

令和元年6月26日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05887

研究課題名(和文)ペロブスカイト太陽電池を構成するヘテロ接合薄膜の構造と電子物性の解明

研究課題名(英文)Elucidation of structure and electronic properties of heterojunction thin films which are components of perovskite type solar cells

研究代表者

緒方 啓典(OGATA, Hironori)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：10260027

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：次世代太陽電池として注目されているペロブスカイト太陽電池を構成するヘテロ接合薄膜において、各層の結晶形態および欠陥構造が電子物性に与える影響を明らかにすることを目的として、以下の研究を行った。(1)TiO<sub>2</sub>緻密層薄膜の成膜法による薄膜形態、欠陥構造および電子輸送特性の差異の解明(2)ペロブスカイト薄膜中の欠陥構造と相転移挙動の解明(3)金属酸化物薄膜/ペロブスカイトヘテロ接合膜の電荷輸送特性評価(4)TiO<sub>2</sub>薄膜の作製法が太陽電池特性に及ぼす効果(5)トリプルカチオンペロブスカイト化合物薄膜の耐久性評価と劣化機構の解明。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ペロブスカイト太陽電池は、現在エネルギー変換効率が23%を超え、さらなる変換効率の向上および実用的環境下における耐久性向上が重要課題である。これらの課題を解決するためには、同太陽電池を構成するハロゲン化鉛ペロブスカイト化合物の特異な物性の詳細および同化合物の劣化機構、ヘテロ接合を形成する電子輸送層、正孔輸送層および層間の界面状態および電荷輸送特性の最適化が必要不可欠である。本研究成果によって得られた知見は、いずれもそれらに対する解決の糸口につながる可能性を持つものであり、基礎科学としての学術的意義だけでなく、ペロブスカイト太陽電池の社会実装に向けた課題解決に際し重要な知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：The following researches were conducted for the purpose of clarifying the influence of the crystal morphology and defect structure of each layer on the electronic properties in the heterojunction films constituting the perovskite solar cells which attracting attentions as candidates for next-generation solar cells. (1) Elucidation of the difference between thin film morphology, defect structures and electron transport properties by deposition method of compact-TiO<sub>2</sub> film, (2) Elucidation of defect structure and phase behavior in perovskite films, (3) Elucidation of the charge transport properties of metal oxide/perovskite heterojunction films and their photovoltaic properties, (4) Effect of preparation method of TiO<sub>2</sub> films on solar cell characteristics, (5) Evaluation of durability of triple cation perovskite films and elucidation of their degradation mechanism.

研究分野：固体物性化学

キーワード：ペロブスカイト太陽電池 ヘテロ接合薄膜 電子物性 欠陥構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物を光吸収層として用いた全固体型の太陽電池が桐蔭横浜大学の宮坂らのグループにより発見された。その後、多くの研究の発展により、同太陽電池のエネルギー変換効率は 20 パーセントを越え、さらなる高効率化に向けた基礎研究が活発に進められている。同太陽電池のエネルギー変換効率のさらなる向上のためには同太陽電池の変換効率の低減因子を明らかにする必要がある。また、ペロブスカイト型太陽電池の欠点として、大気中の水分や酸素の影響により劣化が急速に起こることが指摘されている。さらに、液相成長時に極めて急速に結晶化が起こることから、結晶のモロフォロジーの制御が難しく、太陽電池のデバイス特性の再現性が低いことが指摘されている。これらの点はペロブスカイト型太陽電池の実用化に対して大きな障害となっている。

TiO<sub>2</sub> に代表される金属酸化物半導体の物性は、その格子欠陥に大きく依存している。また、金属酸化物半導体とペロブスカイト化合物を組み合わせるヘテロ接合薄膜の物性においては、界面構造と密接に相関があるため、そのヘテロ接合界面構造の微視的構造の解明と制御技術を確認することは極めて重要な研究課題であると考えられる。また、ハロゲン化鉛系ペロブスカイト化合物においては、イオンに多くの空孔が存在し、空孔を媒介とする陰イオンの拡散が起こっていることが知られており、それがペロブスカイト構造の劣化や電流 - 電圧特性における履歴現象の一因となることが報告されている。ペロブスカイト太陽電池の耐久性を向上させ、安定した製造プロセスを確認することは、実用化に向けた大きな課題であるが、実験的な立場からミクロな観点からこれらの点を十分に解明されているとは言い難い状況にある。

## 2. 研究の目的

次世代太陽電池の一つとして現在注目されているペロブスカイト太陽電池においては、さらなるエネルギー変換効率の向上および実用的な環境下における耐久性向上が課題となっている。

本研究の目的は、ペロブスカイト太陽電池を構成するヘテロ接合薄膜において、各層のモロフォロジー、各層の欠陥構造が同薄膜の電子物性および太陽電池特性に与える影響を明らかにすることを目的として、下記の研究を行った。

- (1) TiO<sub>2</sub> 緻密層薄膜の成膜法による薄膜モロフォロジーおよび欠陥構造の解明
- (2) 分光学的手法による CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X=I or Br) 薄膜中の欠陥構造と相挙動の解明
- (3) ゾル-ゲル法により作製した金属酸化物薄膜を用いたペロブスカイトヘテロ接合膜の作成と電荷輸送特性評価と力学特性の解明
- (4) ペロブスカイト太陽電池における TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製法が太陽電池特性に及ぼす効果
- (5) トリプルカチオンペロブスカイト化合物薄膜の耐久性評価と劣化機構の解明

## 3. 研究の方法

- (1) TiO<sub>2</sub> 緻密層薄膜の成膜法による薄膜モロフォロジーおよび欠陥構造の解明

本研究では、緻密層として広く用いられている TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製方法として使われているゾル-ゲル法および化学浴析出法の 2 種類の方法でそれぞれ最適化された条件で作製した TiO<sub>2</sub> 緻密層薄膜について、その結晶性、モロフォロジー、欠陥構造の違いを明らかにするために粉末 X 線回折、ESR スペクトル、顕微ラマン散乱スペクトル、X 線光電子スペクトルの測定を行った。

- (2) 分光学的手法による CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X=I or Br) 薄膜中の欠陥構造と相挙動の解明

CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X=I or Br) 薄膜中の欠陥構造と相挙動およびそれらが太陽電池特性に与える影響を明らかにすることを目的として、2 ステップ法により作製した薄膜試料、inverse-temperature crystallization 法により作製した単結晶試料および粉末試料を作成し、示差走査熱量測定、ラマン散乱スペクトル測定および固体 NMR スペクトル測定を行った。

- (3) ゾル-ゲル法により作製した金属酸化物薄膜を用いたペロブスカイトヘテロ接合膜の作成と電荷輸送特性評価と力学特性の解明

TiO<sub>2</sub> に代わる金属酸化物層として、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に注目し、ゾル-ゲル法により FTO 基板上に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/perovskite ヘテロ接合膜を作製し、その電子輸送特性について調べた。さらに同ヘテロ接合膜をベースとしたペロブスカイト太陽電池を作製し、TiO<sub>2</sub> を用いて作製した太陽電池との特性について調べた。また、TiO<sub>2</sub> 層に代わる電子輸送層として SnO<sub>2</sub> を取り上

げ、MAPbI<sub>3</sub> 薄膜とのヘテロ接合膜中のキャリア輸送特性について調べた。さらに、SnO<sub>2</sub> に Nb および Sb をドーブした電子輸送層を作製し、ドーブ量の変化に伴うヘテロ接合膜のキャリア輸送特性の変化を明らかにした。

#### (4)ペロブスカイト太陽電池における TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製法が太陽電池特性に及ぼす効果

ペロブスカイト太陽電池における緻密電子輸送層としての TiO<sub>2</sub> 薄膜の成膜方法として (a)電着法、(b)スプレー熱分解法、(c)スピコート法に着目し、各成膜法によるペロブスカイト太陽電池の電荷輸送特性および太陽電池特性に与える効果を系統的に調べた。

#### (5)トリプルカチオンペロブスカイト化合物薄膜の耐久性評価と劣化機構の解明

本研究では、FA<sub>1-x</sub>MA<sub>x</sub>PbI<sub>3-y</sub>Br<sub>y</sub> 化合物に着目し、同化合物への無機カチオン (Cs) および有機カチオン混合の割合がペロブスカイト薄膜の結晶構造、モロフォロジーおよび各種雰囲気下での耐久性に与える影響について粉末 X 線回折および X 線光電子分光法に調べた。

### 4. 研究成果

#### (1)TiO<sub>2</sub> 緻密層薄膜の成膜法による薄膜モロフォロジーおよび欠陥構造の解明

図 1 にゾル-ゲル法および化学浴析出法の 2 種類の方法でそれぞれ最適化された条件下で作製した TiO<sub>2</sub> 緻密層薄膜の粉末 X 線回折プロファイルを示す。いずれの薄膜も anatase 構造の TiO<sub>2</sub> が生成していることが分かる。回折線幅より、TiO<sub>2</sub> の結晶性は化学浴析出法によるものに比べ、ゾル-ゲル法により作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の方が高い結晶性を示すことが分かった。

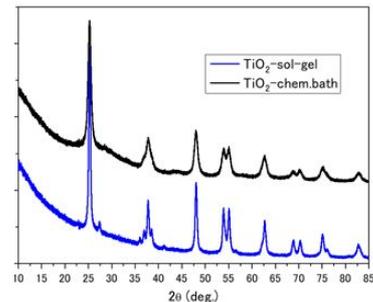


図 1. ゾル-ゲル法および化学浴析出法により作製した TiO<sub>2</sub> 緻密層薄膜の粉末 X 線回折プロファイル

また、図 2 に同薄膜の顕微ラマン散乱スペクトルを示す。E<sub>g</sub> バンドのピーク位置および半値幅から結晶平均粒径を見積もったところ、化学浴析出法により作製した TiO<sub>2</sub> が 4 nm であるのに対し、ゾル-ゲル法による TiO<sub>2</sub> は 10 nm であることが分かった。膜の方が高い結晶性を示すことが分かった。さらに、ESR スペクトルより、化学浴析出法により作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜では、Ti<sup>3+</sup> に帰属されるピーク、ゾル-ゲル法により作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜では O に帰属されるピークが観測され、欠陥の種類も異なることが分かった。

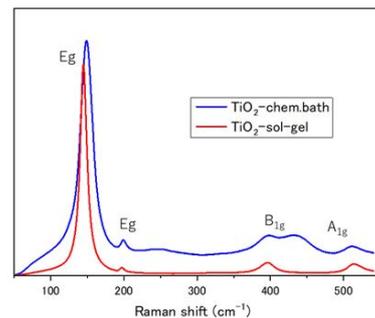


図 2. ゾル-ゲル法および化学浴析出法により作製した TiO<sub>2</sub> 緻密層薄膜のラマン散乱スペクトル

#### (2)分光学的手法による CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbX<sub>3</sub> (X=I or Br) 薄膜中の欠陥構造と相挙動の解明

図 3 に CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 単結晶試料、粉末試料、および薄膜試料の DSC 曲線を示す。CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 化合物は、温度変化により CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> の再配向運動の変化に伴う逐次構造相転移を示すことが知られている。単結晶試料においては、これらの逐次相転移に伴い生じる吸熱ピークが観測されるものの、特に薄膜試料においては、ピークが観測されないことが分かった。これは、薄膜試料においては、結晶中に多くの欠陥が存在することにより、明確な相転移が存在しないことを示している。

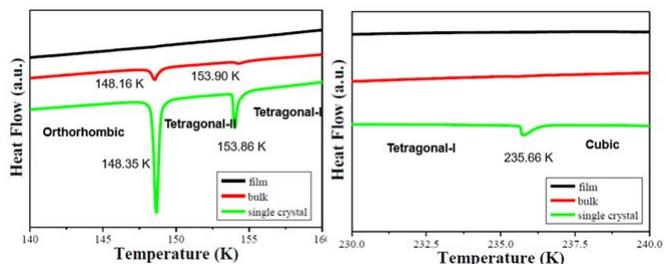


図 3. CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> 単結晶試料、粉末試料、および薄膜試料の DSC 曲線

さらに、同試料においてラマン散乱スペクトルの温度依存性を測定した。CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>(MA<sup>+</sup>) の非対称横揺動モードに起因するピークの温度依存性より、MA<sup>+</sup> の再配向運動の活性化エネルギーを見積もったところ、薄膜試料の活性化エネルギーが最も小さく、原子空孔の存在により薄膜試料においては MA<sup>+</sup> の再配向運動が起こりやすくなっていることを明らかにした。

#### (3)ゾル-ゲル法により作製した金属酸化物薄膜を用いたペロブスカイトヘテロ接合膜の作成と電荷輸送特性評価と力学特性の解明

ペロブスカイト結晶の下地層として、メソポーラス構造を有する Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜をゾル-ゲル法により作製し、その電荷輸送特性および太陽電池特性について TiO<sub>2</sub> 膜を用いた場合と比較検討を

行った。図4に3種類の下地層(緻密層-TiO<sub>2</sub>(c-TiO<sub>2</sub>), メソポーラス(m)-TiO<sub>2</sub>, および m-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 上に作製した MAPbI<sub>3</sub> 層の規格化蛍光スペクトルを示す。蛍光スペクトルの結果より、m-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は m-TiO<sub>2</sub> よりも高い蛍光消光率を示し、効果的に光励起電子を収集することが分かった。

さらに、これらの薄膜を元に太陽電池を作製しその特性を調べたところ、m-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を下地層として作製した太陽電池において最も高い短絡電流密度( $J_{sc}$ )およびエネルギー変換効率を示すことが分かった。

さらに、ゾル-ゲル法により SnO<sub>2</sub> に Nb および Sb をドーブした電子輸送層を作製し、ドーブ量の変化に伴うヘテロ接合膜のキャリア輸送特性の変化を明らかにした。その結果、2% Sb をドーブした SnO<sub>2</sub> 層において最も高い蛍光消光率を示し、効果的に光励起電子を収集することが分かった。

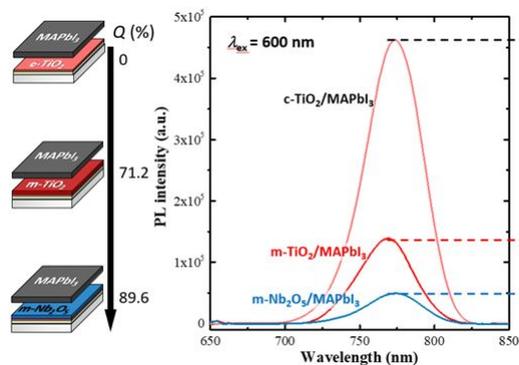


図4. 3種類の下地層上に作製した MAPbI<sub>3</sub> 薄膜の規格化蛍光スペクトル

#### (4) ペロブスカイト太陽電池における TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製法が太陽電池特性に及ぼす効果

ペロブスカイト太陽電池における緻密電子輸送層としての TiO<sub>2</sub> 薄膜(c-TiO<sub>2</sub>)の成膜方法として(a)電着法、(b)スプレー熱分解法、(c)スピコート法に着目し、各成膜法による c-TiO<sub>2</sub> の表面形態、電子的特性を評価することによって、太陽電池の高効率化にとって望ましい c-TiO<sub>2</sub> の成膜方法について検討した。X線光電子分光法、ラマン散乱スペクトルの実験結果からいずれの c-TiO<sub>2</sub> においても結晶性および化学組成に大きな差異はない一方、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定による表面状態の評価を行った結果、作製方法によってFTO表面への被覆率、密着性に大きな違いがあることが分かった。図5にFTO基板上に各成膜方法で成膜した c-TiO<sub>2</sub> の CV 曲線を示す。これらの解析結果から、特に電着法により作製した c-TiO<sub>2</sub>(ED-TiO<sub>2</sub>)は、最も高い正孔遮蔽効果、表面被覆率および蛍光消光率を示すことを明らかにした。これらの特性は太陽電池特性において、 $J_{sc}$ 、 $V_{oc}$  の値を向上させ、c-TiO<sub>2</sub> を有するデバイスの中で最も高い変換効率を示すことを明らかにした。

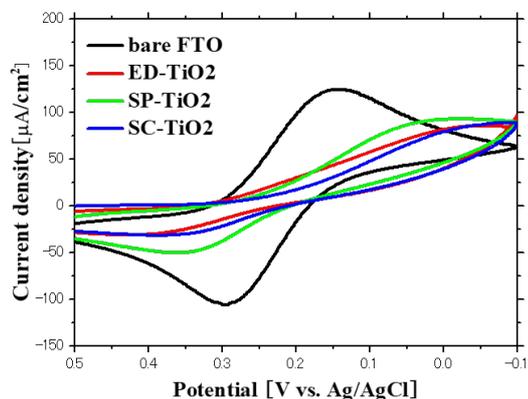


図5. FTO 上に成膜した c-TiO<sub>2</sub> の CV 曲線

#### (5) トリプルカチオンペロブスカイト化合物薄膜の耐久性評価と劣化機構の解明

本研究では、FA<sub>1-x</sub>MA<sub>x</sub>PbI<sub>3-y</sub>Br<sub>y</sub> 化合物薄膜に着目し、同化合物への無機カチオン (Cs) および有機カチオン混合の割合がペロブスカイト薄膜の結晶構造、モロフォロジーおよび相対湿度(RH)90%下での耐久性に与える影響について粉末 X 線回折および X 線光電子分光法に調べた。図6にCsを5%添加した FA<sub>1-x</sub>MA<sub>x</sub>PbI<sub>3-y</sub>Br<sub>y</sub> 化合物薄膜を RH90%下に保持した際の変化の様子(写真および SEM 像)を示す。Csを5%添加することにより、劣化は最も抑制されることが分かった。

さらに、Csの添加量の増加により薄膜表面への PbI<sub>2</sub> 析出量は減少すること、ペロブスカイト層の格子定数がわずかに変化することが明らかになった。これらの結果を元にトリプルカチオンペロブスカイト薄膜の高湿度下における劣化機構について考察を行うとともに、劣化に伴い生成する不純物層を明らかにした。

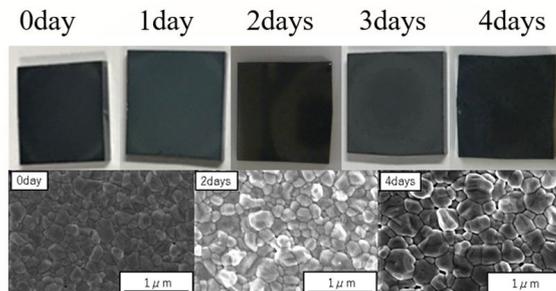


図6. Csを5%添加した FA<sub>1-x</sub>MA<sub>x</sub>PbI<sub>3-y</sub>Br<sub>y</sub> 化合物薄膜の RH90%下での経時変化(写真および SEM 像)

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

Eiichi Inami, Takamasa Ishigaki, Hironori Ogata, “Sol-gel processed niobium oxide thin-film for a scaffold layer in perovskite solar cells”, Thin Solid Films, **674**(2019)7-11. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.01.043(査読有)

[学会発表](計15件)

Hironori Ogata, Takamasa Takeuchi, Hiroya Kiuchi, Kazunori Ito, Masato Gocho, Toshiya Kobayashi, Yuki Fukazawa, Zhipeng Wang, “Charge Transport Characteristics of Perovskite Heterojunction Films by Insertion of Nanographen Films Produced by Microwave Plasma CVD Method”, 11th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 12th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science(ISPlasma2019/IC-PLANTS2019), 2019年.

緒方 啓典, 西村 智朗, 竹内 大将, 伊東 和範, 小林 敏弥, 牛腸 雅人, 深澤 祐輝, 梅田 龍介, “ハロゲン化鉛ペロブスカイト化合物薄膜におけるイオン照射効果(II)”, 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会, 2019年.

Yuki Fukazawa, Hiroya Kiuchi, Takamasa Takeuchi, Kazunori Ito, Masato Gocho, Toshiya Kobayashi and Hironori Ogata, “Durability Evaluation of Organic-Inorganic Perovskite Films”, The 2018 MRS Fall Meeting, 2018年.

Takamasa Takeuchi, Hiroya Kiuchi, Kazunori Ito, Masato Gocho, Toshiya Kobayashi, Yuki Fukazawa and Hironori Ogata, “Effect of Fabrication Methods of Metal Oxide Layers on the Carrier Transport Properties of Perovskite Solar Cells II”, The 2018 MRS Fall Meeting, 2018年.

緒方 啓典, 西村 智朗, 竹内 大将, 木内 宏弥, 伊東 和範, 小林 敏弥, 牛腸 雅人, 深澤 祐輝, “ハロゲン化鉛ペロブスカイト化合物薄膜におけるイオン照射効果”, 2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会, 2018年.

Hironori Ogata, Eita Yokokura, Yosuke Kataoka, Koji Asaka, Yuuto Kawai, Yahachi Saito, “Local structures and electronic properties of metal halide encapsulated single-walled carbon nanotubes”, 19th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials(NT18), 2018年.

緒方 啓典, 竹内 大将, 木内 宏弥, 伊東 和範, 小林 敏弥, 牛腸 雅人, 深澤 祐輝, “有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト薄膜における欠陥構造と分子運動性の分光学的研究(V)”, 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会, 2018年.

Hironori Ogata, Toshiya Kobayashi, Kazunori Ito, Tomoko Onaka, Hiroya Kiuchi, Takamasa Takeuchi, Yuki Fukazawa, “Effects of Hole Transport Layer on the Crystallinity, Local Morphologies of Organometal Halide Perovskite Films and Carrier Transport Properties in Inverted Perovskite Solar Cells”, The 2017 MRS Fall Meeting, 2017年.

緒方 啓典, 竹内 大将, 木内 宏弥, 伊東 和範, 小林 敏弥, 牛腸 雅人, 深澤 祐輝, 大仲 友子, “有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト薄膜における欠陥構造と分子運動性の分光学的研究(IV)”, 2017年第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年.

緒方 啓典, 竹内 大将, 木内 宏弥, 円山 隆治, 高野 菜丘, “有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト太陽電池を構成するヘテロ接合薄膜の構造と電子物性”, 日本化学会第97春季年会, 2017年.

緒方 啓典, 竹内 大将, 木内 宏弥, “有機金属ハロゲン化物ペロブスカイト薄膜における欠陥構造と分子運動性の分光学的研究(III)”, 第64回応用物理学会春季学術講演会, 2017年.

Hironori Ogata, Eiichi Inami, “Crystallinity and defect structures of methyl ammonium lead halide perovskite films constituting perovskite solar cells”, The 8th Asian Conference on Organic Electronics 2016 (A-COE 2016), 2016年.

Hironori Ogata, Eita Yokokura, Eiichi Inami, “Effects of Scaffold Layer on the Crystallinity of Methyl Ammonium Lead Halide Perovskite Films and Carrier Transport Properties in Perovskite Solar Cells”, The 2016 MRS Fall Meeting,

2016 年.

Hironori Ogata and Eiichi Inami, “ Study on the Molecular Motions and Defect Structures in Methyl Ammonium Lead Halide Films Constituting Perovskite Solar Cells Studied by Solid-State NMR Spectroscopy ”, The 2016 MRS Fall Meeting, 2016 年.

緒方 啓典, 木内 宏弥, 竹内 大将, 高野 菜丘, 横倉 瑛太, 稲見 栄一, “ ペロブスカイト太陽電池を構成するヘテロ接合薄膜の構造と電子物性 ”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：カーボン材料の電荷特性制御方法

発明者：緒方 啓典

権利者：緒方 啓典

種類：特許

番号：特願 2018-198435

出願年：2018 年

国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年：

国内外の別：

〔その他〕

なし。

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：稲見 栄一

ローマ字氏名：(INAMI, eiichi)

所属研究機関名：高知工科大学

部局名：システム工学群(大学院工学研究科)

職名：准教授

研究者番号(8桁): 40420418

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：片岡 洋右

ローマ字氏名：(KATAOKA, yosuke)

研究協力者氏名：守吉 佑介

ローマ字氏名：(MORIYOSHI, yusuke)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。