

ペロブスカイト太陽電池における NiO_x への親水化処理の影響

西原 佳彦・近松 真之・Said Kazaoui・宮寺 哲彦・吉田 郵司
産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 有機系薄膜チーム

研究の背景および目的

研究の背景

近年、有機-無機ハイブリッド型のペロブスカイト(PVK) 構造を発電層とする太陽電池素子が活発に研究されており、逆構造型の正孔輸送層(HTL)としてP型無機半導体の NiO_x を使用する取り組みも行われている^[1]。

しかしスパッタで形成した NiO_x 表面は濡れ性が悪く溶液プロセスでPVK層を製膜する際に問題となる。

目的

本研究では、 NiO_x 表面の濡れ性を改善するために、酸素プラズマ装置を用いた親水化処理を検討し、処理条件による太陽電池特性への影響を調査した^[2]。



Fig. 1 NiO_x 表面の濡れ性.

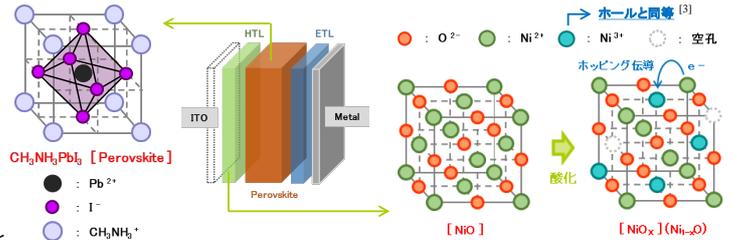


Fig. 2 逆構造型 Perovskite太陽電池の素子構成と、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ および NiO_x の結晶構造.

実験

太陽電池素子の構造

Al : 90~120 nm
LiF : 約 1 nm
PCBM : 30~50 nm
PVK : 450~480 nm
 NiO_x : 約 10 nm
ITO : 約 120 nm

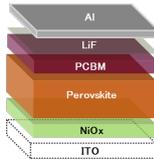


Fig. 3 作製素子の断面構造と各層の膜厚.

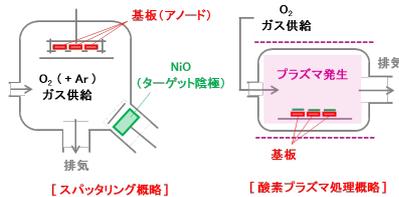
- ITO/ NiO_x /Perovskite/PCBM/LiF/Al の逆構造型で太陽電池素子を作製。
- NiO_x 層およびPVK層を形成した後、PCBM層を溶液のスピコートで製膜し、LiFおよびAl電極は真空蒸着で形成した。

ペロブスカイト層の形成

PVK層は $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI) と PbI_2 を溶媒に溶かした前駆溶液を使用。スピコート中に貧溶媒を滴下するアンチソルベント法で製膜した。

NiO_x 層の形成および親水化処理

スパッタ装置で NiO_x 層を形成した後、表面を酸素プラズマ装置 (O_2P) で親水化処理した。



< スパッタ製膜条件 >
 ・ Ar : $\text{O}_2 = 25 : 5$ (流量比)
 ・ 200 W / 3 min 30 s
 ・ 製膜時内部真空度: 0.5 Pa

< O_2P 処理条件 > (*本研究室標準)
 ・ 18 W / 15 min
 ・ 内部真空度: プラズマ発生 20 Pa
 O_2 流入後 600 Pa

Fig. 4 NiO_x 層のスパッタリング製膜と酸素プラズマ (O_2P) による親水化処理の概念図および条件.

結果

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
標準条件 (18 W/15 min)	average 9.2 ± 2.0	0.66 ± 0.12	0.18 ± 0.03	1.1 ± 0.3
	best 10.8	0.73	0.17	1.4
弱い条件 (6.8 W/1 min)	average 18.2 ± 0.8	1.02 ± 0.03	0.61 ± 0.02	11.2 ± 1.1
	best 19.0	1.02	0.63	12.3

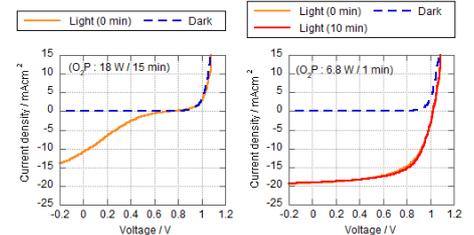


Fig. 5 作製サンプルの I-V 曲線と各特性値.

サンプルの I-V 特性を調べた結果、本研究室の標準的な酸素プラズマ処理の条件では特性が悪い。出力を弱め、処理時間も短縮したことで、変換効率の最大値 12.3% を記録した。

考察

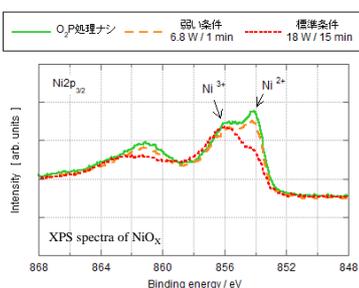


Fig. 6 NiO_x の処理条件別 XPS スペクトル.

XPSによって各条件のNi原子の酸化状態を比較した結果、標準条件では2価のNiに相当するピークが低下している。

二部、別種の結晶相である Ni_2O_3 に変化している可能性がある。

標準条件の処理では、吸光度に大きな上昇が見られる。

この処理条件ではバンドギャップ内に中間準位の形成があり、それによって吸光度が上昇しているのではないかと推測。

NiO_x 層のバンドギャップ自体には顕著な増減がないものの、中間準位に電子が落ち込むことで電荷再結合が起こっているとすれば、素子特性が悪化したことも説明できる。

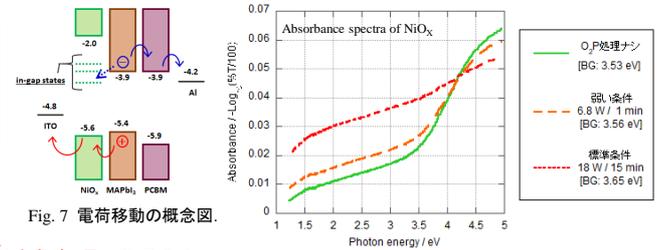


Fig. 8 NiO_x の処理条件別吸光スペクトル.

結論

- HTLに NiO_x を使用した逆構造プレーナ型ペロブスカイト太陽電池において、親水化のための酸素プラズマ処理の条件を弱い条件 (6.8 W / 1 min) としたサンプルで変換効率 12.3% を記録した。
- 標準条件 (18 W / 15 min) と、弱い条件でそれぞれ処理した NiO_x 薄膜の物性を比較した結果、次のことがいえる。
 - XPSより、標準条件での処理後の NiO_x 薄膜では2価のNiが減少していることから、 Ni_2O_3 の結晶相に一部変化している可能性がある。
 - 吸光スペクトル測定により、標準条件での処理後の NiO_x 薄膜では吸光度の上昇が見られることから、中間準位の発生と電荷再結合により素子特性が悪化していると疑われる。

参考文献

- [1] W. Yan *et al.*, Adv. Energy Mater. 6, 1600474 (2016).
- [2] Y. Nishihara *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 04FS07 (2018).
- [3] A. R. ウエスト, ウエスト固体化学 基礎と応用, 講談社 (2016).

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受けて実施致しました。また、 NiO_x 製膜についてご助言を頂いた、反保衆志博士、杉田武氏に感謝致します。