-メキシフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン (Spiro-OMeTAD) をスピコート成膜し, 銀電極を真空蒸着して作製した太陽電池の断面 SEM 像を図 6(c) に示す. 前駆体の  $\text{PbI}_2\text{-(CsI)}_{0.2}$  薄膜には多数の空孔が存在したが, FAI 溶液との反応による体積膨張により空孔が埋まり, 緻密な多結晶薄膜が得られた. AFM から求めた平均自乗粗さは  $21\text{ nm}$  と比較的平滑であり, 断面 SEM 像からは  $\text{TiO}_2$  層/ペロブスカイト層, ペロブスカイト層/Spiro-OMeTAD 層界面には欠陥は存在せず, スムーズな界面である.

作製した太陽電池を AM1.5G,  $100\text{ mW/cm}^2$  の疑似太陽光照射下で評価した. 測定は順方向 (FS  $-0.5 \rightarrow 1.5\text{ V}$ ) と逆方向 (RS  $1.5 \rightarrow -0.5\text{ V}$ ) にスキャンし, ステップ  $10\text{ mV}$ , 遅延時間  $1\text{ ms}$  で行った. 逆方向で開放電圧  $V_{oc}$   $1.02\text{ V}$ , 短絡電流密度  $J_{sc}$   $21.4\text{ mA cm}^{-2}$ , 曲線因子 FF  $67.5\%$ , 光電変換効率 PCE  $14.7\%$ , 順方向で  $V_{oc}$   $0.916\text{ V}$ ,  $J_{sc}$   $20.2\text{ mA cm}^{-2}$ , FF  $53.7\%$ , PCE  $9.93\%$  を示した<sup>9</sup>. スキャン方向により異なった電流密度-電圧特性を示したが, こ

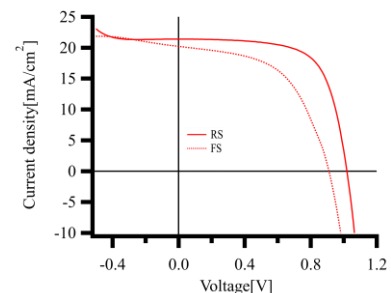


図 7 ペロブスカイト太陽電池の  
疑似太陽光照射下の電流密度-電圧曲線

これはペロブスカイト太陽電池では比較的一般的な問題で、原因としてはペロブスカイト自身の強誘電性、イオン拡散、界面のキャパシタンスなどが挙げられている。

### 3 一段階法によるペロブスカイト薄膜の作成

これまで二段階法によりペロブスカイト薄膜を成膜してきたが、二段階法ではプロセスが多いので成膜時間が長くなり、又パラメーターが複雑になるという問題がある。そこで高沸点(286°C)・低蒸気圧(7 Pa, 25°C) の1-シクロヘキシル-2-ピロリドン(CHP)<sup>10</sup>をDMF溶媒に少量添加して溶媒蒸発速度を制御することによりアンチソルベント法を用いること無く、一段階法で緻密で均一なペロブスカイト薄膜の成膜を目指した。1 mol/L  $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$  DMF:CHP(CHP=0, 3.5, 7.0, 14 vol%)溶液をGlass/FTO/TiO<sub>2</sub>基板上に4000 rpm, 50秒でスピコートし170°Cで10分アニールしたSEM像が図2(a)および図8(a)~(c)となる。CHPの最適添加量7.0 vol%で図8(b)の空孔がなく緻密な多結晶薄膜が得られた。

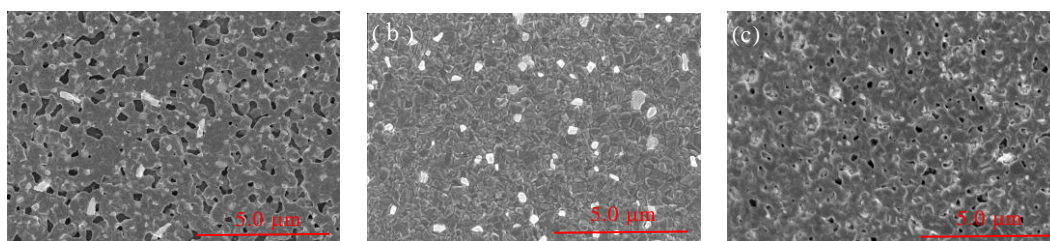


図8 ペロブスカイト薄膜のSEM像 (a) CHP 3.5 vol%, (b) CHP 7.0 vol%, (c) CHP 14 vol%

この薄膜を太陽電池に適用したところ逆方向で $V_{OC}$  1.08 V,  $J_{SC}$  19.1 mA cm<sup>-2</sup>, FF 69.0%, PCE 14.2%, 順方向で $V_{OC}$  0.978 V,  $J_{SC}$  18.9 mA cm<sup>-2</sup>, FF 49.8%, PCE 9.20%と二段階法とほぼ同等の性能が得られた。

### 4 まとめ

前駆体として多孔質 $\text{PbI}_2$ -(CsI)<sub>0.2</sub>薄膜を用いFAI溶液と反応させることにより未反応の $\text{PbI}_2$ が存在しない緻密な $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ 薄膜を成膜した。これを薄膜太陽電池に応用したところ逆方向スキャン時に光電変換効率14.7%が得られた。また高沸点・低蒸気圧の1-シクロヘキシル-2-ピロリドンを適量添加することにより一段階法で均一かつ緻密な $\text{FA}_{0.8}\text{Cs}_{0.2}\text{PbI}_3$ 薄膜を作製し、こちらも光電変換効率として14.2%と二段階法とほぼ同等の特性が得られた。

### 5 参考文献

1. W.S. Yang, B.-W. Park, E.H. Jung et al., Science. 356 (2017) 1376
2. S. Shrestha, R. Fischer, G.J. Matt et al., Nature Photonics. 11 (2017) 436
3. C.C. Stoumpos, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Inorganic Chemistry. 52 (2013) 9019
4. J.W. Lee, D.H. Kim, H.S. Kim et al., Advanced Energy Materials. 5 (2015) 1501310.
5. Z. Li, M. Yang, J.-S.S. Park, S.-H.H. Wei et al., Chemistry of Materials. 28 (2016) 284
6. M. Xiao, F. Huang, W. Huang et al., Angewandte Chemie International Edition. 53 (2014) 9898
7. S. Paek, P. Schouwink, E.N. Athanasopoulou et al., Chemistry of Materials. 29 (2017) 3490.
8. H. Zhang, J. Mao, H. He, D. Zhang, et al., Advanced Energy Materials. 5 (2015) 1501354.
9. R. Ishikawa, K. Ueno, H. Shirai, Chemistry Letters. 46 (2017) 612.
10. Y.-J. Jeon, S. Lee, R. Kang et al., Scientific Reports. 4 (2014) 6953.