

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03106

研究課題名（和文）錫ペロブスカイト光電変換素子の発電阻害機構解明とナノヘテロ界面構築による高効率化

研究課題名（英文）Elucidation of low efficiency for Sn perovskite solar cells and enhancement of efficiency by heteronanointerface architecture

研究代表者

早瀬 修二（Shuzi, Hayase）

電気通信大学・i-パワーエネルギー・システム研究センター・特任教授

研究者番号：80336099

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は鉛フリーの錫ペロブスカイト(PVK)太陽電池（金属ドーピングなし）の高効率化指針の提案であり、特に結晶粒界、ヘテロ界面の欠陥密度減少に着目した研究を実施した。組成を簡略化するため、他の金属をドーピングしない錫だけを使ったPVK太陽電池の高効率化阻害因子を解明し、性能向上指針を提案することを目指した。錫PVKの高効率化には欠陥がしやすい錫PVK層/酸化物半導体層界面を避けた逆構造が優れていること、結晶格子ひずみが小さいほど効率が高いこと、粒界の欠陥密度を減少させるパッシベーションが有効であること、欠陥であるSn<sup>4+</sup>濃度を低下させる還元剤を添加することが有効であることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉛ペロブスカイト(PVK)は低温・塗布で作製できる次世代太陽電池として期待されているが鉛イオンがPVK層に含まれているという問題点が指摘されていた。計算上は錫PVKは鉛PVKと同等以上の効率が期待できるが実験的には鉛PVKより性能は劣っていた。本研究でPVK層の粒界やヘテロ界面に生ずる欠陥構造、キャリアダイナミクス、光電変換特性を系統的に調べ、学術的に重要な電荷分離効率という観点から、性能向上を阻害している因子を明らかにすることができた。これにより錫PVK太陽電池の高効率指針が提案できた。本研究の成果は鉛を使わない新高効率太陽電池完成のための重要な知見を与え、SDGs社会創生に貢献できる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to propose the way to enhance the efficiency of Pb free perovskite solar cells, namely, Sn PVK solar cells. Focus was put on decreasing defect density of PVK crystals including the grain boundary and the heterointerfaces. In order to make clear the performance of Sn PVK layer, no metal dopant was added in B site of ABX<sub>3</sub> structure. We aimed at unveiling items retarding the efficiency-enhancement for the Sn-PVK. We found the following items for the efficiency enhancement. 1. Inverted structures are recommended to avoid the direct contact between Sn-PVK and inorganic oxide semiconductors, 2. To reduce the crystal lattice strain by optimizing the size of A site gives higher efficiency, 3. Grain boundary passivation is effective, 4. Addition of reducing agents, such as Sm ion, are useful because of the decrease in the defect density associated with Sn<sup>4+</sup>.

研究分野：電子材料、デバイス、太陽電池

キーワード：光電変換素子 太陽電池 粒界 ヘテロ界面 欠陥 ペロブスカイト 錫 鉛フリー

## 1. 研究当初の背景

研究当初、鉛を使わないペロブスカイト太陽電池として Sn ペロブスカイト太陽電池が注目されていたが、効率は Pb ペロブスカイトに比較し大きく劣っていた。しかし、Sn ペロブスカイト太陽電池の高効率化に関する指針は提示されていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は鉛フリーの錫ペロブスカイト(PVK)太陽電池(金属ドーピングなし)の高効率化指針を提案することであり、特に結晶(含粒界)ヘテロ界面の欠陥密度減少に着目した研究を実施する。Sn-PVK 本来の性質を調べるため、他の金属をドーピングしない錫だけを使った PVK 太陽電池を使用し、その高効率化を阻害している因子を解明し、性能向上指針を提案することを目指した。Sn-PVK の高効率化には欠陥がしやすい Sn-PVK 層/酸化物半導体層界面を避けた逆構造が優れていること、結晶格子ひずみが小さいほど効率が高いこと、粒界の欠陥密度を減少させるパッシベーションが有効であること、欠陥として存在する Sn<sup>4+</sup>濃度を低下させる還元剤を添加することが有効であることが分かった。以下にその詳細を記述する。

## 3. 研究の方法

Sn<sup>4+</sup>不純物濃度を減らすこと、および結晶格子ひずみを小さくすることに注目して、それらと太陽電池効率、キャリア密度等の電子物性との相関を調べ、高効率化指針を提案した。

## 4. 研究成果

### Sn<sup>4+</sup>の構造欠陥密度の減少

Sn-PVK 太陽電池の欠点は Sn の二価が酸化されて Sn の四価になることである。その結果キャリア密度が増大し、電荷再結合確率が増大、開放電圧が低下する。そこで Sn の二価よりも酸化されやすいサマリウム二価イオンをペロブスカイト前駆体溶液に添加し、添加量とキャリア密度、Sn の二価、四価イオンの比、および太陽電池性能を調べた。サマリウムイオン(Sm<sup>2+</sup>)は錫の二価イオンよりも容易に酸化されサマリウム三価イオンになることが知られている。また、モデル実験として SnI<sub>4</sub>溶液に Sm<sup>2+</sup>溶液を添加し製膜したところ、膜中の Sn<sup>4+</sup>イオン濃度が低下し、Sn<sup>2+</sup>イオンが生成することを XPS スペクトル解析で確認した。この実験事実は PVK 膜中に残存している Sn<sup>4+</sup>濃度が Sm<sup>2+</sup>の添加により減少する可能

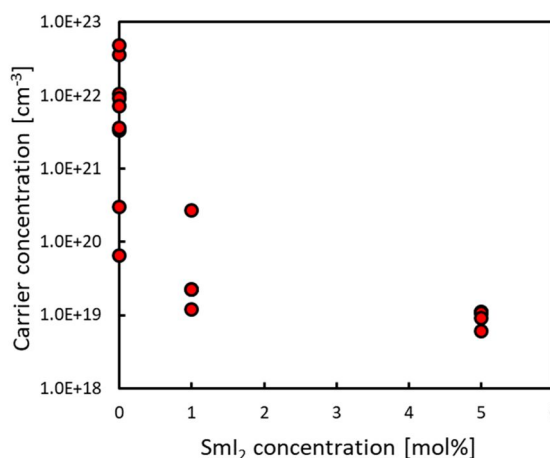


図1 サマリウムイオン添加量とキャリア密度の関係

性を示している。Sn-PVK 層に 1 から 5 % の  $\text{SmI}_2$  を加えたところ、ペロブスカイト中のキャリア密度は 無添加の場合の  $4.8 \times 10^{22} / \text{cm}^3$  から  $1.2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ ,  $6.1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$  とそれぞれ大きく低下した(図 1)。またサマリウムイオンを添加することにより Sn-PVK 層に含

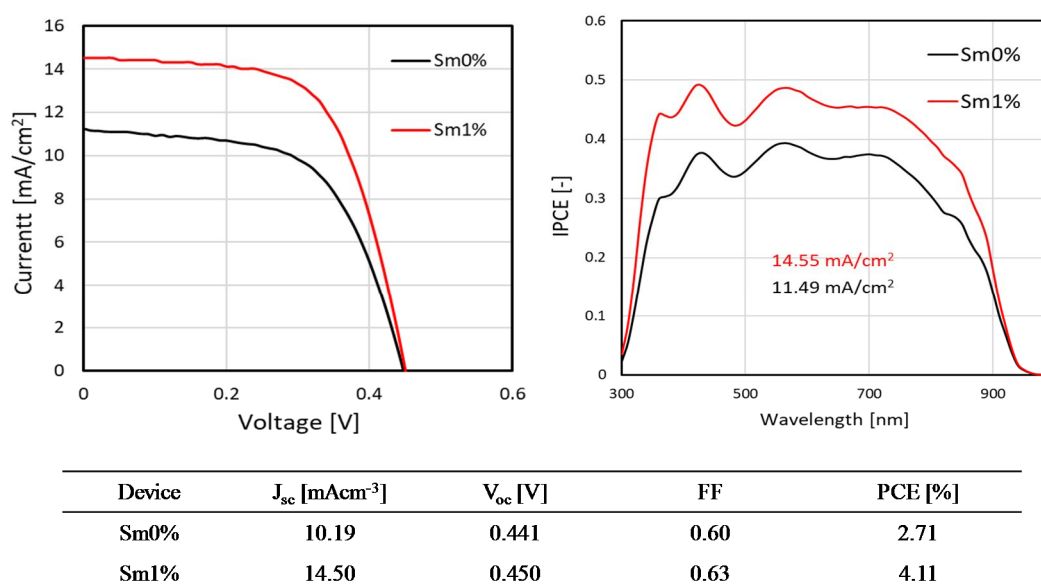


図 2 MASnI<sub>3</sub>層にサマリウムイオンを添加前後の相対的太陽電池特性  
太陽電池構成 (逆構造) FTO/PEDOT-PSS/Sn-PVK/C60/BCP/Ag/Au  
PVK: (FA)<sub>0.75</sub>(MA)<sub>0.25</sub>SnI<sub>3</sub>(100mol%) +SnF<sub>2</sub>(10mol%) +SmI<sub>2</sub>(Xmol%)

まれる  $\text{Sn}^{4+}/(\text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+})$ 比が減少することを実際に XPS で確認できた。2%の  $\text{SmI}_2$  を加えたときに最大の効率が得られた。それ以上添加すると逆に効率は低下した。図 2 にサマリウムイオンを添加前後の太陽電池特性を示す。2%の  $\text{SnI}_2$  を加えたときには短絡電流が増加し、効率向上に貢献していた。暗状態のキャリア密度が低下しているにもかかわらず、太陽電池性能としてのシリーズ抵抗が一番低くなっていることから、PVK 層中で欠陥密度が低下したためにキャリア寿命、およびキャリア拡散距離が長くなったこと、およびペロブスカイトヘテロ界面での抵抗が低下してためと考えられた。サマリウムイオンを添加することにより粒界が小さくなり膜の平坦性が向上することが分かっており、膜が緻密化しピンホール密度が低下していることも効率向上に貢献していると考えられた。結論として Sn-PVK 太陽電池に使われる  $\text{Sn}^{2+}$ よりも酸化されやすいレドックス種を添加することにより、 $\text{Sn}^{2+}$ イオンの酸化を防止するとともに残存する  $\text{Sn}^{4+}$ イオンを還元し、Sn-PVK 太陽電池中のキャリア密度を低下させることが可能となり、一般的な Sn-PVK 太陽電池の効率向上指針となることを実証した。

#### Sn ペロブスカイト層の格子ひずみと太陽電池特性の関係について

本研究では Sn ペロブスカイトの本来の性質を調べるために、他の金属によるドーピングをせず、純粋な Sn-PVK 層のみを用いた。一般にハロゲン化ペロブスカイトは  $ABX_3$  で表される。B が Pb の場合、A サイトのイオンサイズによりトレランスファクター (Tolerance factor) が計算され、その値が 1 に近いほど、ペロブスカイト格子のひずみが少なく、太陽電池の光吸収層として優れていると考えられている。

本研究では B が Sn の場合、A サイトを変えた時の格子ひずみと光学物性、電子物性、太陽電池性能の関係を調べ、格子のひずみが太陽電池性能に与える影響を明らかにすることを目的とした。格子のひずみは XRD により Williamson-hall plot により求めた。

$A_{0.1}(FA_{0.75}MA_{0.25})_{0.9}SnI_3$  の組成式で A サイトを  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ , Ethylammonium<sup>+</sup> ( $EA^+$ ) and Butylammonium<sup>+</sup> ( $BA^+$ ) と変えた。測定された格子ひずみはトレランスファクターが 1 に近づくほど小さくなった。BA を格子に入れた場合にはトレランスファクターは 1 を超えるがひずみが大きくなりすぎるために 3D 構造は取れず、2D 構造をとることにより格子ひずみを緩和していることが実測できた。3D 構造を与える A サイトの中で最も大きなイオンは EA であった。図 3 に示す通り、キャリア移動度とひずみは相関がありひずみが小さいほどキャリア移動度が高かった。従って格子のひずみはキャリアの移動を阻害することが分かった。Sn-PVK 太陽電池で問題となるキャリア濃度と格子ひずみとの間には大きな相関は見られなかった。効率は格子ひずみとよく相関関係があり、図 4 に示す通り格子ひずみが小さいほど効率が高い傾向にあった。上記組成の場合 EA イオンを用いたときに最も

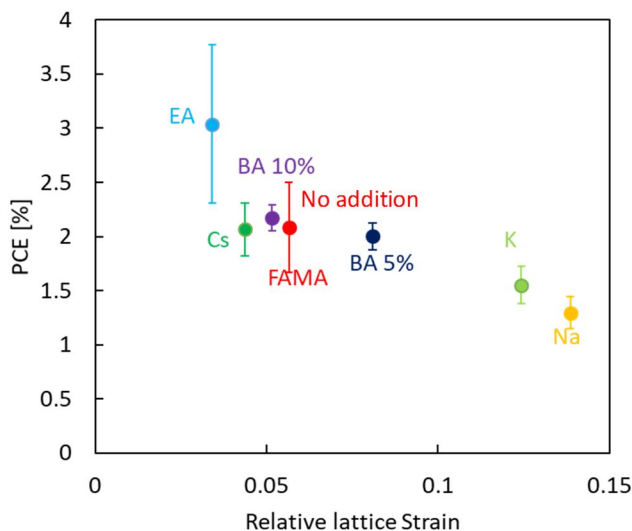


図 4 格子ひずみと太陽電池特性の関係  
太陽電池構成 (逆構造)  
FTO/PEDOT-PSS/Sn-PVK/C60/BCP/Ag/Au

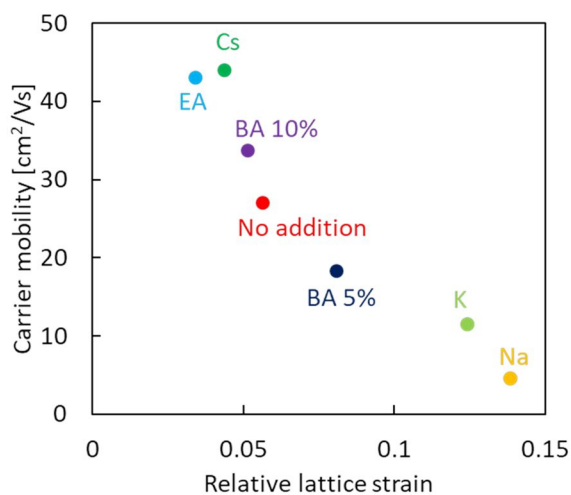


図 3 格子ひずみとキャリア移動度の関係

格子ひずみが小さく、効率が高くなった。錫ペロブスカイトを用いた太陽電池の高効率化方針として格子ひずみを小さくするほど高効率化できるという指針を提案できた

### 界面の欠陥密度低減

ヘテロ界面での欠陥密度を減少させるために界面パッシベーション技術を検討した。n 型半導体（チタニア）/Sn 系ペロブスカイト/p 型半導体（SPIRO）の順構造の太陽電池構成の中で、チタニアと Sn 系ペロブスカイトが接するヘテロ界面には電荷トラップが形成されることを熱刺激電流測定により明確に示した。Sn 原子は強くチタニア表面に吸着しており、XPS のシフトから Ti-O-Sn 結合として存在すると考えられた。Ti-O-Sn 結合が存在すると Sn ペロブスカイト層の発光寿命が短くなった。この結果は Ti-O-Sn からなるトラップサイトが電荷再結合点として働き、電荷寿命を短くしているという熱刺激電流の結果を支持した。Pb 系モデル素子を作製し、Ti-O-Sn 結合が Pb-PVK 太陽電池性能に与える影響を検討した。n 型半導体（チタニア）/Pb-PVK/p 型半導体（SPIRO）の順構造太陽電池の一つのヘテロ界面であるチタニア/Pb-PVK 界面に Ti-O-

Pb 結合を挿入した素子、および Ti-O-Sn 結合を挿入した素子を作製し太陽電池特性を比較したところ、後者のセルの効率が大きく低下した。この事実は Ti-O-Sn が電荷トラップとなり、Sn-PVK 太陽電池の性能を低下させる原因になっていることでよく説明できた。Ti-O-Sn 結合の生成を抑制するために、カルボキシル基を有する C60（図 5）でチタニア表面を修飾した（パッシベーション）。溶液中でのチタニア表面へのカルボキシル基置換フラーレンの吸着を水晶振動子で測定したところ速やかな吸着による重量増加が認められ、10 分以内に平衡状態となった。吸着基板を溶剤で洗浄しても重量減少は認められないことから、色素増感太陽電池の色素吸着と同様に、カルボキシル基を介して単分子層フラーレンがチタニア基板に強く吸着しているものと思われる。その上に Sn-PVK 層を作製し、順構造ペロブスカイト太陽電池（図 5）を作製したところ、開放電圧、太陽電池効率がパッシベーション前に比較し相対的に大きく向上した。短絡電流の増大は見られないが開放電圧が大きく向上しており、このことは、ペロブスカイトとチタニアの界面で電荷再結合中心となる欠陥がパッシベーションによって減少したためであると説明できる。チタニア/Sn-PVK 層ヘテロ界面に着目し、パッシベーションにより Sn-PVK 太陽電池の性能が向上できるという指針を提案し実証できた。

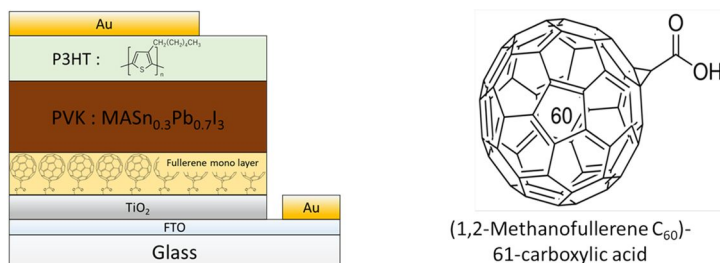


図 5 酸化物半導体と Sn-ペロブスカイトの界面をカルボキシル基置換フラーレンで修飾し、直接的な接触を減らした順構造太陽電池構造

Pb 結合を挿入した素子、および Ti-O-Sn 結合を挿入した素子を作製し太陽電池特性を比較したところ、後者のセルの効率が大きく低下した。この事実は Ti-O-Sn が電荷トラップとなり、Sn-PVK 太陽電池の性能を低下させる原因になっていることでよく説明できた。Ti-O-Sn 結合の生成を抑制するために、カルボキシル基を有する C60（図 5）でチタニア表面を修飾した（パッシベーション）。溶液中でのチタニア表面へのカルボキシル基置換フラーレンの吸着を水晶振動子で測定したところ速やかな吸着による重量増加が認められ、10 分以内に平衡状態となった。吸着基板を溶剤で洗浄しても重量減少は認められないことから、色素増感太陽電池の色素吸着と同様に、カルボキシル基を介して単分子層フラーレンがチタニア基板に強く吸着しているものと思われる。その上に Sn-PVK 層を作製し、順構造ペロブスカイト太陽電池（図 5）を作製したところ、開放電圧、太陽電池効率がパッシベーション前に比較し相対的に大きく向上した。短絡電流の増大は見られないが開放電圧が大きく向上しており、このことは、ペロブスカイトとチタニアの界面で電荷再結合中心となる欠陥がパッシベーションによって減少したためであると説明できる。チタニア/Sn-PVK 層ヘテロ界面に着目し、パッシベーションにより Sn-PVK 太陽電池の性能が向上できるという指針を提案し実証できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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<br>Kengo Hamada et.al.   | 4. 巻<br>-       |
| 2. 論文標題<br>Pb-free Sn perovskite solar cells doped with Samarium iodide | 5. 発行年<br>2019年 |
| 3. 雑誌名<br>Chem. Lett.   | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし   | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>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<br>-       |

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 3件/うち国際学会 3件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>廣谷太佑その他                           |
| 2. 発表標題<br>FAMAPbI3 perovskiteにおける結晶ひずみと電子物性 |
| 3. 学会等名<br>応用物理学会                            |
| 4. 発表年<br>2018年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>濱田健吾 その他                      |
| 2. 発表標題<br>鉛フリーPerovskite太陽電池の性能改善に関する研究 |
| 3. 学会等名<br>応用物理学会                        |
| 4. 発表年<br>2018年                          |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Daiske Hirotsu, et. al.,  |
| 2. 発表標題<br>Effect of lattice strain inFAMAPbI3 on photovoltaic efficiency for perovskite solar cells |
| 3. 学会等名<br>7th Korea-Japan Joint Seminar on PV 2018 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2018年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>濱田健吾ら                           |
| 2. 発表標題<br>Pb free-Sn-perovskite 太陽電池の高効率化 |
| 3. 学会等名<br>NICE研究会講演会                      |
| 4. 発表年<br>2018年                            |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>西村滉平ら                               |
| 2. 発表標題<br>サイト置換によるSn-Perovskite太陽電池特性と結晶歪みの相関 |
| 3. 学会等名<br>応用物理学会                              |
| 4. 発表年<br>2018年                                |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Shuzi Hayase   |
| 2. 発表標題<br>Enhancement of Efficiency for Sn-Perovskite Solar Cell from View Point of Hetero-Interface Structure |
| 3. 学会等名<br>MRS spring meeting (招待講演) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2017年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Shuzi Hayase , et al.,  |
| 2. 発表標題<br>Enhancement of efficiency for perovskite solar cells consisting of Sn |
| 3. 学会等名<br>IEEE PVSEC2017  |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>早瀬修二 他                          |
| 2. 発表標題<br>Br添加による光吸収端制御を行ったSn系ペロブスカイト太陽電池 |
| 3. 学会等名<br>化学関連支部合同九州大会                    |
| 4. 発表年<br>2017年                            |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Shuzi Hayase  |
| 2. 発表標題<br>Enhancement of efficiency for perovskite solar cells consisting of Sn from view point of interfacial and crystal architecture |
| 3. 学会等名<br>IUMRS-ICAM 2017 (招待講演) (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2017年  |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>早瀬修二                       |
| 2. 発表標題<br>ヘテロ界面構造とSn系混合金属ペロブスカイト太陽電池 |
| 3. 学会等名<br>応用物理学会 (招待講演)              |
| 4. 発表年<br>2017年                       |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>濱田健吾 他  |
| 2. 発表標題<br>TiO <sub>2</sub> /Perovskite 界面修飾による Sn 系ペロブスカイト太陽電池特性の改善 |
| 3. 学会等名<br>応用物理学会  |
| 4. 発表年<br>2017年  |



|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>濱田健吾 他   |
| 2. 発表標題<br>TiO <sub>2</sub> /Perovskite界面修飾によるSn系ペロブスカイト太陽電池特性の改善 |
| 3. 学会等名<br>電気化学会春季大会  |
| 4. 発表年<br>2017年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

|   |
|---|
| <a href="http://www.life.kyutech.ac.jp/~hayase/">http://www.life.kyutech.ac.jp/~hayase/</a><br>早瀬研究室ホームページ<br><a href="http://www.life.kyutech.ac.jp/~hayase/">http://www.life.kyutech.ac.jp/~hayase/</a> |
|---|

6. 研究組織

|       | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                        | 備考 |
|-------|--|--|----|
| 研究分担者 | 沈 青<br><br>(Chen Qing)<br><br>(50282926) | 電気通信大学・大学院情報理工学研究所・教授<br><br><br><br>(12612) |    |