

ペロブスカイト太陽電池の 電子輸送層としての液相析出 TiO₂ 薄膜の焼成温度の効果

永 田 佳 大

Yoshihiro NAGATA

物質化学専攻修士課程 2 年

1. はじめに

今回、私は第 70 回応用物理学会春季学術講演会に参加した。この学会で、私は、「ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層としての液相析出 TiO₂ 薄膜の焼成温度の効果」というタイトルで口頭発表を行った。

2. 緒言

ペロブスカイト太陽電池は発電層にペロブスカイト材料を用いた太陽電池である。特徴としては、デバイスの製作コストが低く、高変換効率といったことが挙げられる。また、太陽電池を高性能化していく上で電子輸送層や正孔輸送層の性能も大きく影響することが知られており、これらの層に求められる性質として高導電性、高耐久性などがある。一方、金属フルオロ錯体水溶液からの金属酸化物薄膜合成法である液相析出法は、基板の表面形態に依存せず均一な金属酸化物薄膜が成膜可能であり、高価な装置が不要なため経済性に優れている成膜方法である。

本研究では、液相析出法により酸化チタン薄膜を作製し、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層としての応用について検討した。特に、得られた酸化チタン薄膜の焼成温度が、ペロブスカイト太陽電池の変換効率をはじめとする各種特性に与える影響について検討した。

3. 実験方法

液相析出法による TiO₂ 薄膜の作製は、基板に FTO ガラスを用い、(NH₄)₂TiF₆ 0.15mol/dm³, H₃BO₃

0.20mol/dm³ の反応溶液中で 60℃ の条件で行った。膜厚は 50nm となるように反応時間を調整した。得られた薄膜は空气中 200~500℃ で、30 分間焼成を行った。その後、TiO₂ 薄膜上にペロブスカイト層 (Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})_{0.95}Pb(I_{0.83}Br_{0.17})₃) をスピンコートし、さらに正孔輸送層として Spiro-OMeTAD をスピンコートし、一晚暗所で保管し、金電極を真空蒸着し、太陽電池とした。

4. 結果と考察

薄膜の XRD 測定より、得られた薄膜はアナターゼ型 TiO₂ であり、焼成温度の上昇により結晶性の向上が見られた (Fig. 1)。また、同様に Raman 散乱分光法の測定でもアナターゼ型 TiO₂ であることが確認でき、焼成温度の上昇に伴い、ピークがシャープになっていくことから TiO₂ の結晶性が向上していることが確認できた (Fig. 2)。

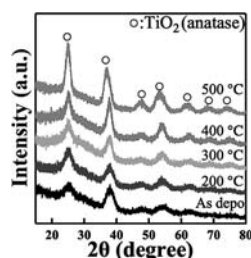


Fig. 1 X 線回折図

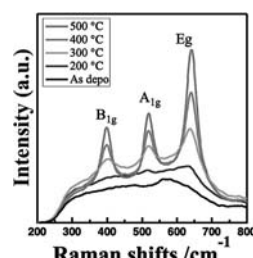


Fig. 2 Raman 散乱スベクトル

XPS 測定より、成膜直後の薄膜には F が約 12at. %含まれていたが焼成温度の上昇に伴い減少し、500℃ の焼成で F 含有量はほぼ 0at. %となった (Fig. 3)。測定した Ti 2p のスペクトルを波形分離した結果、成膜直後では Ti⁴⁺のみであったが、焼成により、薄膜中の Ti³⁺ (酸素欠陥) の量が増加していく傾向が確認された (Fig. 4)。また、F の減少率と Ti の価数の変化量は、相関関係があることが確認できた。これらのことから、焼成温度の上昇に伴う Ti³⁺ (酸素欠陥) の増加は、TiO₂ 薄膜内に含まれていた F が膜内から抜ける際に Ti が還元されたためであると考えられた。

また、 TiO_2 の光学的バンドギャップは焼成前では 3.35eV であったが、焼成温度の上昇に伴い、バンドギャップは小さくなる傾向が確認できた。

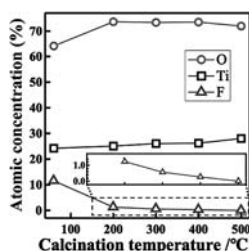


Fig. 3 TiO_2 の焼成温度と原子存在比の関係

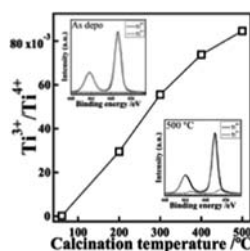


Fig. 4 TiO_2 の焼成温度と $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ の関係

焼成温度を変化させて作製した TiO_2 薄膜をペロブスカイト太陽電池の電子輸送層 (ETL) として用いて太陽電池を作製した。焼成を行わなかった TiO_2 薄膜を用いた太陽電池は J-V 特性を示さなかったが、焼成をした TiO_2 薄膜を ETL として用いた太陽電池は太陽電池として機能することが確認できた。

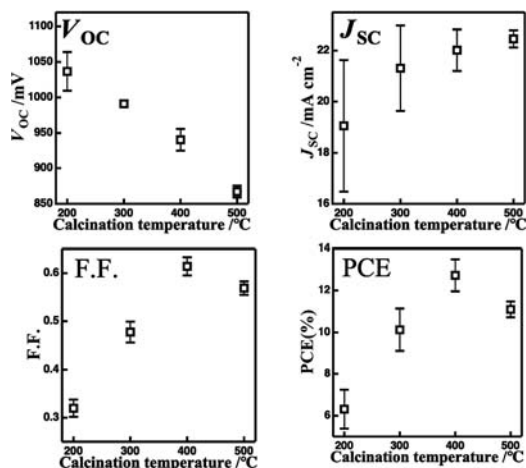


Fig. 5 TiO_2 の焼成温度を変化させて作製したペロブスカイト太陽電池の V_{oc} , J_{sc} , F. F., PCE ($n=18$)

作製した太陽電池の発電特性について検討したところ、 TiO_2 の焼成温度の上昇に伴い、 V_{oc} (開放電圧) は減少傾向を示した (Fig. 5)。これは、焼成温度の上昇に伴う Ti^{3+} (酸素欠陥) の増加、 TiO_2 内に存在する不純物準位が増加による電荷再結合によ

る損失によるものだと考えられる。さらに、 J_{sc} (短絡電流密度) は TiO_2 の焼成温度の増加に伴い、上昇していく傾向が確認できた。これは、 Ti^{3+} (酸素欠陥) の増加による TiO_2 の導電性の改善による効果であると考えられる。また、400°C で焼成した TiO_2 薄膜を用いた太陽電池が最大変換効率は 14.26% であった。これらのことから、 TiO_2 の焼成温度の上昇に伴い、 J_{sc} (短絡電流密度) は増加傾向、 V_{oc} (開放電圧) は減少傾向を示すことから、 TiO_2 内に存在する Ti^{3+} (酸素欠陥) がペロブスカイト太陽電池の性能に影響を与えていることが確認できた。

5. 結論

液相析出法で作製した TiO_2 薄膜をペロブスカイト太陽電池の電子輸送層 (ETL) として適用することができた。そして、 TiO_2 の焼成温度を変化させて太陽電池を作製した結果、400°C で焼成した TiO_2 を用いた太陽電池が最も良い J-V 特性を示し、最大変換効率は 14.26% であった。また、 TiO_2 の焼成温度の上昇に伴い、膜内に存在する Ti^{3+} (酸素欠陥) が増加していく傾向が確認でき、ペロブスカイト太陽電池の性能に影響を与えることが示唆された。

6. 学会を通じて

今回の学会は私にとって初めての口頭発表であり、コロナ禍の状況が緩和されてきたことからオンラインと対面でのハイブリッド開催となりました。これまでは、コロナウィルスの影響でオンラインでの発表しことがなかったのですが、今回初めて対面で行ってみてオンライン発表にはないまた違った難しさを実感しました。次回の学会に向けて、発表の仕方、質疑応答の仕方などについて勉強していきたいと考えています。

最後に、このような貴重な機会を与えてくださり、ご指導していただきました青井芳史教授や研究室の皆様方に深く感謝いたします。