

有機薄膜結晶上のヘテロエピタキシャル成長による ハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶の配向制御

神川郁海¹, 宮寺哲彦², 近松真之², 村上拓郎², 吉田郵司², 野田啓¹
¹慶應義塾大学, ²産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター

研究背景, 目的

■ハロゲン化鉛ペロブスカイト(組成式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, MAPbI_3)

✓可視光波長が吸収できるエネルギーギャップ

✓大きな吸光係数

✓長いキャリア拡散長

✗結晶粒界を要因とするトラップ準位の発生, キャリア再結合の増加[1]

⇒ペンタセン, ルブレンを下地として採用し, ヘテロエピタキシャル成長を用いてペロブスカイト結晶の配向を制御することでその結晶粒界を減少させ, もってペロブスカイト太陽電池の変換効率向上を目指す.

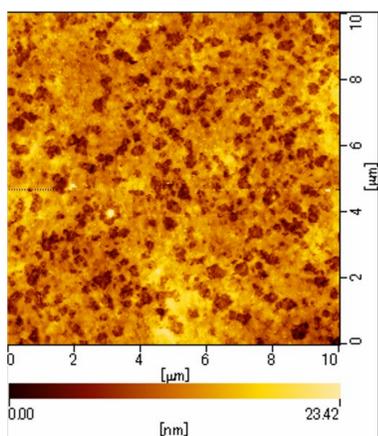
■高結晶性有機薄膜(ペロブスカイトの下地)の選択

①ルブレ膜上にペロブスカイトをヘテロエピタキシャル成長させ, ペロブスカイトの配向を制御[2]

②ペンタセン膜上にルブレを成長させると, ルブレの結晶性が向上[3]

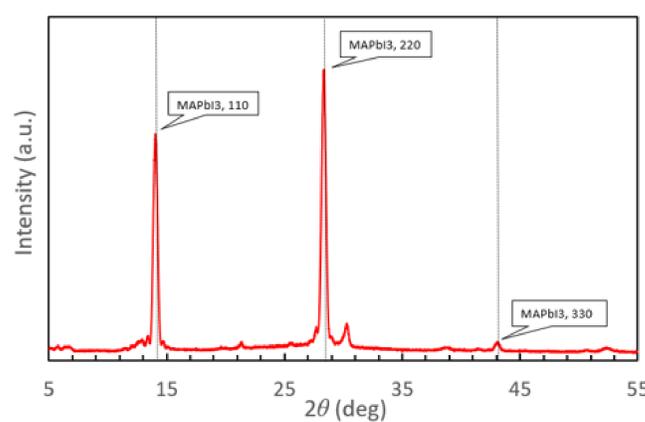
結果, 考察

■ペロブスカイト膜の作製



ペロブスカイト膜のAFM像

⇒RMS = 3.347 nmの平坦な膜



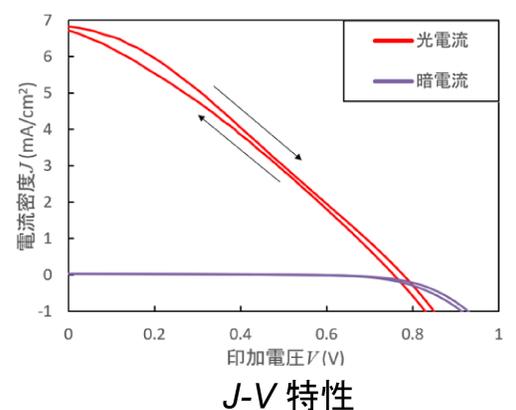
ペロブスカイト膜のXRDパターン

⇒ MAPbI_3 は(110)面およびその高次回折ピークのみ検出

■ペロブスカイト太陽電池の作製 ※照射条件: AM1.5G 1-Sun

ペロブスカイト太陽電池の 各パラメータ

	forward	backward
短絡電流密度 j_{sc} (mA/cm^2)	6.82	6.71
開放電圧 V_{oc} (V)	0.78	0.75
曲線因子FF	0.31	0.30
直列抵抗 R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	38.9	41.0
並列抵抗 R_{sh} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	431	209
変換効率 η (%)	1.63	1.54



J-V 特性

⇒変換効率は1.63%

ペロブスカイト太陽電池の 高効率化に向けて

1. 直列抵抗を低減

⇒電極を再度検討

2. 光吸収効率を向上

⇒ペロブスカイトの膜厚を最適化



基板温度 50°C

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) 2 nm / 回, PbI_2 1 nm / 回で
交互に10回ずつ成膜(真空中レーザ蒸着)

基板温度 50°C で10 nm 成膜(真空中レーザ蒸着)

基板温度 50°C で10 nm 成膜(真空中レーザ蒸着)

スピコート後, 135°C でポストアニール

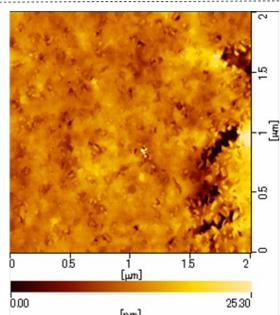
作製した試料の膜構造

■高結晶有機薄膜の有無による差異

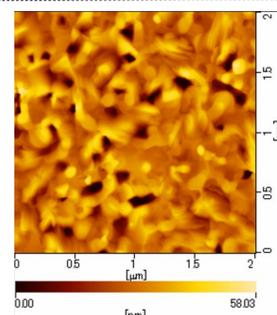
高結晶有機薄膜あり → RMS = 3.185 nm

高結晶有機薄膜なし → RMS = 8.452 nm

⇒高結晶有機薄膜により, ペロブスカイトの
平坦性が向上し, 結晶粒界が減少



高結晶有機薄膜あり



高結晶有機薄膜なし

結論

下地材料として高結晶ペンタセン, ルブレを使用したことで, ペロブスカイト結晶を(110)面配向に制御でき, 結晶粒界の少ない平坦な膜が得られた.

参考文献

[1] Guo, Q et al. *Nanoscale* 11, 115-124 (2019).

[2] Miyadera, T et al. *APL Mater.* 8, 041104 (2020).

[3] Haemori, M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 3740-3742(2005).

有機薄膜結晶上のヘテロエピタキシャル成長による ハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶の配向制御

神川郁海¹, 宮寺哲彦², 近松真之², 村上拓郎², 吉田郵司², 野田啓¹

1 慶應義塾大学, 2 産業技術総合研究所ゼロエミッション国際共同研究センター

背景と目的 近年, ハロゲン化鉛ペロブスカイト (組成式 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, 以下 MAPbI_3) を発電層に使用したペロブスカイト太陽電池が, その優れた変換効率から注目されている. その一方で, MAPbI_3 の結晶粒界による局所的なトラップ準位の発生やキャリア再結合の増加が問題となっており[1], 太陽電池としての性能を向上させるために結晶粒界を減少させることが要請される. 本研究では, 結晶粒界の減少に寄与する手法として MAPbI_3 のヘテロエピタキシャル成長[2]に注目し, MAPbI_3 の結晶性を向上させることを目的として, ヘテロエピタキシャル成長の下地に用いる有機薄膜結晶の材料を検討した.

結果と考察 ITO 基板の上に PEDOT:PSS をスピコートし, その上に有機薄膜結晶としてペンタセン, ルブレンをレーザー蒸着によりそれぞれ 10 nm ずつ順に成膜した. なお, 成膜中は基板温度を 50°C に保った. その後, ルブレン上に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (以下, MAI), PbI_2 をレーザー蒸着で交互に成膜し, MAPbI_3 膜を作製した. 成膜 1 回あたりの目標膜厚を MAI, PbI_2 ともに 1 nm とし, それぞれ 10 回交互に成膜した. このとき, 基板温度は 50°C に保った. こうして得られた MAPbI_3 膜について XRD の測定結果と AFM 像をそれぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示す. 作製した MAPbI_3 膜について, Fig. 1 からヘテロエピタキシャル成長によって(110)配向していることが示され, Fig. 2 の AFM 像の RMS が 3.347 nm であることから, 高い平坦性を有することが確認された. また, 素子構造を ITO/PEDOT:PSS/ペンタセン/ルブレン/ MAPbI_3 /C₆₀/BCP/Al とし太陽電池を作製して AM1.5G, 1-Sun 照射下で J - V 特性を測定したところ, 変換効率は 1.63% と算出され, 太陽電池として機能することが確認された. 変換効率を向上させる手法としては, 直列抵抗を低減するために使用する電極を再検討すること, 光吸収の効率を向上させるために発電層である MAPbI_3 膜の膜厚を最適化することが挙げられる.

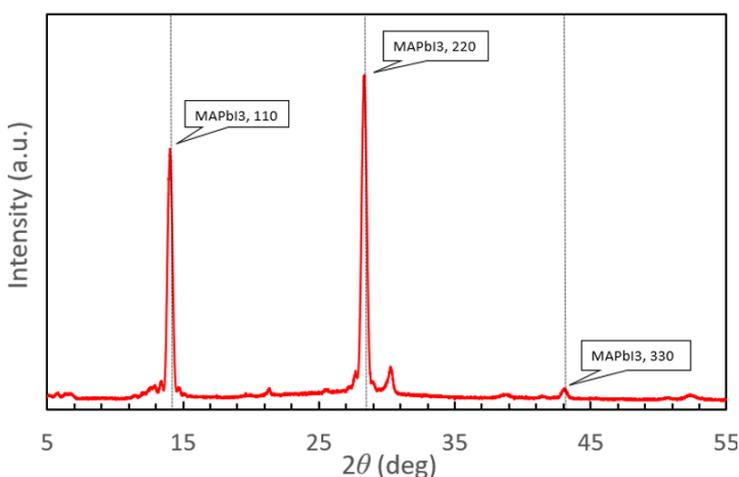


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the MAPbI_3 film

[1] Guo, Q et al. *Nanoscale* 11, 115-124 (2019)

[2] Miyadera, T et al. *APL Mater.* 8, 041104 (2020)

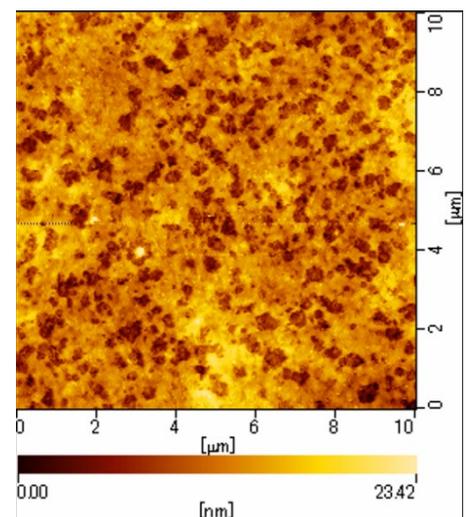


Fig. 2 10 μm \times 10 μm AFM image for the MAPbI_3 film