

スピコート法による ZnMgO 膜の作製と ペロブスカイト系太陽電池バッファ層への応用

富永 姫香^{a)}・吉野 賢二^{b)}

Application of ZnMgO buffer layer by spin coating method for perovskite-type solar cell

Himeka Tominaga, Kenji Yoshino

Abstract

Non-doped ZnMgO thin film on white glass was grown at room temperature by spin-coated using di-butylmagnesium diethylzinc - based solution under nitrogen atmosphere. And obtained samples were annealed 450 °C for 5 min. The di-butylmagnesium was used as magnesium dopant (0~40 mol %) for ZnO materials. Optical absorption edge of ZnMgO was shifted to high energy region and bandgap became large increasing magnesium from the optical transmittance. Mg atoms could be successfully substituted in Zn site. The highest perovskite-type solar cell was efficiency of 7.86 % with Zn_{0.8}Mg_{0.2}O buffer layer. This was first application of ZnMgO buffer layer for perovskite-type solar cell by spin-coated using a DEZ based solution .

Keywords: ZnMgO, Spin-coated, Solar cell

1. はじめに

人類は地球もしくは自然から石炭や石油などという恩恵をうけ生産活動を行い富を生み出してきた一方、近年地球環境問題が発生しているため省エネが叫ばれている。地球環境問題のカテゴリーは9つ存在するといわれている。①地球温暖化②オゾン層破壊③酸性化（酸性雨）④海洋汚染⑤有害廃棄物の越境移動⑥生物多様性の喪失⑦砂漠化⑧熱帯雨林の減少⑨発展途上国に広がる公害である¹⁾。その中でも地球温暖化は顕著に進んでいるため研究が盛んに行われている。太陽電池は、シリコン太陽電池や CuInGaSe₂ (CIGS) 太陽電池が主に市場に出回っている。さらに、高効率で低コストな太陽電池を作製するために研究が進められている。中でも注目されているのが有機太陽電池である。中でも、ペロブスカイト太陽電池は2009年に宮坂ら²⁾が報告した後に急激に変換効率が増加した期待されている太陽電池であり現在22.1%の変換効率が報告されている³⁾。

また、太陽電池の透明導電極やバッファ層に使用されている酸化物も研究が活発に行われており、中でも酸化亜鉛 (ZnO) が注目されている。ZnO は、直接遷移半導体であり可視光領域において透明であるという特性をもっており不純物添加によって導電性の制御が可能な材料である。しかし、ZnO はITO やFTO に比べて、バンドギャップが

室温で約 3.3 eV と小さいという問題点がある。さらなる太陽電池の高効率化や透明導電膜の使用用途を広げるためには、ZnO のバンドギャップを大きくし、短波長の光を取り込むことを可能にすることが重要である。ZnO に Mg を添加することでバンドギャップを変化させることが可能である。MgO として添加するが、MgO は立方晶構造をもちバンドギャップ 7.8 eV であり、Mg²⁺ はイオン半径 0.57 Å と Zn²⁺ のイオン半径 0.60 Å に近い。そのため Mg²⁺ が Zn²⁺ と置換されバンドギャップが広がると考えられている⁴⁾。実際に ZnMgO を有機太陽電池であるポリマー太陽電池のバッファ層に使用した Yin らは 8.3%⁵⁾ の変換効率を記録、Song らはペロブスカイト系太陽電池のバッファ層に使用し 13.7%⁶⁾ を記録しており注目されている。

ZnMgO の作製方法は、MOCVD 法⁷⁾ やスパッタリング法⁸⁾、スプレー法⁹⁾、スピコート法¹⁰⁾ が報告されているが、基板温度あるいはアニール温度が高温という現状がある。スピコート法は、非真空プロセスであり、コーティング操作が単純、低温プロセスが可能など低コスト化が可能である。また、スピコート法による ZnMgO の成膜の報告数は他の製法に比べて少なく、使用されている原料は酢酸系の報告がほとんどである^{10,11)}。これまでに、希釈したジエチル亜鉛を用いてスピコート法により室温で ZnO の作製に成功している¹²⁾。以上のことから、ZnMgO 膜を低温で作製するために本研究ではジエチル亜鉛を原料として用いスピコート法により低温で ZnMgO 薄膜を作製し、太陽電池へ応用した。

a) 工学専攻エネルギー系コース大学院生

b) 電子物理工学科教授

2. 実験

2.1 実験方法

スピコート法は、基板の上に溶液を供給して基板を回転させ、遠心力により溶液を基板全体に広げて膜にする方法である(図1)。基板の形は可能であれば円形がよい。角型の場合、膜厚のコントロールに工夫が必要であり、角の部分の膜厚が他の部分と異なる可能性がある¹⁾。今回用いたスピコート成膜のパラメータは、回転時間：15 s、回転数：1000 rpm、熱処理温度：450℃、マグネシウムの濃度：0、5、20、25、40 mol%、成膜回数2回とした。原料は、本研究室でZnOにおいて低温成膜に成功した希釈したジエチル亜鉛にジブチルマグネシウムを添加したものをを用いた(東ソーファインケム株式会社提供)。成膜プロセスは原料をガラス基板上に塗布し、スピコートにより成膜後、各温度で5分間アニールを行うというプロセスを2回行い、得られたZnMgO膜をXRD(X線回折)、原子間力顕微鏡(AFM:Atomic Force Microscope)、透過測定、四短針測定等において評価を行った。なお、ペロブスカイト太陽電池の作製は2ステップである。

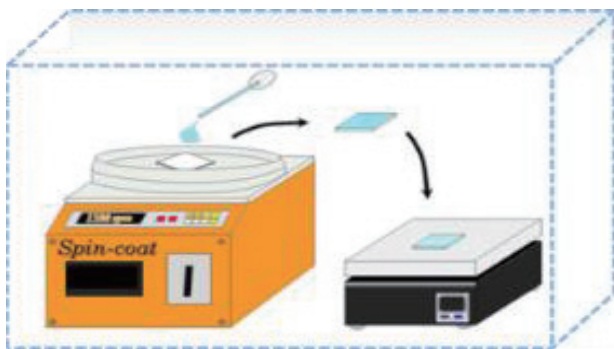


図1. スピコート装置外略図

3. 実験結果および考察

図2のサンプル写真より、すべてのサンプルにおいて白濁することなく、高透過率の無色透明のサンプルが観察された。

次に、透過率測定の結果を図3に示す。作製した0 mol%、5 mol%、20 mol%、25 mol%、40 mol%サンプルの透過率・吸収端を調べるために200～500 nmの範囲で透過率測定を室温で行った。全てのサンプルにおいて透過率が80%を超えており、透過性に優れた薄膜であると考えられる。また、Mg濃度が0 mol%(ZnO)にくらべるとZnMgOの吸収端はMg濃度が増加するほど短波長側にシフトしていた。(図4)これはZnOにMgを添加したことによりZnとMgが置換して、ZnMgOが作製され光学バンドギャップが広がったと考えられる。

透過率測定の結果からバンドギャップを式(1)を用いて求めた(図5)。Mgの濃度が増加するにしたがってバン

ドギャップが増加する傾向を示した。 α は吸収係数、 $h\nu$ は光子エネルギー、 E_g は光学バンドギャップ、 B は定数を表す。

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

また、他の作製法とバンドギャップを比較したところ、酢酸系原料に比べバンドギャップは大きい傾向を示したが、スパッタ法に比べると小さい傾向を示した。これは、 Mg^{2+} と Zn^{2+} が十分に置換していないことが考えられる。

図5にX線回折の結果を示す。全てのサンプルでウルツ鉱構造のZnMgO構造が確認された。Mgが高濃度になるにしたがって、格子定数のc軸がベガード則にしたがって減少傾向を示した。 Mg^{2+} と Zn^{2+} が置換することで格子定数が減少したと推測される。また、他の製法と比べたものを図6に示す。高濃度のMgのZnMgO膜は他のスパッタリング法やスプレー法に比べc軸が減少する傾向が観察された。

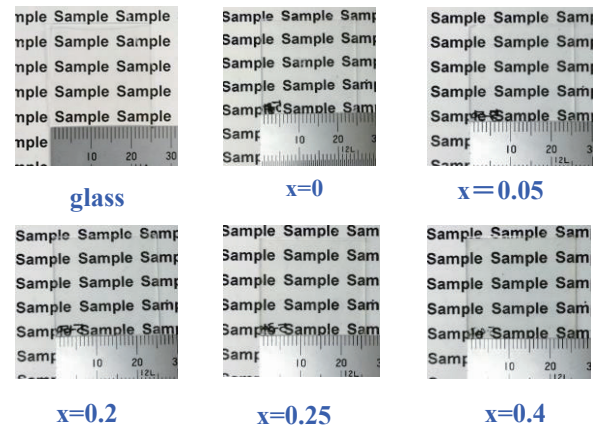


図2. サンプル写真

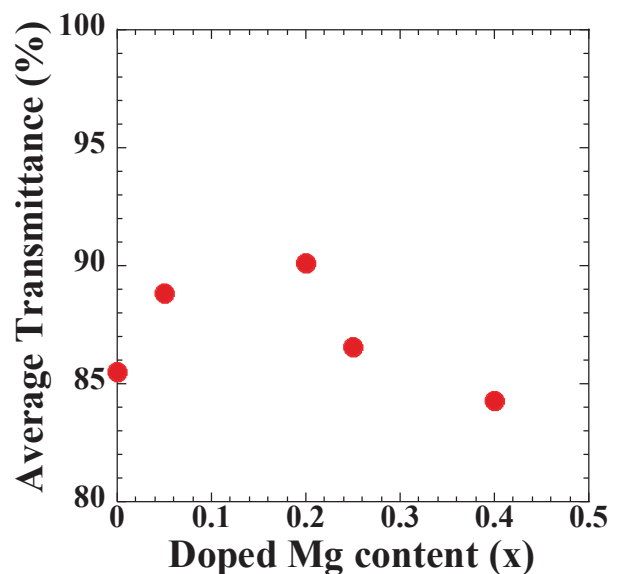


図3. 平均透過率とMg濃度の関係

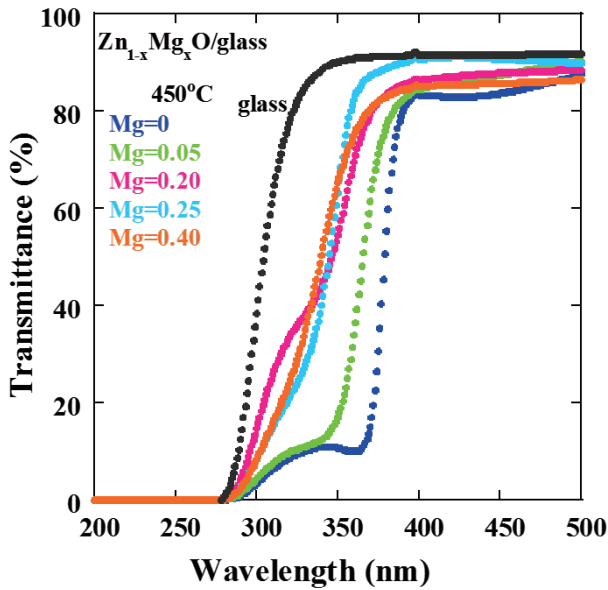


図 4. 透過率スペクトル

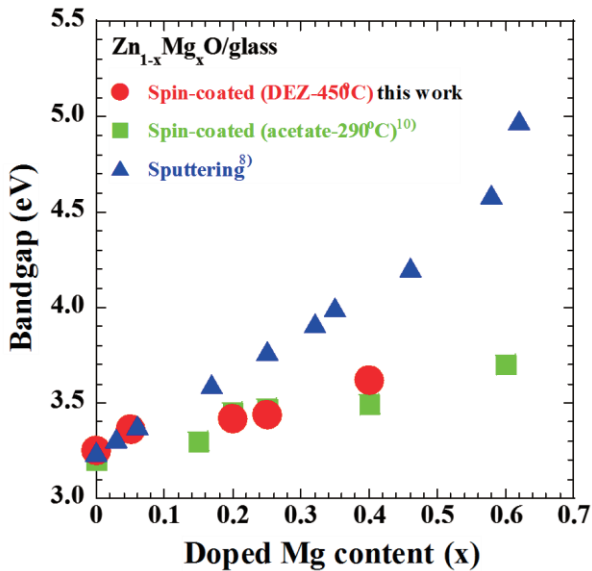


図 5. 作製法別バンドギャップ

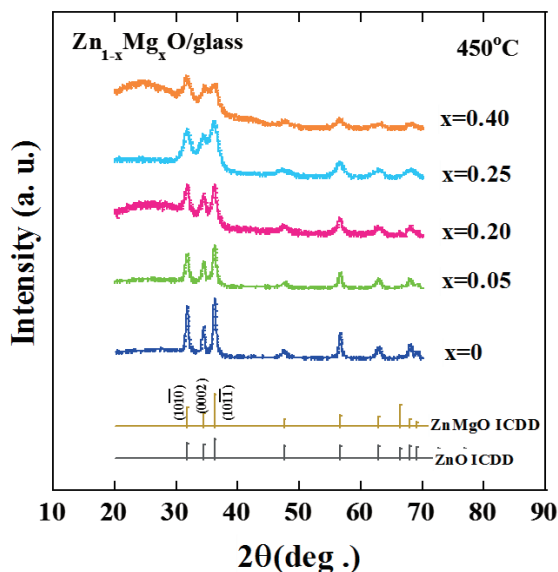


図 6. X線回折スペクトル

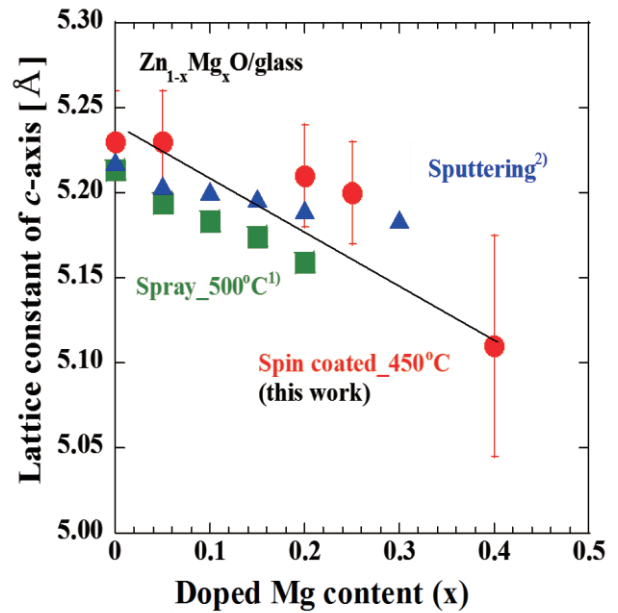


図 7. X線回折による格子定数

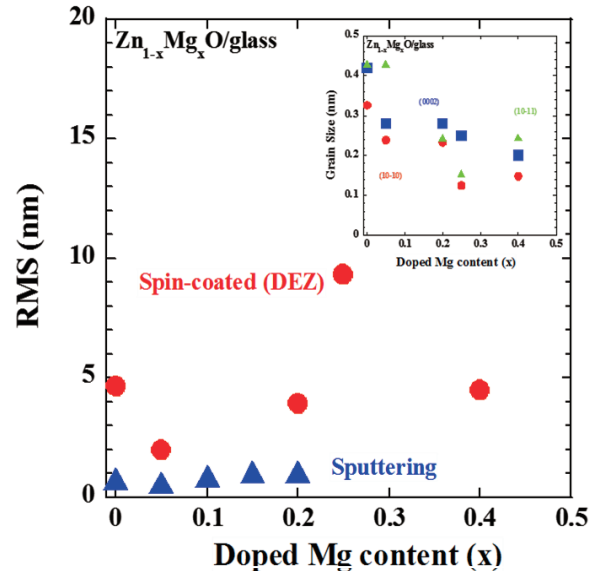


図 8. AFM における RMS 値

次に、表面のラフネスを調べるために AFM 測定を行った。図 8 に測定した RMS の結果を示す。スパッタ膜と比較するとスピコート膜で作製した膜は RMS 値が大きく変化が大きい。これは、スパッタ膜が *c* 軸配向しているのに対し、スピコート膜は *a* 軸、*c* 軸ともに観察され多結晶であり粒径が異なると考えられる。また、RMS は Mg が高濃度になるにしたがって増加傾向を示した。バンドギャップも ZnO に比べ大きく光閉じ込め効果も期待できると考える。

このような特性を持ったスピコート法における ZnMgO 膜をペロブスカイト太陽電池のバッファ層に応用した¹³⁾。表 1 に太陽電池の各値の結果を示す。ジエチル亜鉛原料を用いて作製した ZnMgO 膜をペロブスカイト太陽電池のバッファ層に用いたことは初めての報告である。Zn_{0.8}Mg_{0.2}O のサンプルが 7.86% の変換効率を記録した。

Mgが高濃度になるにしたがって開放端電圧はほとんど変化はないが、短絡電流が減少することで変換効率の減少につながっていると考えられる。

表1 ペロブスカイト太陽電池の結果

Mg濃度 (X)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	Eff (%)
0	20	1.04	0.52	10.8
0.05	11.8	0.71	0.47	3.5
0.2	18.6	0.94	0.45	7.86
0.25	16.7	0.82	0.39	5.47
0.4	2.58	0.94	0.31	0.75

4. 結論

本研究では、スピコート法によりジエチル亜鉛を原料とした溶液を用いて ZnMgO 薄膜の窒素雰囲気下での作製を行った。サンプルは回転時間 15 秒、回転数 1000 回転、熱処理時間 5 分、成膜回数 2 回で作製し、熱処理温度を 450°C、マグネシウム濃度を 0 mol%、5 mol%、20 mol%、25 mol%、40 mol%と変化させた。全体透過率は 80%を超えており、透過性に優れた薄膜であると考えられる。また、Mg濃度が増加するほど短波長側にシフトしていた。これは Zn²⁺と Mg²⁺が置換して、ZnMgO が作製され光学バンドギャップが広がったと考えられる。実際に計算してみると光学バンドギャップが広がっていることが確認された。作製したサンプルを ZnMgO の ICDD カードと比較したところ、全てのサンプルで ZnMgO の結晶が形成されていることが確認された。また、他の製法と格子定数を比較すると高濃度の Mg の ZnMgO 膜は他のスパッタリング法やスプレー法に比べ c 軸が減少する傾向が観察された。以上のような特性を持った ZnMgO 膜をペロブスカイト太陽電池のバッファ層に応用した。結果は、Mg が高濃度になるほど変換効率は減少傾向を示した。最高変換効率が Zn_{0.8}Mg_{0.2}O の薄膜で 7.86%でジエチル亜鉛原料を使用した ZnMgO 膜をペロブスカイト太陽電池に応用したのは初めてである。

引用文献

- 1) 日本学術振興会透明酸化物光・電磁材料第 166 委員会：透明導電膜の技術，オーム社，1999.
- 2) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka: "Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells" J. Am. Chem. Soc., Vol.131, 6050-6051 2009.
- 3) NREL "Best Research-Cell Efficiencies"
- 4) K. Yoshino, M. Oshima, Y. Takemoto, S. Oyama and M. Yoneta: "Optical and electrical characterization of In-doped ZnMgO films grown by spray pyrolysis method" Phys. Status Solidi C, Vol.6, 1120-1123 2009.
- 5) Z. Yin, Q. Zheng, S. Chen, D. Cai, L. Zhou, and J. Zhang: "Bandgap Tunable Zn_{1-x}Mg_xO Thin Films as Highly Transparent Cathode Buffer Layers for High-performance Inverted polymer Solar Cells" Adv. Energy Mater., Vol.4, 301404-1-6, 2014.
- 6) J. Song, E. Zheng, L. Liu, X. Wang, G. Chen, W. Tian, and T. Miyasaka: "Magnesium-doped Zinc Oxide as Electron Selective Contact Layers for Efficient Perovskite Solar Cells" Chem. Sus. Chem., Vol.9, 1-9, 2016.
- 7) A. L. Yang, H. P. Song, D. C. Liang, H. Y. Wei, X. L. Liu, P. Jin, X. B. Qin, S. Y. Yang, Q. S. Zhu, Z. G. Wang: "Photoluminescence spectroscopy and position annihilation spectroscopy probe of alloying and annealing effect in nonpolar m-plane ZnMgO thin films" Appl. Phys. Lett., Vol.96, 151904-1-3, 2010.
- 8) T. Minemoto, S. Harada, H. Takakura "Cu(In, Ga)Se₂ superstrate-type solar cells with Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers" Current. App. Phys., Vol.12, 171-173, 2012.
- 9) K. Yoshino, S. Oyama, M. Yoneta: "Structural, optical and electrical characterization of undoped ZnMgO film grown by spray pyrolysis method" J. Mater. Sci. Mater Electron, Vol.19, 203-209, 2008.
- 10) A. Singh, Dinesh Kumar, P. K. Khanna, A. Kumar, M. Kumar, and M. Kumar: "Anomalous behavior in ZnMgO thin films deposited by sol-gal method" Thin Solid Films, Vol.519, 5826-5830, 2011.
- 11) M. Caglar, J. Wu, K. Li, Y. Caglar, S. Llican, and D. Xue: "Mg_xZn_{1-x}O (x=0-1) films fabricated by sol-gel spin coating" Materials, research. Bulletin., Vol.45, 284-287 2010.
- 12) K. Yoshino, M. Shinmiya, N. Kamiya, J. Kosaka, M. Oshima, Y. Takemoto, K. Toyota, K. Inaba, K. Haga, and K. Tokudome: "Growth of spin-coated ZnO films using diethylzinc solution" Jpn. J. Appl. Phys., Vol.50, 108001-1-3, 2011.
- 13) Q. Shen, T. Ripolles, J. Even, Y. Ogomi, K. Nishinaka, T. Izuishi, N. Nakazawa, Y. Zhang, C. Ding, F. Liu, T. Toyoda, K. Yoshino, T. Minemoto, K. Katayama, and Shuzi Hayase: "Slow hot carrier cooling in cesium lead iodide perovskites", Appl. Phys. Lett., Vol.111, 153903-1-3/4, 2017.