

ゾーンヒーティング再結晶法による ペロブスカイト太陽電池光吸収層の大粒径化と発電特性の関係

Relationship between enlarging grain size of perovskite layer and power generation property using zone-heating recrystallization method

東工大応化¹, [○](D)鈴木一馬¹, Budiutama Gekko¹, 長谷川馨¹, 伊原学¹

Tokyo Tech.¹, Kazuma Suzuki¹, Gekko Budiutama¹, Kei Hasegawa¹, Manabu Ihara¹

E-mail: suzuki.k.ca@m.titech.ac.jp

1. 目的

ペロブスカイト太陽電池は、高開放電圧を得られることに加え光吸収係数が高く薄膜でも高効率を得られる点から注目を集めているが、実用化においては寿命が課題となる。既往の研究では、ペロブスカイト層の大粒径化による電流密度向上だけでなく、その長期安定性についても議論がなされている。また、二次結晶成長を促進するためには、結晶成長の際に界面のエネルギーを最小化することが必要であることも報告されている¹。

本研究では大粒径化のアプローチとして図1に示すゾーンヒーティング再結晶化法(ZHR法)²を用いた。この手法は当研究室においてシリコン太陽電池に対して提案している手法であり、基板温度に加えランプによる加熱を行うことで核成長を起こす面積を制御し、シリコン表面の粗さを低減することを報告した。この手法をペロブスカイトに応用することで、界面の粗さおよび配向を制御し、二次結晶成長の促進が期待できる。本研究ではZHRによるランプ加熱による大粒径化の影響を検討するとともに、そのデバイス特性と粒径の関係、長期安定性を検討することを目的とした。

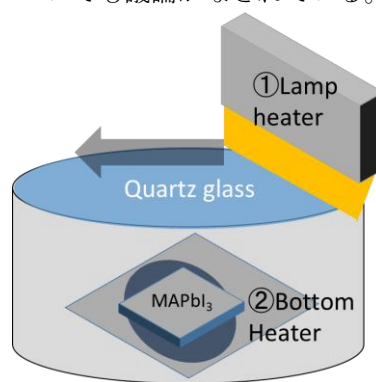


図1 ZHR装置の概略図

2. 実験

洗浄したITO透明導電膜付きガラスを254 nmの紫外光で1h処理した後、ホットプレートで420℃に加熱し電子輸送層のTiO₂緻密層をスプレー法により作製し、噴霧後電気炉にて450℃で焼成した。その後、ペロブスカイト(CH₃NH₃PbI₃)を一段階法で基板にスピコートし、貧溶媒を途中で滴下した後、100℃で30分アニーリングを行った。その後、ZHR法ではこの基板を図1の装置に入れAr雰囲気へ置換した後、下部ヒータで100℃まで昇温した後、上部ランプをつけ30秒待機し種々のスキャン速度でスキャンを行った。条件は、(i)ランプスキャン出力変更(ii)スキャン速度変更(iii)積算加熱量一定の三条件について行った。その後正孔輸送層のspiro-OMeTADを成膜し、金電極を真空蒸着にて成膜した後I-V測定およびEQE測定、ペロブスカイトの表面・断面SEM測定を行った。

3. 結果および考察

SEMの結果から、すべての条件でZHR処理前のサンプルに比べて膜厚を維持しつつ大粒径化が見られた。(iii)の積算加熱量一定条件においてはSEMの粒径が類似しているものの、ランプスキャン速度の最も遅いサンプルについては大粒径化した粒子の形状が変化しているものも見られた。デバイス効率についても、(i)-(iii)すべてでZHR処理前に比べて電流密度および効率の向上が見られた条件が存在した一方で、処理時間の長いサンプルについては効率が低減していた。これらの結果から、ランプスキャンによる高温短時間の処理により二次結晶成長における核成長の面積を制御し大粒径化が期待されるが、処理時間が伸びるにつれてサンプル全体が均一加熱され高温なことでペロブスカイトの分解が進んだと考えられる。デバイスの効率に関しては、全体として初回よりも二回目以降の測定の方が電流密度が高く、これはspiro-OMeTADの酸化による影響と示唆される。さらに測定を重ねるごとに劣化していく傾向が見られたが、電流密度の劣化速度については処理時間の長い条件で最も早く、その他の条件については同程度でZHR処理サンプルは処理なしに比べて高い電流密度を維持していた。以上のことから、ランプスキャンによる高温短時間の処理により分解を抑える条件で行うことで、ZHR法による電流密度および長期安定性の向上が示された。

参考文献

- (1) Zhou Y. *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 2015, 6, 4827–4839
- (2) M. Ihara *et al.*, Appl. Phys. Lett., 79, 3809, (2001)