

次元制御ペロブスカイト太陽電池の開発と多結晶膜配向構造解析 Development of Dimension-Controlled Perovskite Solar Cells and Orientation Evaluation of Their Multicrystalline Films

佐伯 昭紀^a, 下野麗^a, 西久保稜佑^a, 石割文崇^a, 田中光^b, 小金澤 智之^c
Akinori Saeki^a, Rei Shimono^a, Ryosuke Nishikubo^a, Fumitaka Ishiwari^a,
Hikaru Tanaka^b, Tomoyuki Koganezawa^c

^a(国大)大阪大学 ^b東洋紡株式会社 ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aOsaka Univ., ^bTOYOBO Corp., ^cJASRI

ペロブスカイト太陽電池の次元制御は高性能化と高耐久化を実現できるマテリアルデザインとして注目を集めている。その際、結晶の垂直方向制御が鍵となるが、最適な溶媒・添加剤プロセスの探索に加え、結晶学および光電的異方性が重要である。本課題では独自のマイクロ波分光を用いて電荷移動度異方性を評価し、2次元 X 線回折で得られる結晶配向度と太陽電池性能の関係を明らかにして新規材料・プロセス設計の知見を確立した。

キーワード： ペロブスカイト太陽電池、マイクロ波伝導度、異方性、2次元微小角入射 X 線回折 (2D-GIWAXS)

背景と研究目的：

近年、有機太陽電池 (OPV) やペロブスカイト太陽電池 (PSC) の変換効率は急激に向上しており、特に PSC は社会実装に向けた開発段階にある。しかし、通常の 3次元 (3D) ペロブスカイトは比較的容易に水と反応し、特に構成する有機カチオンの流出とハロゲン化鉛の共結晶化が協同的に起こるため、疎水性の電荷輸送層や界面処理、封止技術が求められる。そこで本質的により安定な 2次元 (2D) 構造に変えた次元制御ペロブスカイトが期待されており、本課題ではその性能向上と物性評価ならびに有機電荷輸送材料の探索を目的としている (図 1)。

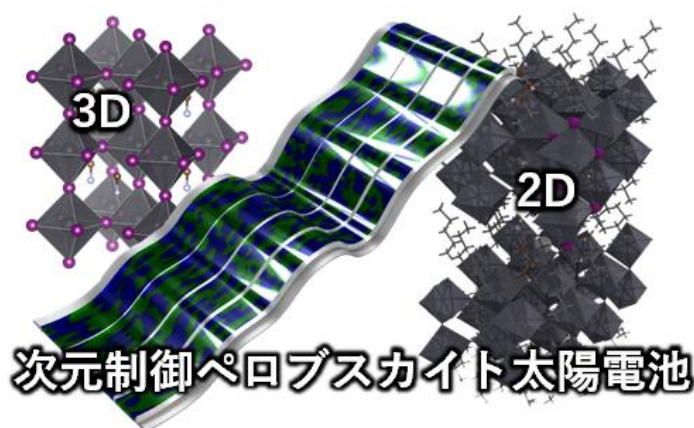


図 1. 次元制御ペロブスカイト太陽電池構造

実験：

2D ペロブスカイトは、実際には 3D に加えて 1層、2層、3層…構造の複合体として形成される (図 2)。2D 表面のかさ高い有機カチオンによって安定性は高くなるが、この有機カチオン層を通しての電荷移動にとっては不利になるため、いかに垂直配向させるかが PSC の性能向上の鍵である^[1]。そこで、溶媒や添加剤ならびに基板処理による配向制御を検討し、申請者が独自開発した時間分解マイクロ波伝導度 (time-resolved microwave conductivity, TRMC)^[2]による基板水平・垂直方向の電荷キャリア移動度異方性を評価した。

試料として 3D-PSC の代表材料である MAPbI_3 (MA:メチルアミン) をベースに、代表的なかさ

高い有機カチオンとしてフェニルエチルアミン（PEA）を混合した 2D-PSC 薄膜を作製した。また、有機薄膜太陽電池にも展開できる π 共役ポリマー・ホール輸送層も別途薄膜を作製し、これらを BL13XU にて 2D-GIWAX 測定を行った。2D-PSC は溶媒に前駆体を溶解させ、さらにアミンやアルカリ金属塩、極性溶媒を添加剤として加えることで配向制御を試みた。

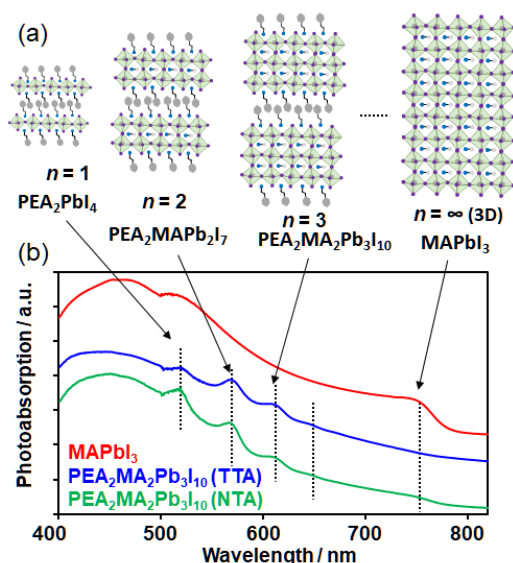


図 2. (a) Ruddlesden-Popper 2 次元ペロブスカイト構造と (b) 吸収スペクトル

結果および考察：

2D ペロブスカイト層は、図 3a に示すように基板に対して垂直に配向していることが望ましい^[3]。そこで、結晶配向を評価するため、2D-GIXRD 測定で得られた(111)面の方位角プロットの半値幅から結晶の配向度を算出したところ、配向度と素子性能の間には弱い正の相関が見られた(図 3b)。次に、TRMC を用いて 2D ペロブスカイトの Out-of-plane(OOP)方向と In-plane(IP)方向の過渡伝導度を測定した。また、OOP と IP のそれぞれの TRMC 信号の最大値の比($R_{OOP/IP} = \varphi \Sigma \mu_{max, OOP} / \varphi \Sigma \mu_{max, IP}$)を定量した。結果、OOP と IP それぞれの信号($\varphi \Sigma \mu_{max, OOP}$ or $\varphi \Sigma \mu_{max, IP}$)に比べ、 $R_{OOP/IP}$ と太陽電池の変換効率 (PCE) の間には高い正の相関が得られた(図 3c)。この結果から 2D PSC の性能向上には移動度そのものよりも移動度の比の向上が重要であり、 $R_{OOP/IP}$ は高性能な 2D PSC の探索に有用な指標となり得ることを見出した。

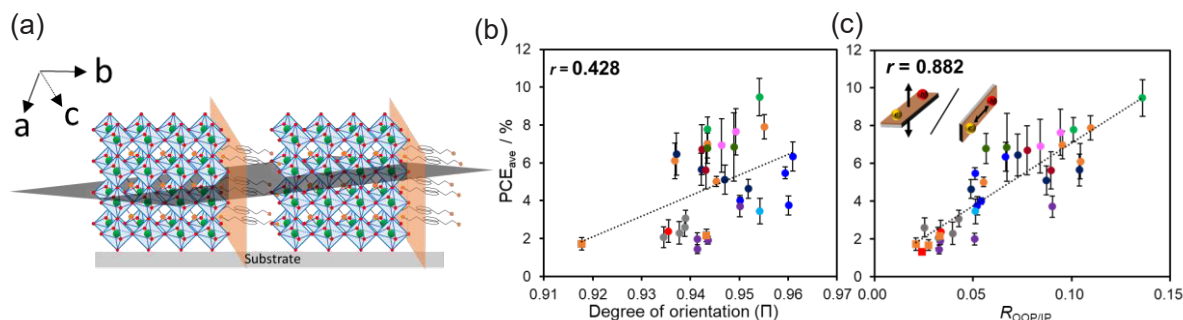


図 3. (a) 2D ペロブスカイトの垂直配向模式図。(b) 2D-GIWAX で得られた結晶配向度 (Π) と PCE のプロット。(c) TRMC で得られた伝導度異方性 ($R_{OOP/IP}$) と PCE のプロット

バーコート法(図 4)は、大面積塗布が可能な成膜方法の一つとして知られており、基板の上に前駆体溶液を滴下し、バーでスキャンすることで成膜する手法である。そこで、バーコート装置を製作し、2D ペロブスカイトの成膜と素子作製を行ったところ、スピコート法よりも高い PCE を示す素子作製に成功した。また、バーコート法で作製した 2D ペロブスカイトの結晶配向を 2D-GIXRD 測定で調べたところ、PEA を挟む(0k0)面由来の回折ピークが In-plane 方向に観測されたこ

とから、基板に対して垂直に配向していることが示唆された。さらに、TRMCによって $R_{\text{OOP/IP}}$ を定量したところ、高い $R_{\text{OOP/IP}}$ を示し図 3c の結果とも一致した。したがって薄膜作製方法によらず、 $R_{\text{OOP/IP}}$ が素子性能を支配する重要な因子であることを明らかにした。

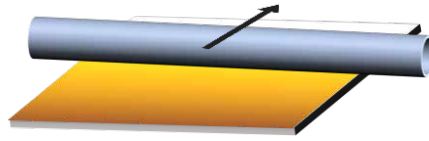


図 4. バーコート塗布法の模式図

参考文献：

- [1] R. Shimono, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **34**, 263 (2021).
- [2] A. Saeki, *Polym. J.* **52**, 1307 (2020).
- [3] R. Shimono, R. Nishikubo, F. Ishiwari, A. Saeki, *J. Phys. Chem. C* **126**, 17894 (2022).