ペロブスカイト太陽電池への ITO 透明電極スパッタリング直接堆積の影響

松田 拓末* 立石 義和* 山下 兼一*
北村 雅季** 喜多 隆**

Organic-Lead Halide Perovskite Solar Cell with ITO Transparent Electrode Deposited by Sputtering Process

by

Takumi MATSUDA*, Yoshikazu TATEISHI*, Kenichi YAMASHITA*,
Masatoshi KITAMURA** and Takashi KITA**

Thin film solar cells using perovskite materials are very intensively studied since the perovskite materials such as $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ crystal have been found to show sensitizing effects on a TiO_2 electron transport layer. This class of solar cell has made tremendous progress during the last few years, leading to a recently certified record power conversion efficiency (PCE) of 21.02%. In the perovskite /crystalline-Si (c-Si) tandem solar cell, furthermore, the theoretical value of PCE is expected as large as 35 %. Toward this application, the perovskite solar cell must be highly transparent at near-infrared wavelengths so that sufficient light is transmitted to the narrow-bandgap bottom cell.

In this study, we fabricated the organic-lead halide perovskite solar cells comprising a transparent sputtered indium tin oxide (ITO) top electrode. We observed the PCE of 1.5% in transparent perovskite solar cells with a thin molybdenum oxide buffer layer and ITO electrode. Moreover, we obtained the PCE of 2% even in solar cells with ITO electrode sputtered directly on the organic charge transport layer. The photovoltaic property could be confirmed under the light irradiation from the ITO top electrode side.

Key words:

Perovskite Solar Cell, Sn-doped indium oxide, Transparent electrode, Sputtering deposition,

1 緒 言

太陽光発電は、運転時に CO_2 を全く排出しないため、温室効果ガス抑制効果は非常に大きい発電技術である。太陽電池の分類において、有機薄膜太陽電池や色素増感型太陽電池は、軽量・フレキシブルであり、塗布プロセスにより低コストでの製造も可能になるという特徴を持ち、次世代型の太陽電池として精力的に開発研究が展開されている。その光電変換効率も新たな材料開発とともに着実に向上し、10%を越えるようになってきた。このような状況の中、Fig.1 に示すような鉛ハライド型ペロブスカイト材料 ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を光吸収層に用いたペロブスカイト太陽電池が、有機薄膜太陽電池と同様に塗布での作製が可能な新たなタイプの太陽電池として急速に注目を集めている。桐蔭横浜大の宮坂らは半導体的特性と強い光吸収および発光を示す特徴をもつ有機無機複合のハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶材料を色素増感太陽電池の増感剤として用いた太陽電池を2009年に発表した¹⁾。太陽電池の特性として変換効率3.8%を達成したが、電解液に対してペロブスカイトが不安定であったため、短時間での劣化、変換効率の低下が確認され

た。このような問題を解決する手段として、2012年、M. Grätzel, N. G. Park らは電解液を使用する代わりに固体電解質(正孔輸送材料)を用い、全固体色素増感太陽電池の増感剤としてペロブスカイトを使用したところ、太陽電池の安定性が湿式の場合と比較して飛躍的に安定性が向上し、さらに変換効率が9%以上と報告した²⁾。さらに M. Grätzel らによるディッピング法によりペロブスカイトを形成することにより変換効率が15%に達することが示された³⁾。また、2016年1月時点での米国国立再生可能エネルギー研究所(NREL)が公表している Best Research-Cell Efficiencies チャートにおける最高変換効率

Fig.1 Organic-lead halide perovskite.

† 原稿受理 平成 28 年 3 月 16 日 Received Mar. 16, 2016 ©2016 The Society of Materials Science, Japan

* 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町
Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585.

** 神戸大学工学部電気電子工学科 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1

Department of Electrical and Electronics Engineering, Faculty of Engineering, Kobe University, Nada-ku, Kobe 657-8501.

値は、スイス連邦工科大学ローザンヌ校の M. Grätzel, A. Hagfeld らが 2015 年 12 月に達成した 21.02 % である⁴⁾。これらペロブスカイト太陽電池は次世代の太陽電池として大いに期待できるものと考えられる。

この高効率鉛ハライドペロブスカイト太陽電池が吸収する光子エネルギー (Photon Energy : E_g) の帯域を混晶化により ~ 1.7 eV 程度とすることが可能であることから、シリコン系太陽電池 ($E_g \sim 1.1$ eV) との積層 (タンデム) モジュールにするためのトップセルとして近年有望視されている⁵⁾。タンデムモジュールにすることでより幅広い光子エネルギーを吸収でき、太陽電池セルとしての発電効率がショックレー・クワイサー限界を超える約 35 % にまで達するとも予測されている⁶⁾。タンデムモジュールにするには、トップセルに使用する電極材料を金属から ITO などの透明導電膜に変えることで、ボトムセルへの光透過が実現できると考えられる。本研究では、トップセルに必要な透明導電膜をペロブスカイト太陽電池に適用することを目的とし、ITO の堆積が薄膜構造や素子特性に与える影響について調査した。スパッタリング法により ITO をホール輸送層上に直接堆積する場合と、スパッタリングダメージをさけるために酸化モリブデンを緩衝層に用いた場合とでは⁷⁾、光起電力の特性に顕著な違いは見られないことを観測した。本論文では、その結果を報告する。

2 ペロブスカイト太陽電池の作製

2-1 酸化チタン電極基板の作製

まず、フッ素ドーパされた酸化スズ膜 (FTO) がコーティングされたガラス基板 (TCO22-15, Solaronix) を洗浄し、UV/O₃ クリーナーで 15 分処理した。そして、緻密な酸化チタン層 (c-TiO₂) をスクリーン印刷法で 50 nm の厚みで堆積した後、550 °C で 30 分焼成した。その後、15–20 nm の粒径である多孔質酸化チタン層 (m-TiO₂) をスクリーン印刷法で 600 nm の厚みで堆積し、最後に 475 °C で 30 分焼結した。

2-2 CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト層の形成・評価

PbI₂ を *N,N*-dimethylformamide に 70 °C で攪拌しながら溶解し、1.0 M の溶液を調整した。PbI₂ のスピンコートをする前に、酸化チタン電極基板を洗浄し、UV/O₃ クリーナーで 30 分処理することで、溶液の濡れ性を良くした。そして、ホットプレート上で酸化チタン電極基板を 100 °C で 5 分程度加熱してから PbI₂ スピンコート 2000 rpm を 10 秒、4000 rpm を 30 秒行った後に、ホットプレート上で 100 °C で 5 分加熱した。その後、作製した酸化チタン/PbI₂ 膜を CH₃NH₃I の 2-プロパノール溶液 (10mg/ml) に 30 秒間浸漬させ、100 °C で 30 分間乾燥することで、およそ 300 nm の厚みでペロブスカイト層を形成した。

CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト層の結晶化を確認するために、SEM 観察および X 線回折 (XRD) パターンの測定を行った。Fig.2 の SEM 像に示すように、ペロブスカ

Fig.2 SEM image of surface morphology of CH₃NH₃PbI₃.

Fig.3 XRD $\theta - 2\theta$ profiles of CH₃NH₃PbI₃.

イト層のモルフォロジーは、結晶サイズ 100 nm~500 nm の範囲で大小のばらつきがあり、結晶膜にムラを確認できる。しかしながら、より広い範囲で結晶膜を観察したところ、同様な成膜が形成されており、酸化チタン層を覆うようにピンホールのない層を形成できていることがわかった。また、Fig.3 に XRD 測定 (Rigaku RINT-2500 ; Cu-K α 線 (1.5418 Å), 40 kV / 50 mA, start : 10 °, stop : 60 °, step : 0.02 °) による結晶性の評価結果を示す。2 θ = 14.1 °, 19.9 °, 23.4 °, 24.4 °, 28.3 °, 31.8 °, 40.5 °, 43.0 °付近でのピークが観測されており、これらはそれぞれ正方晶 CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイトの (110), (112), (211), (202), (220), (310), (224), (330) 面での回折に相当する。この結果は、過去に報告のある良好な太陽電池特性を与える CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイトの結晶性と同等の特性である³⁾。

2-3 ホール輸送層の形成

spiro-MeOTAD 溶液 [72.3 mg/ ml, 2,2', 7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-4-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorenes (Wako Pure Chemical Industries), 28.8 μ l / ml 4-tert-butylpyridine (Sigma-Aldrich), 17.5 μ l / ml stock solution of 520 mg/ ml lithium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (Sigma-Aldrich) in acetonitrile, dissolved in chlorobenzene] を 30 分攪拌しながら調整し、ペロブスカイト層上にスピンコート 2000 rpm を 10 秒、4000 rpm を 30 秒行い、200 nm の厚みでホール輸送層を形成した。

Fig.4 (a) Perovskite solar cell with Au electrode and (b) perovskite solar cell with ITO electrode.

2-4 電極形成

本研究ではまず、比較対象のための真空蒸着法によるAu電極素子(45 nm)を作製した(Fig.4(a)). そして、ITO透明電極素子としては、スパッタリングの際のspiro-MeOTAD正孔輸送層へのダメージ付与が懸念されたため、真空蒸着法でMoO₃バッファ層(10 nm)を形成した後に、Rfマグネトロンスパッタリング法でITO電極(Rf power 80W, Ar 8 sccm, 蒸着時間 10 分, 100 nm)を堆積させた素子, MoO₃バッファ層なしでITOを直接堆積させた素子 (Fig.4(b)) をそれぞれ作製し, それらの特性を比較することとした. なお, ITO堆積後のアニール処理はペロブスカイト層の結晶性や組成に影響を与えるため, 本研究では意図的に導入していない.

3 太陽電池の電流電圧特性評価

ソースメータ(KEITHLEY社製 2400 型)によって, 作製した素子に電圧-1V~1Vを印加して, 暗時と光照射時の電流値を測定した. 光照射時には, ソーラシミュレータ(SAN-EI ELECTRIC社製 XES-40SI, 100 mW/cm²)からの疑似太陽光をガラス基板側から照射した状態で測定した.

はじめに, Fig.4(a)に示したAu電極ペロブスカイト太陽電池の電流電圧特性を Fig.5 に示す. 暗時においては, 良好な整流性を確認できた. また, 光照射時には, 短絡電流密度 23.0 mA/cm², 開放電圧 0.87 V, 曲線因子 0.578, 発電効率 11.6 %の光起電力特性が得られた. この結果は本研究期間内での最高性能の結果であり, 平均的にはおよそ 6~8 %程度の特性となった.

次に, Fig.4(b)に示したITO透明電極ペロブスカイト太陽電池の暗時における電流電圧特性を Fig.6(a) に示

Fig.5 J-V curve of Au-electrode device.

(a)

(b)

Fig.6 (a) J-V curve of ITO electrode (dark) and (b) J-V curve of ITO electrode (under A.M.1.5G).

す. この結果より, MoO₃層の有無にかかわらず良好な整流性を得られたことが確認できた. 素子としての整流性を確認できたことは, MoO₃層が存在しなくてもspiro-MeOTAD正孔輸送層へのダメージ付与が少ない, もしくはスパッタリングダメージの影響が素子特性には大きく表れていないと考えることができる.

次に, 光照射下での電流電圧特性を測定し, MoO₃層の有無を比較検討した. その結果を Fig.6(b)に示す. MoO₃層が存在する素子では, 短絡電流密度 6.47 mA/cm², 開放電圧 0.84 V, 曲線因子 0.270, 発電効率 1.47 %の光起電力特性が得られた. そして, ITOを直接堆積したMoO₃層が存在しない素子では, 短絡電流密度 12.46 mA/cm², 開放電圧 0.96 V, 曲線因子 0.158, 発電効率 1.90 %の光起電力特性が得られた. この結果より, ITOの直接スパッタリング堆積を行った素子においても, MoO₃層を導入した素子と同等以上の光起電力特性が発現することが確認できた. この結果はLöperらの報告⁸⁾と大きく相違しているといえる. また, MoO₃層の有無による改善効果は見られないともいえる.

一方, 通常のAu電極素子と電流電圧特性曲線を比較すると, MoO₃層の有無にかかわらずS字特性を示していることがわかる. この結果は, ホールの抽出に対するエネルギー障壁の存在を示唆していると思われる. これは, ITO透明電極およびMoO₃層がホールの輸送を阻害していることが考えられ, 特にMoO₃層が存在する素子は短絡電流値を大きく減少させていることから, ホール輸送層とのエネルギー準位のアライメントに問題が生じていることが考えられる. また, Au電極素子とw/o MoO₃のITO透明電極と比較すると, 逆バイアス極限での電流値には大きな差異がないことがわかる. しかし, 曲線因

子が大きく減少しており、直列抵抗の増加も確認できる。このことからITO透明電極の適用自体もホール輸送を阻害している要因になっているといえる。

4 SEMによるITO直接堆積の観察評価

ITOを直接スパッタリング堆積した太陽電池素子の断面をSEM観察することで、ホール輸送層であるspiro-MeOTADにダメージ付与が見られるかを確認した。断面観察した写真をFig.7に示す。ITO粒子のスパッタリングによるspiro-MeOTAD層への強い物理的ダメージは、SEM観察の限りでは確認されない。このことから、ITOスパッタリングによる直接堆積を行うことで太陽電池素子としての光電変換機能は保持されることが説明できる。しかしながら、現時点ではspiro-MeOTAD層の電気的特性の変化は未検証であり、スパッタリングダメージの程度をより詳細に知るためにはさらなる実験検証が必要である。

Fig.7 Cross section SEM image of perovskite cell with ITO electrode.

5 透明電極側からの光照射による電流電圧特性

透明電極ペロブスカイト太陽電池を作製する目的は、シリコン系太陽電池とのタンデムモジュールを目指すことである。そこで、光照射方向をITO透明電極側からとすることで光起電力が発現するか調査した。その結果をFig.8に示す。透明電極側からのTop Illuminationの場合、MoO₃バッファ層が存在する素子は、短絡電流密度 3.56 mA/cm²、開放電圧 0.91 V、曲線因子 0.286、発電効率 0.613 %の光起電力特性が得られた。また、ITOを直接堆積した素子では、短絡電流密度 11.17 mA/cm²、開放電圧 0.97 V、曲線因子 0.195、発電効率 2.11 %の光起電力特性が得られた。MoO₃バッファ層が存在する素子は、光起電力は発現したが、短絡電流密度は、Bottom Illumination時と比べておよそ 45 %減少していることが確認できた。これは、MoO₃による光透過量の減少によるペロブスカイト活性層への透過光量の減少、およびMoO₃層の挿入により膜内での定在波形成に違いが生じるためであると考察できる。また、ITOを直接堆積した素子では、多少のパラメータ減は見られるが、光照射方向による大きな違いは見られず、短絡電流密度の減少は 8 %程度にとどまっている。

Fig.8 J-V curve of performance under the top illumination cell with ITO electrode.

ほかに減少した理由としては、spiro-MeOTAD層への4-tert-butylpyridineやLi-TFSIドーピングによる着色効果による光吸収がもたらすペロブスカイト活性層への透過帯域の減少や、反射ロスの違いが考えられる。

6 結 言

我々はシリコン系太陽電池とのタンデムモジュールを目指した透明電極ペロブスカイトトップセル実現に向けて、ITO直接スパッタリングによるペロブスカイト太陽電池素子の試作を行った。電流電圧特性評価では、暗時においてMoO₃層の有無にかかわらず良好な整流性を得ることができた。また、光照射時には、大きなS字特性が発現するものの、ITOの直接スパッタリングにおいても特性の大きな変化がないことを示した。また、スパッタリングによるspiro-MeOTAD層へのダメージが存在するかを素子断面のSEM観察により試みたが、顕著な物理的ダメージの存在は確認されなかった。ペロブスカイト層の特性は大きくばらつくことが知られており、今回の結果に影響を及ぼしていることも否定できないが、ITO透明電極使用時の課題としてはホール輸送層とのエネルギーアライメントも重要である可能性を示唆した。また、ITO堆積時のスパッタリングパワーについてもより深く検討する必要がある。今後は、これらの点に着眼することにより、素子作製の信頼性向上やより高い発電効率の透明電極素子実現につながると考えられる。

本研究にあたり、SEM観察をして頂いた京都工芸繊維大学電気電子工学系 一色俊之教授に謝意を表する。また、研究支援をして頂いた京都工芸繊維大学工学部電子システム工学課程 山中貴晶氏に礼を表する。

本研究の一部は、LIXIL住生活財団およびアイコム電子通信工学振興財団の助成を受けて行われた。

参 考 文 献

- 1) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai and T. Miyasaka, "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells" Journal of the

- American Chemical Society, Vol. 131, No. 17, pp.6050-6051 (2009).
- 2) H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, and N.-G. Park: "Lead iodide perovskite sensitized all-solid-state submicron thin film mesoscopic solar cell with efficiency exceeding 9%", *Scientific Reports*, Vol.2, No. 591, pp.1-7 (2012).
 - 3) J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel: "Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells", *Nature*, Vol. 499, pp.316-320 (2013).
 - 4) EPFL achieves 21% efficiency for perovskites (Dec. 7th, 2015).
 - 5) C. D. Bailie, M. G. Christoforo, J. P. Mailoa, A. R. Bowering, E. L. Unger, W. H. Nguyen, J. Burschka, N. Pellet, J. Z. Lee, M. Grätzel, R. Noufi, T. Buonassisi, A. Salleo and M. D. McGehee, "Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS" *Energy Environmental Science*, Vol. 8, pp. 956-963 (2015).
 - 6) P. Löper, B. Niesen, S. J. Moon, S. Martín de Nicolas, J. Holovsky, Z. Remes, M. Ledinsky, F. J. Haug, J. H. Yum, S. De Wolf and C. Ballif, "Organic-inorganic halide perovskites: perspectives for silicon-based tandem solar cells" *IEEE Journal Photovoltaics*, Vol. 4, No. 6, pp. 1545-1551 (2014).
 - 7) H. Schmidt, H. Flügge, T. Winkler, T. Bülow, T. Riedl, and W. Kowalsky, "Efficient semitransparent inverted organic solar cells with indiumtin oxide top electrode" *Applied Physics Letters*, Vol. 94, No. 24, p. 243302.
 - 8) P. Löper, S. J. Moon, S. M.de Nicolas, B. Niesen, M. Ledinsky, S. Nicolay, J. Bailat, J. H. Yum, S. De Wolf and C. Ballif, "Organic-inorganic halide perovskite/crystalline silicon four-terminal tandem solar cells" *Physical. Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, pp. 1619-1629 (2015).