

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04500

研究課題名（和文）ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体の電荷・イオン輸送に関する基礎物性

研究課題名（英文）Charge and ions migration in lead halide perovskite semiconductors

研究代表者

柳田 真利（YANAGIDA, Masatoshi）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究拠点・主幹研究員

研究者番号：60358215

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：変調吸収分光法でペロブスカイト太陽電池実デバイスにおけるペロブスカイト中のイオンの動きを捉える試みを行いつつ、正孔輸送層/ペロブスカイト界面に数nm以下のハロゲン化塩層を導入することにより、イオンの動きを制御する試みを行い、高い性能を有するペロブスカイト太陽電池を構築できた。今後、ペロブスカイト/電荷輸送層界面におけるパッシベーション技術に本ハロゲン化塩層の戦略が有効に活用できると考えている。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハロゲン化金属ペロブスカイト太陽電池は低温プロセスで高い光電変換効率が高えられることから低コストで高効率な次世代太陽電池として世界で注目されて研究が行われている。一方、本ペロブスカイトは通常の半導体と異なり、可動なイオンが存在し、発電メカニズムが明確ではなかった。今回、ペロブスカイト中の可動なイオンを捉える試みを行いつつ、ペロブスカイト/電荷輸送層界面をハロゲン化塩層で制御することによって光電変換効率を向上することができた。

研究成果の概要（英文）：Ionic motion in metal halide perovskites has been characterized by using light intensity modulated spectroscopy. And a halide salt layer was introduced into the interface between the hole transport layer and the perovskite for controlling the ionic motion. The photovoltaic performance was improved by the introduction of the halide salt layer. The effective passivation techniques will be constructed for the perovskite solar cells by the design of the halide salt layer.

研究分野：太陽光発電

キーワード：太陽光発電 太陽電池 ペロブスカイト イオン 分光法

### 1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト半導体はスピンコート法やディップコート法などで塗布し、150℃以下でアニールすることにより容易に作製できるにも拘わらず、太陽電池特性が GaAs などと類似して非常に高い性能を示すことから次世代太陽電池として注目されている。正孔輸送層(HTL)/ペロブスカイト/電子輸送層(ETL)からなるペロブスカイト太陽電池(図1)は真性半導体であるペロブスカイトが光吸収することによって生成した電子と正孔が半導体中を移動し(電荷輸送)、ペロブスカイトと ETL や HTL などの電荷輸送層となす界面においてそれぞれ電子と正孔が取り出される(界面電荷移動)。

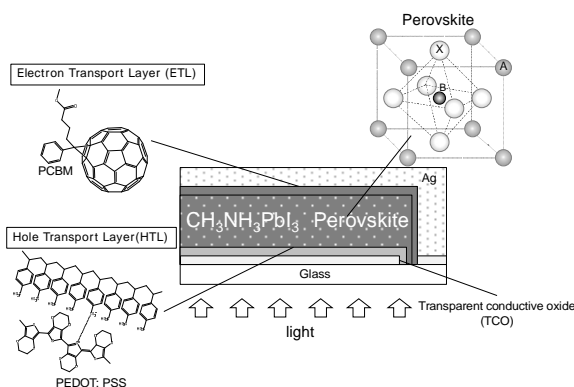


図1 CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>半導体太陽電池の構造模式図。A に CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>、B に Pb<sup>2+</sup>、X に I<sup>-</sup>。

ペロブスカイトは可視光領域において高い光吸収能力(10<sup>5</sup> cm<sup>-1</sup>)を有し、電荷拡散長が約 500 nm と長いと言われ、太陽電池の太陽光に対する光電変換効率が約 23%(1cm<sup>2</sup> サイズ)と高い値が得られている。一方、半導体内部で電子や正孔の電荷が移動する以外に、I<sup>-</sup> や CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>などのイオンが空間的に移動することで Si、GaAs、InP などの無機系半導体とは異なった電気特性を示すことがわかってきた。電子や正孔の電荷輸送と界面電荷移動が太陽電池特性を決めるため、イオンの移動を分離して理解する必要がある。特に半導体内部でイオンが空間的に動くことは内部に欠損が生じることになり、イオン自身と欠損は電荷の捕捉準位になるため、電荷輸送特性に影響する。さらにイオンが動くことは欠損準位が動くことによるため、半導体の内部電場にも大きな影響を与えると予想される。製膜条件が不十分な、または劣化が進んだペロブスカイトはイオン欠損が多いと推察され、電流密度(*J*) 電圧(*V*)曲線の *V* 掃引方向によって *J* が変化する、または *V* 掃引を繰り返すと *J* が徐々に減少してしまう不可逆な挙動(ヒステリシス)が観測される。これらの要因はイオンが動きやすくなるためと推察されるが、機構は不明のままである。さらにペロブスカイト内部のイオン輸送は半導体の劣化を引き起こす可能性があるため、ペロブスカイト太陽電池の長期信頼性について議論が起きている。以上のことからペロブスカイト半導体内におけるイオンの動きを電流や電圧のみならず分光学的手法で評価する必要がある。

### 2. 研究の目的

低温プロセスで高効率太陽電池が作製可能な CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> などのハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体について励起光又は電場を強度変調して照射又は印加することで、変調に同期した可視光領域の光吸収変化から I<sup>-</sup> や Br<sup>-</sup>、Cs<sup>+</sup>、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>などのイオン輸送を、近赤外光領域の光吸収変化から電子や正孔の電荷輸送をそれぞれ計測する変調吸収分光法を用いることにより、ペロブスカイト半導体内におけるイオンと電荷の輸送を区別してペロブスカイト半導体の基礎的な電気物性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

ペロブスカイトはカチオンやアニオンのイオン脱離又は他のイオンと置換することによって可視光領域の光吸収特性が変化する。電場や励起光を強度変調しながら、同期する可視光から近赤外光領域の光吸収スペクトルを測定し、光吸収変化からイオンと電荷の挙動の分離を試みる(変調吸収分光法)。変調周波数を 10 mHz (秒応答) から 1 MHz (μ秒応答) のスケールでモニターして、イオンと電荷のそれぞれの動きを時定数として把握し、変調吸収分光法の結果をインピーダンス測定や *J* 応答計測結果などと対応させることにより、各輸送の電流応答成分を明確化する。以上の検討によりペロブスカイト太陽電池の発電機構

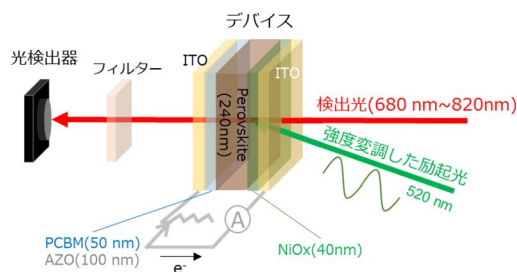


図2 光学的に透明なペロブスカイト太陽電池を試料とした変調分光法模式図

解明や高性能化(高効率・高信頼化)のための物理因子を抽出する。

### 4. 研究成果

変調分光法による透過率変化 ( *T*/*T* )

ペロブスカイト太陽電池中のイオン輸送を検出する目的で分光器とハロゲンランプを導入し、光変調分光システムを構築した。光変調分光システムは LED レーザー光を励起光として強度変調し、それに同期する透過率変化を検知し励起光有無しによる太陽電池の透過率変化を調べるものである ( 図 2 )。ITO(Indium Tin Oxide)/NiO<sub>x</sub>(HTL)/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイト/PC<sub>61</sub>BM(ETL)/AZO(Al doped ZnO)/ITO からなる透明なデバイスを作製し、光変調分光システムで計測を行った。ITO/NiO<sub>x</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイト/PC<sub>61</sub>BM/AZO/ITO 構造のデバイスは長期信頼性(1000 時間連続光照射で安定)を有する太陽電池である。変調周波数が 100 Hz から 10 mHz の間において、プローブ光である 750 nm の透過率変化 (  $\Delta T/T$  ) を検知した。変調周波数が 100 Hz から 10 mHz の間で  $\Delta T/T$  の実部を X 軸と虚部を Y 軸として Cole-Cole プロットすると有限空間での拡散を示唆し、50 mHz に虚部最低値をもつ円弧の形状が観測された ( 図 3(a) )。拡散係数として  $10^{-11}$  から  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> になることがわかった。

### 変調透過スペクトル

ペロブスカイト太陽電池の変調分光において、プローブ光の波長を 650 nm から 850 nm まで変えて測定していくと 750 nm 付近にピークをもつ  $\Delta T/T$  の変調透過スペクトルが得られた ( 図 3(b) )。これは定常光による通常の透過率を波長に対して微分した形状に一致している。 $\Delta T/T$  はペロブスカイトの光吸収が、励起光照射によって短波長側にシフトすることを示している。通常、Moss-Burstein effect など、励起光照射により、伝導帯端や価電子帯端付近に多くの電荷が溜まり、半導体の光吸収が短波長側にシフトする。しかし ペロブスカイト薄膜中の電子や正孔の挙動は過渡吸収スペクトル法などからナノ秒からマイクロ秒領域で変化する。検知した周波数から速い電子や正孔の挙動ではなく、さらに遅いプロセスで透過率変化が観測されている。従ってイオンの輸送や熱の拡散プロセスを見ている可能性が高い。

### 励起光波長に依存した透過率変化 ( $\Delta T/T$ )

ペロブスカイト太陽電池の変調分光において、励起光の波長を 650 nm と 404 nm で変えた際、Cole-Cole プロットの円弧の形状が異なった。650 nm では有限の拡散による Warburg の円弧で表され、404 nm では理想的な半円 ( インピーダンス測定でいうと抵抗とコンデンサーの並列回路で得られる Cole-Cole プロット ) であった。404 nm の励起光は CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイトの厚み 100 nm 以下ではほぼ吸収され、狭い範囲でのドリフトなどの輸送プロセスを観測し、650 nm の励起光ではペロブスカイト層全体にわたって光吸収がおきることからペロブスカイト層の厚みに制限された有限空間での拡散過程を観測していると考えた。

### 変調分光の解釈

光強度依存性や励起波長依存性などの検討や文献等々から、以下の 2 つのプロセスのいずれかを観測していると解釈している。

- (1) 励起光変調によるイオン分布の変化
- (2) 励起光変調によるデバイス中の熱拡散

(1) においては暗状態における HTL や ETL の電荷輸送層の電荷補償のために電荷輸送層近傍のペロブスカイトに分布していたイオンが光生成した電荷により、その分布を変化させる。数値解析を用いたデバイスシミュレーションにより暗状態から光照射下におけるイオン分布の変化を示した ( 図 4 )。暗状態でイオンは界面に分布しているが、今回、光照射下との差を示すために  $10^{18}$  で一様に分布すると仮定した。図 4 から光照射によってイオンがより界面に局在することが示された。このようなイオンの局在が変調スペクトルに表れていると考えた。

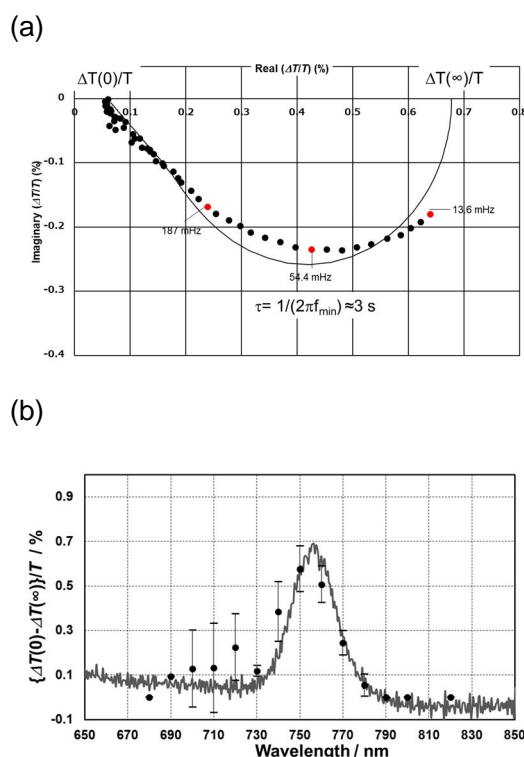


図 3 変調分光法による透過率変化 (  $\Delta T/T$  ) (a) 励起光は 650nm、プローブ光は 750nm の  $\Delta T/T$  の Cole-Cole プロット。変調周波数 0 の時  $\Delta T(0)/T$ 、変調周波数の時  $\Delta T(\omega)/T$ 。(b) 励起光は 650nm の変調スペクトル (黒丸) ペロブスカイトの透過率の微分 (実線)



励起波長依存性について 404 nm 励起では励起光はペロブスカイト/電荷輸送層 (ETL や HTL) 界面近くにおいてすべて吸収されることから、励起光有り無しによってイオン再分布が界面近傍で生じていると考えられる。ペロブスカイト/電荷輸送層界面ではペロブスカイト層側にイオンから構成される電気二重層が存在し、イオンの動きは電場によるドリフトで生じていると推察される。従って理想的は半円の Cole-Cole プロットが得られると考えた。650 nm 励起では励起光はペロブスカイト層全体で光吸収される。ペロブスカイト層の電場はイオン移動によって、ペロブスカイト/電荷輸送層界面にのみ存在し、バルク層では電場が存在しない。よってイオンは拡散で移動していることが考えられる。従って有限の拡散による Waburg の円弧の Cole-Cole プロットが得られると考えた。

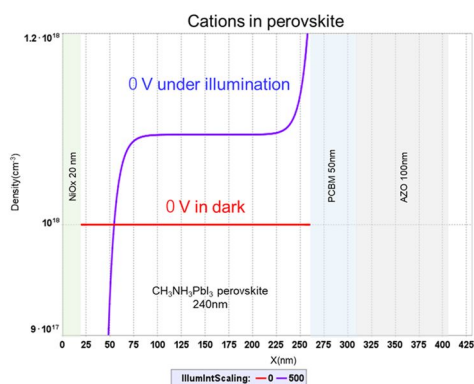


図 4 照射下におけるペロブスカイト層中のカチオンの分布。

(2)においてペロブスカイト半導体は温度上昇に伴い、バンドギャップが広がる現象があることから、励起光により熱が発生しその拡散過程をペロブスカイトの吸収変化として捉えていると解釈した。2つの解釈について変調分光の温度依存性や温度変調などの検討を行っている。

### ペロブスカイト中のイオン輸送を念頭にした界面制御

ITO/NiO<sub>x</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイト/PC<sub>61</sub>BM/AZO/ITO 構造のペロブスカイト太陽電池において、NiO<sub>x</sub> とペロブスカイトの界面で化学反応等々により CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンが消失して、ペロブスカイト中に PbI<sub>2</sub> 粒が形成される。ペロブスカイトの可動な I<sup>-</sup>空乏などのカチオンが動き回るとペロブスカイト結晶の欠損を促進し、ペロブスカイトの劣化を生み出すと考えられる。NiO<sub>x</sub>/ペロブスカイト界面の反応を抑制し、可動なイオンの動きを封じるために、CsCl や CsBr、CsI などのハロゲン化塩層を NiO<sub>x</sub>/ペロブスカイト界面に形成した。形成方法は ITO/NiO<sub>x</sub> にハロゲン化塩をスピコートし、アニールするのみである。その後、順次、ペロブスカイト、PC<sub>61</sub>BM、AZO を製膜していき、デバイスを作製する。

ハロゲン化塩層を導入することにより(図5)、界面の化学反応等を抑制し、また界面の不純物準位をパッシベーションすることによって、光電変換効率と耐久性が向上することを見出した。

NiO<sub>x</sub>/ペロブスカイト界面に数 nm 以下のハロゲン化塩層が形成されていると考えられるが、走査型電子顕微鏡でデバイス断面を観測したが、ハロゲン化塩層の存在を確認できなかった。一方で、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイトとハロゲン化塩層のイオン交換により、CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Br<sub>x</sub> や CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> (0 < x < 3) の形成が期待されたが、X線回折法では確認できなかった。表面結合基とアルキル鎖を有する自己組織化膜(絶縁体薄膜)を導入した場合でも、界面の化学反応等を抑制するが、電流-電圧曲線がS字となり性能は向上しない。即ち、ハロゲン化塩層は絶縁体であるが、ハロゲン化塩層導入による高い電池性能を絶縁体薄膜におけるトンネル効果のみでは説明ができない。従ってペロブスカイト層とハロゲン化塩層の間でイオン交換などが適切に生じて、整流作用を生じているものと考えている。またハロゲン化塩層のハロゲン化物イオンは不可逆的にペロブスカイトへ移動するのではなく、界面の電荷二重層において電場に応じてペロブスカイト層とハロゲン化塩層の間で移動していると推察される。

ハロゲン化塩層を導入した、又は導入しないペロブスカイト太陽電池について変調分光法でイオンの動きを捉える試みを行ったが、差がみられなかった。変調分光法は巨視的な輸送過程を観測しているため、NiO<sub>x</sub>/ペロブスカイト界面の数 nm 以下のハロゲン化塩層でのイオンの動きは捉えられないことがわかった。

本研究において、変調吸収分光法でペロブスカイト太陽電池実デバイスにおけるペロブスカイト中のイオンの動きを捉える試みを行いつつ、NiO<sub>x</sub>/ペロブスカイト界面に数 nm 以下のハロゲン化塩層を導入することにより、イオンの動きを制御する試みを行い、高い性能を有するペロブスカイト太陽電池を構築できた。今後、ペロブスカイト/電荷輸送層界面におけるパッシベーション技術に本ハロゲン化塩層の戦略が有効に活用できると考えている。

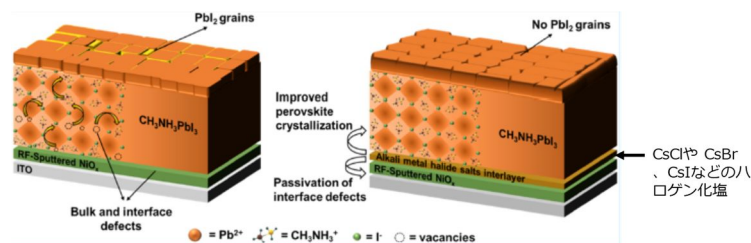


図 5 ITO/NiO<sub>x</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイト/PC<sub>61</sub>BM/AZO/ITO 構造のペロブスカイト太陽電池の ITO/NiO<sub>x</sub>/CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> ペロブスカイトを模式的に表現。左はハロゲン化塩が無。右はハロゲン化塩が有。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yanagida Masatoshi, Shirai Yasuhiro, Khadka Dhruva B., Miyano Kenjiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Photoinduced ion-redistribution in CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub> perovskite solar cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 25118 ~ 25125
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp04350h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Pant Namrata, Kulkarni Ashish, Yanagida Masatoshi, Shirai Yasuhiro, Yashiro Syuhei, Sumiya Masatomo, Miyasaka Tsutomu, Miyano Kenjiro	4. 巻 4
2. 論文標題 Passivation of bulk and interface defects in sputtered-NiO <sub>x</sub> -based planar perovskite solar cells: a facile interfacial engineering strategy with alkali metal halide salts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 4530 ~ 4540
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c00032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 柳田 真利, 白井 康裕, カダカ B. ドュラバ, 宮野 健次郎
2. 発表標題 ハロゲン化鉛ペロブスカイト半導体において光誘起されるイオン輸送
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 柳田 真利, 白井 康裕, カダカ B. ドュラバ, 宮野 健次郎
2. 発表標題 ペロブスカイト太陽電池の実デバイスにおける光誘起イオン輸送の観測
3. 学会等名 2021年第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------