

ペロブスカイト太陽電池の蒸着製膜と結晶成長

Vacuum deposition of perovskite solar cells and crystal growth

宮寺哲彦*

1. はじめに

ペロブスカイト太陽電池は実用化に向けた量産を開始した企業が出てきており、実用化のフェーズといえる。ペロブスカイト太陽電池はハロゲン化金属 (MX_2) とハロゲン化アミン (RX) もしくはハロゲン化セシウム (CsX) により構成されるペロブスカイト結晶 (RMX_3 , 以下「ペロブスカイト」と称する) を発電層として用いた太陽電池である。原料溶液をスピコート法や印刷法で塗布製膜することができるため、プロセスコストを低減することが可能であるという利点から注目を集めている。一方で、より精密な製膜制御を目指した真空蒸着に関する研究も活発におこなわれている。溶媒等の影響を受けずに成膜できる真空蒸着は精密に薄膜構造を制御する手法として期待されてきた。近年、タンデム型太陽電池の開発が活発となってきており、ペロブスカイト太陽電池における真空蒸着法の重要性が増している状況であるといえる。

ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率 (power

conversion efficiency, PCE) の向上も目覚ましく、当該分野の研究が活発となって 10 年程度で Si 太陽電池に匹敵する 26.1% の変換効率を達成している (図 1)¹⁾。高効率かつ低コストな太陽電池、あるいは既存の太陽電池とのタンデム化によるさらなる変換効率の向上といった期待から、大学や公的研究機関、企業での研究開発が活発化してきており、さらには政府からの注目度も高まっている状況である。

2. 真空蒸着によるペロブスカイトの製膜

本稿では真空蒸着によるペロブスカイトの製膜について研究開発状況を概観し、筆者らの研究について紹介する。

真空蒸着を用いたペロブスカイト太陽電池に関して報告されている論文から情報を抽出し、報告日と変換効率の関係として図 1 にまとめた。また、主な論文に関して素子構造と太陽電池パラメータを表 1 にまとめた。2016 年より 20% を超える変換効率が報告され、現状として、蒸着法で作製したシングルセルの最高効率は 24.42% である⁸⁾。真空蒸着を用いたタンデム太陽電池に関する研究も活発化してきており、2023 年には Si とタンデム化させた太陽電池において 27.43% の変換効率が報告されている¹⁸⁾。また、ペロブスカイト太陽電池の真空蒸着成膜に関する総説も多く報告されている^{19)–28)}。

精密な製膜制御手法として真空蒸着法が注目されている一方で、蒸着によるペロブスカイトの製膜にも課題がある。ペロブスカイトの主な構成材料として MAI が用いられるが、この材料は蒸気圧が高いため、真空中で蒸発させた際にガス化してしまい供給レートの制御が困難であるということが問題となっている。真空蒸着は通常 10^{-5} Pa 以下のベース

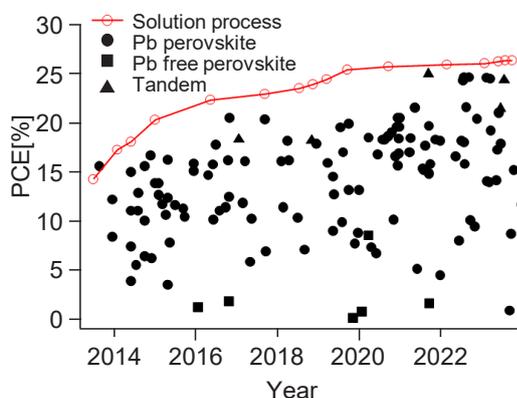


図 1 蒸着法で作製したペロブスカイト太陽電池の効率推移。Solution process のデータは NREL による Best Research Cell Efficiency Chart¹⁾ より抽出した。

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所

表1 主要な文献より抽出した、真空蒸着により作製したペロブスカイトの素子構造と特性。

Structure	J_{sc} [mAcm ⁻²]	V_{oc} [V]	FF	PCE[%]	Year
ITO/TaTm:F6-TCNNQ/TaTm/MAPbI ₃ /C ₆₀ :PhIm/Ag	22.08	1.141	0.805	20.3	2016 ²⁾
FTO/TiO ₂ /MA _{0.77} Cs _{0.23} PbI ₃ /Spiro/Au	23.17	1.1	0.79	20.13	2017 ³⁾
ITO/CuPC/MAPbI ₃ /C ₆₀ /BCP/Ag	23.34	1.108	0.785	20.3	2020 ⁴⁾
TiO ₂ /Cs _{0.15} FA _{0.85} PbI ₃ /Spiro/Au	24.88	1.11	0.772	21.32	2021 ⁵⁾
ITO/SnO ₂ /Cs _x FA _{1-x} PbX ₃ /spiro-OMeTAD/MoO ₃ /Ag	25.3	1.16	0.8211	24.1	2022 ⁶⁾
ITO/PTAA/MAPbI ₃ /BABr/PCBM/ZnO/Ag	23	1.16	0.80	21.4	2022 ⁷⁾
FTO/SnO ₂ /Cs _{0.05} PbI _{2.05-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD/Au	25.92	1.152	0.8178	24.42	2022 ⁸⁾
ITO/SnO ₂ /FAPbI ₃ /spiro-OMeTAD/Au	24.9	1.074	0.754	20.19	2022 ⁹⁾
FTO/SnO ₂ /Cs _{0.1} Pb(I _{0.8} Cl _{0.2}) _{2.1} /Spiro-OMeTAD/Au	25.52	1.161	0.822	24.36	2022 ¹⁰⁾
FTO/SnO ₂ /PbI ₂ CsI,FAI:FABr:MACl/Spiro-OMeTAD/Au	24.22	1.201	0.8342	24.27	2023 ¹¹⁾
FTO/SnO _x /FACsPbI ₃ (MACl)/spiro-OMeTAD/Au	23.64	1.107	0.79	20.79	2023 ¹²⁾
Tandem (CsFAPbIBr/MAPbI ₃)	9.83	2.294	0.803	18.1	2016 ¹³⁾
Tandem (MAPbI ₃ /MAPbI ₃)	9.84	2.3	0.7958	18.02	2018 ¹⁴⁾
Tandem (Si/MA _{0.5} FAPbI _{3.13})	18.57	1.69	0.7887	24.72	2021 ¹⁵⁾
Tandem(FA _{0.7} Cs _{0.3} Pb(I _x Br _{1-x}) ₃ /FA _{0.75} Cs _{0.25} Pb _{0.5} Sn _{0.5} I ₃)	15.2	2.06	0.769	24.1	2023 ¹⁶⁾
Tandem(Si/MAPb(I _{1-x} Br _x) ₃)	39.33	0.662	0.8156	21.23	2023 ¹⁷⁾
Tandem(Si/ (Cs, FA)Pb(I, Br) ₃)	19.03	1.187	0.793	27.43	2023 ¹⁸⁾

真空度のチャンバーを用い、蒸着中は材料の蒸気圧に対応した真空度となるが、MAI蒸着時はガス化により1 Pa程度まで真空度が悪化することもある。これほどに真空度が低下すると分子ビームの直進性は失われて材料の対流が起きるため、通常真空蒸着で用いられるシャッターや防着板が機能せず、意図せぬ場所に材料が付着してしまう。また、この材料は腐食性を有するため、チャンバー内の機械部品内に侵入したMAIによりシャッターや回転機構などの稼働部品を壊してしまう問題が発生する。典型的な不具合事例としてはターボ分子ポンプが故障するといった事例が多く聞かれる。真空蒸着によるペロブスカイト薄膜の成膜においてはMAIのガス化の課題に対処し、材料供給レートをいかに制御するかが重要となる。最近ではMAIを用いずに、比較的制御しやすいCH(NH₂)₂I (formamidinium iodide, FAI) やCsIを用いた研究などが多く報告されるようになってきている。これらの材料系は結晶多型を有するため結晶相の制御が必要となるが、最近では当該材料系で高い変換効率が報告されるようになってきている。

このような技術的な課題はあるものの、材料面で

の工夫や装置運用上の工夫を施すことにより図1に示すように蒸着で作製したペロブスカイト太陽電池性能は着実に向上してきている。また、真空蒸着法によりタンデム太陽電池を構築する研究も増えてきており、真空蒸着の重要性が増してきているといえる。

3. レーザー蒸着法

筆者らはペロブスカイトの蒸着法としてレーザー蒸着法を用いて制御性の向上を試みた²⁹⁾。通常の蒸着手法ではヒーターを用いて材料を加熱するが、レーザー蒸着法においては、真空中に設置した材料にcontinuous wave (CW) のIRレーザーを照射することで材料を直接加熱して蒸着する手法である。有機材料の蒸着法において鯉沼・松本らのグループで開発された手法³⁰⁾⁻³³⁾であり、当該手法を用いてペロブスカイト材料、特にMAIの製膜制御性の向上が期待されると考え、本研究ではレーザー蒸着法を導入した。その後、ペロブスカイトの真空蒸着製膜としてレーザー蒸着を使用する事例が鯉沼、松本、松本らのグループから報告されてきている³⁴⁾⁻³⁶⁾。

図2に筆者らが構築したレーザー蒸着システムの

模式図を示す。本手法はパルスレーザー蒸着法とは異なり IR レーザー (CW, 波長 808 nm) によって熱的にエネルギーを供給して材料を蒸発させる。加熱蒸着と異なる点としては、材料を局所的に加熱することができるため過熱を防ぐことができる点と、供給するレーザーの出力の調整に迅速に追従して材料供給レートを制御することができるという点が特徴であるといえる。これらの利点により MAI の余分なガス化を抑制し、制御性を向上させることができることを実証した。また、レーザー出力の調整に迅速に追従するという利点から、QCM で計測した材料供給レートに応じて PID 制御によりレーザー

出力を調整するシステムを構築し、設定したレートを長時間にわたって保持できることを実証した。レーザー蒸着法を用いて実際に太陽電池素子を作製し、変換効率 16.0% の太陽電池を得ることができた。共蒸着法だけではなく、材料を交互に供給して結晶化させる交互積層法なども検討しており、結晶性や素子特性に与える影響について調べている。

4. エピタキシャル成長

レーザー蒸着法の材料供給レート制御性を生かした研究として、ペロブスカイト薄膜のエピタキシャル成長に取り組んだ³⁷⁾。エピタキシャル成長は基板結晶上に方位をそろえて結晶成長させることで高結晶性の薄膜を構築する手法である。特に III-V 属化合物半導体の分野においては重要な手法となっている。

エピタキシャル成長の手法を実際の太陽電池作製手法として採用するためには電荷輸送材料を下地層として用いることが重要であると考え、本研究ではエピタキシャル成長の基板として高移動度有機半導体のルブレン単結晶を用い、MAPbI₃ のエピタキシャル成長を試みた。

気相成長法で作製したルブレン単結晶をレーザー蒸着システムに設置し、PbI₂ と MAI を同時に供給する共蒸着法によって膜厚 20 nm の MAPbI₃ を成膜した。得られた薄膜の結晶性を大型放射光施設 SPring-8 で斜入射 X 線回折 (grazing incidence

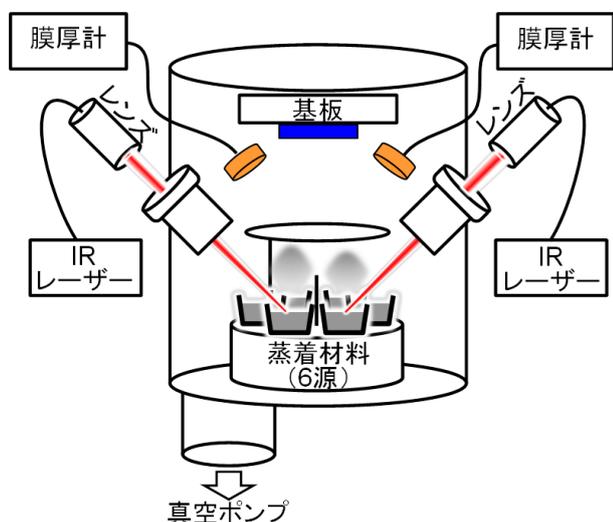


図2 本研究で用いたレーザー蒸着システム。

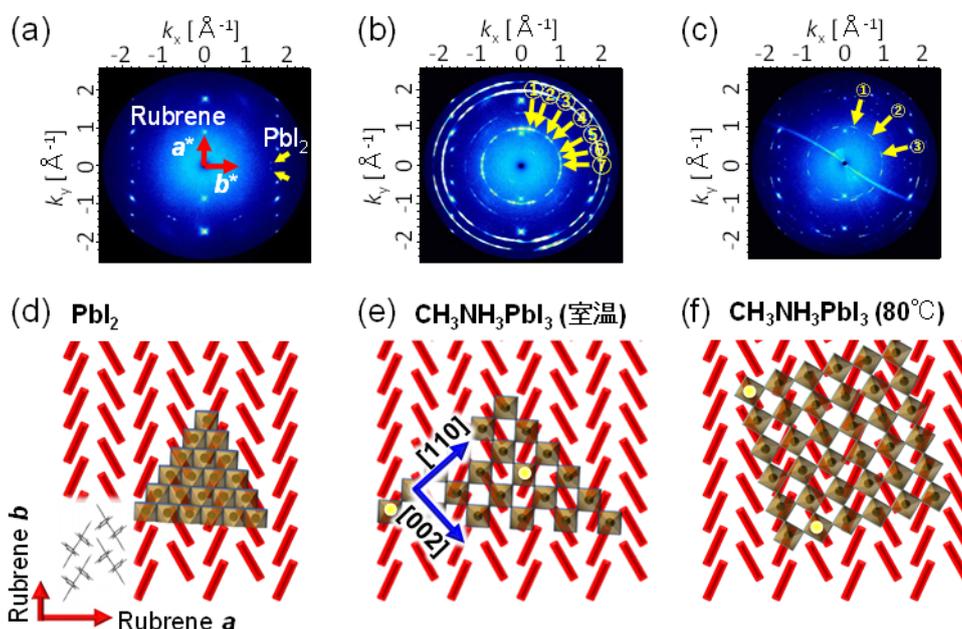


図3 ルブレン単結晶上にエピタキシャル成長したペロブスカイト結晶の GIXD による解析 (a ~ c) と結晶方位関係 (d ~ f)。Reprinted in part from ref. 37; licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license.

X-ray diffraction, GIXD) により解析した。X線波長は1 Å, 入射角度は0.24°とし, 2次元X線検出器(PILATUS 300K)を175 mm後方に受光面を放射光に対して正対して配置した条件で測定を実施した。サンプルを面内回転させながらGIXD像を取得し, 回折角度からBraggの回折条件を用いて3次元逆格子ベクトル k_x, k_y, k_z を算出(詳細は文献43のSupporting Informationを参照)し, 面内逆格子マッピング($k_z \sim 0$ でクリップした k_x-k_y 図)を作図して解析した。まず, 図3(a)に示すようにルブレ単結晶上に PbI_2 のみを成膜するとルブレのa軸から $\pm 3.75^\circ$ ずれた方向に PbI_2 の a_1 軸をそろえたエピタキシャル成長が実現していることが分かった。ルブレとの方位関係を図3(d)に示す。次にルブレ単結晶上に MAPbI_3 を共蒸着により成長させると, 基板温度によって異なる成長様式をとることが分かった(図3(b):室温, (c):80°C)。室温で成膜した薄膜は, MAPbI_3 の $\langle 110 \rangle$ 方向がルブレのa軸に対して $0^\circ, 15 \pm 4^\circ, 45 \pm 4^\circ, 75 \pm 4^\circ$ の方向にそろえた7通りの成長パターンが観察された。これらのうち, $15 \pm 4^\circ, 45 \pm 4^\circ, 75 \pm 4^\circ$ 方向への成長様式については図3(e)に示すようにルブレのa軸から約 $\pm 4^\circ$ の方向に成長した PbI_2 が面内方位を保ったまま PbI_6 八面体を回転させて MAPbI_3 に変化していくという成長モデルでうまく説明される。すなわち, 共蒸着で成膜した場合でも PbI_2 エピタキシャル薄膜を経由してペロブスカイトが形成されていると考えられる。この成長様式でのルブレとペロブスカイトの格子ミスマッチは6%である(図の黄点で比較した値)。基板温度80°Cで成膜した薄膜に関しては $15^\circ, 45^\circ, 75^\circ$ の3通りの成長パターンが観察された。これはルブレとペロブスカイトの格子ミスマッチの小さいサイトへの成長であり, ミスマッチはそれぞれ0.7%, 0.8%, 0.7%である。

以上のように本研究ではルブレ単結晶上での MAPbI_3 のエピタキシャル成長に成功した。これは高結晶性のペロブスカイト薄膜が得られた結果というだけでなく, PbI_2 から面方位を保って PbI_6 八面体が回転して MAPbI_3 に変化していくことが分かり, 結晶成長のダイナミクスに関する示唆が得られたという点で意義がある。

以上のように, 本研究ではルブレ単結晶上への MAPbI_3 のエピタキシャル成長を実証した。その他の取り組みとして, SPring-8のビームラインにレーザー蒸着装置を設置して, 結晶成長過程をリアルタ

イムで観察する研究や³⁸⁾, エピタキシャル成長技術のデバイス応用として, 高結晶性ルブレ上にペロブスカイトを製膜した太陽電池の特性評価に関する研究などを実施している。

5. まとめ

本稿では, 実用化に向けた開発が進められているペロブスカイト太陽電池の分野において, 真空蒸着に着目して研究開発動向についての概観および, 筆者らの取り組みについてまとめた。ペロブスカイト太陽電池の研究開発は低コスト化の観点から, 溶液プロセスに基づいた研究に従事している研究者が多く, 変換効率の面でも溶液プロセスに基づいた素子の方が高い値が報告されている。一方で, 真空蒸着に基づいた研究も精密な製膜制御という観点から重要であり, 変換効率も着実に向上してきている。特に最近ではタンデム太陽電池の構築に真空蒸着を用いた研究が活発化してきており, 真空蒸着への注目が高まっているといえる。

筆者らはレーザー蒸着法によりペロブスカイトを製膜製膜する研究に取り組んできており, 当該手法を用いて, 素子開発, エピタキシャル成長, 放射光を用いた結晶成長過程のリアルタイム解析に関する研究に取り組んできた。これらの研究を通して, 精密な結晶成長制御を実現し, 当該技術を用いた素子開発を推進してきている。

ペロブスカイト太陽電池の研究分野は溶液プロセスによる開発が主流であったが, 精密な製膜制御手法として期待されている真空蒸着による研究も着実に発展してきており, 基礎的な研究から実用化に向けた素子開発まで, 今後ますます重要性が高まってくると考えられる。

謝辞

本研究はNEDO, JST さきがけ, JSPS 科研費の支援を受けて実施いたしました。関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) NREL, Best research-cell efficiency chart. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>
- 2) C. Momblona, L. Gil-Escrig, E. Bandiello, E. M. Hutter, M. Sessolo, K. Lederer, J. Blochwitz-Nimoth and H. J. Bolink, *Energy Environ. Sci.*,

- 2016,9, 3456-3463.
- 3) X. Zhu, D. Yang, R. Yang, B. Yang, Z. Yang, X. Ren, J. Zhang, J. Niu, J. Fenga and S. Liu, *Nanoscale*, 2017,9, 12316-12323.
 - 4) M. M. Tavakoli, P. Yadav, D. Prochowicz, R. Tavakoli, *Sol. RRL* 2021,5, 2000552.
 - 5) J. Feng, Y. Jiao, H. Wang, X. Zhu, Y. Sun, M. Du, Y. Cao, D. Yang and S. Liu, *Energy Environ. Sci.*, 2021,14, 3035-3043.
 - 6) S. Wang, L. Tan, J. Zhou, M. Li, X. Zhao, H. Li, W. Tress, L. Ding, M. Graetzel, C. Yi, *Joule* 6, (2022) 1344-1356.
 - 7) Y. Choi, D. Koo, G. Jeong, U. Kim, H. Kim, F. Huang and H. Park, *Energy Environ. Sci.*, 2022,15, 3369-3378.
 - 8) H. Li, J. Zhou, L. Tan, M. Li, C. Jiang, S. Wang, X. Zhao, Y. Liu, Y. Zhang, Y. Ye, W. Tress, AND C. Yi, *Sci. Adv.* 8, eabo7422 (2022).
 - 9) D. Lin, Y. Gao, T. Zhang, Z. Zhan, N. Pang, Z. Wu, K. Chen, T. Shi, Z. Pan, P. Liu, W. Xie, *Adv. Funct. Mater.* 2022, 32, 2208392.
 - 10) H. Li, L. Tan, C. Jiang, M. Li, J. Zhou, Y. Ye, Y. Liu, C. Yi, *Adv. Funct. Mater.* 2023, 33, 2211232.
 - 11) L. Tan, J. Zhou, X. Zhao, S. Wang, M. Li, C. Jiang, H. Li, Y. Zhang, Y. Ye, W. Tress, L. Ding, M. Grätzel, C. Yi, *Adv. Mater.* 2023, 35, 2205027.
 - 12) F. Zhao, J. Zhong, L. Zhang, P. Yong, J. Lu, M. Xu, Y. Cheng, Z. Ku, *Sol. RRL* 2023, 7, 2300062.
 - 13) D. Forgács, L. Gil-Escrig, D. Pérez-Del-Rey, C. Momblona, J. Werner, B. Niesen, C. Ballif, M. Sessolo, H. J. Bolink, *Adv. Energy Mater.* 2017, 7, 1602121.
 - 14) J. Ávila, C. Momblona, P. Boix, M. Sessolo, M. Anaya, G. Lozano, K. Vandewal, H. Míguez and H. J. Bolink, *Energy Environ. Sci.*, 2018,11, 3292-3297.
 - 15) M. Roß, S. Severin, M. B. Stutz, P. Wagner, H. Köbler, M. Favin-Lévêque, A. Al-Ashouri, P. Korb, P. Tockhorn, A. Abate, B. Stannowski, B. Rech, S. Albrecht, *Adv. Energy Mater.* 2021, 2101460.
 - 16) Y. H. Chiang, K. Frohna, H. Salway, A. Abfalterer, L. Pan, B. Roose, M. Anaya, and S. D. Stranks, *ACS Energy Lett.* 2023, 8, 6, 2728-2737.
 - 17) L. Gil-Escrig, I. Susic, İ. Doğan, V. Zardetto, M. Najafi, D. Zhang, S. Veenstra, S. Sedani, B. Arikian, S. Yerci, H. J. Bolink, M. Sessolo, *Adv. Funct. Mater.* 2023, 33, 2214357.
 - 18) Y. Y. Xu, Y. Jiang, H. Q. Du, X. Gao, Z. Y. Qiang, C. X. Wang, Z. W. Tao, L. H. Yang, R. Zhi, G. J. Liang, H. Y. Cai, M. U. Rothmann, Y. B. Cheng, W. Li, *Adv. Funct. Mater.* 2023, 2312037.
 - 19) Y. Vaynzof, *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 2003073.
 - 20) S. Ullah, J. Wang, P. Yang, L. Liu, Y. Li, A. U. Rehman, S. E. Yang, T. Xia, H. Guo, Y. Chen, *Solar PRL* 5, (2021) 2100172.
 - 21) P. Du, L. Wang, J. Li, J. Luo, Y. Ma, J. Tang, T. Zhai, *Adv. Opt. Mater.* 10, (2022), 2101770.
 - 22) S.R. Bae, D.Y. Heo, S. Y. Kim, *Materials Today Advances* 14 (2022) 100232.
 - 23) Y. Jiang, S. He, L. Qiu, Y. Zhao, Y. Qi, *Appl. Phys. Rev.* 9, 021305 (2022).
 - 24) J. H. Lee, B. S. Kim, J. Park, J. W. Lee, K. Kim, *Adv. Mater. Tech.* 8, 2023, 2200928.
 - 25) J. Lee, K. Lee, K. Kim, N. G. Park, *Solar PRL*, 2022, 2200623.
 - 26) D. Lin, Z. Zhan, X. Huang, P. Liu, W. Xie, *Materials Today Advances* 16 (2022) 100277.
 - 27) F. U. Kosasih, E. Erdenebileg, N. Mathews, S. G. Mhaisalkar, A. Bruno, *Joule* 6, 2692-2734.
 - 28) J. K. Hwang, S. H. Jeong, D. Kim, H. S. Lee Y. Kang, *Energies* 2023, 16, 5977.
 - 29) T. Miyadera, T. Sugita, H. Tampo, K. Matsubara and M. Chikamatsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 39, 26013-26018.
 - 30) S. Yaginuma, J. Yamaguchi, M. Haemori, K. Itaka, Y. Matsumoto, M. Kondo, H. Koinuma, *J. Phys. : Conf. Ser.* 2007, 59, 520-525.
 - 31) S. Yaginuma, K. Itaka, M. Haemori, M. Katayama, K. Ueno, T. Ohnishi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *Appl. Phys. Express* 2008, 1, 015005.
 - 32) S. Maruyama, Y. Takeyama, H. Taniguchi, H. Fukumoto, M. Itoh, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Yamamoto, Y. Matsumoto, *ACS Nano* 2010, 4, 5946.
 - 33) Y. Takeyama, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011, 12, 054210.
 - 34) K. Kawashima, Y. Okamoto, O. Annayev, N. Toyokura, R. Takahashi, M. Lippmaa, K. Itaka, Y. Suzuki, N. Matsuki and H. Koinuma, *Sci.*

- Tech. Adv. Mater.*, 18, 2017, 307-315.
- 35) N. Matsuki, Y. Lida, K. Kamada, S. Toda, T. Sato., *PROCEEDINGS OF AM-FPD 21*, 2021, 122-124.
- 36) K. Shimada, S. Maruyama, T. Miyadera, K. Kaminaga and Y. Matsumoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, 38, 45411–45417.
- 37) T. Miyadera, Y. Auchi, T. Koganezawa, H. Yaguchi, M. Chikamatsu, *APL Mater.* 8, 041104 (2020).
- 38) T. Miyadera, Y. Auchi, K. Yamamoto, N. Ohashi, T. Koganezawa, H. Yaguchi, Y. Yoshida and M. Chikamatsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2021, 13, 19, 22559–22566.

著者略歴



宮寺 哲彦 (ミヤデラ テツヒコ)

2006年 東京大学大学院理学系研究
科化学専攻博士課程修了

博士 (理学)

2006-2007年度 理化学研究所

2008-2011年度 産業技術総合研究所

2011-2014年度 科学技術振興機構 さきがけ研究
者

2013年度 - 現在 産業技術総合研究所