

## 溶媒アニールによる MAPbI<sub>3</sub>ペロブスカイト結晶性及び太陽電池特性への影響

Effect of solvent annealing on performance of MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cell

1225105 浅山宗嵩 Asayama Munetaka

**【背景概要】** MAPbI<sub>3</sub>ペロブスカイト(PVK)太陽電池は光吸収を行う PVK 層を n 型及び p 型半導体で挟んだ構造を有している。PVK 層のピンホールや結晶粒界は電子正孔対が再結合する原因となるため高効率化の妨げとなる。PVK 結晶のアニール雰囲気は膜質に影響を及ぼし[1]、PVK 前駆体や溶媒の種類・配合比によっても生成速度が異なり[2]、アニールに適した雰囲気や時間が変化する。溶媒アニールを行うことで溶媒がバインダーの役割となり、結晶粒界を再溶解し、再結晶化することでピンホールの減少と結晶の拡大が期待される。本研究では、溶媒アニール雰囲気として PVK 前駆体への溶解性が高いジメチルホルムアミド(DMF)と揮発性が低いジメチルスルホキシド(DMSO)を用い、PVK 層成膜後に行われるアニール雰囲気と時間が、結晶性及び太陽電池特性に及ぼす影響について検討した。

**【実験内容】** 本研究では陰極側からフッ素ドープ酸化スズ/酸化チタン緻密膜/多孔質酸化チタン/PVK 層/spiro-OMeTAD/金を成膜した太陽電池を用いた。PVK 層の結晶成長アニール雰囲気として窒素、DMF、DMSO 雰囲気 100°Cにて 10 分アニールを行い、太陽電池を作製し、光電変換効率、分光感度測定を行った。また同条件で合成石英基板上に成膜した PVK 層を分光光度計による透過率・反射率測定、イオン化ポテンシャル測定(PYS)、微小角入射 X 線回折(GI-XRD)、電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた物性評価を行った。

**【結果と考察】** 図 1 に FE-SEM を用いた PVK 表面観察結果を示し、図 2 に各条件下の代表的な太陽電池 I-V 曲線を示す。光学特性より DMF 雰囲気アニールは 400-750 nm 波長域の光吸収度増加、サブギャップ準位の光吸収度減少を示した。PYS では窒素、DMF 雰囲気アニールは価電子帯上端が-5.25 eV、DMSO 雰囲気では-5.73 eV と約 0.5 eV の変化が確認された。GI-XRD では DMF 雰囲気アニールは窒素雰囲気と比較し結晶子が約 30%大きいと分かった。これは DMF によって有機分子同士が自発的に重なって結晶を作る自己組織化を最大限に引き出した効果であると考えられる。窒素雰囲気アニールは表面粒径 390 nm に対し、図 1 より DMF 雰囲気は 480 nm、DMSO 雰囲気は 2272 nm であった。これより、トラップ準位の原因となる粒界の減少とリーク電流による並列抵抗減少要因となるピンホールの減少が確認できた。図 2 に示す太陽電池特性比較より窒素雰囲気アニールで 12.2%の光電変換効率・直列抵抗 73 Ω が得られたのに対し、DMF 雰囲気は 16.1%・67 Ω、DMSO 雰囲気は 8.9%・217 Ωだった。DMF 雰囲気アニールの太陽電池特性改善要因として、PVK 層のピンホールと結晶粒界の減少、膜厚増加、ある特定波長領域の吸収度増加やバンドギャップ内欠陥準位の減少による影響であると考えられる。DMSO 雰囲気アニールは DMF 雰囲気と比べ、ピンホールと結晶粒界の減少が確認されたが、太陽電池特性は改善されず、直列抵抗の増加が確認された。直列抵抗増加要因として、PVK 膜抵抗の増加や電子輸送層・ホール輸送層界面での接触抵抗増加が考えられるが、光学特性より電子親和力が増大したことで電子輸送層との伝導帯オフセットが減少し、電子輸送層への電子輸送が弱まった可能性が高い。今後、DMSO を用いたバンドアライメントの制御が可能となれば、DMF 雰囲気アニールに比べ、より高効率な太陽電池の作製が期待される。

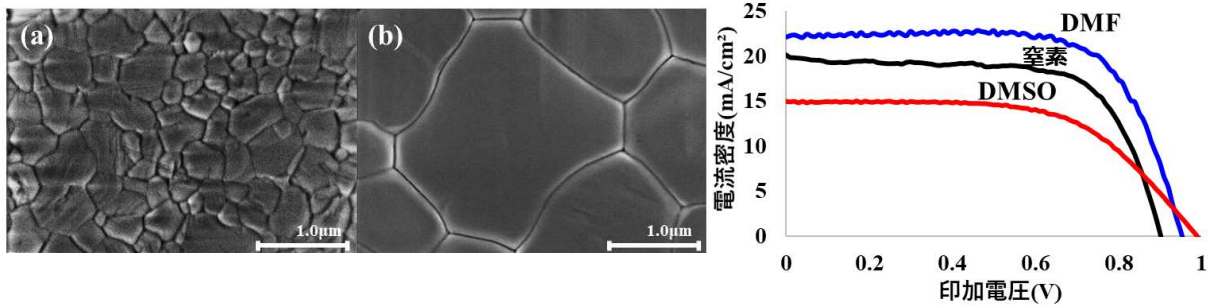


図 1 a)DMF, b)DMSO 雰囲気アニール後の PVK 表面 図 2 各アニール条件下の太陽電池 I-V 曲線

[1] Chen, Qi, et al. Nano letters 14.7 (2014): 4158-4163.

[2] Liu, Jiang, et al. ACS applied materials & interfaces 7.43 (2015): 24008-24015