

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：17104

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21224

研究課題名(和文)スズ系ペロブスカイト薄膜のトラップ分布解析

研究課題名(英文) Trap distribution analysis for thermal stimulation current of tin-based perovskite thin film

研究代表者

尾込 裕平 (Ogomi, Yuhei)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・助教

研究者番号：10718703

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、次世代型太陽電池として期待されているペロブスカイト太陽電池に関するものであり、鉛代替として有力なスズを使用したペロブスカイト薄膜の結晶成長制御による欠陥分布の測定を行い太陽電池性能の向上を目指した。

スズ系ペロブスカイト薄膜の、平坦均一膜を作製するためにヨウ化スズ錯体を合成し、高電流素子を作製することに成功した、さらに酸化チタンとヨウ化スズが化学結合し、欠陥を形成することが判明したため、酸化チタンを使用しない構造を導入した。スズ系ペロブスカイトの組成を変更し、金属空孔による欠陥をフッ化スズで補い、研究開始時に4.5%だった変換効率を15.9%まで引き上げることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Focus has been directed for tin-based perovskite films as a substitute for most widely studied lead halide perovskites. This research has investigated the relationship between crystal growth control of tin-based perovskite along with defect analysis and its implications on the solar cell performance.

We have demonstrated a profound enhancement of the short circuit current from 20 mA/cm² to 30 mA/cm² using SnI₂ complex for the fabrication of tin-halide perovskite as material. It has been found that when TiO₂ as electron transporting material and SnI₂ were chemically bonded, there was an increase in the TiO₂ surface traps. Therefore, efforts were directed to prepare the tin-based perovskite solar cells without using TiO₂ which led to the improved device performance. The absorption wavelength was changed by partially replacing the iodine by bromine. SnF₂ was also doped in order to supplement metal defects. The conversion efficiency of the solar cell improved from 4.5% to 15.9%.

研究分野：電気電子工学

キーワード：ペロブスカイト太陽電池 熱刺激電流 鉛フリー

1. 研究開始当初の背景

ハロゲン化ペロブスカイト化合物を光吸収材料として使用した、印刷法で作製可能な有機無機ハイブリッド太陽電池であるペロブスカイト太陽電池(図1)は、2012年にScience誌で光電変換効率10%が報告⁽¹⁾されて以降、高効率太陽電池での報告が相次いでおり、2014年10月時点で公式値として17.9%の光電変換効率となっていた。また、論文発表値では19.3%の光電変換効率が報告されており、多結晶Siの20.4%や化合物(CIGS)太陽電池の21.7%に迫る勢いとなっており、塗布型低コスト高効率太陽電池として次世代型太陽電池として世界中で大きな注目を集めている。

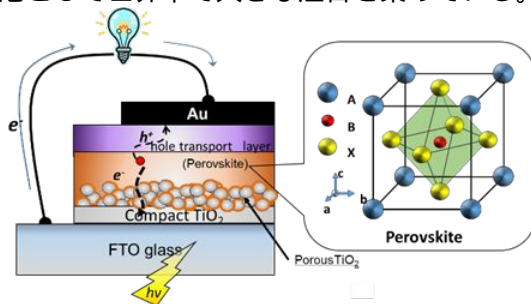


図1. ペロブスカイト太陽電池

ペロブスカイト結晶(ABX_3)は、ヨウ化鉛(PbI_2)と、メチルアンモニウムヨウ化水素酸塩(CH_3NH_3I)を原料として100℃以下で作製できる、 $CH_3NH_3PbI_3$ (以降MAPbI₃)が用いられている。MAPbI₃を光吸収層とし用いると、エネルギー損失の少ない高い開放起電圧を実現し、光補修係数は 10^5 オーダーと高く、数100nm程度の非常に薄い膜で波長800nm(可視光域まで)を十分に吸収することができる。

ペロブスカイト太陽電池は、原材料が非常に安価であり、高温・高真空の製造プロセスが必要ではなく、低温での印刷技術で太陽電池が作製できるため、軽量・高効率な低コスト太陽電池として再生可能エネルギーの利用拡大を加速化できる次世代太陽電池として期待されているが、従来の太陽電池とは異なる構造・材料を使用しており、発電機構に関して未解明な部分も多く、更なる高効率を目指すためには、これら要因を究明することは学術的価値も高いと思われる。

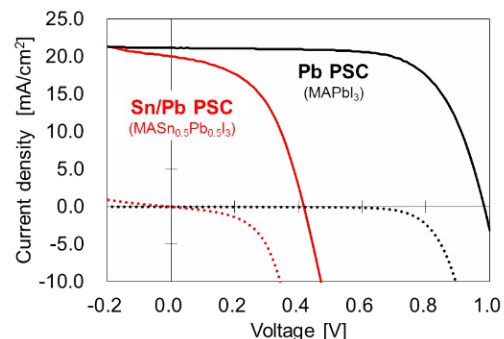
また、毒性の強い鉛化合物を使用していることや、劣化が早期に進みやすいことから、環境負荷の少なく耐久性の高い材料を使用したペロブスカイト太陽電池の実現が切望されている。

本研究の提案者が所属する研究グループでは、光吸収層にハロゲン化スズ(SnI_2)を使用し、従来の鉛化合物よりも光吸収端を1050nmまで拡張させた、スズ・鉛複合ペロブスカイト太陽電池(以降Sn/Pb PSC)の作製に成功し、世界で初めて報告した⁽²⁾。これまで、鉛代

替としてスズを利用するMASnI₃に関しては多くの研究機関で試作されていたが、スズ100%では大気中で酸化して発電しない問題があったが、スズと鉛を混合することでスズの酸化を防ぎ、ペロブスカイト結晶のキャリア密度・導電性を抑え(金属から半導体)、太陽電池の光吸収層として機能することを見出した。スズを使用することで、従来の鉛では不可能とされている近赤外領域の光吸収(850nm以上)が可能となり、ペロブスカイト太陽電池の鉛フリー化、及び高効率化において、スズ系ペロブスカイト薄膜で光電変換を確認した意義は非常に大きいといえる。

2. 研究の目的

Sn/PbPSCは、スズと鉛の混合比率(1:1モル比)で比較的高い光電変換特性が得られる。図2にMAPbI₃とSn/Pb PSC(MASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃)の太陽電池特性比較を示す。



	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	Efficiency [%]	R_s [Ωcm ²]	R_{sh} [Ωcm ²]
Sn/Pb PSC	20.04	0.42	0.50	4.18	6.00	168.2
Pb PSC	21.15	0.98	0.69	14.28	6.21	1873.6

図2. ペロブスカイト太陽電池の特性比較

図2より、Sn/Pb PSCの短絡電流値(J_{sc})は従来の鉛100%と同等であるが、開放電圧(V_{oc})及び曲線因子(FF)が低い結果となっており、高い光電変換特性を達成する為には課題も多い。Sn/Pb PSCが低効率である要因は、並列抵抗成分(R_{sh})が小さいことである。これはSn/Pb PSCの電荷再結合が多い事を示唆しており、電荷再結合に起因する欠陥準位(トラップ)の、エネルギー深さや量を把握することが重要となる。

本研究は、鉛代替として有力なスズ系ペロブスカイト太陽電池の光電変換特性を改善する為に、スズ系ペロブスカイト薄膜の結成長制御を行い、粒径、粒界、構造欠陥などの因子と、トラップ分布が太陽電池の光電変換特性に及ぼす影響を明らかにし、高効率化への指針を示すことを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、ペロブスカイト薄膜をヘリウムガス雰囲気中で低温域(-180℃)まで冷却し光励起によるキャリア閉じ込めを行い、昇温時の微小電流を測定することで、トラップの密度を電流値、エネルギー深さを温度で表すこ

とができる。熱刺激電流測定(TSC: Thermally Stimulated Current)を使用する、またトラップ量の測定において、連携研究者に依頼し、光音響分光測定(PAS: Photoacoustic Spectroscopy)を用いてトラップ量の解析を多方面から行う。

鉛代替としてスズを利用する場合、 Sn^{2+} は大気中で不安定であり酸化されて Sn^{4+} になってしまい発電しなくなる問題があり、鉛と混合することで Sn^{2+} の酸化が抑制されて安定性が向上することが確認できている為、最も高い特性が得られている、スズと鉛の混合比率が1:1($\text{MASn}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{I}_3$)で初期検討を行う。

これまでの研究で、鉛100%のペロブスカイト薄膜(MAPbI_3)では、熱刺激電流結果により電子トラップが非常に少なく、光音響測定でも欠陥が少なくSi系太陽電池と同程度となっている。上記のキャリアトラップの測定を行いながら、スズ系ペロブスカイト結晶及び太陽電池特性に及ぼす影響を検討する。具体的には、以下の検討を行う。

- (1) 原料である前駆体化合物の錯体合成や、高純度化による溶解性の向上などを行い、結晶粒径を大きくし、平坦均一膜の作製を試みる。
- (2) スズ系ペロブスカイト薄膜の組成分布・結晶構造解析・トラップ分布測定を行いながら太陽電池特性との相関を明らかにする。
- (3) ペロブスカイト構造(ABX_3)のA,Bサイトや、Xサイトの混合比や原料を変更し、Pb free を目指した高効率ペロブスカイト太陽電池の実現に向けた検討を行う。

4. 研究成果

我々は、ヨウ化スズを用いたペロブスカイト太陽電池を世界に先がけて報告したが、図2のように変換効率が低く十分な特性が得られていないため、電子顕微鏡による表面観察及び、光音響分光による解析を行い、従来のPb PSCとSn/Pb PSCのペロブスカイト薄膜を比較したところ、Sn/Pb ペロブスカイト薄膜は、表面の凹凸が大きく、欠陥が多いことが明らかとなった。

また、本計画の提案時は、Pb 100%のペロブスカイト薄膜の作製方法は、ヨウ化鉛とメチルアンモニウムヨウ化水素酸塩を、逐次成膜する2段階成膜プロセス⁽³⁾が主流であったが、2015年の研究開始時には、原材料を混合し一段階で成膜しながら、成膜中に微結晶を作製する手法で、結晶サイズを大きくし平坦均一膜を作製する方法が報告されて以降、前述した、1ステップ+貧溶媒滴下方法⁽⁴⁾により、変換効率20%を超える報告が相次いでおり現在も主流の成膜方法となっている。

これらの動向を踏まえて、1ステップ+貧溶媒滴下法でスズ系ペロブスカイト薄膜の結晶成長制御を行った。

新規の成膜方法では、原材料の高純度化、溶解性の向上が重要となる、ヨウ化スズは、ヨウ化鉛と異なり、2価の SnI_2 と4価の SnI_4 が

存在しており、原料である SnI_2 に SnI_4 が含まれていると、ペロブスカイト結晶(ABX_3)と異なる構造(A_2BX_6)となり、金属欠陥によるトラップサイトを形成し半金属状態となるため太陽電池に適していない。これらの問題を解決するため、ヨウ化スズ原料に対して、成膜時に使用する有機溶媒ジメチルスルホキシド(DMSO)を2分子配位させた有機スズ錯体($\text{SnI}_2 \cdot (\text{DMSO})_2$)を合成した、有機スズ錯体を使用することで、成膜中にヨウ化スズが均一に分散し、貧溶媒滴下時にペロブスカイトへの結晶核が均一に瞬時に形成されるため、平坦均一膜の作製を可能とした、図3に従来の作製方法と、新規材料を使用した際の電子顕微鏡写真及び薄膜画像、図4に太陽電池特性比較結果を示す。

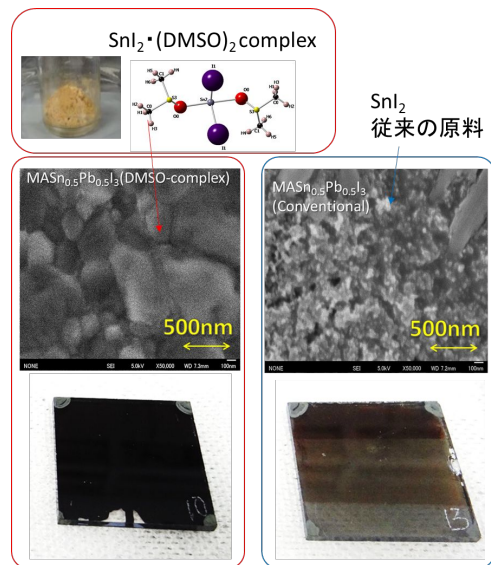


図3. 結晶成長制御を行ったスズ系ペロブスカイト薄膜と従来法との電子顕微鏡画像及び、薄膜写真の比較

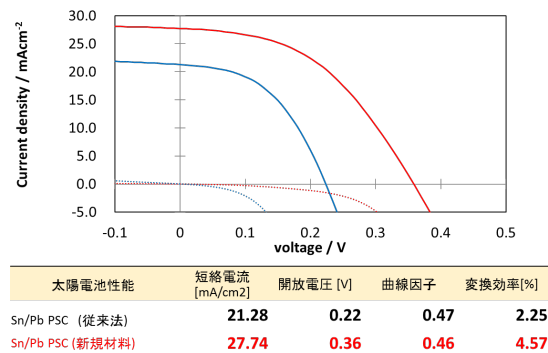


図4. Sn/Pb ペロブスカイト太陽電池の特性比較結果

図3、4より、有機スズ錯体を使用したスズ系ペロブスカイト薄膜は、結晶サイズが大きくなり凹凸の少ない薄膜を作製することが可能となり、太陽電池特性が向上した。有機スズ錯体を使用した、Sn/Pb 薄膜を光音響分光法で測定した結果(図5)、光音響スペクトルエネルギーの散逸性(トラップ量)を示すアーバックエネルギーは、結晶制御を行ったSn/Pb 薄膜の方が小さくトラップ量示す指標

であるステップネスファクターは、鉛 100%の薄膜と同程度でトラップ量を減少させることができた。

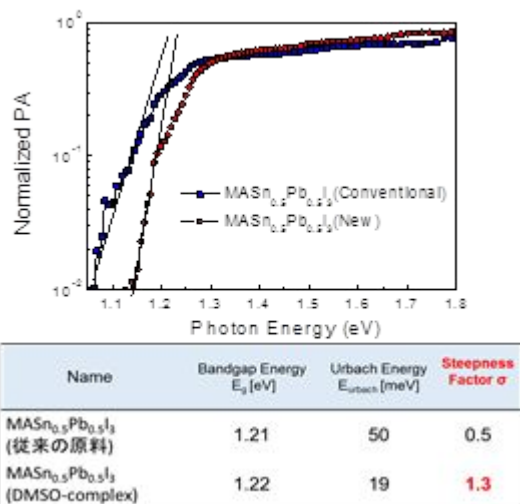


図5 . 光音響スペクトルによるトラップ量の比較結果

有機スズ錯体を使用することで、結晶成長制御を行い、平坦均一膜を作製することで、十分に光を吸収し高い短絡電流値を得ることに成功した。これまで鉛 100%よりも広帯域の光吸収が可能であったが、光吸収の絶対量が鉛と変わらなかった為、短絡電流値が 20mA/cm² 前後であったが、新規方法により鉛 100%では理論的に限界である 24mA を上回る、28~30mA/cm² の電流値が得られることを実証した。しかしながら開放電圧や抵抗成分である曲線因子が、Pb PSC よりも低く、特に電圧損失が大きい為、それらの原因を究明する為、XPS 測定による深さ方向解析を行いスズ系ペロブスカイト薄膜の膜内組成分布を測定した。

図6に、多孔質酸化チタン層内に、スズ鉛混合ペロブスカイト(混合比率 1:1)を成膜した際の、深さ方向に対するスズと鉛の組成比を示す。

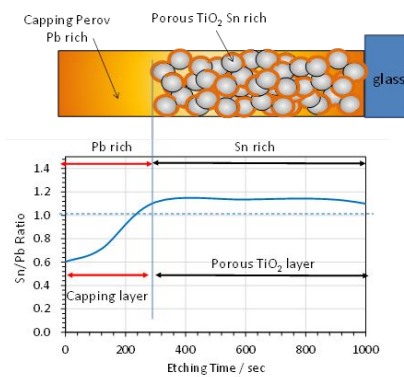


図6 .Sn/Pb ペロブスカイト薄膜の、膜内金属の組成分布

解析結果から、鉛とスズを混合比 1 : 1 で成膜したペロブスカイト薄膜は、膜表面では鉛

の量が多く、酸化チタン層ではスズが多い結果となっていることが判明し、膜内でスズと鉛の比率が一定でないことが判明した。酸化チタン層内で、スズが多い理由に関して XPS で解析を行った結果、ヨウ化スズが酸化チタン表面と結合し、4 価の Ti-O-Sn 結合ができていたことがわかった。これらの結果から、酸化チタン表面に結合したヨウ化スズが電荷再結合に大きく関与していると考えられた為、熱刺激電流測定(TSC)を用いて、酸化チタン表面の電子トラップ解析を行った。図7に、TSC 測定から得られた各エネルギー準位における、電子トラップ数の解析結果を示す。

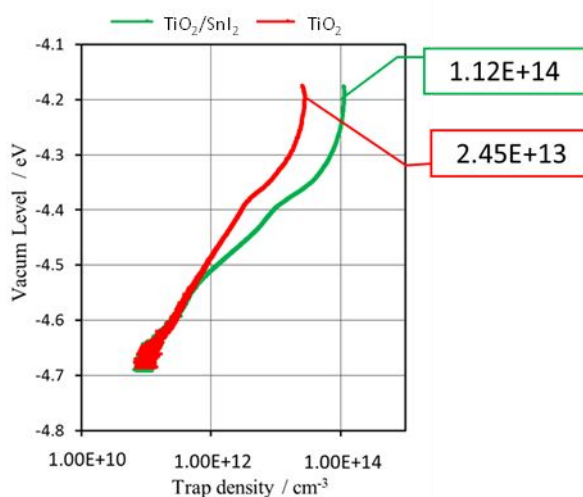


図7 . 酸化チタン(赤)及び酸化チタン/ヨウ化スズ(緑)の電子トラップ分布

酸化チタン表面には比較的浅いエネルギー準位に電子トラップが多く存在しており、酸化チタン表面をヨウ化スズで修飾した場合、エネルギー準位が-4.2eV で、トラップ量が 5 倍増加していることが判った。上記の検討結果から、スズ系ペロブスカイト太陽電池の結電圧損失は、酸化チタンとヨウ化スズの結合界面に形成された、電子トラップの電荷再結合によるものと推測された為、従来の酸化チタン電子輸送層を使用しないペロブスカイト太陽電池である、正孔輸送層から積層させる逆型構造のスズ系ペロブスカイト太陽電池を作製し比較検討を行った。

図8に、従来の酸化チタンを電子輸送層、有機半導体(P3HT)を正孔輸送層に使用した太陽電池に対して、正孔輸送層に PEDOT:PSS と電子輸送層に C60 スラレンを使用した逆型構造のスズ鉛混合(1:1)ペロブスカイト太陽電池の光電変換特性比較を示す。比較結果から酸化チタンを使用しない逆構造のスズ系ペロブスカイト太陽電池は出力電圧が大幅に上昇し光電変換効率は 2.25% から 7.01% に改善された。スズ系ペロブスカイト太陽電池では、酸化チタンを使用しない逆型構造が有効であるため、以降、逆型構造での高効率化を進めることとした。

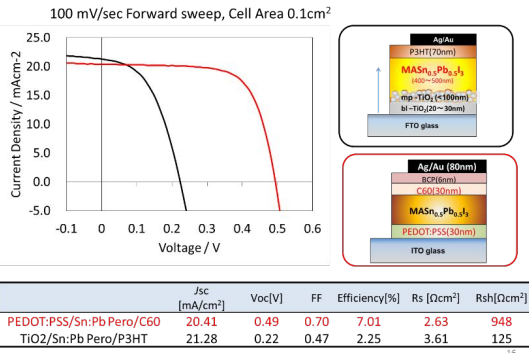


図8．順構造(酸化チタンあり：黒線)と逆構造(酸化チタンなし：赤線)のスズ鉛混合ペロブスカイト太陽電池の比較

これまでスズと鉛の混合比を1:1(MASn_{0.5}Pb_{0.5}I₃)としていたが、よりスズの割合を増やし混合比をスズ0.6に対して鉛0.4に変更すると共に、メチルアンモニウムカチオン(MA+)から、より耐熱の高いホルムアミジン(FA+)を加えた組成に変更し、(FASnI₃)_{0.6}(MAPbI₃)_{0.4}で検討を進めた。スズの混合比が多くなると、光吸収端が1050nmと理論効率の吸収端に対して、光を吸収しすぎるため、吸収波長域を下げるためにハロゲン(X サイト)のヨウ素を一部臭素(Br)に置換し検討を行った。図9に、入射した光波長に対する光電変換の割合(外部量子効率)、及び太陽電池特性結果を示す。

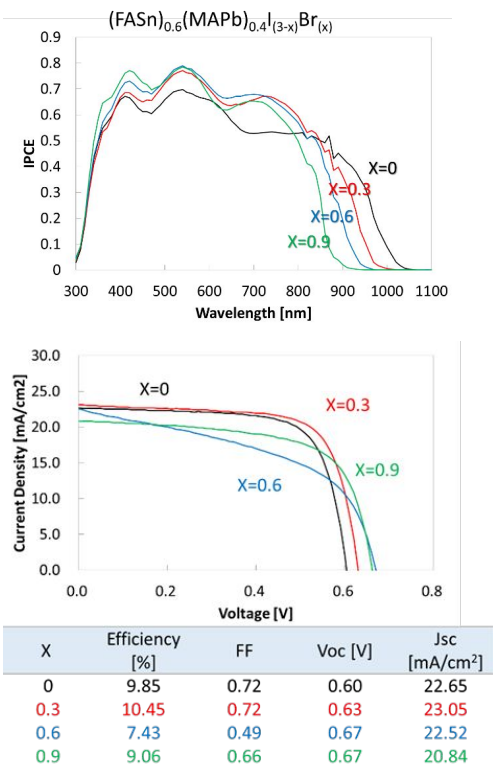


図9．スズ鉛混合ペロブスカイト太陽電池のX サイトへの臭素添加効果

(FASn)_{0.6}(MAPb)_{0.4}I_{3-x}Br_x で、Br の添加量を

増加させると、光吸収帯域が減少し開放電圧が上昇するトレードオフの関係となっており、Br を10%(X=0.3)添加したスズ鉛混合ペロブスカイトで最も高い光電変換効率を得られ10.45%が得られた。X サイトのヨウ素を一部臭素に変更することで、スズ鉛の混合比を変化させずに吸収波長域を制御することができた。

酸化チタンを使用しない、Sn/Pb PSC は開放電圧が0.5~0.6Vと改善したが、理論電圧に対する電圧損失が0.6~0.7eVとPb PSCの0.3~0.4eVに比較して、大きく結晶内の欠陥が電圧損失に影響していると考えられた為⁽⁵⁾、熱刺激電流測定によるトラップ分布測定を行った。

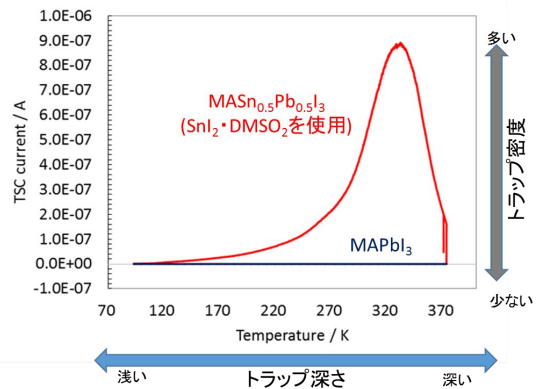


図10．スズ鉛混合ペロブスカイトと鉛ペロブスカイトの熱刺激電流測定比較

図10に示すように、Sn/Pb ペロブスカイト薄膜は、鉛100%に比べて深い準位にトラップが多く存在することが確認された、この欠陥は結晶格子内の金属スズの欠損によるものと考えられた為、フッ化スズ(SnF₂)及びSnF₂(DMSO)₂錯体を添加しその効果を検証した。図11にヨウ化スズに加えたフッ化スズの添加量に対するペロブスカイト結晶サイズの関係を示す。

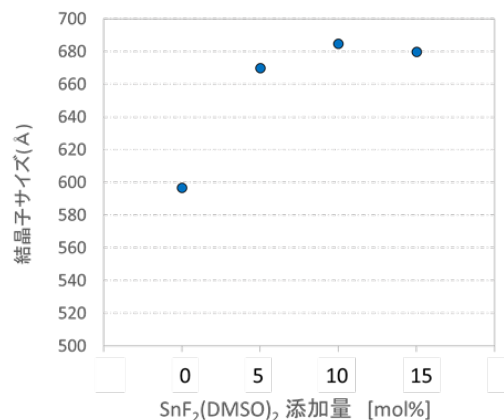
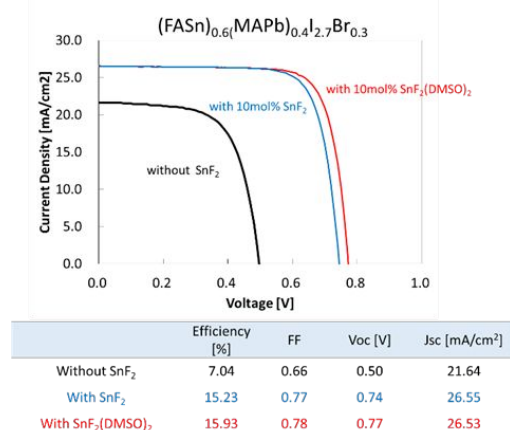


図11．SnF₂(DMSO)₂ 錯体添加量に対するスズ系ペロブスカイトの結晶サイズの関係

図11より、10mol%添加した場合最も大きい結晶が得られる結果となっており、光音響分光法によるトラップ量も、フッ化スズを添加

しない場合の 49meV に対して、フッ化スズを添加した場合、アーバックエネルギーが減少し、20meV とトラップ数が減少する結果となった。この結果を元に、太陽電池を作製し評価検討を行った結果(図 12)、光電変換効率



15.93%を得ることができた。

図 1 2 .SnF₂ 及び SnF₂(DMSO)₂ 錯体を添加した場合のスズ・鉛混合ペロブスカイト太陽電池の特性比較

< 引用文献 >

- (1) H.J.Snaith et al. Science, 2012, 338, 643
- (2) Y. Ogomi et al. J. Phys. Chem. Lett, 2014, 5(6), 1004
- (3) J. Burschka, et al. Nature 2013, 499, 316
- (4) M. Xiao et al. Angew. Chem. 2014, 126, 10056
- (5) P. Xu et al. Chem. Mater., 2014, 26 (20), 6068

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

M. Moriya, D. Hirotsu, T.Ohta, Y. Ogomi, Q.Shen, T.S Ripolles, K. Yoshino, T.Toyoda, T.Minemoto, S. Hayase “Architecture of the Interface between the Perovskite and Hole Transport Layers in Perovskite Solar Cells” ChemSusChem, 2016, 9(18) 2634-2639 (査読有)

DOI: 10.1002/cssc.201600848

Y. Ogomi, D. Hirotsu, K. Fujiwara, K. Sakaguchi, Q.Shen, T.Toyoda, K.Yoshino, A.Wakamiya, T.S Ripolles, S.Hayase, “Near IR sensitive Sn based perovskite solar cells with high current density reaching 30mA/cm²” Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd, 0808-0811(査読有)

DOI: 10.1109/PVSC.2016.7749717

Y. Ogomi, Q. Shen, K. Nishinaka, T. S Ripolles, K. Fujiwara, K. Sakaguchi, T.Toyoda, S. Hayase “Infrared light sensitive Sn/Pb binary perovskite solar cells with improved stability in air and organic amine-free perovskite solar cells with

improved stability against light exposure” Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2015 IEEE 42nd, 1-4, (査読有)
DOI: 10.1109/PVSC.2015.7355670

[学会発表] (計 15 件)

濱田健吾、SnPb-Perovskite 太陽電池における TiO₂ パッシベーションの影響、電気化学会第 84 回大会、2017 年 3 月 25 ~ 27 日、首都大学東京(東京都八王子市)

山裾大樹、SnF₂(DMSO)₂ を用いた逆構造 Perovskite 太陽電池の研究、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年 3 月 14 日 ~ 17 日、パシフィコ横浜(神奈川県横浜市)

Y.Ogomi、Hetero-interfaces for perovskite solar cells consisting of Sn, AP-HOPV2017,3-4 Feb 2017, Yokohama(JAPAN)

尾込裕平、錫-鉛混合ペロブスカイト太陽電池の電荷分離界面制御に関する検討、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 2016 年 9 月 13 日 ~ 16 日、朱鷺メッセ(新潟市)

尾込裕平、Sn 系ペロブスカイト太陽電池の現状と今後の展開、日本化学会第 96 春季年会、2016 年 3 月 25 日、同志社大学(京都府京田辺市)

尾込裕平、有機スズ化合物を使用したペロブスカイト太陽電池の特性向上、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 24 日、東京工業大学(東京都目黒区)

他 9 件

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

尾込 裕平 (OGOMI, Yuhei)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・助教

研究者番号：10718703

(2) 連携研究者

沈 青 (SHEN, Qing)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授

研究者番号：50282926

飯久保 智 (IIKUBO, Satoshi)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・准教授

研究者番号：40414594

(3) 研究協力者

早瀬 修二 (HAYASE, Shuzi)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・教授

研究者番号：80336099